



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
СОРБЕНТЫ
РОСАТОМ

**ТЕХНИЧЕСКАЯ СПРАВКА
«СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
СОРБЕНТЫ МАРКИ “ТЕРМОКСИД” ДЛЯ
ОБРАБОТКИ АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ»**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТА	4
ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА.....	5
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА	5
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ	6
СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ	6
ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ	7
ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА В ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ВИН И КОНЬЯКОВ ПРОТИВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОМУТНЕНИЙ.....	7
ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КОНЬЯКА.....	8
РЕГЕНЕРАЦИЯ СОРБЕНТА	10

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы деметаллизации, удаления избыточных концентраций катионов калия и кальция, стабилизации вин и коньяков против кристаллических и металлических помутнений, а также улучшение органолептических показателей, актуальны для всех производителей алкогольной продукции в мире.

Наиболее широко распространенной современной технологической операцией достижения и обеспечения высокого уровня органолептических характеристик алкогольной продукции является фильтрация основных и вспомогательных материалов, а также технологических сред.

Существуют и другие способы обработки алкогольной продукции от избыточных количеств примесей, которые по тем или иным причинам не нашли себе широкого применения (мембранные технологии, применение различных комплексообразующих соединений и пр.).

Одним из наиболее перспективных направлений в решении данной проблемы является применение ионообменных технологий. Органические ионообменники различных марок, несмотря на их высокие кинетические и емкостные характеристики, не применяются в связи с опасностью обогащения готовых алкогольных напитков токсичными мономерами и отрицательным влиянием на органолептические показатели. Активированные угли, силикагели, различные природные материалы обладают низкой емкостью, а последние сами могут быть источником обогащения алкогольных напитков различными металлами.

Наибольший интерес представляют селективные сорбенты, способные избирательно удалять из алкогольной продукции токсичные вещества органической и неорганической природы, не изменяя природной ценности продукта. К селективным неорганическим сорбентам относятся в том числе сорбенты марки «Термоксид» («Термоксид-3А» - фосфат циркония).

Характеристика сорбента Термоксид-3А Неорганический полимерный сорбент (катионообменник) на основе фосфата циркония с полукристаллической структурой является химическим аналогом классического неорганического сорбента - фосфат циркония $Zr(HPO_4)$. В отличие от других ионообменных материалов, приведенных выше, обладает высокими кинетическими и емкостными характеристиками, имеет высокую химическую и термическую стойкость и ярко выраженную селективность к поливалентным металлам, радионуклидам и ряду других примесей. Сорбент нетоксичен и не оказывает влияния на органолептическую характеристику алкогольной продукции, объемную долю этилового спирта и массовую концентрацию сахаров. Сорбент обладает длительным ресурсом работы, не растворим в спиртосодержащих растворах. Кроме этого, благодаря своей сферической форме он имеет высокие гидродинамические характеристики, которые позволяют использовать его в насыпных фильтрах.

Сорбент работает в многократном режиме «сорбция - регенерация».

Эффективность сорбентов марки «Термоксид» подтверждена многолетним опытом применения отраслевыми предприятиями России и СНГ.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТА

Вино: предварительная фильтрация; обработка вин от избыточных количеств металлов из виноматериалов при подготовке вин к розливу; подготовка сервисных сред

Пиво, квас, пивобезалкогольные напитки: предварительная фильтрация; водоподготовка

Водка и ЛВИ: осветление и стабилизация ЛВИ; подготовка спирта и воды для водочных сортировок; обработка водки от солей жесткости, аммиака, тяжелых металлов, органических примесей (альдегидов, сложных эфиров и тяжелых спиртов); использование сорбента для улучшения органолептических показателей, придания мягкости во вкусе

Коньяк: удаление избыточных количеств металлов (Ca, K, Fe, Cu и др.) с целью стабилизации напитка; улучшение органолептики напитка

Минеральные и бутилированные воды: тонкая фильтрация газированных вод перед розливом; предварительная фильтрация

Слабоалкогольные и безалкогольные напитки; фильтрация купажа; фильтрация воды для приготовления напитка

Соки, морсы, сиропы, настойки: предварительная фильтрация; тонкая фильтрация при горячем розливе

Сервисные среды: вода; подготовка воды для рецептуры продукта

ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА

В Таблице 1 приведены основные физико-химические свойства сорбента Термоксид-3А. По химическому составу он представляет собой обводненный фосфат циркония, содержащий до 35 - 40 масс % воды. Атомное отношение $X=P/Zr$ может изменяться в пределах от 1,2 до 2,0. По внешнему виду Термоксид-3А представляет собой стеклообразные гранулы сферической формы размером 0,4 - 1,0 мм, имеющие высокую механическую прочность не менее 5 МПа.

Таблица 1.

Физико-химические свойства сорбента Термоксид-3А

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Стеклообразные гранулы, близкие к сферической форме
2. Солевая форма	Водородная, натриевая
3. Химический состав, масс %:	
- содержание ZrO_2	26,0-31,0
- содержание P_2O_5	26,0-32,0
- содержание модификатора:	
- Na	3-4
- содержание воды	остальное
4. Влажность, масс %	35-40
5. Размер гранул, мм	0,4-1,0
6. Содержание рабочей фракции, масс. %	не менее 98
7. Насыпная плотность, кг/см ³	1,0-1,1
8. Механическая прочность, МПа	не менее 5
9. Статическая обменная емкость по щелочным металлам при pH=7,0, моль/кг	1,3-1,8

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА

- Высокая химическая, термическая и радиационная стойкость;
- Сорбент одинаково эффективно работает при t от +5 до +100 °С;
- Высокая селективность по отношению к радионуклидам, токсичным и тяжелым металлам и другим загрязнениям;
- Низкое гидродинамическое сопротивление насыпных слоев;
- Не растворим в воде, водных и спиртовых растворах;
- Работает в динамическом режиме;
- Высокая механическая прочность гранул и устойчивость к истиранию;
- Сорбент не токсичен, не пожароопасен, что обусловлено его химическим составом и структурой.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Высота загрузки насыпного фильтра сорбентом – не менее 0,8 м и не более 2,0 м. Отношение диаметра фильтра к его высоте – 1/4.

Насыпная плотность для сорбента составляет 1,0 - 1,1 кг/дм³.

Скорость потока устанавливают от 100 - 150 (для красных виноматериалов) до 300-350 дал/ч - для белых виноматериалов и до 400 - 450 дал/ч - для коньяков.

Для ЛВИ скорость фильтрации подбирается исходя из характеристик исходного материала. Время контакта сорбента с продуктом – не менее 10 мин.

Объемная скорость фильтрации 10 - 30 колоночных объемов в час (час-1).

Один колоночный объем равен объему загруженного сорбента (час-1), где

$$v = V_{\text{с}} / V_{\text{с}}$$
 V_в- объем обработанной алкогольной продукции, пропущенный за 1 час (л/час); V_с- объем сорбента (л).

При хранении и эксплуатации необходимо предотвращать высыхание сорбента, которое оказывает отрицательное влияние на прочностные свойства и сорбционно-кинетические характеристики. Хранится сорбент при температуре от +5 до + 40 °С в герметично закрытой таре (с целью недопущения высыхания). Гарантийный срок хранения составляет 36 месяцев.

Сорбент поставляется в пластиковой таре ёмкостью от 1 до 51 литра.

На сорбент получены Паспорта безопасности химической продукции в соответствии с ГОСТ 30333-2007 и Экспертные заключения Роспотребнадзора.

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Согласно современным рекомендациям, для сохранения винами устойчивости против кристаллических помутнений, массовая концентрация калия в обработанных готовых к розливу винах, должна составлять: столовые вина - не более 400 мг/дм³; ликерные - не более 500 мг/дм³; кальция - столовые вина - не более 40 мг/дм³; кальция - ликерные вина - не более 60 мг/дм³; кальция - коньяки - не более 5 мг/дм³. Кроме удаления избыточных количеств калия и кальция, необходимо обеспечить снижение концентрации катионов железа, меди, тяжелых элементов.

Применение сорбента Термоксид-3А при обработке винодельческой продукции - вин и коньяков, позволяет решать поставленные задачи по удалению избыточных концентраций катионов калия и кальция и стабилизации вин и коньяков против кристаллических и металлических помутнений, а также для улучшения органолептических показателей, устранения посторонних запахов и придания мягкости во вкусе алкогольной продукции (самогон, водка, коньяк, виски, бренди, вино), сохранению винами устойчивости против кристаллических помутнений, при обработке алкогольной продукции (самогон, водка, коньяк) от солей жесткости, радионуклидов, аммиака, токсичных и тяжелых металлов (свинец, кадмий, медь, алюминий, железо, марганец, хром, цинк и другие), а также органических примесей (альдегидов, сложных эфиров и тяжелых спиртов).

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ.

Испытания сорбционной технологии показали, что применение сорбента с целью улучшения качества водки позволяет снизить щелочность и стабилизировать нейтральное или слабощелочное значение pH.

Сорбент Термоксид-3А осуществляет обработку водки от солей жесткости, аммиака, тяжелых металлов (железа, марганца, свинца, хрома, цинка и других), а также органических примесей (альдегидов, сложных эфиров и тяжелых спиртов). Использование сорбента позволяет снизить посторонние запахи, улучшает органолептические показатели и придает водке мягкость во вкусе.

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА В ВИНODEЛЬЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ВИН И КОНЬЯКОВ ПРОТИВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОМУТНЕНИЙ.

Испытания проводились при обработке белого и красного столового виноматериала и коньяка «3 звездочки». Обработки проводили путем пропускания объекта исследований через слой сорбента марки Термоксид-3А в режиме «снизу вверх». Скорость потока изменяли в диапазоне от 100 - 450 дал/ч в зависимости от типа обрабатываемого продукта.

Аналогичные испытания проведены при обработке вин и коньяков путем пропускания объекта исследований через слой сорбента марки «Термоксид-3А» в режиме «сверху вниз», при этом скорость потока снижали до 40 - 150 дал/ч.

По окончании испытаний в исходных и обработанных вариантах определяли концентрации катионов калия и кальция, а также устойчивость вин и коньяков против кристаллических помутнений (стабильность). Результаты испытаний приведены в Таблице 2.

Проведенный органолептический анализ показал, что обработка вин и коньяков сорбентом марки «Термоксид-3А» не оказала отрицательного влияния на вкус и аромат напитков. Посторонние привнесенные тона не выявлены. Изменение интенсивности окраски, гармоничности вкуса и чистоты аромата не обнаружено.

Таблица 2

Наименование объекта исследований	Массовая концентрация, мг/дм ³				Стабильность
	калия		кальция		
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	
Обработка сорбентом марки Термоксид 3А в Н ⁺ -форме		режиме «снизу вверх»			
1. Белый столовый виноматериал Шардоне	860	386	98	40	стабилен
2. Красный столовый виноматериал Мерло	910	415	88	40	стабилен
3. Коньяк «3 звездочки»	28	1,5	7,2	2,4	стабилен
обработка сорбентом марки Термоксид 3А в режиме «сверху вниз»					
1. Белый столовый виноматериал Шардоне	860	394	98	42	стабилен
2. Красный столовый виноматериал Мерло	910	410	88	42	стабилен
3. Коньяк «3 звездочки»	28	1,8	7,2	2,5	стабилен

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КОНЬЯКА.

Коньяки – относительно стойкие напитки. Однако в них после или в процессе длительного хранения наблюдаются помутнения с образованием осадков. Отечественными и зарубежными учеными осадки выявлены как в ординарных, т.е. молодых коньяках – 3-5 звездочек, так и в марочных, выдержанных 6 и более лет. К числу наиболее важных факторов дестабилизации коньяков относятся катионы металлов: – железа, участвующего в окислительных процессах, а также в реакциях взаимодействия с белками с образованием комплексных соединений и фенольными веществами с образованием танидов; – кальция, взаимодействие которого с высокомолекулярными соединениями коньяка приводит к образованию обратимых коллоидных помутнений; – калия, образующего кристаллические осадки при пониженных температурах или при перепадах температур; – натрия, растворимость солей которого при их высокой концентрации в водноспиртовом растворе коньяка снижается, в результате чего образуются осадки.

Большинство технологических приемов стабилизации коньяков заимствовано из виноделия. Это обработки белковыми препаратами – желатином, альбумином, рыбьим клеем, бентонитом, ЖКС. Для удаления избытка металлов из коньячных дистиллятов обычно применяют ЖКС. Однако ее применение вызывает большие неудобства – минимальное количество железа, которое должно оставаться после обработки равно 2 мг/дм³, тогда как допустимая концентрация железа по ГОСТ Р не должна превышать 1,5 мг/дм³. Кроме того, реакция протекает медленно, возможны переоклейки, в результате чего после обработки коньяк может потемнеть, если фильтры содержали даже небольшое количество железа.

Для предупреждения помутнений, вызываемых металлами, рекомендовано использование фитина, афферина, фитатов кальция и магния, полифосфатов, гексаметафосфатов натрия, альгината натрия, трилона Б, НТФ (фосфорный эфир нитрилотриметил фосфоновой кислоты), фосфорного эфира целлюлозы, желтой кровяной соли (ЖКС), лимонной кислоты, сетчатого полисахарида, ионообменных смол селективного действия, однако эти методы – всего лишь рекомендация, а на практике винодел продолжает испытывать трудности деметаллизации вин и, особенно, коньяков и бренди. В последние годы специалисты коньячной отрасли снова обратили внимание на использование ионного обмена для стабилизации коньячной продукции. Разработан современный эффективный способ производства эфира фосфорной кислоты (ФЭЦ), эфира фосфорный целлюлозы (ЭФЦ), являющегося катионообменным сорбентом, полученным на основе природной целлюлозы. Возобновлены исследования по применению фосфата циркония с названием Термоксид-3А, синтезированного золь-гель методом.

Исследования по деметаллизации проводили в динамическом режиме (в потоке) на коньяках 3, 4, 5 звёздочек и КВВК различных отечественных производителей. Для деметаллизации коньяков применяли следующие иониты: ФЭЦ – фосфорный эфир целлюлозы, представляющий собой текстильный материал с активированной поверхностью, известный еще в прошлом веке; ЭФЦ – эфир фосфорный целлюлозы, катионообменник на основе природной целлюлозы; Термоксид -3А – сорбент сферической грануляции на основе фосфата циркония, синтезированного золь-гель методом.

Учитывая, что коньяк имеет невысокую вязкость, колонку заполнили сорбентами-ионитами в количестве 20 г. Объем коньяка, пропущенного через колонку, составлял 1 дм³. По окончании фильтрации всего объёма коньяка, кроме катионов калия, натрия, магния и кальция, определяли концентрацию меди и железа, влияющих на качество и стабильность коньяков. Отбор проб проводили через каждые 100 мл. Средняя проба представляла собой весь объем коньяка, пропущенный через колонку. Массовую концентрацию катионов щелочных и щелочноземельных элементов определяли методом капиллярного электрофореза (Капель 105 Р, Люмэкс, Россия). Массовую концентрацию катионов меди и железа – методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии (Квант Z, Россия).

Сравнительный анализ экспериментальных данных, представленных в Таблице 3, показал, что ионообменники эффективны для обработки коньяков, особенно Термоксид-3А в сравнении с классической технологией - обработкой холодом. Независимо от марки коньяка, обработка ионитами обеспечивала значительное снижение концентрации калия, натрия, кальция, магния и железа, а катионы меди удалялись полностью при их исходной концентрации 3,2 - 4,4 мг/дм³. Применение ЭФЦ и ФЭЦ позволило снизить концентрации изучаемых катионов, однако эффективность их действия была ниже в сравнении с сорбентом марки Термоксид- 3А. Механизм действия ионообменников в Н-форме заключается в том, что катионы металлов коньяка обмениваются на ион водорода, вследствие чего рН напитка понижается на 0,1 - 0,2 единицы, а титруемая кислотность увеличивается на

0,2 - 0,3 г/дм³. Как показали проведенные дегустации, это приводит к появлению резкости во вкусе, исчезающей в процессе дальнейшего хранения (отдыха) коньяка.

Таблица 3.

Образец коньяка	Массовая концентрация, мг/дм ³				
	Na+	K+	Fe	Mg ²⁺	Ca ²⁺
3 звездочки					
До обработки	67,6	14,8	11,1	6,4	9,7
После обработки холодом	56,2	8,7	11,0	5,8	8,8
После обработки ЭФЦ	32,7	4,2	3,3	1,3	1,4
После обработки ФЭЦ	31,6	4,0	2,7	2,2	1,0
После обработки Термоксид 3А, Н ⁺ -форма	10,5	0,4	0,4	1,2	нет
4 звездочки					
До обработки холодом	61,2	12,7	12,4	7,7	7,4
После обработки холодом	58,8	8,6	9,2	5,2	6,9
После обработки ЭФЦ	36,2	5,7	4,2	3,3	3,0
После обработки ФЭЦ	33,8	5,2	3,0	2,9	2,7
После обработки Термоксид 3А, Н ⁺ -форма	14,7	1,0	3,1	1,8	0,6
5 звездочек					
До обработки холодом	77,8	11,8	9,6	9,3	11,2
После обработки холодом	76,2	9,7	5,7	8,3	10,4
После обработки ЭФЦ	41,7	5,0	3,2	3,8	5,4
После обработки ФЭЦ	42,4	4,6	3,2	3,2	4,6
После обработки Термоксид 3А, Н ⁺ -форма	16,2	1,6	2,5	1,0	0,8
КВВК					
До обработки холодом	26,4	17,2	5,8	11,3	14,4
После обработки холодом	21,2	10,3	4,4	8,8	12,1
После обработки ЭФЦ	11,4	4,6	3,7	5,0	5,0
После обработки ФЭЦ	10,7	4,4	3,2	5,2	4,8
После обработки Термоксид 3А, Н ⁺ -форма	11,5	3,3	2,0	1,5	1,3

РЕГЕНЕРАЦИЯ СОРБЕНТА

По окончании стадии сорбции, виноматериал из колонны вытесняется сжатым воздухом в емкость приема очищенного виноматериала, а сорбент промывается двумя колоночными объемами обессоленной или дистиллированной воды в направлении «снизу-вверх».

Сорбент не выгружают из колонны и проводят его регенерацию. Для этого в колонну в режиме «снизу-вверх» подается водный раствор соляной кислоты HCl с молярной концентрацией 1,0 - 1,5 моль/дм³ при переводе сорбента в H^+ -форму. Раствор пропускают через слой сорбента со скоростью 2 - 3 колоночных объема в час и далее направляют в бак-нейтрализатор.

Для удаления избыточного объема соляной кислоты используют обессоленную или дистиллированную воду в динамическом режиме подачи «снизу-вверх» с той же скоростью. Промывку ведут до величины рН смывного раствора 3,3 - 3,4 после чего колонну-резервуар включают в работу.

Промывные и регенерационные растворы в баке-нейтрализаторе доводят раствором щелочи до рН= 5,5-8,0, разбавляют до ПДК и сливают в канализацию.