

При расчете ректификационных колонн с помощью вычислительных машин необходимо иметь аналитическую зависимость между равновесным содержанием этилового спирта в жидкой и паровой фазах. Такая зависимость установлена П. С. Цыганковым на основании данных В. Н. Стабникова (см. приложение 2).

Наличие сухих веществ в спирто-водных растворах, как доказано работами С. Е. Харина и В. М. Перелыгина, увеличивает концентрацию спирта в паре по сравнению с концентрацией его в паре над чистым спирто-водным раствором. Однако это увеличение невелико и в практических расчетах процесса ректификации при выделении спирта из бражки обычно не учитывается.

Коэффициенты испарения смесей, составы которых выражены в молярных (% мол.), массовых (% мас.) или объемных (% об.) процентах, будут различны. В практике расчета установок для ректификации спирта обычно пользуются коэффициентами испарения смесей, выраженными в молярных или массовых процентах.

В практике производства спирта из бражки предварительно отгоняют спирт со всеми сопутствующими летучими примесями.

Для оценки летучести примесей по сравнению с летучестью этилового спирта, введено понятие о коэффициенте ректификации примесей.

$$K' = K_{\text{пр}}/K_{\text{э.с}} = \beta X/\alpha Y,$$

где  $X$  и  $Y$  — содержание этилового спирта в жидкости и паре, %;  $\alpha$  и  $\beta$  — содержание примеси в жидкости и паре, %;  $K_{\text{э.с}} = Y/X$  — коэффициент испарения спирта;  $K_{\text{пр}} = \beta/\alpha$  — коэффициент испарения примеси.

Коэффициент ректификации показывает, насколько увеличивается или уменьшается в паре содержание примеси по отношению к этиловому спирту в сравнении с жидкостью. Он позволяет в наглядной форме представить поведение примеси в процессе ректификации. На рис. 5 даны коэффициенты ректификации некоторых примесей, а в приложении 3 — расчетные формулы для определения коэффициентов испарения ряда примесей как функции от содержания этанола в трехкомпонентной смеси этанол — вода — примесь.

Коэффициенты испарения и ректификации примесей зависят от концентрации этилового спирта в водном растворе, из которого выделяются примеси. В связи с тем что в спирте-сырце содержание примесей невелико (обычно в сумме не превышает 0,5% от количества этилового спирта), допускают, что летучесть отдельных примесей не зависит от наличия в растворе других примесей.

**Примеси, сопутствующие спирту.** Все известные примеси по летучести можно сгруппировать в четыре вида: головные, хвостовые, промежуточные и концевые.

К головным примесям относятся те, которые обладают большей летучестью, т. е. большим коэффициентом испарения, чем этиловый спирт при всех концентрациях его в растворе. Для них всегда  $K' > 1$ . При введении в полную ректификационную колонну спирто-водной жидкости в смеси с головными примесями последние легко извлекаются из смеси в отгонной части колонны и кон-

центрируются в укрепляющей части колонны как л.л.к. Спиртоводная смесь в данном случае выступает в роли т.л.к. Основные представители головных примесей: уксусный и масляный альдегиды, акролеин, муравьиноэтиловый, уксуснометиловый, уксусноэтиловый и диэтиловый эфиры и др. (кривые 1—11 на рис. 5).

Летучесть хвостовых примесей всегда меньше летучести этилового спирта ( $K' < 1$ ). Поэтому хвостовые примеси в смеси со спиртоводной жидкостью могут рассматриваться как т.л.к. Они будут уходить в остаток. Типичными хвостовыми примесями являются, например, уксусная кислота и фурфурол.

Промежуточные примеси обладают двоякими свойствами: при высоких концентрациях спирта они имеют характер хвостовых примесей ( $K' < 1$ ); при низких концентрациях, напротив, — характер головных примесей ( $K' > 1$ ). При определенной концентрации спирта летучесть промежуточных примесей равна летучести этилового спирта ( $K' = 1$ ).

В силу этого промежуточные примеси в полной ректификационной колонне, где концентрация спирта изменяется от нуля до азеотропной точки, будут накапливаться в ее средней части, где  $K' \approx 1$ , так как ниже этой зоны промежуточные примеси ведут себя как головные и стремятся двигаться вверх по колонне; выше они ведут себя как хвостовые и оттесняются вниз более летучим компонентом — этиловым спиртом. Промежуточные примеси отбирают обычно из зоны максимального их накопления и, как правило, в средней части полной ректификационной колонны.

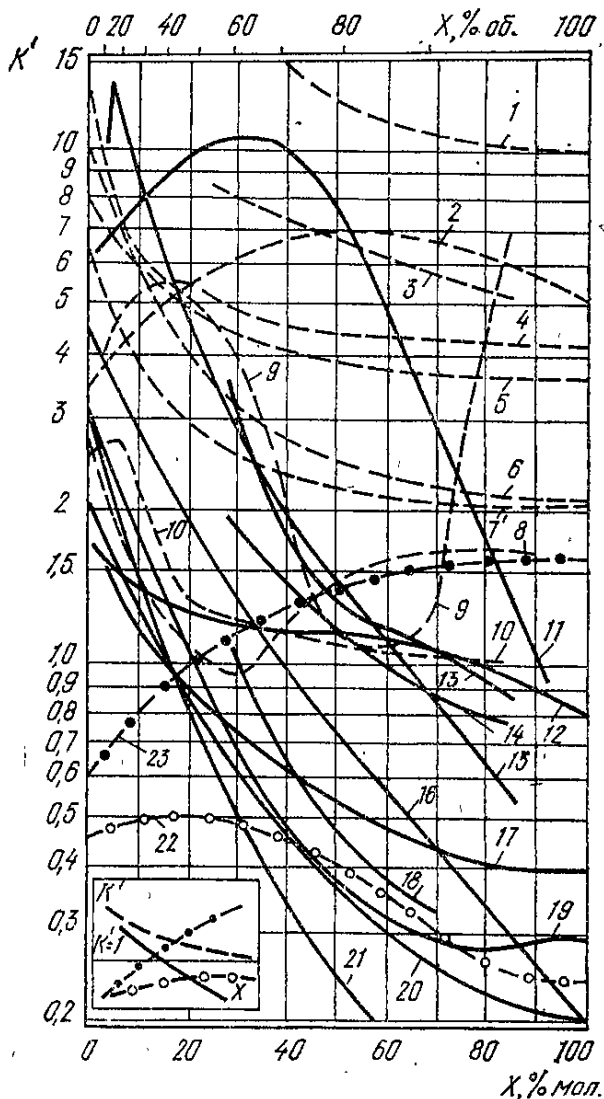


Рис. 5. Коэффициенты ректификации летучих примесей, сопутствующих спирту, при атмосферном давлении:

1 — диэтиловый эфир; 2 — уксусный альдегид; 3 — муравьиноэтиловый эфир; 4 — акролеин; 5 — уксуснометиловый эфир; 6 — уксусноэтиловый эфир; 7 — *n*-масляный альдегид; 8 — диацетил; 9 — триэтиламин; 10 — кротоновый альдегид; 11 — триметиламин; 12 — изопропанол; 13 — изомасляноэтиловый эфир; 14 — изовалериановый эфир; 15 — пропионоэтиловый эфир; 16 — уксусноизоамиловый эфир; 17 — *n*-пропанол; 18 — изовалерианоамиловый эфир; 19 — изобутанол; 20 — *n*-бутанол; 21 — изоамилол; 22 — фурфурол; 23 — метанол; примеси: — — — — — промежуточные; - - - - - головные; - · - · - · - концевые; —○—○—○— хвостовые

Основными представителями промежуточных примесей являются изоамиловый, изобутиловый и пропиловый спирты, изовалерианоизоамиловый, уксусноизоамиловый, изовалерианоэтиловый эфиры (кривые 11—21 на рис. 5).

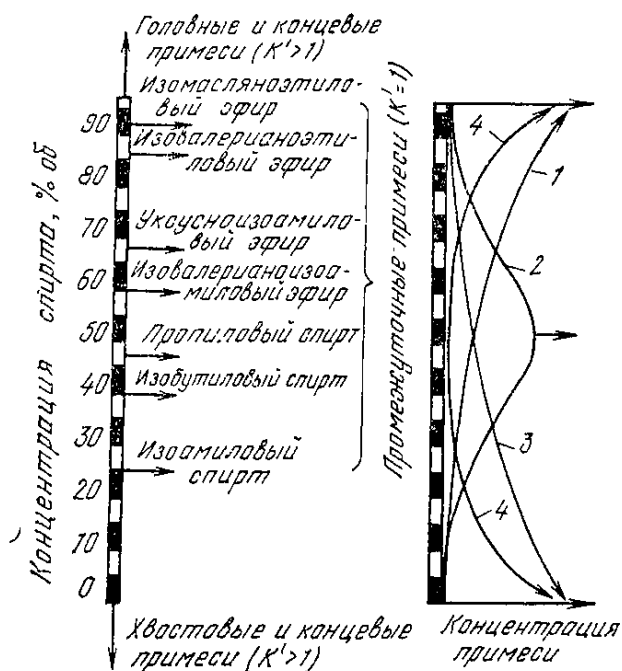


Рис. 6. Шкала зон максимальной концентрации примесей и примерные энтуры концентраций их в зависимости от концентрации спирта:

1 — головные; 2 — промежуточные; 3 — хвостовые; 4 — концевые

Для каждой промежуточной примеси имеется своя зона максимального накопления. Промежуточные примеси, имеющие коэффициент ректификации  $K' = 1$ , при концентрации спирта больше или равной 70 % об. условно именуют верхними, при меньшей концентрации — нижними промежуточными примесями. К числу верхних промежуточных примесей относят изовалерианоэтиловый, изомасляноэтиловый эфиры; к числу нижних промежуточных примесей — спирты сивушного масла (кроме изопропанола), изовалерианоизоамиловый и уксусноизоамиловый эфиры. Такое деление промежуточных примесей условно, однако оно дает возможность детализировать зоны их группового концентрирования.

Для концевых примесей, как и для промежуточных, характерна летучесть в локальных условиях, однако в противоположность им концевые примеси обладают коэффициентом ректификации  $K' > 1$  при высоких концентрациях спирта и  $K' < 1$  при низких концентрациях. В силу этого концевая примесь не накапливается в середине колонны, а в зависимости от концентрации спирта идет или вверх по колонне (как головная примесь), или вниз (как хвостовая). Характерной концевой примесью является метиловый спирт (см. кривую 23 на рис. 5).

На рис. 6 приведены примерная шкала зон максимальной концентрации отдельных примесей по высоте полной ректификационной колонны и направление движения отдельных групп примесей в зависимости от концентрации этилового спирта. Знание коэффициентов испарения спирта и его примесей дает возможность обоснованно подойти к созданию ректификационных установок.

Летучие примеси, сопутствующие спирту, отличаются большим разнообразием<sup>1</sup>. В числе летучих примесей обнаружено более 70 различных веществ. По химическим свойствам они делятся на спирты, альдегиды, эфиры, кислоты. В последнее время выделяют группу азотистых и сернистых соединений.

<sup>1</sup> Свойства примесей подробно даны в [19].

Происхождение и характер примесей зависят от вида и качества сырья, принятых технологических режимов его переработки и типа применяемого оборудования.

Примеси в основном образуются в процессе брожения, однако на их образование оказывают существенное влияние условия проведения предшествующих брожению технологических операций, например дисперсность помола зерна, режим водно-тепловой обработки и антисептирования сырья, норма внесения осаживающих материалов и др. Некоторое количество примесей образуется в ректификационных колоннах.

Такие примеси, как уксусноэтиловый эфир, уксусный альдегид, *n*-пропиловый, изобутиловый, изоамиловый спирты, характерны для бражек из всех видов сырья. Однако при переработке крахмалистого сырья в бражке накапливается больше спиртов и меньше альдегидов, чем при переработке мелассы. В зерно-картофельных бражках содержание спиртов достигает 0,5—0,6% от количества этанола, в то время как в мелассных бражках их обычно не более 0,35—0,4%, зато альдегидов при переработке картофеля накапливается примерно в 10 раз меньше, чем при переработке зерна, и в 25 раз меньше, чем при переработке мелассы.

Для мелассного спирта характерно наличие таких примесей, как этиловые эфиры пропионовой, масляной и валериановой кислот, а также масляного альдегида, непредельных альдегидов (кротонового и акролеина), диацетила, триметиламина, диэтиламина, этиламина. Иногда встречаются аммиак и другие соединения. Эти примеси в основном обуславливают специфический вкус мелассного спирта. В мелассной бражке помимо этого обнаружены капроновая, энантовая и каприловая кислоты. При переработке инфицированной мелассы спирт обогащается масляным альдегидом, маслянопропионоэтиловым эфиром, летучими аминами и др.

При двухпоточном сбраживании мелассы образуется меньшее количество примесей — кислот, эфиров, альдегидов, спиртов и глицерина, — нежели при однопоточном.

При переработке крахмалсодержащего сырья образуется меньше примесей, нежели при переработке мелассы. Пропионоэтиловый эфир и диацетил могут встречаться и в зерно-картофельном спирте, но в очень малых количествах.

При переработке дефектного сырья качественный и количественный состав примесей значительно изменяется. Так, в бражках, полученных из остродефектного крахмалистого сырья, помимо уксусного альдегида содержатся формальдегид, масляный, кротоновый альдегиды и акролеин. Резко могут изменяться также соотношение и количество спиртов; как правило, увеличивается их общее содержание, резко возрастает доля пропилового спирта за счет соответствующего уменьшения изоамилового. Если при переработке нормального крахмалистого сырья содержание его составляет 3—10% от общего количества спиртов сивушного масла, то при переработке дефектного сырья оно может возрасти до 50%.

Некоторые примеси, обуславливающие определенный вкус или запах, сохраняются на стадиях производственного процесса без каких-либо изменений. Так, при переработке гнилого картофеля, горелого зерна, мелассы, загрязненной нефтепродуктами или ворванью, летучими сернистыми соединениями, специфический запах удерживается даже в ректифицированном продукте. При использовании в качестве пеногасителя соапстока с повышенным содержанием акролеина ухудшаются аналитические и дегустационные показатели спирта. Рассмотрим условия и место возникновения основных примесей.

М е т и л о в ы й с п и р т содержится в картофельных бражках, меньше в зерновых и практически отсутствует в мелассных. Особенно много его содержится в бражке, полученной после тепловой обработки сахарной свеклы. Образуется он в основном за счет разложения пектиновых веществ в процессе водно-тепловой обработки сырья. С повышением температуры и продолжительности тепловой обработки содержание метанола в бражке увеличивается, однако из литературы известно, что он может возникнуть и в процессе спиртового брожения. Много метанола содержится в виноградном спирте-сырце, полученном из выжимок.

С п и р т ы с и в у ш н о г о м а с л а (пропиловый—C<sub>3</sub>, изобутиловый—C<sub>4</sub>,

изоамиловый — С<sub>5</sub>, гексиловый — С<sub>6</sub> и т. д.) являются побочными продуктами спиртового брожения. И. Я. Веселов с сотрудниками установил, что они образуются в анаэробных условиях вторично из кетокислот, возникающих в результате переаминирования аминокислот, путем декарбоксилирования и последующего восстановления в цикле спиртового брожения углеводов. Образование спиртов связано с накоплением биомассы дрожжей. На их выход оказывает влияние состав бродящей массы, количество азота и его форма.

Наибольшее количество спиртов сивушного масла накапливается в зерновой бражке и особенно при переработке дефектного (подгнившего) зерна. В бражке из высокодисперсных помолов образуется спиртов в 1,5 раза больше, чем из грубых. При переработке остродефектного зерна в бражке уменьшается доля амилового спирта и увеличивается доля пропилового и бутилового. Такое же явление наблюдается и при увеличении биомассы дрожжей в бражке. Чистота брожения, пониженная температура при брожении приводят к уменьшению образования спиртов сивушного масла. С уменьшением дозировок осаживающих материалов увеличивается накопление пропионового альдегида, уксусноэтилового эфира и уменьшается накопление сивушного масла.

Летучие кислоты являются продуктами жизнедеятельности инфицирующих бражку микроорганизмов, а также дрожжей. В бражке и продуктах ректификации обнаружены муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая кислоты и др. Чистота брожения ведет к уменьшению содержания летучих кислот в бражке.

Альдегиды образуются различными путями. Уксусный альдегид, всегда содержащийся в бражке, является промежуточным продуктом спиртового брожения. Образование его и других альдегидов возможно в результате окисления спиртов кислородом воздуха, а также некоторых вторичных реакций. При проведении брожения с аэрацией и при повышенной температуре содержание альдегидов увеличивается. В литературе имеются сообщения, что источником образования альдегидов является также реакция меланоидинообразования, идущая при тепловой обработке сырья. При водно-тепловой обработке сырья, содержащего пентозаны, образуется фурфурол; он же образуется и в бражной колонне. Альдегиды образуются при окислении спиртов в ректификационных колоннах. Там же идет выделение альдегидов за счет гидролитического расщепления ацеталей. Много альдегидов содержится в меласном спирте-сырце, меньше в зерновом и особенно картофельном. Присутствие фурфуrolа замечено только в зерно-картофельных бражках; в меласных он отсутствует. При переработке доброкачественного зернового сырья в спирте-сырце содержится в основном уксусный альдегид, но при переработке дефектного сырья появляются формальдегид, пропионовый, масляный, кротоновый альдегиды, акролеин и диацетил. В бражках из высокодисперсных помолов накапливается меньше альдегидов.

Сложные эфиры являются продуктами химического взаимодействия спиртов и кислот, содержащихся в бродящей массе. Их образование происходит как в бродильных, так и в ректификационных аппаратах.

Ацетали также являются продуктами химического взаимодействия спиртов и альдегидов. Реакция образования ацеталей в кислой среде равновесна: с повышением концентрации спирта она сдвигается в сторону образования ацеталей и, наоборот, с понижением — в сторону образования альдегидов. В нейтральных и щелочных средах ацетали устойчивы. Ацетали являются одним из источников образования альдегидов в ректификационных колоннах.

Ряд примесей характерен только для определенного вида сырья. Так, например, наличие терпенов характерно только для зерновых бражек. Аммиак и амины — характерные примеси спирта, вырабатываемого из мелассы. Основным источником их является меласса (а в некоторых случаях и технологический пар). Например, триметиламин образуется при разложении бетаина, содержащегося в свекловичной мелассе. Для меласных бражек характерно также наличие сернистых соединений, например, диоксида серы. В процессе брожения в результате жизнедеятельности дрожжей возможно образование и других сернистых соединений, например сероводорода, меркаптанов и др. Некоторые примеси могут заноситься с водой и вспомогательными материалами (например, пеногасителями и химикатами).

При очистке спирта важно знать влияние на его органолептическую и ана-

литическую оценку тех или иных примесей. Для органолептической оценки введено понятие «порог ощущения» — это то минимальное количество примеси, которое можно определить органолептически. Наряду с органолептической оценкой дается также оценка примеси по ее токсичности, так как ряд примесей, являясь сильными ядами, не оказывает существенного влияния на органолептические показатели.

Метиловый и пропиловый спирты в небольших количествах не влияют на органолептическую оценку этилового спирта. Однако они обладают высокой токсичностью. Так, например, метанол более токсичен, чем этиловый спирт, в 80 раз, пропанол — в 4 раза. Метиловый спирт вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения, возможен и летальный исход.

Фурфурол в малых концентрациях имеет приятный аромат ржаного хлеба. Однако он, как и метанол, токсичен и к тому же является канцерогеном. Поэтому содержание обоих веществ в ректификованном спирте недопустимо. Присутствие спиртов, содержащих четыре и более атомов углерода, ухудшает вкус и запах этилового спирта. Бутиловый и амиловый спирты придают ему сивушный запах и жгучий вкус; гексиловый — запах и привкус прогорклого масла. Все они ядовиты.

Альдегиды (формальдегид, уксусный, пропионовый, масляный, валериановый) придают резкий привкус и горечь. Особенно резкий, неприятный запах и жгучий вкус придают непредельные соединения: акролеин и кротоновый альдегид. И напротив, энантовый альдегид и фурфурол придают приятный аромат. Добавление диацетила в количестве 6 мг/л к зерно-картофельному спирту высшей очистки придает ему жгучий вкус и запах, характерный для мелассного спирта.

Из кислот только уксусная кислота в небольших количествах придает приятный привкус; угольная кислота смягчает вкус спирта. Другие кислоты, как правило, ухудшают органолептические свойства спирта. Так, например, муравьиная кислота придает резкий привкус, пропионовая — горечь, масляная и валериановая — неприятный запах пота и горечь.

Диэтиловый эфир в небольших количествах усиливает запах спирта, муравьиноэтиловый и уксусноэтиловый — смягчают вкус спирта. Тем же свойством обладает аммиак. Что касается эфиров, то они в основном придают несвойственный спирту фруктовый или цветочный запах. Метил- и этиламины, меркаптаны, диоксид серы, сернистый водород придают спирту неприятные вкус и запах. Например, триметиламин обладает запахом воровани и рыбьего жира.

Характерный жгучий вкус спирту придают терпены и терпенгидраты.

Ряд примесей в спирте не определяется прямыми аналитическими показателями, однако они могут влиять на такие показатели, как окисляемость и проба с серной кислотой. Так, например, ничтожные количества акролеина и кротонового альдегида приводят к резкому снижению пробы спирта на окисляемость, а присутствие их в ректификованном спирте в количестве 0,0005% делает его нестандартным по пробе с серной кислотой. Аналогичное действие проявляет и диацетил. Значительно ухудшают пробу на окисляемость серусодержащие соединения.

Цель процесса очистки спирта — освободить его от сопутствующих летучих примесей и получить спирт стандартной концентрации. Одновременно отбираемые примеси должны быть максимально сконцентрированы и освобождены от этилового спирта. В этом случае потери спирта с отходами будут минимальны.

**Продукты ректификации.** В условиях спиртового производства источником спирта является зрелая бражка.

Бражка — сложная многокомпонентная система. В ее состав входят: вода (82—90% мас.), сухие вещества (3—10% мас.) и этиловый спирт с сопутствующими летучими примесями 6—11% об. (или 4,8—8,8% мас.). Состав бражки в значительной мере зависит от вида исходного сырья и принятых технологических режимов приготовления.

Сухие вещества, бражки представлены как взвешенными частицами (дрожжевые клетки, нерастворимые частицы исходного сырья — шелуха, дробина), так и растворимыми в спирто-водной смеси различными органическими и неорганическими экстрактивными веществами (несброженные сахара, декстрины, глицерин, белки, минеральные вещества). Зерно-картофельная бражка содержит значительное количество взвешенных частиц и обладает большей вязкостью, чем бражка, полученная из мелассы. Однако общее содержание сухих веществ в мелассной бражке, как правило, больше (8—10% мас.), чем в зерновой (5—7% мас.) и картофельной (3—5% мас.).

Спирт из бражки выделяется с помощью ректификации на сырцевых ректификационных или брагоректификационных установках. При выделении спирта из бражки вместе с ним отгоняется значительная часть сопутствующих летучих примесей. Этиловый спирт, отгоняемый в смеси с сопутствующими примесями (эфир, альдегиды, кислоты, другие спирты), называется спиртом-сырцом.

Остаток, получаемый после выделения спирта-сырца из бражки, называется бардой.

Согласно ГОСТ 131—67 спирт-сырец должен быть бесцветной прозрачной жидкостью без посторонних включений, с характерным запахом и вкусом (в зависимости от вида сырья) и иметь концентрацию не менее 88% об. Содержание примесей не должно превышать допустимых пределов (табл. 1).

Таблица 1

Допустимые пределы содержания примесей в спирте-сырце

| Содержание примесей                            | Спирт-сырец                                    |                 |
|--|--|-----------------|
|  | из зерна, картофеля или смеси различного сырья | из мелассы      |
| Альдегиды, мг на 1 л безводного спирта         | ≤ 300  | ≤ 500           |
| Сложные эфиры, мг на 1 л безводного спирта     | ≤ 500  | ≤ 700           |
| Сивушное масло, мг на 1 л безводного спирта    | ≤ 5000   | ≤ 5000          |
| Метиловый спирт, % по объему безводного спирта | ≤ 0,13   | Не определяется |

Спирт-сырец используется для технических целей или для получения ректифицированного спирта (спирта-ректификата).

Виноградный спирт этиловый-сырец (ОСТ 18-156—74) вырабатывается из дрожжевых и гущевых осадков, виноградных выжимок, пикетов и виноградных вин, непригодных для использования в виноделии, головных и хвостовых погон, образующихся при получении коньячного спирта. Содержание этилового спирта в нем должно быть не менее 40% об. (в отдельных случаях — не менее 15% об.), а метанола — не более 0,2% об.

Спирт-сырец виноградный используется для получения ректифицированного виноградного спирта (ОСТ 18-179—74). Он должен

иметь концентрацию не менее 95,8% об., окисляемость  $\geq 10$  мин., содержать альдегидов  $\leq 10$  мг/л, сивушного масла  $\leq 30$  мг/л, кислот  $\leq 20$  мг/л, сложных эфиров  $\leq 150$  мг/л, метанола  $\leq 0,1\%$  об. и выдерживать пробу на отсутствие фурфурола.

Ректификованный спирт получают путем очистки спирта от сопутствующих летучих примесей с помощью ректификации.

Спирт этиловый ректификованный (согласно ГОСТ 5962—67) должен быть бесцветным, прозрачным, без посторонних частиц, с характерным для данного вида вкусом и запахом, без привкуса и запаха посторонних веществ<sup>1</sup>. В спирте не допускается содержание фурфурола, он должен выдерживать пробу на чистоту и на содержание метилового спирта.

Различают три вида спирта этилового ректификованного: экстра, высшей очистки, I сорт. Спирт экстра вырабатывают из кондиционного зерна. Спирт высшей очистки и I сорта вырабатывают: а) из зерна, картофеля или зерна и картофеля; б) из смеси зерна, картофеля, сахарной свеклы и мелассы в различных соотношениях; в) из мелассы.

Физико-химические показатели ректификованного спирта регламентируются ГОСТ 5962—67 (табл 2).

Таблица 2

Физико-химические показатели ректификованного спирта

| Показатель   | Нормы для спиртов |                |         |
|--|-------------------|----------------|---------|
|  | экстра            | высшей очистки | I сорта |
| Объемная доля этилового спирта, %, не менее  | 96,5              | 96,2           | 96,0    |
| Проба на чистоту с серной кислотой   | Выдерживает       |                |         |
| Проба на окисляемость, мин при 20° С, не менее   | 20                | 15             | 10      |
| Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на уксусный, в безводном спирте, мг/л, не более  | 2                 | 4              | 10      |
| Массовая концентрация сивушного масла, в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1), в безводном спирте, мг/л, не более | 3                 | 4              | 15      |
| Массовая концентрация эфиров, в пересчете на уксусноэтиловый, в безводном спирте, мг/л, не более   | 25                | 30             | 50      |
| Объемная доля метилового спирта, %, не более   | 0,03              | 0,05           | 0,05    |
| Массовая концентрация свободных кислот (без CO <sub>2</sub> ) в безводном спирте, мг/л, не более   | 12                | 15             | 20      |
| Содержание фурфурола   | Не допускается    |                |         |

Основным потребителем ректификованного спирта, полученного из пищевого сырья (зерна, картофеля и мелассы), являются различные отрасли пищевой промышленности (ликерно-водочная, винодельческая, кондитерская, консервная, уксусная, парфюмерно-косметическая и др.), а также фармацевтическая промышленность и медицина. Небольшое количество пищевого ректификованного спирта используется на технические цели и в химичес-

<sup>1</sup> Органолептические показатели ректификованного спирта оценивают по 10-балльной шкале. Спирт первой категории качества должен иметь оценку не ниже: I сорт 8,5; высшей очистки 9,0; экстра — 9,3.



кой промышленности. Помимо спирта-сырца и ректификованного спирта промышленностью вырабатывается в небольших количествах абсолютный спирт, используемый для технических целей. Согласно техническим условиям он должен удовлетворять следующим требованиям: концентрация  $\geq 99,8\%$ , содержание альдегидов  $\leq 5$  мг на 1 л спирта, содержание органических кислот  $\leq 10$  мг на 1 л спирта. Спирт не должен содержать сухого остатка, минеральных кислот, щелочей, фурфурола, должен быть прозрачным, бесцветным и не иметь посторонних запаха и вкуса.

Не следует смешивать понятия «безводный» (100%-ный) и «абсолютный» спирт. В последнем допускается содержание воды до 0,2% об. Безводный спирт промышленностью не вырабатывается.

В процессе выделения и очистки спирта получают побочные продукты: барда, лютерная вода, головная фракция, сивушное масло и сивушный спирт. С бардой и лютерной водой выводится нелетучая часть бражки; летучие примеси, сопутствующие спирту, выводятся с ГФ или ее концентратом (КГФ), с сивушным маслом и сивушным спиртом.

Качество барды полностью определяется качеством исходной бражки, поэтому никаких определенных условий в отношении ее качественных показателей не существует, за исключением максимально допустимого содержания этилового спирта не выше 0,015% об. (0,012% мас. или 0,0047% мол.).

В барду переходят сухие вещества бражки и нелетучие продукты спиртового брожения: глицерин, пировиноградная кислота и др. Содержание сухих веществ в барде колеблется: в зерно-картофельной — в пределах 4—8%, в меласной — 8—12%.

Зерно-картофельная барда в натуральном виде является ценным кормовым продуктом. В отдельных случаях ее или сушат и используют как добавку к комбикорму, или подвергают фильтрованию; на фильтрате выращивают кормовые дрожжи, а твердую фазу сушат.

Меласная барда содержит значительное количество минеральных соединений (28—32% от общей массы сухих веществ). Она менее пригодна для кормовых целей, поэтому в настоящее время ее используют как основу питательной среды для выращивания кормовых дрожжей или упаривают и используют в качестве пластификатора в производстве бетонов.

Выход барды зависит от содержания спирта в бражке, способа обогрева колонн и равен 10—15-кратному объему спирта.

Лютерная вода является остатком после очистки спирта-сырца. С ней отводятся труднолетучие примеси спирта: кислоты, эфиры, альдегиды, спирты и другие летучие примеси, обладающие высокой температурой кипения. Лютерная вода имеет кислую реакцию, агрессивна по отношению к обычной стали.

Лютерную воду используют для приготовления зерновых замесов, меласных рассиропок, промывки сивушного масла. Остатки лютерной воды сбрасывают в канализацию. В соответствии с тех-

нологической инструкцией. в лютерной воде спирта не должно быть. Выход лютерной воды определяется условиями очистки спирта и применяемой аппаратурой (от 1,5- до 4-кратного количества по отношению к ректификованному спирту или спирту-сырцу).

Легколетучие примеси в процессе очистки спирта выделяются с головной фракцией.

Головная фракция (ГФ) представляет собой смесь этилового спирта с головными примесями.

Согласно ОСТ 18-121—73 головная фракция этилового спирта должна быть прозрачной жидкостью, бесцветной, слегка желтоватой или зеленоватой. Концентрация спирта в ней (по спиртомеру) должна быть  $\geq 92\%$  об. В ее составе допускается содержание кислот  $\leq 1$  г/л; эфиров  $\leq 30$  г/л; сивушного масла  $\leq 2$  г/л; альдегидов: из крахмалистого сырья  $\leq 10$  г/л, из мелассы  $\leq 35$  г/л; метанола: из мелассы  $\leq 0,5\%$  об., из зерна  $\leq 1,5\%$  об., из картофеля  $\leq 2,5\%$  об., из смешанного сырья  $\leq 6\%$  об.

В составе ГФ содержится около 90% этилового спирта, 2—6% примесей и около 5% воды. Состав и содержание примесей и выход ГФ в значительной мере зависят от вида и качества сырья, условий сбраживания и очистки спирта.

Содержание эфиров и альдегидов резко возрастает (до 7%) при усиленной аэрации сусла в период дрожжегенерирования. В головной фракции, получаемой из зерно-картофельного сырья (и особенно при переработке свеклы), содержится до 4% метанола. Выход головной фракции обычно составляет 1,5—3% при переработке зерна и картофеля и 3—5% при переработке мелассы.

Головную фракцию в настоящее время подвергают разгонке на специальных ректификационных установках с целью выделения из нее этилового спирта.

При переработке головной фракции получают ее концентрат (КГФ) — желто-зеленую жидкость, как правило, только частично смешивающуюся с водой, с резким, удушливым запахом. В его безводной части содержится 15—20% мас. эфиров, 15—45% альдегидов, 20—45% этилового спирта и 0,1—0,5% мас. кислот. Концентрат головной фракции используется как углеродсодержащее питание при производстве кормовых дрожжей, но он может быть источником получения чистых органических продуктов: уксусного альдегида, уксусноэтилового эфира, этилацетатного растворителя.

Промежуточные примеси при очистке спирта выделяются в основном в виде сивушного масла и сивушного спирта.

Товарное сивушное масло согласно ГОСТ 17071—71 должно удовлетворять следующим требованиям: плотность (при 20° по отношению к воде) — не выше 0,837; показатель преломления — не менее 1,3950; пределы перегонки — до 120°С должно перегоняться не более 50% от начального объема. Прозрачная жидкость от светло-желтого до красно-бурого цвета. При взбалтывании в ней не должна образовываться муть.

В состав товарного сивушного масла входит: этилового спирта 7—15% мас., воды 8—15% мас., остальное количество приходится в основном на спирты, содержащие  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  и некоторые другие промежуточные примеси (высокомолекулярные эфиры, альдегиды, ацетали, кислоты, азотистые и сернистые соединения, растворимость которых в воде ограничена.).

Спирты в сивушном масле находятся примерно в таком соотношении: изоамилового 40—75%, изобутилового 18—22%, пропилового —10—15%. Состав и выход сивушного масла не постоянен и изменяется в зависимости от вида и качества сырья, расы применяемых дрожжей, технологических условий сбраживания и очистки спирта. Выход его обычно составляет 0,25—0,4% мас. от выхода спирта.

Сивушное масло является ценным продуктом. Его подвергают обычно разгонке на составляющие компоненты, которые используют в органическом синтезе для изготовления медицинских препаратов и душистых веществ, таких, как растворители в лакокрасочной промышленности, экстрагенты, флотареагенты и поверхностно-активные вещества во многих отраслях народного хозяйства.

Сивушный спирт представляет собой бесцветную жидкость с концентрацией этанола (по спиртомеру) 75—85% об. с запахом грушевой эссенции, обусловливаемым присутствием в нем уксусноизоамилового эфира. В его составе содержится воды 25—30% об., этанола 45—60% об., спиртов ( $C_3$ — $C_5$ ) 5—20% об. (в основном пропанол и изобутанол), эфиров 0,3—0,8% об., небольшое количество азотистых веществ, альдегидов и кислот.

Отбирают сивушный спирт при необходимости в количестве 0,5—1,5% от общего количества спирта и используют для технических целей, например для приготовления денатурированного спирта, или подвергают разгонке с целью выделения ректифицированного спирта и компонентов сивушного масла.