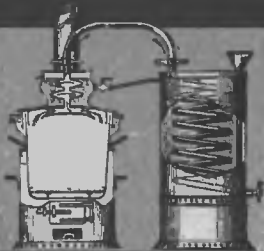


А.К.ДОРОШ
В.С.ЛЫСЕНКО

ПРОИЗВОДСТВО СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

СЫРЬЕ, АППАРАТЫ,
ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ
СПИРТА И ВОДКИ
С РЕКОМЕНДАЦИЯМИ
ДЛЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ



C₂H₅OH



STOLOVAYA



RUSSIAN VODKA

C₂H₅OH

А. К. ДОРОШ, В. С. ЛЫСЕНКО

ПРОИЗВОДСТВО СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

**Сырье, аппараты,
технологии получения спирта и водки
с рекомендациями
для индивидуальных производителей**

**Київ
«Либідь»
1995**

Главная редакция литературы по украинноведению и социогуманитарным наукам
Главный редактор Н.С. Тимошик
Редактор С.Ф. Лысенко
Печатается в авторской редакции

Д69 Дорощ А.К., Лисенко В.С.
Виробництво спиртних напоїв: сировина, апарати, технології одержання спирту та водки з рекомендаціями для індивідуальних виробників. - К.: Либідь, 1995. - 272 с.

Викладені основи технологій, і дані практичні рекомендації щодо виробництва з різноманітної харчової сировини спирту для виготовлення водки. Детально розглянуті технології вирощування солоду, приготування сусла, розмноження дріжджів, бродіння, перегонки і ректифікації спирту. Описані фізичні й хімічні методи, реактиви, що використовувалися раніше для очищення спирту в умовах його промислового виробництва. Наведені нормативні вимоги давніх і сучасних державних стандартів до спирту й водки.

Наведені конструкції малогабаритних перегонних апаратів індивідуального користування. Висвітлені історичні етапи у виробництві водки та спирту, описані технології виробництва водки, що використовувалися приватними і державними заводами царської Росії та Радянського Союзу, наведені рецептури водок.

Книга написана на основі аналізу наукових публікацій від початку минулого століття і до останнього часу.

Для широкого кола читачів.

Изложены основы технологий и даны практические рекомендации по выработке из различного пищевого сырья спирта для приготовления водки. Детально рассмотрены технологии выращивания солода, приготовления сусла, размножения дрожжей, брожения, перегонки и ректификации спирта. Описаны физические и химические методы, реактивы, использовавшиеся ранее для очистки спирта при его промышленном производстве. Приведены нормативные требования старых и современных государственных стандартов к спирту и водке.

Представлены конструкции малогабаритных перегонных аппаратов индивидуального пользования. Освещены исторические этапы в производстве водки и спирта, описаны технологии производства водки, использовавшиеся частными и государственными заводами царской России и Советского Союза, приведены рецептуры водок.

Книга написана на основе анализа научных публикаций с начала прошлого века и до последнего времени.

Для широкого круга читателей.

ББК 36.87

401080400-049

Д Без оолошення

224-95

ISBN 5-325-00756-6

© А.К. Дорощ, В.С. Лысенко, 1995

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ: ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	9
1.1. Единицы измерений: Международная (СИ) и техническая системы	9
1.2. Растворы и выражение их состава	11
1.3. Определение кислотности	15
1.3.1. Определение кислотности титрованием	17
1.4. Старорусские единицы измерений	22
1.5. Контроль и измерения	25
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ СПИРТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	26
2.1. Вспомогательные материалы	26
2.1.1. Вода	26
2.1.2. Химические материалы и реактивы	27
2.2. Основное сырье	30
2.2.1. Углеводы. Общие сведения	31
2.2.2. Сахаросодержащее сырье	34
2.2.3. Крахмал и инулинсодержащее сырье	38
2.2.3.1. Крахмалсодержащее сырье	38
2.2.3.2. Инулинсодержащее сырье	42
Глава 3. ФЕРМЕНТЫ. СОЛОД	43
3.1. Ферменты	43
3.2. Солод	44
Глава 4. СУСЛО	56
4.1. Сусло из крахмалсодержащего сырья	56
4.1.1. Современная технология приготовления сусла	56
4.1.2. Старые технологии приготовления сусла	58
4.1.2.1. Сусло из муки	63
4.1.2.2. Сусло для выработки спирта, идущего на производство виски	72
4.1.3. Сусло из картофеля	75
4.1.4. Сусло из картофельного крахмала	79
4.1.5. Сусло из гороха	84
4.1.6. Сусло из сухарей	84
4.1.7. Определение степени осахаривания	85
4.2. Сусло из инулинсодержащего сырья	85
4.2.1. Сусло из топинамбура	85
4.3. Сусло из сахаросодержащего сырья	86
4.3.1. Сусло из мелассы	86
4.3.2. Сусло из сахарной свеклы	89
4.3.3. Сусло из нетоварного сахара	93
4.3.4. Сусло из нетоварных конфет, драже и карамели	93

государственной, монопольной водки... Следует отметить, что термин этот жаргонный, крайне безграмотный, что указывает на появление его в самой низкой, некультурной среде. В русском языке до начала XX в. не было слова "самогон" в указанном выше значении. Термин появился в южных и юго-восточных губерниях России, на стыке с Украиной и Заволжьем, то есть в областях со смешанным нерусским и полурусским населением...

В Украине ранее всегда "гнали" и сейчас повсюду "гонят" самогон.

Мы помним, что еще в то, не столь отдаленное время, когда самогонварение строго преследовалось, а бутылка "казенки" стоила всего три советских рубля, на вопрос авторов в селе под Киевом: "Где здесь можно купить самогон?" — один из "сознательных" колхозников, показывая на Сельсовет, ответил: "Здесь... нельзя, а так везде можно!" Такая же ситуация была во всей стране. Следовательно, принятие Верховным Советом Украины в 1992 году поправок (см.: Ведомости Верховного Совета Украины, № 39 от 29 февраля 1992 г.) к Уголовному кодексу, снимающих уголовную ответственность за изготовление самогона для личных нужд, только легализовало существовавшие масштабы его "скрытого" производства.

Несмотря на массовое производство населением самогона, наше общение с его производителями, особенно жителями сельских районов, знакомство с технологией получения и конструкциями используемых аппаратов свидетельствуют о недостаточном уровне знаний в этой области, непонимании сущности биохимических, химических и физических процессов, протекающих при его производстве.

Недостаточно восполняет имеющийся пробел и опубликованная за последнее время литература по получению спиртных напитков в домашних условиях, в том числе самогона. В то же время отечественное спиртовое и ликеро-водочное производство накопило значительный опыт, который может быть апробирован и эффективно использован при производстве их в домашних условиях. К сожалению, в большинстве своем научная литература по этому вопросу недоступна широкому кругу читателей. Кроме того, моральный долг ученого обязывает его способствовать уменьшению объемов производства и вредных последствий от употребления населением производимых им низкокачественных спиртосодержащих жидкостей.

Это и побудило нас, авторов этой книги, к необходимости популярного изложения основных научных положений, технологии и рекомендаций по получению и очистке крепких спиртосодержащих жидкостей для личных нужд в домашних условиях.

В работе над этой книгой нами использована и цитируется научно-техническая литература с начала XIX в. и до наших дней.

ВВЕДЕНИЕ

Пищевой этиловый спирт (C_2H_5OH) получают в результате брожения углеводов различного пищевого сырья под действием ферментов дрожжей. Ферменты (энзимы) — это органические катализаторы белковой природы, которые вырабатываются живыми клетками. Термин "фермент" происходит от латинского "fermentum" — "закваска", термин "энзим" — от греческого "enzyme" — "в закваске".

В зависимости от содержащихся в сырье углеводов, его делят на сахар-, крахмал- и инулинсодержащее. При этом углеводы сахаросодержащего сырья непосредственно сбраживаются ферментами дрожжей, а крахмал и инулин ими непосредственно не сбраживаются. Поэтому в технологии получения спирта из крахмалсодержащего сырья используют солод — проросшее зерно различных злаков, под действием ферментов которого происходит осахаривание крахмала и последующее сбраживание образовавшихся сахаров ферментами дрожжей, а осахаривание инулина осуществляется ферментами, имеющимися в самом сырье.

В промышленном производстве спирта для осахаривания крахмала наряду с солодом используют плесневые грибы и кислоты, а осахаривания инулина — как ферменты, имеющиеся в самом сырье, так и кислоты.

Наряду с основным сырьем, то есть материалом, в результате брожения углеводов которого получается спирт, в технологии получения спирта используются и ряд других веществ: вода, вспомогательные материалы, дрожжи и солод. В бытовых условиях солод может служить основным сырьем для получения спирта.

Как вспомогательные материалы в производстве спирта используются: кислоты (для создания необходимой кислотности среды и ее антисептирования), антисептики (для обеззараживания используемых материалов и технологического оборудования), удобрения (для питания дрожжей), пеногасители (для подавления пены). Качество воды, солевой состав и особенно жесткость ее играют существенную роль, поскольку такие важнейшие процессы, как обработка углеводного сырья и его брожение, происходят в ее среде, а выращивание солода также невозможно без ее применения.

Несмотря на многообразие перерабатываемого на спирт пищевого сырья, используемых при этом материалов и приемов, в технологии получения спирта можно выделить три основные стадии работ: 1) получение и подготовка среды для брожения; 2) осуществление брожения; 3) выделение спирта. Разумеется, это деление условное, так как на каждой из этих стадий выполняются работы, обеспечивающие подготовку и осуществление оптимизированных последующих стадий, всего процесса получения высококачественного спирта с минимальными затратами и в максимально сжатые сроки.

Результатом работ первой стадии является **ПОЛУЧЕНИЕ СУСЛА**.

На этой же стадии готовятся **ДРОЖЖИ ДЛЯ БРОЖЕНИЯ**.

Сусло представляет собой однородную массу, состоящую из сахаров, воды, питательных веществ для дрожжей и имеющую необходимые кислотность и температуру. В литературе прошлых лет термином "сусло" в основном обозначали подготовленную к брожению массу из плодов и ягод или их сока, а массу, приготовленную из муки или картофеля, обозначали

термином "затор", поскольку муку или разваренный картофель "затирали" - перетирали, размешивали с водой и солодом. Соответственно емкости, в которых производилось затирание, назывались заторными. В современной научно-технической литературе (независимо от используемого пищевого сырья и способа его подготовки) подготовленную к внесению в нее дрожжей массу преимущественно обозначают термином "сусло". Сусло, с внесенными в него дрожжами, называется БРАЖКОЙ. перебродившая бражка, то есть такая, в которой весь сахар превратился в спирт и углекислый газ, называется ЗРЕЛОЙ БРАЖКОЙ.

Вторая стадия работы начинается с момента внесения дрожжей в сусло и оканчивается после превращения сахаров в спирт и углекислый газ. Главными на этой стадии являются поддержание необходимых температурных и временных режимов брожения и предотвращение заражения бражки патогенными микроорганизмами извне, что может повлечь за собой повышенный расход сахаров и ухудшение качества спирта. На этой же стадии необходимо технически обеспечить улавливание спирта, улетучивающегося за пределы бродильной емкости вместе с углекислым газом, выделяющимся в процессе брожения. Окончание ее в производственных условиях контролируется аналитически по содержанию несброженного сахара, а в бытовых — органолептически, по отсутствию сладкого вкуса и прекращению выделения углекислого газа.

На третьей стадии производится перегонка и ректификация спирта. Получаемый на современных промышленных предприятиях ректификованный спирт содержит незначительное количество примесей, которые могли бы ограничить его применение и поэтому практически не нуждается в дополнительной очистке.

Тем не менее, в том числе и из-за их присутствия, пусть и крайне незначительного, смесь ректификованного спирта с водой еще не имеет вкусовых качеств водки. Эти качества водка приобретает только после обработки водноспиртового раствора (но не спирта!) активным углем и последующей фильтрации его.

В бытовых условиях путем перегонки спирт такого качества получить невозможно. Поэтому в книге значительное внимание уделено достаточно легко воспроизводимым в бытовых условиях химическим и физическим методам очистки спирта, применявшимся в отечественной спиртовой промышленности до создания современных ректификационных установок.

Промышленность царской России, производившая этиловый спирт, называлась винокуренной, а производившие его предприятия — винокурнями. Происхождение этих терминов связано с названием получаемого продукта и способом его производства. В России спирт и водку длительное время называли "вином", а получали способом огневой перегонки — вино "курили".

С 30-х годов XX века, то есть в советское время, эта промышленность стала называться лишь по одному производимому конечному продукту (спирту) — спиртовой, а предприятия, производившие его, — спиртовыми заводами.

Отдельная глава данной книги посвящена описанию промышленной технологии и рецептур водки как наиболее широко употребляемого национального напитка.

Глава 1 ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ: ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ: МЕЖДУНАРОДНАЯ (СИ) И ТЕХНИЧЕСКАЯ СИСТЕМЫ

В научно-технической литературе по технологии производства спирта употребляют единицы как международной (СИ), так и технической системы измерений:

Длины: метр (м); сантиметр (см), дециметр (дм); 1 см = 0,01 м; 1 м = 10 дм = 100 см; миллиметр (мм); 1 мм = 0,1 см; микрон (мкм); 1 мкм = 0,001 мм;

объема: метр кубический (м³); дециметр кубический (дм³); литр (л); 1 л = 1 дм³ = 0,001 м³; 1 м³ = 1000 л; миллилитр (мл); 1 мл = 1 см³ = 0,001 л = 0,000001 м³. Специфической для спиртовой промышленности является единица объема "даль", 1 дал = 10 л;

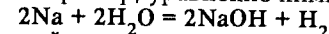
Времени: секунда (сек); минута (мин); 1 мин = 60 сек; час; 1 час = 60 мин = 3600 сек;

температуры: градус. В большинстве евроазиатских стран температуру измеряют в градусах Цельсия (t°C). В системе (СИ) температуру измеряют в градусах Кельвина (Т). При этом Т = 273 + t°C;

массы (веса): килограмм (кг); грамм (г); 1 г = 0,001 кг; 1 кг = 1000 г; тонна (т), 1 т = 1000 кг; миллиграмм (мг); 1 мг = 0,001 г; 1 г = 1000 мг.

Количество вещества. В международной системе единиц (СИ) масса и количество вещества не совпадают.

Единицей количества вещества является моль. Введение этой величины обусловлено следующим. В химических реакциях происходит взаимодействие между отдельными атомами и молекулами, входящими в состав того или иного вещества. Для удобства записи атомы или молекулы обозначают условными символами, называемыми формулами, например, вместо слов "одна молекула воды" или "одна молекула водорода" записывают, соответственно H₂O и H₂. Взаимодействие между молекулами вещества описывают с помощью уравнений химических реакций. Например, уравнение химической реакции



означает, что при взаимодействии между двумя атомами натрия (Na) и двумя молекулами воды образуются две молекулы гидроксида натрия (NaOH) и одна молекула водорода. На практике мы всегда имеем дело не с отдельными атомами или молекулами, а с порциями веществ, в состав которых входит огромное число этих частиц. Поэтому химики для обозначения количества участвующих в реакциях различных веществ выбрали единицу измерения, большую, чем один атом или одна молекула, и обозначили ее термином "моль". "Моль — это количество вещества, содержащее столько же формульных единиц этого вещества, сколько имеется атомов в 12 г (точно) изотопа углерода — 12. Формульная единица вещества (иначе — структурный элемент, элементарный объект) — это химическая частица

(атом, молекула...), а также совокупность химических частиц, передаваемая ее химической формулой, например: Na, H₂O... Число формульных единиц, содержащееся в одном моле любого вещества, называется числом Авогадро [41] и это число приблизительно равно $6,02 \times 10^{23}$. В силу сказанного, "запись формульных единиц в уравнениях реакций означает не только то, что реагируют между собой отдельные частицы вещества, но и их макрпорции, в каждой из которых содержится огромное число химических частиц" [41]. Поэтому вышеприведенное уравнение реакции показывает не только то, что между собой реагируют два атома Na и две молекулы воды, а образуются две молекулы NaOH и одна молекула H₂, но и то, что между собой реагируют

2 моль Na, или $2 \times (6,02 \times 10^{23})$ атомов Na
и 2 моль H₂O, или $2 \times (6,02 \times 10^{23})$ молекул H₂O
и при этом образуется 2 моль NaOH или $2 \times (6,02 \times 10^{23})$ молекул NaOH и
1 моль H₂ или $6,02 \times 10^{23}$ молекул H₂.

"Таким образом, с введением понятия о количестве вещества значительно упрощаются химические расчеты по формулам и уравнениям (числовое значение количества вещества значительно удобнее, чем число реагирующих формульных единиц)" [41].

Из ранее сказанного следует, что поскольку в 12 г (0,012 кг) углерода содержится $6,02 \times 10^{23}$ атомов ¹²C, то масса одного атома ¹²C будет равна $0,012 \text{ кг} / (6,02 \times 10^{23}) = 1,976 \times 10^{-26} \text{ кг}$. Одна двенадцатая часть массы атома ¹²C получила название атомной единицы массы (а.е.м.) или углеродной единицы (у.е.), то есть 1 а.е.м. = 1 у.е. = $1,9761 \times 10^{-26} \text{ кг} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ кг}$. Массу атомов можно выражать как в единицах массы, то есть (г) или (кг), что неудобно, так и в безразмерных единицах — соответственно (а.е.м.) или (у.е.).

Масса атома, выраженная в (а.е.м.) или (у.е.), называется относительной атомной массой химического элемента (обозначается Ar). Относительные атомные массы элементов приведены в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, из которой видно, что относительная атомная масса равна, например, водорода — 1,0079; кислорода — 15,999 и т.п. Масса любого атома Ma = Ar x $1,66 \times 10^{-27} \text{ кг}$. Относительная молекулярная масса вещества (химического соединения) (обозначается Mr) — это также безразмерная величина, которая выражает массу молекулы в (а.е.м.) или (у.е.). Она представляет собой арифметическую сумму относительных атомных масс отдельных элементов, образующих молекулу. Например, для молекулы серной кислоты (H₂SO₄)

$$M_{H_2SO_4} = 2A_{H} + A_{S} + 4A_{O} = 2 \times 1,0079 + 32,064 + 4 \times 15,999 = 98,08.$$

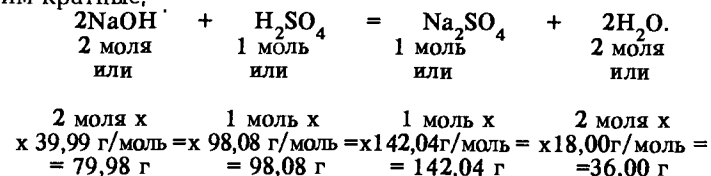
Введение такого понятия, как количество вещества и единицы его измерения, — моль удобно для описания химических реакций с помощью формул и уравнений. Но эти формулы ничего не говорят о массе (или объеме) реагирующих веществ, а именно эти величины удобнее всего измерять в практической деятельности. Чтобы соотнести между собой количество вещества и его массу, введено понятие о молярной массе (обозначение M), связывающей массу вещества (m в г или кг) с количеством вещества (в молях). Молярная масса вещества есть отношение массы (m) некоторой порции этого вещества к количеству вещества (n) в этой порции $M = m/n$.

Единицей молярной массы в СИ является килограмм на моль (кг/моль), в химической практике чаще всего используется дольная единица — грамм на моль (г/моль). Числовое значение молярной массы,

выраженной в г/моль, для одноатомного простого вещества равно относительной атомной массе данного элемента, а для любого соединения — его относительной молекулярной массе. Исходя из сказанного и "Периодической системы", можно записать, например:

Атомный водород (H) Ar = 1,0079; M_H = 1,0079 г/моль.
Молекулярный водород Mr = 2 x 1,0079 = 2,016; M_{H₂} = 2,016 г/моль
Серная кислота (H₂SO₄) Mr = 98,08; M_{H₂SO₄} = 98,08 г/моль
Гидроксид натрия (NaOH) Mr = 39,99; M_{NaOH} = 39,99 г/моль.

Поэтому, например, в реакции нейтрализации гидроксида натрия серной кислотой участвуют следующие количества и массы вещества или им кратные;



Другими словами, для того, чтобы реакция нейтрализации прошла полностью, на 2 моля (79,98 г) NaOH необходимо расходовать 1 моль (98,08 г) серной кислоты. Понятно, что если нейтрализации подвергается, например, 0,1 моля (3,999 г) NaOH, то на это необходимо расходовать 0,05 моля (4,904 г) H₂SO₄.

1.2. Растворы и выражение их состава

Растворами называются системы, в которых молекулы одного (растворяемого) вещества равномерно распределены между молекулами другого вещества (растворителя). В случае растворов жидкостей возможны два случая. В первом случае, когда вещества обладают ограниченной растворимостью, растворителем считается то из них, прибавление которого к раствору возможно в неограниченном количестве без нарушения однородности последнего. Вещество, растворимость которого в этом растворе ограничена, называется растворенным. В случае веществ с неограниченной растворимостью друг в друге, примером которых могут быть этиловый спирт и вода, растворителем называется то из них, которое присутствует в растворе в относительно большем количестве. При растворении твердых веществ, газов и многих жидкостей в жидкостях для каждой пары растворитель — растворенное вещество существует предельное значение содержания его, выше которого растворение не происходит. Это предельное значение называется растворимостью. Растворимость веществ зависит от температуры. Растворимость твердых тел и жидкостей дается в граммах, насыщающих 100 мл растворителя, с указанием растворителя и температуры растворения.

Пример. Для водного раствора NaCl запись 35,7¹⁰ означает, что при 10°C в 100 мл воды растворяется 35,7 г этой соли.

Если одно из веществ неограниченно растворимо в другом, то это обозначается символом "∞".

Плотность чистых веществ или растворов, то есть масса вещества в единице объема, выражается в г/мл, г/см³, г/дм³ или кг/л. Состав раствора выражают различным образом. Часто для количественного выражения содержания вещества в растворе используют термин "кон-

центрация растворенного вещества" (неправильно — "концентрация раствора"), подразумеваемая под этим отношением количества растворенного вещества в молях или его массы в г или мг к объему раствора. Практические единицы измерения — это моль/л, г/л, мг/л или г/мл.

Если масса растворенного вещества выражена в граммах, а объем раствора в миллилитрах, то концентрацию растворенного вещества называют титром.

Пример. В 1 л раствора содержится 49,04 г 100%-ной серной кислоты. Тогда титр этого раствора будет $T = 49,04 \text{ г} / 1000 \text{ мл} = 0,04904 \text{ г/мл}$.

Обычно концентрацию обозначают буквой "С" с указанием в скобках единиц, в которых она выражена, например, С(г/л); С(мг/дм³); С(мг/л); С(моль/л) и т.д. Как видно, концентрация — это отношение неоднотипных величин (в данном случае это моль или граммы и литры). Те величины, которые являются отношением однотипных величин и в силу этого не имеют размерности, например отношение объема растворенного вещества к объему раствора, называются долями. Таким образом, численно состав раствора можно охарактеризовать как концентрацией, так и долей растворенного вещества. Доли растворенного вещества бывают массовыми и объемными. Массовые и объемные доли определенного вещества при одной и той же концентрации растворенного вещества не совпадают.

Массовая доля растворенного вещества (Р) — это отношение массы растворенного вещества (Мр.в) к массе раствора (Мр).

Доля растворенного вещества выражается как в дробных числах, так и в процентах.

Пример. 100 г NaCl растворено в 1 кг воды. Тогда массовая доля NaCl в растворе равна

$$P_{\text{NaCl}} = 100 \text{ г} / 100 \text{ г} + 1000 \text{ г} = 0,091 \text{ или в процентах } 0,091 \times 100\% = 9,1 \text{ мас. \%}; \text{ или другая запись: } 9,1 \text{ вес. \%}.$$

Пример. В 1000 г раствора содержится 100 г сахара. Массовая доля сахара в этом растворе равна

$$P_{\text{сах.}} = 100 \text{ г} / 1000 \text{ г} = 0,1 \text{ или } 10 \text{ мас. \%}.$$

Объемная доля растворенного вещества (Pv) — это отношение объема растворенного вещества (Vp.в.) к объему раствора (Vp).

$$P_v = V_{p.v.} / V_p.$$

Пример. Объемная доля этилового спирта в 1000 мл раствора, приготовленного разбавлением водой 400 мл спирта, равна

$$P_v = 400 \text{ мл} / 1000 \text{ мл} = 0,4 \text{ или } 40 \text{ об. \%}.$$

Необходимо отметить, что при смешивании этилового спирта с водой происходит сжатие смеси, называемое явлением контракции.

В силу этого при смешивании, например, 400 мл этилового спирта и 600 мл воды объем полученного раствора будет меньше 1000 мл.

Содержание 100%-ного* этилового спирта в водноспиртовом растворе, выраженное в объемных процентах, называется его крепостью. В литературе крепость выражается в градусах и обозначается цифрой с маленьким кружочком вверху. Когда говорят, что водно-спиртовой раствор имеет крепость, например, тридцать градусов, это численно обозначают 30° или 30 об. % и это означает, что один литр такого раствора содержит 0,3 л 100%-ного этилового спирта (но не 0,7 л воды!). Согласно ГОСТ 12545-81, крепость отечественных водок обозначается знаком "%" (проценты) с указанием перед ними числового значения крепости, например, "Креп. 40%" или даже "40%". К сожалению, такое обозначение крепости фактически дезинформирует покупателя, так как не указывает, о каких процентах идет речь: объемных, массовых или каких-либо других. Крепость иностранных водок обозначается знаками, "% Vol.", "Alc. % Vol" или "Alc. by Vol." (Vol — сокращ. от Volume — объем; Alc. — сокращ. от alcohol — алкоголь).

Химики выражают концентрацию различными величинами, среди которых наиболее употребляемы МОЛЯРНОСТЬ И НОРМАЛЬНОСТЬ.

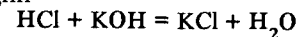
Молярность. Молярная концентрация или молярность (Сm) — это отношение количества растворенного вещества (n), выраженное в молях, к объему раствора, выраженному в литрах, $C_m = n / V_p$. Практическая единица измерения молярной концентрации — моль/л. Если в одном литре раствора содержится один моль растворенного вещества, то такой раствор называют одномолярным и записывают "1М раствор" или "одномолярный раствор", два — "2М раствор" или "двухмолярный раствор" и т.д.

Массовая концентрация С (г/л) и молярная концентрация Сm (моль/л) связаны соотношением

$$C \text{ (г/л)} = C_m \text{ (моль/л)} \times M \text{ (г/моль)}, \text{ где } M \text{ — молярная масса.}$$

Пример. Имеется 0,1М раствор NaOH. Какова массовая концентрация NaOH в этом растворе? Поскольку для NaOH $M = 39,99 \text{ г/моль}$, то $C_m = 0,1 \text{ моль/л} \times 39,99 \text{ моль} = 3,999 \text{ г/л}$.

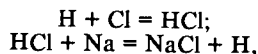
На практике проведение работ с растворами, когда концентрация растворенного вещества выражена в единицах молярности, более удобно, чем когда концентрация выражена в массовых единицах, так как если формульные количества реагирующих веществ одинаковы, то для проведения реакции достаточно взять произвольные, но одинаковые объемы растворов этих веществ с одинаковой молярностью. Например, при проведении реакции



* Веществ, в том числе и этилового спирта, со 100%-ным содержанием основного компонента в природе нет, так как любые вещества, пусть и самые чистые, содержат определенное количество примесей. Поэтому, например, термины "100%-ный спирт" или "100%-ная кислота" не соответствуют реальному веществу, а употребляются для облегчения расчетов и записей. Промышленность производит в ограниченных количествах так называемый абсолютный спирт, содержащий не менее 99,8 об. % этилового спирта, а в качестве основной примеси — воду. В лабораториях с применением некоторых химикатов из ректифицированного и абсолютного спиртов получают спирт с ничтожно малым содержанием воды. В современной научно-технической литературе вместо термина "100%-ный спирт" чаще используется термин "безводный спирт".

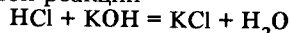
необходимо и достаточно смешать удобные для работы 20 мл 0,1М раствора хлороводорода с 20 мл 0,1М раствора гидроксида калия.

Нормальность. В основе этой единицы выражения концентрации лежит понятие об эквиваленте, смысл которого заключается в том, что отдельные химические элементы реагируют (соединяются) друг с другом не в любых количествах, а в определенных, эквивалентных. Другими словами, химические элементы соединяются или взаимно замещают друг друга в количествах, равных или пропорциональных их эквивалентам. Эквивалентом химического элемента называется количество вещества, выраженное в молях, которое соединяется с молем водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Сказанное означает, например, что если в результате взаимодействия между молем водорода и молем хлора образовался HCl, а в результате взаимодействия между молем HCl и молем Na образовался NaCl

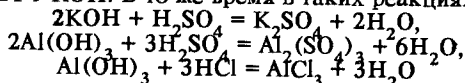


то 1 моль водорода эквивалентен 1 молю хлора или 1 молю натрия, а это означает, в свою очередь, что 1,008 г водорода эквивалентно 35,543 г хлора или 22,989 г натрия.

Понятие об эквиваленте распространяется и на сложные вещества: вещества реагируют между собой также в эквивалентных количествах. Так, в ранее приведенной реакции



HCl и KOH взаимодействуют в равных количествах (но не в равных массах!): 1 моль HCl полностью взаимодействуют с 1 молем KOH. Поэтому можно считать, что 1 моль HCl эквивалентен (равен) 1 молю KOH или 36,46 г HCl эквивалентны 56,11 г KOH. Также, если в реакцию вступает, например 0,1 моль HCl, или 3,646 г HCl, то с таким количеством и массой HCl полностью прореагирует эквивалентное количество и эквивалентная масса KOH, то есть 0,1 моль или 5,611 г KOH. В то же время в таких реакциях, как, например,



одинаковые количества реагирующих веществ уже не эквивалентны друг другу. В частности, из приведенных уравнений видно, что в первой реакции 1 моль KOH эквивалентен 1/2 моля H₂SO₄, второй — 1/3 моля Al(OH)₃ эквивалентны 1/2 моля H₂SO₄ и в третьей реакции — 1/3 моля Al(OH)₃ эквивалентны 1 молю HCl. В общем случае эквивалентом химического соединения называется определенное количество сложного вещества, которое полностью взаимодействует с одним эквивалентом водорода или другого вещества. Различие между формульным количеством вещества (n) и эквивалентным количеством вещества (n_{эк}) химики учитывают в расчетах с помощью коэффициента (f_{эк}), называемого фактором эквивалентности, n = n_{эк} × f_{эк}, и значения которого для веществ, участвующих в вышеприведенных реакциях, как видно, составляют:

f_{эк}KOH = 1; f_{эк}HCl = 1; f_{эк}H₂SO₄ = 1/2; f_{эк}Al(OH)₃ = 1/3. Понятно, что f_{эк}H = 1.

При приготовлении растворов массу растворенного вещества определяют путем взвешивания. Поэтому в практической работе наряду с эквивалентным количеством вещества применяют понятие об

эквивалентной массе вещества (Мэк). Эквивалентная масса веществ и его молярная масса (М) связаны соотношением М_{эк} = f_{эк} × М.

Пример

$$\begin{aligned} \text{M}_{\text{эк}}\text{H}_2\text{SO}_4 &= 98,08 \text{ г/моль}/2 = 49,04 \text{ г/моль}, \\ \text{M}_{\text{эк}}\text{HCl} &= 36,46 \text{ г/моль}/1 = 36,46 \text{ г/моль}, \\ \text{M}_{\text{эк}}\text{NaOH} &= 39,99 \text{ г/моль}/1 = 39,99 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Как видно, в основу расчета эквивалентной массы сложного вещества положены значения его молярной массы и фактора эквивалентности. Иногда вместо фактора эквивалентности используют такие величины, как: валентность металла; произведение валентности металла на число атомов металла, входящих в состав соединения; число гидроксильных групп (ОН⁻), входящих в состав соединения; основность кислот. Основываясь на этом, эквивалентная масса будет равна: оксида или соли — их молярной массе, деленной на произведение валентности металла на число атомов металла в молекуле; щелочи — ее молярной массе, деленной на валентность металла или число гидроксильных групп иди, что то же самое, на кислотность щелочи; кислоты — ее молярной массе, деленной на основность. Одновременно напомним, что кислотность щелочи определяется числом гидроксильных групп (ОН⁻), а основность кислоты — числом ионов водорода (H⁺), которые образуются при диссоциации. В частности, NaOH или KOH — однокислотные щелочи, Ca(OH)₂ — двухкислотная щелочь; HCl — одноосновная, а H₂SO₄ — двухосновная кислоты, так как при их диссоциации образуются, соответственно, один и два иона водорода. В то же время уксусная кислота C₂H₄O₂ также одноосновная, так как из входящих в ее состав четырех атомов водорода способен отщепляться в виде иона только один.

Связь между массой некоторой порции вещества (m), его эквивалентным количеством (Пэк) и эквивалентной массой (Мэк) дается формулой m = Пэк × Мэк.

Понятие "нормальность раствора" характеризует эквивалентную концентрацию растворенного вещества (Сэк). Эквивалентная концентрация растворенного вещества численно равна отношению эквивалентного количества растворенного вещества (Пэк) к объему раствора (Vp), Сэк = Пэк/Vp. Практическая единица измерения эквивалентной концентрации — моль/л. При записях нормальность обозначают словом "нормальный", буквами — русской Н или латинской N с указанием перед ними числового значения эквивалентной концентрации растворенного вещества. Эквивалентная и молярная концентрации связаны соотношением

$$\text{Сэк} = \text{с}/\text{fэк}.$$

1.3. Определение кислотности

Кислотность (щелочность) растворов выражают в единицах водородного показателя pH или градусах. В основу выражения кислотности (щелочности) растворов в единицах pH положено следующее. При растворении в воде кислот или щелочей их молекулы диссоциируют (распадаются) на ионы, в силу чего химические реакции в таких растворах происходят фактически между ионами. Например, в водном растворе гидроксида натрия или хлороводорода молекулы NaOH и HCl диссоциируют, что схематически представляется равновесными уравнениями





Однако в водном растворе степень диссоциации (доля распавшихся молекул) различных веществ различна. В частности, если молекулы NaOH и HCl в водном растворе диссоциируют полностью, то чистая вода лишь незначительно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- . Диссоциация молекул воды схематически представляется уравнением



из которого следует, что в чистой воде, то есть такой, где нет других веществ и в которой ионы H^+ и OH^- могут образовываться только в результате диссоциации ее молекул согласно приведенному уравнению, число ионов H^+ и OH^- должно быть одинаково. Опыт показывает, что при 25°C в 1 л чистой воды содержится 1×10^{-7} моль ионов H^+ и 1×10^{-7} моль ионов OH^- и что произведение их концентраций постоянно и равно

$$C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

В разбавленных водных растворах кислот и щелочей молярные концентрации ионов H^+ и OH^- не обязательно равны 1×10^{-7} моль/л, однако они взаимосвязаны и при 25°C их произведение всегда равно 1×10^{-14} моль²/л². Поэтому, зная концентрацию одного из них, всегда можно вычислить концентрацию другого.

В кислых растворах преобладают ионы H^+ , следовательно, в них $C_{\text{H}^+} > 1 \times 10^{-7}$ моль/л и, соответственно, $C_{\text{OH}^-} < 1 \times 10^{-7}$ моль/л. В щелочных растворах преобладают ионы OH^- , следовательно, в них $C_{\text{H}^+} < 1 \times 10^{-7}$ моль/л и, соответственно, $C_{\text{OH}^-} > 1 \times 10^{-7}$ моль/л. В нейтральной среде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л. Поскольку числа степенями не удобны для записи, вместо них используют водородный показатель pH, равный отрицательному десятичному логарифму числового значения молярной концентрации ионов водорода, выраженной в моль/л: $\text{pH} = -\text{Log}(C_{\text{H}^+})$.

Пример. В растворе концентрация H^+ равна 1×10^{-4} моль/л. Тогда $\text{pH} = -\text{Log}(C_{\text{H}^+}) = -\text{Log}(1 \times 10^{-4}) = 4$.

До этого времени мы говорили о чистой воде. Что же произойдет, если к ней прибавить в незначительном количестве кислоту или щелочь? Предположим, что в чистой воде мы растворили NaOH. Тогда его частицы, диссоциируя, добавляют в раствор определенное число групп OH^- . Поскольку произведение концентраций ионов H^+ и OH^- должно быть постоянно, растворение NaOH приведет к понижению числа ионов H^+ , то есть к понижению кислотности раствора.

Пример. В чистой воде растворили один моль NaOH и получили 1 л раствора с $C_{\text{NaOH}} = 1$ моль/л, что соответствует $C_{\text{OH}^-} = 1$ моль/л. (Фактически концентрация OH^- будет большей на величину $C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-7}$ моль/л, имевшихся до растворения NaOH в чистой воде, которыми можно пренебречь). Необходимо определить C_{H^+} такого раствора. Поскольку $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14}$ моль²/л², то $C_{\text{H}^+} \times 1 \text{ моль/л} = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$ или $C_{\text{H}^+} = 1 \times 10^{-14}$ моль/л, и полученный раствор будет иметь сильно выраженные щелочные свойства.

Предположим, что мы растворили HCl в чистой воде. Молекулы HCl, диссоциируя, добавляют в раствор дополнительное число ионов H^+ , что приведет к понижению числа ионов OH^- , то есть к повышению кислотности раствора.

Пример. В чистой воде растворили один моль HCl и получили 1 л раствора с $C_{\text{HCl}} = 1$ моль/л, что соответствует $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Числом собственных ионов H^+ в воде можно пренебречь. Определим C_{OH^-} такого раствора. Так как $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14}$ моль²/л², то $1 \text{ моль/л} \times C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$, или $C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14}$ моль/л и полученный раствор будет иметь сильно выраженные кислотные свойства.

Таблица 1. Важнейшие кислотно-щелочные индикаторы [41]

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Ализариновый желтый	10,1 — 12,0	Желтая на красно-оранжевую
Тимолфталеин	9,3 — 10,5	Бесцветная на синюю
Фенолфталеин	8,2 — 10,0	Бесцветная на красную
Крезоловый красный	7,2 — 8,8	Желтая на пурпурную
Бромтимоловый синий	6,0 — 7,6	Желтая на синюю
Лакмус	5,0 — 8,0	Красная на синюю
Метиловый красный	4,4 — 6,2	Красная на желтую
Метиловый оранжевый	3,0 — 4,4	Красная на желтую
Тропеолин ОО	1,3 — 3,0	Красная на желтую
Тимоловый синий		
1-й переход	1,2 — 2,8	Красная на желтую
2-й переход	8,0 — 9,6	Желтая на синюю

Обычно в водных растворах H^+ и OH^- меньше или равно $0,1$ моль/л и поэтому с учетом их взаимосвязи в таких растворах pH имеет значения от 1 до 13. Величина pH используется как мера кислотности, щелочности или нейтральности раствора:

для кислой среды pH меньше 7 ($\text{pH} < 7$),

для щелочной среды pH больше 7 ($\text{pH} > 7$),

для нейтральной среды $\text{pH} = 7$.

Точно определить значения pH растворов можно только с помощью специальной аппаратуры. Оценку значений pH производят с помощью кислотно-щелочных индикаторов — веществ, которые резко изменяют свою окраску в определенной области значения pH. Некоторые из кислотно-щелочных индикаторов приведены в табл. 1.

1.3.1. Определение кислотности титрованием

Кислотность (щелочность) раствора можно точно определить с помощью титрования, в основе которого лежит правило, согласно которому равные объемы растворов одинаковой нормальности содержат равные эквивалентные количества растворенных веществ.

Титрование — это метод определения кислотности (щелочности) раствора путем смешивания определенной порции раствора, эквивалентная концентрация ($C_{\text{ЭК}}^{\text{н}}$) вещества в котором известна, с определенной порцией раствора, эквивалентная концентрация ($C_{\text{ЭК}}^{\text{х}}$) вещества в котором неизвестна и ее необходимо определить, и выполнения соответствующих расчетов. Раствор, $C_{\text{ЭК}}^{\text{х}}$ вещества которого необходимо определить, называется титруемым, а раствор, значение $C_{\text{ЭК}}$ которого известно, называют титрантом.

Как правило, титрование осуществляется следующим образом (рис. 1). К определенному объему титруемого раствора, влитого в чашку (л) с помощью пипетки (в), при его постоянном перемешивании добавляют из бюретки (б) по каплям титрант до тех пор, пока в результате смешивания двух растворов не получится нейтральный раствор, у которого $\text{pH} = 7$. Конечный момент титрования, называемый точкой

эквивалентности, то есть момент, когда получившийся в результате смешивания двух растворов раствор становится нейтральным, определяют с помощью кислотно-щелочных индикаторов.

Смешивание титруемого раствора с индикатором осуществляют различным образом, в зависимости от исходного цвета титруемого раствора. В случае, если на титрование поступает бесцветный раствор, то часто к нему сразу прибавляют определенное количество раствора индикатора. Если же на титрование поступает окрашенный раствор, то его сначала разбавляют определенным объемом нейтральной дистиллированной воды и по мере прибавления к нему титранта периодически 1 — 2 капли раствора переносят на белую фарфоровую пластинку, смешивают их с одной каплей индикатора и рассматривают окраску. Часто вместо индикатора в виде раствора используют индикаторную бумагу и тогда 1 — 2 капли раствора переносят на нее. Иногда к окрашенному изначально и разбавленному титруемому раствору сразу добавляют определенный объем раствора индикатора, а за изменением окраски следят по окраске тонкого слоя жидкости на белой фарфоровой палочке, называемой титровальной, которую периодически погружают в раствор. Во всех случаях исходят из того, что в тонком слое жидкости в сравнении с толстым слоем легче заметить изменение окраски, особенно если его рассматривать на фоне белой бумаги.

Ранее мы отмечали (и об этом свидетельствуют данные табл. 1), что с использованием кислотно-щелочных индикаторов можно только оценить кислотность (щелочность) раствора, но не определить ее точное значение. Поэтому у читателей может возникнуть естественный вопрос: почему при титровании, в процессе которого используются кислотно-щелочные индикаторы, позволяющие получать только ориентировочные значения кислотности (щелочности) среды, можно точно определить кислотность (щелочность) раствора? Для понимания этого рассмотрим, что происходит при постепенном добавлении, например, NaOH к определенному объему одномолярного раствора HCl. Происходящие при этом количественные изменения концентрации HCl и NaOH с учетом того, что кислотность раствора HCl определяют ионы H^+ , а щелочность NaOH ионы OH^- , представлены в табл. 2.

Из представленной таблицы видно, что вблизи эквивалентной точки при незначительном изменении концентрации ионов OH^- от 0,99 до 1,01 моль/л за счет добавления NaOH количество ионов H^+ уменьшается от $1,0 \times 10^{-2}$ до $1,0 \times 10^{-12}$, то есть в огромное число раз, равное 10^{10} . Также в 10^{10} раз, но только увеличивается, и число ионов OH^- . Таким образом, вблизи эквивалентной точки при незначительном добавлении титранта концентрации ионов, определяющих кислотность или щелочность раствора, изменяются в огромное число раз и поэтому достаточно капли титранта, чтобы перевести раствор из кислого в щелочной или наоборот.

Чаще всего эквивалентную точку определяют с помощью бромтимолового синего или лакмуса. Цвет бромтимолового синего в кислой среде желтый, щелочной — синий; лакмуса — в кислой среде красный, щелочной — синий. Поэтому, например, если в качестве индикатора использовать лакмус и титруемый раствор также является кислым, то небольшое прибавление к нему раствора лакмуса окрасит этот раствор в красный цвет, который будет сохраняться до тех пор, пока в результате прибавления щелочи не будет достигнута эквивалентная точка. После этого прибавление к титруемому раствору самого

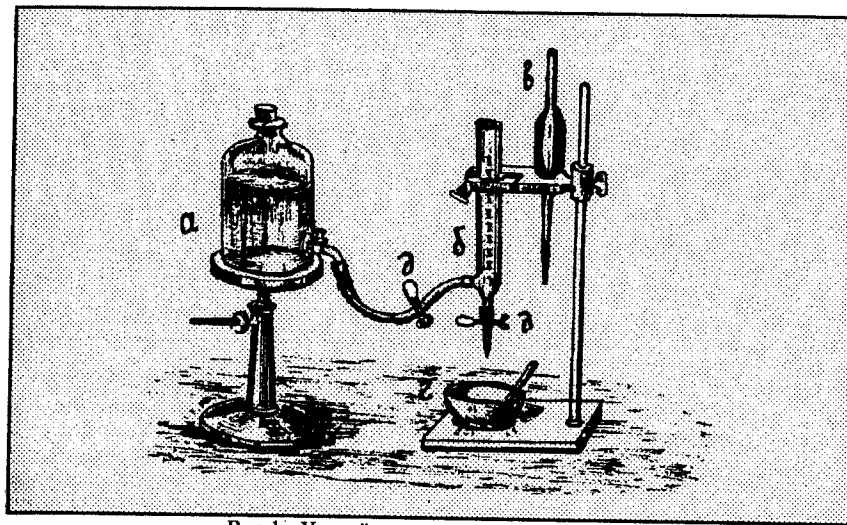


Рис. 1. Устройство для титрования [8]:

а — колба с титрантом, б — бюретка, в — пипетка, г — чашка, д — зажим.

незначительного количества щелочи вызывает стремительное уменьшение концентрации ионов H^+ (см. табл. 2), обуславливающих, как известно, кислый характер титруемого раствора, что приводит к резкому изменению цвета титруемого раствора с красного на синий.

Как отмечалось ранее, при титровании кислотность (щелочность) среды рассчитывают на основании данных об объемах титруемого раствора и титранта и эквивалентной концентрации титранта. Объемы титруемого раствора, титранта и массу растворенного в последнем вещества можно измерить с высокой точностью. Поэтому при разумно подобранных объемах титруемого раствора и титранта объем "последней" капли титранта будет пренебрежимо мал в сравнении с их объемами и не скажется на точности выполняемых измерений и расчетов. Момент же поступления в титруемый раствор "последней" капли титранта точно определяется по резкому изменению цвета индикатора.

При расчетах по результатам кислотно-щелочного титрования исходят из того, что объемы исследуемого раствора V_B вещества "B" и титранта, содержащего вещество "A", в точке эквивалентности обратно пропорциональны нормальностям этих растворов: $V_B/V_A = N_A/N_B$ или $V_A \times N_B = V_B \times N_A$.

Используя эти соотношения, находят нормальность исследуемого вещества. Массу вещества "B", находящегося в заданном объеме исследуемого раствора V_B , рассчитывают по уравнению

$$m_B = M_{\text{экв}} \times C_{\text{экв}} \times V_B$$

где $M_{\text{экв}}$ — эквивалентная масса вещества B, равная произведению молярной массы M_B на фактор эквивалентности этого вещества

$$M_{\text{экв}} = M_B \times f_{\text{экв}}$$

Для расчета массы вещества B удобно применить соотношение, получаемое из двух предыдущих выражений:

$$m_B = M_{\text{экв}} \times C_{\text{экв}} \times V_B = M_B \times f_{\text{экв}} \times C_{\text{экв}} \times f_{\text{рА}}$$

Таблица 2 Концентрация ионов H^+ и OH^- в растворах, содержащих одновременно постоянное количество HCl и увеличивающееся количество $NaOH$, (моль/л), [42].

Начальная концентрация ионов за счет		Избыточная концентрация ионов H^+ или OH^-	Вычисленная концентрация ионов	
HCl	$NaOH$		H^+	OH^-
H^+	OH^-			
1,0	нет	$1,0(H^+)$	1,0	$1,0 \times 10^{-14}$
1,0	0,90	$0,10(H^+)$	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-13}$
1,0	0,99	$0,01(H^+)$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-12}$
1,0	1,0	нет	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$
1,0	1,01	$0,01(OH^-)$	$1,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-2}$

Таким образом, по известной нормальности титранта (раствор вещества "А") и использованному объему титранта находят массу растворенного в вещества во взятом объеме исследуемого раствора.

Пример. На титрование 65 мл раствора серной кислоты пошло 16,25 мл 0,1N раствора гидроксида натрия. Требуется определить концентрацию и массу серной кислоты в растворе. Нормальность исследуемого раствора серной кислоты составляет

$$N_{H_2SO_4} = N_{NaOH} \times V_p NaOH / V_p H_2SO_4 = 0,1N \times 16,25 \text{ мл} / 65 \text{ мл} = 0,025N.$$

Следовательно, эквивалентная концентрация серной кислоты в исследуемом растворе равна $C_{ЭК} H_2SO_4 = 0,025 \text{ моль/л}$.

Масса серной кислоты во взятом на титрование объеме раствора равна:

$$m_{H_2SO_4} = M_{H_2SO_4} \times f_{H_2SO_4} \times C_{ЭК} NaOH \times V_p NaOH = (98,08 \text{ г/моль}) \times 1/2 \times 0,1 \text{ (моль/л)} \times 16,25 \text{ (мл)} = 0,0797 \text{ г}.$$

Таким образом, был исследован 0,025 N раствор серной кислоты, в 65 мл которого содержалось 79,7 мг H_2SO_4 [41].

В качестве титранта для титрования кислых растворов обычно используют растворы $NaOH$ или реже KOH ; щелочных — растворы H_2SO_4 или реже HCl .

Раствор щелочи готовят следующим образом. Взвесив порцию щелочи, необходимую для получения раствора определенной нормальности (обычно для титрования готовят 0,1N растворы), высыпают ее в мерную колбу емкостью 1 л, ранее заполненную приблизительно 0,5 л дистиллированной воды. После растворения щелочи и понижения температуры раствора до комнатной, колбу доливают дистиллированной водой до метки, соответствующей 1 л. Растворы щелочей не подлежат длительному хранению из-за взаимодействия щелочи со стеклом колбы и углекислым газом, поступающим из воздуха.

Растворы кислот готовят аналогичным образом, приливая кислоту в воду, но заменяя взвешивание порций кислоты измерением ее объема.

Особенность получения растворов кислот необходимой нормальности заключается в том, что, в отличие от щелочей, поступающие в торговую сеть кислоты содержат в своем составе значительную долю воды. Например, раствор HCl , называемый соляной кислотой, содержит в своем составе 64 мас.% воды и, соответственно, только 36 мас.% HCl . Поэтому прежде, чем готовить титрант с использованием кислот, необходимо с помощью прилагаемой к ним этикетки устано-

вить фактическое содержание в кислоте действующего вещества, которое может быть выражено в единицах плотности или мас.%, пересчитать с учетом этого кислоту на 100%-ную и только после этого отмерить ее необходимое количество. Соотношение между плотностями растворов кислот HCl и H_2SO_4 и массой находящихся в них HCl и H_2SO_4 приведены в табл. 3 и 4.

Пример. Необходимо приготовить 0,1 n раствор H_2SO_4 и имеется кислота с плотностью $\rho = 1,82 \text{ г/мл}$. Запись 0,1 n раствор H_2SO_4 означает, что в 1 л титранта должно содержаться

$$m = n \times M_{ЭК, H_2SO_4} = 0,1 \text{ моль} \times 49,04 \text{ г/моль} = 4,904 \text{ г } H_2SO_4.$$

Из табл. 4 следует, что кислота с плотностью 1,82 г/мл содержит в 1000 мл раствора 1658 г H_2SO_4 . Тогда, составив и решив очевидную пропорцию, получим

$$1000 \text{ мл} — 1658 \text{ г}$$

$$X \text{ мл} — 4,904 \text{ г}$$

$$\text{и } X_{мл} = 1000 \text{ мл} \times 4,904 \text{ г} / 1658 \text{ г} = 2,9 \text{ мл}.$$

Отмерив 2,9 мл кислоты, ее растворяют в воде, как описано ранее.

Пример. Необходимо приготовить 0,1 n раствор HCl и имеется раствор HCl с долей 26,60 мас.% HCl . Запись 0,1 n раствор HCl означает, что в 1 л титранта должно содержаться

$$m = n \times M_{ЭК, HCl} = 0,1 \text{ моль} \times 36,46 \text{ г/моль} = 3,646 \text{ г } HCl.$$

Из табл. 3 следует, что кислота с долей 26,60 мас.% содержит в 100 г раствора 26,60 г HCl . Тогда, составив и решив очевидное равенство, получим

$$100 \text{ г} — 26,60 \text{ г}$$

$$X \text{ г} — 3,646 \text{ г}$$

$$\text{и } X = 100 \text{ г} \times 3,646 \text{ г} / 26,60 \text{ г} = 13,7 \text{ г}.$$

Взвешивать кислоту неудобно, лучше измерить ее объем. Исходя из определения плотности вещества $\rho = m/v$ и приведенной в табл. 3 величины плотности $\rho = 1,13 \text{ г/мл}$ получим, что необходимый объем кислоты составляет

$$V = m/\rho = 13,7 \text{ г} / 1,13 \text{ г/мл} = 12,1 \text{ мл}.$$

Отмерив из бюретки 12,1 мл кислоты, разбавляют ее до 1 л дистиллированной водой, как это описано ранее. Понятно, что приготовленные 0,1 n раствор H_2SO_4 и 0,1 n раствор HCl эквивалентны, несмотря на то, что содержат различные количества и массы HCl и H_2SO_4 .

Определенную путем титрования кислотность или щелочность раствора выражают в градусах, принимая за 1 градус 1 мл нормального водного раствора серной кислоты (H_2SO_4) или гидроксида натрия ($NaOH$) на 100 г раствора.

Пример. На нейтрализацию 20 г раствора пошло 2 мл 0,1 n водного раствора H_2SO_4 . Составив и решив пропорцию, найдем, что на нейтрализацию 100 г раствора необходимо затратить

$$X_{мл} = 100 \text{ г} \times 2 \text{ мл} / 20 \text{ г} = 10 \text{ мл } 0,1 \text{ n раствора } H_2SO_4. \text{ Щелочность раствора } 1,0 \text{ градус (или } 1^\circ).$$

Раствор бромтимолового синего можно приготовить следующим образом: 0,4 г индикатора растворяют в 100 мл 70%-ного ректификованного спирта и этот раствор разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл.

В большинстве случаев в растворах, используемых в производственных целях, кислотность определяется рядом веществ. Например, в бражке, идущей на получение этилового спирта, это преимущественно уксусная, молочная, масляная, янтарная, соляная или

Таблица 3. Плотность водных растворов соляной кислоты (HCl + H₂O) (г/мл) при 20°С. [43].

Плотность	Масса (г) HCl в		Плотность	Масса (г) HCl в		Плотность	Масса (г) HCl в	
	100 г	1 л		100 г	1 л		100 г	1 л
	раствора			раствора			раствора	
1,01	2,40	24,24	1,08	16,64	179,7	1,15	30,54	351,2
1,02	4,44	45,29	1,09	18,65	203,3	1,16	32,54	377,5
1,03	6,48	66,74	1,10	20,65	227,2	1,17	34,53	404,0
1,04	8,53	88,71	1,11	22,65	251,4	1,18	36,58	431,6
1,05	10,57	110,99	1,12	24,63	275,9	1,19	38,63	459,7
1,06	12,60	133,60	1,13	26,60	300,6			
1,07	14,63	156,50	1,14	28,56	325,6			

серная кислоты; коньячного спирта — винная, яблочная, уксусная, янтарная, серная и масляная кислоты. При этом, если в производстве этилового спирта индивидуальность кислот не играет существенного значения (хотя присутствие в избытке той или иной кислоты характеризует характер брожения), то при производстве коньячного спирта играет роль не только общая кислотность, но и присутствие той или иной кислоты. Поэтому для оценки качества растворов спиртового и коньячного производств желательнее знать содержание если не каждой кислоты, то, по крайней мере, некоторых из них. Однако из-за сложности и дороговизны такие анализы производятся крайне редко. Поэтому в большинстве случаев производят измерение общей (суммарной) кислотности, обусловленной всеми веществами, дающими кислую реакцию, пересчитывая ее зачастую на какую-нибудь одну кислоту. Поэтому цифры, которыми выражается общая кислотность по той или иной кислоте, не свидетельствуют о том, что в данном растворе эта кислота содержится в указанном количестве. Они лишь выражают эквивалентные величины общего содержания свободных кислот в растворе, например, в сусле, спирте или водке, так как измеряются одним и тем же количеством щелочи.

Тем не менее общая кислотность является важнейшей характеристикой в спиртовом, коньячном и ликеро-водочном производствах. В частности, успешное проведение таких технологических операций, как размножение дрожжей и брожение, возможно только в среде, обладающей определенной кислотностью. Отступление от необходимых значений кислотности приводит к перерасходу сырья, затягиванию длительности технологических процессов, увеличению числа патогенных микроорганизмов в бродящей среде, результатом чего является низкое качество получаемого спирта. Вкусовые качества водки также в значительной степени зависят от ее кислотности (щелочности).

1.4. Старорусские единицы измерений

Наряду с принятыми в настоящее время единицами измерений в практике долгие годы использовались так называемые русские единицы измерений, часть из которых вышли из употребления только в 30-х годах нашего века. Поскольку одна из задач настоящего издания заключается в необходимости использования читателями старой науч-

Таблица 4. Плотность водных растворов серной кислоты (H₂SO₄ + H₂O) (г/мл) при 20°С. [43].

Плотность	Масса (г) H ₂ SO ₄ в		Плотность	Масса (г) H ₂ SO ₄ в		Плотность	Масса (г) H ₂ SO ₄ в	
	100 г	1 л		100 г	1 л		100 г	1 л
	раствора			раствора			раствора	
1,01	1,731	17,5	1,44	54,49	785	1,824	92,00	1678
1,02	3,242	33,1	1,46	56,41	824	1,826	92,51	1689
1,04	6,221	64,7	1,48	58,30	863	1,828	93,03	1701
1,06	9,129	96,8	1,50	60,16	902	1,830	93,64	1714
1,08	11,97	129	1,52	62,00	942	1,832	94,32	1728
1,10	14,73	162	1,54	63,81	983	1,834	95,17	1745
1,12	17,43	195	1,56	65,59	1023	1,835	95,72	1756
1,14	20,08	229	1,58	67,35	1064	1,836	96,56	1773
1,16	22,67	263	1,60	69,09	1105	1,8365	97,25	1786
1,18	25,22	298	1,62	70,82	1147			
1,20	27,72	333	1,64	72,53	1189			
1,22	30,18	368	1,66	74,22	1232			
1,24	32,61	404	1,68	75,91	1275			
1,26	35,01	441	1,70	77,63	1320			
1,28	37,36	478	1,72	79,37	1365			
1,30	39,68	516	1,74	81,16	1412			
1,32	41,94	554	1,76	83,06	1462			
1,34	44,17	592	1,78	85,16	1516			
1,36	46,33	630	1,80	87,69	1578			
1,38	48,44	668	1,81	89,23	1615			
1,40	50,50	707	1,82	91,11	1658			
1,42	52,52	746	1,822	91,54	1668			

но-технической литературы по технологии получения спирта, приведем некоторые из них*

Меры длины: 1 сажень = 7 футам = 3 аршинам; 1 фут = 12 дюймам; 1 дюйм = 25,399 мм; 1 аршин = 711,19 мм; 1 вершок = 44,449 мм; 1 сажень = 213,356 см.

Меры объема: 1 кубический сажень = 343 кубическим футам = 27 кубическим аршинам; 1 кубический фут = 1728 кубическим дюймам; 1 кубический дюйм = 16386,17 кубическим миллиметрам.

Меры объема жидкостей: 1 бочка = 40 ведам; 1 ведро = 10 штофам или кружкам = 16 бутылкам винным = 20 бутылкам водочным или

* Подробные таблицы перевода метрических единиц в русские и русских в метрические приведены в "Энциклопедическом словаре" (т.9) Брокгауза-Ефрона. — С.-Петербург: Типогр.Акц.Об-ва "Издательское дело", Брокгауз-Ефрон, 1900.

пивным; 1 штоф = 10 чаркам или осьмушкам; 1 ведро = 12,2989 литрам; 1 штоф = 1 кружке = 1,22989 литра; 1 старый штоф = 1,537 литра; 1 бутылка винная = 0,7687 л; 1 бутылка водочная = 0,61495 л, 1 чарка = 0,122989 л; 1 шкалик (полугарок) = 0,061496 л; 1 шкалик (полугарок) = 1/200 ведра.

Основной единицей измерения объемов спирта и его смесей с водой было ведро.

Меры сыпучих тел (муки, зерна): 1 четверть = 2 осьминам = 8 четверикам (8 мерам) = 64 гарнцам; 1 четверть = 209,9 л.

Меры веса: а) торгового: 1 берковец = 10 пудам; 1 пуд = 40 фунтам; 1 фунт = 32 лотам = 96 золотникам; 1 золотник = 96 долям; 1 доля = 44, 435 мг, 1 золотник = 4,2675 г, 1 лот = 12,797 г; 1 фунт = 0,4095 кг, 1 пуд = 16,3804 кг; б) аптекарского: 1 фунт = 12 унциям, 1 унция = 8 драхмам, 1 драхма = 3 скрупулам, 1 скрупул = 20 грамам, 1 аптекарский гран = 62,2088 мг, 1 драхма = 3,732 г, 1 унция = 29,86 г, 1 аптекарский фунт = 0,358 кг.

Наряду с названными, широко использовались (как мера зерна или муки) куль и четверть, но выраженные в единицах веса. Весовое содержимое этих мер зависело от вида зерна и колебалось по годам и было различным в разных губерниях. В частности, куль ржи весил 9 пудов 10 фунтов, овса — 6 пудов 5 фунтов. Средний вес четверти пшеницы составлял 9 пудов 25 фунтов, ржи — 8 пудов 34 фунта, овса — 5 пудов 25 фунтов и т.д.

Температуры: температура в основном измерялась в градусах Реомюра (°R) и редко в градусах Цельсия или Фаренгейта (°F).

Переход от одних градусов к другим можно осуществить с помощью формул

$$t^{\circ}\text{C}/5 = t^{\circ}\text{R}/4 = (t - 32)^{\circ}\text{F}/9.$$

Крепость алкогольных напитков измерялась в градусах. В объемном выражении градус соответствовал одной сотой части ведра 100%-ного алкоголя, то есть объему 0,1 229 л. Число градусов в ведре водно-спиртовой смеси характеризовало ее крепость.

В русской научно-технической литературе зачастую использовались английские меры и единицы измерений, которые приняты в Англии в XVII веке и не вышли из употребления до настоящего времени:

Единицы длины

- 1 морская миля = 1853 м;
- 1 английская миля = 1760 ярдам = 1609,315 м;
- 1 ярд = 3 футам = 0,9144 м;
- 1 фут = 12 дюймам = 0,3048 м;
- 1 дюйм = 12 линиям = 25,4 мм;
- 1 линия = 2,12 мм.

Единицы веса торговые

- 1 тонна английская = 1016,046 кг;
- 1 торговый фунт = 16 унциям = 453,59 г;
- 1 унция = 16 драхмам = 28,35 г;
- 1 драхма = 3 скрупулам = 1,77 г;
- 1 скрупула = 10 грамам = 0,56 г;
- 1 гран = 0,059 г.

В Англии, а также в США и в настоящее время употребляются некоторые специфические меры вместимости сыпучих веществ и жидкостей. Эти меры, часто имея одно и то же наименование, имеют разную вместимость, причем различную для жидкостей и сыпучих веществ.

В Англии основной мерой вместимости сыпучих тел является галлон: 1 галлон = 4,543 л, 1 галлон = 2 поттля = 4 кварты = 8 пинт = 32 джилля. Мерами, большими, чем галлон, есть: 1 кварталер = 2 комба = 8 бушелей = 32 пека = 64 галлона = 290,78 л. Зерно, мука и солод измеряются в названных единицах. Меры для жидкостей разделяются на два вида: одни служат для измерения пива, другие — для остальных жидкостей, при этом некоторые из них, являются общими. Основной мерой жидкостей также является галлон. Для эля, пива, водки и виски 1 галлон = 4 кварты = 8 пинт. Однако для пива 1 пинта = 2 джилля, а для водки 1 пинта = 4 джилля. Кроме того, мерой водки является анкер: 1 анкер = 10 галлонов = 45,43 л и бочка: 1 английская бочка = 2 бутта = 4 оксофта = 6 тиерсов = 14 рундлетов = 252 галлона = 1144,95 л.

В США мерами вместимости есть: для жидкостей — 1 (винный) галлон = 3,8 л, 1 винный баррель = 119,24 л, 1 барель керосина = 151,4 л, 1 баррель пива = 117,3 л, 1 нефтяной баррель = 159 л, 1 баррель для других жидкостей = 113,5 л, 1 пинта = 0,473 л, 1 кварта = 0,946 л; для сыпучих тел — 1 галлон = 4,4 л, 1 пинта = 0,551 л, 1 кварта = 1,01 л, 1 бушель = 35,2 л.

1.5. Контроль и измерения

С целью недопущения излишних расходов сырья и экономии времени в процессе получения сусла, брожения, перегонки и очистки конечного продукта — необходимо контролировать эти процессы путем проведения ряда измерений.

К сожалению, такие важные измерения, как определение содержания сахара и крахмала в сырье или сусле, в бытовых условиях провести невозможно из-за отсутствия в розничной торговле соответствующей аппаратуры. Поэтому с определенной степенью риска приходится использовать усредненные данные, содержащиеся в научно-технической литературе, и которые приводятся нами в соответствующих разделах этой книги. Ниже перечисляются только те измерительные операции, которые достаточно легко осуществимы в бытовых условиях.

Определение веса. Вес используемого сырья можно определить с помощью подходящих бытовых весов или безмена, а вес используемых химикатов — набором для взвешивания, выпускаемого заводом "Прибор" (г.Полтава).

Определение объема. Объем жидких химикатов определяется с помощью мерных колб (стаканов) с делениями, объемом 30-1000 мл, которые имеются в розничной торговле как в аптекарских, так и магазинах химической посуды.

Определение температуры. Температуру рекомендуется измерять термометрами с точностью не менее 0,2°С. Для удобства в работе желательно иметь два термометра: для интервалов температур 0 — 50 °С и 50 — 150 °С.

Определение крепости. Крепость водно-спиртовых растворов измеряют спиртомерами. Один из лучших бытовых спиртомеров выпускается фирмой ШаКриЗ (г.Харьков) — спиртомер бытовой АСП. Этот спиртомер, в отличие от многих других, поступающих в торговлю, аттестован, имеет удобные размеры и четкую шкалу, снабжен подробной инструкцией.

Глава 2 МАТЕРИАЛЫ СПИРТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1. Вспомогательные материалы

2.1.1. Вода

В современном промышленном производстве спирта используется техническая и питьевая вода. Чистота воды существенным образом сказывается на качестве выращиваемых солода и дрожжей, приготавливаемого сула. Уже в начале XIX века было известно [12], что "... Чистота воды имеет весьма значительное влияние на выгодное производство винокурения... Для сего употребляют либо речную, либо ключевую воду: но ни та ни другая не бывает совершенно чиста и содержит всегда более или менее растворенных посторонних частиц, как-то: известки, гипса, разных солей, минералов и проч. Ежели сии вещества соединены с водою только в малом количестве, то влияние их на брожение не очень вредно, но ежели находятся в избытке, то не только могут препятствовать брожению, но часто производят весьма вредное действие.

К винокурению годная вода должна:

- 1) быть чиста, т.е. не иметь ни цвета, ни запаха, ни вкуса;
- 2) содержать много воздуха.

Чистота воды познается, когда она на языке и в полости рта не вяжет, но доставляет чувство приятной мягкости и освежающей холодности; при кипячении не мутится, с мылом хорошо пенится.

Признаки содержащегося воздуха суть: когда при переливании воды из стакана в другой многие пузырьки пристаю к оному, потом вскоре вверх поднимаются и, всплывши, лопаются. Вообще текучая вода для винокурения лучше, нежели ключевая; поелику первая обыкновенно содержит менее минеральных частиц и земляных солей, нежели последняя. Должно только смотреть на то, чтобы она была сколько возможно чиста, прозрачна и особенно не смешана с согнивающими рудными веществами, как обыкновенно бывает в воде, протекающей через болота или большие селения. Однако самую нечистую воду можно сделать годную к винокурению посредством фильтрации.

Фильтр того времени представлял собой прямоугольный короб с дырчатым дном, изготовленный из деревянных брусев. Высота короба составляла 90 см, а площадь его основания выбиралась в зависимости от потребляемого количества воды и, как правило, составляла около 50 м². Отверстия в дне короба просверливались

с шагом 5 см и имели диаметр 1,3 см. На дырчатое дно короба вначале насыпали слой из кусков крупно разбитой черепицы или гальки, поверх которого настилали слой из крупноистолченного березового угля. Слой угля покрывали промытым крупным песком, на которой, в свою очередь, насыпали слой промытого мелкого песка. Толщина слоя каждого материала составляла 15 см.

При выращивании солода и получении сула в условиях современного промышленного производства спирта используется питьевая вода из коммунального водопровода, состав которой контролируют в заводской лаборатории на соответствие ее санитарно-эпидемиологическим требованиям. В случае несоответствия им производят ее обработку с целью удаления взвешенных частиц, патогенных микроорганизмов, доводят ее до необходимой жесткости. Особенно контролируют такую важную характеристику воды, как жесткость, поскольку от ее величины в значительной степени зависит качество солода, скорость размножения дрожжей, характер протекания брожения. Вода, используемая в технологиях производства спирта, должна быть достаточно мягкой. В бытовых условиях понижение жесткости воды наиболее легко достигается кипячением. Требования к качеству воды, идущей на приготовление водок, более высокие. Они приведены в главе 8.

2.1.2. Химические материалы и реактивы

В технологических процессах промышленного производства спирта применяются различные химические материалы, которые условно можно разделить на: 1) моющие; 2) антисептики; 3) подкислители; 4) питательные вещества; 5) пеногасители. Некоторые материалы, в частности, кислоты, могут одновременно являться антисептиками, подкислителями и питательными веществами. Мы остановимся только на химических материалах, доступных населению, то есть на тех из них, которые можно приобрести в розничной торговой сети.

Моющие вещества. Применяются для удаления загрязнений в технологическом оборудовании. Чаще всего используются сода каустическая и сода кальцинированная. Наряду с ними в бытовых условиях можно применять соду питьевую и различные бытовые моющие средства. Условия их использования, меры предосторожности указаны в инструкциях по применению, на этикетках.

Сода каустическая. Используется как моющее и бактерицидное средство. Основной компонент ее — едкий натр (NaOH). Применяется в виде 3%-ного водного раствора. Необходимо не допускать попадание его на кожу, в глаза и на слизистые оболочки тела.

Сода кальцинированная. Основной компонент ее (Na₂CO₃) углекислый натрий. Обладает моющим и бактерицидным действием. Применяется в виде 1%-ного водного раствора.

Таблица 5. Нормы расхода хлорной извести для получения ее водной вытяжки с заданным содержанием активного хлора [2].

Процентное содержание хлора в хлорной извести	Необходимо взять хлорной извести (грамм) для получения раствора с концентрацией активного хлора		
	450 мг/л	400 мг/л	350 мг/л
35	1,28	1,14	1,00
33	1,36	1,21	1,06
30	1,50	1,33	1,16

Сода пищевая (бикарбонат натрия (NaHCO_3)). Применяется в виде 3-5%-ного водного раствора. В виде 1%-ного — используется для нейтрализации кислот. Обладает моющим и бактерицидным свойствами. При попадании соды в глаза их немедленно обильно промывают водой, а также слабым раствором борной кислоты.

Антисептики. Применяются для дезинфекции солода, солодового молока, технологического оборудования. Среди них — упоминавшиеся выше каустическая и кальцинированная сода.

Хлорная (белильная) известь. Представляет собой смесь или соединения CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Белый либо желтоватый порошок со специфическим запахом хлора. Содержит 30—35% активного хлора. Используется в виде водной вытяжки. Расход ее в производстве согласно научно-техническим рекомендациям нормируется по содержанию активного хлора. В зависимости от содержания хлора в исходном материале, содержание активного хлора в водной вытяжке определяют по табл. 5.

Водную вытяжку хлорной извести готовят следующим образом. Необходимое количество ее (см. табл. 5) помещают в закрывающуюся емкость соответствующего объема, куда добавляют нужное количество воды при комнатной температуре. Приготовленную смесь настаивают в течении 2—4 часов и при этом несколько раз тщательно перемешивают. После того как смесь отстоится, раствор декантируют и используют по назначению. Декантирование (от франц. decanter — сливать, сцеживать) — это процесс отделения раствора от нерастворившегося остатка растворяемого вещества после завершения осаждения его (выпадения в осадок) в результате отстаивания. Даже при хранении на холоде и в темном месте содержание активного хлора в хлорной извести понижается на 0,25—0,5% в месяц. Работать с хлорной известью и ее вытяжкой необходимо в проветриваемых помещениях, соблюдая меры предосторожности, так как ее растворы вызывают раздражение глаз, кожи и дыхательных путей.

Подкислители. Применяются для создания в сусле кислотности, благоприятной для жизнедеятельности дрожжей и неблагоприятной для развития патогенных микроорганизмов. В качестве их используется серная (H_2SO_4) и соляная (HCl) кислоты. Получаемые технически, они существуют в виде водных растворов

разной концентрации и поэтому разной плотности. Серную и соляную кислоты, согласно научно-техническим рекомендациям, нормируют на 100%-ную. Как правило, на этикетках упаковок кислот указывается их плотность. Пересчет таких кислот на 100%-ную можно произвести с помощью табл. 3 и 4.

Пример. На подкисление суслу необходимо израсходовать 56 г безводной соляной кислоты. Имеется кислота с плотностью 1,14. Сколько граммов или миллилитров кислоты с такой плотностью необходимо расходовать на подкисление суслу? Из табл. 3 видно, что 100 г кислоты с плотностью 1,14 содержат 28,56 г 100%-ной кислоты. Составив и решив очевидную пропорцию, получим

$$100 - 28,56 \text{ г}$$

$$\text{Хг} - 56 \text{ г,}$$

$$\text{откуда } \text{Хг} = 100 \times 56 / 28,56 = 196 \text{ г.}$$

Исходя из определения плотности вещества, находим, что 196 г кислоты с плотностью 1,14 будут занимать объем $V = 196 \text{ г} / 1,14 \text{ г/мл} = 172 \text{ мл}$.

Перед применением кислоты разбавляют водой. Воду набирают из расчета, чтобы на 5-6 объемов воды приходился один объем кислоты. Кислоту медленно вливают в воду, осторожно ее перемешивая. Необходимо помнить, что при смешивании серной кислоты с водой выделяется много тепла и в случае быстрого прибавления ее к воде или прибавления воды к кислоте возможно сильное дымление и разбрызгивание, а в случае применения емкости из бытового стекла — разрушение емкости. Используемая емкость должна быть изготовлена из химически стойких стекла или керамики. Серная кислота сильно агрессивная жидкость, вызывающая тяжелые ожоги кожи, слизистой оболочки, глаз. Вдыхать ее пары категорически запрещается, так как они разрушают дыхательные пути. Все работы с нею следует вести под вытяжкой в вентилируемом помещении. При попадании на тело действие ее нейтрализуют только насыщенным раствором соды, но не чистой водой.

Питательные вещества. Применяют азот- и фосфорсодержащие питательные вещества. В качестве азотсодержащих используют сульфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), карбамид (мочевину) — $(\text{NH}_2)_4\text{CO}$), азот и фосфорсодержащих — диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, фосфорсодержащих — 70%-ную ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) и суперфосфат, представляющий собой смесь сульфата (CaSO_4) и дигидрофосфата ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) кальция. При этом питательным веществом в суперфосфате является легко растворимый в воде дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Раньше в качестве азотного питания для дрожжей, особенно в винодельческой промышленности, использовался нашатырный спирт, представляющий собой 10%-ный водный раствор аммиака (NH_3). Попутно заметим, что нашатырный спирт применяют как рвотное средство (внутрь, на полстакана воды 5 капель) при острых отравлениях алкоголем. Сульфат аммония, карбамид, диаммонийфосфат используют в виде водных растворов. С целью получения этих растворов препарат засыпают в чан из кислото-

упорного материала, куда набрана вода из расчета 2—4 л воды на 1 кг соли. Используется вода с комнатной температурой (или близкой к ней). Длительность растворения — от 1—2 до 15—20 минут. Ортофосфорную кислоту разбавляют водой так же, как серную или соляную кислоты, и придерживаются тех же мер предосторожности, хотя она и менее агрессивна.

Суперфосфат используют в виде водной вытяжки. Для ее приготовления в емкость из кислотоупорного материала набирают воду из расчета 15 л воды на 1 кг суперфосфата, куда при перемешивании постепенно всыпают суперфосфат. Температура воды должна быть около 40—50°C. Продолжительность настаивания составляет 4—5 часов. Полученная вытяжка должна быть прозрачной, не содержать взвешенных или плавающих частиц. По окончании настаивания вытяжку сливают декантированием.

Пеногасители. В процессах брожения и размножения дрожжей в зависимости от используемого сырья, его температуры, кислотности, концентрации сахара, состояния и расы дрожжей, а также чистоты брожения может образовываться значительное количество устойчивой пены. На винокурнях России в качестве пеногасителей использовали керосин или нефтяные масла, жидкие при температуре брожения, приливая их в случае обильного образования пены в бродильный чан из расчета 150—200 мл на 1 м² поверхности бражки. Согласно [21] лучшими пеногасителями являются вязкие масла и их пеноподавляющая способность при 20°C составляет (относительно мазута): мазут — 1, мазут в виде эмульсии — 120, льняное масло — 14, подсолнечное масло — 26, касторовое масло — 80, кедровое масло — 105, сурепное масло — 2, сурепное масло эмульгированное — 135. Однако такие масла, как вазелин, мазут или животный жир, из-за их значительной вязкости при комнатных температурах необходимо перевести в состояние эмульсии. В современном промышленном производстве для подавления пены применяют отходы от переработки пищевых жиров или вещества, полученные в результате их переработки, и, в частности, олеиновую кислоту, пищевые жиры, гидрофузы и соапсток. В бытовых условиях наиболее доступно подсолнечное масло, которого в большинстве случаев достаточно 1—2 чайных ложки на 0,1 м² бродящей поверхности. Предпочтение следует отдавать свежеприготовленному рафинированному маслу, или полученному прессованием из нежаренных семечек. Перед использованием масло целесообразно прокипятить.

2.2. Основное сырье

Сырьем для получения пищевого спирта являются различные пищевые продукты, углеводы которых способны сбраживаться непосредственно или после специальной обработки — осаживания.

2.2.1. Углеводы. Общие сведения

Углеводы широко распространены в животном и растительном мире и составляют до 80% общей сухой массы растений. Углеводы являются одними из главных пищевых продуктов и служат основным сырьем для производства ряда веществ, в том числе и пищевого этилового спирта. Название “углеводы” этим веществам предложил дать в 1844 году К.Шмидт, так как состав известных на то время углеводов мог быть выражен формулой $C_m(H_2O)_n$, где C — символ атома углерода, H_2O — молекулы воды (m, n — целые числа.) В настоящее время понятие “углеводы” гораздо шире.

Углеводы обычно делят на три группы: 1) моносахариды; 2) олигосахариды; 3) полисахариды.

1. Моносахариды классифицируют по числу атомов углерода в их молекуле. В состав моносахаридов входят триозы (C_3), тетрозы (C_4), пентозы (C_5), гексозы (C_6) и т.д. Из моносахаридов наибольший интерес представляют гексозы, так как часть из них в процессе взаимодействия с ферментами дрожжей превращается в этиловый спирт и углекислый газ. Гексозы являются бесцветными кристаллическими веществами, хорошо растворяются в воде и имеют сладкий вкус. Наиболее распространенными представителями гексоз являются глюкоза и фруктоза, имеющие одинаковый химический состав и обозначение $C_6H_{12}O_6$, но разное строение молекул. Смесь равных частей глюкозы и фруктозы называется инвертным сахаром.

2. Олигосахариды классифицируют по числу остатков молекул моносахаридов (от 2 до 10), входящих в состав их молекулы. Олигосахариды подразделяют на дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т.д. Из олигосахаридов наиболее распространены в природе и представляют наибольший практический интерес дисахариды — сахароза и мальтоза; из трисахаридов — раффиноза. Сахароза, мальтоза и раффиноза под действием ферментов дрожжей также сбраживаются в этиловый спирт и углекислый газ. Химическое обозначение дисахаридов — $C_{12}H_{22}O_{11}$, трисахаридов — $C_{18}H_{32}O_{16}$. Моносахариды и олигосахариды называют также сахарами.

3. Полисахариды являются высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых образованы из остатков многих молекул моносахаридов. Из полисахаридов наиболее распространены в природе и представляют наибольший практический интерес крахмал и инулин. Их химическое обозначение — $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Крахмал и инулин, после их осаживания, под действием ферментов дрожжей также сбраживаются в этиловый спирт и углекислый газ.

Важнейшие представители: глюкоза (виноградный сахар) — самый распространенный моносахарид. В свободном виде со-

Таблица 6. Температуры заметного набухания, начала и полной клейстеризации крахмала из различного сырья, °С [4.8].

Крахмал	Температура		
	заметного набухания	начала клейстеризации	полной клейстеризации
Картофельный	46	59	65
Ржаной	45	50	55
Ячменный	37,5	57,5	62,5
Пшеничный	50	65	80
Кукурузный	50	55	75
Гречневый	55	69	71

держится в фруктовых соках, в качестве составной части входит в молекулы дисахаридов и полисахаридов. Средняя плотность ее — 1,54 кг/л.

Фруктоза (плодовый сахар, левулоза) — содержится в помидорах, яблоках; больше всего фруктозы в пчелином меде (до 50%). В качестве составной части входит в молекулу сахарозы и в молекулы некоторых полисахаридов. Фруктоза является наиболее сладкой из всех сахаров, она в полтора раза слаще сахарозы и в три раза слаще глюкозы. Плотность — 1,6 кг/л.

Сахароза (тростниковый или свекловичный сахар) — самый распространенный дисахарид. Молекула сахарозы состоит из остатков молекулы глюкозы и молекулы фруктозы, соединенных вместе. (При образовании из них молекулы сахарозы от молекулы глюкозы отщепляется ион водорода H^+ , а от молекулы фруктозы отщепляется группа OH^- , которые, объединившись, дают молекулу воды H_2O). Сахароза содержится в сахарной свекле, сахарном тростнике, стеблях сахарного сорго и незрелой кукурузы. При нагревании с кислотой или под действием ферментов дрожжей сахароза присоединяет воду и распадается на фруктозу и глюкозу, образуя инвертный сахар. Плотность сахарозы — около 1,6 кг/л.

Мальтоза (солодовый сахар) — дисахарид, состоящий из двух остатков глюкозы. Содержится в солоде и в небольших количествах в некоторых растениях. Вырабатывается из крахмала при его обработке солодом или при кипячении крахмального клейстера в присутствии кислот. Средняя плотность — 1,54 кг/л.

Раффиноза встречается во многих растениях, в частности в корнях сахарной свеклы.

Крахмал. Состоит из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина, которые состоят из остатков глюкозы. Крахмал не имеет вкуса и запаха, гигроскопичен. Плотность — около 1,5—1,6 кг/л. Представляет собой белый, несколько хрустящий при растирании порошок.

Крахмал содержится в клубнях картофеля, зернах хлебных злаков. Частицы крахмала, полученные из различного сырья

(картофеля, кукурузы, риса и др.), имеют размеры от единиц до многих десятков микрон и отличаются по форме. Крахмал, амилоза и амилопектин не растворимы в холодной воде. В теплой воде крахмал набухает и постепенно превращается в вязкий раствор, называемый крахмальным клейстером. Температуры набухания и клейстеризации (температура клейстеризации — температура, при которой крахмальный клейстер имеет наибольшую вязкость) различны для крахмалов из различного сырья (см. табл. 6).

При обработке клейстера солодом крахмал сначала растворяется, после чего осахаривается, превращаясь в сахар мальтозу и полисахариды с различной молекулярной массой, называемые декстринами. В среде воды в присутствии кислот, являющихся катализатором, крахмал распадается с образованием глюкозы, мальтозы и декстринов. Дрожжи крахмал и декстрины не сбраживают.

Инулин. Это вещество содержится в клубнях топинамбура (земляной груши), корнях цикория и др.

По внешнему виду он представляет собой бесцветные кристаллы или белый порошок. В холодной воде инулин не растворим, но хорошо растворяется в теплой и горячей воде. Дрожжи инулин не сбраживают, ферменты солода не осахаривают. Инулин легко осахаривается ферментом инулазой, находящимся в самих клубнях топинамбура, а иногда и цикория. При температуре 55—60°C в среде воды под действием инулазы инулин претерпевает ряд превращений, в результате которых образуются сбраживаемые сахара. На Западе освоено промышленное производство спирта из топинамбура, в СССР промышленная технология получения спирта из топинамбура и цикория была успешно отработана еще в 30-е годы.

Таким образом, в зависимости от того, непосредственно или после осахаривания углеводы способны сбраживаться ферментами дрожжей, все пищевые продукты можно разбить на две основные группы: а) сахарсодержащие, углеводы которых (глюкоза, фруктоза, сахароза, мальтоза, раффиноза) сбраживаются ферментами дрожжей непосредственно; б) крахмал- и инулинсодержащие, углеводы которых (крахмал и инулин) сбраживаются ферментами дрожжей после осахаривания.

В Украине основными видами сырья для получения пищевого спирта в условиях промышленного производства являются: сахарсодержащего — меласса; крахмалсодержащего — картофель и зерно хлебных злаков. Наряду с ними, в бытовых условиях для получения спирта можно использовать: бобы чечевицы, гороха; корнеплоды моркови, сахарной и столовой свеклы; стебли незрелой кукурузы и сахарного сорго; фрукты, ягоды, дыни и арбузы, клубни топинамбура и корни цикория; продукты злаковых — мука, хлебобулочные изделия и сухари; сахар и крахмал в чистом виде; корневища пырея; некондиционные

продукты переработки сахаросодержащего сырья — фруктовые и ягодные соки, конфеты и карамель, джем, повидло, варенье, цукаты; спиртосодержащее сырье — домашнее вино и отходы виноделия.

2.2.2. Сахаросодержащее сырье

Сахарная свекла. Химический состав ее корнеплодов зависит от ряда факторов, главными из которых являются: сорт, почвенно-климатические условия ее выращивания, методы возделывания, сроки уборки и переработки.

Средний химический состав сахарной свеклы (мас.%) следующий: вода — 75; сухие вещества — 25; в том числе: сахароза — 17,5; инвертный сахар — 0,1; целлюлоза — 1,1; пектины — 2,5; органические кислоты — 0,5; азотные вещества — 1,1; минеральные вещества — 0,6; прочие вещества — 0,3. Содержание сахарозы в корнеплодах сахарной свеклы может колебаться от 10 до 25%.

Сахароза в корнеплодах свеклы находится в растворимом состоянии в клеточном соке и может быть легко извлечена при переработке. Кислотность свекловичного сока $pH = 6,0 - 6,5$. Наличие пектинов и сапонина является причиной образования обильной пены при получении сахара из свеклы путем вываривания и при сбрасывании ее сока.

Пектины относятся к полисахаридам, широко распространены в плодах, ягодах, корнеплодах и стеблях. В процессе тепловой обработки сырья и брожения из пектинов образуется метиловый спирт.

В домашних условиях переработка сахарной свеклы включает мойку и измельчение корнеплодов, отжим сока, извлечение остатков сахара из выжимок посредством кипячения в воде. Тщательно проведенная технология позволяет получить в домашних условиях из 100 кг корнеплодов сироп, содержащий 15 — 17 кг сахара.

Сахарное сорго. К нему относится большое количество культурных разновидностей, отличающихся тем, что у них сердцевина стебля пропитана соком, содержащим значительное количество сахарозы. Содержание сахара в соке стеблей колеблется в широких пределах в зависимости от сорта сорго, почвенно-климатических условий, сроков уборки.

Средний состав стеблей сахарного сорго следующий (мас.%): вода — 65,8; сахароза — 11,2; другие сахара — 2,7; клетчатка — 7,3; крахмал — 5,1; белок — 2,6; пектины — 0,6; жиры — 0,02; минеральные вещества — 1,2; выход сока — до 80 — 85%.

В домашних условиях переработка стеблей сахарного сорго включает их измельчение, смешивание с водой, вываривание сахаров посредством кипячения в воде и последующую отжимку.

Таблица 7. Основные компоненты некоторых кондитерских изделий. мас.%. [5].

Продукты	Вода	Углеводы		Прочие вещества
		моно- и дисахариды	крахмал и другие полисахариды	
Драже сахарное	1,6	96,3	1,7	0,4
Конфеты фруктово-помадные	9,0	86,8	3,8	0,4
Карамель леденцовая	3,6	83,3	12,4	0,7
Карамель с фруктово-ягодными начинками	6,8	80,9	11,2	1,1
Конфеты помадные	9,0	80,6	3,0	7,4
Мармелад фруктово-ягодный	22,0	74,8	1,2	2,0

Возможно получение сока путем отжима его из стеблей с помощью вальцов или в измельченном виде на прессе.

Недозрелые стебли кукурузы — содержат в своем соке значительное количество сахаров. Главную часть из них составляет сахароза, остальную — глюкоза и фруктоза. Сок незрелых стеблей содержит до 14 мас.% сахаров. Для получения сахаросодержащего сока кукурузные початки обрывают в фазе молочной спелости, после чего в стеблях кукурузы начинается интенсивное накопление сахаров. Приблизительно через месяц после обрывки початков стебли готовы для переработки. Технология переработки их в домашних условиях — такая же, как и в случае сахарного сорго. В прошлом веке в Украине существовало промышленное производство сахара из стеблей незрелой кукурузы.

Согласно [55] "... маис (кукуруза) составляет материал весьма важный для винокурения. Для приготовления вина из маиса выгоднее брать стебли маиса, достигшие высоты от 12 до 15 дюймов, нежели созревшие маисовые зерна. 500 фунтов свежих маисовых стеблей дают около 20 кварт вина крепостью 45°. Это вино отличается совершенно особым хорошим запахом и вкусом, так что без дальнейшего очищения его можно употреблять для приготовления лучших ликеров."

Меласса (кормовая, свеклосахарная, черная патока). Она является отходом сахарного производства. Представляет собой вязкую жидкость темно-коричневого цвета со слабым специфическим запахом. Служит одним из основных видов сырья для производства пищевого этилового спирта. Плотность мелассы — около 1,4 кг/л. Химический состав зависит от качества свеклы и технологии ее переработки. Сахароза составляет в ней около 50 — 60 мас.%. Содержание пектиновых веществ в мелассе незначительно. В мелассе содержится в виде примеси ацетон и некоторые другие неприятнопахнущие и ядовитые вещества,

Продукты	Вода	Углеводы		Прочие вещества
		моно- и дисахариды	крахмал	
Варенье из слив	24,0	73,2	0,2	2,6
Варенье из клубники	23,0	70,9	0	6,1
Варенье из груш	27,0	70,7	0,2	2,1
Джем из абрикосов	25,9	68,8	0	5,3
Джем из черной смородины	28,3	68,1	0,1	8,5
Варенье из яблок	29,8	66,2	0	4,0
Повидло яблочное	32,9	65,3	0	0,8

которые при перегонке переходят вместе с этиловым спиртом. Кислотность мелассы $pH = 8,9 - 7,2$. Натуральная меласса вследствие высокого содержания в ней сахара весьма стойка и при длительном хранении не бродит. При разбавлении мелассы и последующем ее хранении имеющиеся в ней микроорганизмы (бактерии, грибы) переходят в активную форму и, потребляя сахара, чрезвычайно быстро размножаются, образуя кислоты, альдегиды и другие вредные нежелательные вещества. В таких условиях дрожжи сбраживают сахара медленно и неполно. С целью предотвращения этого в условиях промышленного производства неразбавленную мелассу вначале подвергают тепловой обработке при температуре $85 - 95^{\circ}C$ в течение одного часа, затем охлаждают до температуры $25 - 30^{\circ}C$ и антисептируют ее добавлением соляной кислоты или хлорной извести. В бытовых условиях можно ограничиться только тепловой обработкой.

Некондиционные продукты кондитерской промышленности (карамель, драже, конфеты, мармелад). Эти продукты могут быть использованы для получения крепких алкогольных напитков, так как в значительной части состоят из сахаров (табл.7).

Например, сахароза, инвертный сахар и крахмальная патока составляют $95 - 96\%$ всех сухих веществ карамели с начинкой и около 99% сухих веществ карамели без начинки.

Входящая в состав карамелей и конфет патока, называемая в литературе крахмальной либо карамельной, вырабатывается из крахмала при кипячении его в присутствии минеральных кислот (см.: Галкинка Г.В., Сидорова Е.К. Получение и использование продуктов высокой степени сладости из крахмала. — М., 1964. — С.35). Внешне качественная патока бесцветна, прозрачна или имеет светло-желтый цвет. Содержит $78 - 82$ мас.% сухих веществ и $18 - 22$ мас.% влаги. Сухие вещества патоки состоят из: глюкозы — $18 - 22$ мас.% мальтозы — $17 - 20$; декстринов — 60 ; золы — $0,5$ мас.%.

В качестве начинок используются различные пищевые вещества, как-то фруктово-ягодное пюре, орехи, цукаты, молоко;

Продукты	Вода	Углеводы		Прочие вещества
		моно- и дисахариды	крахмал	
Виноград	80,2	15,0	0	4,8
Шелковица	82,7	12,0	0	5,3
Рябина черноплодная	80,5	10,8	0,1	8,6
Черешня	86,0	10,6	0	3,4
Вишня	85,0	10,3	0	4,7
Шиповник (свежий)	60,0	10,0	0	30,0
Слива	87,0	9,5	0,1	3,3
Персики	86,0	9,5	следы	4,5
Крыжовник	83,0	9,1	0	7,9
Груша	85,0	9,0	0,5	6,5
Яблоки	87,0	9,0	0,8	3,2
Абрикосы	86,0	9,0	0	5,0
Кизил	85,0	9,0	0	6,0
Рябина (садовая)	81,0	8,5	0,1	9,5
Малина	82,0	8,3	0	9,7
Терн	83,0	8,3	0	7,7
Смородина белая	85,0	8,0	0	7,0
Черника	86,5	8,0	0	5,5
Айва	86,5	7,6	0,3	5,6
Мирабель	87,0	7,5	следы	6,5
Смородина красная	85,0	7,3	0	7,7
Смородина черная	85,0	6,7	0,6	7,7
Алыча	89,0	6,4	0	4,6
Земляника (садовая)	84,5	6,2	0,1	9,2
Облепиха	83,0	5,0	0	12,0
Ежевика	88,0	4,4	0	7,6

масла: какао, кокосовое и сливочное. Карамели с фруктово-ягодными начинками и мармелад содержат значительную долю пектинов. В состав кондитерских изделий входят также пищевые краски, кислоты и эссенции. Как видно из таб. 7, при использовании карамелей целесообразно отдавать предпочтение леденцовым, драже — сахарному. Наиболее подходящей является карамель леденцовая "мятная", которая изготавливается только из сахара, патоки и мятной эссенции.

Фруктово-ягодные повидла, джемы, варенья. Они являются прекрасным сырьем для получения крепких спиртосодержащих жидкостей вследствие высокого содержания в них сахаров, составляющих $60 - 70\%$ их общей массы (табл. 8).

Сахар свекловичный и тростниковый. Отечественная про-

мышленность перерабатывает на спирт нетоварный тростниковый сахар-сырец и дефектный белый сахар. Эти сахара мало чем отличаются от поступающего в продажу сахара, за исключением того, что содержат несколько меньше сахарозы (94 — 98%), больше инвертного сахара (до 1,4%), золы и витаминов. Кислотность водного раствора сахара-сырца pH = 6,0 — 7,0. Плотность сахара — 1,6 кг/л. Сахар хорошо сбраживается дрожжами.

Морковь, свекла столовая. Их корнеплоды содержат в своем составе 6 — 16% сахаров, которые полностью сбраживаются ферментами дрожжей. Содержание пектинов — около 2,5%. До выведения высокосахаристых сортов сахарной свеклы морковь использовалась для промышленного получения спирта в некоторых странах Западной Европы.

Фрукты и ягоды. Из различных сладких плодов и ягод получают спирты, отличающиеся своеобразным приятным вкусом и ароматом. Они используются для приготовления ряда высококачественных крепких напитков, многие из которых являются национальным достоянием и получили мировую известность. Например, готовят из спирта, полученного из перебродившего сока: яблочный — кальвадос (Франция); вишневый — киршвассер (Германия); сливовый — сливовицу (Чехословакия); виноградный — коньяк (Франция). Сахара в указанном сырье представлены в основном сахарозой, фруктозой и глюкозой. Основные компоненты доступных в быту плодов и ягод представлены в табл. 9.

Содержание сахаров в плодах и ягодах в зависимости от сорта, условий возделывания, сроков сбора и длительности хранения может колебаться в довольно широких пределах и составлять (мас. %): абрикосов — 9 — 12; айвы — 5 — 15; алычи — 4 — 9; брусники — 5 — 8; винограда — 10 — 30; вишни — 8 — 14; груши — 8 — 12; земляники — 5 — 10; крыжовника — 7 — 13; рябины — 4 — 14; сливы — 9 — 21; терна — 3 — 6; черной смородины — 5 — 13; шелковицы — 8 — 20; яблочный — 5 — 15. Плоды и ягоды содержат пектиновые вещества (мас. %): абрикосов — 0,95; айвы — 1,5 — 4; алычи — 0,3 — 1,5; брусники — 0,2; вишни — 0,3 — 0,6; груши — 0,5; ежевики — 0,75; земляники — 0,1 — 0,5; кизила — 0,75; крыжовника — 0,9; малины — 0,7; сливы — 0,8; смородины черной — 1,52; смородины красной — 1,16, терна — 0,8; черешни — 0,7; шелковицы — 0,94, яблочный — 0,85 — 1,5. Арбузы и дыни содержат 8 — 9 мас. % сахаров и могут служить сырьем для получения спирта, особенно в районах их интенсивного выращивания.

2.2.3. Крахмал- и инулинсодержащее сырье

2.2.3.1 Крахмалсодержащее сырье

Крахмалсодержащим сырьем для получения спирта на предприятиях отечественной промышленности являются картофель и

Таблица 10. Основные компоненты зерновых злаков и зернобобовых, мас. %, [5].

Продукт	Вода	Белки	Жиры	Углеводы	
				моно- и дисахариды	крахмал
Пшеница твердая	14,0	13,0	2,5	0,8	54,5
Пшеница мягкая озимая	14,0	11,2	2,1	1,2	54,0
Пшеница мягкая яровая	14,0	12,5	2,3	0,9	53,0
Рожь	14,0	9,9	2,2	1,5	54,0
Овес	13,5	10,0	6,2	1,1	36,5
Ячмень	14,0	10,3	2,4	1,3	48,1
Просо	13,5	11,2	3,9	1,9	54,7
Гречиха	14,0	10,8	3,2	1,5	52,9
Сорго	13,5	10,6	4,1	1,6	58,0
Кукуруза зубовидная	14,0	8,3	4,0	1,6	59,8
Кукуруза крахмалистая	14,0	9,4	4,8	1,6	58,0
Кукуруза сахарная	14,0	11,2	4,5	8,0	29,9
Горох	14,0	20,5	2,0	4,6	44,0
Маш	14,0	23,5	2,0	3,8	42,4
Фасоль	14,0	21,0	2,0	3,2	43,4

зерновые злаки: кукуруза, овес, просо, пшеница, рожь и ячмень. Наряду с ними, в бытовых условиях для этой цели можно использовать выращиваемые на приусадебных участках сорго, гречиху, горох, фасоль, а также некондиционные продукты их переработки: муку, крупы, хлеб и хлебобулочные изделия, сухари. Хорошим сырьем для получения спирта являются корневища злостного сорняка — пырея.

Картофель. Является одним из лучших видов сырья для производства спирта, так как легко измельчается, образует подвижное сусло, содержит в достаточном количестве питательные

Таблица 11. Основные компоненты муки, мас. %, [5].

Продукт	Вода	Белки	Жиры	Углеводы	
				моно- и дисахариды	крахмал
Пшеничная высшего сорта	14,0	10,3	1,1	0,2	68,7
Пшеничная I сорта	14,0	10,6	1,3	0,5	67,1
Пшеничная II сорта	14,0	11,7	1,8	0,9	62,8
Пшеничная обойная	14,0	11,5	2,2	1,0	55,8
Ржаная сеяная	14,0	6,9	1,4	0,7	63,6
Ржаная обдирная	14,0	8,9	1,7	0,9	59,3
Ячменная	14,0	10,0	1,6	1,0	55,1
Кукурузная	14,0	7,2	1,5	1,3	68,9
Отруби пшеничные	14,4	15,1	3,8	0	23,5

Таблица 12. Основные компоненты некоторых хлебобулочных изделий, мас.%, [5].

Продукт	Сорт муки	Вода	Белки	Жиры	Углеводы	
					моно- и дисахариды	крахмал и декстрины
Хлеб украинский подовый	Ржаная обдирная, обойная пшеничная (соотношение 80:20)	41,8	6,6	1,2	1,4	38,8
Хлеб украинский формовой	то же, (соотношение 60:40)	42,7	6,9	1,3	1,3	37,3
Паляница украинская	пшеничная высшего сорта	35,8	7,9	0,9	0,8	49,5
То же	пшеничная I сорта	35,4	8,3	1,0	1,1	48,6
Хлеб бородинский	ржаная обойная, пшеничная II сорта	41,6	6,8	1,3	5,1	35,6
Батон простой	пшеничная I сорта	36,6	8,0	0,9	0,8	48,1
Батон нарезной	то же	34,1	7,7	3,0	2,8	47,0
Булки городские	пшеничная высшего сорта	32,7	7,7	2,4	2,9	49,2

вещества для дрожжей. Состав клубней картофеля зависит от сорта, методов возделывания, почвенно-климатических условий, применяемых удобрений, длительности и условий хранения. Средний состав клубней картофеля (мас.%): вода — 75,0; сухие вещества — 25,0; в том числе: крахмал — 18,0; сахара — 0,8; пектины — 0,7; целлюлоза — 1,0; органические кислоты — 0,6; прочие — 3,1.

Содержание крахмала в клубнях картофеля может колебаться от 10 до 30 мас.%. Сахара картофеля представлены в виде глюкозы, фруктозы и сахарозы. Кислотность клеточного сока картофеля $pH = 5,7 - 6,6$. Замерзший картофель ничего не теряет с точки зрения применения его для получения спирта, если до использования он не оттаял. Если перед заморозкой картофель длительное время находился при температуре, близкой к нулю, то до 20% его крахмала может перейти в сахар, что также не скажется отрицательно на получении спирта.

Зерновые злаки и зернобобовые. Состав зерновых злаков зависит от сортовых особенностей, почвенно-климатических факторов, применяемых удобрений. Основные компоненты перспективных для получения спирта зерновых злаков и зернобобовых представлены в табл. 10.

Влажность зерна может колебаться от 10 (сухое) до более чем 20% (сырое) зерно. Доля крахмала может составлять в зерне: овса — 25 — 65; проса — 50 — 70; ячменя — 45 — 70; ржи — 65 — 70; пшеницы — 50 — 75; кукурузы — 60 — 83 (мас.%). Из сахаров в зерне содержатся: глюкоза, фруктоза, сахароза, мальтоза и раффиноза. Количество пектинов незначи-

тельно. Белки злаков и зернобобовых, не являясь непосредственно сырьем для получения спирта, являются источником аминокислот, идущих на питание дрожжей. Минеральные вещества зерна также используются дрожжами. Получение спирта из неизмельченного зерна в бытовых условиях затруднительно, однако проросшее зерно — солод — является прекрасным сырьем для получения спирта. К тому же в бытовых условиях его легко измельчить.

Мука. Является хорошим материалом для получения спирта в бытовых условиях, так как входящие в ее состав частички крахмала частично освобождены от покрывающих их оболочек и раздроблены. Основные компоненты муки из зерен различных злаков представлены в табл. 11.

При использовании муки для производства спирта необходимо помнить о том, что мука может поглощать из окружающей среды пары и газы различных веществ, в том числе и имеющих неприятный запах (бензина, керосина, гербицидов и т.п.) и которые при перегонке зрелой бражки могут перейти в спирт. Поэтому хранить ее следует в герметичной упаковке и не допускать контакта с неприятнопахнущими веществами.

Хлеб и хлебобулочные изделия. Некондиционные хлеб, хлебобулочные изделия и сухари из них могут быть использованы в бытовых условиях для получения спирта. Основные компоненты этих продуктов представлены в табл.12.

Крахмал. В настоящее время в промышленном производстве спирта как сырье крахмал используется эпизодически. В начале нынешнего века в связи с перепроизводством и низкими ценами на крахмал из картофеля в России и Германии была отработана промышленная технология получения из него спирта. Правда, в производстве, в основном, он использовался в виде добавок к малокрахмалистому картофелю.

В бытовых условиях встречаются обстоятельства, вызванные отсутствием условий для хранения, некондиционностью или необходимостью транспортирования клубней картофеля на значительные расстояния, что экономически не оправдано. Тогда целесообразно переработать их на месте на крахмал. Получение крахмала включает мойку клубней, измельчение и выделение его отмывкой водой. В бытовых условиях измельчение производят с помощью терки. Полученная кашка состоит из частиц крахмала, клетчатки и клеточного сока. Кашку необходимо несколько раз промыть, заливая ее водой, или на сите под струей воды, удалить клетчатку, а смеси крахмала с водой дать отстояться. Частицы крахмала осадут на дно емкости. В дальнейшем, в зависимости от желаемого качества крахмала, операцию отмывки и очистки повторяют несколько раз. Собранный крахмал необходимо высушить. В промышленных условиях выход крахмала составляет, от имеющегося в клубнях, 80 — 85%, в бытовых, в зависимости от крахмалистости и при тщательно выполненных измельчении

и отмывке, — 1,5 — 2 кг с 10 кг клубней, то есть 15 — 20 мас. %.

Полученный на промышленных предприятиях и поступающий в розничную торговлю в виде продукта, крахмал имеет состав: картофельный — вода — 20, крахмал — около 80; кукурузный — вода — 13, крахмал — около 85 мас. %. Кроме того, в виде примесей в крахмале как продукте присутствуют в незначительном количестве компоненты исходного сырья — белки, жиры, зола, микроэлементы.

Корневища пырея. В растертом состоянии могут быть использованы для получения спирта после осахаривания их с помощью солода или кислот. Согласно [6], 100 кг корневищ пырея дают 18 л 100%-ного спирта.

2.2.3.2. Инулинсодержащее сырье

Отечественная промышленность не вырабатывает спирт из инулинсодержащего сырья — клубней топинамбура и корней цикория, хотя еще в 30-е годы в СССР такая технология была отработана. На Западе функционирует промышленное производство этилового спирта из топинамбура и цикория.

В бытовых условиях топинамбур и цикорий являются выгодным сырьем для получения этилового спирта вследствие достаточно высокой их урожайности, низкой требовательности к почвенно-климатическим условиям, возможности осахаривания без применения солода. Урожайность топинамбура составляет до 50 т с га; цикория — до 20 — 30 т с га. Клубни топинамбура содержат до 14,3%, а корни цикория — до 15,7% сбраживаемых углеводов.

В отличие от крахмала, инулин топинамбура и цикория начинает растворяться уже в теплой (30 — 40°C), и особенно хорошо в горячей (50 — 55°C) воде.

Инулин легко осахаривается ферментом инулазой, находящимся в самих клубнях топинамбура, а иногда — и цикория. Под действием инулазы при температурах (50 — 55°C) инулин сначала переходит в левулины, которые в дальнейшем переходят в фруктозу (левулозу), сбраживаемую ферментами дрожжей. Осахаривающее действие инулазы проявляется уже во время роста, и особенно при длительном хранении клубней. Этим свойством инулазы и присутствием ее в клубнях топинамбура пользуются при переработке его на спирт.

Глава 3 ФЕРМЕНТЫ. СОЛОД

3.1. Ферменты

Осахаривание крахмала и превращение сахаров в этиловый спирт происходит под действием ферментов, содержащихся в проросшем зерне — солоде и дрожжах.

При использовании дрожжей и солода необходимо учитывать характерные избирательные свойства их ферментов, вытекающие из их белковой природы и заключающиеся в высокой каталитической активности, проявляющейся лишь при комнатной и близких к ней температурах. По этой же причине среда и температура играют важную роль в различных химических превращениях веществ, протекающих с их участием. При этом, с одной стороны, поскольку ферменты катализируют химические реакции, скорость последних возрастает с повышением температуры; с другой — вследствие белковой природы ферментов, повышение температуры приводит к разрушению белка и, как результат этого, к уменьшению скорости реакций. Температура, при которой происходит наиболее интенсивное действие ферментов, называется оптимальной. Оптимальные температуры большинства биологических ферментов составляют 30 — 60°C. Оптимальная температура действия ферментов не является строго фиксированной величиной и зависит от кислотности среды, длительности воздействия температур, концентрации воды и примесей в ней. Так, например, в случае, когда влажность солода составляет несколько процентов, его можно прогревать до 100°C без опасности разрушения ферментов; процесс осахаривания проводят в воде при температурах 62 — 63°C, так как при более высоких температурах происходит разрушение ферментов вследствие высокой концентрации воды. Ферменты спиртовых дрожжей разрушаются при температурах 45 — 50°C. Значительное влияние на действие ферментов оказывают примеси, имеющиеся в воде. Активность ферментов возрастает в присутствии ионов натрия, калия, меди и некоторых других и падает в присутствии ионов свинца, ртути, вольфрама.

Ферменты, катализирующие расщепление крахмала, называются амилолитическими или амилазами. В технологии получения спирта их функция заключается в растворении крахмала и превращении его в сахара, которые сбраживаются ферментами дрожжей. Растворение крахмала происходит под действием

ферментов α - и β -амилазы, преимущественно первой. Осахаривание растворенного крахмала происходит под действием как названных ферментов, так и фермента декстриназа (олиго — 1,6-глюкозидаза).

Оптимальные температуры действия на крахмал α - и β -амилаз различны и зависят от используемой для приготовления солода культуры злака. В частности, если оптимальные температуры действия α -амилазы ячменя составляют 51 — 61°C, ржи — 53 — 63, то β -амилазы ячменя — 48, ржи — 51°C. При нагревании раствора, содержащего α -амилазу, до 70°C в течение 15 мин ее активность снижается незначительно, β -амилаза в этих условиях инактивируется полностью.

В технологии получения спирта из сахаросодержащего сырья важнейшую роль играют ферменты, содержащиеся в дрожжах — α -глюкозидаза (мальтаза) — фермент расщепляет мальтозу с образованием глюкозы; β -фруктофуранозидаза (сахараза, инвертаза) — фермент расщепляет сахарозу на глюкозу и фруктозу, а раффинозу — на фруктозу и мелибиозу и комплекс ферментов, называемый зимаза, который расщепляет гексозы (фруктозу и глюкозу) с образованием в качестве конечных продуктов этилового спирта и углекислого газа.

3.2. Солод

Ранее отмечалось, что крахмал ферментами дрожжей не сбраживается. Его превращение в сбраживаемые дрожжами сахаристые вещества производится при помощи ферментов солода. Эти ферменты: α -амилаза, β -амилаза и декстриназа — находятся в неактивном состоянии уже в исходном зерне, переходя в активное при его проращивании. Поэтому основная задача при проращивании зерна — это получение солода с максимальным количеством указанных ферментов. Но основную задачу необходимо решать при минимальном расходе крахмала прорастающего зерна и максимальном освобождении частиц крахмала от окружающих их оболочек и его растворении, так как не использованный на проращивание зерна крахмал сам является сырьем для получения спирта. Важную роль, с экономической точки зрения, особенно в условиях промышленного производства, играет и длительность проращивания: скорость проращивания зерна увеличивается, а длительность соответственно уменьшается с повышением температуры, но одновременно возрастает и скорость накопления в зерне патогенных микроорганизмов — бактерий и грибов.

Эти обстоятельства необходимо учитывать при получении солода. Условно процесс приготовления солода можно разделить на следующие этапы: а) очистка и сортировка зерна; б)

замачивание зерна; в) приготовление солодового молока (сушка солода).

Очистка и сортировка зерна. Для приготовления солода пригодны вызревшее хорошего наполнения зерно без запаха плесени, серых или темных пятен, механически не поврежденное. С момента уборки до использования зерна на солод должно пройти не менее 6—7 недель. Одновременно необходимо использовать зерно одного вида злаков, а в пределах вида — одного сорта. Желательно употребление зерна, близкого по размерам и форме, так как при одновременной замочке зерна, различающегося по этим параметрам, одна его часть будет недостаточно замочена, а вторая перемочена, что скажется на качестве солода. Зерно должно быть тщательно механически очищено, не содержать частиц песка или земли.

Замачивание зерна. Сухое зерно обычно содержит 10 — 15% воды и в таком состоянии не прорастает. В процессе замачивания молекулы воды проникают внутрь зерна, в результате чего происходит растворение некоторых его составляющих и переход ферментов в активное состояние. С участием этих ферментов происходит расщепление сложных органических соединений, входящих в состав зерна, и образование простых соединений, пригодных для питания зародыша. Одновременно часть из них, а также углекислый газ, выделяемый зародышем, переходят в мочильную воду. В связи с тем, что вместе с водой в зерно диффундируют растворенные в ней вещества и проращивание зародыша начинается уже на стадии замачивания зерна, к воде, используемой для замачивания, и режиму замачивания предъявляются определенные требования. А именно, вода должна быть мягкой или средней жесткости, содержать достаточно воздуха (кислорода), не содержать патогенных микроорганизмов и органических частиц. Последние во время замачивания пристаю к коже зерна и, разлагаясь, становятся источником питания для патогенных микроорганизмов. Режим замачивания подразумевает определенную температуру и длительность замачивания.

Замачивание зерна бывает [7] холодным (температура смеси зерна с водой ниже 10°C), обыкновенным (температура от 10 до 15°C), теплым (температура от 20 до 40°C) и горячим (температура до 55°C). Кратковременное пребывание зерна в воде с температурой, превышающей 62,5°C, убивает его способность к проращиванию. В случае горячего замачивания зерно находится в горячей воде 10—15 мин, после чего горячая вода заменяется на холодную. При теплом замачивании температура воды постепенно (после каждого цикла) понижается до обыкновенной.

Замачивание бывает водяным и воздушно-водяным.

В настоящее время в промышленном производстве применяется воздушно-водяное замачивание, которое заключается в попеременном пребывании зерна в воде и на воздухе. С замачиванием совмещают отмывку и дезинфекцию зерна. С учетом того,

что в результате замачивания объем зерна увеличивается на 30 — 40%, процесс замачивания осуществляется следующим образом. В замочный чан наливают воду до 1/2-2/3 его объема и засыпают в него предварительно очищенное и откалиброванное зерно. По окончании засыпки вода должна покрывать зерно слоем в 10 — 15 см и отстоять от верхнего края чана приблизительно на таком же расстоянии. В процессе засыпки и по ее окончании в течение 5 — 15 минут смесь зерна и воды перемешивают мешалкой или воздухом от компрессора. Перемешиванием достигается лучшее смачивание и мойка зерна, отделение шелухи и некондиционного зерна, которые всплывают на поверхность. Одновременно зерно очищается от пыли и частично от различных микроорганизмов. После отмывки механически удаляют всплывшие примеси и некондиционное зерно (сплав), а оставшееся под водой промывают до тех пор, пока выходящая из мочильного чана вода не будет чистой. При отмывке овса сплав не снимают. Замачивание зерна злаков, за исключением проса, проводят при температуре смеси зерна и воды 15 — 20°C. Обычно в замочном чане под водой зерно находится 3 — 4 часа, без воды — 2 — 3 часа, в зависимости от вида, сорта и состояния зерна — число циклов 3 — 6. В процессе замачивания для удаления углекислого газа и насыщения воды воздухом (кислородом) через смесь зерна с водой с интервалом в один час на протяжении 5 мин пропускается воздух, а зерно без воды орошается насыщенным воздухом водой каждый час на протяжении 10 — 15 мин. При этом вода стекает через отверстие в нижней части чана.

Специфика замачивания проса обусловлена тем, что просо является теплолюбивой культурой и поэтому его замачивают теплым способом. При его замачивании температура смеси зерна и воды, а также воды, идущей на промывку, составляет 25 — 30°C. Через 2 часа после начала первой замочки удаляют сплав и зерно промывают водой. После промывки просо продолжает находиться под водой. Общая длительность первой замочки 4 часа. Затем зерно оставляют без воды на 4 — 6 часов и снова замачивают в воде 6 часов.

Замачивание зерна совмещают с его дезинфекцией. С этой целью в первую (после удаления грязной воды) или последующие мочильные воды добавляют раствор хлорной или гашеной извести, перманганата калия или формалина.

В случае применения хлорной или гашеной извести готовят их раствор в воде с таким расчетом, чтобы на обработку 100 кг зерна пошло 30 — 40 г хлорной или 300 — 400 г гашеной извести. Раствор извести от нерастворимого осадка отделяют декантированием. Длительность антисептирования составляет 3 — 4 часа. По окончании антисептирования зерно тщательно промывают [7].

Наряду с принятыми в промышленном производстве, возможны и другие режимы замочки и антисептирования, так как многое

Таблица 13. Изменение влажности зерна ячменя в зависимости от длительности и температуры замачивания [7].

Температура воды при замачивании, °C	10	15,6	21,3
Влажность зерна			
— до замачивания, %	13,1	13,1	13,1
— через 16 часов, %	29,5	32,8	34,2
— через 40 часов, %	34,6	39,3	42,1
— через 63 часов, %	39,2	42,5	44,9
— через 87 часов, %	41,4	44,0	46,7
— через 112 часов, %	41,3	46,2	48,2

определяется видом, размерами, качеством и состоянием зерна, температурой и составом воды. Например, в [7] для смеси зерна с водой, имеющей температуру 10 — 15°C, рекомендуется следующий режим замочки: после мойки зерна в смесь его с водой добавляется известковый раствор из расчета 300 г гашеной извести на 100 кг зерна, т.е. от 1 до 5 мас.% веса мочильной воды в чане в зависимости от чистоты зерна. После двух-трехчасового действия известкового раствора зерно подвергают тщательной промывке. Хорошие результаты получают при 6-часовой обработке зерна раствором формалина из расчета 70 г 40%-ного формалина на 100 л воды в чане с последующей тщательной промывкой.

По окончании промывки вода полностью сливается из мочильного чана и зерно находится без воды на протяжении 6 часов. В дальнейшем замачивание осуществляется таким образом, чтобы зерно каждый раз после 8-часового пребывания под водой находилось на протяжении 6 часов в воздухе и т.д., до достижения необходимой влажности зерна.

Данные о связи температуры с длительностью замачивания представлены в табл. 13.

Видно, что в воде с температурой 21,3°C по сравнению с водой с температурой 10°C одинаковая степень замочки достигается почти в два раза быстрее.

При одинаковой температуре для замачивания зерна пшеницы и ржи требуется значительно меньше времени, чем для покрытых мякинной оболочкой зерен проса, ячменя или овса. При температуре 10 — 15°C ориентировочная длительность замачивания составляет: ржи и пшеницы — 25 — 35 часов, овса — 30 — 40, ячменя — 50 — 70, проса — 70 — 75 часов. Зерна различных злаков желательно замачивать и проращивать отдельно. В случае замачивания их в одном чане сначала замачивается просо, через 10 — 15 часов после этого ячмень, еще через 15 — 20 часов после этого овес, а рожь и пшеница — через 15 — 20 часов после начала замачивания овса.

Необходимо отметить, что в связи с многообразием факторов,

определяющих скорость замачивания, нами специально приведено несколько режимов замачивания и дезинфекции, с учетом которых и специфики зерна в бытовых условиях можно обработать наиболее приемлемый.

Определение степени замачивания. В промышленном производстве замачивание зерен пшеницы, ячменя, ржи, кукурузы и овса прекращают при достижении ими влажности 38 — 40%, проса — 35 — 38%. Определение степени замачивания производят взвешиванием определенного количества зерна до замачивания и его же через определенное время в процессе замачивания и проведения соответствующих расчетов. При расчетах необходимо знать влажность исходного зерна.

Согласно литературным данным, считается достаточно замоченным зерно с влажностью 40 — 45%. Многолетняя практика выработала следующие качественные критерии определения достаточной замочки зерна [4,7]:

а) при сдавливании зерна между большим и указательным пальцами острые концы его не должны давать ощущения укола, зерно должно легко раздавливаться с отделением мякинной оболочки (в случае зерна, покрытого ею);

б) при разрезании тупым ножом зерно сначала легко сплющивается, а потом уже распадается пополам. При недостаточной замочке оно сразу распадается на куски;

в) при продольном разрезе в середине зерна имеется небольшая белая точка, диаметром около одного миллиметра. Наличии этой точки является подтверждением того, что зерно не перемочено;

г) при сгибании зерна на ногте большого пальца зерно не должно ломаться. У зерен, покрытых мякинной оболочкой, она должна отставать;

д) при разрезании или раскусывании зерно оказывает слабое сопротивление;

е) разрезанное зерно, если им провести по поверхности дерева или металла, оставляет беловатую черту.

Если при сдавливании зерно выделяет молокоподобную жидкость, оно перемочено и не пригодно для получения солода. Всегда лучше зерно недомочить, чем перемочить.

Проращивание зерна. Уже на стадии замачивания с ростом влажности зерна начинается прорастание зародыша. При этом в зерне начинают происходить сложные морфологические, цитологические и биохимические изменения. На первых порах это растворение простейших минеральных и органических соединений и переход части из них в мочильную воду, а из воды в зерно растворенных в ней и изменение размеров зерна в связи с его набуханием, в дальнейшем, с активизацией ферментов, преимущественно уже на стадии проращивания зерна, происходит растворение покрывающих крахмал оболочек, растворение крахмала и превращение сложных молекул крахмала и белков в простейшие. Частицы крахмала уменьшаются в размерах, меня-

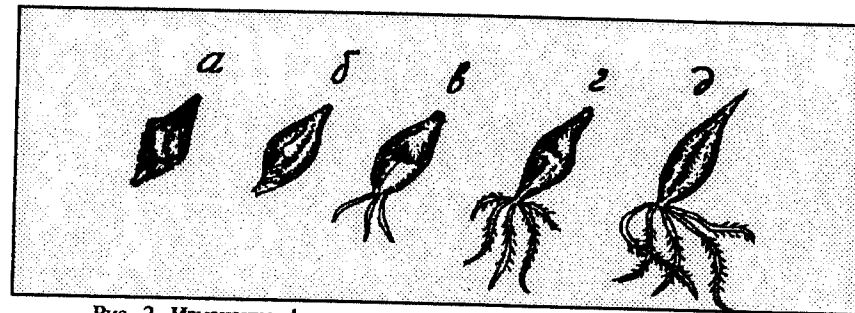


Рис. 2. Изменение формы зерна ячменя в процессе соложения [4].
а — исходное зерно.

ется их форма, в них появляются углубления. В результате этого зерно делается мягким, а внутреннее содержимое его легко растирается между пальцами.

В процессе проращивания крахмал частично преобразуется в декстрины, мальтозу и простейший сахар — глюкозу, а белки в пептиды и аминокислоты. Часть глюкозы и аминокислот употребляется зародышем, а вторая — накапливается в зерне. В проросшем зерне содержание глюкозы и аминокислот существенно больше, чем в исходном. У зерна появляются корешки и зародышевый листок. Зерна злаков начинают прорастать при разных минимальных температурах [8]: ржи — 1—2°C; ячменя и пшеницы — 3-4,5°C; овса — 4-5°C; кукурузы и сорго — 8—10°C. При этом оптимальной температурой для прорастания, то есть такой, при которой прорастание идет наиболее быстро, является, согласно [8], для: ржи, овса, пшеницы — 25°C, ячменя — 20; кукурузы и сорго — 32-35°C. В интервале температур от 15 до 20°C корешки наружу появляются через: у ржи — одни сутки; пшеницы и ячменя — полтора-двое; овса — двое-трое; кукурузы и сорго — трое суток. У ржи, пшеницы, ячменя и овса почти одновременно появляются 3—4 корешка, у кукурузы и проса сначала появляется один корешок, который длительное время остается единственным, пока не достигнет длины нескольких сантиметров и не образует несколько побочных корешков. Одновременно с корешками начинается рост зародышевого листка, который прорастает наружу зерен ржи и пшеницы, не покрытых мякинной оболочкой, почти одновременно с корешками, а у покрытых — овса и ячменя — развивается под оболочкой и прорывается наружу на верхнем конце зерна на 8 — 10-е сутки проращивания. Изменение формы зерна ячменя, корешков и зародышевого листка в процессе проращивания представлено на рис. 2. Длина и внешний вид корешков и зародышевого листка является одной из главных характеристик качества солода.

В процессе роста корешки и листок поглощают кислород и выделяют в результате расщепления глюкозы углекислый газ и

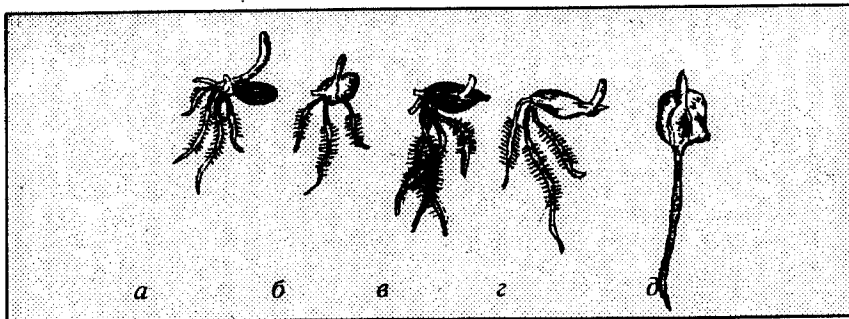


Рис. 3. Внешний вид нормально проросших зерен [8]:
 а — ржи, б — пшеницы, в — ячменя, г — овса, д — кукурузы.

воду. Одновременно выделяется тепло и температура прорастающего зерна повышается. В свою очередь, повышение температуры приводит, с одной стороны, к усилению дыхания зерна, а с другой — к увеличению скорости размножения патогенных бактерий и грибов. Наряду с этими явлениями, вследствие недостатка кислорода и избытка углекислого газа, в прорастающем зерне образуются продукты неполного окисления, а также продукты их взаимодействия — эфиры, кислоты, альдегиды и некоторые другие. Поэтому при проращивании зерна крайне важным является обеспечение вентиляции и поддержание необходимой температуры.

Режим проращивания зерна. В промышленных условиях проращивание зерна производится в солодовнях — токовых или ящичных. В токовых солодовнях зерно проращивают в кучах на тщательно продезинфицированном и промытом цементном полу. Исходная высота куч — 60 см, конечная — около 20 см. При этом в исходной куче температура повышается и по достижении значения 23 — 24°C из зерна формируют кучу высотой около 40 см с соответствующим увеличением площади. В дальнейшем температуру снижают путем перелопачивания зерна и постепенного уменьшения высоты кучи. В зимнее время конечная температура проращивания — 13 — 14°C, в летнее — допускается 16 — 17°C. Перед каждым перелопачиванием зерно увлажняют из расчета 20 — 50 л воды на одну тонну зерна. В начале проращивания перелопачивание производят через каждые 8 — 12 часов, на третьи-четвертые сутки — 6 — 8, далее — через 10 — 12 часов, в последние сутки — не производят. Длительность проращивания зерен злаков в зимнее время составляет для ячменя, овса и пшеницы — 10 — 12 суток; ржи — 7 — 8 суток, а в летнее время — около 7 — 8 суток для каждого из них. Проращивание ржи и пшеницы имеет определенную специфику, обусловленную тем, что на поверхности их зерен быстро размножаются плесневые грибы и зародышевый листок легко ломается. Целесообразно рожь и пшеницу проращивать вместе с

ячменем или овсом, смешивая их в равных количествах с учетом более быстрого прорастания ржи. Ранее отмечалось, что замачивание проса производят при более высокой температуре, чем зерен остальных злаков. Проращивание проса производят также при более высокой температуре: начальная — 25 — 26°C с постепенным повышением за счет самосогревания до 30 — 35°C и с последующим снижением за счет уменьшения высоты кучи и перелопачивания до 23 — 26°C. Начальная высота кучи — до одного метра, конечная — около 15 — 20 см. Длительность проращивания проса — 5 — 6 суток.

В ящичных солодовнях зерно проращивают в ящиках, через которые 2 — 3 раза в сутки продувают воздух влажностью не менее 95% и температурой на 2 — 4 градуса ниже температуры зерна. Не реже раза в сутки зерно механически перелопачивают и увлажняют. Остальные условия и длительность проращивания остаются такими же, как и в случае токовой солодовни.

Считается [7], что предельно высокими температурами при солодоращении являются для: ржаного и пшеничного зерна — 16 — 20°C; овсяного и ячменного — 18 — 22; просяного — 20 — 24; кукурузного и сорго — 22 — 28°C.

Общим правилом технологов дореволюционных отечественных спиртовых заводов было требование о проращивании зерна при возможно низких температурах. Тем не менее с целью экономии времени обычно проращивание проводили при 15 — 17°C.

Проращивание зерна проводят в помещениях с недостаточной освещенностью, что достигается оснащением их небольшими окнами с матовым или покрытым мелом стеклом. Возможно проращивание и без света. Прямой солнечный свет отрицательно влияет на качество солода.

Качество солода. Оценивается в лабораторных условиях по амилолитической и декстринолитической способности и органолептически — по консистенции зерна, его запаху и вкусу, длине корешков и зародышевого листка, их внешнему виду. Определение первых двух характеристик требует применения некоторых реактивов; аппаратуры и определенной квалификации. Органолептическими признаками качественного солода являются следующие показатели [4, 6, 7]. При растирании зерен их внутреннее мучнистое содержимое легко растирается между пальцами, а разрез зерна при проведении им по твердой поверхности оставляет белую черту. У недостаточно проросшего зерна при растирании чувствуются крупинки. Солод должен иметь приятный запах овощей или фруктов. Ячменный — огурцов, просяной — яблок. Вкус — сладковатый. Все зерна должны быть одинаково проросшими, при этом длина зародышевого листка под мяквинной оболочкой для ячменя и овса на десятые сутки проращивания должна быть не более длины зерна. Корешков должно быть 3 — 5 штук длиной 1,5 — 2 см. По внешнему виду они должны быть

сочными, иметь завитки. У кукурузного солода кончики ростков должны иметь желтоватый оттенок.

До конца прошлого века в производстве спирта повсеместно использовался так называемый короткий солод, у которого, например в случае ячменя, листовому зародышу (под оболочкой) давали прорасти до трех четвертей длины зерна, а корешкам (вне оболочки зерна) — до полуторной длины зерна. С конца прошлого и начала нынешнего веков в промышленном производстве спирта стал применяться так называемый длинный солод, у которого листовый зародыш прорастал до двойной или тройной длины зерна, а корешки имели длину до 2 — 3 см. Солод с корешками и листовым зародышем такой длины получали проращиванием зерна в кучах высотой 5 — 7 см при пониженных плюсовых температурах в течение 18 — 20 дней. Внешний вид нормально проросших зерен представлен на рис. 3.

Качественный солод различных злаков содержит различные количества осаживающих ферментов и их соотношение. По данным Глезера и Моравского осаживающая способность солода из различных злаков составляет: пшеничного — 108, ячменного — 100, ржаного — 93, просяного — 65, соргового — 45, овсяного — 30, кукурузного — 20 — 30 единиц. При этом осаживающая способность ячменного солода принята за 100 единиц. В зависимости от преобладания тех или иных осаживающих ферментов злаки условно разделяют на четыре группы: ячменя, проса, овса и кукурузы.

Группа ячменя, в которую входят также пшеница и рожь, дает солод с высокой α - и β -амилолитической активностью и относительно низкой декстринолитической активностью.

Группа проса, в которую также входят его разновидности — чумиза, гаолян и некоторые другие, дают солод с очень сильной (в 2-3 раза более высокой, чем у солода из остальных злаков) декстринолитической, средней α -амилолитической и слабой β -амилолитической активностью. Овес обладает средней амилолитической и декстринолитической способностью. Кукуруза дает солод с сильной декстринолитической и слабой α -амилолитической активностью, β -амилолитической активностью солод кукурузы не обладает.

Первоначально для выращивания солода использовалась только рожь. В дальнейшем, особенно при осаживании суслу из картофеля, стали готовить солод из ячменя. В современном промышленном производстве с целью более полного осаживания крахмала применяют смесь солода из нескольких групп злаков, например пшеницы (сильная амилолитическая и слабая декстринолитическая способность) и проса (слабая амилолитическая и сильная декстринолитическая способность) или ячменя, проса и овса. Применение солода для осаживания сырья из того же вида зерна, из которого выращен солод, не рекомендуется.

Прорастание зерна сопровождается интенсивным развитием

микроорганизмов, в том числе и вредных для производства спирта. С целью подавления их активности в промышленных условиях готовый солод обрабатывают растворами хлорной извести или формалина, приготовленными из расчета: 120 — 130 г хлорной извести или 250 мл 40%-ного формалина на 100 л воды. При дезинфекции солод помещают в емкости и заливают соответствующим антисептиком. По истечении 20 — 25 мин антисептик сливают и солод направляют на измельчение. Возможна и другая технология антисептирования. Согласно [2], "Солод перед применением необходимо хорошо вымыть. Наилучшие результаты дает двухкратная, в течение 10 — 15 мин каждый раз, промывка зеленого солода водой, в которой растворена хлорная известь в количестве 350 — 450 мг активного хлора на 1 л воды. При этом для проведения обеззараживания 100 кг солода необходимо расходовать 400 л раствора хлорной извести, которые разделяются на две порции для двух последовательных промывок. Количество хлорной извести, идущее на приготовление ее раствора, определяют по табл. 5. Еще большее обеззараживающее действие проявляется при обработке зеленого солода указанным выше раствором, к которому добавлен аммиак в количестве 50 мг (в расчете на 100%-ный) на 1 л воды. При такой обработке число микробов на солоде снижается до 1,5% первоначального их количества". После антисептирования антисептик сливают и солод направляют на измельчение.

Приготовление солодового молока (сушка солода). Как отмечалось ранее, функции солода заключаются в осаживании крахмала сырья и оставшегося в самом проросшем зерне. Осаживание происходит в среде воды. С целью максимально быстрого и полного осаживания ферменты солода должны выйти за предел оболочки проросшего зерна и равномерно распределиться в крахмалсодержащем растворе. Это достигается тщательным измельчением проросшего зерна.

Солод может быть использован сразу после получения или по истечении определенного времени. В случае непосредственного использования в промышленных условиях проросшее зерно измельчают с помощью валцов. Валцы должны иметь различные диаметры валов или различные скорости их вращения, чтобы зерно не только раздавливалось, но и растиралось и разрывалось. Измельченное зерно заливают водой в соотношении 1 кг солода на 2 — 4 л воды. В полученное таким образом солодовое молоко добавляют 40%-ный раствор формалина из расчета 2 — 2,5 мл раствора формалина на 1 л солодового молока, выдерживают 20 — 30 мин и используют для осаживания крахмала. В бытовых условиях проросшее зерно можно измельчить на мясорубке.

Для получения сухого солода и его последующего хранения проросшее зерно должно быть тщательно высушено. Специфика получения сухого солода обусловлена тем, что проросшее зерно

содержит 40 — 45% воды, ферменты и крахмал. При быстром и значительном повышении температуры из-за того, что зерно значительно насыщено водой, ферменты могут разрушиться, а крахмал клейстеризоваться. При очень медленном повышении температуры в солоде будет происходить интенсивное развитие и накопление патогенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Обычно в начале высушивания влагу удаляют из проросшего зерна, продувая через него или над ним воздух при незначительном нагреве (до 30°C). С уменьшением влажности зерна температуру повышают. Тем не менее, даже при тщательно проведенном процессе высушивания, происходит значительное разрушение ферментов, что приводит к тому, что действие равных весовых количеств сухого и свежeverащенного солода эквивалентно. Учитывая, что 100 весовых частей сухого зерна дают 140 — 150 частей зеленого или около 80 частей высушенного солода, это означает, что при высушивании активность солода понижается почти в 1,5 — 2 раза. Высушенный солод тщательно измельчается на мельнице и добавляется к осахариваемой массе в виде муки или после смешивания с водой. Смесь должна быть достаточно жидкой и не содержать комков. В настоящее время сухой солод в промышленном производстве спирта не используется.

Расход солода. В условиях современного промышленного производства спирта, где известны содержание крахмала в осахариваемом сырье и солоде, солод готовится из зерна нескольких злаков, подбираются и выдерживаются режимы прорастания зерна, разваривания сырья и осахаривания, к тому же немаловажную роль играют вопросы экономии солода и зерна для его приготовления, количество солода, необходимое для осахаривания того или иного сырья рассчитывают по определенным формулам. Эти формулы приведены в [9].

В частности, согласно этим формулам, 33 кг картофеля с крахмалистостью 20 мас. % (6,6 кг крахмала картофеля) или 10 кг овса с крахмалистостью 45 мас. % (4,5 кг крахмала овса), или 12 кг других зерновых культур с крахмалистостью 50 мас. % (6 кг крахмала) можно осахарить зеленым солодом, выращенным из 1 кг зерна. (Еще раз напомним, что 1 кг зерна дает около 1,4 кг зеленого солода).

Из приведенных данных видно, что для осахаривания одного и того же количества различного крахмалсодержащего сырья необходимо различное количество солода. Это обусловлено различным содержанием крахмала в осахариваемом сырье. Различие же в количестве солода, идущего на осахаривание одного и того же количества крахмала, содержащегося в различном сырье, обусловлено недостаточным и различным содержанием в нем питательных веществ для дрожжей. (Картофель, в сравнении с зерновыми культурами, содержит питательных веществ больше.) Поэтому недостающее количество их вносится в сусло с солодом.

В бытовых условиях, вследствие отсутствия необходимой

информации о составе сырья и несоблюдения технологических режимов, этими формулами пользоваться затруднительно. Для определения необходимого количества солода удобнее пользоваться данными, приведенными в литературе второй половины XIX века. Тем более, что в то время разваривание крахмалсодержащего сырья производилось при нормальном давлении и температурах, не превышающих 100°C, то есть в условиях, реализуемых обычно в быту, и использовался короткий солод, а с конца прошлого века разваривание сырья проводилось уже при повышенных температурах и давлениях, обеспечивающих максимальное разрушение окружающих крахмал оболочек и его растворение, с применением более эффективного длинного солода. Согласно данным [4, 6, 8], для практически полного осахаривания сырья, разваренного при нормальном давлении и температурах, не превышающих 100°C, на 6 — 7 кг зерна (муки) или 25 кг картофеля достаточно 1 кг свежеприготовленного ячменного короткого солода. В практическом производстве спирта тех лет обычно одну весовую часть ячменного солода расходовали на 5 — 6 весовых частей зерна (муки) или 15 — 20 весовых частей картофеля.

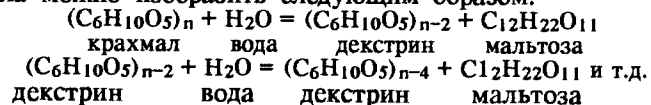
Для осахаривания сырья, разваренного при повышенных температурах и давлениях, считалось достаточным 1 кг высококачественного ячменного длинного солода на 50 кг картофеля.

4.1. Сусло из крахмалсодержащего сырья

4.1.1. Современная технология приготовления сусла

Крахмалсодержащим сырьем в условиях промышленного производства спирта является картофель, пшеница, рожь, овес, просо, ячмень, кукуруза, рис, сорго, горох. Технология получения сусла из этих материалов, имея определенные отличия, связанные со спецификой каждого конкретного вида сырья, в общем идентична и в случае переработки зерна включает: а) очистку; б) измельчение; в) приготовление замеса (теста); г) разваривание; д) перемещение разваренной массы в осахариватель; е) охлаждение разваренной массы до определенной температуры; ж) смешивание разваренной массы с солодовым молоком и осахаривание крахмала; з) перемещение осахаренной массы в бродильные емкости.

В общих чертах процесс реализуется следующим образом. Тщательно очищенное от загрязнений зерно измельчается до состояния крупки или муки, смешивается с водой и в виде теста поступает в запарник. Картофель измельчается до состояния кашки, однако до поступления его в запарник с водой не смешивается. В запарнике масса подвергается воздействию перегретого пара с температурой, достигающей 150°C, и давлением в несколько атмосфер. Необходимость разваривания при таких температурах обусловлена тем, что частицы крахмала в картофеле и зернах злаков окружены непроницаемой для осахаривающих ферментов оболочкой и к тому же крахмал в нерастворенном состоянии осахаривается крайне медленно. Под действием высокой температуры и влаги происходит разрушение оболочек, покрывающих частицы крахмала, его клейстеризация и растворение. В осахаривателе гомогенизированная масса охлаждается до такой температуры, чтобы после ее смешивания с солодовым молоком, имеющим комнатную температуру, температура смеси составляла от 57 до 62°C. Осахаривание производится в течение 15—30 мин. Во время осахаривания масса непрерывно перемешивается мешалкой со скоростью вращения около 150—250 об/мин, а необходимая температура поддерживается с помощью пара. Схематически процесс осахаривания растворенного крахмала можно изобразить следующим образом:



Описываемое приведенными уравнениями превращение крахмала в сахар мальтозу происходит под действием ферментов солода. При этом, если α -амилаза расщепляет крахмал с образованием главным образом декстринов и небольшого количества мальтозы, то под действием β -амилазы образуются главным образом мальтоза и небольшое количество декстринов. При одновременном действии α - и β -амилаз около 80 мас.% крахмала превращается в мальтозу и около 20 мас.% — в декстрины. Если образовавшуюся мальтозу удалить, например, сбраживанием ее дрожжами, то около 95 мас.% крахмала превратится в мальтозу. Оставшиеся декстрины превращаются в мальтозу декстриназой в процессе брожения.

Таким образом, в результате процесса осахаривания растворенный крахмал превращается в сахар мальтозу и продукты промежуточного распада — декстрины, часть из которых, не превратившаяся в мальтозу в осахаривателе, осахаривается ферментами солода уже в процессе брожения. Поэтому крайне важным является сохранение активных ферментов солода после проведения осахаривания. Приведенные выше температуры осахаривания несколько превышают оптимальные для ферментов солода, однако присутствие защитных веществ — сахаров, декстринов и некоторых других и непродолжительность процесса не приводят к существенной инактивации ферментов солода. По окончании осахаривания сусло перемещается в бродильную емкость. По пути перемещения сусла происходит его охлаждение до начальной температуры брожения.

В состав подготовленного к брожению сусла входят растворимые и не растворимые в воде вещества. Растворимые вещества можно разделить на сбраживаемые (сахара) и несбраживаемые (азотистые и минеральные вещества, кислоты). Несмотря на то, что спиртовые дрожжи прекращают сбраживание сахаров при доли спирта 12—13 об.%, в условиях современного промышленного производства спирта сусло готовят с таким расчетом, чтобы крепость получившейся зрелой бражки не превышала 10 об.%. С учетом вышесказанного, обычно сусло содержит 18—22 мас.% сухих веществ, в том числе 12—18 мас.% сбраживаемых, что дает долю спирта в зрелой бражке около 7—8 мас.% или 8—9,5 об.%.

Соотношение сырья и воды. При приготовлении замеса на 1 кг муки расходуют 3 л воды. В процессе нагрева и разваривания на каждую порцию теста, состоящую из 1 кг муки и 3 л воды, поступает еще около 1 л воды. Таким образом, на осахаривание поступает масса, в которой весовое отношение муки к воде составляет 1:4. При внесении солодового молока это соотношение меняется незначительно.

Картофель состоит приблизительно на 25% из сухих веществ (в том числе около 20% — сбраживаемых) и на 75% — из воды. В процессе приготовления сусла на каждый килограмм картофеля расходуются около 0,15 л воды при его нагреве и

разваривании и, кроме того, около 0,2 л дополнительно для создания необходимых вязкости и концентрации сахаров. Таким образом, в сусле из картофеля весовое отношение картофеля к воде составляет приблизительно 1:0,35.

Расход солода. Одна весовая часть зеленого солода расходуется на 8—8,5 весовых частей зерна или 28—30 весовых частей картофеля. Общие требования к солоду: 1) солод должен быть выращен из зерен нескольких видов; 2) в составе зерна, идущего на выращивание солода, не должно быть того вида, на осахаривание которого предназначен солод. Например, для осахаривания пшеницы используют солод, состоящий на 75% из ржи и на 25% из проса. Картофель осахаривают ячменным солодом.

Кислотность. Для проведения всех технологических процессов производства спирта, за исключением процесса размножения дрожжей, наиболее благоприятна среда, имеющая слабокислую реакцию, $\text{pH} = 4,5-5,5$; в том числе оптимальные значения pH при осахаривании должны составлять 4,8—5,0. Кислотность сусла из картофеля и зерна составляет $\text{pH} = 4,8-5,5$. Эта кислотность удовлетворительна для брожения, но несколько занижена для осахаривания. Например, согласно [13], при осахаривании ячменным солодом кукурузного сусла, имеющего $\text{pH} = 5,4$ при $62,8^\circ\text{C}$, за 1 мин осахаривается больше крахмала, чем при той же температуре за один час при $\text{pH} = 5,9$. Тем не менее сусло из картофеля и зерна дополнительно не подкисляют.

4.1.2. Старые технологии приготовления сусла

Общие рекомендации. Особенность старых технологий разваривания крахмалсодержащего сырья заключается в том, что разваривание производилось при температурах, не превышающих 100°C , и поэтому эти технологии могут быть легко реализованы в бытовых условиях. Прежде чем перейти к их описанию, отметим следующее.

Даже в условиях современного промышленного производства спирта, где за счет научно-обоснованной и отработанной технологии получают спирт с минимальным содержанием примесей, состав и качество сырья, идущего на приготовление сусла, играют значительную роль. Тем более, это относится к старому винокуренному производству с недостаточно отработанной технологией.

Сусло готовили из ржаной, ячменной, пшеничной, овсяной и кукурузной муки или их смеси. В западных губерниях часто использовали муку из бобовых, но обязательно в смеси с мукой из зерна. Иногда к суслу прибавляли различные ароматические растения или их части.

Рожь была первым и наиболее употребляемым сырьем в винокуренном производстве России. Со временем, наряду с нею, хлебное вино начали вырабатывать из муки ячменя, овса, кукурузы и, особенно в Украине, пшеницы. Согласно [55]:

“Между хлебным вином, получаемым из зерновых хлебных пород, особенно отличается приятным вкусом чистое пшеничное вино. Из всех зерновых рожь более всех употребляется на винокурнях, так как она значительно дешевле пшеницы и не много дороже ячменя. Вино, получаемое из ржи, называется ржаным; оно не имеет того приятного вкуса, как пшеничное вино. Ячменное вино также имеет приятный вкус. Овес употребляется на винокурнях весьма редко. Майсовое (кукурузное) вино отличается чистотой”.

Хлебное вино высоких вкусовых качеств получали также при использовании муки из зерна нескольких видов: “Различные роды мучнистых зерен вместе взятые для винокурения гораздо выгоднее, чем один и тот же род... и оспаривать сие не возможно, ибо это опытами изведено. Я употреблял для винокурения смешанный хлеб и прибыль всегда был благоприятнее обыкновенного. Смесь сия состояла по весу: из 4 частей ржаной, 2 частей ячменной и 1 части овсяной муки. От примеси овсяной муки вино не только получает приятный вкус, но сверх сего более пенится, что полагается в вине не малым достоинством” [56].

Согласно [1] “Рецептура состава затора, соотношение зерна, воды, солода, дрожжей и других добавочных ароматических компонентов, начиная от разных лесных трав (зверобоя, полыни, аниса, тмина), молодых почек различных русских деревьев (березы, ивы, ветлы, вербы), листьев ягодных растений (вишни и черной смородины) и кончая заморскими пряностями (бадяна, имбиря, калгана, гвоздики, мускатного цвета и пр.), всегда была предметом поисков и непрерывного совершенствования со стороны русских винокуров и получила особенное расширение ассортимента в XVII — первой половине XIX века.

Однако самым характерным русским рецептурным приемом при составе затора следует считать добавки к основному ржаному зерну небольших, но акцептирующих количеств других зерновых компонентов: ячменной, гречневой муки, гречишного продела, овсяных хлопьев, пшеничных отрубей, дробленного пшена, то есть тех или иных остатков зернового хозяйства, которые обычно скапливались на мельницах и крупорухах, в крупных помещичьих разноотраслевых хозяйствах как остатки от обработки разного зерна на муку и крупу. Такие добавки делались не специально и не систематически, но было все же подмечено, что они, составляя не более 2-3% от общего веса зерновой части затора, способны придавать водке какой-то неуловимый, но органолептически весьма ощутимый вкус, придавать каждому выпуску водки свое индивидуальное лицо, нисколько не меняя в то же время ее общего традиционного облика”.

Приготовление сусла из муки. Процесс приготовления сусла из муки без применения перегретого пара состоит из следующих стадий: 1) смешивание (затираание) муки, солода и воды; 2) клейстеризация крахмала; 3) растворение оклейстеризованного крахмала; 4) осахаривание растворенного крахмала; 5) охлаждение сусла и его перемещение в бродительную емкость.

Применялось несколько технологических схем разваривания сырья и осахаривания крахмала, общей чертой которых являлось то, что используется не целое зерно, а мука, причем максимально тонкого помола. Размер частиц муки играет крайне важную роль из-за того, что оболочки, покрывающие зерна крахмала, разрушаются только при температурах около 140—150°C. При размалывании зерна происходит их механическое разрушение, благодаря чему открывается доступ ферментов солода к частицам крахмала.

Прежде чем перейти к изложению применявшихся ранее технологий получения суслу без использования перегретого пара, целесообразно рассмотреть общие вопросы, касающиеся технологии затирания, количества используемого солода, отношения сырья к воде, длительности и температуры осахаривания, охлаждения осахаренной массы.

Затирание. Целью операции затирания, то есть смешивания муки и солода с водой, является получение затора (теста). Тесто должно быть подвижным, однородным, не содержать комьев. Если комья образовались, их необходимо выловить в начале затирания и разрушить. Разрушение комьев без их отделения от основной массы теста сложно и длительно во времени. Переработка затора с неразрушенными комьями влечет неоправданную потерю сырья, а также повышает вероятность загрязнения суслу патогенными микроорганизмами, так как в комьях они сохраняются и после тепловой обработки. Кроме того, комья, содержащиеся в перегоняемой зрелой бражке, легко подгорают, что отрицательно сказывается на органолептических показателях получаемого спирта и усложняет очистку перегонного куба.

Способ затирания не имеет значения, но обычно муку постепенно всыпают в воду при постоянном перемешивании, которое производят веслами, приводимыми в движение либо мускульной силой, либо двигателем.

В зависимости от температуры муки температура используемой для затирания воды может быть различной, но ни в коем случае не должна превышать 50°C. При более высоких температурах происходит значительная клейстеризация крахмала муки уже во время затирания, что резко уменьшает подвижность массы и способствует образованию комьев муки и крахмального клейстера.

Соотношение сырья и воды. На старых русских винокурных заводах, еще не использовавших механизмы для перемешивания муки с водой и пар для нагрева теста, затирание, нагрев теста до температуры осахаривания и охлаждение осахаренной массы до температуры брожения осуществлялось с использованием речной воды с различной температурой при суммарном весовом отношении муки к воде до 1 : 8 [12].

Позднее на практике наиболее выгодным отношением смеси сухого солода и муки к воде считалось 1 : 4,5 или 1 : 4, а смеси картофеля и сухого солода к воде — 1 : 0,3. Эти соотношения были подобраны не только на основе технических

Таблица 14. Доля растворившегося крахмала при различных температурах, мас. %, [6].

Материал для получения крахмала	Температура растворения, °C			
	50	55	60	65
Картофель	0,13	5,03	52,68	90,34
Ячмень	12,13	53,3	92,81	96,24
Зеленый солод	29,7	58,56	92,13	96,26
Пшеница	—	62,23	91,08	94,58
Кукуруза	2,7	—	18,50	54,60
Рожь	25,20	—	—	94,50
Овес	9,40	48,50	92,50	93,40

соображений, основанных на том, что: 1) количество воды в сусле определяет его вязкость, которая должна быть приемлемой для перемешивания и получения однородной массы; 2) степень клейстеризации крахмала и консистенция клейстера должны быть благоприятны для действия осахаривающих ферментов, но и экономических соображений, так как на старых русских заводах величина налога определялась емкостью их бродительных чанов. К тому же заводы перешли на механические мешалки, облегчившие получение качественного суслу при повышенных концентрациях сырья. С повышением концентрации сахаров в сусле увеличивается количество спирта с единицы объема чана, но одновременно и увеличивается доля непребродивших сахаров. В бытовых условиях соотношение сырья и воды может быть и другим. Приведенные нами ниже отношения сырья к воде также несколько отличаются от указанных выше, что связано с тем, что недостающая часть воды может вводиться в смесь в процессе получения суслу в виде пара, идущего на нагрев, и льда, идущего на охлаждение осахаренной массы.

Количество используемого солода. На заводах, не применявших перегретый пар для разваривания сырья, осахаривание муки из зерен любого вида производилось молотым (в виде муки) ячменным или ржаным солодом, или их смесью. Картофель осахаривали ячменным солодом. Как известно, равные весовые количества сухого и зеленого солода эквивалентны. Ранее указывалось, что решающим техническим показателем при выборе необходимого количества солода для осахаривания в условиях промышленного производства спирта является крахмалистость сырья и наличие в нем питательных веществ для дрожжей. В бытовых условиях содержание крахмала и питательных веществ для дрожжей в сырье, как правило, неизвестно. Приготовленный солод может быть недостаточно качественным, а крахмал недостаточно оклейстеризованным. Эти недостатки можно уменьшить путем употребления избыточного количества солода. Это оправдано и тем, что крахмал и сахара солода сами являются

сырьем для получения спирта. К тому же, по мнению винокуров прошлого века, избыточное количество солода существенно улучшает качество спирта. Поэтому, несмотря на то, что при промышленном получении спирта без применения перегретого пара считалось достаточным весовое отношение солода к картофелю 1 : 15 или 1 : 20 и солода к муке 1 : 6, на практике зачастую количество солода увеличивали до 2-3 раз.

Температура и длительность осахаривания. При нагревании муки или крахмала с водой частицы крахмала сначала набухают, потом клейстеризуются и уже после этого под действием ферментов солода оклейстеризованный крахмал переходит в растворимое состояние и осахаривается. Под действием ферментов солода растворение и осахаривание крахмала начинается уже при комнатных температурах и происходит с различной скоростью для крахмала, полученного из различного сырья. Подтверждением этому служат данные табл. 14, в которой приведена зависимость от температуры количества растворившегося крахмала из различных материалов под действием солода в течение 4-х часов.

Как видно из приведенной таблицы, наиболее быстро растворяется крахмал ржи, пшеницы и солода, а наиболее медленно — кукурузы и картофеля. Промежуточную скорость растворения имеют крахмал овса и ячменя. Эти особенности учитываются в технологии и поэтому в зависимости от перерабатываемого сырья операции приготовления суслу отличаются температурным и временным режимами. Муку из овса и ячменя первоначально перерабатывали по технологии переработки муки из ржи, позже — кукурузы. Технология переработки муки из кукурузы более сложна и трудоемка, но ее применение для переработки муки из любого другого крахмалсодержащего сырья снижает требования к его качеству и повышает выход спирта.

Оптимальными для осахаривания считаются температуры 60—62°C и длительности 1-1,5 часов. Допустимы отклонения от указанных температур на несколько градусов в ту или иную сторону, но предпочтительнее начинать осахаривание при 60—62°C или немного более низких температурах с последующим повышением ее к концу осахаривания до 64—65°C за счет подвода пара. На практике в процессе осахаривания температуру поддерживают постоянной или медленно меняют за счет подвода пара и тщательной теплоизоляции емкостей для осахаривания.

Охлаждение осахаренной массы. Время охлаждения осахаренной массы играет важную роль, так как с его увеличением возрастает загрязненность суслу патогенными микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности. На старых русских заводах охлаждение осуществляли, сливая осахаренную массу через змеевик, находящийся в емкости с водой или помещенный в трубу, через которую прокачивали холодную воду (охладитель типа "труба в трубе"), либо добавляя к массе измельченный лед. В случае применения льда для охлаждения затора с начальной

температурой 60°C до температуры 25°C достаточно на каждый литр затора около 0,3 кг льда с температурой 0°C. В зависимости от степени его измельчения длительность охлаждения может составлять всего несколько минут.

4.1.2.1. Сусло из муки

Первый вариант. Согласно [6], мука постепенно, при постоянном перемешивании, засыпается в воду, предварительно подогретую до температуры, не превышающей 50°C. Употреблять более горячую воду не рекомендуется, так как в этом случае легко могут образовываться комки и к тому же часть крахмала превращается в клейстер прежде, чем вся масса муки напитается водой. Обычно берут от 360 до 400 л воды на 100 кг муки. Когда замешивание муки закончено, мешалку оставляют работать еще несколько минут, после чего производят нагрев смеси паром до температуры 90—95°C при энергичном перемешивании. Следует избегать слишком быстрого нагревания, так как и в этом случае легко образуются комки. Разогретую массу выдерживают при температуре 90—95°C в течение 1—1,5 часа, обеспечивая одновременно и ее стерилизацию, после чего охлаждают до температуры 60—62°C и вносят солод. Этот способ пригоден для приготовления суслу из муки любых злаков, но особенно он рекомендуется для приготовления суслу из кукурузной муки. Поскольку одновременно с клейстеризацией крахмала происходит и стерилизация, этот метод рекомендуется во всех случаях, когда перерабатывают испорченную муку и используют инфицированную воду.

Процесс облегчается, если до засыпки муки в воду, имеющую начальную температуру 50°C или более низкую, вносится 15—20% солода от количества, предназначенного для осахаривания. В таком случае действие его ферментов начинается уже с начала засыпки муки в воду, благодаря чему оклейстеризованный крахмал муки начинает сразу же превращаться в растворимый с последующим превращением в мальтозу и декстрины, и при тех же отношениях муки и воды получают массу, более подвижную и менее склонную к образованию комков. Практиковалось также предварительное смешивание муки с мукой из сухого солода. В таком случае вес муки из солода составлял 1—1,5% веса перерабатываемой муки, а оставшаяся, основная часть солода, вносилась после окончания тепловой обработки при 90—95°C и достижении оклейстеризованной массой температуры 60—62°C.

Второй вариант. Близкая к вышеописанной технология, приведенная в [2, 57], касается приготовления суслу из кукурузной, ячменной или овсяной муки. В этой технологии соотношение муки к воде и начальная температура такие же: а именно, на 100 кг муки берется 350—400 л воды с температурой, не превышающей 50°C. Во избежание образования комков перед засыпкой муки в воду задают 1% зеленого солода от веса предназначенной к переработке муки и хорошо его размешивают.

Через 5 мин после того, как солод хорошо размешан, в массу прибавляют тонкой струей муку, тщательно ее размешивая, вылавливая и разминая комки. Засыпав всю муку и получив однородное тесто, его размешивают еще 15 мин, после чего начинают медленно подогревать паром и при достижении температуры 75—85°C подогрев прекращают, уменьшив с этой целью интенсивность поступления пара. Выдержав массу 10—15 мин при указанной температуре, повышают затем ее быстро до 95°C. По достижении этой температуры, предварительно тщательно укутав чан, подогрев и перемешивание теста прекращают и оставляют его на 1 — 1,5 часа для клейстеризации крахмала и стерилизации массы. После охлаждения массы до 75°C к ней прибавляют 1% зеленого солода от веса муки, тщательно перемешивают, выдерживают при указанной температуре 10 мин и охлаждают до 61—62°C. При достижении массой указанной температуры к ней добавляют зеленый солод в количестве 12% веса перерабатываемой муки, перемешивают и оставляют на 1,5 часа для осахаривания.

По окончании осахаривания массу либо сразу же охлаждают и направляют на брожение, либо, в случае использования инфицированного солода, до охлаждения ее обязательно стерилизуют при 65°C в течение 15 мин.

Третий вариант. В случае переработки ржаной муки технология существенно упрощается [2] благодаря тому обстоятельству, что крахмал ржи легко клейстеризуется и растворяется при относительно низких температурах. Поэтому полученную массу нагревают до температур, не превышающих 65°C. (Варианты осахаривания ржаной муки приведены в [2, 57]). Согласно технологии [2], к воде, перед засыпкой в нее муки, на 100 кг муки иногда добавляют 130—150 мл технической серной кислоты, хотя прибавка кислоты и не обязательна. Процесс осуществляется так: в заторный чан набирают 270 л воды с температурой 25°C; прибавляют к ней вышеуказанное количество серной кислоты; тонкой струей при постоянном перемешивании всыпают 100 кг муки. После получения однородного теста к нему (при постоянном перемешивании) добавляют измельченный зеленый солод в количестве 1% предназначенного для осахаривания и при постоянном перемешивании повышают температуру теста до 45°C, при которой к тесту прибавляют 2/3 всего солода, предназначенного для осахаривания, и медленно повышают температуру до 48—50°C. При указанной температуре тесто выдерживают полчаса без перемешивания, после чего включают мешалку, добавляют оставшуюся часть солода и медленно повышают температуру до 62,5°C, при которой производят осахаривание в течении часа. По истечении указанного времени температуру повышают до 63—64°C, при которой осахаривают в течение 2—2,5 часа.

Технология осахаривания ржаной муки без применения кислоты [57] описана следующим образом: "На 100 кг муки

берут 270 л воды (при варке барботером), а при варке глухим паром 300—350 л при температуре 25°C; пускают мешалку и засыпают муку тонкой струей. Для предупреждения образования комков в воде предварительно размешивают 1% зеленого солода по весу муки. После засыпки всей муки температуру поднимают до 45°C. Затем задают 2/3 всего солода, тщательно размешивают, нагревают до 50°C и при этой температуре оставляют для действия пептонизирующих энзимов на 1/2 часа. Затем снова пускают мешалку, добавляют остаток солода и температуру медленно поднимают до 62,5°C. Через час повышают температуру до 64—65°C и оставляют стоять до конца осахаривания, которое длится 2—2,5 часа. После этого осахаренный затор нагревают до 65°C, держат 15 мин для стерилизации и расхолаживают". В обоих вариантах описанной технологии ржаная мука осахаривалась ячменным солодом. Общий расход солода — 5—6 кг на 100 кг муки.

Четвертый вариант. Описан в [6,14]. В нем мука при постоянном перемешивании засыпается в холодную воду и в виде жидкого теста выдерживается в течение нескольких (лучше 10—12) часов, причем на каждые 100 кг муки к воде заранее добавляется около 60 мл концентрированной серной кислоты. Тесто должно быть хорошо перемешано и однородно. После указанной выдержки тесто, непрерывно перемешивая, начинают медленно подогревать паром до температуры 45°C, добавляя одновременно к массе солод. При этом расходуют около 60-70% всего солода, предназначенного для осахаривания. При температуре 45°C массу выдерживают в течение 30 мин, после чего температуру медленно повышают до 60—62°C. Во время последнего повышения температуры к тесту при перемешивании добавляют оставшуюся часть солода. Иногда весь солод добавлялся к тесту сразу, при достижении им температуры 47—50°C, а остальные операции проводят так же, как описано выше. Также практикуется добавлять небольшую часть солода уже в процессе охлаждения осахаренной массы. Но это считается оправданным только в том случае, когда используется высококачественный зеленый солод или мука из высушенного солода и подвергнутого тепловой обработке непосредственно перед употреблением с целью уничтожения патогенных микроорганизмов. Этот вариант применяется для получения суслу из муки всех злаков, за исключением кукурузы. Если желательно получить сусло из муки нескольких злаков, в том числе и кукурузы, то отдельно разваривают кукурузную муку согласно первому варианту, охлаждают эту массу до температуры около 60°C, после чего ее прибавляют к массе из муки других злаков, приготовленной по данному варианту.

Пятый вариант. В нагретую до температуры 47—48°C воду (смотря по температуре воздуха и муки; чем она выше, тем менее должна быть нагрета вода и наоборот), согласно [4], засыпают при перемешивании муку и солод. Всыпание

производится различным образом — сначала засыпают весь солод, а затем всю муку или, наоборот, сначала засыпают часть солода, затем всю муку и оставшуюся часть солода. Иногда муку и солод засыпают по частям, попеременно. Начальное весовое соотношение муки к воде 1 : 1,5. Перемешивание массы ведут до тех пор, пока она не станет однородной, слизистой, светлой и имеющей запах сырой муки и в ней не будет комков. По окончании замешивания добавляют теплую воду из расчета около 300—400 мл на килограмм муки. Смесь снова тщательно перемешивают и повышают ее температуру до 43—45°C. Имеющую такую температуру смесь оставляют на 0,5—1,5 часа, периодически ее перемешивая. По истечении указанного времени смесь нагревают паром до температуры 62—65°C. С паром в смесь вводится около 150—200 мл воды на килограмм муки. Повышение температуры от 43—45 до 62—65°C проводят за время от 0,5 до 1,5 часа. Считается, что более медленное повышение температуры приводит к лучшему набуханию крахмала и его клейстеризации. Во время нагрева масса сначала густеет, светлый цвет ее переходит в более темный, а потом в бурый. Затем масса делается жиже, вкус становится сладковатым, запах напоминает запах свежеспеченного хлеба, на ее поверхности появляются маленькие блестящие прозрачные пузырьки. При достижении температуры 62—65°C нагрев прекращают и оставляют массу на 1—1,5 часов для окончательного осахаривания. В это время температуру не поддерживают, однако принимают меры к возможно медленному ее понижению. В зависимости от объема чана и его теплоизоляции температура к концу осахаривания понижается до 48—52°C. По окончании осахаривания смесь быстро охлаждают до температуры начала брожения. Если для охлаждения используется вода или лед, то их берут такое количество, чтобы окончательное отношение муки к воде составляло около 1 : 4,5.

Шестой вариант. Согласно [13], муку из зерен любых хлебных злаков или дробленое зерно пшеницы, ржи, пшеничного, ржаного или ячменного солода с размерами частиц, как у манной крупы, непрерывно перемешивая, постепенно прибавляют к воде, имеющей температуру 38°C. Затем температуру смеси в течение 45—50 мин поднимают до 68—70°C и выдерживают при этой температуре в течение часа. По истечении часа к смеси добавляют солод, предварительно разбавленный таким количеством воды, чтобы при его прибавлении температура смеси понизилась до 63°C. В случае поддержания температуры на уровне 63°C осахаривание происходит за 30 мин.

Седьмой вариант. Сусло готовят из муки без применения солода. Здесь используется то обстоятельство, что зерно злаков и мука из него изначально содержат определенное количество осахаривающих ферментов. Однако выход спирта в данном случае до 1,2—2 раза (в зависимости от вида злаков, их состояния, степени измельченности муки) меньше, чем с применением солода, и он более низкого качества. Технология получения сусла

из муки без применения солода описана в [12]. В ней на 10 кг муки расходуется 80 л воды. Мука тщательно перемешивается с 13—13,5 л воды, имеющей температуру 35—37°C, до получения однородного теста. Из оставшейся воды берется ее третья часть, то есть около 22 л, доводится до кипения и прибавляется к тесту при его интенсивном и непрерывном перемешивании. Полученная масса выдерживается 1—1,5 (лучше 2) часа в зависимости от ее количества, после чего к ней также при непрерывном перемешивании добавляется оставшаяся часть воды, то есть около 44 л, с температурой 3—5°C. Автор [12] отмечает, что хотя проведение осахаривания без применения солода дает низкий выход спирта плохого качества, тем не менее в России оно широко применяется. И позднее сусло из муки без применения солода готовили согласно технологиям четвертого либо пятого варианта [6].

Восьмой вариант (Сусло из муки проросшего зерна (солода)). В процессе развития производства спиртосодержащих жидкостей роль солода менялась и первоначально было время, когда он являлся основным сырьем для получения спирта. В дальнейшем, в связи с его относительной дороговизной, усовершенствованием процессов измельчения зерна, массовым применением картофеля и мелассы, а с конца прошлого века и с переходом на новые технологии переработки крахмалсодержащего сырья при повышенных температурах и давлениях, солод в промышленном производстве спирта стал использоваться только для осахаривания крахмалсодержащего сырья и выращивания дрожжей. Тем не менее в мелком производстве солод как основное сырье в виде сухой муки или свежесозревший и измельченный на вальцах широко использовался для получения спирта еще в конце прошлого и начале нынешнего века.

Сусло готовили по упрощенной технологии, засыпая при перемешивании измельченное проросшее зерно сначала в холодную воду до получения однородного жидкого теста, а потом повышали его температуру до 60—62°C с целью окончательного осахаривания крахмала. Дополнительно солод для осахаривания не применялся, так как используемое сырье содержало в достаточном количестве осахаривающие ферменты, а оболочки, покрывающие частицы крахмала, и сами частицы крахмала были уже частично разрушены в процессе проращивания зерна. В связи с этим отпадала необходимость в перегреве сусла или использовании кислот для разрушения оболочек, покрывающих зерна крахмала. Использовалось проросшее зерно, измельченное на вальцах или в виде сухой муки. В случае применения измельченного на вальцах зерна количество воды уменьшали на 30—40% относительно количества воды, используемой при получении сусла из сухой муки с солодом. Количество воды, идущее на приготовление сусла из муки, полученной из высушенного солода, такое же, как и на приготовление сусла из муки с солодом. Использовалось зерно, проросшее в течение как 7—10 суток (короткий солод), так и 3—5 суток, однако единого

мнения на этот счет не было. Исходными для определения длительности прорастания зерна были соображения, заключающиеся в том, что, с одной стороны, чем сильнее проросло зерно, тем больше в нем сахаров, осаживающих ферментов и крахмал зерна лучше подготовлен к их действию, с другой — с увеличением времени проращивания удлиняется процесс получения спирта и за каждые сутки прорастания теряется около 1% содержащегося в зерне крахмала, что экономически не выгодно. Спиртсодержащие жидкости, получаемые из проросшего зерна, отличаются особенно сильным ароматом. По экономическим соображениям они использовались для ароматизации некоторых ликеров, а также водок, особенно полученных из картофеля и сахарной свеклы. Последние после такой добавки приобретают запах и вкус крепкой хлебной водки [14].

Девятый вариант. Предварительно отметим следующее. Ниже приведенная технология [12,56] является промышленной и наиболее отработанной для своего времени. В ней учтен опыт лучших российских и зарубежных винокуров того времени и их предшественников. И хотя с позиций современной науки приведенные температурные режимы не являются оптимальными, а происходящие во время осаживания превращения описаны не четко, так как ни первые, ни вторые в то время еще не были в достаточной степени изучены, тем не менее многие детали этой технологии представляют интерес и в настоящее время.

Как сказано в [56], "Затираніе в два періода произвожу я слѣдующим образом: на 100 пудовъ муки (смесь из 90 пудов ржаной муки и 10 пудов солода; для выгоды надлежитъ брать 5 частей ржаного и 1 часть ячменнаго солода) полагаются 200 ведеръ воды, которую наливаютъ въ заторную машину и доводятъ ее посредствомъ паровъ изъ пароваго котла до температуры 56° Реом. (Если затираніе производится зимою.) Сіе количество воды отъ входящихъ паровъ умножится до 220 ведеръ, и составить надлежашую пропорцію для затора. Приготовивъ такимъ образомъ заторную воду, всыпаютъ въ оную муку при непрерывномъ и скоромъ обращеніи мѣшалки въ заторной машинѣ, дабы не образовались комья, но была бы вода надлежашимъ образомъ смѣшана съ мукою.

По окончаніи мѣшанія, винокуръ долженъ непременно самъ изслѣдовать: не густа или не жидка ли масса, что часто зависитъ отъ качества муки. Въ первомъ случаѣ набуханіе* надлежашимъ образомъ не воспольдуется, чѣмъ весьма затруднится дѣлопроизводство; въ другомъ же случаѣ, надлежитъ взять большее количество воды при второмъ періодѣ (т. е. обвариваніи) для совершеннаго раствора.

Винокуръ производить изслѣдованіе лопаткою: если она не въ совершенно густомъ заторѣ будетъ стоять перпендикулярно, то надлежашая пропорція найдена.

* В оригинале здесь и далее — "взбучивание".

Первый періодъ весьма важенъ, и затираніе должно быть производимо со всею точностію, ибо: а), если оно будетъ производимо при низкой температурѣ заторной воды, то при сообразномъ количествѣ обварной воды, не возможно довести массу во второмъ періодѣ до надлежашихъ градусовъ; слѣдовательно надлежитъ употребить большое количество обварной воды; а отъ сего приумноженія количества массы, охлажденіе оной затрудняется; б), сіе самое можетъ случиться, когда для затиранія употреблено большое количество воды, отъ чего масса въ первомъ періодѣ увеличится, и потому во второмъ періодѣ слѣдуетъ употребить больше воды; в), если въ тесто превращенная масса густа, то не воспольдуется надлежашаго набуханія матеріала; и наконецъ д), густота массы будетъ препятствовать надлежашему обращенію мѣшалки.

По окончаніи операціи смѣшенія (что должно быть съ поспѣшностію производимо) покрываютъ заторную машину плотно крышкою, для содержанія массы въ теплоту. Въ семъ состояніи оставляютъ заторъ цѣлый часъ, въ продолженіи коего матеріалъ надлежашимъ образомъ набухнет и приготовится для втораго періода, что весьма облегчаетъ обвариваніе; осаживаніе* же всѣхъ частицъ воспольдуется совершенное.

Примѣчаніе. Если тотчасъ по окончаніи дѣйствія перваго періода, приступитъ ко второму, то непременно надлежитъ употребить большее количество воды, и при всемъ томъ осаживаніе не воспольдуется совершенное.

Если въ тесто претворенная масса простояла часъ въ закрытой посудѣ, тогда приступаютъ ко второму періоду, т. е. къ обвариванію. Для сего берутъ 250 ведеръ кипятку, наливая оный на тесто при непрерывномъ мѣшаніи. При семъ производствѣ долженъ винокуръ непременно присутствовать и наблюдать: во 1, чтобъ мѣшаніе съ точностію было производимо; во 2, требуется ли для матеріала сильный или слабый обваръ? Для изслѣдованія употребляетъ онъ лопатку. Затор долженъ съ оной стекать, на подобіе патоки, цвѣтомъ быть темный и распространять пріятный, сладковатый запахъ.

Для осаживанія всѣхъ частицъ въ матеріалъ, температура въ заторѣ должна быть зимою отъ 56 до 58, а осенью и вѣсною отъ 54 до 56° Реом, сія температура способна къ осаживанію всѣхъ частицъ въ хлѣбъ.

Если масса, отъ вышеозначеннаго количества обварной воды не приведена будетъ въ надлежашіе градусы температуры, то надлежитъ подбавить еще нѣсколько обварной воды, или же доводить до потребной температуры посредствомъ паровъ; но послѣднее производится только въ томъ случаѣ, когда къ матеріалу уже прибавлено достаточное количество жидкости.

Примѣчаніе. Часто встрѣчаются обстоятельства, которыя, и при надлежашемъ количествѣ обварной воды, препятствуютъ возвышенію температуры, например, если мука зимою подвержена сильнымъ морозамъ, то въ ней содержится меньше градусовъ теплоты, что имѣетъ вліяніе на всю массу; иногда и качество муки тому

* В оригинале здесь и далее "разрѣшеніе".

причиною: одна мука больше, другая меньше набухает, а от сего происходит и разность в температуру.

Вышеозначенная температура затора должна быть допущена только в том случае, когда мука свежая; если же затирается мука лежалая или слишком пересушенная, то температура затора не должна превышать 48 или 50 градусов, в противном случае может воспоследовать переварь.

Примечание. Большая часть винокуров производят всегда затиранье при низкой температуре, не обращая внимания на качество муки, и потому свежая мука редко получает надлежащий обвар, когда напротив того попорченная мука в семь случаев достаточно обваривается, и потому часто доставляет большую выгоду.

Старая, лежалая или пересушенная мука принимает во время затора высшую температуру, нежели свежая. Хотя количество и температура заторной воды были бы равны, при всем том разность оказывается от 3 до 4 градусов; и чем мука больше повреждена, тем выше бывает температура в массе.

Причина сему может быть та, что попорченная мука не сильно набухает, следовательно составляет меньшее количество в объеме, а остается большее количество жидкости; свежая мука, напротив того, сильно набухает, следовательно вода передает ей больше теплотвора, а от сего и происходит разность температур между ними; наконец, кажется, что и изменение составных частей в попорченной муке должно быть причиною, что она не требуют многого теплотвора для осахаривания.

Примечание. Весьма желательно, чтобы для пояснения сего явления, были производимы опыты Химиками.

При заторах в большем количестве, где масса занимает значительное пространство, от чего наружный воздух не может сильно действовать на охлаждение оной, температура затора может быть от 1 до 2 градусов ниже, нежели в заторах производимых в малом количестве; ибо по не большому объему посуды, воздух, окружая их со всех сторон, скорее охлаждает массу, и потому сие должно быть вознаграждено вышею температурою заторной воды.

По окончании обварки затертого материала, покрывают заторный сосуд и оставляют затор закрытым на два часа. По прошествии сего времени снимают крышки и расмешивают медленно массу в продолжении цѣлаго часа, для произведенія равной температуры; ибо обыкновенно верхній заторъ, отъ образовавшихся и исходящих паровъ, меньше подверженъ быть осахариванию; наконецъ, въ продолженіи мѣшанія, остальные пары образуются и исходятъ, а отъ сего количество массы и температура уменьшаются, и она содѣлывается способнѣе къ охлажденію.

Примечание. Непременно должно покрывать заторную посуду крышками, ибо только в семь случаев может воспоследовать совершенное осахаривание; сверхъ сего заторное вещество не столь скоро принимает кислотвора во время происходящаго осахаривания, какъ при открытыхъ посудахъ, и потому долѣе может противустоять уксусному окисанію.

Второй период весьма важенъ. Винокуръ долженъ непременно увѣриться, что материалъ надлежащимъ образомъ обваренъ; ибо отъ сего зависитъ большее или меньшее приобрьтеніе вина. По прошествіи вышеозначеннаго времени, заторъ долженъ имѣть весьма сладкій вкусъ и пріятный, сладковатый запахъ, а на поверхности массы, образовавшуюся темную пену (что однако оказывается при свѣжей мукѣ). Вотъ главные признаки, что въ части материала надлежащимъ образомъ осахарились.

Когда по прошествіи вышеупомянутаго времени воспослѣдуетъ въ заторъ надлежащее осахариваніе, то немедленно приступаютъ къ охлажденію онаго, дабы не образовалась окись въ массѣ. Холожденіе производится льдомъ, или заторъ долженъ быть приведенъ въ холодильникъ до той температуры, которая потребна для приданія къ оному дрожжей.

Если охлажденіе производится льдомъ, то кладутъ въ заторную машину потребное количество онаго для приведенія затора въ слѣдующую температуру, а потомъ подбавляютъ воды, сколько потребуется для надлежащаго соотношенія жидкости къ сухимъ веществамъ. Если охлажденіе производится въ холодильникъ, то въ заторную машину наливаютъ потребное количество воды, а потомъ уже проводятъ массу въ холодильникъ, чтобы привести ее въ надлежащую температуру для примѣси къ ней дрожжей.

Когда затираніе производится зимою, то на каждые 100 пудовъ муки полагается столько жидкости, чтобы вся масса наполнила пространство въ 650 ведеръ. Такимъ образомъ содержаніе будетъ слѣдующее:

- a), Воды для затиранія, коей температура составляетъ 56° Реом. 220 ведеръ.
 - b), Воды для обвариванія, коей температура 80° Реом 250 ведеръ.
 - c), Холодной воды или льду для охлажденія92 ведра.
 - d), Дрожжей для приведенія массы въ броженіе8 ведеръ.
- 100 пудовъ муки, которая, будучи смѣшана съ водою, составить 100 ведеръ.

И того вся масса 670 ведеръ.

А какъ при охлажденіи затора, во время мѣшанія, вылетаютъ изъ онаго пары, то все количество составитъ не больше 650 ведеръ; такимъ образомъ въ зимнее время содержаніе количества будетъ: 1 часть сухаго вещества къ 5 1/2 частямъ жидкости.*

Когда же затираніе производится осенью и весною, то выше упомянутое содержаніе увеличивается, ибо въ сии времена года атмосферный воздухъ часто бываетъ высокою температуры, отъ чего, при густомъ затираніи, можетъ появиться вредная уксусная окислость и произвести въ массѣ кислое броженіе. Наконецъ и

* Это соответствует 1 кг муки на 4,2 л воды.

охлаждение в сих временах года гораздо затруднительнее нежели зимою.

Осенью и весною на каждые 100 пудовъ муки полагается столько жидкости, чтобъ вся масса наполнила пространство въ 810 ведеръ. Содержаніе будетъ слѣдующее:

- a), Воды для затиранія, коей температура составляетъ 45° Реом 220 ведеръ.
b), Воды для обвариванія, коей температура 80° Реом. 250 ведеръ.
c), Холодной воды или льду для охлаждения 252 ведра.
d), Дрожжей для броженія массы 8-9 ведеръ.
100 пудовъ муки, которые, будучи смѣшаны съ водою, составила бы 100 ведеръ.
И того вся масса 830 ведеръ.

А какъ и здѣсь при расхолаживаніи затора, во время мѣшанія вылетаютъ пары, то все количество составить не больше 810 ведеръ; содержаніе количества будетъ: 1 часть сухаго вещества къ $7\frac{1}{10}$ жидкости.*

Для успѣшнаго дѣлопроизводства, не надлежитъ производить затираніе, какъ зимою, равно осенью и весною, гуще вышеозначенныхъ содержаній. Определенное количество воды, при исполненіи показанныхъ условий, достаточно для совершеннаго осахариванія всѣхъ частицъ въ массу находящихся. Если въ заторную посуду можетъ помѣститься еще таковая же пропорція муки и большее количество воды, то осахариваніе будетъ еще совершеннее и броженіе воспользуется гораздо правильнее.

Примѣчаніе. Правила здѣсь предлагаемая, коими слѣдуетъ руководствоваться при затираніи матеріала, при осахариваніи, охлажденіи затора, и примѣшиваніи къ оному дрожжей, хотя должны быть приняты общими, при всѣхъ томъ встрѣчаются непредвиденныя обстоятельства, которыя требуютъ нѣкотораго отступленія; но разсудительный винокуръ не преминетъ изъ всего извлекать пользу для достиженія предлагаемой цѣли."

4.1.2.2. Сусло для вырѣботки спирта, идущаго на производство виски

Виски — национальный напитокъ шотландцев, ирландцев, англичан; в промышленныхъ масштабахъ производится в ряде стран. Основнымъ сырьемъ для производства виски служитъ зерно ячменя, ржи, кукурузы и пшеницы, иногда, какъ незначительная примесь, овес. Немцы еще до Первой мировой войны освоили промышленное производство виски изъ картофеля. Темъ не менее и по сей день на его родине, Шотландіи, Ирландіи и Англии, наиболее ценные сорта виски производятся особыми, хранимыми в тайне способами, разработанными нѣсколько столетій тому назад, а для перегонки используютъ простѣйшіе кубовые аппараты с огневомъ подогревомъ.

В Шотландіи. [12,14] в мелкомъ производствѣ сусло готовятъ

* Это соответствуетъ 1 кг муки на 5,4 л воды.

только изъ ячменнаго солода. Перед употребленіемъ солод сушатъ с использованием торфа и благодаря торфяному дыму солод приобретаетъ пригорелый дымный запахъ. Высушенные зерна солода дробятъ на куски, имеющіе техническое названіе дробина, относительно большого размера, помещаютъ в чан и подвергаютъ осахариванію, которое происходитъ за счетъ ферментовъ, имеющихся в самомъ солоде. На 1 весовую часть солода расходуется 6 весовыхъ частей воды. Последняя перед употребленіемъ делится на три равныя по объему части. Первую порцію воды нагреваютъ до 69—70°С, после чего заливаютъ ею солод. Выдержавъ смѣсь солода с водою 2-3 ч., раствор отделяютъ от солода, сливая его через кран с фильтромъ из редкой ткани, расположенный в нижней части емкости.

Такъ же поступаютъ со второй и последней частями воды, из которыхъ первая должна иметь температуру 94—95°С, а вторая — 100°С. Длительность нахождения солода в воде в обоихъ случаяхъ составляетъ по 1 ч. Полученные такимъ образомъ три разные сусла сливаютъ в одну емкость, охлаждаютъ до 25—30°С и подвергаютъ броженію. Броженіе производятъ в деревянныхъ чанах, которые иногда изнутри копятъ. На образованіе специфическаго запаха и вкуса виски оказываютъ влияние высушиваніе солода в торфяномъ дыму, чрезвычайно мягкая болотная вода, используемая для замачиванія ячменя, приготовления сусла, а также в дальнемъ, на сниженіе крепости полуфабриката до потребительской нормы. Приготовленные по такой технологии виски называются солодовыми. Наряду с солодовыми, промышленностью производятся и такъ называемые хлебные виски. Сусло для такихъ виски готовится изъ ячменнаго солода (25%) и ячменя (75%), предварительно развареннаго перегретымъ паромъ.

В Ирландіи [14] сусло готовятъ изъ ячменнаго солода или ячменя, осахариваемаго ячменнымъ солодомъ, добавляя в небольшихъ количествахъ к основному сырью зерно ржи, овса или кукурузы. Во всехъ технологическихъ операціяхъ применяется чрезвычайно мягкая вода из торфяныхъ озер. Броженіе производятъ в деревянныхъ чанах, обожженныхъ изнутри. По окончаніи броженія, перед перегонкой, зрелую бражку выдерживаютъ некоторое время для образованія в ней ароматическихъ эфировъ.

В Соединенныхъ Штатахъ Америки [13,14] виски производятъ главнымъ образомъ изъ ржи, кукурузы и пшеницы. Какъ добавка иногда используется овес. Осахариваніе производятъ ячменнымъ или пшеничнымъ молотымъ солодомъ. Еще до 30-х годовъ нашего века (до введенія сухаго закона) лучшие сорта виски в США готовили на мелкихъ предприятияхъ, основанныхъ выходцами изъ Шотландіи и Ирландіи, по применявшимся в этихъ странахъ технологиямъ, в томъ числѣ и только изъ ячменнаго солода. Согласно [14], "...различаютъ в основномъ два сорта виски: одинъ производятъ в штатѣ Кентукки изъ 70% кукурузной муки, 15% овса или ржи с ржаными отрубями и 15% солода; другой — в штатѣ Мэрилендъ изготовляютъ изъ равныхъ количествъ ржи и кукурузы". Какъ следуетъ

из [13], "...ржаное виски готовят из ржи и ржаного солода или ржи и ячменного солода. Типичный затор содержит 80% ржи и 20% ячменного солода. По закону затор должен содержать не менее 51% ржи. Виски "Бурбон" изготавливают из кукурузы, ячменного или пшеничного солода и другого зерна. Типичный затор содержит 70% кукурузы, 15% ржи и 15% солода или 65% кукурузы, 23% ржи и 12% солода. Во всяком случае, затор должен содержать не меньше 51% кукурузы". Используется обычно принятая в промышленном производстве спирта технология: зерна злаков измельчаются до состояния муки или крупки, смешиваются с водой до консистенции теста, развариваются перегретым паром, после чего охлаждаются до температуры осахаривания. Солод в виде муки затирается с водой до консистенции очень жидкого теста, после чего смешивается с ранее разваренным и охлажденным до необходимой температуры основным сырьем. Осахаренную массу охлаждают до температуры брожения, которое осуществляют спиртовыми дрожжами.

В Германии [14] после Первой мировой войны были созданы два типа виски. Первый — с использованием картофельного спирта, получаемого по обычно принятой технологии: второй — из ячменного "дымного" солода с небольшими добавками ржи или ячменя. Фактически технология получения второго типа виски в значительной степени основана на ранее описанных шотландской и ирландской технологиях.

Согласно разработанной в Германии технологии, ячмень замачивают и проращивают общепринятым способом, прекращая проращивание, когда зародышевый листок достиг длины, равной 3/4 высоты зерна. Солод в течение нескольких суток сушат на сушилах, обогреваемых газом, и в это время его периодически окуривают дымом от сжигаемого торфа. Высушенный дымный солод мелко дробят, незначительно увлажняя его, если зерно излишне прочно. Приготовление затора ни в чем не отличается от такого же процесса, производимого при выработке спирта, идущего на приготовление водки. В силу этого, и в отличие от Шотландского метода, отделение жидкой части суслу от твердых частиц солода не производится. По окончании брожения, до перегонки, зрелая бражка выдерживается определенное время для образования ароматических эфиров. Авторы этой технологии обращают особое внимание на то, что интервал между окончанием брожения и началом перегонки должен быть разумно подобран, так как с его неоправданным увеличением происходит заражение бражки патогенными микроорганизмами, что отрицательно сказывается на качестве и выходе спирта, а при малой его длительности образуется недостаточное количество ароматических эфиров.

В СССР также была создана технология и организовано производство виски [51]. В качестве сырья использовали рожь и кукурузу в виде муки. Осахаривание производили сухим ячмен-

ным солодом, который во время высушивания окуривался дымом от сжигаемого торфа. При составлении замеса 25% воды, идущей на замачивание муки, заменялось фильтратом барды. Этим достигалось обогащение суслу кислотами и другими веществами, составляющими будущий букет виски.

4.1.3. Сусло из картофеля

На старых русских винокурных заводах, не использовавших перегретый пар, разваривание картофеля осуществлялось либо обычной варкой его в воде, либо паром с температурой, не превышающей 100°C. При этом в варочных котлах первых конструкций пар поступал в чан с картофелем снизу. Вот как эта технология описана в [12]: "Лучший способ для винокурения из картофелей есть слѣдующій: сперва обмывают картофели, а потомъ обвариваютъ парами кипящей воды до тѣхъ поръ, пока они частью растрескаются. Для сего употребляютъ котель изъ толстой желѣзной жести или чугуна шириною и глубиною въ аршинъ, который вмазываютъ въ печь и наливаютъ водою на 4/5 его высоты; на сей котель ставятъ винную бочку въ 40 вѣдер, съ рѣшетчатымъ дномъ, въ срединѣ котораго вставлена жестяная повсюду съ пробитыми дырочками трубка въ 5 вершковъ въ поперечникъ, проходящая сквозь крышку бочки и замыкающаяся мѣлко пробуравленную шапочкою; сія бочка наполняется картофелями до верхняго края, крышка запирается четырьмя желѣзными крючками, а дно вмѣстѣ съ котломъ замазывается глиною, потомъ раскладываютъ сильный огонь подъ котломъ, дабы вода закипѣла. Пары кипящей воды, проходя до самаго верху чрезъ рѣшетчатое дно бочки и чрезъ упомянутую трубку, проникаютъ картофели, которыя симъ образомъ въ короткое время совершенно развариваются, при чемъ охлаждающіеся пары упадаютъ опять въ котель и снова въ пары обращаются.

Когда картофели совершенно поспѣли, что случается въ теченіи 30-40 минутъ, то отставляютъ бочку на сторону, вынимаютъ картофели желѣзнымъ крючкомъ въ подставленные корзины, и относятъ для раздробленія на машину. Машина сія состоитъ изъ двухъ валовъ крѣпкаго дерева или песчаного камня, которые, смотря по надобности, могутъ приближаться другъ къ другу и отдаляться, и посредствомъ ручки и вертушки повертываться около осей по противоположному направленію. Надъ валами находится ящикъ, въ который кладутъ картофели лопатою, и непрерывно дополняютъ; чрезъ обращеніе валовъ картофеля, растираясь, падаютъ въ подставленную лоханку; подъ валами придѣланъ желѣзный скобель, которымъ картофельная каша, или мякишъ, къ нимъ пристающій, соскабливается въ подставленную лоханку.

По окончаніи сего, бочка опять ставится на котель и наполняется свѣжими картофелями, что повторяется до тѣхъ поръ,

пока достаточное количество картофелей будет распарено, растерто и къ затору приготовлено.

Для затирания требуется воды въ восемь разъ больше противу сухой картофельной массы и солодовой муки (для картофельнаго затора употребляют преимущественно ячный солодъ, поелику сей удобно соединяется и лучше споспѣшествуетъ броженію, нежели ржаной) вмѣстѣ взятыхъ, и опредѣляется количество ея слѣдующимъ образомъ:

Найдено, что одна четверть сырыхъ, чисто вымытыхъ картофелей, въсящая 8 пудовъ и 12 до 13 фунтовъ, содержит 1/4 своего вѣса или 83 фунта сухаго вещества, и 249 фунтовъ водяныхъ частицъ. Также извѣстно изъ опыта, что 100 фунтовъ картофелей, во время развариванія парами, вбираетъ кругом 20 фунтовъ воды, что составляетъ на четверть 67 фунтовъ; и такъ, напр., ежели заготовлено къ затору 4 четверти картофелей, то количество содержимой ими жидкости выйдетъ такое:

а) природной влажности 4-жды 249 фунтовъ ... 996 ф.
б) паровъ отъ варенія.. 67 268 ф.

И того ... 1264 фунт.

которые, считая вѣдро въ 30 фунтовъ, составятъ 42 2/15 ведра. Теперь далье, поелику намъ извѣстно, что 1 четверть содержитъ 83 фунта, а 4 четверти 332 фунта сухаго вещества, которое для замѣшенія, затору и расколоченія требуетъ 2656 фунтовъ или 88 8/15 вѣдеръ воды, то за вычетомъ тѣхъ 42 2/15 вѣдеръ, должно прибавить еще около 46 1/2 вѣдеръ.

Прибавленіе муки ячнаго солода составляетъ пятую часть сухой картофельной толщи, или около одного пуда 26 1/2 фунтовъ. Сія соложенная мука растворяется въ заторномъ чану 13 1/4 вѣдрами воды, до 60 градусовъ нагрѣтой, претворяется въ сладкое сусло и потомъ прибавляется къ картофельной мякоти, съ которою, посредствомъ мѣшалныхъ веселъ, въ продолженіи 2 часовъ перемѣшивается. Потомъ подливаютъ 12 вѣдеръ кипятку и хорошо съ картофельною кашею взмѣшиваютъ, отъ чего выходитъ хотя жидкая, но плотная масса, которая осенью и весною оставляется на 3/4 часа въ покой, а зимою на 1 или 1 1/4 часть покрывается, дабы пропрѣла. По истеченіи сего времени, прежде растворенія дрожжами, проливается еще 40 вѣдеръ холодной воды для расколоченія, и цѣлая масса веслами перемѣшивается дотоль, пока охладѣетъ до 18 градусовъ. Послѣ сего подливаютъ 3 вѣдра хорошихъ винныхъ, или 2 1/2 свѣжихъ пивныхъ дрожжей и умѣренно мѣшаютъ; наконецъ чанъ закрываютъ, дабы произошло броженіе, которое, смотря по состоянію температуры, продолжается 3 1/2 или 4 дня. Изъ четырехъ четвертей картофеля получается обыкновенно 8 3/4—9 вѣдеръ чистаго вкуснаго вина...“.

В более позднихъ конструкціяхъ варочныхъ котловъ пар поступал отъ кипятильника въ верхнюю часть емкости, наполненной картофелемъ, чемъ достигалось более равномерное распределение пара между клубнями и дополнительная ихъ отмывка. Въ концѣ развариванія, длительность котораго въ зависимости отъ емкости чана и температуры картофеля обычно составляла 1 — 1,5 часовъ, конденсировавшаяся вода сливалась черезъ отверстие въ нижней части емкости и горячие клубни свареннаго картофеля направлялись для измельченія (разминанія) на вальцевую мельницу. Расстояние вальцовъ одинъ отъ другаго составляло около 3 мм. Раздавленный картофель поступалъ въ заторную емкость съ водой. При опредѣленіи необходимаго количества воды руководствовались слѣдующимъ. Обычно въ картофеле сухое вещество составляетъ 25 — 30%, вода 70 — 75%. Если для затирания картофеля взять (какъ и въ случаѣ затирания муки) на 1 весовую часть картофеля 4 части воды, то отношеніе сухого вещества къ воде будетъ не 1:4, а 1:(15—20), что экономически нецелесообразно. Поэтому, чтобы выдержать отношеніе сухого вещества къ воде, равное 1:4 (въ случаѣ картофеля) на 1 кг клубней, необходимо расходовать 0,25 — 0,30 л воды. В это количество входитъ и вода, поступающая вместе съ солодомъ и дрожжами. Поскольку наряду съ механическимъ перемешиваніемъ затираемаго картофеля использовалось и ручное, съ помощью веселъ, а получаемая смесь при такомъ количествѣ воды была относительно вязкой, то для облегченія работы съ целью получения однороднаго сусла количество используемой воды обычно увеличивали до 1,5 раза.

Технологія осуществлялась слѣдующимъ образомъ.

Первый вариантъ [15]. В заторный чанъ помещали сразу все необходимое количество воды и четвертую часть предназначеннаго для использования солода. В зависимости отъ температуры размнутаго картофеля смесь воды съ солодомъ могла имѣть комнатную температуру или быть подогретою. После этого в емкость добавляли четвертую часть размнутаго картофеля, далее опять четвертую часть солода и т.д., пока не употребляли весь солодъ и картофель. В процессѣ затирания необходимо сильное и тщательное перемешиваніе затираемой массы, чемъ достигается не только равномерное распределеніе картофеля и солода, но и выравниваніе температуры въ объемѣ емкости. Температура во время затирания должна быть не выше 67°C и не ниже 60°C, в концѣ же затирания должна быть достигнута температура 64°C, при которой затор оставляли для осахариванія. По окончаніи прибавленія картофеля и солода массу оставляли закрытою на 0,5 часа, потомъ хорошо перемешивали, снова оставляли закрытою на 0,5 часа и снова перемешивали и т.д. Полная длительность осахариванія составляла около 1,5 часа.

Второй вариантъ [16]. За полчаса до того, какъ картофель сварятъ и размнутъ, в заторный чанъ заливали все необходимое

количество воды с температурой около 25°C и добавляли в нее все необходимое количество солода. Солод с водой тщательно перемешивали до консистенции однородного жидкого теста. Затем, по мере разминания картофеля, его при постоянном перемешивании добавляли в заторный чан. По достижении температуры 55 — 56°C разомнутый картофель начинали прибавлять крайне осторожно, чтобы температура в заторном чане не превышала 65°C. Когда весь картофель поступил в чан, массу тщательно перемешивали и оставляли чан закрытым на все время осахаривания, которое продолжается около 1,5 часа. Максимальная температура осахаривания 60 — 65°C.

Третий вариант [16]. В отдельной емкости затирали необходимое количество солода, с водой, имеющей температуру 50 — 52°C. В заторный чан заливали воду с температурой 25°C и по мере разминания картофеля его вносили в заторный чан. Когда весь картофель внесен, то, в зависимости от температуры в заторном чану, в него сразу или через какое-то время по достижении температуры 65 — 67°C прибавляли при перемешивании солодовое молоко. Во время осахаривания массу не перемешивали. Конечное отношение картофеля к воде общепринятое, то есть 1:0,3; начальная температура осахаривания — 60 — 65°C, длительность осахаривания — около 1,5 часа.

Четвертый вариант [16]. Этот вариант включал некоторые предпочтительные элементы технологий ранее описанных вариантов. В соответствии с ним в заторный чан заливали холодную воду и добавляли в нее при постоянном перемешивании разомнутый картофель до тех пор, пока температура всей массы не достигнет 50 — 60°C. После этого в заторный чан засыпали четвертую часть всего предназначенного для осахаривания солода и тщательно размешивали. Спустя несколько минут после этого прибавляли свежеразмятый картофель до тех пор, пока температура не повысится до 60 — 62°C, сразу же добавляли вторую четверть солода и тщательно размешивали. Так же поступали с третьей и остальной частями солода и картофеля, следя за тем, чтобы температура, не превышала 60 — 62°C. Лучше всего, если по окончании размешивания последней порции солода температура массы составляла 61°C. Спустя полчаса массу снова тщательно перемешивали. Длительность осахаривания — также около 1,5 часа.

Читатель, по-видимому, обратил внимание на то, что нами осознанно приведены столь “древние” технологии (см. время издания цитируемых источников), так как они наиболее подходят для реализации в нынешних бытовых условиях. В приведенных технологических схемах температура осахариваемой массы еще не поддерживалась на необходимом уровне с помощью пара, поэтому начальные температуры осахаривания превышают оптимальные. Несмотря на то, что в производстве использовались все четыре варианта технологии, предпочтение отдавали последнему.

В его пользу говорило следующее: а) в процессе затираания первые порции картофеля прибавлялись к всему количеству воды, идущей на приготовление затора, поэтому вязкость смеси была пониженной, что облегчало перемешивание. С прибавлением каждой последующей порции картофеля вязкость смеси увеличивается, однако эти порции поступают уже в частично разжиженный под действием солода затор, что также облегчает размешивание; б) порционное внесение солода позволяло компенсировать недостатки, связанные с возможным перегревом затора в процессе работы.

Существенно лучшие результаты получались от внесения солодового молока, то есть солода, смешанного предварительно с водой.

4.1.4. Сусло из картофельного крахмала

Приготовление сусла из крахмала имеет ряд особенностей, пренебрежение которыми существенно сказывается на выходе и качестве спирта. Согласно [4], крахмал до введения в емкость для осахаривания должен быть обязательно смешан при комнатной температуре с солодовым молоком, чтобы подвергнуть его возможно более длительному действию осахаривающих ферментов повышенной концентрации. При этом в солодовом молоке отношение солода к воде должно быть обычно принятым (1:4 или даже 1:3), чтобы концентрация ферментов была максимальной. Важное значение играет также влажность используемого крахмала. Необходимо применять сухой крахмал, так как его частицы в силу гигроскопичности сильно насыщаются солодовым молоком, благодаря чему начинается их растворение и осахаривание уже при комнатных температурах, до клейстеризации. Частицы же свежеполученного крахмала уже насыщены водой и поэтому плохо проницаемы для осахаривающих ферментов.

Технологию осуществляли следующим образом. К солодовому молоку, приготовленному по принятой технологии, при непрерывном перемешивании добавляли сухой крахмал, выдерживали определенное время (длительность не указана) при комнатной температуре, после чего разбавляли водой и проводили осахаривание по технологии, принятой при осахаривании сусла из картофеля.

В случае влажного и неочищенного, так называемого грязевого крахмала, содержащего до 60 мас.% воды, в [2] приведена следующая технология его осахаривания. Крахмал при перемешивании добавляют в воду, в которой ранее размешан солод. Смесь готовят из расчета; на 1 массовую часть грязевого крахмала берется 2 л воды и 1,5% зеленого солода от массы перерабатываемого крахмала. Смесь при перемешивании нагревают до 75°C, при которой выдерживают около 30 мин, после чего нагревают ее до 126°C, при которой выдерживают 15 — 20 мин. После охлаждения массы до температуры 61°C проводят ее осахаривание зеленым солодом, количество которого составляет 7% массы осахариваемого крахмала.

В условиях промышленного производства спирта при осахаривании крахмала, входящего в состав сырья, расходуется 1 кг зеленого солода на 5—6 кг крахмала картофеля и 3,5 — 4,5 кг крахмала зерновых злаков. В случае осахаривания чистого крахмала расход солода должен быть большим, так как чистый крахмал содержит незначительное количество питательных веществ для дрожжей и их необходимо ввести в крахмальное сусло с солодом или другими веществами. Рекомендовалось на 3 кг сухого крахмала использовать не менее 1 кг солода.

Иногда, в случае недостатка солода, в качестве дополнительного питания для дрожжей использовали муку из малоценных гороха, люпина, сои, овса, а также отруби. В частности, при использовании пшеничных отрубей на 4 кг крахмала использовались 1 кг солода и 2 кг отрубей [16]. При этом получался спирт лучшего качества, чем только с применением одного солода: "...не лишним будет, кстати, заметить при сем, что из крахмала с примесью к нему пшеничных отрубей, получается вино, очень приятное на вкус и с букетом, напоминающим пшеничное вино; ни сивушного вкуса, ни запаха, свойственного картофельному вину, оно не имеет" [16]. Конечное отношение сухих веществ к воде было 1:5 или 1:6.

Технология осахаривания крахмала в [4] описана недостаточно подробно, а согласно [2] необходим нагрев массы до 120°C, что в бытовых условиях затруднительно. Поэтому, с целью выработки более четких и приемлемых в бытовых условиях рекомендаций осахаривания крахмала, нами был поставлен ряд опытов, некоторые из которых приведены ниже (технологии А, Б, В и Г). При этом технология А описана подробно, а в технологиях Б, В и Г приведены только их отличительные черты, так как остальные операции идентичны соответствующим операциям технологии А.

Использовался картофельный крахмал промышленного производства и зеленый солод из ячменя и пшеницы (1:1) зерна по массе. На 3 кг крахмала расходовалось от 1 до 2 кг зеленого солода и 15 л воды, часть из которой шла на приготовление солодового молока. Приведенное количество сырья было рассчитано на основе объема емкости используемой для брожения (бутыль из-под химикатов объемом 25 л) и рекомендаций промышленного производства спирта о количестве солода, обеспечивающем полное осахаривание крахмала и достаточное питание для дрожжей и необходимости получения зрелой бражки с 8 — 10 об.% спирта. Нагрев осуществляли открытым огнем четырехконфорочной газовой плиты, включенной максимально. При этом скорость повышения температуры составляла около 2°C/мин при 60°C и около 1°C/мин при 90°C. Температура окружающей среды — 20°C. Степень осахаривания определяли "на вкус" и "йодной пробой". С этой целью по окончании осахаривания масса перемешивалась и из нее бралась порция

объемом около 100 мл, которая фильтровалась через марлю, сложенную в два слоя; 10 мл профильтрованной массы помещали в пробирку и к ним добавляли 2 — 3 капли спиртового раствора йода (продается в аптеках).

Технология А. Цель проведения этой технологии — проверка утверждения работы [4] о том, что технологии, обычно применяемые для осахаривания сваренного при 100°C и измельченного картофеля, непригодны для осахаривания картофельного крахмала. Технологию осуществляли следующим образом. Солодовое молоко готовили из расчета: на 1 кг зеленого солода — 4 л воды. После приготовления солодового молока в него постепенно при перемешивании засыпали 3 кг крахмала. Оставшуюся часть воды — 11 л подогревали до 65°C и в нее быстро при перемешивании вливали смесь солодового молока и крахмала. Температура массы около 50°C. Сразу же после этого начинали нагрев. По достижении температуры 58 — 59°C начинается заметная клейстеризация и при этом в небольшом количестве образуются комки клейстера, размером до 1 — 2 см. Однако даже при 65°C вязкость массы незначительна, что свидетельствует о том, что скорости образования и растворения клейстера близки. По достижении температуры 65°C подогрев прекращали и емкость с осаживаемой массой накрывали крышкой и укутывали. При понижении температуры массы до 60°C подогрев возобновляли (длительность остывания массы от 65 до 60°C составляла 45 мин). Такие циклы нагрев — охлаждение проводили 3 раза, так что в интервале температур от 65 до 60°C общее время осахаривания составляло 2,5 ч. Во время нагрева масса непрерывно перемешивалась, остывания — находилась в покое. По окончании осахаривания масса перемешивалась и из нее бралась порция для определения степени осахаривания "на вкус" и с помощью йода. Вкус массы был сладковатым. После прибавления к 10 мл профильтрованной массы 2 — 3 капель спиртового раствора йода и перемешивания путем взбалтывания ее цвет становился темносиний, что свидетельствует о неполном осахаривании крахмала. Следует отметить, что через 30 — 40 мин происходит расслоение содержимого пробирки на два слоя: верхний — прозрачный, желтоватого цвета и нижний, непрозрачный, темносинего цвета. Это указывает на то, что масса содержит значительную часть неосахаренного крахмала.

Технология Б. Цель этой технологии — проверка рекомендаций работы [4] о необходимости при осахаривании крахмала: а) использовать максимально концентрированное солодовое молоко; б) смесь крахмала с солодовым молоком выдерживать определенное время до осахаривания. Были приготовлены две порции солодового молока. В одной на 1 кг солода расходовалось 2,2 л воды, в другой — на 2,0 кг солода 2,7 воды. С каждой порцией солодового молока смешивалось по 3 кг крахмала. Технология осуществлялась следующим образом. Сначала к

отмеренному количеству солода прибавлялось около половины объема воды из предназначенной для приготовления солодового молока и масса тщательно перемешивалась. После этого к такому концентрированному солодовому молоку прибавлялась часть крахмала из предназначенного к переработке и после тщательного перемешивания снова небольшое количество воды. Так повторялось до тех пор, пока не использовали весь крахмал и воду. В обоих случаях консистенция массы — очень густая сметана. Приготовленная таким образом смесь солода, воды и крахмала выдерживалась в течение суток при комнатной температуре, после чего тщательно перемешивалась и вливалась в емкость для осахаривания, где находилась оставшаяся часть воды (12 — 13 л) из предназначенной для приготовления сусла, нагретая до 65°C. Температура массы 54 — 55°C. Дальнейшие температурные и временные режимы осахаривания, а также консистенция и внешний вид массы в процессе осахаривания и по его окончании такие же, как и в технологии А. Как и в технологии А, в обоих случаях осахаренная масса имела сладковатый вкус и при добавлении йода приобретала темносиний цвет.

Технология В. Цель проведения этой технологии — проверка эффективности описанной в [2] технологии осахаривания крахмала и ее модернизация с учетом того, что в бытовых условиях нагрев массы производят открытым огнем или паром до температур, не превышающих 100°C.

Нами было опробовано несколько вариантов технологии. В первом варианте, наиболее близком к описанному в [2], на 3 кг крахмала расходовался 1 кг солода. Солод разделялся на две части: 0,1 и 0,9 кг, из которых отдельно готовились две порции солодового молока. Назначение первой порции — растворение крахмального клейстера; второй — растворение клейстера и его осахаривание. При этом каждая порция солода смешивалась с 1,5 л воды.

Предназначенный к переработке крахмал смешивался с первой порцией солодового молока. Одновременно оставшаяся часть воды, 12 л, подогревалась до 65°C и без прекращения подогрева в нее при перемешивании вливалась смесь солодового молока с крахмалом. Температура массы около 52°C. Образование клейстера происходит практически мгновенно. Кроме того, в нем, несмотря на достаточно интенсивное перемешивание, имеются в незначительном количестве комки клейстера размером до 1 — 2 см. С повышением температуры вязкость клейстера увеличивается и становится максимальной приблизительно при 68°C. Необходимо отметить, что вязкость клейстера при этой температуре значительна, однако приемлема для его перемешивания (клейстер, полученный без солода при отношении крахмала к воде 1:5, имеет консистенцию битума). Тем не менее даже при интенсивном перемешивании клейстера происходит его подгорание. При дальнейшем повышении температуры вязкость клейстера начинает

уменьшаться. По достижении температуры 75°C нагрев уменьшали настолько, чтобы с течением времени температура клейстера оставалась практически неизменной. Выдержав клейстер при 75°C 30 мин, нагрев увеличивали и доводили его температуру до 95°C. Вязкость клейстера при 95°C относительно низка, однако образовавшиеся ранее комки сохраняются. Выдержав клейстер при 95°C 30 мин, нагрев прекращали, после чего клейстер охлаждали до 65°C. Во время нагрева и выдержек при 75°C и 95°C клейстер непрерывно и интенсивно перемешивали.

При 65°C внесли вторую порцию солодового молока, в результате чего температура массы составила 60°C. Длительность и температурный режим осахаривания были такими же, как и в технологиях А и Б. По окончании осахаривания масса имела сладкий вкус, проба с помощью йода показала отсутствие неосахаренного крахмала.

Таким образом, описанная технология позволяет провести полное осахаривание крахмала. Недостатком ее является подгорание клейстера в процессе его нагрева при температурах 65 — 70°C. Из сказанного также следует, что при применяемой скорости нагрева количество солода (0,1 кг) в первой порции солодового молока недостаточно для полного растворения клейстера (ферменты солода не успевают растворять образующийся клейстер в процессе повышения его температуры от 55 до 70°C), а во второй порции (0,9 кг) — достаточно для растворения оставшегося клейстера и осахаривания. Действительно, каждый раз, с увеличением количества солода, идущего на приготовление первой порции солодового молока, вязкость клейстера при 68 — 70°C была более низкой, однако даже если на ее приготовление расходовалось 1 кг солода, подгорание клейстера происходило. Количество же солода, идущего на приготовление второй порции солодового молока, было всегда одним и тем же, т.е. 0,9 кг.

Технология Г. Эта технология включает предпочтительные элементы ранее описанных технологий. На 3 кг крахмала расходовалось 1,2 кг зеленого солода. Солод разделялся на две части: 0,3 и 0,9 кг, из которых отдельно готовились две порции солодового молока. Расход воды — 1,5 л на каждую порцию солода. После смешивания крахмала (3 кг) с первой порцией солодового молока масса вливалась в подогретую до 65°C воду (12 л); в результате чего температура составила 52°C. Доведя температуру массы до 65°C, нагрев прекращали, емкость закрывали крышкой, укутывали и оставляли на 50 — 60 мин для "промежуточных" растворения и осахаривания крахмала. Было установлено, что этого достаточно для того, чтобы избежать подгорания клейстера при используемой скорости нагрева на следующих этапах технологии. По истечении указанного времени нагрев возобновляли, доводили температуру массы до 75°C, при которой выдерживали 30 мин, и дальше проводили все операции

в точном соответствии с технологией В. Вкус осахаренной массы был сладким, йодная проба показала отсутствие крахмала.

Таким образом, анализ приведенных технологий позволяет сделать вывод о том, что применение технологий А и Б не эффективно, так как связано с потерями сырья, хотя эти технологии относительно просты и легко осуществимы. Технология В позволяет провести полное осахаривание крахмала, однако при высоких скоростях нагрева открытым огнем происходит частичное подгорание клейстера. Применение для нагрева пара устраняет этот недостаток. Технология Г позволяет без подгорания провести полное осахаривание крахмала при нагреве массы интенсивным открытым огнем.

4.1.5. Сусло из гороха

Согласно [55], "...стручковые плоды (горох, бобы) употребляют в большом количестве на винокурнях в наших Остзейских провинциях*. Однако стручковые плоды должны курить вместе с зерновым хлебом, если желают получить из него вкусное вино". Бобы гороха, предпочтительно лишенные оболочки, заливают водой в отношении одна весовая часть гороха на 1,5 — 2 части воды, выдерживают для набухания, в зависимости от влажности гороха, от нескольких до 10 — 15 часов. Горох можно залить сразу таким количеством воды, чтобы весовое отношение гороха к воде было 1:3. Разваривание производят в течение 2 — 4 часов при постоянном перемешивании до получения однородной массы. После охлаждения до 68 — 70°C в массу при перемешивании добавляют солодовое молоко с таким расчетом, чтобы после его прибавления температура смеси составляла 60 — 62°C. Весовое отношение солода к сухому гороху, длительность и температура осахаривания такие же, как и в случае получения сусла из муки зерновых злаков. Согласно [6], при промышленном производстве спирта из гороха на замачивание 50 кг гороха берут 70 л воды. Остальное количество воды поступает в результате конденсации пара высокого давления при разваривании гороха, а также с солодом и дрожжами.

4.1.6. Сусло из сухарей

На 1 кг сухарей 4 л воды и 0,3 — 0,4 кг зеленого солода. Солод разделить на две части: 0,1 — 0,15 и 0,2 — 0,25 кг, к каждой части прибавить по 0,5 л воды. Сухари, желательны из разных сортов хлеба, размочить в воде (около 3 л воды на 1 кг сухарей), после чего непитательную ими воду и первую часть солодового молока влить в емкость для осахаривания. Размоченные сухари пропустить через мясорубку, прибавляя их по мере измельчения в емкость для осахаривания и тщательно перемешивая с солодовым молоком. Приготовленную массу нагреть до

* Остзейские провинции — немецкое название Прибалтийского края.

65°C и выдержать при 65 — 60°C в течение 1 — 1,5 ч для частичного растворения и осахаривания крахмала. По истечении указанного времени возобновить нагрев, довести массу до кипения, выдержать 20 — 30 мин, после чего быстро охладить до 65 — 67°C и внести в массу вторую часть солодового молока. Осахаривание проводить по обычно принятой технологии: 2,5 ч при 60 — 65°C. При нагреве открытым огнем даже при непрерывном и энергичном перемешивании масса подгорает. Нагрев паром это предотвращает.

4.1.7. Определение степени осахаривания

При оптимальных температурах для действия ферментов солода и их достаточном количестве полное осахаривание растворенного при 140 — 150°C крахмала происходит практически мгновенно. Однако из-за того, что на практике возможны отступления от оптимальных режимов технологии и, кроме того, одновременно с крахмалом основного сырья ферменты солода должны осахаривать и крахмал солода, который менее подготовлен к осахариванию, в промышленном производстве спирта длительность осахаривания составляет несколько десятков минут и степень осахаривания крахмала обязательно контролируют. Такой контроль особенно необходим в бытовых условиях.

Степень осахаривания крахмала определяют методом йодной пробы. С этой целью порцию осахариваемой массы фильтруют через фильтр из плотной ткани, после чего к 5 — 10 частям фильтрата добавляют одну часть спиртового раствора йода (можно всего несколько капель). Изменение цвета пробы в присутствии йода означает:

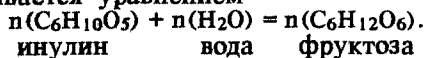
- синий — крахмал превратился в клейстер и растворимый крахмал;
- фиолетовый — крахмал превратился в декстрины;
- красный — крахмал менее чем на половину превратился в мальтозу;
- цвет не изменился, то есть имеет оттенок цвета раствора йода, — весь крахмал превратился в мальтозу и декстрины.

4.2. Сусло из инулинсодержащего сырья

4.2.1. Сусло из топинамбура

Согласно [13, 17, 18, 57], в промышленных условиях сусло из топинамбура готовят следующим образом. Очищенные клубни топинамбура измельчают на фруктовой мельнице или терке, размешивают в соответствующей емкости с водой, подогревают смесь до 55 — 56°C и при этой температуре выдерживают в течение 1 — 2 час. Этого времени достаточно для превращения инулина в сбраживаемую дрожжами фруктозу. Осахаривание при более высоких температурах не производится, так как фермент инулаза разрушается при температурах, превышающих 60°C.

Превращение инулина в фруктозу, без учета промежуточных продуктов, описывается уравнением



Возможно применение и ранее высушенного топинамбура в виде ломтиков или стружки. Извлечение сахаров осуществляют или по диффузионной технологии (подробно описанной в разделе "Сусло из сахарной свеклы"), то есть на брожение направляется сироп, или без отделения мезги от воды. В последнем случае на брожение направляется смесь стружки или ломтиков с водой. Весовое отношение топинамбура к воде около 1:0,5; содержание сахаров в сусле около 12 мас.%. Этот промышленный метод получения сусла из топинамбура использовался в Германии еще в 30-х годах нынешнего века. Методы получения сусла из топинамбура и цикория с применением кислот описаны в [17, 18]. Необходимо отметить, что этиловый спирт из топинамбура и цикория используется только для технических целей вследствие высокого содержания в нем метилового спирта.

4.3. Сусло из сахаросодержащего сырья

4.3.1. Сусло из мелассы

В промышленном производстве спирта сусло из мелассы готовят несколькими способами. Поступающую из сахарных заводов неразбавленную мелассу с содержанием в ней сахаров около 50 мас.% антисептируют в неразведенном виде соляной кислотой или хлорной известью. В случае мелассы, сильно загрязненной патогенными микроорганизмами, применяют более эффективную тепловую обработку, выдерживая ее при температуре 85 — 90°C в течение часа. Мелассу антисептируют прогревом и при более высоких температурах, сокращая соответственно длительность прогрева (при 110°C — 1,5—2 мин.). Подвергнутую тепловой обработке мелассу перемещают в сборник, где в течение 5 — 10 мин через нее пропускают очищенный воздух от компрессора с целью удаления ядовитых и неприятно пахнущих летучих компонентов.

После охлаждения до температуры 25 — 30°C ее подкисляют, антисептируют и добавляют питательные вещества для дрожжей. Обработанную таким образом мелассу разбавляют (рассиропливают) водой в соотношении 1 объемная часть неразбавленной мелассы на 3,6 — 3,7 частей воды и направляют на брожение. Получившееся сусло содержит около 20 — 21 мас.% сухих веществ, в том числе 13 — 14 мас.% сахаров. На старых русских заводах сусло из мелассы готовили с содержанием сахаров 15 — 17 мас.% [8]. В случае применения частично обезвоженной мелассы, которая получается при ее длительном хранении в открытых емкостях, или рафинадной мелассы, содержащей до 60 мас.% сахарозы и до 10 мас.% инвертного сахара, во избежание

их неоправданных потерь из-за неполного сбраживания, количество воды, идущей на рассиропливание, должно быть на 20 — 30% большим. В промышленных условиях антисептирование и тепловую обработку проводят обязательно неразбавленной мелассы, так как даже кратковременное пребывание разбавленной мелассы при комнатных температурах приводит к значительному увеличению в ней числа патогенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности.

Фосфорное питание в мелассу вносят всегда. В качестве него применяют 70%-ную ортофосфорную кислоту или водную вытяжку из суперфосфата. Ортофосфорную кислоту добавляют из расчета 0,6 — 0,7 г суперфосфат — 5 — 6 г на 1 л неразбавленной мелассы. В заводских условиях целесообразность внесения и необходимое количество азотного питания определяют на основе лабораторных анализов: обычно добавляют на 1 л неразбавленной мелассы 0,4 — 0,5 г карбамида (мочевины) или 0,9 — 1,1 г сульфата аммония.

Очень важным является получение сусла с необходимой кислотностью, так как поступающая с заводов меласса имеет нейтральные или слабощелочные свойства и поэтому брожение в ней осложнено. В условиях промышленного производства спирта необходимую кислотность сусла из мелассы обеспечивают внесением в нее соляной или серной кислот, количество которых определяют на основе лабораторных анализов. Анализ осуществляют следующим образом: "20 г мелассы смешивают с 200 мл нейтральной дистиллированной воды, 1-2 капли полученного раствора переносят на белую фарфоровую пластинку и смешивают с одной каплей раствора бромтимолового синего. Синяя окраска указывает на щелочную реакцию, желтая — на кислотную.

При щелочной реакции к разбавленной мелассе приливают 20 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, перемешивают и через 10 мин оттитровывают избыток кислоты 0,1 н. водным раствором NaOH, определяя конец реакции по капельной пробе с тем же индикатором. Пример. К навеске мелассы 20 г прибавлено 20 мл 0,1 н. водного раствора H₂SO₄. На титрование избытка кислоты израсходовано 17,6 мл 0,1 н. водного раствора NaOH. Для нейтрализации щелочных солей в 20 г мелассы израсходовано 20 — 17,6 = 2,4 мл 0,1 н. раствора H₂SO₄; на 100 г мелассы 2,4 x 100 : 20 = 12 мл 0,1 н. раствора H₂SO₄. Щелочность мелассы 1,2^о [45]. Если меласса имеет кислую реакцию, то раствор ее титруют аналогичным образом, но только 0,1 н. раствором NaOH.

При подкислении мелассы кислота расходуется на нейтрализацию имеющихся в мелассе щелочных соединений и доведения ее кислотности до необходимой величины, которая должна составлять 0,3 — 0,5^о. Для создания такой кислотности обычно расходуют около 8 — 10 г (4,3 — 5,5 мл) 100%-ной H₂SO₄ на 1 л неразбавленной или 4,6 — 4,7 л разбавленной мелассы. Еще раз обратим внимание, что эти величины могут быть и другими,

так как точное значение количества вносимой кислоты можно определить только титрованием.

Приведенная заводская технология получения сусла из мелассы с некоторыми изменениями легко воспроизводима в бытовых условиях. Смысл этих изменений вытекает из следующего. Как ранее говорилось, в промышленных условиях тепловой обработке подвергают неразбавленную мелассу, а не ее рассиропку, избегая этим размножения патогенных микроорганизмов, которое может произойти за время разогрева разбавленной мелассы до температуры стерилизации. Одновременно экономят на подводимом тепле, емкости чанов, уменьшают длительность выхода на температуру стерилизации, а используя для нагрева пар, — не допускают ее подгорания. В бытовых условиях применение пара затруднительно, а остальные соображения, за исключением длительности достижения температуры стерилизации, не имеют существенного значения. К тому же используемая для разбавления мелассы вода может быть инфицирована и нуждается в стерилизации.

С учетом вышесказанного, в бытовых условиях технологию целесообразно осуществить следующим образом. В емкости соответствующего объема доводят до кипения воду и прибавляют (при перемешивании) к ней необходимое количество неразбавленной мелассы. При этом необходимо, чтобы после прибавления мелассы поверхность сиропа находилась на менее чем на 10 — 15 см ниже верхнего края емкости, а объем сиропа составлял 80 — 85% объема емкости, в которой будут осуществлять брожение. Например, необходимо приготовить сусло с содержанием сахаров около 14 мас. % с учетом того, что объем бродильной емкости составляет 25 л, то есть необходимо приготовить 20 л сусла. Считая, что неразбавленная меласса содержит 50% сахаров и ее плотность составляет 1,4 кг/л, это означает, что 1 л неразбавленной мелассы содержит 0,7 кг сахаров. Простой расчет показывает, что для получения сусла с 14 мас. % сахаров 1 л мелассы необходимо разбавить приблизительно 3,7 л воды и тогда объем полученной рассиропки будет составлять 4,7 л. Поскольку 1 л неразбавленной мелассы дает 4,7 л рассиропки, на приготовление 20 л сусла необходимо 4,3 л мелассы и 15,7 л воды. С учетом того, что в процессе тепловой обработки испарится около 1,5 — 2 л воды, количество используемой воды необходимо увеличить на эту величину. Технология осуществляется следующим образом. В емкость соответствующего объема (в рассматриваемом примере наиболее удобно использовать 40-литровую выварку промышленного изготовления) заливают 17 — 18 л воды, доводят ее до кипения и, не прекращая подогрева, прибавляют к кипящей воде 4,0 — 4,5 л мелассы. В случае прибавления 4,5 л мелассы с температурой 20°C к 18 л кипящей воды температура смеси понизится, однако будет превышать 85°C. Эта температура достаточно высокая для

подавления жизнедеятельности имеющихся в мелассе патогенных микроорганизмов на время нагрева смеси до температур 90 — 100°C, а прогрев ее при температуре кипения или близких к ней в течение 50 — 60 мин приводит к их уничтожению. С тепловой обработкой крайне целесообразно совместить продув сиропа воздухом от компрессора или пылесоса. Шланг для подачи воздуха в подвергаемый тепловой обработке сироп вводится через отверстие в укрепленном по периметру емкости чехлу из плотной ткани для предотвращения ожогов от брызг. Во время стерилизации образуется пена, которую необходимо удалить. Само собой разумеется, что в полученную рассиропку необходимо внести азотное и фосфорное питание и подкислить ее, как это описано выше.

4.3.2. Сусло из сахарной свеклы

Сахарная свекла содержит значительное количество пектинов, из которых в процессе тепловой обработки и брожения образуется вредный для организма метиловый спирт. Кроме того, в составе сивушных масел, образующихся в процессе ее брожения, преобладают изобутиловый и н-пропиловый спирты. Поскольку отделение названных спиртов от этилового затруднительно даже в условиях современного промышленного производства, сахарную свеклу перерабатывают на спирт, как правило, в смеси с крахмалистым сырьем или мелассой, а в чистом виде — только в крайнем случае. При этом, в последнем случае, подготовленное сусло перед внесением в него дрожжей обязательно подвергается обработке на вакуум-аппаратах, в процессе которой из него удаляется часть метилового спирта и воды. Сусло готовят двумя способами: а) диффузионным, извлекая сахар путем диффузии его в воду с последующим отделением сахарного сиропа от частиц свеклы;

б) развариванием без отделения нерастворимого остатка от сиропа.

В обоих случаях тщательно очищенную от загрязнений свеклу измельчают и в виде стружки со средним диаметром частиц 3 — 5 мм, длиной в несколько десятков миллиметров подают на тепловую обработку.

Диффузионный способ. В основу способа положено общеизвестное физическое явление диффузии, заключающееся в способности веществ проникать друг в друга при соприкосновении вследствие самопроизвольного движения их молекул.

В корневищах сахарной свеклы сахар находится в растворенном виде во внутренних частях содержащих его клеток. В обычных условиях окружающая растворенный сахар оболочка непроницаема для молекул сахара и ее можно разрушить либо механически, например, тщательным измельчением корня, как в случае получения крахмала из картофеля, и (или) прессованием,

что в случае промышленного производства нецелесообразно, или тепловой обработкой.

При температурах, превышающих 60 — 65°C, непроницаемая для растворенного сахара оболочка коагулирует (сворачивается) и молекулы сахара получают возможность выйти за пределы клеток и стружки.

Практически это достигается созданием двух непрерывных встречных потоков — стружки и подогретой до температуры 65 — 70°C воды, в результате чего сахар переходит в воду. Стружка постепенно обедняется, а вода обогащается сахаром. Получившийся сироп с содержанием в нем сахара около 7 — 8% стерилизуют нагреванием до 90°C, охлаждают до 28 — 30°C и подают в бродильную емкость. Иногда стерилизацию не производят, заменяя ее подкислением сиропа серной кислотой до кислотности 1°. Перед подачей на брожение сироп обязательно обрабатывают в вакуум-аппаратах для удаления метилового спирта. Следует отметить, что даже в условиях промышленного производства спирта доля сахара в сусле, полученном из сахарной свеклы диффузионным способом, не превышает 10 мас.%, и поэтому зрелая бражка содержит не более 4 — 5 об.% спирта. Брожение сиропа из сахарной свеклы в промышленных условиях часто осуществляют с применением прессованных дрожжей. При этом расходуют 5 г прессованных дрожжей на 1 л сиропа. Брожение проводят при температуре 28°C, при этом его длительность составляет 20 — 24 часа.

Способ разваривания. При разваривании окружающая клеточный сок с растворенным в ней сахаром протоплазма сворачивается и молекулы сахара получают возможность выйти за пределы клетки и в конечном результате из стружки. В данном варианте измельченную свеклу загружают в разварник, заливают горячей водой из расчета 300 — 350 л воды на 1 т свеклы, нагревают до 85 — 90°C и выдерживают при этой температуре 35 — 40 мин. В результате такой тепловой обработки часть клеточного сока с растворенным в нем сахаром и другими веществами переходит в воду, чем достигается одинаковая концентрация сахара в сиропе и стружке. В дальнейшем, по мере понижения концентрации сахара в сиропе, например, в результате его сбраживания, молекулы сахара из стружки непрерывно диффундируют в сироп и подвергаются сбраживанию. Подготовленную таким образом массу обрабатывают в вакуум-аппаратах, охлаждают до 28 — 30°C и подают в бродильную емкость. Известны отступления от указанных температурного и временного интервалов в сторону их уменьшения: разваривание проводят при 75 — 85°C в течение 15 — 20 мин. В результате этого сахар менее карамелизуется, что увеличивает выход этилового спирта. При этом пектиновые вещества менее разлагаются и поэтому образуется меньше метилового спирта.

При получении сусла по методу разваривания вязкость массы

оказывается более высокой, чем получаемая по диффузионному методу. Поэтому в промышленном производстве, несмотря на то, что сахарная свекла содержит сахарозу и нет необходимости в осахаривании, с целью разжижения сусла, внесения питания для дрожжей и облегчения брожения к нему зачастую добавляют солод из расчета около 0,5 — 1,0% солода от массы свеклы. Осахаривание производят при температуре 58 — 60°C в течение 10 — 15 мин. При обоих способах получения сусла в массу для питания дрожжей вносят около 0,5 — 1,0% солода, а в случае его отсутствия — около 0,1% сульфата аммония и 0,05 — 0,1% ортофосфорной кислоты от массы перерабатываемой свеклы. В случае необходимости полученную массу (сироп) подкисляют серной кислотой до pH=4,5.

Свеклу в смеси с мелассой и крахмалсодержащим сырьем можно перерабатывать в любых соотношениях, однако, как это следует из ранее сказанного, желательно, чтобы доля последних в смеси была максимальной. При этом определяющим является требование, чтобы доля спирта в зрелой бражке была около 8 об.%. На практике используются следующие варианты получения смешанного сусла:

а) Сусло из сахарной свеклы и мелассы [19]. Подвергнутая тепловой обработке (как ранее описано) сахарная свекла или сахарный сироп из нее смешиваются с разбавленной мелассой (на 1 весовую часть мелассы 2,5 — 3 весовые части воды), прогреваются при 90 — 100°C в течение 15 — 20 мин, охлаждаются, смешиваются с азотистым и фосфорным питанием для дрожжей, подкисляются и направляются на брожение.

б) Сусло из сахарной свеклы и крахмалсодержащего сырья [19]. Подвергнутые раздельно тепловой обработке сахарная свекла и крахмалсодержащее сырье поступают в осахариватель, где смешиваются с солодом, и при температуре 58 — 60°C крахмал осахаривается солодом. Осахаренная смесь охлаждается и, если масса картофеля составляет не менее 50%, а масса зерна не менее 20% массы свеклы, дополнительное питание для дрожжей не вносится и масса направляется на брожение. В случае, если в приготовленной смеси доля крахмалсодержащего сырья меньше указанной, вносится азотное и фосфорное питание из расчета массы перерабатываемой свеклы.

в) Сусло из сахарной свеклы, мелассы и крахмалистого сырья [19]. Измельченная сахарная свекла, разбавленная меласса и разваренное крахмалсодержащее сырье смешиваются, прогреваются при температуре 90 — 100°C в течение 15 — 20 мин, охлаждаются до температуры 58 — 60°C и подаются в осахариватель, где к ним прибавляется солод. Осахаривание осуществляется, как описано ранее.

Понятно, что получение сусла по методу разваривания легко реализуемо и в бытовых условиях. Кроме приведенных, нам известны еще несколько вариантов технологии получения сусла

из сахарной свеклы в бытовых условиях, которые могут быть видоизменены с учетом промышленной технологии. Приводя эти технологии, мы, тем не менее, надеемся, что наши читатели воспользуются полученными из данной книги сведениями и либо вовсе не будут использовать свеклу, либо во всех случаях будут готовить сусло только из смеси сахарной свеклы или ее сиропа с крахмалистым сырьем, а в процессе приготовления будут производить его тщательную очистку от неприятнопахнущих летучих веществ и метилового спирта, как это описано в разделе, посвященном приготовлению сусла из мелассы.

Первый вариант. Измельченную на терке или электросковыжималке стружку сахарной свеклы отжимают под прессом. Выход сока составляет около 30% веса свеклы. Отжатую стружку помещают в емкость соответствующего объема, заливают водой, смесь прогревают в течение 30 — 40 мин при температуре 65 — 70°C; охлаждают до удобной для работы температуры; отделяют стружку от сиропа с помощью грубого матерчатого или сетчатого фильтра, снова ее отжимают. Обычно берут отношение отжатой стружки к воде 1:1, но оно может быть и другим. Ясно, что чем большим количеством воды будет залита стружка, тем больше сахара из нее перейдет в раствор. Однако, с другой стороны, использование большого количества воды приводит к получению сиропа с пониженной концентрацией сахара, что может оказаться экономически невыгодным. Получившийся сироп смешивают с ранее полученным соком, подвергают тепловой обработке при 80 — 85°C в течение 20 — 30 мин, охлаждают до температуры 28 — 30°C и переливают в бродильную емкость. Тепловая обработка смеси сока и сиропа, которая проводится в открытой емкости, крайне важна, так как во время этого ее смесь не только стерилизуется, но и в определенной степени лишается неприятного "свекольного" запаха; в ней повышается концентрация сахара.

Второй вариант. Свекла измельчается; смешивается с водой с весовым отношением стружки к воде до 1:0,5; подвергается тепловой обработке при 80 — 85°C в течение 30 — 40 мин, охлаждается до температуры 28 — 30°C и направляется в бродильную емкость.

Третий вариант. Свекла измельчается на достаточно крупные части произвольной формы, в случае мелких корнеплодов вообще не измельчается; помещается в соответствующую емкость; заливается водой с весовым отношением свеклы к воде 1:0,05 или 1:0,1 и тушится при закрытой крышке емкости в течение нескольких часов. По окончании тепловой обработки и охлаждения выделившийся сироп сливают в емкость для брожения, в которую также помещают и разомнутую свеклу.

Положительной стороной этой технологии является полное отсутствие неприятного "свекольного" запаха; отрицательной, обусловленной длительной тепловой обработкой, — повышенное содержание метилового спирта вследствие разложения пектинов.

По нашим наблюдениям, последний вариант наиболее употребляем в быту, особенно жителями сельских районов.

Изложенные технологии применимы также для получения сусла из моркови и столовой свеклы.

4.3.3. Сусло из нетоварного сахара

В промышленных условиях нетоварный сахар перерабатывают на спирт вместе с крахмалистым сырьем. При этом крахмалистая часть сусла готовится обычным способом и после охлаждения смешивается с раствором сахара в бродильной емкости.

Раствор сахара получают в два этапа [19]. Сначала делают концентрированный раствор сахара, растворяя его в горячей воде. Соотношение: на 1 кг сахара — 0,7 — 0,8 л воды. Приготовленный раствор стерилизуют при температуре 85 — 90°C в течение 30 мин, после чего он либо направляется на хранение (длительность хранения концентрированного раствора — не более 1 суток), либо разбавляется водой из расчета 2,7 — 2,9 л воды на 1 л концентрированного раствора, охлаждается до температуры брожения, антисептируется 40%-ным раствором формалина (0,15 — 0,2 мл антисептика на 1 л раствора) и сразу же поступает в бродильную емкость. В результате двух разбавлений доля сахара в сиропе составляет около 13 — 14 мас.%. В смесь сахарного сиропа с осажаренным крахмалистым сырьем вносится как питание для дрожжей предварительно разведенный в теплой воде сульфат аммония — 1,5 — 2 г и суперфосфат в виде вытяжки — 3 — 4 г на 1 кг перерабатываемого сахара. Подкисление сахарных растворов не производится. Температура сусла, подготовленного к брожению, 27 — 30°C. Соотношение нетоварного сахара с осажаренным крахмалистым сырьем берется таким, чтобы доля спирта в зрелой бражке составляла 8 — 9 об.%. .

В бытовых условиях, когда сироп для брожения используется сразу же после приготовления, отпадает необходимость готовить его в два этапа, однако такие элементы промышленной технологии изготовления сиропа, как тепловую обработку и внесение питания для дрожжей, необходимо сохранить. Целесообразно также перерабатывать сахар с прибавлением осажаренного солода, благодаря чему будет улучшен запах получаемой спиртосодержащей жидкости.

4.3.4. Сусло из нетоварных конфет, драже и карамели

В состав этого сырья в значительных количествах входят крахмал и декстрины (см. табл. 7), которые непосредственно дрожжами не сбраживаются, и ароматичные вещества. Поэтому до брожения сусло из этого сырья необходимо подвергнуть тепловой обработке с целью удаления избыточного количества ароматичных веществ, одновременно и простерилизовав его, а крахмал и декстрины осажарить солодом.

Сусло готовят из расчета: на 1 кг основного сырья — 4,5 — 5 л воды и 0,1 — 0,2 кг зеленого солода. Желательно применение солода в больших количествах, так как в сусле из конфет и карамели он является основным источником питательных веществ для дрожжей, а также внесение сульфата аммония и суперфосфата.

Технологию осуществляют следующим образом. Необходимое количество воды доводят до кипения и в нее при перемешивании всыпают основное сырье. Перемешивание проводят до тех пор, пока сырье полностью не растворится. При выборе температуры необходимо исходить из того, что чем выше температура, тем, с одной стороны, быстрее испаряются ароматические вещества, но, с другой — одновременно увеличивается и доля карамелизованного сахара, что вызовет его неоправданные потери. Поэтому прогрев целесообразно проводить при 85 — 90°C или более низких температурах. Длительность прогрева зависит от температуры, конкретного вида перерабатываемого сырья и степени удаления ароматических веществ. Например, для карамели «Мятная» достаточно 3 — 4 ч при 85°C. Существенно уменьшает длительность тепловой обработки продув раствора воздухом от компрессора или пылесоса. Эту операцию необходимо проводить так, как описано в разд. 4.3.1. Во время тепловой обработки должна быть обеспечена интенсивная вентиляция помещения, так как испаряющиеся ароматические вещества ядовиты и взрывоопасны. За время тепловой обработки происходит значительное испарение воды, что необходимо компенсировать, доливая воду в процессе или по окончании тепловой обработки.

После удаления избыточного количества ароматических веществ массу охлаждают до 65°C и к ней прибавляют солодовое молоко. Осахаривание проводят по общепринятой технологии — 2,5 ч при температурах от 60 до 65°C. По окончании осахаривания массу охлаждают до температуры брожения, вносят сульфат аммония и суперфосфат, как это указано в предыдущем разделе, и подвергают брожению.

4.3.5. Сусло из винограда, плодов и ягод

Виноградные и плодово-ягодные спирты, полученные перегонкой перебродившего сока, мезги или их смеси, широко используются для получения крепких спиртосодержащих напитков, обладающих характерными приятными ароматом, вкусом и другими свойствами. Все они имеют название «бренди». Бренди, в случае, если в его названии нет другого определительного слова, представляет собой дистиллат, полученный перегонкой сброженного виноградного сока. В случае, если бренди произведено во Франции в провинции Шаранта, центром которой является город Коньяк, из сока соответствующих сортов винограда и по соответствующей технологии, оно носит название «коньяк». Грушевое бренди, вишневое бренди, абрикосовое бренди, сливовое

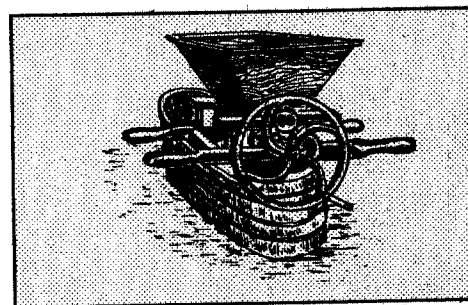


Рис. 4. Плодовая мельница [8].

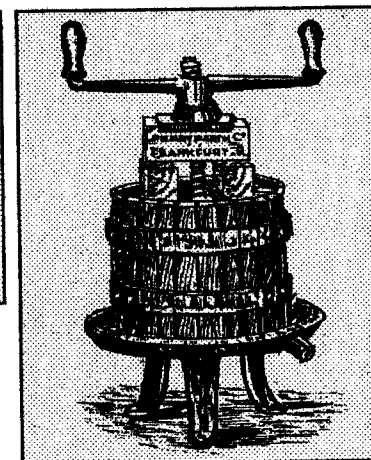


Рис. 5. Пресс Майфарга [8].

бренди, клубничное бренди, яблочное бренди и т.д. представляют собой дистиллат из сброженного сока или измельченных свежих или высушенных ягод и плодов. В случае, если яблочное бренди получено во Франции в провинции Кальвадос из сока определенных сортов яблок и по определенной технологии, оно имеет название «кальвадос». Бренди перед разливом в бутылки определенное время выдерживается в деревянных бочках.

Крепкие напитки, полученные перегонкой перебродившего сусла из измельченных плодов и ягод или их сока и доведенные до необходимой крепости добавлением воды или без ее добавления и не выдержанные в деревянных бочках, известны как плодовые или ягодные водки, иногда с употреблением названия используемого сырья. Исторически виноград как сырье для получения вина, а впоследствии уже и само виноградное вино было первым и самым массовым сырьем для получения спиртосодержащих жидкостей и поэтому технология получения из них этилового (винного) спирта наиболее изучена и отработана. По нашему мнению, ряд ее элементов целесообразно использовать и при получении алкогольных напитков из других плодов и ягод. В

Таблица 15. Состав различных фракций виноградного сока [10].

Фракции сока	Доля сока, об. %	Сухой экстракт, г/л	Винная кислота, г/л	Яблочная кислота, г/л	Сахар, г/л
Самотек	60	21	5,6	3,8	194
Прессование:					
первое	25	22	5,8	4,0	192
второе	10	22	4,4	4,2	191
третье	4	25	4,6	4,3	187
четвертое	1	31	3,7	4,3	176
Общий сок	100	22	5,3	5,3	193

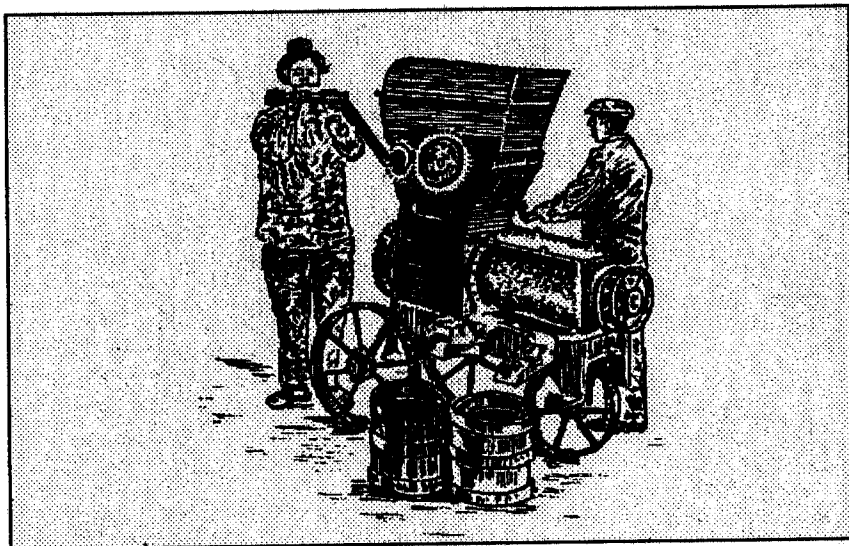


Рис. 6. Общий вид пресса непрерывного действия системы Сатра. [8].

любом случае, в приводимых технологиях мы будем акцентировать внимание на вопросах, касающихся приготовления сусла для получения вина как сырья, а не продукта (подробно технологии получения вина как продукта описаны в [10, 11, 13]). Само собой разумеется, что многое в этих технологиях идентично.

4.3.5.1. Сусло из винограда

Сусло готовят по белому и красному способам.

Белый способ получения сусла. В этом способе на приготовление сусла используют чистый виноградный сок, в том числе и из красных сортов винограда. Технология получения такого сусла состоит из следующих операций: а) отделение ягод от гребней; б) раздавливание ягод; в) прессование; г) отстаивание сусла (сока); д) наполнение суслом бродительных емкостей (бочек).

Отделение ягод от гребней. В этой операции ягоды грозди отделяются от плодоножек, имеющих техническое название гребней. Операция преследует двоякую цель: во-первых, облегчить в дальнейшем выдавливание сока из ягод и, во-вторых, не допустить попадания сока из гребней в сок из ягод при прессовании. Отделение ягод от гребней производится различными способами. В промышленном производстве это осуществляется на специальных устройствах, разрушающих ягоды одновременно с их отделением от гребней. В мелких хозяйствах это производится с помощью терок, представляющих собой продырявленный деревянный круг или металлическое решето, укрепленных на бочке на определенном расстоянии от ее открытой части. Кисти

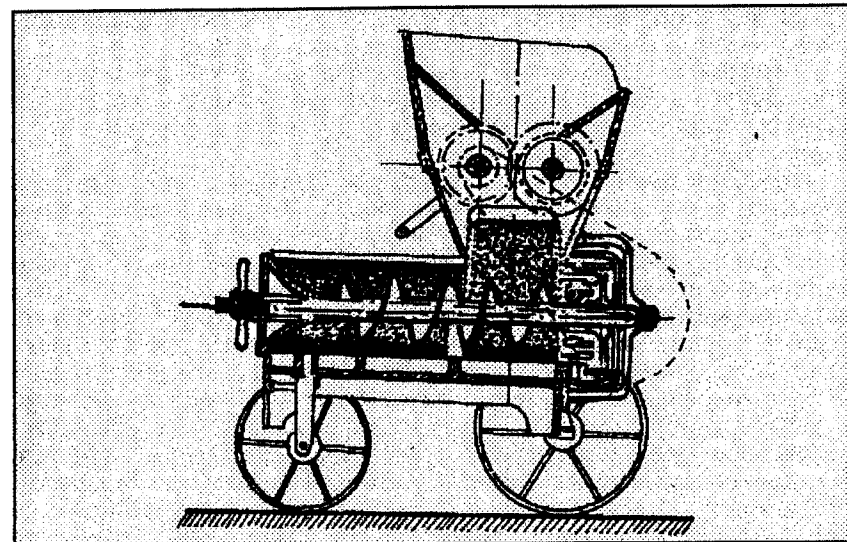


Рис. 7. Разрез пресса системы Сатра [8].

винограда накладываются на такую терку и протираются на ней руками или с помощью особых щеток или скребков, при этом ягоды частично целые, а частично раздавленные проваливаются через отверстия терки в бочку. Во многих случаях отделение ягод от гребней не производится.

Раздавливание ягод. Ягоды винограда, отделенные от гребней на терке, разрушены в недостаточной степени, и поэтому, за исключением немногих сортов, имеющих нежную кожуру, нуждаются в дополнительном разрушении. Это осуществляется на устройствах, называемых мельницами или дробилками. Наиболее простая и достаточно удобная из них, применявшаяся в мелких хозяйствах России уже в прошлом веке, представлена на рис. 4. Емкостью для подлежащего переработке винограда в ней является ящик, выполненный в виде четырехгранной усеченной пирамиды. Ящик укреплен на раме, на которой смонтированы также чугунные или деревянные валы. Валы имеют одинаковый диаметр и приводятся во вращение рукой через шестерни различного диаметра (внешние диаметры шестерней — 19 и 15 см). Над валами в ящике вращается разрыхлитель в виде оси с насаженными в ней шпильками, который не позволяет массе слежаться. Подшипники одного из валов подвижны, благодаря чему можно устанавливать желаемое расстояние между валами и, таким образом, сильнее или слабее раздавливать виноград. При работе такая дробилка устанавливается на чане, куда и поступает раздавленный виноград. В процессе измельчения ягод часть отделившегося от мезги сока сливается через перекрытое сеткой

отверстие в нижней части чана в отдельную емкость. Оставшаяся смесь мезги с соком направляется на прессование.

Прессование. Окончательное извлечение сока производится прессованием. Для прессования служат прессы самых различных конструкций, которые разделяются на прессы непрерывного и периодического действия.

Простейшим представителем прессов периодического действия является пресс, изображенный на рис. 5. В прессах такого типа предварительно раздавленный виноград загружается в корзину, установленную на деревянной решетке внутри пресса. Благодаря наличию решетки облегчается стекание сока. По мере заполнения корзины мезгой под действием силы тяжести, без сжимающего усилия пресса, часть сока стекает. Этот сок называется соком-самотеком. Заполненную корзину закрывают деревянной крышкой несколько меньшего диаметра, чем внутренний диаметр корзины, и начинают прессование. В начале прессования сок отделяется интенсивно, затем, по мере сжатия, выделение его уменьшается. В какой-то момент увеличение сжимающей нагрузки прекращают, поднимают сжимающую пластину, мезгу разрыхляют и прессование повторяют. С целью максимального извлечения сока прессование повторяют несколько раз.

Считается, что сусло из сока-самотека является лучшим по качеству, затем следует сусло из сока первого давления, уже хуже, но также считающееся суслом высокого качества, второго давления — еще хуже и т.д. Некоторые параметры сока, полученного в результате такого прессования, представлены в табл.15.

Прессование производят с возможно минимальной нагрузкой, избегая рывков и давая возможность соку стечь. Согласно [10], "при изготовлении белых вин тонкость продукта будет зависеть главным образом от быстрого отделения сока и от минимального действия кислорода воздуха в присутствии мякоти, кожицы и гребней".

Одновременное получение различных фракций виноградного сока производится на прессах непрерывного действия. На рис.6 изображен внешний вид, а на рис. 7 — разрез такого пресса. Принцип его действия ясен из представленных рисунков.

Отстаивание сусла и наполнение бочек. После прессования сусло (сок) получается довольно мутным из-за присутствия в нем частиц мякоти, кожуры, а также иногда и грязи, которой бывают покрыты ягоды. Чтобы лучше освободиться от них, сусло отстаивают в чанах в течение 20 — 30 час. В мелком производстве более целесообразно сусло профильтровать через ткань. Отфильтрованный или после отстаивания слитый декантированием сок помещают в бочки для брожения.

Сусло для получения коньячного спирта. Сусло для получения коньячных спиртов готовят только по белому способу, причем желательно применять для этого сок-самотек. Наиболее пригодны

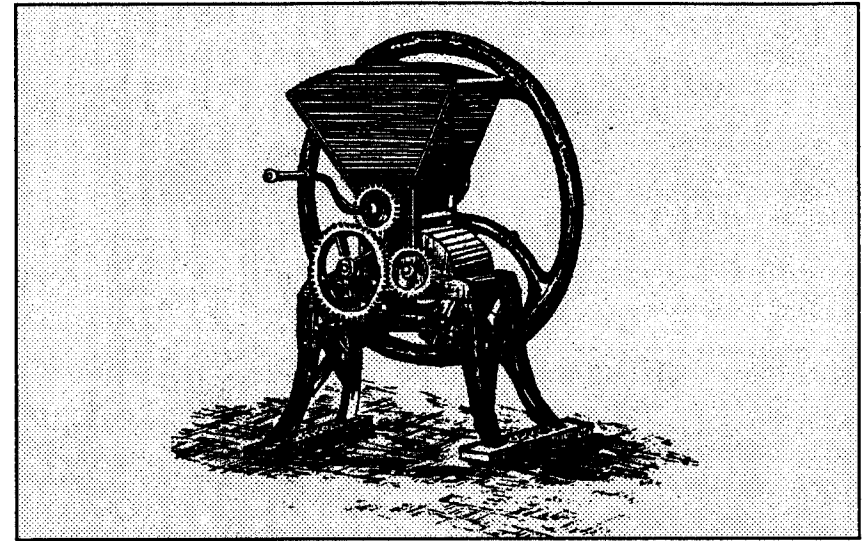


Рис. 8. Франкфуртская мельница [8].

для получения коньячных спиртов сорта винограда с не очень сильным ароматом. Из выращиваемых в Украине, к таким относятся Алиготе, Бакатор, Рислинг, Ркацители, Сильванер, а также некоторые гибриды, при этом качество коньячных спиртов из последних существенно ниже [20]. По вышеуказанным причинам обладающие сильным ароматом такие сорта винограда, как Мускат или Изабелла, не пригодны для получения коньячных спиртов. Однако любые сорта винограда являются прекрасным сырьем для получения винного спирта.

Способ реализуется следующим образом. Созревший, а в случае гибридных сортов — лучше перезревший виноград в кистях или без гребней механически измельчается, как описано ранее. Выделившийся из него сок-самотек является суслом для получения коньячного спирта. Оставшаяся часть прессуется и отделившийся сок является суслом для получения виноградного спирта, а выжимки, содержащие значительную долю сахаров, являются суслом для получения виноградной водки — чачи. Иногда после отделения сока-самотека оставшаяся часть без прессования направляется на брожение для получения виноградного спирта.

Применение консервантов и антисептиков для обработки сока, идущего на приготовление коньячного спирта, запрещено.

Виноградные выжимки. После извлечения сока оставшиеся выжимки составляют около 20% веса переработанных ягод. Они содержат 60 — 70% воды и 30 — 40% сухих веществ, в том числе значительное количество сахаров и ароматических веществ и поэтому являются ценным сырьем для получения винного

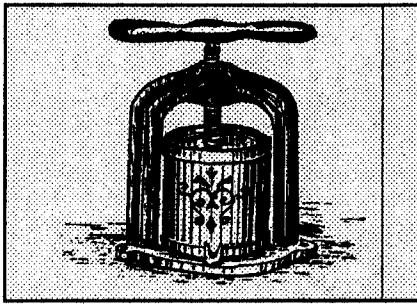


Рис. 9. Металлический ягодный пресс [8].

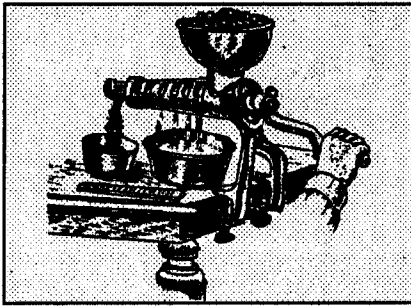


Рис. 11. Пресс "Enterhrize Hand - Choppers" [8].

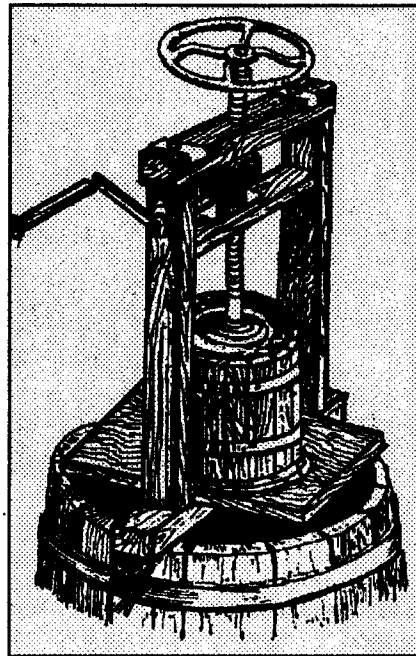


Рис. 10. Австрийский переносной пресс [8].

спирта. Конечно, необходимо помнить и о том, что они содержат и основную часть пектиновых веществ из имеющихся в ягодах, из которых в процессе брожения образуется метиловый спирт. "Успех в получении хорошей виноградной водки зависит, прежде всего, от качества выжимок. Лучшая водка получается из свежей, только что отпрессованной выжимки. Выжимки дурного качества, заплесневелые и закисшие, дают водку с неприятным запахом, жгучим и царапающим вкусом" [18].

Сусло из выжимок готовится следующим образом.

Свежеотпрессованные выжимки помещают в емкость и на них наливают приблизительно около 1/3 объема тепловатой воды. Для увеличения выхода спирта и улучшения его качества вместо воды следует использовать раствор сахара. Для этого на 100 кг свежих выжимок берут 50 кг сахара, растворенного в 300 л теплой воды. Рекомендуется на это же количество добавлять 10 — 12 раздавленных плодов айвы. Вследствие прибавления последней водка приобретает аромат, напоминающий запах коньяка. С целью брожения в подготовленное таким образом сусло добавляют немного бродящего сусла или дрожжей.

Красный способ получения сусла. По этому способу ягоды любого сорта винограда измельчают как в составе кисти, так и

отделенные от гребня, как и в белом способе получения сусла, однако не прессуются и сок от мезги не отделяется и идущее на брожение сусло содержит все составные части измельченного сырья. Сброженное сусло используется для получения виноградного спирта. Положительной стороной этой технологии является ее относительная простота. Однако необходимо отметить, что виноградный спирт, полученный из сусла, содержащего мезгу и гребни, в сравнения со спиртом, полученным из сброженного сока, характеризуется повышенным содержанием метилового спирта, альдегидов и фурфурола [20], что существенно снижает его качество.

4.3.5.2. Сусло из плодов и ягод

Наряду с виноградом, все плоды и ягоды, содержащие в своем составе достаточное количество сахаров, пригодны для получения крепких спиртных напитков. Технология получения из них сусла содержит основные элементы технологии приготовления сусла из винограда, но имеет и определенные отличия, связанные со спецификой как перерабатываемых плодов, так и получаемых напитков. Ее особенности будут нами приведены в разделах, описывающих приготовление сусла из конкретных плодов и ягод.

Сусло готовят как по белой, так и по красной схеме, а также из неизмельченных плодов. При этом, как и в случае виноградного спирта, плодово-ягодные спирты, полученные по красной схеме, отличаются повышенным содержанием сивушных масел, метилового спирта, фурфурола и некоторых других ядовитых веществ в сравнении с полученными по белой схеме.

Белая схема получения сусла. Включает операции: а) подготовку плодов и ягод; б) измельчение; в) прессование; г) наполнение суслом бродильных емкостей; д) составление сусла.

Подготовка плодов и ягод. Предназначенные для получения сусла плоды перебирают, удаляя гнилые, а в частично пораженных — вырезают зараженные места. Черешки и чашечки можно не удалять. Затем плоды моют, дают им слегка обсохнуть и направляют на измельчение. Косточки слив, вишен, черешен и абрикосов удаляют после мойки.

Измельчение. Измельчение осуществляют на плодовых мельницах, которые бывают двух типов: а) рвущие (режущие) плоды; б) растирающие плоды. Во многих конструкциях, особенно используемых в промышленном производстве, используются комбинированные мельницы, когда в одном и том же устройстве плоды сначала разрываются, а потом растираются. На рис. 8 приведен внешний вид простейшей плодовой мельницы из использовавшихся в мелком производстве плодово-ягодных вин России в прошлом веке. При работе засыпанные в бункер плоды разрываются на достаточно мелкие части верхним валом, представляющим собой цилиндр с железными зубцами (ножами), проходящими при вращении вала между зубцами прилегающей

к нему гребенки. Ниже этого вала находятся два каменных или чугунных вала, назначение которых растирать разорванные плоды. Расстояние между нижними валами регулируемо. В случае переработки ягод верхний вал можно удалить. Измельченные плоды и ягоды собираются в емкость, расположенную под мельницей, откуда через перекрытое фильтром отверстие отделяется сок-самотек, а оставшаяся мезга поступает на прессование. Часто сок-самотек отделялся с помощью пресса, как это описано ранее.

Прессование. В мелком производстве используются различные конструкции механических прессов непрерывного и прерывающегося действия, некоторые из которых представлены на рис. 9 — 11. Пресс, изображенный на рис. 11, в случае переработки ягод одновременно измельчает и прессует их.

Отжим сока в прессах, изображенных на рис. 9 и 10, осуществляют следующим образом. Находящийся в прессе мешок из прочной, но редкой ткани, например, из брезента, заполняют равномерным по толщине слоем мезги на 1/3 часть его длины. Обычно толщина мезги составляет 10 — 15 см. Мезгу в мешке закрывают незаполненной частью мешка, накладывают на него деревянный или металлический круг для равномерного распределения сжимающей силы по всей поверхности мезги и начинают закручивать сжимающий винт. Чтобы предотвратить контакт мезги с металлом, лучше на мешок с мезгой накладывать деревянный круг, а уже на него, с целью предотвращения разрушения последнего, металлический. Отжатый сок стекает в приготовленную для него емкость. Давление усиливают постепенно, давая возможность стечь соку; и, доведя до максимально возможного для конкретного пресса, ослабляют; затем выжимки разрыхляют и прессование повторяют. Иногда для более полного извлечения сахаров и ароматических веществ, особенно в случае ягод, выжимки разбавляют водой, выдерживают от 6 до 24 часов и опять прессуют. В современных бытовых условиях сок из твердых яблок и груш удобно получать на электросоковыжималках.

Выход сока. 100 кг зрелых плодов дают такое число литров сока [22]: яблок и груш — 60 — 75, вишни — 75, крыжовника — 60, смородины белой и красной — 60 — 65, смородины черной — 45, земляники — 65, малины — 64, ежевики — 62, черники — 70, брусники — 50, шелковицы — 77, сливы — 60.

Диффузионный способ получения сока. В случае отсутствия пресса сок из измельченных плодов можно извлечь диффузионным способом. Вот как этот процесс описан в [8]. "В кадушку с определенным количеством мезги (50 кг) наливается вода (50 л) и оставляется на 24 часа, а затем берут другую такую же кадушку с тем же количеством мезги и сцеживают в нее жидкость из первой кадушки, которую наливают опять водой; через 24 часа жидкость из 2-й кадушки переливают на свежую мезгу в 3-ю кадушку, из 1-й сцеживают во 2-ю, а первую опять наливают

водой, и еще через 24 часа из 3-й кадушки отбирают готовую для виноделия жидкость, извлекающую из мезги 3/4 полезных для вина веществ, из 2-ой сцеживают в 3-ю (со свежей мезгой), из 1-ой во 2-ю; затем мезгу из 1-ой выбрасывают, заменяют свежей и со следующих 24 часов роль 1-ой кадки уже играет 2-я. Таким образом мезга выщелачивается тремя водами, причем получается 135 частей сока вместо 140, получаемых при прессовании". В современных промышленных условиях применяется и горячий диффузионный способ получения сока, аналогичный получению сока из сахарной свеклы.

Красная схема. При получении сусла по этой схеме выполняются все операции, описанные в белой схеме получения сусла, за исключением прессования. В красной схеме на брожение поступает неотпрессованная смесь сока с мезгой.

Составление сусла. Ранее мы отмечали, что брожение сусла возможно только при наличии необходимых для жизнедеятельности дрожжей элементов питания. Полноценное питание для дрожжей содержится только в виноградном соке. Сусло из остальных плодов и ягод содержит в достаточном количестве витамины и микроэлементы, однако в большинстве случаев содержание усвояемых дрожжами азота и фосфора в нем недостаточно. Поэтому их необходимо вносить дополнительно. Применительно к суслу из конкретных плодов и ягод состав и количество вносимых элементов питания могут отличаться и точное их количество можно определить только в специализированных лабораториях, но в общем случае рекомендуется их вносить всегда в следующих количествах: на 1 л измельченных плодов или сока 1 г сухого молотого или 1,5 — 2 г измельченного зеленого солода, или 0,2 — 0,3 г фосфорнокислого аммония в качестве азотного и фосфорного питания, или 0,1 — 0,2 мл раствора нашатыря в качестве азотного питания.

В соке плодов и ягод достаточно углерода, входящего в состав сахаров, для жизнедеятельности дрожжей, однако его может оказаться недостаточным для получения вина с приемлемой крепостью, если до перегонки на спирт сброженное сусло будет длительное время храниться и брожение производится дикими дрожжами. К тому же, особенно в случае получения спирта из ароматных ягод, главным является их аромат, который переходит со спиртом во время перегонки, а их сахара в получении спирта играют вспомогательную роль. Поэтому к измельченным плодам или их соку добавляют воду и сахар. Сахар всегда добавляют в растворенном виде и его общее содержание в 1 л сусла не должно превышать 220 — 250 г. При оценке добавляемого количества сахара необходимо исходить из того, что 1 г сахара дает около 0,5 г или 0,6 мл спирта и брожение прекращается при содержании спирта в сусле 13 — 15 об. %. На практике при составлении сусла с добавлением сахара можно воспользоваться общим правилом, выработанным многолетней практикой русских вино-

делов: "из содержимого в плодах сахара, за исключением около 3%, все остальное количество превращается в алкоголь, причем каждый % превращаемого сахара дает 1° алкоголя, что относится также и к сахару, добавляемому к суслу. Определив, какой крепости должно быть приготавливаемое вино, а также и содержание сахара в сусле, винодел, чтобы узнать, сколько требуется добавить сахара, вычитает из содержимого в сусле сахара 3%, полученный остаток вычитает из числа тех градусов, которые определяют крепость будущего вина и полученная при этом разница составляет то количество сахара, которое следует добавить, чтобы получить вино желаемой крепости. Например: если сусло содержит 8,2% сахара, вино предполагается быть 12° алкоголя, то недостающее количество сахара будет выражаться следующей формулой (12° + 3%) - 8,2% = 6,8%, или 68 г сахара на литр суслу" [21].

4.3.5.3. Сусло из косточковых плодов

Сусло из вишен [4]. Бренди из вишен является национальным немецким напитком, имеющим название "киршвассер". При его приготовлении в Германии вишни собирают без стебельков и недробленными закладывают в чан для брожения. Иногда небольшая часть их (до 1/3 перерабатываемых) вместе с косточками дробится для получения напитка с более сильным вкусом и запахом горького миндаля. (Запах горького миндаля придает входящий в состав ядер косточек вишен амигдалин (C₂₀H₂₇O₁₁N), который также содержится в ядрах косточек абрикосов, персиков, слив и др. В чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы горького вкуса. Температура плавления 214°С. Относится к сильно действующим ядам. Под действием эмульсина — комплекса ферментов, содержащегося также в ядрах косточек указанных плодов, амигдалин расщепляется на глюкозу, бензальдегид и синильную кислоту (HCN) — чрезвычайно ядовитое вещество.) В помещичьих хозяйствах России при приготовлении суслу из вишен для получения вина косточки обязательно удаляли.

Сусло из слив, мирабелек, абрикосов, персиков, терна. Сусло готовится по технологии, идентичной технологии приготовления суслу из вишен. Черешки не обрываются. При приготовлении суслу из терна необходимо отдавать предпочтение плодам, собранным после первого мороза, так как они содержат меньше дубильных веществ. К суслу из 100 кг косточковых плодов рекомендуется в качестве азотного питания для дрожжей добавлять 30 — 40 г сернокислого аммония, предварительно разведенного в 0,5 — 1 л теплой воды.

При использовании косточковых плодов необходимо помнить о том, что качество получаемого спирта нельзя ставить в прямую зависимость от аромата и вкуса исходного сырья. В результате брожения и перегонки пропадает значительная часть тончайших веществ, составляющих аромат свежих плодов. Он присутствует

Таблица 16. Количество сахара и воды, добавляемых к соку ягод для получения вина определенной крепости [8].

Сок из:	На 10 л чистого сока прибавляется			литров воды
	килограммов сахара для получения вина крепости, об. %			
	7%	9%	12%	
смородины	5,0	6,6	9,0	30,0
крыжовника	3,2	4,3	6,0	18,0
ежевика	1,0	1,4	2,0	—
черники	4,2	5,6	7,6	24,0
малины	3,2	4,3	6,0	18,0
земляники	2,0	2,6	3,7	8,0
брусники	6,2	8,0	10,6	35,0

и в спирте, хотя и существенно ослаблен. Поэтому на приготовление суслу можно использовать перезревшие и опавшие плоды.

4.3.5.4. Сусло из семечковых плодов (груш, яблук)

Как и в предыдущем случае, используются вызревшие и перезревшие плоды любых сроков созревания, особенно легко портящиеся и не переносящие транспортировки. В случае приготовления суслу, идущего для получения кальвадоса, его готовят по белой схеме (см. раздел "Сусло из винограда"). В данном случае, оставшаяся после отделения сока смесь мезги с соком сбрасывается отдельно. Лучшего качества кальвадос получают из яблук высшего качества сладких или горько-сладких сортов позднеспелого или зимнего сроков созревания. Добавки сахара или пастеризация сока не допускается. В случае применения красной схемы приготовления суслу технология осуществляется следующим образом. Плоды тщательно измельчают, так как их кожура и плодовая мякоть во время брожения долго сохраняют свою структуру и не позволяют соку с сахарами выйти за их пределы. В связи с этим запаздывает образование спирта и углекислого газа, создаются благоприятные условия для уксусно-кислого брожения. Измельченные на дробилках и желативно растертые (в бытовых условиях пропущенные через мясорубку) плоды помещают в емкость для брожения. Измельченные таким образом плоды представляют собой достаточно плотную и вязкую массу, в которой процесс брожения затруднителен и поэтому затягивается во времени. С целью его ускорения рекомендуется добавлять к 10 л полученной массы до 5 л воды.

В бытовых условиях часто используют для приготовления суслу подгнившие и большие плоды. В таком случае необходимо произвести тепловую обработку полученной массы путем ее прогреть при 80 — 90°С в течение 10 — 15 мин, а брожение осуществлять хлебопекарными или чистой культурой дрожжей. В случае получения сока как продукта оставшиеся выжимки также

пригодны для получения плодового спирта вследствие значительного содержания в их составе сахаров. С этой целью выжимки тщательно перемешивают с водой и направляют на брожение. В зависимости от их влажности рекомендуется к 100 кг выжимок добавлять 10 — 100 л воды и на 100 л полученного сусла — около 50 г сернокислого аммония, предварительно растворенного в 0,5 — 1 л теплой воды, как питание для дрожжей. Для подавления побочного брожения рекомендуется на 100 л сусла добавить 5 — 6 г концентрированной серной кислоты, предварительно разбавленной в 0,1 — 0,2 л воды. Составленное таким образом сусло необходимо тщательно перемешать. Само собою разумеется, что на приготовление сусла из выжимок плодов распространяются приведенные ранее рекомендации по получению сусла из виноградных выжимок.

4.3.5.5. Сусло из ягод

Из всех ягод после их брожения и перегонки можно получить ароматный спирт высокого качества. Однако использование ягод с этой целью, за исключением малоценных шелковицы и бузины, целесообразно только в том случае, если невозможно их использовать в сыром виде или переработать на сок, варенье и т.п. В силу сказанного, производство такого спирта нигде не получило развития, хотя известны бренди из рябины, крыжовника, черники, шиповника, смородины и черной бузины [14]. В массовом производстве сусло для получения вина как продукта преимущественно готовят по белой схеме, вина как сырья для последующей перегонки на спирт — красной. Чаще всего сусло для последующей перегонки вина на спирт готовят из выжимок переработанных на сок ягод. Применяется описанная ранее технология, при этом в качестве питания для дрожжей на каждые 100 л сусла добавляется 20 — 40 г сернокислого, а лучше — фосфорнокислого аммония. Если же имеется возможность приготовить сусло из непереработанных на сок ягод, то в таком случае ягоды малины, ежевики, земляники, шелковицы и черной бузины можно засыпать в емкость для брожения неизмельченными, хотя их предварительное измельчение никогда не повредит. Ягоды с более прочной кожурой (смородина, крыжовник, рябина, шиповник, облепиха) необходимо предварительно измельчать. Рекомендуется измельченные ягоды рябины и шиповника смешивать с небольшим количеством воды до состояния густой каши. Обычно это составляет от 10 до 50% воды от веса ягод.

При получении спирта из ягод главную ценность представляет не сам спирт, а содержащийся в ягодах тонкий аромат, переходящий со спиртом во время перегонки. С целью получения ароматного спирта в промышленном производстве часто поступают следующим образом. Согласно первому способу — свежесобранные ягоды заливают неразбавленным ректификованным спиртом в соотношении 0,4 — 1 л спирта на 1 кг ягод, выдерживают в

течение нескольких дней, а затем подвергают перегонке. Поскольку в данном случае брожение отсутствует, получающийся спирт содержит ароматические вещества ягод, а содержание в нем альдегидов, метилового спирта и сивушных масел определяется качеством используемого для настаивания спирта. Согласно второму — сусло готовят из измельченных ягод или сока, но к нему добавляется сахар либо сахар и вода. Всегда сахар прибавляется к суслу растворенным в воде или соке. В случае прибавления к соку сахара и воды их количество для получения вина необходимой крепости можно определить по табл. 16.

Необходимо отметить, что при составлении этой таблицы преследовалась цель получения высококачественного вина как продукта, обладающего приятным цветом, ароматом и кислотностью при необходимой крепости и не предназначенного для перегонки. В случае составления сусла для получения вина, предназначенного для последующей перегонки, весовое отношение сахара и воды к ягодам или соку, особенно таких ароматных, как малина и черная смородина, может быть большим.

Сусло из ягод можжевельника. Сушеные ягоды можжевельника содержат до 30 мас.% сахаров и обладают приятным ароматом, в силу чего представляют собой ценное сырье для производства спирта. В чистом или разбавленном только водой виде этот спирт из-за сильного аромата не употребляется, но является полуфабрикатом для приготовления некоторых крепких алкогольных напитков с преобладающим ароматом можжевельника и является обязательным компонентом наиболее ценного из них — джина.

В [14] приведены две технологии приготовления сусла из ягод можжевельника.

Согласно первой — ягоды измельчаются на фруктовой мельнице или дробилке, после чего смешиваются с двойным количеством воды и подвергаются брожению. Зрелая бражка и спирт из нее имеют резкий аромат, что является недостатком.

Согласно второй, позволяющей получать спирт с мягким ароматом, сусло представляет собой раствор сахаров и других растворимых в воде веществ, извлеченных из измельченных ягод можжевельника путем диффузии. Диффузию проводят согласно технологии, приведенной в разделе 4.3.5.2.

Брожение сусла, полученного по обеим технологиям, проводят прессованными хлебопекарными дрожжами идентично: при 25°C в течение от 8 — 9 до 14 суток. Так как ягоды можжевельника содержат в значительном количестве эфирные масла, смолы и дубильные вещества, препятствующие размножению дрожжей и брожению, и бедны питательными веществами, в сусло вносят сульфат аммония в количестве 0,4 г и избыточное количество дрожжей — 5 — 7,5 г на 1 л сусла.

Глава 5 ДРОЖЖИ

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Дрожжи относятся к одноклеточным грибам. Научная классификация грибов сложна и в настоящее время до конца не установилась. С точки зрения применения их в бродильных производствах, они подразделяются на пивные, хлебопекарные, спиртовые и винные. Хлебопекарные и спиртовые дрожжи относятся к одному и тому же виду, а винные — как к этому же, так и другому, входящему со спиртовыми и хлебопекарными дрожжами в общее подсемейство. Отдельные разновидности дрожжей, отличающиеся друг от друга некоторыми признаками, называются расами.

Спиртовые и винные дрожжи обеспечивают спиртовое брожение, то есть получение этилового спирта. Эти дрожжи способны к активной жизнедеятельности в аэробных и анаэробных условиях. В случае аэробных условий (режим получения теста для выпечки хлеба) сахар в присутствии дрожжей распадается с образованием углекислого газа и воды и выделением значительного количества тепла. В анаэробных условиях (режим получения спирта) сахар в присутствии этих же дрожжей распадается на этиловый спирт и углекислый газ с выделением меньшего количества тепла. Дрожжи могут осуществлять брожение в широком интервале положительных температур от 1-2 до 37-40°C. При температуре 45-50°C дрожжи погибают. Высокие концентрации сахара и спирта отрицательно сказываются на жизнедеятельности дрожжей. Дрожжи могут размножаться и осуществлять брожение без присутствия света.

Хлебопекарные и спиртовые дрожжи. В промышленном производстве используется около десятка рас дрожжей. Внешний вид дрожжевых клеток одной из рас спиртовых дрожжей представлен на рис. 12. В зависимости от перерабатываемого на спирт сырья на спиртзаводах применяют разные расы дрожжей. Все они хорошо сбраживают сахарозу, фруктозу и глюкозу. Раффиноза, меллибиоза и мальтоза некоторыми расами дрожжей могут либо вообще не сбраживаться, либо сбраживаться частично.

Поступающие в розничную торговлю хлебопекарные дрожжи производятся на специализированных дрожжезаводах или спиртзаводах, перерабатывающих на спирт мелассу. Как правило, они

состоят из двух рас: расы, обеспечивающей высокую подъемную силу, то есть высокую всхожесть теста, идущего для выпечки хлеба, и расы, обеспечивающей высокую бродильную активность, то есть максимально полное превращение сахаров в спирт. В частности, при производстве спирта из картофеля, зерна, свеклы, нетоварного сахара или свеклы в смеси с крахмалистым сырьем используют дрожжи расы XII, мелассы — смесь расы В и гибрида Г-112. При этом дрожжи гибрида Г-112 обеспечивают всхожесть теста, а расы В — высокий выход спирта. Некоторые дрожжезаводы производят дрожжи, состоящие только из рас, обеспечивающих высокую всхожесть теста. Эти дрожжи прекращают сбраживание сахаров при низкой концентрации спирта.

Химический состав дрожжей зависит от их расы, технологии выращивания, физиологического состояния. Содержание влаги в бруске прессованных дрожжей, поступающих в торговлю, составляет около 75%. Кроме того, в состав дрожжей входят белки, аминокислоты, витамины и минеральные вещества. Оптимальная температура деятельности дрожжей в случае спиртового брожения составляет 29—30°C. Свежеприготовленные прессованные дрожжи могут сохранять свою способность к сбраживанию при пониженных положительных температурах в течение одной-двух недель. Прессованные дрожжи хорошо переносят минусовые температуры и в замороженном состоянии могут храниться длительное время. Оттаивание и повторное замораживание убивает их. Сбраживание суслу можно производить и с помощью сухих дрожжей. Эти дрожжи содержат около 8% влаги и при комнатных температурах могут сохранять способность к сбраживанию в течение нескольких месяцев. Спиртовые дрожжи практически прекращают размножаться при доли спирта в бродящей среде равной 5 об.% и перестают сбраживать сахара, если содержание спирта достигает 12—13 об.%. Эта концентрация спирта должна рассматриваться как предельная при подготовке суслу в бытовых условиях. Благоприятным для сбраживания является сусло, содержащее сахаров 10—18 мас.%, и поэтому в промышленном производстве исходная доля сахаров в сусле обычно составляет 12—18 мас.% и не превышает 20 мас.%. Получающаяся в результате брожения такого суслу зрелая бражка содержит 5—9 об.% спирта. При этом содержание несброженных сахаров не превышает 3—5 г на 1 л зрелой бражки. Необходимо всегда руководствоваться правилом, что чем больше концентрация сахара в сусле, тем

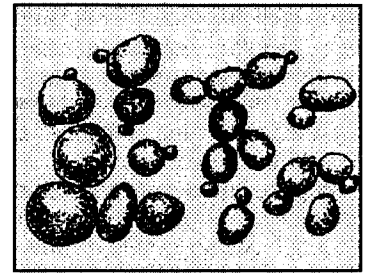


Рис. 12. Внешний вид дрожжевых клеток одной из рас спиртовых дрожжей [8].

больше его останется несброженным в зрелой бражке. К тому же приготовление сусла с повышенным содержанием сахаров нежелательно и по той причине, что с ростом концентрации спирта скорость брожения прогрессивно замедляется, а это приводит к увеличению как длительности брожения, что экономически нецелесообразно, так и количества патогенных микроорганизмов. Последнее понижает выход спирта и его качество. С другой стороны, низкое содержание сахара в сусле также экономически невыгодно, так как требует применения бродильных емкостей повышенного объема и избыточного расходования тепла и электроэнергии.

Дрожжи, используемые для получения спирта, должны удовлетворять следующим требованиям:

- а) обладать высокой бродильной активностью, то есть максимально быстро и полно сбраживать сахара;
- б) быть стойкими к высокой концентрации спирта в бродящей среде;
- в) быть устойчивыми к кислотности среды, посторонним микроорганизмам и продуктам их жизнедеятельности, не быть загрязненными ими.

Органолептические показатели качественных прессованных спиртовых (хлебопекарных) дрожжей следующие:

- а) цвет — сероватый с желтоватым оттенком; на поверхности бруска не должно быть пятен, особенно темных;
- б) консистенция — плотная, дрожжи при нажатии ножом должны ломаться и не мазаться;
- в) вкус и запах — свойственные прессованным дрожжам, без запаха плесени.

Винные дрожжи. Известно несколько тысяч рас винных дрожжей. В естественных условиях на плодах находится одновременно несколько рас дрожжей. При этом, если одни расы сбраживают сахара сусла только до крепости 4-5 об.%, то известны расы винных дрожжей, сбраживающие сахар и при доле спирта, превышающей 18 об.%. В общем считается, что сахара в количестве 100-200 г на 1 л сусла не препятствуют активности винных дрожжей, но высокие концентрации их способствуют увеличению длительности брожения и его преждевременной остановке до того, как сахара превратятся в спирт, оказывая токсическое действие, дополняющее действие спирта. Например, согласно [13], количество спирта в сброженном соке с начальным содержанием сахаров 303 г/л меньше, чем в соке, содержащем 217 г/л сахаров.

В современном промышленном производстве вин используются чистые культуры дрожжей, содержащие специально выделенные расы. В случае получения виноградного или яблочного вина, идущего в дальнейшем для получения соответственно коньячного

спирта или спирта для кальвадоса, брожение сусла проводят при температурах, не превышающих 15°C. С повышением температуры брожения увеличивается доля сивушных масел и органолептические показатели спирта, получаемого из такого вина, ухудшаются.

5.2. Приготовление дрожжей

Технология промышленного производства спирта организована таким образом, чтобы получить качественную зрелую бражку за минимальное время. С целью реализации этого свежеприготовленное сусло заправляют достаточным количеством производственных дрожжей, полученных из заготовки чистой культуры путем ее многократного размножения в определенных строго контролируемых условиях. Сусло для размножения дрожжей называется дрожжевым. В промышленных условиях дрожжи размножают по схеме:

Чистая (маточная) → Засевные → Производственные
культура дрожжей дрожжи дрожжи.

По мере размножения дрожжей концентрацию сахаров в дрожжевом сусле меняют в сторону ее приближения к концентрации сахаров в сусле, для брожения которого предназначены дрожжи, а производственные дрожжи уже размножают на сусле, взятом из сусла, предназначенного к брожению для получения спирта. При этом учитывается, что дрожжи размножаются до доли спирта в бражке около 4-5 об.%. К концу брожения количество дрожжей увеличивается в 50-55 раз по сравнению с их содержанием в исходных, в том числе на этапе получения производственных дрожжей в 4-5 раз и брожения бражки в 10-13 раз.

При размножении дрожжей руководствуются следующими соображениями. Дрожжи, как и любые другие живые микроорганизмы, для жизнедеятельности и размножения нуждаются в продуктах питания и предъявляют определенные требования к окружающей среде. Для их нормальной жизнедеятельности необходимы углерод, азот, фосфор, калий, микроэлементы, кислород, витамины и вода. Но эти же пищевые элементы потребляют и другие микроорганизмы, которые для спиртового брожения являются патогенными. Поэтому размножение дрожжей необходимо производить в богатой питательными веществами среде либо изначально не содержащей патогенных микроорганизмов и в условиях, исключающих их поступление в нее извне, или содержащей вещества, уничтожающие патогенные микроорганизмы при их поступлении, например, из воздуха, и не оказывающие отрицательного влияния на размножение дрожжей. Что касается условий размножения дрожжей, то оптимальными считаются температуры 33-34°C и слабокислая

среда с кислотностью $pH = 4,8-5,0$. Но эта же температура благоприятна, а кислотность переносима для жизнедеятельности различных патогенных микроорганизмов. Поэтому дрожжи размножаются при $28-30^{\circ}C$ и в более кислой среде, имеющей $pH = 3,6-3,8$. С учетом вышесказанного, процесс размножения дрожжей условно можно разбить на следующие этапы: а) приготовление питательной среды; б) создание в питательной среде условий, препятствующих размножению патогенных микроорганизмов (закисание питательной среды); в) собственно размножение дрожжей.

5.3. Размножение спиртовых дрожжей

Питательная среда. Лучшей питательной средой для размножения спиртовых дрожжей является среда на основе солода, так как он содержит все необходимые для их жизнедеятельности минеральные вещества и к тому же азот, входящий в состав солодовых ростков, наиболее легко используется дрожжами как продукт питания. Пригоден солод из зерна любых злаков, однако предпочтение отдается солоду из ржи.

В производственных условиях маточные и засевные дрожжи размножают на сусле из солода. Что касается получения производственных дрожжей, то здесь руководствуются правилом, согласно которому питательная среда должна содержать не только все необходимые для размножения дрожжей элементы питания, но одновременно ее состав должен максимально соответствовать среде, для сбраживания которой готовят дрожжи. Поэтому, несмотря на то, что среда на основе солода является наилучшей для питания спиртовых дрожжей, ее применяют для размножения производственных дрожжей, идущих только на брожение сусла из хлебных злаков. Сусло из картофеля, сахарной свеклы, мелассы или топинамбура сбраживают производственными дрожжами, размноженными на сусле, приготовленном из этого же сырья с добавлением недостающих элементов питания.

В научно-технической литературе приведены различные рецепты и технологии приготовления питательной среды. Мы приведем лишь некоторые из них, акцентируя внимание на приготовлении питательной среды для размножения дрожжей из солода и смеси солода с мукой, как наиболее универсальных.

Дрожжевое сусло на основе солода. Свежеприготовленный измельченный (или сухой в виде муки) солод смешивается со слегка подогретой (до температуры $30-35^{\circ}C$) водой до достижения консистенции сметаны (ориентировочно $0,5$ кг свежеприготовленного или $0,3-0,4$ кг в виде муки солода на $1,0-1,2$ л воды). Температура теста медленно повышается до $60-62^{\circ}C$, при которой происходит осахаривание солода за счет имеющихся в нем ферментов. Длительность осахаривания — 2 часа. По

Таблица 17. Количество питательных веществ, вводимых на 10 л дрожжевого сусла, г. [2]

Вид сырья	Молочнокислые дрожжи		Сернокислые дрожжи	
	сернокислый аммоний	суперфосфат	сернокислый аммоний	суперфосфат
Рожь	8	12	9	14
Ячмень или овес	5	9	6	10
Кукуруза	8	15	9	17
Картофель	5	6	6	7

Минеральные вещества в растворенном виде прибавляют к дрожжевому суслу перед внесением в него дрожжей.

истечении указанного времени температуру массы повышают до температуры кипения, при которой масса стерилизуется в течение 20 мин. Применяют и более мягкий режим стерилизации: температура $75-80^{\circ}C$, длительность $20-30$ мин.

Дрожжевое сусло на основе муки и солода. На приготовление 1 л дрожжевого сусла для размножения производственных дрожжей используется около $120-130$ г муки (рекомендуется ржаная) и такое же количество сухого солода в виде муки или $180-200$ г свежеработанного измельченного солода. Мука смешивается с $0,3-0,4$ л, солод — $0,6-0,5$ л воды. Технология осуществляется следующим образом. Солод и мука смешиваются отдельно со слегка подогретой ($30-35^{\circ}C$) водой до получения однородной сметаноподобной консистенции. После этого с целью клейстеризации крахмала смесь муки с водой нагревают до $80-90^{\circ}C$, выдерживают при этой температуре в течение 1 часа, охлаждают до такой температуры, чтобы после внесения в клейстер ранее приготовленной смеси солода с водой температура массы составила $60-62^{\circ}C$. Длительность осахаривания — $1,5-2$ часа. После осахаривания масса стерилизуется при $80-90^{\circ}C$ в течение $30-40$ мин и охлаждается.

Питательную среду для размножения производственных дрожжей, предназначенных для сбраживания сусла из других видов сырья, готовят из части сусла, предназначенного к брожению, добавляя на каждый 1 л дрожжевого сусла следующее количество солода: картофельного — 60 г, кукурузного — 100 , из цикория или топинамбура — 80 , свекловичного $40-50$, из мелассы или сахара — $50-60$ г [2]. Технология приготовления дрожжевого сусла из этих материалов в общем идентична и заключается в равномерном размешивании солода с отъемом из главного затора, прогреве массы до $57-60^{\circ}C$ и осахаривании крахмала солода при этой температуре в течение $25-30$ мин, стерилизации его при $85^{\circ}C$ в течение 20 мин, охлаждении. В случае отсутствия солода необходимо внести в сусло мочевины и

ортофосфорную кислоту в количестве 0,05—0,07% каждого от массы сырья, затраченного на приготовление дрожжевого сусла.

Питательную среду для размножения дрожжей для сбраживания крахмалсодержащего сырья готовят и без солода, на отъеме от главного сусла, добавляя к нему минеральные вещества (см. табл. 17).

Питательную среду для размножения дрожжей, идущих на сбраживание сусла из смешанного сырья, например, из сахарной свеклы, мелассы и картофеля, готовят на отъеме из сусла, наиболее богатого питательными веществами, в данном примере — из картофеля.

Закисление (закисание) питательной среды. В подготовленной таким образом питательной среде необходимо создать условия, при которых невозможно развитие патогенных микроорганизмов, а развитие спиртовых дрожжей будет происходить в оптимальных условиях. В промышленных условиях применяются две технологии: сернокислая с использованием серной кислоты, и дрожжи, полученные по этой технологии, называются сернокислыми, и молочнокислая, с использованием молочной кислоты, и дрожжи, полученные по этой технологии, называются молочнокислыми. (Отметим, что еще в начале нынешнего века в технологии промышленного производства спирта в России и Европе для закисления дрожжевого сусла, наряду с молочной, широко использовалась плавиковая кислота (HF), а серная кислота для этих целей использовалась лишь эпизодически).

В обоих случаях подготовленную, как выше описано, питательную среду охлаждают до 50—52°C и при этой температуре вносят в нее либо серную кислоту, либо чистую культуру молочнокислой бактерии, которая производит молочную кислоту. Поскольку считается, что молочнокислые дрожжи дают спирт более высокого качества, чем сернокислые, изложим метод закисления среды с помощью молочной кислоты достаточно подробно.

Питательная среда с молочной кислотой. Применение для закисления питательной среды молочнокислых бактерий основано на том, что продукт их жизнедеятельности — молочная кислота — не только подавляет развитие патогенных микроорганизмов, но одновременно и усиливает рост дрожжей. В условиях современного промышленного производства стерилизованную, как описано ранее, питательную среду охлаждают до температуры 50—52°C и закисляют добавлением к ней чистой культуры молочнокислой бактерии. Температура 50—52°C является оптимальной для жизнедеятельности молочнокислой бактерии, поэтому ее выдерживание крайне важно.

Обычно длительность закисания составляет 18—24 часов при температурах 50—52°C, при этом достигается концентрация

молочной кислоты около 10 г/л питательной среды. При благоприятных температурных условиях закисание питательной среды можно вести и значительно дольше, так как молочнокислые бактерии сами разрушаются достаточной концентрацией продукта своей же жизнедеятельности — молочной кислотой. До введения в технологию производства спирта культуры чистой молочнокислой бактерии закисание питательной среды производилось различными способами, среди которых были и довольно сложные. Один из наиболее простых способов заключался в смазывании стенок емкости для размножения дрожжей кислым молоком. Позже было установлено, что молочнокислые бактерии скисшего при комнатной температуре молока не тождественны молочнокислым бактериям, необходимым для винокурного производства, и что последние в достаточно чистом виде можно получить в молоке, скисшем при температуре 50°C.

Если внести засевные дрожжи в питательную среду с жизнедеятельной молочнокислой бактерией и в дальнейшем размножившиеся производственные дрожжи в сусло, то молочнокислые бактерии будут продолжать свою жизнедеятельность в сусле, что нецелесообразно. С целью уничтожения молочнокислых бактерий, закисшую питательную среду стерилизуют при 75—80°C в течение 10—20 мин. Простерилизованную таким образом питательную среду быстро охлаждают до необходимой температуры и вносят в нее засевные дрожжи.

Питательная среда с плавиковой (HF) и серной (H₂SO₄) кислотами. Применение указанных кислот для закисления сусла существенно упрощает технологию, сокращает ее длительность и повышает выход спирта, так как сахара не расходуются на размножение молочнокислых бактерий и образование молочной кислоты.

Питательная среда с плавиковой кислотой. И.Ефрон [8] показал, что молочная кислота при размножении дрожжей может быть заменена незначительным количеством плавиковой кислоты, которая представляет собой сильный яд для патогенных микроорганизмов. В таком случае размножение дрожжей производят следующим образом. Из подготовленного к брожению сусла берут необходимое для размножения дрожжей его количество, охлаждают до температуры 27—28°C, после чего добавляют к нему разбавленную плавиковую кислоту из расчета на 10 л дрожжевого сусла 2,3—2,5 г 100%-ной кислоты. После охлаждения сусла до 22—23°C в него добавляют засевные дрожжи в количестве 1 л засевных дрожжей на 10 л дрожжевого сусла (обратим внимание, что здесь речь идет о промышленной технологии, где объем дрожжевого сусла составляет многие сотни литров, в силу чего размножение дрожжей в нем сопровождается

значительным повышением температуры). Через 10—12 часов производственные дрожжи готовы для внесения в главное сусло.

Отметим, что введение плавиковой кислоты в главное сусло также приводит к увеличению выхода спирта и повышению его качества. Однако в главное сусло ее добавляют из такого расчета, чтобы концентрация ее в нем после добавления дрожжевого сусла, уже содержащего плавиковую кислоту, была в 2 раза ниже, чем в дрожжевом сусле. Вместо плавиковой кислоты может быть применен фтористый аммоний или фтористый алюминий: последнего берется 0,15—0,3 г на 10 л сусла.

Питательная среда с серной кислотой. Кислоту вносят в дрожжевое сусло после осахаривания и стерилизации при достижении им температуры 50—55°C. Рекомендуется, чтобы кислотность дрожжевого сусла составляла из: мелассы — 1,2—1,4°; картофеля — 0,9—1,2; муки, солода или их смеси — 0,7—0,9°. В условиях промышленного производства спирта необходимое количество кислоты в каждом конкретном случае определяют титрованием, которое, в случае наличия соответствующих химикатов, можно провести и в бытовых условиях. В случае их отсутствия указанная кислотность дрожжевого сусла ориентировочно обеспечивается прибавлением к 1 л сусла из: мелассы — 2,4—2,5 мл; картофеля — 1,3—1,5; солода, муки или их смеси — 1,0—1,2 мл кислоты. Указан объем кислоты со 100%-ным содержанием H₂SO₄. Кислоту прибавляют следующим образом. Отмеренное количество кислоты разбавляют 5—6 кратным объемом воды в стеклянной посуде, вливая кислоту в воду, после чего разбавленную кислоту вливают в сусло, охлажденное до температуры 50—55°C. После охлаждения подкисленного дрожжевого сусла до температуры 28—30°C в него вносят дрожжи для их размножения.

Процесс размножения дрожжей. Обычно размножение дрожжей проводят при 28—30°C. В условиях промышленного производства, где размножение дрожжей проводят в емкостях относительно большого объема, начальная температура размножения составляет 15—20°C. В процессе размножения дрожжей происходит самопроизвольное ее повышение до 28—30°C, которая и поддерживается в процессе размножения. Длительность размножения при такой температуре обычно составляет 15—20 часов. При этом непереработанными остается около 4—5% сахаров, а доля спирта составляет 8—10 об.%. Такая доля спирта необходима по той причине, что часть из размножившихся дрожжей (около 1/10 объема) будет использована как засевная в следующем цикле получения производственных дрожжей, а образовавшийся спирт является консервантом. Если из размножающихся дрожжей не предполагается отбирать засевных, то размножение можно прекратить через 8—10 часов после прибавления засевных



Рис. 13. Конструкции бродильных шпунтов. Стрелками указано направление движения углекислого газа [8, 10].

дрожжей к питательной среде. При этом доля спирта будет составлять 4—5 об.%.

В бытовых условиях возможно применение сусла, например, из сахара, которое не содержит необходимых для размножения дрожжей элементов питания, а солод или другие материалы, содержащие питательные элементы для дрожжей, отсутствуют. В таком случае достаточное количество дрожжей должно быть внесено в сусло сразу. Необходимое их количество можно оценить следующим образом. Известно, что в условиях промышленного производства спирта, например, из мелассы, содержащей 17—18% сахаров, в конце брожения 100 л зрелой бражки содержат 1,5—2 кг дрожжей в пересчете на прессованные дрожжи 75% влажности, то есть таких, какие поступают в розничную торговлю. Это означает, что для быстрого и качественного брожения сусла, в котором дрожжи не будут размножаться, достаточно 75—100 г прессованных дрожжей на 1 кг сахара. Этого количества дрожжей с избытком достаточно для брожения сусла из любого другого материала, содержащего необходимые продукты питания для размножения дрожжей. В любом случае качество спирта будет выше, когда дрожжи в процессе брожения размножатся. Это возможно, если сусло содержит все элементы питания, необходимые для их жизнедеятельности.

5.4. Размножение винных дрожжей

На поверхности плодов и ягод находятся различные микроорганизмы, в том числе и дрожжи. Преобладание той или иной их расы зависит от вида и сорта плодов и места их произрастания. Эти же микроорганизмы находятся в воздухе, откуда могут поступить в сусло. Известно [11], что дрожжи с яблук, будучи высеянными на стерилизованное виноградное сусло, дают вино наного худшего качества, чем виноградные дрожжи, высеянные на виноградное или стерилизованное яблочное сусло. Поэтому в помещичьих хозяйствах России уже с начала нынешнего века плодово-ягодные вина получали с применением чистых культур дрожжей, выделенных из различных плодово-

ягодных соков. При выборе той или иной культуры учитывали видовые и сортовые особенности предназначенного для брожения сырья. Например, расы дрожжей, выделенные из сока яблок, применяются для сбраживания только сока яблок, а выделенные из сока вишен — для сбраживания только сока вишен и т.д. Чистую культуру дрожжей можно вводить в сусло двумя способами. По первому — незначительное количество чистой культуры дрожжей вводится в предварительно стерилизованное и охлажденное до необходимой температуры сусло. При этом брожение осуществляется введенной культурой дрожжей, так как остальные микроорганизмы уничтожены или в достаточной мере ослаблены предшествующей стерилизацией.

Согласно второму способу, в нестерилизованное сусло вносится такое количество культурных дрожжей, чтобы брожение осуществлялось преимущественно ими, а брожение под действием уже имевшихся в сусле микроорганизмов из-за их малочисленности относительно культурных, было бы не существенным. Понятно, что второй способ с экономической точки зрения более приемлем и именно он используется в условиях крупного производства плодово-ягодных вин. В бытовых условиях можно воспользоваться и первым способом. Однако преимущества применения чистой культуры дрожжей будут реализованы не в полном объеме, если сусло не содержит необходимых для жизнедеятельности дрожжей элементов питания. Полноценное питание для винных дрожжей содержит только виноградное сусло, то есть виноградный сок. Сусло из остальных ягод и плодов содержит достаточное для жизнедеятельности дрожжей количество витаминов и микроэлементов, однако количество фосфора находится в нем на пределе необходимого. В сусле из яблок и груш количество азотистых веществ близко к минимально необходимому, из остальных — недостаточно.

С учетом вышесказанного, размножение чистой культуры винных дрожжей в помещичьих хозяйствах России осуществляли следующим образом [11]. В свежеприготовленный сок тех или иных плодов и ягод добавляли сахар и азотно-фосфорное питание, в виноградный сок дополнительное питание не добавляли. Сахара берется такое количество, чтобы после добавления к соку общее количество в нем его составляло около 15 мас. % и не превышало 25 мас. %. На 1 л сока добавлялось 0,2—0,5 г фосфорнокислого аммония или по 0,2—0,3 г сернокислого аммония и ортофосфорной кислоты или 1 г сухого солода. Иногда питательная среда готовилась без дополнительного внесения фосфорного питания, а в качестве азотного использовался раствор нашатыря из расчета 0,1—0,2 мл на 1 л сока. Подготовленное таким образом сусло стерилизовалось при 70°C в течение 10—15 мин, после чего переливалось в тщательно простерилизованную емкость,

герметично закрывалось глухой (без отверстия) втулкой и естественным путем охлаждалось до 20—25°C. По достижении этой температуры втулку вынимали, в сусло вливали чистую культуру дрожжей и емкость закрывали бродильной втулкой (шпунтом). Через 4—5 суток содержимое емкости можно использовать как производственные дрожжи. Поскольку размноженные дрожжи предназначались для использования на протяжении всего сезона работ, принимались особые меры предосторожности для их изоляции от микроорганизмов, могущих поступить из воздуха. С этой целью бродильная втулка герметично монтировалась на бродильной емкости с помощью расплавленного парафина, а выход выделяющегося углекислого газа осуществлялся через водяной затвор. Некоторые конструкции применявшихся шпунтов приведены на рис. 13.

Расход дрожжей. При размножении дрожжей с целью получения производственных достаточно 1 мл чистой культуры дрожжей ввести в 10 л сусла для получения 10 л производственных. 10—20 мл производственных дрожжей достаточно для проведения качественного брожения 1 л плодово-ягодного сусла. В случае применения хлебопекарных дрожжей достаточно 3—5 г прессованных дрожжей на 10 л сусла (за исключением сусла из ягод можжевельника).

Глава 6 БРОЖЕНИЕ

6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

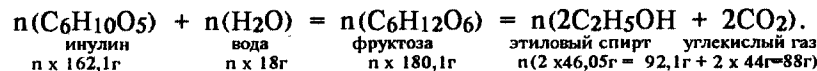
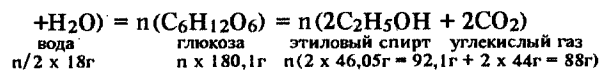
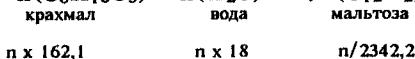
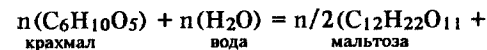
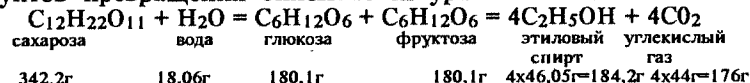
С момента внесения дрожжей в сусло начинается его брожение, целью которого является максимально полное и быстрое превращение сахаров в спирт. Спиртовое брожение сложный биохимический процесс, в результате которого сахара бражки под действием ферментов дрожжей превращаются в спирт и углекислый газ. Превращение сахаров в спирт и углекислый газ происходит внутри дрожжевых клеток. При этом сахара сначала адсорбируются на поверхности клетки, а потом диффундируют внутрь нее. При прочих равных условиях адсорбционная способность дрожжевых клеток определяется суммарной площадью их поверхности, которая, несмотря на относительно малые размеры одной клетки, довольно значительна: при среднем диаметре дрожжевой клетки 8 мкм и с учетом того, что в 1 л нормально заправленной дрожжами бражки находится около 100 миллионов дрожжевых клеток, общая площадь поверхности их в 1 л составляет несколько десятков квадратных метров. С поверхности дрожжевой клетки адсорбированные молекулы сахаров диффундируют внутрь клетки, где под действием находящихся в ней ферментов расщепляются на этиловый спирт и углекислый газ. В свою очередь, молекулы этилового спирта и углекислого газа диффундируют из дрожжевой клетки в окружающую среду. В силу высокой растворимости в воде этиловый спирт равномерно распределяется в бродящей среде. При этом его концентрация (до определенных пределов) в клетке остается все время выше, чем в сусле, и молекулы спирта непрерывно уходят за пределы дрожжевой клетки.

Углекислый газ имеет ограниченную растворимость в воде. Поэтому в начале брожения выходящие за пределы дрожжевой клетки молекулы углекислого газа равномерно распределяются в воде, что визуально не видно, а с достижением насыщения скапливаются на дрожжевых клетках и других частицах, имеющих в бражке, образуя пузырьки. При достижении определенного размера пузырьки углекислого газа вместе с дрожжевыми клетками и частицами поднимаются вверх, где углекислый газ выходит за пределы бражки, а дрожжевые клетки и частицы опускаются вниз.

В сахарсодержащем сырье сахара представлены сахарозой,

глюкозой, фруктозой и раффинозой (сусло из: сахарной свеклы, мелассы, плодов и ягод); крахмалсодержащем — мальтозой, глюкозой и сахарозой (сусло из: зерна хлебных злаков, гороха, картофеля); инулинсодержащем — фруктозой. В процессе брожения сахароза под действием фермента дрожжей сахаразы превращается в глюкозу и фруктозу, которые под действием вырабатываемого дрожжами комплекса ферментов зимазы превращаются в этиловый спирт и углекислый газ; мальтоза под действием фермента дрожжей мальтазы сначала превращается в глюкозу, а уже потом под действием зимаз также в этиловый спирт и углекислый газ. Скорость превращения в спирт и углекислый газ различных сахаров различна. В случае, например, одновременного присутствия в бражке сахарозы, глюкозы, фруктозы и мальтозы сначала первая превращается в глюкозу и фруктозу, после чего образовавшиеся и уже имеющиеся глюкоза и фруктоза превращаются в спирт и углекислый газ и только после этого начинается превращение мальтозы в глюкозу и последней в спирт и углекислый газ [22]. В случае присутствия в бражке только фруктозы и глюкозы, дрожжи превращают в спирт сначала глюкозу, а затем фруктозу [10].

С химической точки зрения превращение одних и тех же сахаров любого сырья идентично и без учета промежуточных продуктов превращения описывается уравнениями:



(С целью представления всего процесса превращения углеводов в спирт в двух нижних уравнениях в качестве исходных соединений приведены крахмал и инулин, которые, как это было сказано ранее превращаются в сбраживаемые дрожжами сахара в процессе осахаривания, до начала брожения).

В приведенных уравнениях реакций под обозначением участвующих в превращении молекул указана их молярная масса, откуда видно, что 180,1г глюкозы или фруктозы дают 92,1г этилового спирта; 342,2г сахарозы дают 360,2 г глюкозы и фруктозы, которые превращаются в 184,2г этилового спирта; 162,1г крахмала дают 180,1 г глюкозы, которая превращается в 92,1 г

Таблица 18. Выход спирта из 100 кг сырья, л, [23].

Сырье, 100 кг	Доля сахара (крахмала), мас. %	Выход 100%-тного спирта при ведении производства, технологии			
		отличном	очень хорошем	хорошем	посредственном
Сахар	100	64,0	62,0	60,0	58,0
Свекла сахарная	8	5,12	4,96	4,80	4,64
— " —	12	7,68	7,44	7,20	6,96
— " —	16	10,24	9,92	9,60	9,28
Сахарный тростник	16	10,24	9,92	9,60	9,28
— " —	18	11,52	11,16	10,80	10,44
— " —	20	12,80	12,40	12,00	11,60
Свеклосахарная патока	46	29,44	28,52	27,60	26,68
— " —	48	30,72	29,76	28,80	27,84
— " —	50	32,00	31,00	30,00	28,90
Крахмал воздушный сухой	82	54,9	52,5	50,8	49,2
Крахмал воздушный сырой	50	33,5	32,0	31,0	30,0
Картофель	14	9,4	9,0	8,7	8,4
— " —	20	13,4	12,8	12,4	12,0
— " —	24	16,1	15,4	14,9	14,4
Рожь	55	36,9	35,2	34,1	33,0
Ячмень	58	38,9	37,1	36,0	34,8
Пшеница	65	45,6	41,6	40,3	39,0
Овес	52	34,8	33,3	32,2	31,2
Кукуруза	61,5	41,2	39,4	38,1	36,9
Рис	70	46,9	44,8	43,4	42,0
Гречиха и просо обрушенные	70	46,9	44,8	43,4	42,0
Солод ячменный	50	33,3	32,0	31,0	30,0

этилового спирта, и, наконец, 162,1г инулина дают 180,1г фруктозы, которая превращается в 92,1 г этилового спирта. Таким образом, из 1 кг сахарозы должно получиться 0,538 кг этилового спирта; 1кг глюкозы или фруктозы — 0,511 кг; 1 кг крахмала или инулина — 0,568 кг этилового спирта. С учетом того, что 1л безводного этилового спирта при 20°C имеет массу около 0,7893 кг, 1 кг сахарозы, глюкозы или фруктозы и крахмала или инулина дают, соответственно, 0,682, 0,648 и 0,72л этилового спирта. Приведенные цифры определяют теоретический выход этилового спирта, то есть количество спирта, которое можно получить с единицы массы сахарозы, фруктозы, глюкозы, крахмала и инулина в случае их полного превращения только в этиловый спирт и углекислый газ. На практике выход спирта ниже, что связано с расходом сахаров на размножение дрожжей, образование глицерина, уксусного альдегида, янтарной,

Таблица 19. Нормы выхода спирта из 100 кг крахмала, входящего в состав различного сырья, л, [3].

Сырье	Выход спирта
Картофель	64,6
Кукуруза	63,9
Рожь	62,8
Пшеница	63,6
Ячмень	62,3
Овес и чумиза	61,7
Просо	63,4
Гречиха	61,0
Вика и чечевица	59,0
Меласса (в пересчете на условный крахмал)	66,1
Сахарная свекла (в пересчете на условный крахмал)	61,3

уксусной, молочной и лимонной кислот, ацетона и спиртов сивушного масла. Кроме того, часть сахаров и спирта потребляется имеющимися в бражке различными патогенными микроорганизмами, часть крахмала и инулина не превращаются в сахара, декстринов — в мальтозу, сахаров — в спирт из-за неполных осаживания и брожения. И, конечно, часть паров спирта уходит в атмосферу во время брожения и перегонки.

Все это вместе взятое приводит к тому, что практический выход спирта на 12 — 28% ниже теоретического, причем значительная часть этих потерь связана с несовершенством технологии Табл.18 характеризует количество спирта, получаемого из 100 кг сырья в реальных условиях промышленного производства на старых русских заводах.

В общем работники-практики придерживались правила, что независимо от используемого сырья брожение и перегонка проведены удовлетворительно, если получается столько литров 50°-ной водки, сколько килограммов сахаров, крахмала или инулина содержалось в сырье, поступившем на переработку.

В зависимости от принятой технологической схемы и перерабатываемого сырья нормы выхода спирта на отечественных заводах (1965г.) приведены в табл.19.

6.2. Брожение бражек из различных видов сырья

Независимо от сырья, используемого для приготовления суслу, превращение его сахаров в спирт идет в общих чертах идентично и в процессе его можно выделить три стадии, отличающиеся друг от друга как внешне, так и по происходящим во время их протекания превращениям. В соответствии с этим различают предварительное брожение (вбраживание), главное брожение и, наконец, дображивание.

Таблица 20. Изменение температуры, доли сахаров и объема бражки в процессе брожения [8].

Стадия	Время, час.	Температура, °С	Сахаров, %	Объем сусл, л	Примечания
Предварительное брожение	при внесении дрожжей	14,5	20	4674	
	через:				
	7	14,7	19,7	4797	
Главное брожение	через:				
	13	15,0	18,8	4809	
	20	16,2	17,7	4858	
	26	18,8	16,2	4920	
	32	22,5	12,3	4891	
	38	29,6	5,5	5043	
	44	31,2	3,7	4797	
Дображивание	через:				
	50	31,2	3,2	5043	После освежения сусл*
	56	29,6	1,8	5030	
67	28,0	1,3	4945		

* Согласно [8], "... Освежение сусл — операция, выгодная особенно при концентрированном сусле с содержанием сахаров свыше 20%. Состоит в том, что к суслу в период главного брожения или незадолго до наступления периода дображивания прибавляют воду, таким образом разбавляется содержащийся в сусле в большом количестве спирт, который иначе бы задерживал процесс брожения. Количество прибавляемой воды зависит от имеющегося запаса пространства бродильного чана; чем больше воды, тем лучше. Температуру воды выбирают таким образом, чтобы после освежения сусл его температура была в 30 — 32°С. Освежение жидких сусл с содержанием сахаров 16-18% не рекомендуется, потому что при дальнейшем разбавлении может начаться образование молочной кислоты".

На первой стадии идет интенсивное размножение дрожжей и незначительное превращение сахаров в спирт; второй — интенсивное превращение сахаров в спирт; третьей — превращение в спирт сахаров, непереварившихся на протяжении первых двух стадий. Мы подробно рассмотрим только брожение бражки из крахмалсодержащего сырья, а при описании брожения ее из других видов сырья укажем лишь его некоторые особенности.

6.2.1. Брожение бражки из крахмалсодержащего сырья

Стадия предварительного брожения. На этой стадии дрожжи главным образом размножаются и превращают в спирт и углекислый газ лишь незначительную часть сахаров. С течением времени скорость брожения увеличивается, однако по мере накопления в бражке спирта скорость образования дрожжей замедляется и при достижении его доли в несколько процентов образование новых дрожжевых клеток прекращается. В этот период брожения температура бражки повышается незначительно, а количество углекислого газа такое, что хотя в своем объеме бражка и пронизана его поднимающимися пузырьками, внешне ее поверхность кажется спокойной. Длительность этой стадии брожения составляет до 8 — 12 часов.

Стадия главного брожения. Через 12 — 24 часа после начала брожения интенсивное движение бражки свидетельствует о наступлении главного брожения. Этот период характеризуется бурным превращением мальтозы в спирт и углекислый газ. Визуальным проявлением этого является бурное образование и поднятие на поверхность бражки пузырьков углекислого газа и непрерывное движение бражки, которое называется катящимся. В случае емкости большого размера и достаточно жидкой бражки пузырьки углекислого газа вместе с частицами дрожжей и сусл поднимаются преимущественно в центре емкости и по достижении поверхности бражки углекислый газ уходит в атмосферу, а частицы опускаются у стенок емкости под действием силы тяжести. Уровень бражки повышается, так как часть ее объема занимают пузырьки газа. Происходит значительный разогрев бражки за счет выделения тепла при брожении сахаров. На этой стадии большая часть мальтозы превращается в спирт и углекислый газ, а незначительная часть декстринов — в мальтозу. К концу этой стадии брожения интенсивность образования и выделения пузырьков углекислого газа замедляется, движение бражки прекращается, поверхность ее опускается и приближается к своему первоначальному положению. Длительность этой стадии — 30 — 40 часов.

Стадия дображивания. На этой стадии происходит превращение в спирт непереварившейся на предыдущих этапах мальтозы, декстринов в мальтозу и последней в спирт. Интенсивность образования и выделения пузырьков углекислого газа замедляется и, наконец, прекращается. На этом брожение заканчивается. Длительность этой стадии брожения — 20 — 24 часа. Количественно вышесказанное подтверждается данными, приведенными в табл. 20.

В условиях современного промышленного производства спирт получают по различным схемам в непрерывном цикле. Обычно практикуется технологический цикл, в котором: начальная температура брожения — 18 — 20°С, на стадии предварительного брожения — 23 — 24; главного брожения — 29 — 30; дображивания — 27 — 28°С. Общая длительность брожения — 72 ч.

6.2.2. Брожение бражки из сахарсодержащего сырья

Брожение бражки из мелассы. Во внешних проявлениях брожение бражки из мелассы протекает идентично брожению бражки из крахмалсодержащего сырья. Однако оно менее затянато во времени, поскольку в ней отсутствуют декстрины и брожению подвергается только сахара. К тому же длительность стадии предварительного брожения искусственно сокращают, внося в сусл значительное количество дрожжей. В зависимости от выбранной технологической схемы температура брожения составляет от 28 до 32°С, при этом во время стадии главного брожения

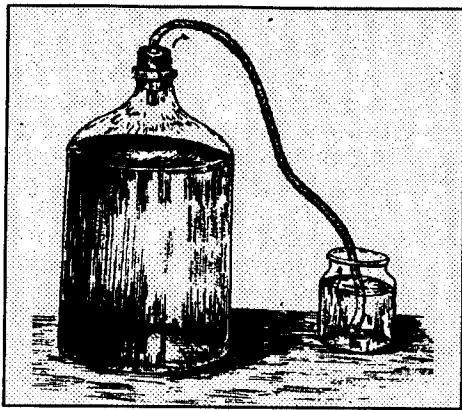


Рис. 14. Бытовая емкость для брожения.

она обычно составляет 30 — 31°C. При соблюдении таких температурных условий длительность брожения составляет 18 — 20 часов.

Брожение бражки из сахарной свеклы. В случае приготовления суслу по диффузионному методу длительность его брожения составляет 20 — 24 часов. В случае, если сусло приготовлено по методу разваривания и представляет собой смесь сахарного сиропа с частицами свеклы, процесс затягивается во времени и

составляет 35 — 40 часов. В обоих случаях брожение ведут при температуре 28 — 30°C.

Брожение бражки из смеси сахарной свеклы или сахара с крахмалистым сырьем. Брожение ведется при температурах от 27 до 30°C. Длительность брожения определяется крахмало-содержащим сырьем и составляет 72 часа.

Подавление пены. В процессе брожения и размножения дрожжей в зависимости от используемого сырья, его температуры, кислотности, концентрации сахара, а также чистоты брожения может образовываться значительное количество устойчивой пены. Перечень эффективных пеноподавителей приведен нами ранее.

Бродильная емкость. В современном промышленном производстве спирта брожение ведут в специальных емкостях объемом тысячи кубических метров, оборудованных системами для измерения, поддержания и регулирования температуры. Выход углекислого газа из бродильной емкости осуществляется через систему улавливания спирта, так как за время брожения с углекислым газом может теряться до 1% спирта, содержащегося в бражке. Особое внимание уделяется предохранению бражки от патогенных микроорганизмов. Эти системы подробно описаны в ранее цитированной литературе.

На старых русских винокурных заводах брожение производили в чанах емкостью несколько кубических метров. «Обыкновеннейшая и вместе удобнейшая форма бродильного чана, называемого также заторным, есть овальная, которая кверху немного суживается. Величина оного сообразуется с количеством муки, которое за один раз затереть предполагают. Бродильный чан делается из дерева (ясеня или клена)» [12].

Проведение брожения в современных бытовых условиях. Наиболее удобен для брожения бутыль из-под химикатов как

емкости для брожения и банка с водой как улавливатель спирта (рис 14).

Ранее отмечалось, что крайне важным при брожении является поддержание необходимых температур. В бытовых условиях наиболее просто поддерживать температуру, помещая бродильную емкость в ванну с водой необходимой температуры. При этом в ванне помещается три бутля объемом 25 л. При заполнении ванны водой оптимальный для брожения интервал температур 28 — 32°C обеспечивается либо постоянной циркуляцией воды, либо ее заменой через каждые 4 — 5 часов.

6.2.3. Брожение виноградного и плодово-ягодного сусел

Брожение можно вести за счет как диких дрожжей, имеющих на кожице плодов и ягод и переходящих в сок во время его получения, так и чистых культур винных и плодово-ягодных или хлебопекарных дрожжей.

В случае получения вина как сырья с целью его дальнейшего использования для получения спирта предпочтение следует отдать применению чистой культуры винных, плодово-ягодных и хлебопекарных дрожжей, так как в первом и втором случаях вино и спирт из него будут более высокого качества, а в последнем в силу доступности хлебопекарных дрожжей, брожение можно провести в сжатые сроки.

В случае применения в качестве суслу сока, имеющего в достаточном количестве необходимые для питания дрожжей вещества, скорость брожения и качество получающегося вина определяются главным образом кислотностью и температурой суслу.

Оптимальные значения кислотности для отдельных культурных рас винных дрожжей различны и обычно находятся в интервале от 2,9 до 4,1; однако при этом для некоторых рас оптимальное значение pH может находиться в очень узком интервале кислотностей.

Что касается температуры брожения, то общие рекомендации основаны на следующих данных [10]. При низких температурах брожения, то есть 7 — 15°C в начале и при 18 — 31°C в конце брожения (с целью уменьшения длительности периода дображивания), получающееся вино характеризуется свежестью и прекрасными органолептическими показателями, которые в значительной степени сохраняются и после его перегонки на спирт. Количество летучих кислот в нем незначительно. Длительность брожения при этом составляет 12 — 20 суток.

При повышенных температурах брожения, так называемое тепловатое брожение, которые составляют 25 — 31°C, получившееся вино характеризуется полным отсутствием свежести и плодового вкуса, его органолептические показатели неудовлетворительны. В сравнении с брожением при низких температурах выход спирта с единицы массы сахаров ниже, а содержание

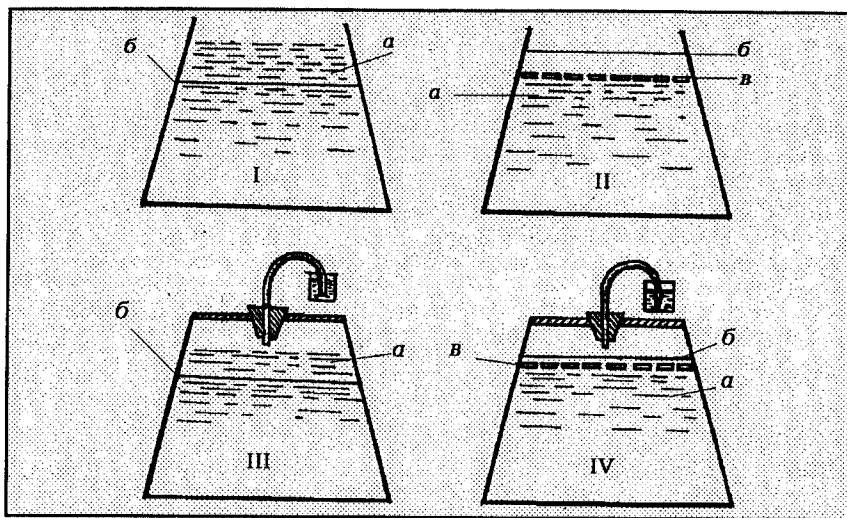


Рис. 15 Классическое устройство чанов для брожения сусла с мезгой [10].

I — открытый чан, шапка плавающая, II — открытый чан с продырявленной крышкой, шапка погружена, III — закрытый чан, шапка плавающая, IV — закрытый чан с продырявленной крышкой, шапка погружена. а — мезга, б — уровень жидкости, в — продырявленная крышка

летучих кислот выше. Продолжительность брожения при этой температуре 3 — 5 суток. Из сказанного видно, что температура играет исключительную роль в брожении виноградного и плодово-ягодного сусла, так как в данном случае цель брожения заключается не только в получении спирта, а и в обеспечении сочетания его с ароматными и вкусовыми веществами, содержащимися в исходном сырье и образующимися в процессе брожения.

При брожении виноградного или плодово-ягодного сусла также можно выделить три стадии, однако вследствие того, что брожение его ведется при более низких температурах, чем брожение бражки с целью получения спирта, общая длительность брожения затянута во времени. Особенно затягивается стадия дображивания, которая может длиться месяцы.

Визуальные характеристики брожения сусла, полученного по белой и красной схемам, различны.

Брожение сусла, приготовленного по красной схеме. Визуально главная особенность брожения сусла, приготовленного по красной схеме, заключается в том, что в процессе брожения входящие в его состав твердые частицы: семечки, частицы кожуры и плодовой мякоти увлекаются пузырьками углекислого газа и образуют в верхней части чана губчатую массу, имеющую техническое название "шапка". Большая часть шапки находится в воздухе, меньшая — в жидкой части сусла. В силу большой

площади поверхности, насыщенности воздухом при относительно высокой влажности, брожение в шапке, с одной стороны, происходит наиболее активно, а с другой — в силу этих же причин, в ней создаются благоприятные условия для развития патогенных микроорганизмов — уксуснокислых бактерий и плесневых грибов. В силу сказанного шапку необходимо разрушать, и отличие бродильных емкостей и заключается в способе обработки шапки. Известны [10] десятки конструкций бродильных емкостей, некоторые из которых, классические, приведены на рис. 15.

В чане I, конструктивно самом простом, мезга открыта и отделена от атмосферного воздуха только слоем углекислого газа, образующегося в процессе брожения. При проведении брожения в таком чане мезгу 3 — 5 раз в сутки разрыхляют шестом и перемешивают с жидкой частью сусла.

В чане II мезга также открыта, однако после заполнения его сусликом в нем устанавливается продырявленная деревянная крышка. Обычно крышка состоит из четырех секторов, образующих при монтаже круг, диаметр отверстий в ней — несколько миллиметров. Крышка укрепляется в чане на такой высоте, чтобы сусликом покрывало ее на несколько сантиметров. Брожение в таких чанах сопряжено с избыточными потерями спирта и ароматических веществ и в них благоприятны условия для проникновения в суслик патогенных микроорганизмов. Чаны III, IV идентичны чанам I, II за исключением того, что они закрыты крышкой с шпунтом для выхода углекислого газа. В этих чанах потери спирта и контакт сусла с находящимися в воздухе патогенными микроорганизмами меньше, чем в чанах I, II. Температура брожения сусла, полученного по красной схеме, от 20 до 30°C.

Брожение сусла, приготовленного по белой схеме. Брожение такого сусла [10]... в общем начинается не так бурно, как полученного по красной схеме, т.к. дрожжи задерживаются в выжимках и их недостаточно в отжатом соке. В малой посуде, например 20-ведерных бочках, брожение протекает равномерно, тогда как в чанах, где температуры значительно выше окружающей, происходит более ускоренное брожение, как у красных вин. Однако в обоих случаях главное брожение идет более или менее бурно и непосредственно за ним следует медленное брожение или дображивание.

Сбраживание высококачественных вин производят в бочках емкостью, не превышающей 200 — 250 л. С целью ускорения первой стадии брожения в суслик обычно задают достаточное количество специально отобранных рас дрожжей. Скорость брожения зависит также и от присутствия кислорода, особенно в начале брожения. "Бургундские виноделы с целью обеспечить полное выбраживание сахара имели основание рекомендовать наполнять бочки соком только до половины. Опыты... обнару-

жили, что в бочке, закрытой бродильным шпунтом, препятствующим проникновению воздуха, брожение останавливается при большем количестве несброженного сахара (35 г/л), чем это наблюдается в бочке, не закрытой бродильным шпунтом (10 г/л) [10].

В общем, в зависимости от сложившихся традиций, брожение производят в закрытых емкостях такой же конструкции, как и изображенные на рис. 15, только без решетки для удержания шапки. Температура брожения сусла, полученного по белой технологии с целью получения вина как продукта, не превышает 20°C. Брожение сусла с целью дальнейшей перегонки вина для получения коньячных спиртов или спиртов, идущих на приготовление кальвадоса, ведется при температурах, не превышающих 15°C, с использованием специально отобранных рас диких дрожжей. При таких условиях брожения винопродукт максимально сохраняет ароматические вещества как исходного сырья, так и образовавшиеся в процессе брожения. По окончании брожения винопродукт необходимо максимально быстро направить на перегонку, чтобы предохранить его от окисления, потери летучих ароматических веществ и размножения в нем патогенных микроорганизмов.

Приведенные нами сведения относятся к брожению виноградного сусла, но они в равной степени относятся и к брожению сусла из любых плодов и ягод.

В случае проведения брожения хлебопекарными дрожжами, когда основная цель заключается в получении спирта, брожение проводят при 28 — 30°C.

7.1. Состав зрелой бражки

Зрелая бражка состоит из растворимых и нерастворимых в воде веществ, состав и содержание которых определяются компонентами и качеством исходного сырья, технологиями получения и брожения сусла. К числу растворимых относятся этиловый и метиловый спирты, углекислый газ, сивушные масла, кислоты, соли, неперебродившие сахара и некоторые другие вещества. К числу нерастворимых относятся шелуха зерна, дрожжевые клетки, кожица картофеля, плодов и ягод, частицы свеклы и крахмала и т.п. В свою очередь, растворимые вещества зрелой бражки можно разделить на летучие, то есть такие, которые испаряются в результате нагрева, и нелетучие. Часть летучих веществ вносится с исходным сырьем, большая часть образуется в процессе брожения, а некоторые — и в процессе перегонки. К числу летучих относятся вода, спирты, углекислый газ, фурфурол, уксусная и некоторые другие кислоты, вещества, определяющие запах и аромат того или иного вида сырья.

Всего в зрелой бражке обнаружено свыше 70 летучих веществ. Состав основных летучих примесей зрелой зернокартофельной бражки приведен в табл. 21.

Основные летучие органические компоненты зрелой бражки можно разделить на четыре группы: спирты, эфиры, альдегиды и кислоты.

Спирты. Спиртами называют производные углеводов, в молекуле которых содержится одна или несколько гидроксильных групп (ОН). По числу гидроксильных групп, входящих в состав молекулы, спирты делятся на одноатомные (с одной гидроксильной

Таблица 21. Состав основных летучих примесей зернокартофельных бражек [26].

Примеси	Доля примеси, об. %
Уксусный альдегид	0,003
Уксусноэтиловый эфир	0,003
Метанол	0,02
Н-Пропанол	0,02
Изобутанол	0,004
Изоамилол	0,008

группой), двухатомные (с двумя гидроксильными группами), трехатомные (с тремя гидроксильными группами) и многоатомные. По современной номенклатуре одноатомные спирты называются алканолами, двухатомные — диолами, трехатомные — триолами, многоатомные — полиолами. Общая формула одноатомных спиртов — $C_nH_{2n+1}OH$, двухатомных — $C_nH_{2n}(OH)_2$, трехатомных — $C_nH_{2n-1}(OH)_3$, многоатомных — $C_nH_{2n+2-m}(OH)_m$, где n равно или больше единицы.

В зрелой бражке спирты представлены одноатомными спиртами и нелетучим трехатомным спиртом — глицерином. Поэтому приведем кратко только основные свойства одноатомных спиртов.

Одноатомные спирты. Как вытекает из записи общей формулы одноатомных спиртов, с увеличением n один спирт от другого отличается группой CH_2 . В химии ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, и в котором отдельные члены отличаются лишь количеством групп CH_2 , называется гомологическим рядом. Понятие “гомологический ряд” очень важно в химии, так как у членов одного и того же гомологического ряда преобладающее число реакций протекает одинаково.

В зависимости от величины n в пределах гомологического ряда спирты разделяют на низшие (значение n от 1 до 3 включительно), средние (n равно 4 или 5) и высшие (n равно или больше 6).

Низшие спирты: метиловый (метанол) — (CH_3OH) , этиловый (этанол) — (C_2H_5OH) , пропиловый (пропанол-1 или *n*-пропиловый) — (C_3H_7OH) и изопропиловый (C_3H_7OH) . Запах метилового, этилового и пропилового спиртов характерный “алкогольный”, изопропилового — слабый, но не “алкогольный”. Низшие спирты смешиваются с водой во всех отношениях. Тем не менее изопропиловый спирт легко высаливается из водных растворов поваренной солью или поташом.

Средние спирты: бутиловые и амиловые. К бутиловым спиртам относятся бутиловый (бутанол-1), изобутиловый (2-метилпропанол-1), втор-бутиловый (бутанол-2); трет-бутиловый (2-метилпропанол-2). Их общая формула — C_4H_9OH .

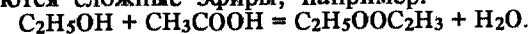
Бутанол-1, бутанол-2 и изобутиловый спирт имеют слабый “алкогольный” запах, 2-метилпропанол-2 — приятный запах камфоры. За исключением 2-метилпропанол-2, бутиловые спирты имеют ограниченную растворимость в воде. Изобутиловый спирт высаливается из водных растворов поташом или хлористым кальцием ($CaCl_2$). К амиловым спиртам относятся: амиловый (пентанол-1 или *n*-амиловый спирт), изоамиловый (3-метилбутанол-1) и еще несколько спиртов. Их общая формула — $C_5H_{11}OH$. Изоамиловый спирт — бесцветная жидкость, малорастворимая в воде с характерным “сивушным” запахом, пары его раздражают слизистые оболочки и вызывают кашель и чувство удушья, *n*-амиловый спирт — бесцветная жидкость, малорастворимая в

воде с характерным “сивушным” запахом, но менее резким, чем у изоамилового спирта.

Высшие спирты: гексиловый ($C_6H_{13}OH$), гептиловый ($C_7H_{15}OH$), октиловый ($C_8H_{17}OH$), нониловый ($C_9H_{19}OH$) и некоторые другие. Имеют ограниченную растворимость в воде. Запах приятный или отсутствует.

Все одноатомные спирты имеют плотность меньше 1 г/мл. Температура кипения их повышается от низших членов гомологического ряда к высшим. Все одноатомные спирты, в том числе и этиловый, ядовиты. В зрелой бражке присутствуют образующиеся в процессе брожения метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, изобутиловый, *n*-амиловый и изоамиловый спирты; при этом из числа амиловых преобладает изоамиловый спирт. Кроме перечисленных, но в существенно меньших количествах, гексиловый, гептиловый, октиловый и нониловый спирты.

Одноатомные спирты не обладают ярко выраженными кислотными или щелочными свойствами. Спирты способны вступать в многочисленные реакции, среди которых представляет интерес взаимодействие спиртов с органическими кислотами, в результате чего образуются сложные эфиры, например:



этиловый спирт уксусная кислота уксусноэтиловый эфир

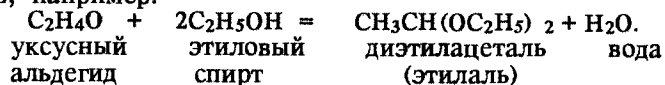
Спирты под воздействием атомарного кислорода образуют альдегиды, а в присутствии сильных неорганических кислот, например серной, превращаются в простые эфиры.

Эфиры. Подразделяются на простые и сложные. Из простых эфиров в зрелой бражке может присутствовать диэтиловый эфир, образующийся из этилового спирта под воздействием серной кислоты. В зрелой бражке из любого пищевого сырья из числа сложных эфиров преобладает уксусноэтиловый, образующийся в процессе брожения согласно вышеприведенной реакции. Уксусноэтиловый эфир — бесцветная жидкость с приятным фруктовым запахом. Ограниченно растворим в воде. Его плотность $\rho = 0,90$ г/мл. Кроме уксусноэтилового эфира, может присутствовать масляноуксусный эфир, а также незначительное количество сложных эфиров других спиртов и органических кислот, в том числе и энантовые эфиры (энантовые эфиры — группа веществ, выделяющихся из винных дрожжей в процессе перегонки). Эти эфиры как образуются в процессе брожения и перегонки, так и вносятся в сусло с сырьем, входя в его состав. Особенно богато сложными эфирами сусло из винограда. Сложные эфиры обладают приятным цветочным ароматом. При кипячении сложные эфиры вступают во взаимодействие с гидроксидом натрия или калия, образуя соль соответствующей кислоты и спирт, например:



уксусноэтиловый эфир гидроксид натрия уксусноэтиловый спирт

Наряду с эфирами, в сусле присутствуют вещества типа простых эфиров — ацетали, которые образуются в результате химического взаимодействия между молекулами альдегидов и спиртов, например:



В литературе часто термином ацеталь обозначается наиболее распространенный в продуктах брожения их представитель — диэтилацеталь, образующийся согласно вышеприведенному уравнению. Все ацетали нерастворимы или малорастворимы в воде и имеют приятный фруктовый запах.

Альдегиды. Альдегидами называются органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная альдегидная группа СОН. Их можно рассматривать как продукт окисления спиртов. Альдегиды относятся к ядовитым веществам, раздражающим слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влияющим на нервную систему. При этом, в зависимости от количества атомов углерода, входящих в состав молекулы, запах альдегидов различен: альдегиды с числом атомов углерода от 1 до 6 имеют неприятный, а с большим, чем 6, — приятный цветочный запах. В зрелой бражке альдегиды представлены уксусным альдегидом (ацетальдегид, этаналь) — (С₂Н₄О), пропионовым альдегидом (пропаналь) — (С₃Н₆О), масляным альдегидом (бутаналь) — (С₄Н₈О), акролеином (пропеналь) — (С₃Н₄О), кротоновым альдегидом (2-бутеналь) — (С₄Н₆О) и фурфуролом (С₅Н₄О₂). В случае присутствия в зрелой бражке или продуктах ее перегонки матилового спирта и атомарного кислорода может образовываться формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) — (СН₂О) — при комнатных температурах газ с острым запахом, обладающий высокой растворимостью в воде.

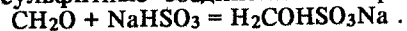
Из названных уксусный альдегид является преобладающим в зрелой бражке из любого сырья, а количество акролеина и кротонowego альдегида определяется как исходным сырьем, так и технологиями брожения и перегонки.

Уксусный альдегид — бесцветная жидкость с удушливым запахом. При разбавлении водой приобретает приятный фруктовый запах.

Акролеин — бесцветная жидкость с очень неприятным удушливым запахом. Образуется в случае подгорания жиров, входящих в состав бражки.

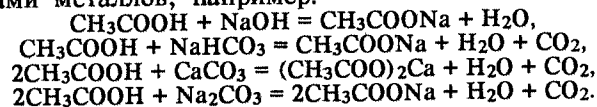
Фурфурол — жидкость с приятным запахом ржаного хлеба. Образуется главным образом в процессе перегонки зрелой бражки в результате реакций между некоторыми растворимыми ее компонентами и из рибозонуклеиновой кислоты, входящей в состав дрожжей. Фурфурол относится к сильнодействующим ядам.

Растворимость альдегидов в воде различна. Альдегиды — реакционноспособные соединения, вступающие в химические реакции различного типа. В частности, они легко окисляются до карбоновых кислот. Характерной для альдегидов является их реакция с бисульфитом натрия (NaHSO₃), в результате чего образуется гидросульфитные соединения. Например:



Гидросульфитные соединения — кристаллические вещества, нерастворимые или малорастворимые в воде, расщепляющиеся при нагревании с раствором соды или разбавленными кислотами с образованием исходных альдегидов.

Кислоты. Летучие кислоты зрелой бражки относятся к классу карбоновых кислот. Формулы гомологического ряда карбоновых кислот — С_nН_{2n}О или С_nН_{2n+1}СООН. Основным их представителем в зрелой бражке и продуктах ее перегонки является уксусная кислота СН₃СООН. Наряду с уксусной кислотой в сусле, особенно из винограда, имеется значительное количество других карбоновых кислот, (каприновая, каприловая, пеларгоновая и др.), которые при комнатных температурах бывают как в жидком, так и твердом состоянии. Температура кипения их превышает 100°С, растворимость в воде различна. Все карбоновые кислоты имеют кислую реакцию и образуют соли с гидроокисями, окисями и карбонатами металлов, например:



Многие из летучих веществ не только ухудшают органолептические показатели спирта, но и являются сильнодействующими ядами. В частности, метиловый спирт и фурфурол более чем в 80 раз, пропиловый спирт — в 4, изобутиловый спирт — в 8, амиловый спирт — 19 раз токсичнее этилового спирта.

Особенно опасен образующийся из пектинов метиловый спирт. Этот спирт при приеме внутрь в небольших количествах вызывает тяжелые отравления, результатом чего может быть потеря зрения и смертельный исход, и в то же время его запах напоминает запах этилового спирта, а близость их физических параметров затрудняет очистку последнего даже в условиях современного промышленного производства. Во многих случаях смерть наступает после приема внутрь 10-15 мл метилового спирта. К тому же он обладает способностью накапливаться в организме. Особенно много метилового спирта в бражке из сахарной свеклы, топинамбура, цикория, некоторых плодов и ягод. Согласно [14], содержание метилового спирта в бренди из косточковых плодов составляет 3-4%, ягод — 2% в пересчете на безводный спирт. Виноматериал, полученный из сусла, изготовленного по красной схеме, содержит метилового спирта в несколько раз больше, чем по белой. Меньше метилового спирта в зрелой бражке из

картофеля и намного меньше из зерновых злаков, он отсутствует в бражке из сахара.

Нас не должны обольщать приведенные в [14] слова: "...Содержание метилового спирта в водках из косточковых плодов составляет 3—4%. Несмотря на это, случаи отравления при умеренном потреблении неизвестны в главных потребляющих районах. Таким образом, на основании опыта можно считать несостоятельными соображения о вредных свойствах плодовых водок с точки зрения, здравоохранения", так как известно, что на Западе только очень "крутые" джентельмены, остаются на ногах после приема порции "двойного виски" или бренди. Двойной виски — жаргонная мера объема, приблизительно равная 70 мл.

Летучие примеси различным образом сказываются на органолептических свойствах спирта. В частности, если в незначительных количествах фурфурол придает этиловому спирту приятный аромат ржаного хлеба, уксусная кислота — приятный вкус, метиловый спирт в малых концентрациях не сказывается на органолептических показателях, то альдегиды и большинство кислот придают ему горечь и резкий неприятный запах, зачастую специфический.

Некоторые физические параметры основных летучих компонентов зрелой бражки представлены в табл. 22.

Сивушное масло. К сивушному маслу относят летучие органические вещества, выделяющиеся из бражки в процессе ее перегонки и имеющие температуры кипения более высокие, чем у этилового спирта. Многие из них имеют маслянистую консистенцию, ограниченно растворимы в воде. Поэтому они придают водно-спиртовому раствору мутный (сивый) оттенок. Независимо от сырья, идущего на приготовление сусла, количественно в сивушном масле преобладают изоамиловый, изобутиловый и н-пропиловый спирты. Остальные компоненты сивушного масла — уксусная и другие карбоновые кислоты, фурфурол и сложные эфиры присутствуют в существенно меньших количествах. Спирты, являющиеся основными компонентами сивушного масла, образуются из сахаров и аминокислот в процессе брожения и в силу этого в зрелой бражке из любого сырья присутствуют всегда.

Состав сивушного масла зависит от вида исходного сырья и его качества (табл. 23, 24).

Согласно [26], "...соотношение высших спиртов в спирте-сырце, полученном из дефектного сырья, изменяется в сторону большего содержания в них н-пропилового и изобутилового спиртов по сравнению со спиртом-сырцом, полученным из сырья нормального качества. Это и является одной из причин, ухудшающих органолептические свойства спирта из пищевого сырья".

В сравнении со спиртом-сырцом из качественных зерновых

Таблица 22. Некоторые физические параметры и показатели летучих компонентов зрелой бражки [27].

Вещество	Химическое обозначение	Давление пара, мм рт. ст., при температурах, °С								Растворимость в 100 мл воды, г				
		1	5	10	20	40	60	100	200		400	760		
Вода	H ₂ O	-17,3	1,2	11,3	22,2	34,1	41,6	51,6	66,5	83,0	100,0			
Метиловый спирт (метанол)	CH ₃ OH	-44,0	-25,3	-16,2	-6,0	5,0	12,1	21,2	34,8	49,9	64,7	∞	∞	∞
Этиловый спирт (этанол)	C ₂ H ₅ OH	-31,3	-12,0	-2,3	8,0	19,0	26,0	34,9	48,4	63,5	78,4	∞	∞	∞
Пропиловый спирт (н-пропиловый)	C ₃ H ₇ OH	-15,0	5,0	14,7	25,3	36,4	43,5	52,8	66,8	82,0	97,8	∞	∞	∞
Изобутиловый спирт	C ₄ H ₉ OH	-9,0	11,0	21,7	32,4	44,1	51,7	61,5	75,9	91,4	108,0	9,5 ¹⁸	9,5 ¹⁸	9,5 ¹⁸
Амиловый спирт (н-амиловый)	C ₅ H ₁₁ OH	13,6	34,7	44,9	55,8	68,0	75,5	85,8	102,0	119,8	137,8	2,7 ²²	2,7 ²²	2,7 ²²
Изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1)	C ₅ H ₁₁ OH	10,0	30,9	40,8	51,7	63,4	71,0	80,7	95,8	113,7	130,6	2,67 ²²	2,67 ²²	2,67 ²²
Фурфурол	C ₅ H ₄ O ₂	18,5	42,6	54,8	67,8	82,1	91,5	103,4	121,8	141,8	161,8	9,0 ₁₃	9,0 ₁₃	9,0 ₁₃
Уксусный альдегид (ацетальдегид)	C ₂ H ₄ O	-81,5	-65,1	-56,8	-47,8	-37,8	-31,4	-22,6	-10,0	+4,9	20,2	∞	∞	∞
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	-17,2	-6,3	17,5	29,9	43,0	51,7	63,0	80,0	99,0	118,1	∞	∞	∞
Уксусноэтиловый эфир	CH ₃ CO-O-C ₂ H ₅											77,15	77,15	77,15
Ацеталь (диэтилацеталь)	C ₆ H ₁₄ O ₂	-23,0	-2,3	-8,0	19,6	31,9	39,8	50,1	66,3	84,0	102,2	4,58 ²⁵	4,58 ²⁵	4,58 ²⁵
Акролеин (пропеналь)	C ₃ H ₄ O	-64,5	-46,0	-36,7	-26,3	-15,0	-7,5	-2,5	17,5	34,5	52,5	40,0	40,0	40,0
Масляный альдегид	C ₄ H ₈ O											61,5-63,5	61,5-63,5	61,5-63,5
Кротоновый альдегид (бутен-2-аль)	C ₄ H ₆ O											102,4	102,4	102,4

Таблица 23. Содержание основных компонент в 1 кг сивушного масла, выделенного из картофельного и зернового спирта-сырца, г. [46]

Компоненты сивушного масла	Спирт-сырец	
	картофельный	зерновой
Н-пропиловый спирт	68,54	36,90
Изобутиловый спирт	243,50	157,60
Амиловый спирт	687,60	798,50
Гексиловый спирт	—	1,33
Карбоновые кислоты	0,11	1,60
Сложные эфиры	0,20	3,05
Фурфурол и основания	0,05	0,21
Терпены	—	0,33
Терпениды	—	0,48

Таблица 24. Содержание высших спиртов в сивушном масле, об. % [26].

Спирт-сырец из	Содержание высших спиртов			
	I. из качественного сырья			
	Н-пропиловый	изобутиловый	изоамиловый	гексиловый
зерна	3,7	14,8	80,5	1,0
картофеля	6,9	24,3	68,8	—
II. из дефектного сырья				
	Н-пропиловый	изобутиловый	изоамиловый	гексиловый
кукурузы	19,1	17,5	63,4	—
свеклы	21,0	27,4	51,6	—
ржи	38,0	50,7	10,0	1,3
пшеницы	43,5	20,3	36,2	—

культур и картофеля спирт-сырец из качественной сахарной свеклы содержит относительно много изобутилового и Н-пропилового спиртов, чем и обусловлены его низкие органолептические качества. Забегая вперед, отметим, что, как следует из рис. 17 и имеет место на практике, очистка спирта-сырца путем ректификации от изобутилового и Н-пропилового спиртов намного сложнее, чем от изоамилового. Это и является одной из причин того, что в настоящее время сахарная свекла практически не используется в промышленном производстве спирта.

С целью отделения этилового спирта от летучих и нелетучих примесей производят его очистку. Очистка бывает горячая, путем перегонки и ректификации, и холодная, с применением различных химических веществ и некоторых физических методов, не основанных на перегонке. В настоящее время в промышленном производстве спирта применяется только горячая очистка. В бытовых условиях обеспечить чистоту этилового спирта, такую

же, как и у получаемого в промышленном производстве ректифицированного, невозможно. Понимая это, мы сочли целесообразным уделить значительное внимание холодным методам очистки спирта, тем более, что эти методы широко разрабатывались и применялись в мировой спиртпроизводящей промышленности еще в последнем десятилетии прошлого века, а в России — и в начале нынешнего. В связи с усовершенствованием методов и аппаратов ректификации в промышленном производстве спирта их применение прекратилось сначала на Западе, а потом и в России.

7.2. Перегонка

Очистку спирта производят перегонкой, в основе которой лежит испарение жидкостей и последующая конденсация их паров, двумя физическими методами: дистилляцией и ректификацией. Дистилляция (лат. distillatio — стекание по каплям) — перегонка жидкости с целью очищения. Дистиллат — (лат. distillatus — стекший по каплям) — продукт дистилляции. Ректификация (лат. rectificatio — выпрямление) — способ тщательной очистки жидкости путем ее перегонки. Ректификат (лат. rectificatus — исправленный) — продукт ректификации.

Обычно в спиртовой промышленности термины перегонка и дистилляция употребляются как равнозначные и обозначают процесс, конечным продуктом которого является спирт-сырец, а термином ректификация обозначают процесс тонкой очистки спирта-сырца от примесей с целью получения ректифицированного спирта.

Поступающая на перегонку зрелая бражка содержит 8-10 об.% этилового спирта, свыше 70 об.% воды, а также значительное количество летучих и нелетучих веществ. Цель перегонки — получить максимально концентрированный этиловый спирт-сырец, то есть очистить его от воды и нелетучих веществ. Очистка спирта от летучих органических примесей на этапе получения спирта-сырца незначительна. Процесс перегонки подчиняется законам, сформулированным М.С.Вревским и Д.П.Коноваловым, описанным в [26,28]. Их понимание требует подготовки читателей по термодинамике и физической химии, что выходит за рамки популярного издания. Поэтому мы опишем перегонку в общедоступном виде.

В науке при рассмотрении сложных систем и явлений зачастую учитывают только их главные параметры и свойства, то есть они описываются простейшими (модельными) представлениями. Применительно к перегонке зрелой бражки модельные представления заключаются в том, что ее рассматривают как раствор, состоящий только из воды и этилового спирта. Это оправдано тем, что при обычно применяющихся температурах перегонки нерастворимые вещества, входящие в ее состав, являются практически нелетучими, а из числа летучих в зрелой

бражке преобладают вода и этиловый спирт. Разумеется, что при рассмотрении процесса ректификации, то есть получения спирта с минимальным содержанием примесей, перегоняемая жидкость так рассматриваться уже не может.

Состояние растворов и процесс их перегонки количественно описываются рядом физических параметров, основным из которых, наряду с объемом, температурой и концентрацией, является давление насыщенных паров раствора и образующих его веществ.

Рассмотрим процесс испарения в общих чертах. При любой температуре над поверхностью раствора в парообразном состоянии находится определенное число молекул, входящих в его состав. При этом происходит постоянный обмен молекулами между жидкой и газообразной фазами: часть молекул из раствора испаряется, а часть возвращается назад в раствор. Если число частиц испаряющихся равно числу конденсирующихся, то такой установившийся процесс называют состоянием динамического равновесия. Если раствор поместить в замкнутый объем, то вначале равновесия не будет. Оно наступит только по истечении определенного времени. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром. Давление насыщенного пара над раствором является величиной, постоянной при неизменной температуре. Состоянию равновесия отвечает определенная для данной температуры концентрация пара. С повышением температуры давление насыщенного пара повышается и в случае, когда оно достигает атмосферного, жидкость закипает. Если компоненты раствора летучие, то образующийся пар будет содержать молекулы всех веществ, входящих в состав раствора. В таком случае общее давление насыщенного пара над раствором $P_{общ}$ будет равно сумме индивидуальных (парциальных) давлений, создаваемых молекулами этих веществ, то есть $P_{общ} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$, где P_1, P_2, \dots, P_n — давление насыщенного пара отдельных веществ в объеме, равном объему этой смеси. Казалось бы, что парциальные давления насыщенных паров компонентов раствора должны быть пропорциональными концентрации этих веществ в растворе. Однако это бывает только в том случае, когда молекулы компонент раствора близки по величине, строению, составу и не взаимодействуют друг с другом. На самом деле, в большинстве случаев молекулы веществ, образующие раствор, не просто равномерно распределены между собой, но и связаны химически, что сказывается как на свойствах растворов, так и на величине парциальных давлений их паров. Поэтому в большинстве случаев состав пара отличается от состава раствора и сложным образом зависит от него.

К такому типу растворов относятся и водно-спиртовые, особенности перегонки которых рассмотрены ниже.

В термодинамике для наглядности анализа процесса пользуются графическими (диаграммными) зависимостями тех или иных его

параметров от других. К примеру [28], на рис. 16 представлена экспериментально измеренная зависимость температуры кипения водно-спиртового раствора от его состава (кривая I). Кривая II характеризует зависимость состава его насыщенных паров от температуры кипения. Точка В соответствует 100%-ному содержанию в растворе компонента с более низкой температурой кипения (этиловому спирту), а точка А — 100%-ному содержанию компонента с более высокой температурой кипения (воде).

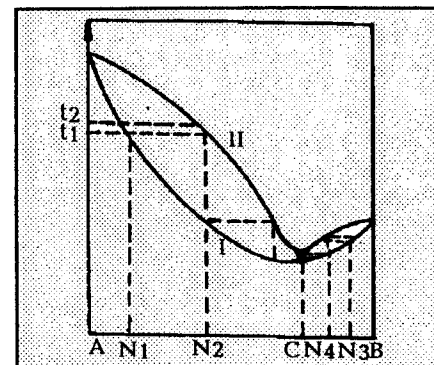


Рис. 16. Диаграмма состав-температура кипения водно-спиртового раствора [28].

Понятно, что при перемещении по горизонтальной кривой от А до В концентрация воды в растворе уменьшается, а этилового спирта увеличивается и, наоборот, при перемещении от В к А концентрация этилового спирта уменьшается, а воды — увеличивается. В рассматриваемом случае составу В соответствует температура кипения $78,4^{\circ}\text{C}$, составу А — 100°C . Анализ кривой I показывает сложный характер зависимости температуры кипения водно-спиртового раствора от его состава. В частности, в интервале концентраций между точками А и С, с увеличением концентрации спирта температура кипения раствора понижается от 100 до $78,13^{\circ}\text{C}$, после чего возрастает и достигает $78,4^{\circ}\text{C}$ при 100%-ном содержании спирта. Прежде чем совместно рассмотреть кривые I и II, следует обратить внимание на то, что при кипении температуры раствора и его насыщенного пара равны. Поэтому на участке концентраций, например от А до С, составу раствора, обозначенному буквой N_1 , при одной и той же температуре пара и раствора t_1 , будет соответствовать состав пара, обозначенный буквой N_2 , то есть доля спирта в паре и дистиллате из него будет больше, чем в растворе, из которого они образовались. Поскольку в процессе перегонки происходит постоянный уход испарившихся молекул за пределы перегонного куба, раствор в процессе перегонки будет обедняться спиртом. Следовательно, концентрация спирта в перегоняемом растворе будет непрерывно понижаться, а температура его кипения соответственно повышаться. В конечном итоге, в случае достаточно длительного подвода тепла к раствору с начальным составом N_1 в результате перегонки, он разделится на две части: одну, состоящую только из вещества А, то есть воды, и вторую, представляющую собой водно-спиртовой раствор. Из кривой также видно, что концентрация спирта в этом растворе будет выше, а температура его кипения ниже, чем у исходного раствора с составом,

Таблица 25. Зависимость между содержанием спирта в водно-спиртовом растворе и содержанием спирта в парах, выделяющихся из раствора при его кипении [2,8].

Температура кипения, °С	Содержание спирта, %				Температура кипения, °С	Содержание спирта, %			
	в растворе		в паре			в растворе		в паре	
	объемные	весовые	объемные	весовые		объемные	весовые	объемные	весовые
99,0	1,0	0,8	13,0	10,5	83,3	46,0	38,8	84,1	78,4
98,2	2,0	1,6	28,6	23,5	83,1	47,0	39,7	84,3	78,7
97,4	3,0	2,4	35,0	29,0	83,0	48,0	40,7	84,6	79,0
96,6	4,0	3,2	39,9	33,3	82,9	49,0	41,6	84,8	79,3
95,9	5,0	4,0	43,4	36,5	82,8	50,0	42,5	85,1	79,6
95,2	6,0	4,8	46,7	39,5	82,7	51,0	43,5	85,3	79,9
94,5	7,0	5,6	49,8	42,3	82,6	52,0	44,4	85,5	80,2
93,9	8,0	6,4	52,3	44,7	82,5	53,0	45,4	85,7	80,4
92,6	10,0	8,0	57,2	49,4	82,3	55,0	47,3	86,2	81,0
92,1	11,0	8,9	59,0	51,2	82,1	56,0	48,3	86,4	81,2
91,5	12,0	9,7	60,8	53,0	82,0	57,0	49,2	86,6	81,5
91,1	13,0	10,5	62,4	54,6	81,9	58,0	50,2	86,9	81,8
90,6	14,0	11,3	64,0	56,2	81,8	59,0	51,2	87,1	82,0
90,2	15,0	12,2	65,4	57,7	81,7	60,0	52,2	87,3	82,3
89,7	16,0	13,0	66,8	59,1	81,6	61,0	53,2	87,5	82,5
89,3	17,0	13,8	68,0	60,4	81,5	62,0	54,2	87,6	82,7
89,0	18,7	14,6	69,2	61,6	81,4	63,0	55,2	87,8	83,0
88,6	19,0	15,4	70,3	62,8	81,3	64,0	56,2	88,0	83,2
88,3	20,0	16,3	71,3	63,9	81,2	65,0	57,3	88,2	83,4
87,9	21,0	17,1	72,1	64,8	81,2	66,0	58,3	88,3	83,6
87,7	22,0	17,9	73,0	65,7	81,1	67,0	59,3	88,5	83,8
87,4	23,0	18,8	73,7	66,5	81,0	68,0	60,4	88,6	84,0
87,1	24,0	19,6	74,4	67,3	80,9	69,0	61,4	88,8	84,2
86,9	25,0	20,5	75,1	68,1	80,8	70,0	62,5	89,0	84,4
86,6	26,0	21,3	75,8	68,8	80,7	71,0	63,6	89,1	84,6
86,4	27,0	22,1	76,4	69,5	80,6	72,0	64,6	89,3	84,5
86,2	28,0	23,0	77,0	70,2	80,5	73,0	65,7	89,4	85,0
86,0	29,0	23,8	77,6	70,8	80,4	74,0	66,8	89,6	85,2
85,7	30,0	24,7	78,1	71,4	80,3	75,0	67,9	89,8	85,5
85,3	32,0	26,4	79,2	72,7	80,2	77,0	70,2	90,1	85,9
85,1	33,0	27,3	79,7	73,2	80,1	78,0	71,3	90,3	86,1
85,0	34,0	28,1	80,1	73,7	80,0	79,0	72,5	90,4	86,3
84,8	35,0	29,0	80,5	74,1	79,9	80,0	73,6	90,6	86,6
84,7	36,0	29,9	80,9	74,6	79,8	81,0	74,8	90,8	86,8
84,5	37,0	30,7	81,2	75,0	79,7	82,0	75,9	91,0	87,0
84,4	38,0	31,6	81,6	75,5					
84,2	39,0	32,5	82,0	75,9	79,6	84,0	78,3	91,3	87,4
84,1	40,0	33,4	82,3	76,3	79,5	85,0	79,5	91,5	87,7
83,9	41,0	34,3	82,7	76,7	79,4	86,0	80,7	91,6	87,9
83,8	42,0	35,2	83,0	77,1	79,3	87,0	82,0	91,8	88,1
83,7	43,0	36,1	83,4	77,4					
83,5	44,0	37,0	83,6	77,8	79,2	89,0	84,6	92,3	88,8

обозначенным буквой N₁. Проводя ряд последовательных перегонок водно-спиртовых растворов со все возрастающей начальной концентрацией спирта, можно получить раствор состава С, кипящей при 78,13°С и содержащий 97,2 об. % или 95,57 мас. % спирта. Из раствора такого состава отделение спирта от воды невозможно вследствие их одинаковой испаряемости, благодаря чему состав раствора и его насыщенного пара одинаковы. Раствор указанного состава называется нераздельно кипящим или азеотропным.

Проводя аналогичные рассуждения для состава раствора, находящегося между точками С и В (точки N₄ и N₃), можно показать, что раствор такого исходного состава путем перегонки можно разделить на чистый компонент состава В, то есть этиловый спирт, и азеотропный раствор состава С, из которого выделить этиловый спирт путем перегонки невозможно.

Для наглядности изложения, кривые рис. 16 изображены без соблюдения масштаба. Численные соотношения между составом водно-спиртовых растворов, температурами их кипения и соответствующими этим температурам составами насыщенных паров определялись и уточнялись рядом исследователей. В табл. 25 представлены соответствующие значения, полученные Гренингом [2,8].

Несмотря на то, что в современной справочной научно-технической литературе приведены более точные таблицы, для бытовых целей точность приведенных данных вполне достаточна.

Из табл. 25 видно, что водно-спиртовому раствору с определенным содержанием спирта соответствуют определенные температура кипения и состав насыщенных паров. Например, при перегонке зрелой бражки с содержанием спирта 10 об. % ее температура кипения будет равна 92,6°С, а пары и соответственно конденсат из него, будут содержать 57,2% об. или 49,4 мас. % спирта. Разумеется, что эти цифры соответствуют только началу перегонки, а в ее процессе концентрация спирта в бражке и образующемся конденсате будут понижаться, а температура ее кипения повышаться. Но эти изменения всегда будут соответствовать приведенным в таблице численным параметрам. Если отсутствует спиртомер, то, определив температуру кипения бражки по термометру и приняв за начало кипения начало образования конденсата, можно на момент измерения температуры достаточно точно определить крепость бражки и получающегося дистиллата. Постоянно измеряя температуру кипения в процессе перегонки, с помощью табл. 25 можно непрерывно определять концентрацию спирта в бражке и конденсате.

Не менее важна для практического применения табл. 26, составленная Деницем на основе табл. 25, позволяющая произвестись ряд практически важных вычислений.

Пример. Необходимо определить: 1) вес конденсата, в котором находится весь спирт, содержащийся в поступившей на перегонку бражке; 2) содержание спирта

Таблица 26. Связь между температурой кипения, массой (весом) перегоняемого остатка водно-спиртового раствора и содержанием в нем спирта [8].

Температура кипения, °С	Масса остатка, кг	Доля спирта		Температура кипения, °С	Масса остатка, кг	Доля спирта	
		об. %	мас. %			об. %	мас. %
79,1	1000	90,0	85,8	83,5	39,2	44,0	37,0
79,2	536	88,0	83,2	83,8	37,6	42,0	35,2
79,4	355	86,0	80,7	84,1	36,0	40,0	33,4
79,6	264	84,0	78,3	84,4	34,6	38,0	31,6
79,7	208	82,0	75,9	84,7	33,3	36,0	29,9
79,9	172	80,0	73,6	85,0	32,0	34,0	28,1
80,1	146	78,0	71,3	85,3	30,8	32,0	26,4
80,3	127	76,0	69,1	85,7	29,7	30,0	24,7
80,5	111	74,0	66,8	86,2	28,6	28,0	23,0
80,6	99,3	72,0	64,6	86,6	27,6	26,0	21,3
80,8	89,9	70,0	62,5	87,1	26,7	24,0	19,6
81,0	82,0	68,0	60,4	87,7	25,9	22,0	17,9
81,2	75,3	66,0	58,3	88,3	24,9	20,0	16,3
81,3	69,5	64,0	56,2	89,0	24,0	18,0	14,6
81,5	64,7	62,0	54,2	89,7	23,2	16,0	13,0
81,7	60,4	60,0	52,2	90,6	22,3	14,0	11,3
81,9	56,6	58,0	50,2	91,5	21,5	12,0	9,7
82,1	53,3	56,0	48,3	92,6	20,7	10,0	8,1
82,4	50,2	54,0	46,3	93,9	19,9	8,0	6,4
82,6	47,6	52,0	44,4	95,2	19,0	6,0	4,8
82,8	45,2	50,0	42,5	96,6	18,1	4,0	3,2
83,0	43,1	48,0	40,7	98,2	17,1	2,0	1,6
83,3	41,1	46,0	38,8	100,0	14,5	0,0	0,0

в конденсате, то есть его крепость; 3) вес неперегоняемого остатка, то есть вес барды. Пусть на перегонку поступило 100 кг бражки и с помощью термометра установлено, что температура кипения ее составляет 92,6°С. Тогда из табл. 26 видно, что указанной температуре кипения соответствует бражка, содержащая 10 об.% или 8,1 мас.% спирта и при перегонке 20,7 кг такой бражки вес остатка, не содержащего спирт, будет составлять 14,5 кг, а вес водно-спиртового раствора, в котором находится весь ранее находившийся в бражке спирт — 20,7 кг — 14,5 кг = 6,2 кг. Составив очевидную пропорцию, получим, что при перегонке 100 кг бражки в перегонном кубе должно остаться (14,5 кг x 100кг)/20,7 кг = 70,05 кг не содержащего спирт остатка, а перегнать необходимо 100 кг — 70,05 кг = 29,95 кг водно-спиртового раствора, в котором будет находиться весь спирт. Содержание спирта в дистиллате будет равно (8,1 кг/29,95 кг) x 100% = 27,0 мас% или 32,7 об.%. То есть его крепость будет равна 32,7°.

Проведя аналогичным образом измерения температуры кипения бражки с любым содержанием спирта, можно определить ее крепость, вес неперегоняемого остатка, вес и крепость дистиллата.

Таблица 27. Плотность водных растворов этилового спирта (C₂H₅OH + H₂O) (г/мл) (кг/л) [43].

мас. %	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,9982	0,9964	0,9945	0,9928	0,9910	0,9894	0,9878	0,9863	0,9848	0,9833
10	9819	9805	9791	9778	9761	9751	9739	9726	9713	9700
20	9686	9673	9659	9643	9631	9617	9602	9587	9571	9555
30	9538	9521	9504	9486	9568	9449	9431	9411	9392	9372
40	9352	9331	9311	9290	9269	9247	9226	9204	9182	9160
50	9138	9116	9094	9071	9049	9026	9003	8980	8957	8934
60	8911	8888	8865	8842	8818	8795	8771	8748	8724	8700
70	8677	8653	8629	8605	8581	8556	8532	8508	8484	8459
80	8434	8410	8385	8360	8335	8310	8284	8258	8232	8206
90	8180	8153	8126	8098	8071	8042	8014	7985	7955	7924
100	7893									

Таблица 28. Температура кипения водно-спиртовых растворов при пониженных давлениях [2].

Доля спирта в растворе, мас. %	Давление, мм рт. ст.		
	200	400	600
	Температура кипения, °С		
0 (вода)	66,5	83,3	93,2
10	60,5	76,7	87,0
20	56,2	72,0	82,0
30	54,0	69,3	79,3
40	53,5	67,7	77,7
50	51,2	66,2	75,0
60	50,5	64,9	74,6
70	49,8	64,5	74,2
90	48,6	63,3	73,2

В частности, из 100 кг бражки с объемным содержанием спирта 4 об.% получается 19,89 кг дистиллата с 16 мас.% или 19,7 об.% спирта; 6 об.% получается 23,67 кг дистиллата с 20,2 мас.% или 24,7 об.% спирта; 8 об.% получается 27,14 кг дистиллата с 23,6 мас.% или 28,8 об.% спирта.

Табл. 26 дает возможность определить крепость дистиллата и в случае повторной перегонки.

Например, в случае бражки с исходным содержанием этилового спирта 10 об.% получается водно-спиртовой раствор с содержанием спирта после:

I-ой перегонки	—	27,0 мас.%	или	32,7 об.%	спирта
II-ой “ — “	—	50,2 “ — “	—	58,3 “ — “	“ — “
III-ей “ — “	—	67,5 “ — “	—	74,8 “ — “	“ — “
IV-ой “ — “	—	77,1 “ — “	—	83,2 “ — “	“ — “
V-ой “ — “	—	82,3 “ — “	—	87,3 “ — “	“ — “

Пример. Необходимо определить вес и крепость дистиллата, получаемого в результате перегонки водно-спиртового раствора неизвестного состава, если процесс перегонки необходимо прекратить при содержании спирта в остатке, равном 10 об.% или 8,1 мас.%. Пусть, например, на перегонку поступило 100 кг раствора и с помощью термометра установлено, что температура кипения его равна 84,1°C. Тогда с помощью табл. 26 определяем, что на перегонку поступил раствор, содержащий 40,0 об.% или 33,4 мас.% спирта. Далее, из этой же таблицы видно, что при перегонке 36 кг такого раствора получается остаток 20,7 кг с содержанием спирта 10,0 об.% или 8,1 мас.%. Отсюда, при поступлении на перегонку 100 кг водно-спиртового раствора, содержащего спирта 33,4 мас.%, вес остатка с 8,1 мас.% спирта будет $(100 \text{ кг} \times 20,7 \text{ кг}) / 36 \text{ кг} = 57,5 \text{ кг}$, а вес дистиллата — $100 \text{ кг} - 57,5 \text{ кг} = 42,5 \text{ кг}$. Доля спирта в дистиллате будет: $(100 \text{ кг} \times 33,4 \text{ мас.}\% - 57,5 \text{ кг} \times 8,1 \text{ мас.}\%) / 42,5 \text{ кг} = 67,6 \text{ мас.}\%$ или 74,7 об.%, то есть его крепость будет 74,7°. Всего в 42,5 кг дистиллата будет $(42,5 \text{ кг} \times 67,6 \text{ мас.}\%) / 100 \text{ мас.}\% = 28,7 \text{ кг}$ спирта, а в 57,5 кг остатка — $(57,5 \text{ кг} \times 8,1 \text{ мас.}\%) / 100 \text{ мас.}\% = 4,7 \text{ кг}$ спирта. В свою очередь, из табл. 25 видно, что в начале перегонки дистиллат образовывался за счет паров, содержащих 82,3 об.% или 76,3 мас.%, а в конце 57,2 об.% или 49,4 мас.% спирта. За время перегонки температура кипения раствора повысилась от 84,1°C до 92,6°C.

На практике удобнее измерять объем, а не массу жидкости. Переход от единиц массы к единицам объема и от единиц объема к единицам массы можно произвести с помощью табл. 27 по формуле $P = m/V$, m и V — соответственно масса и объем водно-спиртового раствора. Например, водно-спиртовой раствор с долей спирта 32 мас.% имеет плотность $\rho = 0,9504 \text{ г/мл}$ и содержит в 100 мл раствора 32 г спирта.

Перегонка при пониженном давлении. Из сказанного ранее следует, что температуры кипения чистых жидкостей и их растворов зависят от величины давления окружающей среды. Соответствующие значения для чистых жидкостей приведены в табл. 22, водно-спиртовых растворов — в табл. 28.

Из табл. 28 видно, что, понижая давление над бражкой, можно вскипятить ее и соответственно произвести перегонку спирта при более низких температурах, чем соответствующих, как обычно принято, атмосферному давлению. Указанный принцип перегонки не получил применения в спиртовой промышленности, но реализован в промышленных технологиях некоторых стран при производстве винного и плодово-ягодного спиртов. При этом качество спирта, перегоняемого при пониженных давлениях и температурах кипения, получается более высоким.

7.3. Ректификация

Ранее отмечалось, что при рассмотрении процесса перегонки зрелая бражка моделируется двухкомпонентным раствором, состоящим только из воды и этилового спирта. При рассмотрении ректификации этого уже недостаточно и поэтому перегоняемая

Таблица 29. Коэффициенты испарения этилового спирта и некоторых примесей при различном содержании этилового спирта в водноспиртовом растворе [9, 26, 29]

Доля этилового спирта, об. %	Коэффициенты испарения									
	этилового спирта	изоамилового спирта	изобутилового спирта	пропилового спирта	укусного альдегида	укусного этилового эфира	метанола [29]	фурфурилла [29]	акролеина	крононого альдегида
5,0	—	21,8*	22,5*	11,05*	—	—	3,07	11,2	—	—
8,0	—	16,8*	14,8*	8,48*	—	—	2,87	8,28	—	—
10,0	5,10	14,1*	11,8*	6,56*	23,2	29,0	2,64	6,50	19,6	13,6
15,0	4,10	—	—	—	21,5	21,5	2,25	4,16	—	—
20,0	3,31	5,63	—	—	17,4	18,0	1,93	2,57	15,96	8,92
25,0	2,68	5,55	—	—	—	15,2	1,65	1,61	—	—
30,0	2,31	3,00	—	—	13,9	12,6	1,41	1,02	13,06	4,73
35,0	2,02	2,45	—	—	10,7	10,5	—	0,68	—	—
40,0	1,80	1,92	—	—	—	8,6	—	0,65	10,2	2,59
45,0	1,63	1,50	—	—	—	7,1	—	—	—	—
50,0	1,50	1,20	—	—	8,75	5,8	—	—	7,99	1,95
55,0	1,39	0,98	—	—	—	4,9	—	—	—	—
60,0	1,30	0,80	—	—	7,00	4,3	—	—	6,40	1,60
65,0	1,23	0,65	—	—	—	3,9	—	—	—	—
70,0	1,17	0,54	—	—	6,25	3,6	—	—	5,42	1,44
75,0	1,12	0,44	—	—	—	3,2	—	—	—	—
80,0	1,08	0,34	—	—	5,75	2,9	—	—	4,88	1,20
85,0	1,05	—	—	—	—	2,7	—	—	—	—
90,0	1,02	—	—	—	4,9	2,4	—	—	4,27	1,08
95,0	1,004	—	—	—	4,6	2,1	—	—	3,91	1,06

* из [26].

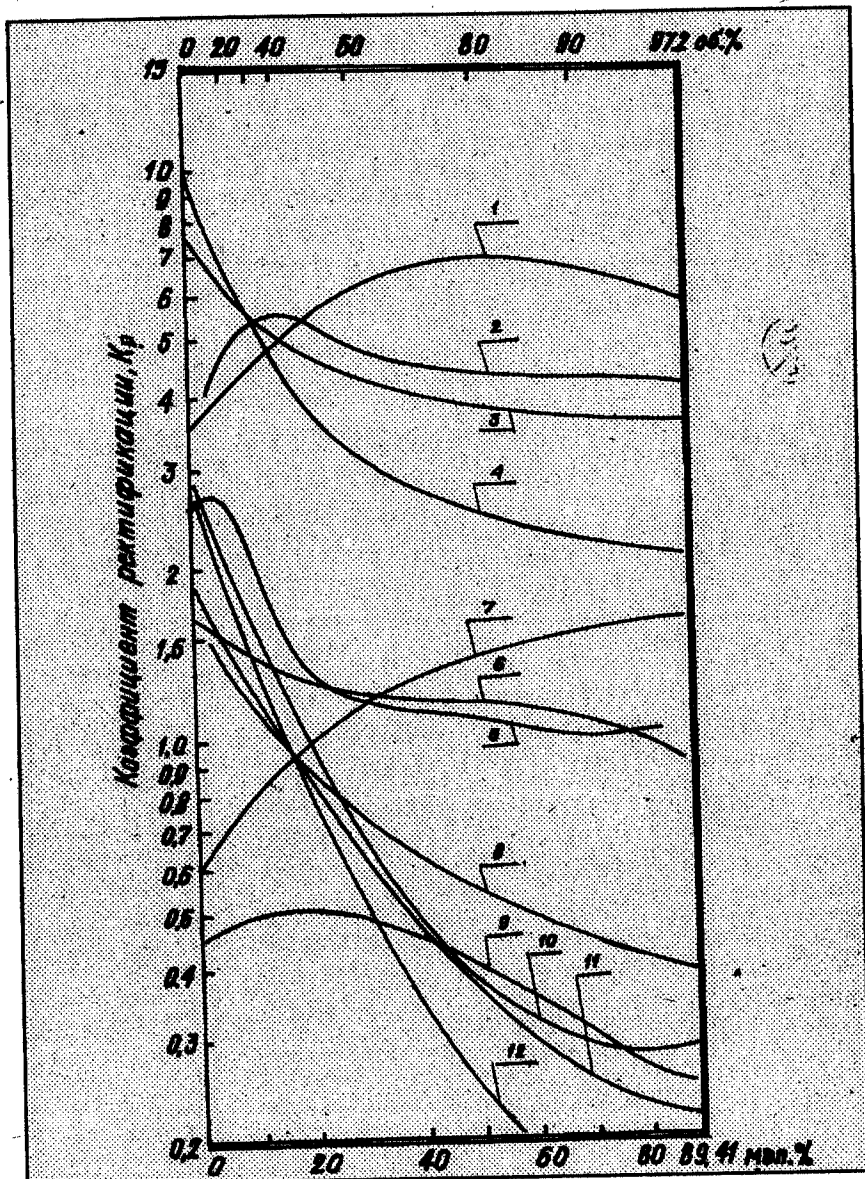


Рис. 17. Зависимость коэффициентов ректификации некоторых летучих примесей, сопутствующих этиловому спирту, от доли этилового спирта в водно-спиртовом растворе [30].

1 — уксусный альдегид; 2 — акролеин; 3 — уксуснометиловый эфир; 4 — уксусноэтиловый эфир; 5 — кротоновый альдегид; 6 — изопропанол; 7 — метанол; 8 — *n*-пропанол; 9 — фурфурол; 10 — изобутанол; 11 — *n*-бутанол; 12 — изовмилол.

Таблица 30. Зависимость коэффициента ректификации фурфурола от доли этилового спирта [29].

Доля этилового спирта в растворе, мас. %	1	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40
K_p фурфурола	11,1	1,16	1,14	1,20	1,15	1,10	0,89	0,69	0,51	0,38	0,34	0,31

жидкость рассматривается как трехкомпонентная и даже как многокомпонентная система. В областях техники, связанных с очисткой жидкостей путем перегонки, выделение того или иного вещества из раствора характеризуют коэффициентами испарения K_i и ректификации K_p . Численно K_i равен отношению содержания определенного вещества в паре к содержанию этого же вещества в растворе:

$$K_i = a / b$$

где a — доля вещества в паре, об. или мас.%; b — доля этого же вещества в растворе, об. или мас.%.
 Обычно K_i этилового спирта обозначают $K_{сп}$, примеси — $K_{пр}$. Если для определенного вещества K_i больше единицы, то пар и образующийся из него конденсат будут обогащаться этим веществом, а раствор обедняться. Рис. 16 и табл. 29 показывают, что величина $K_{сп}$ зависит от доли этилового спирта в растворе и в области долей спирта, равных от более, чем ноль до менее, чем 97,2 об.% и давлении 760 мм рт.ст., $K_{сп}$ всегда больше единицы. Как следует из этой же таблицы, величина $K_{пр}$ также зависит от доли этилового спирта в растворе, уменьшаясь с ее увеличением. Поэтому знание только величины $K_{пр}$ еще не позволяет однозначно сделать вывод о том, будет ли в процессе перегонки этиловый спирт обедняться или обогащаться указанной примесью. Возможность очистки этилового спирта от той или иной примеси характеризует коэффициент ректификации K_p , который численно равен отношению коэффициента испарения примеси к коэффициенту испарения этилового спирта:

$$K_p = K_{пр} / K_{сп}$$

Он показывает, увеличивается или уменьшается содержание примеси по отношению к этиловому спирту в паре, или, что то же самое, в дистиллате, в сравнении с их отношением в перегоняемом растворе. Фактически он наглядно характеризует изменение содержания примеси по отношению к этиловому спирту в дистиллате в любой момент процесса ректификации. Значение K_p для некоторых летучих примесей, сопутствующих этиловому спирту при получении ректифицированного спирта, приведены на рис. 17, а для фурфурола (в случае получения коньячного спирта) — в табл. 30.

Сопоставление значений K_p для фурфурола, приведенных на рис. 17 и в табл. 30, показывает их различие, обусловленное конструкцией перегонного аппарата. Причина этого объясняется в разделе, посвященном получению коньячного спирта.

Если в процессе перегонки при данной концентрации этилового спирта в растворе K_p больше единицы, это означает, что в данный момент происходит обогащение дистиллата примесью, меньше единицы — обеднение, равно единице — очистки от примеси не происходит. Согласно [30], в зависимости от величины K_p примеси делятся на: 1) головные — у которых K_p больше единицы при любых концентрациях этилового спирта в растворе; 2) хвостовые, у которых K_p всегда меньше единицы; 3) промежуточные — у которых K_p при высоких концентрациях этилового спирта меньше единицы; низких — больше, а при определенных равен единице; 4) концевые — у которых K_p больше единицы при высоких концентрациях этилового спирта и меньше единицы при низких. Типичными представителями головных примесей являются уксусный альдегид, акролеин, уксусно- и муравьиноэтиловый и уксуснометиловый эфиры; хвостовых — фурфурол; промежуточных — основные компоненты сивушного масла — изоамиловый, изобутиловый и пропиловый спирты; концевых — метиловый спирт.

Из приведенных данных видно, что температуры кипения чистых веществ не всегда однозначно характеризуют их испаряемость из водно-спиртовых растворов. При этом ограниченно растворимые в воде спирты сивушного масла, несмотря на их более высокую, чем у этилового спирта, температуру кипения при его малой доле (от 0 до приблизительно 45 об.%), испаряются в относительно больших количествах по сравнению с ним. Объясняется это тем, что в водно-спиртовом растворе взаимодействие молекул воды с этиловым спиртом намного сильнее, чем с молекулами спиртов сивушного масла. Поэтому при малых концентрациях этилового спирта, когда на каждую его молекулу приходится много молекул воды, последние сильно удерживают молекулы этилового спирта в растворе, препятствуя их переходу в пар. С повышением концентрации этилового спирта в растворе число связей между молекулами спирта и воды уменьшается, а между молекулами этилового спирта и сивушного масла увеличивается. В результате этого повышается испаряемость этилового спирта относительно испаряемости спиртов сивушного масла, то есть коэффициент ректификации последних понижается.

Ранее отмечалось, что путем многократной перегонки из бражки с низкой концентрацией этилового спирта можно получить водно-спиртовой раствор с достаточно высоким его содержанием. Рассмотрим, что происходит при этом с примесями.

Пусть на перегонку поступает бражка с содержанием спирта 10 об.%. Тогда если при перегонке из нее необходимо выделить весь этиловый спирт, то как следует из рис. 17, все ее летучие

примеси (за исключением метилового спирта и фурфурола, коэффициенты ректификации которых ниже единицы) перейдут в дистиллат. То есть в процессе первой перегонки этиловый спирт будет частично очищен только от метилового спирта и фурфурола. От остальных летучих примесей очистки не произойдет.

Крепость водно-спиртового раствора, полученного в результате первой перегонки, будет 32,7° (см. с.146). Подвергнув полученный водно-спиртовой раствор повторной перегонке до полного выделения из него этилового спирта, получим раствор крепостью 58,3°, который, как и после первой перегонки, будет лишь частично очищен от метилового спирта и фурфурола. Все дальнейшие перегонки, проводимые до полного выделения этилового спирта, ничего нового не дадут, за исключением лишь того, что при каждой следующей перегонке крепость водно-спиртового раствора будет более высокой, приближаясь к 97,2 об.%. (На практике при каждой перегонке происходит частичная очистка и от компонент сивушного масла, так как незаполненная перегоняемой жидкостью часть перегонного куба и паропровод всегда являются дефлегматором.) Изложенное является упрощенным объяснением выработки спирта-сырца, с тем лишь отличием, что в промышленных условиях указанные операции проводят в одном непрерывном процессе.

Но можно поступить и по-другому. Как следует из рис.17 (кривые 1 и 2), в начале перегонки, когда бражка наиболее богата этиловым спиртом, первые порции дистиллата будут обогащены альдегидами. При этом доля их в каждой новой порции дистиллата уменьшается по мере перегонки. Что же касается спиртов сивушного масла (кривые 8,10-12), то, наоборот, в дистиллате их доля относительно этилового спирта возрастает по мере перегонки. Поэтому, если в процессе перегонки бражки отделить первые порции дистиллата, наиболее богатые этиловым спиртом, но одновременно и альдегидами, то оставшаяся часть дистиллата будет обеднена ими. При отделении же последних порций дистиллата, бедных этиловым спиртом и наиболее богатых спиртами сивушного масла, средняя часть дистиллата будет обеднена и ими. (В спиртовой и коньячной промышленности в начале перегонки первые порции дистиллата называются головным погонном (головной фракцией), в конце перегонки — хвостовым погонном, а часть дистиллата, полученная после отъема головного погона и до начала отъема хвостового погона, — средним погонном. Часто головной и хвостовой погоны имеют общее название — крайние погоны.) Следовательно, при таком методе перегонки средний погон будет обеднен альдегидами и спиртами сивушного масла, т.е. он будет частично очищен от них, а головной и хвостовой погоны будут избиточно загрязнены соответственно альдегидами и спиртами сивушного масла. Проведя перегонку среднего погона и отделив в ее процессе снова-таки три фракции, получим среднюю фракцию дистиллата с еще более

низким содержанием альдегидов и спиртов сивушного масла. Так же можно провести отдельную (либо после их объединения) перегонку крайних погонов. При этом средний погон будет обеднен указанными примесями, а крайние обогащены ими. Перегонку отдельных фракций дистиллата можно проводить многократно, получая каждый раз средний погон с более низким содержанием примесей. Изложенное в упрощенном виде (многие примеси, в отличие от рассмотренных, имеют более сложную зависимость коэффициентов ректификации от доли этилового спирта) является качественным объяснением механизма ректификации спирта.

Метод очистки (ректификации) этилового спирта от летучих примесей путем многократной перегонки с отделением средней фракции от концевых называется дробной или фракционной перегонкой. Это метод разрабатывался, изучался, усовершенствовался и использовался в течение нескольких столетий и еще в начале нынешнего века был основным при промышленном производстве ректифицированного этилового спирта. Отметим, что и в настоящее время коньячный спирт для выработки наиболее ценных сортов коньяка получают только методом дробной перегонки.

Ректификация спирта методом дробной перегонки трудоемка и длительна, поэтому в современном промышленном производстве ректификацию спирта осуществляют в виде непрерывного процесса движущихся навстречу друг другу водно-спиртовых раствора и пара. Реально этот процесс состоит из множества одновременно проводимых перегонок, в каждой из которых необходимый режим связан с режимом других одновременно происходящих перегонок и автоматизирован. Конечными продуктами этого процесса являются непрерывно и отдельно выводимые за пределы установки ректифицированный этиловый спирт, вода (барда) и водно-спиртовые растворы с высоким и преобладающим содержанием той или иной группы примесей. Понятно, что конструкция такой установки и режим ее работы должны быть рассчитаны на основе термодинамических свойств перегоняемой жидкости и образующегося из нее пара, коэффициентов ректификации примесей, их зависимости от доли этилового спирта и с учетом того, что ректификация будет эффективна только в случае, если все эти величины будут иметь различные, но строго определенные в разных частях установки значения. Поскольку в бытовых условиях это выполнить невозможно, поэтому также невозможно получить спирт, по качеству соответствующий ректифицированному.

7.4. Перегонка виноматериалов

7.4.1. Получение коньячного спирта

В технологиях получения этилового ректифицированного и коньячного спиртов имеются существенные различия. Они состоят в том, что при получении ректифицированного этилового спирта он максимально возможно очищается от всех примесей, а при получении коньячного спирта стремятся не только сохранить ряд летучих ароматических и вкусовых веществ, содержащихся в виноматериале, но и получить в процессе перегонки новые летучие вещества. Поэтому при перегонке виноматериалов важна ее длительность и материал перегонного куба. В технологии получения коньячного спирта главным является не сам спирт, а тот комплекс ароматических, вкусовых и иных веществ, которые поступают с сырьем, образуются в процессе брожения и перегонки, переходят с ним в процессе перегонки и в дальнейшем (в процессе выдержки в дубовых бочках) создают аромат, букет и вкус коньяка. В силу сказанного в производстве коньячного спирта большую роль играет дегустация. (Дегустация — определение вкуса и качества путем пробы на язык и обоняния.)

Получение коньячного спирта, идущего на приготовление высококачественных коньяков, осуществляется по шарантскому методу в два этапа: 1) получение спирта-сырца; 2) получение собственно коньячного спирта.

Получение спирта-сырца. Спирт-сырец получают из молодого вина, приготовленного по белой схеме. Состав основных примесей молодого шарантского вина, идущего на перегонку, представлен в табл. 31.

Как правило, перегонку ведут до полного отделения спирта от виноматериала. В зависимости от крепости перегоняемого вина, крепость спирта-сырца составляет 24 — 32 об.% (см. табл. 32).

Считается, что для получения высококачественного коньячного спирта необходимы спирт-сырец с содержанием спирта не более 30 об.%. Поэтому спирт-сырец с крепостью, большей 30°, перед перегонкой разбавляют водой, добавка которой не должна превышать 10%. [20].

Получение коньячного спирта. Высококачественный коньячный спирт получают на тех же аппаратах, на которых был получен спирт-сырец. Во время перегонки спирта-сырца на коньячный спирт отбирают три фракции: головную, среднюю и хвостовую (см. табл. 33).

Головная фракция имеет резкий запах, опалесцирующий оттенок и характеризуется повышенным содержанием альдегидов и эфиров. Ее собирают в отдельную емкость. В среднем объем головной фракции составляет 1 — 2% объема загруженного в перегонный куб спирта-сырца. Средняя крепость головной фракции 75°, крепость первых порций может составлять 80 — 85°.

Таблица 31. Состав основных примесей шарантского вина, идущего на перегонку [20].

Вещества	Содержание примеси, г/100 л
СПИРТЫ	
этиловый	10900
пропиловый	10,0
бутиловый	55,0
амиловый	27,0
гексиловый	0,109
гептиловый	0,081
октиловый и более высокие	0,199
Глицерин	60
Изобутиленгликоль	50,0
Сахара и пектиновые вещества	1000
Фурфурол	следы
Уксусный альдегид	1,33
Уксусно-этиловый эфир	0,836
ЭФИРЫ	
пропионовой, масляной, капроиновой и энантовой кислот	0,545
ЭФИРЫ КИСЛОТ	
каприловой	0,154
пеларгоновой	0,809
каприновой	0,636
лауриновой	0,472
других высших кислот	0,180
Уксусная кислота	1,009
Пропионовая и масляная кислоты	0,909
Другие высшие кислоты	0,999
Винные кислоты	100 — 380
Янтарная кислота	117 — 143
Минеральные кислоты	100 — 380
Зольные элементы	240

Таблица 32. Объем и крепость спирта-сырца, получаемого из 80 дал виноматериала различной крепости [33].

Крепость виноматериала		Спирт-сырец	
об. %	мас. %	Крепость, об. %	Объем, дал
8,0	6,4	24 — 25	25 — 26
10,0	8,0	25 — 27	28 — 31
12,0	9,64	30 — 32	31 — 31,5

Переход от отбора головной фракции к средней осуществляется на основе дегустации и измеренных спиртомером значений крепости спирта. В это время выходящий из холодильника доистиллат не имеет резкого запаха и не опалесцирует, а крепость его первых порций составляет 75 — 80°. Средняя фракция представляет собой собственно коньячный спирт, или же коньячный спирт 1-го сорта. Он характеризуется сильным приятным запахом, визуалью бесцветен. Средняя крепость его — 62 —

Таблица 33. Объем и крепость коньячного спирта, получаемого из 80 дал спирта-сырца различной крепости [33].

Крепость спирта-сырца, об. %	Головная фракция		Средняя фракция		Хвостовая фракция	
	Крепость, об. %	объем, дал	Крепость, об. %	объем, дал	Крепость, об. %	объем, дал
24 — 25	72 — 74	0,3 — 0,8	62 — 65	24 — 26	20 — 23	10 — 12
25 — 27	74 — 76	0,4 — 0,9	65 — 68	26 — 27	22 — 25	11 — 15
30 — 32	81 — 83	0,5 — 1,0	68 — 70	28 — 31	24 — 28	12 — 16

70°, объем — 30 — 35% объема спирта-сырца и содержит до 80 — 85% спирта от имеющегося в перегоняемом спирте-сырце. Согласно отечественным нормативным документам, спирт коньячный (молодой) должен удовлетворять следующим показателям [34]: цвет — бесцветный, вкус и запах — характерные для коньячного спирта без постороннего запаха и привкуса. При 20° С его крепость должна быть 62 — 70 об.%; содержание примесей в 100 мл безводного спирта: высших спиртов (спиртов сивушного масла) в пересчете на изоамиловый спирт — 180 — 600 мг; альдегидов в пересчете на уксусный альдегид — не более 50 мг; средних эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир — 50 — 250 мг; летучих кислот в пересчете на уксусную кислоту — не более 80 мг; фурфурола — не более 3 мг; метилового спирта — не более 0,15 об.%.
При понижении крепости выходящего из холодильника спирта до 55 — 40° начинается переход на хвостовую фракцию, которая также собирается в отдельную емкость. Согласно [29], "Момент перехода на хвостовую фракцию является очень важным и определяет, по-видимому, некоторые особенности того или иного типа коньяка. Так, во Франции, в Шаранте, отбор хвостовой фракции начинают, когда крепость дистиллата достигнет 50 об.%; в Грузии — 55 об.%; в Молдавии — 40 об.%; в Армении и на Украине при 45 об. % и т.д. Это обусловлено тем, что во фракции дистиллата с крепостью от 60 до 50 об. % переходят ароматические вещества, улучшающие качество коньяка. Ниже 40 об. % переходить на хвостовую фракцию не рекомендуется, так как в дальнейшем, вплоть до 25°, в дистиллат переходят вещества, обладающие очень неприятным и острым запахом, а также грубым вкусом".

Средняя крепость хвостовой фракции 12 — 17°, ее объем — 20 — 25% объема спирта-сырца. По органолептическим показателям в этой фракции можно выделить две части: неприятно пахнущую с начальной крепостью 40 — 45° и конечной — 20 — 25°; приятно пахнущую с начальной крепостью 20 — 25° и конечной 0°. Последняя часть хвостовой фракции называется душистыми водами.

Представляют интерес сведения об изменении крепости и

Таблица 34. Изменение концентрации спирта и летучих примесей в пробах дистиллята при перегонке во времени [20]

Наименование фракции и крепость (в %), при которой началась отбор	Время, ч-мин	Содержание спирта, об. %	На 1 л фракции				На 1 л абсолютного спирта					
			летучие кислоты, мг	Альдегиды, мг	фурфурол, мг	Эфиры, г	Высшие спирты, мл	Летучие кислоты (на уксусную), мг	Альдегиды (на уксусный), мг	фурфурол, мг	Эфиры, г	Высшие спирты, мл
Головная фракция	8 — 00	72,40	86,9	226,6	0	2,63	1,93	120	313	0	3,64	2,67
Средняя фракция												
81	8 — 00	80,20	32,1	200,5	0	2,49	2,29	40	250	0	3,11	2,86
80	8 — 30	78,90	31,6	131,8	0	1,53	2,25	40	167	0	1,94	2,86
80	9 — 00	77,90	15,6	24,9	3,9	0,61	2,25	20	32	5,0	0,79	2,90
78	9 — 30	76,30	9,2	0	4,6	0,33	2,20	12	0	6,0	0,43	2,90
75	10 — 00	74,60	29,8	0	5,0	0,24	1,99	40	0	6,6	0,32	2,67
72	10 — 30	71,00	56,8	0	4,8	0,21	2,03	80	0	6,6	0,29	2,86
67	11 — 00	65,93	65,9	0	6,6	0,29	1,78	100	0	10,0	0,44	2,70
60	11 — 30	58,13	116,2	0	7,6	0,37	1,29	200	0	13,0	0,65	2,22
50	12 — 00	46,74	140,1	0	5,1	0,43	0,75	300	0	11,0	0,92	1,60
Хвостовая фракция												
32	12 — 30	26,69	99,3	0	0,8	0,27	0,18	372	0	3,0	1,01	0,67
10	13 — 00	8,48	95,4	0	0	0,23	0,08	1122	0	0	2,60	0,97

Таблица 35. Изменение концентрации спирта и летучих примесей в пробах дистиллята при перегонке через тарелку 5 об. % крепости [20]

Наименование фракции и крепость (в %), при которой началась отбор	Время, ч-мин	Содержание спирта, об. %	На 1 л фракции				На 1 л абсолютного спирта					
			летучие кислоты, мг	Альдегиды, мг	фурфурол, мг	Эфиры, г	Высшие спирты, мл	Летучие кислоты (на уксусную), мг	Альдегиды (на уксусный), мг	фурфурол, мг	Эфиры, г	Высшие спирты, мл
Головная 60 — 80	8,00	73,88	118	214	0	2,66	2,04	160	290	0	3,60	2,78
Средняя												
81	8,0	79,33	63	212	0	2,70	2,23	80	267	0	3,40	2,82
75	10,00	73,76	53	0	4,9	0,32	2,20	72	0	6,6	0,43	2,98
70	10,15	68,53	82	0	5,7	0,16	1,90	120	0	8,3	0,23	2,78
65	11,15	62,51	125	0	6,3	0,29	1,52	200	0	10,0	0,47	2,44
60	11,30	56,36	158	0	6,3	0,33	1,19	280	0	10,0	0,59	2,11
55	11,45	52,29	157	0	6,3	0,34	0,97	300	0	10,0	0,65	1,85
50	12,00	45,45	182	0	5,9	0,40	0,73	400	0	13,0	0,88	1,60
45	12,10	39,19	149	0	5,9	0,38	0,45	372	0	13,0	0,94	1,13
Хвостовая												
40	12,20	33,70	135	0	3,4	0,26	0,37	400	0	10,0	0,78	1,11
35	12,25	28,60	143	0	1,9	0,27	0,32	500	0	6,6	0,96	1,13
30	12,35	21,96	112	0	0,7	0,27	0,20	510	0	3,0	1,25	0,91
25	12,45	18,94	159	0	0,3	0,27	0,17	840	0	1,6	1,45	0,88
20	12,50	14,87	181	0	0	0,28	0,12	1218	0	0	1,89	0,82
10	1,10	4,29	168	0	0	0,31	0	3912	0	0	7,15	0
2	1,30	1,48	132	0	0	0,22	0	8916	0	0	14,66	0

Проба через 5 об. %.

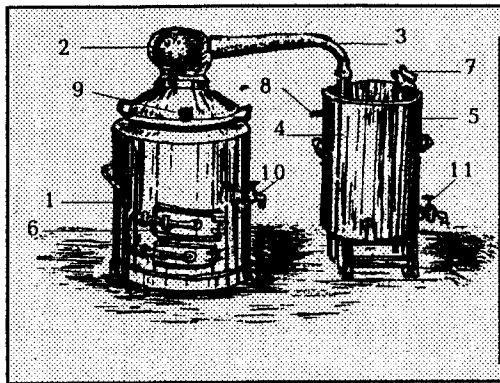


Рис. 18. Перегонный аппарат шарантского типа [35].

1 — перегонный куб; 2 — шлем; 3 — пароводная трубка; 4 — холодильник-змеевик; 5 — бак с охлаждающей водой; 6 — печка; 7 — воронка; 8 — сливной патрубок; 9 — отверстие; 10 — кран для слива барды; 11 — кран для выхода спирта.

содержания летучих примесей в дистиллате во время перегонки. Соответствующие данные получены Бютнером и Мирмейстером и приведены в [20]. В табл. 34 даны крепость и содержание примесей в пробах дистиллата, взятых через каждые полчаса перегонки; в табл. 35 — аналогичные данные через каждые 5 об.% изменения крепости.

Головная и хвостовая фракции содержат значительную часть спирта и ароматических веществ и подвергаются дальнейшей переработке. Суще-

ствуют различные схемы их переработки, из которых наиболее часто употребляют следующие:

1) головную и хвостовую фракции объединяют и подвергают ректификации с целью получения винного спирта;

2) головную и хвостовую фракции объединяют и подвергают перегонке с целью получения коньячного спирта 2-го сорта, идущего на приготовление ординарных коньяков. Этот спирт имеет резкий и малопривлекательный запах и по этим показателям существенно уступает коньячному спирту 1-го сорта. В силу того, что направляемый в этом случае на перегонку раствор имеет более низкую крепость, чем обычно используемый спирт-сырец, и избыточно, в сравнении с последним, обогащен летучими примесями, средний погон отбирают со средней крепостью 60 — 65°, а переход на хвостовую фракцию производят при более высокой крепости дистиллата, чем в случае перегонки спирта-сырца;

3) головную и хвостовую фракции объединяют и смешивают с виноматериалом или спиртом-сырцом. Поскольку в данном случае происходит обогащение виноматериала примесями, все возрастающее с каждой новой прибавляемой порцией головной и хвостовой фракций (объем фракций практически не изменяется, а содержание летучих примесей в них после каждой перегонки возрастает), бесконечное число раз такое прибавление производиться не может. Обычно к исходному материалу добавляют головную фракцию, полученную не более чем после 5-ти перегонок, хвостовую — после 2 — 3-х. Фракции,

полученные после большого числа перегонок, направляют на ректификацию для получения винного спирта.

Во Франции коньячные спирты, идущие на получение высокомарочных коньяков, получают только на аппаратах шарантского типа. Внешний вид одного из таких аппаратов представлен на рис. 18. Основными частями аппарата являются: перегонный куб (1); шлем (колпак) (2); пароводная трубка (3); холодильник-змеевик (4); бак (5) с охлаждающей водой; печка (6).

(В зависимости от способа нагрева куба перегонные аппараты делятся на: 1) огневые, то есть такие, в которых куб нагревается открытым огнем; 2) паровые, в которых перегоняемая жидкость нагревается паром, поступающим от парового котла (паровика) внутрь перегонного куба. Если греющий пар поступает в бражку через барботер и, отдав ей тепло, остается в ней, то такой обогрев называется открытым, а греющий пар — открытым паром. Если же греющий пар проходит через перегонный куб с бражкой по специальному теплообменнику, например змеевику, и, отдав бражке тепло, выходит за пределы перегонного куба, то такой обогрев называется закрытым, а греющий пар — закрытым или глухим паром. Барботер — отрезок трубы с просверленными в ней отверстиями, через которые греющий пар поступает непосредственно в перегоняемую жидкость.)

Виноматериал в кубе подогревается открытым огнем печки и образовавшийся в перегонном кубе пары, проходя шлем и пароводную трубку, поступают в холодильник, где конденсируются. Холодильник охлаждается водой, поступающей через воронку (7), доходящую до дна бака и выходящую через сливной патрубков (8). Куб заполняется вином через отверстие (9), плотно закрываемое крышкой, барда сливается через кран (10), расположенный в нижней части куба, спирт выходит через кран (11).

Существуют строгие требования к материалу куба, размерам его и шлема, геометрии отводной трубки, длительности перегонки, температуре охлаждающей воды. В частности, объем куба не должен превышать 60 — 80 дал, объем шлема должен составлять 10% объема куба, отводная трубка должна иметь плавный изгиб с постепенно уменьшающимся сечением (называется "лебединая шея"); иметь максимальный диаметр в месте соединения со шлемом. На участке от шлема к холодильнику отводная трубка на протяжении большей части ее длины сначала плавно поднимается вверх, а потом плавно, но более круто, опускается вниз, переходя в змееобразный холодильник. Шлем должен иметь луковичную или более вытянутую маслинноподобную форму. Первые кубы с целью подогрева устанавливались непосредственно на печке, обогреваемой дровами или углем, более поздние подогревались паром, проходящим через змеевик, смонтированный

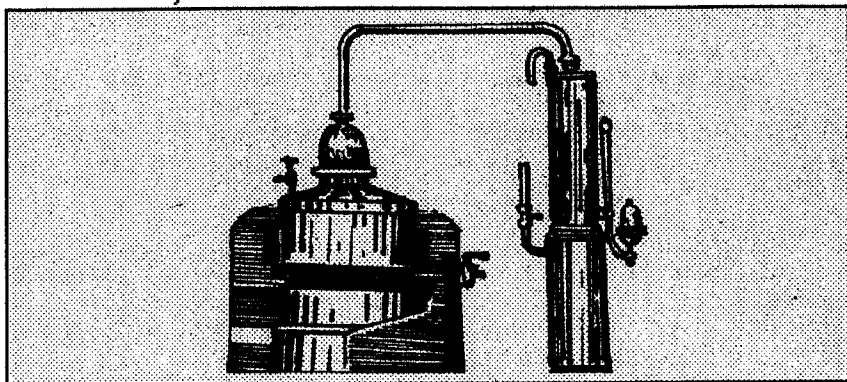


Рис. 19. Перегонный аппарат с огневым подогревом фирмы Нейманн, Берлин [14].

возле дна перегонного куба. Внешний вид перегонного куба шарантского типа с огневым подогревом, выпускавшегося в 30-х годах нашего столетия в Германии, представлен на рис. 19. Со временем эти аппараты оснастили спиртомером, манометром, предохранительным клапаном, устройством заполнения куба перегоняемой жидкостью и сливом барды, начали использовать испаряющийся водно-спиртовой пар и удаляемую барду для подогрева следующих порций перегоняемой жидкости и т.д., но основные требования к материалу, форме и размерам куба, шлема и паропровода сохранились со средних веков до настоящего времени.

В частности, все части куба, шлема и паропроводной трубки должны быть изготовлены только из красной меди. Лужение, использование стекла или нержавеющей стали не допускаются. При перегонке куб заполняют на 65 — 80% своей емкости. Длительность перегонки 60 — 80 дал составляет 11 часов, из которых около часа идет на подогрев до температуры кипения. Объем полученных спирта-сырца и коньячного спирта составляет 30 — 35% объемов загружаемых в перегонный куб вина либо спирта-сырца.

Охлаждающая вода должна подводиться в нижней части холодильника и выходить в верхней. По мере перегонки скорость охлаждающей воды необходимо увеличивать, что обусловлено повышением температуры кипения и увеличением содержания воды в паре. Обычно рекомендуется, чтобы температура составляла: 1) воды в нижней части холодильника — 15 — 20°C; в верхней — 50 — 70°C; 2) выходящего из холодильника спирта — до 20°C. Мы специально остановились на описании конструкции и особенностях перегонки на аппаратах шарантского типа из-за их относительной простоты и поэтому возможности изготовления их в бытовых условиях. Однако в бытовых условиях перегоняют

не только виноградное вино, но и бражку из другого сырья. Поэтому необходимо иметь в виду, что перегонный куб фактически является химическим реактором, в котором при повышенных температурах одновременно присутствуют и взаимодействуют с ним и друг с другом различные химически активные вещества. В этих условиях медь не только участвует в качестве одного из реагентов, но и является и катализатором, способствующим образованию новых летучих веществ, которые во многих случаях, улучшая органолептические показатели коньяка, одновременно являются для организма ядами. Это относится, в первую очередь, к фурфуролу, альдегидам и эфирам, содержание которых в спирте, перегнанном из медного куба, существенно больше, чем в спирте, перегнанном в кубе из стекла или луженой меди. В силу сказанного, наиболее приемлемыми материалами для перегонных кубов универсального назначения являются стекло и пищевая нержавеющая сталь, а с учетом технологичности изготовления и эксплуатации — последняя.

Наряду с аппаратами шарантского типа, коньячный спирт часто получают на так называемых дефлегмационных аппаратах, иначе называемых аппаратами с тарелками Писториуса. В этих аппаратах спирт необходимой крепости и состава получают путем перегонки вина в один этап, поэтому они еще называются одностагочными. Рассмотрим процесс дефлегмации на достаточно простой модели.

Пусть перегонка осуществляется на перегонном кубе с подсоединенной к нему вертикально расположенной паропроводной трубкой. Охлаждение трубки осуществляется только за счет теплопередачи в окружающий воздух, а нагрев производится потоком пара испаряющейся жидкости. Тогда конец ее, непосредственно присоединенный к перегонному кубу, будет иметь температуру кипящей жидкости, а второй, более удаленный от куба, более низкую температуру, а при достаточной длине даже близкую к комнатной. То есть такая трубка одновременно будет являться паропроводом и холодильником. Испаряющийся водно-спиртовой пар будет подниматься по такой трубке, однако выходить из нее практически не будет вследствие конденсации на ее стенках. Образовавшийся дистиллат будет стекать обратно в куб. Известно, что каждой концентрации водно-спиртового раствора соответствуют определенные температура кипения и состав воды и спирта в паре. При этом при любой температуре кипения ниже азеотропной точки концентрация спирта в паре всегда будет больше, чем в кипящей жидкости. Поскольку с удалением от верха куба температура участков трубки будет понижаться, поднимающийся пар достигнет такого места в трубке, где ее температура будет соответствовать началу конденсации пара этого состава. В образующемся конденсате содержание спирта будет соответствовать его содержанию в паре и большим, чем в

растворе, кипящем в кубе. Этот конденсат будет стекать по стенке трубки вниз навстречу поднимающимся парам воды и спирта, имеющим более высокую температуру, чем температура равновесия между ним и паром, из которого он образовался. Поэтому этот конденсат будет кипеть, а в силу того, что он более богат спиртом, чем находящийся в кубе раствор, температура кипения его будет ниже, а концентрация спирта в образующемся из него паре выше, чем в паре над раствором в кубе. То есть концентрация спирта в стекающей по стенкам трубки жидкости будет понижаться, а концентрация спирта в поднимающемся паре повышаться. Такой непрерывный обмен между поднимающимся паром и опускающейся жидкостью установится вдоль всей длины трубки в каждом месте ее сечения. Фактически образуются два встречных потока: 1) жидкости сверху — вниз, при этом по мере приближения к кубу концентрация спирта в ней будет понижаться; 2) пара снизу — вверх, при этом по мере удаления от куба концентрация спирта в нем будет возрастать. (Жидкость, образующаяся в результате частичной конденсации водно-спиртовых паров, называется флегмой, а аппараты, в которых происходит ее образование и контакт с поднимающимся водно-спиртовым паром, — дефлегматорами.) В этом и заключается процесс дефлегмации. Непременными его условиями являются: 1) наличие разности температур вдоль пути следования пара и жидкости; 2) обеспечение достаточно тонких “пристеночных” потоков жидкости и пара. Понятно, что, присоединив к такой гипотетической трубке холодильник на необходимом удалении от перегонного куба, можно получить достаточно концентрированный спиртовой раствор. Поскольку в каждом сечении трубки стекающий по ее стенкам водно-спиртовой раствор имеет различные концентрации этилового спирта и коэффициенты ректификации примесей зависят от концентрации этилового спирта, по длине трубки будут места, где той или иной летучей примеси будет больше или меньше. Зная распределение температуры вдоль трубки, охлаждаемой только воздухом, можно не только рассчитать положения таких мест, но и увеличить в них концентрацию той или иной примеси за счет принудительного изменения распределения температуры вдоль трубки. Устроив в таких местах отвод спирта, можно затем осуществлять его очистку от содержащихся примесей более целенаправленно и полно.

В аппаратах шарантского типа шлем и “лебединая шея” и являются своеобразными “слабыми” дефлегматорами. Вследствие сложной геометрической формы шлема и паропровода аппаратов шарантского типа коэффициенты ректификации примесей в них зависят от их геометрии. Кроме того, в них не соблюдается взаимосвязь между температурой кипения водно-спиртового раствора и долей спирта в выходящем из змеевика холодильника

конденсате в точном соответствии с данными табл. 25. Поскольку любой реальный пароотвод является в той или иной мере дефлегматором, это всегда необходимо учитывать в практической работе.

Дефлегматор в виде трубки, охлаждаемой только воздухом, можно, но нецелесообразно изготовлять из-за его неоправданно больших размеров. Целесообразнее обеспечить необходимый перепад температур вдоль пути следования пара принудительным охлаждением дефлегматора, например, водой. А подобрав интенсивности его охлаждения и испарения перегоняемой жидкости при приемлемых его геометрических размерах, можно создать достаточно тонкий слой флегмы и поднимающегося навстречу ей пара, обеспечив тем самым эффективный обмен входящих в их состав молекул.

Четыре общих принципа конструирования дефлегматоров сформулированы Пампе [6] еще в прошлом веке:

1. Пары должны медленно проходить через дефлегматор;
2. Охлаждение должно идти медленно и постепенно, то есть разница температур между холодильной поверхностью и алкогольными парами не должна быть очень большой;
3. Противоположное течение паров и холодильной воды должно соблюдаться в дефлегматоре совершенным образом;
4. Выделяющаяся жидкость должна двигаться от более холодной к более теплой части и ее опускающийся поток должен идти навстречу поднимающимся парам.

Реализованы многочисленные конструкции дефлегматоров, из числа которых в коньячной промышленности наибольшее распространение получил дефлегматор системы Писториуса, принципиальная схема которого изображена на рис. 20. (Вместе с тем принципы дистилляции и ректификации, различные конструкции дефлегматоров и ректификаторов, методы работы с ними подробно описаны в: Э.Крель. Руководство по лабораторной ректификации. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 631 с.; М.И.Розенгарт. Техника лабораторной перегонки и ректификации. — М.-Л.: Госхимиздат, 1951. — 194 с.; в приводимых в этих изданиях литературных источниках, а также в [2, 6, 32, 52].)

Указанный дефлегматор представляет собой ряд смонтированных на трубке тарелок, отверстия в которых перекрыты

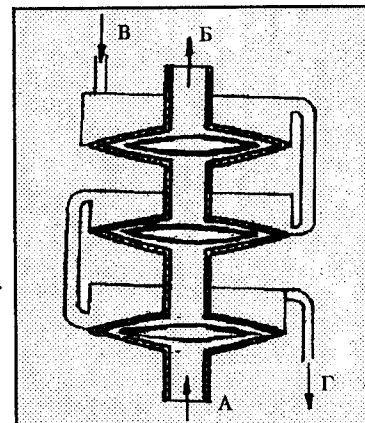


Рис. 20. Принципиальная схема дефлегматора системы Писториуса. (А) — входящий, (Б) — выходящий водно-спиртовой пар, (В) — входящая, (Г) — выходящая охлаждающая вода

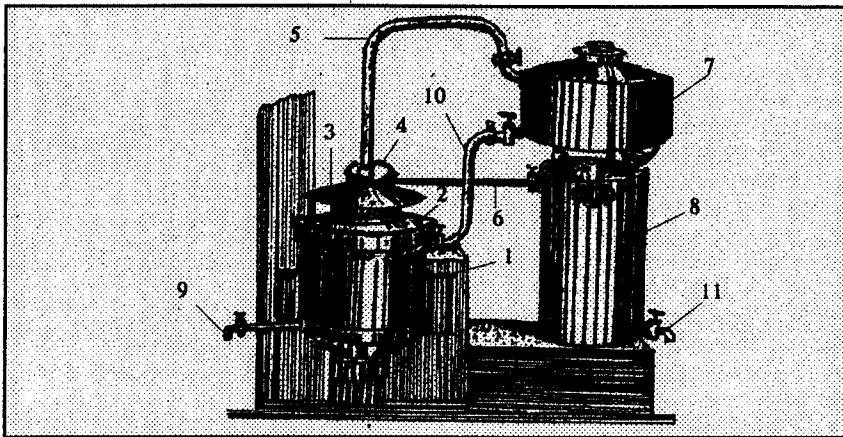


Рис. 21. Внешний вид перегонного аппарата с дефлегматором системы Писториуса [35].

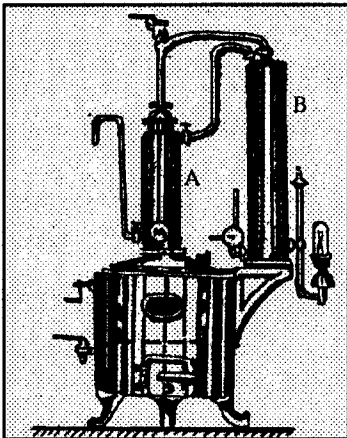


Рис. 22. Простой, периодически действующий прибор (куб) для отгонки спирта из виноградного вина и тому подобных перебродивших жидкостей, с дефлегматором А и холодильником В [36].

расположенными внутри паропровода тарелками меньшего размера, благодаря чему предотвращается прямое распространение пара по трубке. Поэтому поднимающийся пар вынужден следовать вдоль внутренних поверхностей тарелок, частично конденсируясь на них. Образующаяся в результате этого флегма стекает по внутренней поверхности тарелок и, соприкасаясь с паром, обогащает его спиртом, а сама обедняется им. В дефлегматоре системы Писториуса пар движется снизу вверх, флегма — сверху вниз, охлаждающая вода — от менее нагретых участков дефлегматора к более нагретым, то есть дефлегматор такой системы удовлетворяет требованиям Пампе. Обычно охлаждающая вода подводится к дефлегматору от холодильника паров спирта и движется сверху вниз, постепенно нагреваясь. Понятно, что

подвод воды необходимо устроить таким образом, чтобы в местах соприкосновения охлаждающей системы с паропроводом не оказалось незаполненных водой участков.

На рис. 21 представлен внешний вид одного из таких аппаратов, широко применявшихся в коньячной промышленности. В этом аппарате с целью более экономного расходования топлива

водно-спиртовые пары перед поступлением в холодильник проходят через емкость (7), заполненную вином, предназначенным для следующей перегонки, подогревая его. В представленном аппарате дефлегматор состоит из тарелки (3) и выпуклой крышки (2) перегонного куба (1). Тарелка и крышка охлаждаются водой, поступающей из бака холодильника (8) через трубку (6) с краном в ободок (4) с мелкими отверстиями, расположенный в верхней части тарелки. Вытекающая из ободка вода равномерно растекается по верхней части тарелки, откуда опускается на нижнюю ее часть и потом на крышку, охлаждая их. Водно-спиртовые пары, пройдя дефлегматор, поступают по трубке (5) в змеевик, расположенный в емкости (7) с вином, предназначенным для следующей перегонки, где подогревают его. Полная конденсация их происходит в змеевике, помещенном в бак с водой (8). Из холодильника конденсат выходит через кран 11. По окончании перегонки барду из куба сливают через кран (9), а вместо нее через трубку (10) куб заполняется следующей порцией подогретого вина. К достоинствам этого аппарата, наряду с высокой экономичностью, относятся конструкция дефлегматора и схема охлаждения его водой, удовлетворяющие требованиям Пампе к дефлегмации. Отрегулировав скорость течения воды по тарелке дефлегматора, можно на перегонном аппарате данной конструкции получать винный спирт крепостью до 80°.

В качестве еще одного примера аппаратов с дефлегматором системы Писториуса на рис. 22 приведен внешний вид компактного перегонного аппарата, помещенного в собрании сочинений Д.И. Менделеева [36]. Текст подписи к рисунку нами приведен без изменений. В отличие от вышеописанного, этот аппарат оснащен различными контрольно-измерительными приборами, но менее экономичен. Его состав, назначение отдельных частей ясны из рисунка, а принцип работы подобен ранее описанному перегонному аппарату.

7.4.2. Спирт для кальвадоса, сливовицы и других плодовых водок

В настоящее время яблочный спирт для высококачественных марок кальвадоса и плодовых водок (абрикосовой, сливовой) также получают в два приема на аппаратах шарантского типа по технологии получения коньячного спирта, но с некоторыми отличиями в технологии. Эти отличия заключаются в том, что иногда при получении спирта-сырца перегонку прекращают при доли спирта в паре 10 — 15 об.%. Считается, что при меньшем содержании спирта перегонка экономически не выгодна и к тому же пар с таким и меньшим содержанием спирта содержит относительно большое количество сивушного масла. Этим же обеспечивается его более высокая крепость, близкая к крепости коньячного спирта-сырца. Кроме того, яблочный спирт-сырец

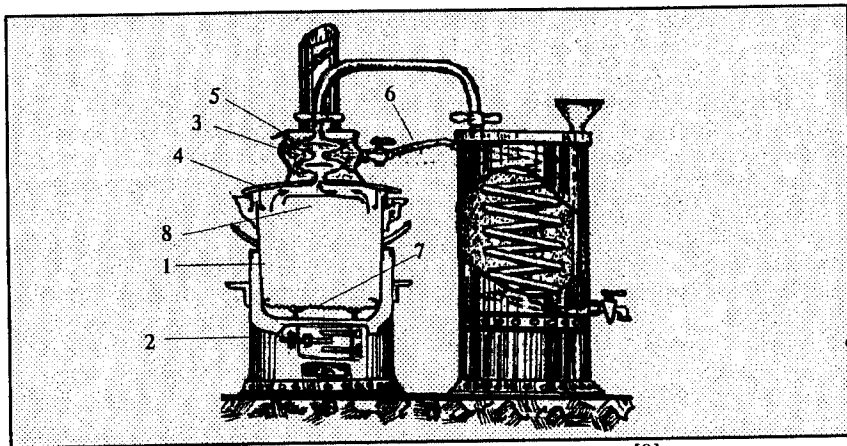


Рис. 23. Перегонный аппарат Вермореля [8].

1 — куб; 2 — печь; 3 — дефлегматор; 4 — крышка куба; 5 — резервуар с водой; 6 — трубка с краном; 7 — дополнительное сетчатое дно; 8 — перегородка.

перед перегонкой длительное время выдерживают в свежих деревянных бочках. В этом спирте благоприятны условия для образования акролеина и поэтому только после такой выдержки на основе дегустации принимается решение о его дальнейшей переработке: перегонять его на спирт для кальвадоса или производить очистку путем ректификации.

Согласно нормативным документам идущий на приготовление кальвадоса спирт яблочный (молодой) при 20°C должен иметь крепость 62 — 70 об.%; содержать примесей в 100 мл безводного спирта: высших спиртов — 180 — 600 мг; сложных эфиров — 50 — 250; летучих кислот — не более 80; альдегидов — не более 50; фурфурола — не более 3 мг; метилового спирта — не более 0,15 об.% [22].

Согласно Техническим условиям ТУ 10.17 УССР 87—90 спирт сливовый должен иметь крепость 50 — 75 об.%; содержать примесей в 100 мл безводного спирта: высших спиртов — 50 — 500 мг; средних эфиров — 50 — 250; летучих кислот — не более 80; альдегидов — не более 50; фурфурола — не более 3; метилового спирта — не более 150; общей сернистой кислоты — не более 3,5 мг.

Сусло для получения двух названных спиртов готовится по белой схеме.

7.4.3. Перегонка перебродившего сусла, приготовленного по красной схеме, из выжимок и дефектных вин

Если необходимо получить спирт высоких органолептических качеств, например, из вишен, перегонку ведут на аппаратах шарантского типа по технологии получения коньячного спирта. Однако в большинстве случаев применение аппаратов шарантского

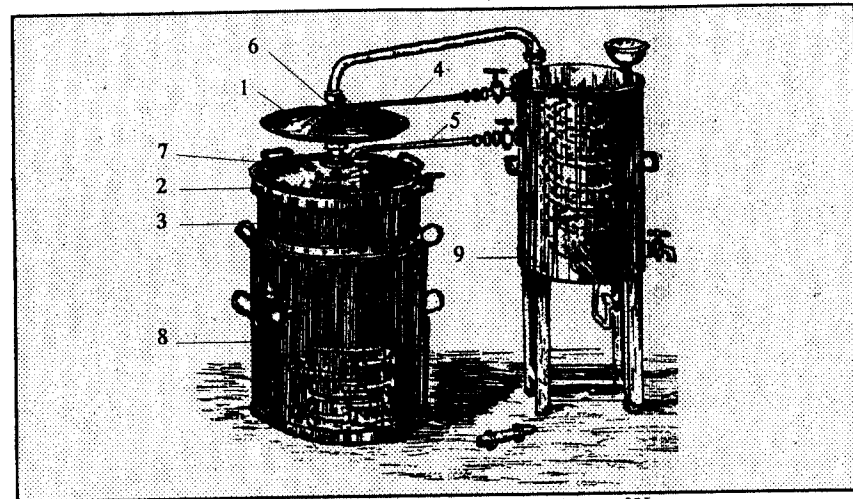


Рис. 24. Перегонный аппарат Деруа [8].

1 — тарелка дефлегматора; 2 — крышка-тарелка; 3 — перегонный куб; 4, 5 — трубки с кранами; 6, 7 — ободки с отверстиями; 8 — печь; 9 — змеевик холодильника.

типа не оправдано как из-за того, что перегоняемые вино или выжимки изначально не могут дать спирт, сравнимый по качеству с коньячным, так и из-за больших стоимости и длительности перегонки. Поэтому в большинстве случаев перегонку ведут на аппаратах с дефлегматорами преимущественно системы Писториуса.

Внешний вид простых и компактных аппаратов, применявшихся в мелких хозяйствах России еще в прошлом веке, представлен на рис. 23 — 25. В случае применения парового обогрева их конструкция идентична конструкции аппаратов, применяемых для получения коньячного спирта. Если аппараты относятся к огневому типу, внутри куба у его дна устанавливалось дополнительно сетчатое дно, либо внутри перегонного куба помещалась другой куб меньших размеров с продырявленным дном и стенками, в который и помещалась перегоняемая масса. Этим предотвращалось соприкосновение твердых частиц массы с нагреваемым огнем дном куба и, как следствие, их пригорание.

Изображенный на рис. 23 перегонный аппарат Вермореля относится к числу наиболее простых. В нем куб (1) смонтирован в печь (2), которая отапливается дровами или углем. Аппарат снабжен двухтарелочным дефлегматором (3), укрепленным на крышке куба (4). Тарелки помещены в общую емкость (5) с охлаждающей водой, поступающей из резервуара холодильника по трубке (6). Используемая система охлаждения не удовлетворяет в полном объеме правилам Пампе, что снижает эффективность дефлегматора. Внутри куба находится второе дно (7) из малокачественной сетки, препятствующее соприкосновению твердых

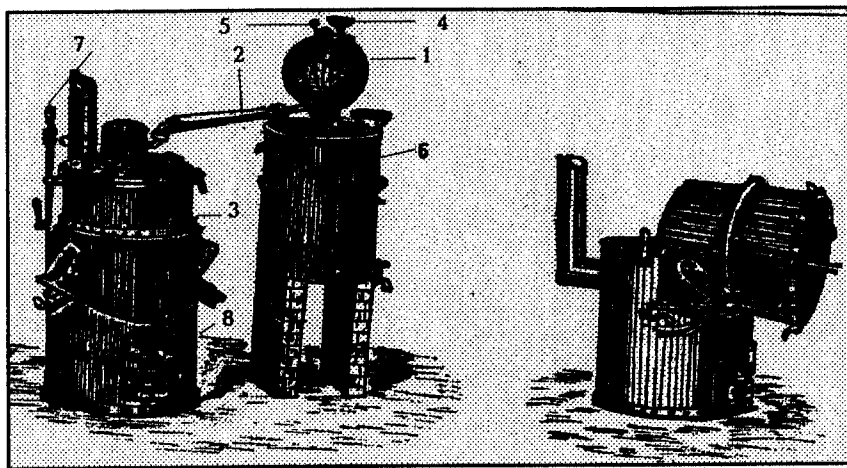


Рис. 25. Перегонный аппарат Эгро с опрокидывающимся кубом [8].
1 — шаровой дефлегматор; 2 — паропроводящая трубка; 3 — перегонный куб; 4 — лейка; 5 — патрубков; 6 — бак с водой; 7 — рычаг; 8 — печь.

частиц массы с обогреваемым огнем дном котла и их подгорание, и перегорodka (8), благодаря которой пары получают указанное стрелками направление.

Перегонный аппарат Деруа (рис. 24) снабжен двухтарелочным дефлегматором (1) системы Писториуса, при этом частью второй тарелки является крышка (2) куба (3). Как и в перегонном аппарате, изображенном на рис. 21, в нем охлаждение тарелки и крышки осуществляется водой, поступающей из охлаждающей емкости, но раздельно через трубки (4) и (5) с регулируемыми кранами. Тарелка и крышка имеют в своей верхней части ободки (6, 7) с мелкими отверстиями у основания, через которые вода вытекает, равномерно распределяясь по поверхности тарелки и крышки. Подогрев куба огневой от печки (8). Достоинством указанной конструкции является независимое охлаждение тарелки и крышки, благодаря чему на них можно независимо друг от друга обеспечить необходимый температурный режим. Кроме того, в пределах отдельно взятых тарелки и крышки также обеспечивается оптимальный температурный режим, поскольку при выбранной системе охлаждения температуры крышки и тарелки будут плавно повышаться от ободка к периферии.

Аппарат Эгро (рис. 25) снабжен дефлегматором (1), представляющим собой полый медный шар с двойными стенками, в пространство между которыми по трубке (2) поступают пары из перегонного куба (3). Охлаждающая вода поступает во внутренних шар через лейку (4), имеющую выходное отверстие, расположенное у нижней точки шара, и выходит из него в верхней его точке через изогнутый патрубок (5), растекаясь

снаружи по поверхности шара. Для усиления смачивания и испарения воды шар обтянут холстом. Сконденсировавшийся в дефлегматоре обедненный спиртом конденсат возвращается назад в куб, подвергаясь в трубке (2) дополнительной дефлегмации, а обогащенная спиртом несконденсировавшаяся часть паров, пройдя дефлегматор, попадает в змеевик, помещенный в бак (6) с водой, где конденсируется. Аппарат последней конструкции более удобен в эксплуатации, поскольку если в аппаратах Вермореля и Деруа для удаления барды необходимо сначала отсоединить трубки и крышки с дефлегматором, вынуть котел из печки и лишь после этого опрокинуть его, то в аппарате Эгро при выгрузке барды куб не снимается с печки, а лишь поворачивается при помощи рычага (7) и кулачков со шпильками в необходимое положение.

Перегонные аппараты представленных конструкций позволяют получать в одном цикле из перебродившего сусла, содержащего 8 — 10 об. % спирта, водно-спиртовой раствор крепостью до 80 об. %.

В технологиях получения винного или плодово-ягодного спиртов из сусла, приготовленного по красной схеме, выжимок или дефектных вин, приготовленных по белой схеме, имеется ряд особенностей, вызванных тем, что здесь зачастую используется некачественное сырье и поэтому идущий на перегонку материал имеет повышенную кислотность и затхлый запах, а в случае использования качественного материала — повышенную кислотность и может содержать вещества со специфическим неприятным запахом, образовавшиеся в процессе брожения. Избавляются от этого методами холодной очистки, которые подробно описаны в следующем разделе, а ниже — только схематически. В частности, в [53] описана такая схема улучшения качества винного спирта. Получив первый дистиллат, прибавляют к нему водный раствор марганцевокалиевой соли ($KMnO_4$), чтобы жидкость окрасилась в интенсивный малиновый цвет. Под влиянием окислителя жидкость приобретает бурый цвет, альдегиды и эфирные масла разрушаются. К жидкости прибавляют прокаленный древесный или костяной уголь (на 100 л — 3 — 4 кг) и получают прозрачный спиртовой раствор, не имеющий прежнего неприятного запаха. После этого отделяют раствор от угля, в случае необходимости нейтрализуют кислоты, после чего ректифицируют на спирт.

Кислотность понижают использованием растворов питьевой соды или поташа, известкового или мелового молока, добавляя их либо в подготовленную к перегонке массу, либо в полученный дистиллат. В последнем случае необходима повторная перегонка. Количество добавляемого в перегоняемую массу нейтрализатора играет важную роль, так как при полной нейтрализации кислот и, что еще хуже, избытке нейтрализующего вещества водно-спиртовой раствор приобретает неприятный запах и вкус.

Водно-спиртовые растворы, полученные перегонкой перебродившего сусла из плодов, ягод и виноградных выжимок,



Рис. 26. Перегонный аппарат XVII века из дерева, с вынесенной печкой [52].

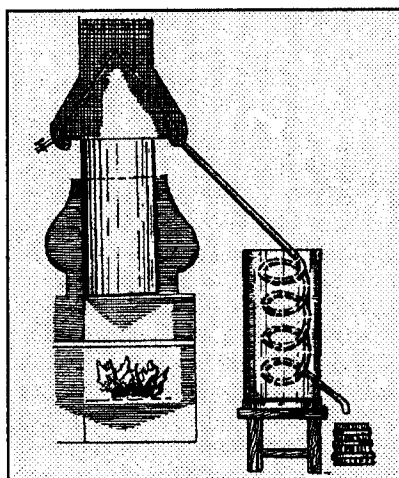


Рис. 27. Полупромышленный перегонный аппарат XIX века, применявшийся в Германии [52].

содержат акролеин, который придает спирту резкий и неприятный запах и вкус. В [14] описана технология его устранения, где отмечается, что "...Опыты устранения этого вещества путем окисления или восстановления лишь частично увенчались успехом. Для устранения вкусовых недостатков в водках был предложен лучший способ: сначала окислить акролеин воздухом в присутствии угля, а затем перегнать в присутствии извести. Этот недостаток часто наблюдается у ценных водок: он устраняется последующей обработкой небольшим количеством угля. Значительно выгоднее предотвратить образование акролеина во время брожения.

Существует и другой способ. В бражку уже при первой перегонке добавляют известь и получают сырой спирт, без акролеина".

7.5. Аппараты спиртовой промышленности

При перегонке зрелой бражки из зерен злаков, картофеля, мелассы, сахарной свеклы и им подобного сырья конечной целью является получение водно-спиртового раствора с максимальной

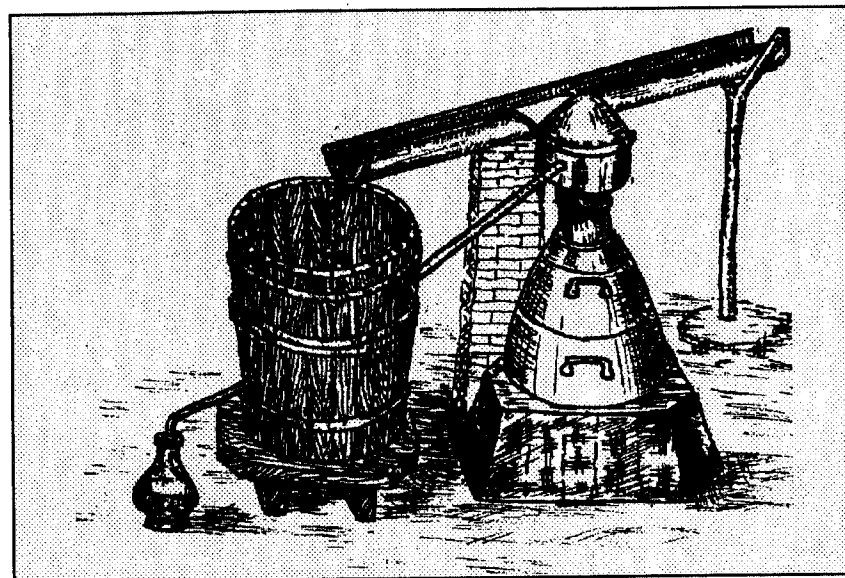


Рис. 28. Полупромышленный перегонный аппарат XIX века, применявшийся в Болгарии [52].

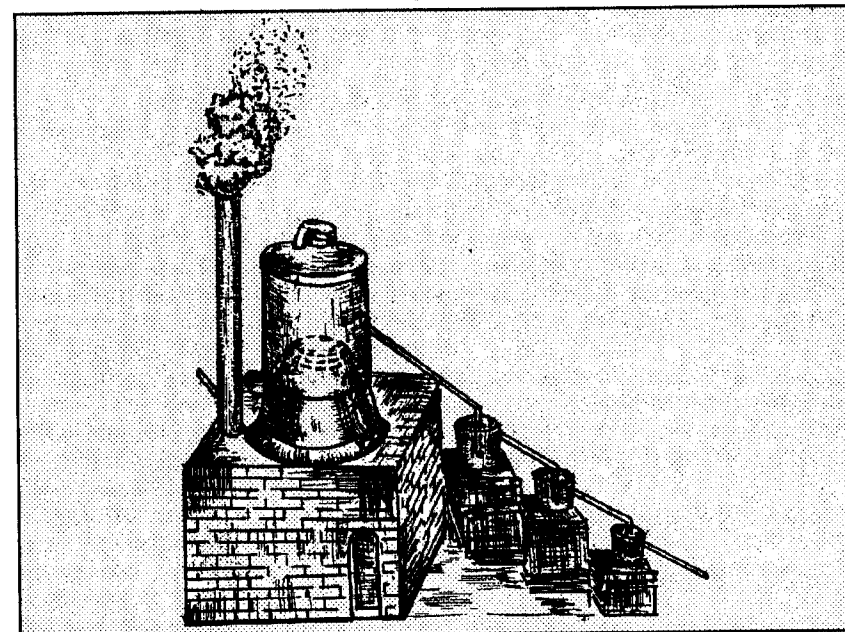


Рис. 29. Полупромышленный перегонный аппарат XIX века, применявшийся Китае [52].

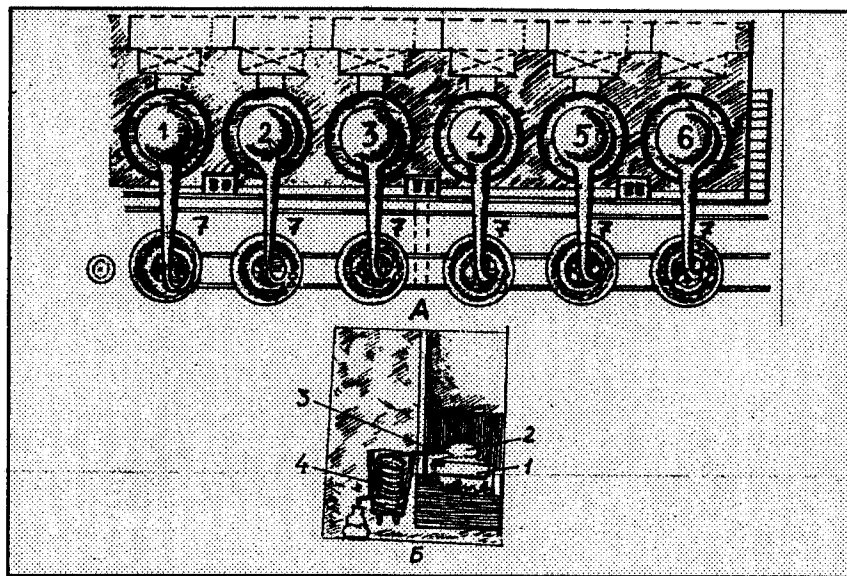


Рис. 30. Промышленная перегонная система начала XIX века, применявшаяся в России [12].

А — вид сверху; Б — разрез. А. № 1 — 6 перегонные кубы; № 7 — холодильники. Б. 1 — куб; 2 — шлем; 3 — паропровод; 4 — змеевик холодильника.

крепостью и минимальным содержанием примесей, а саму перегонку необходимо осуществлять в максимально сжатые сроки и с минимальными затратами энергии.

Успех решения указанных задач в значительной мере определяется конструкцией перегонных аппаратов, поэтому их усовершенствование осуществлялось непрерывно. Первые перегонные аппараты для получения спирта состояли из перегонного куба, паропровода и холодильника. Позже их оснастили шлемом, позаимствовав эту конструкцию из коньячного производства, а с целью получения концентрированных водно-спиртовых растворов и понижения содержания в них примесей перегонку повторяли несколько раз.

Внешний вид некоторых из таких аппаратов представлен на рис. 26 — 30. Изображенные на рис. 30 перегонные аппараты № 2 — 6 работали одновременно и давали водно-спиртовой раствор низкого качества, который в России имел техническое название “рака”. Рака для потребления не использовалась. Водно-спиртовой раствор более высокого качества, имевший техническое и торговое название “вино”, получали перегонкой раки на аппарате № 1. С целью понижения содержания примесей в вине применялся позаимствованный из коньячного производства технологический прием изъятия (отъема) головной и хвостовой

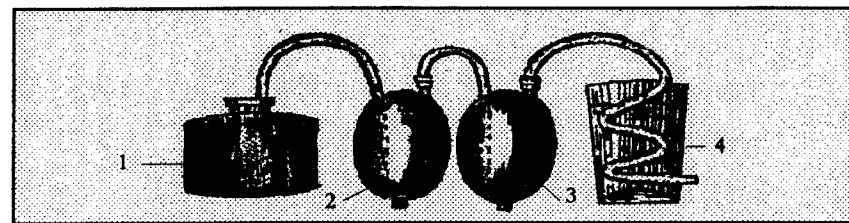


Рис. 31. Перегонный куб с ректификатором и холодильником [16].

частей отгона от средней. Вот как применявшаяся в то время технология, качество раки и вина описаны в [12]: “Главное правило при выгонке раки состоит в следующем: употреблять достаточный жар, от которого брага в возможно краткое время приходила бы в кипение, и содержать ее непрерывно в равной, однако до взволнования не простирающейся степени, и чтобы перегоняемое не иначе переходило в приемник, как охлажденное, для чего вода в трубнице (холодильном чану) беспрестанным притечением должно содержаться холодной.

Во время наполнения, производимого через отверстие, находящееся в своде куба, не худо брагу, посредством весла, перемешивать и оседающую на дно гущу приподнимать, и сие продолжать до тех пор, пока начнется кипение. В противном случае частицы шелухи пристаю к дну куба и подгорают, а противу пригарного вкуса, происходящего от подождения браги, еще нет доселе известного верного средства. Пригарный вкус происходит, кажется, от весьма тонкого растительного масла, в хлебной шелухе находящегося, которое при малом жаре пригоревши ко дну куба, сообщает неприятный запах и вкус, и при сильном кипячении с восходящими парами перегоняется.

Извлеченная из выбродившего затора рака содержит в себе спирт, соединенный с водой, кислыми масляными, слизистыми, зловонными для человека вредными частями; следовательно, в сем состоянии жидкость сия не годится к употреблению. Посему должно вторично перегонкою при жаре умереннейшем, нежели таковой требуется для выгонки раки, жидкость сию очистить от инородных частиц и передвить так, чтобы при второй выгонке получить вино, которое бы имело чистый вкус и по крайней мере состояло из равных частей горючего спирта и воды, а тяжелые масляные и вредные частицы остались бы в кубе.

Производство при перегонке раки отличается от перегонки браги в некоторых только отступлениях, главное из которых состоит в умеренном употреблении огня. Чем медленнее и равномернее производится выгонка от начала до конца, и чем ровнее поддерживается огонь под котлом, тем приятнейшего и чистейшего вкуса выходит вино.

Кроме того, то, что при перегонке раки сначала из трубки

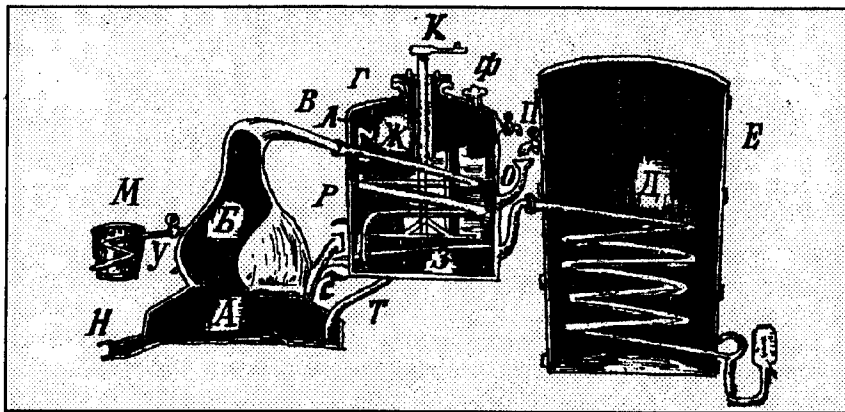


Рис. 32. Перегонный аппарат Дорна [16]. Основные части: А — перегонный куб; Б — шлем; В — паропровод; Д — змеевик; Е — бак с охлаждающей водой; Ж — подогреватель; З — ректификатор; К — мешалка; М — миниатюрный холодильник.

выбегает и головкою называется, есть почти беспримесный горючий спирт, имеющий противных запах и вкус, и мутный, иногда молочный, а иногда зеленоватый цвет; жидкость сию никак не должно допускать в приемник к вину, которому она легко может сообщить свой неприятный запах и вкус, а надлежит принимать ее из холодильной трубки в подставленный особый сосуд, пока не пойдет совершенно прозрачное вещество, а потом, дабы не потерять горючего спирта, долить ею новую порцию раки. Вино чистейшего и приятнейшего вкуса получается, если содержит половину спирта из имевшегося в перегоняемой раке или, по крайней мере, в нем не заключается более воды, чем спирта.

Беспреданно ослабевающий отгон не должно слишком долго спускать в вино, а только до тех пор, пока он будет содержать 2/16 или 1/13 спирта, ибо хотя через то и получается несколько более вина, однако содержание горючего спирта в нем едва будет составлять 6/13. Кроме сего, беспреданно умалющийся в крепости отгон состоит из противной флегмы, тяжелых масел и слизистых, от шелухи происходящих составных частей, которые от жара поднимаются из остатка в котле, вместе переходят, и посему могут сообщить вину свой неприятный запах и вкус, сделать оное хуже, или совершенно испортить. Для сего слабый отгон также принимают особо и доливают им раку, дабы спиртное не пропало; однако и сие должно иметь свои пределы, ибо слишком худой отгон может и самую раку испортить".

Следующим шагом было создание перегонных аппаратов, позволяющих производить одновременно перегонку зрелой бражки и получаемых из нее водно-спиртовых растворов различной крепости в одном непрерывном цикле. Внешний вид простейших

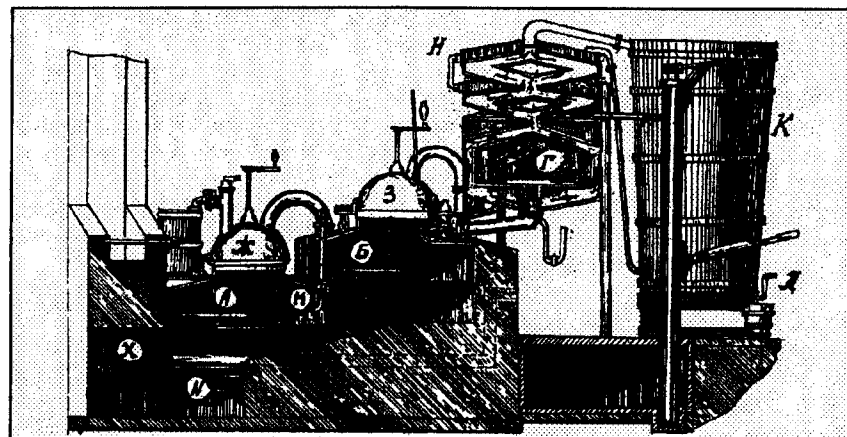


Рис. 33. Промышленный винокурный двухкубовый аппарат Писториуса, действующий периодически [36]. Основные части: А и Б — перегонные кубы; Г — бак с бражкой; Ж и З — шлемы; Н — дефлегматор; К — холодильник.

аппаратов такого типа представлен на рис. 29 и 31. Основными частями изображенного на рис. 31 аппарата были подогреваемый на огне куб (1), не подогреваемые емкости (2) и (3) и холодильник (4), соединенные трубками для отвода паров спирта. Из рисунка видно, что выводная трубка из куба (1) является вводной для емкости (2); выводная из емкости (2) — вводной для емкости (3); выводная из емкости (3) — вводной для холодильника (4). При этом все выводные трубки начинаются в верхней, а оканчиваются в нижней части соответствующих емкостей.

Перегонный аппарат работает следующим образом. В начальный период кипения зрелой бражки выделяющиеся пары поступают в находящуюся при температуре окружающей среды емкость (2), где частично конденсируются, нагревая ее. Часть паров, более богатая спиртом, остается несконденсированной и, пройдя емкость (2), поступает в емкость (3), где также частично конденсируется и нагревает ее. Одновременно незначительная, но наиболее богатая спиртом часть их, выйдя из емкости (3), достигает холодильника (4). При достаточной длительности процесса водно-спиртовые растворы, сконденсировавшиеся в емкостях (2) и (3), перекроют выходные отверстия паропроводов и поэтому поступающие в эти емкости новые порции пара будут проходить через слой конденсата, доводя его до кипения. Поскольку, как это следует из табл. 25, концентрация спирта в емкостях по мере их удаления от куба (1) будет повышаться, а температура понижаться, в этом же направлении будет повышаться и концентрация спирта в парах. Поэтому поступающий в холодильник пар будет содержать больше спирта, чем его было бы в

отсутствие емкостей (2) и (3). Устройства типа (2) и (3) и аналогичные им получили название ректификаторов.

Положительные элементы конструкций ранее рассмотренных аппаратов объединены в перегонном аппарате Дорна, в котором к тому же осуществлен предварительный нагрев порций зрелой бражки, поступающих на перегонку вслед за перегоняемой, теплом, выделяющимся при конденсации водно-спиртовых паров. В силу простоты устройства, дешевизны и экономичности этот аппарат долгие годы широко использовался в винокуренном производстве, в том числе и в России.

Перегонный аппарат Дорна (рис. 32) состоит из: перегонного куба (А) со шлемом (Б) и паропроводом (В); емкости (Г) и холодильника (Д), помещенном в бак (Е) с охлаждающей водой. Емкость (Г) состоит из двух частей: емкости (Ж), называемой подогревателем и являющейся резервуаром для предварительного подогрева зрелой бражки, а также емкости (З), являющейся ректификатором. В начале перегонки куб (А) и подогреватель (Ж) заполняются зрелой бражкой. При кипении ее в кубе образующиеся пары проходят шлем (Б), где частично конденсируются, и через паропровод (В) поступают в ректификатор (З). С целью увеличения площади соприкосновения и равномерного прогрева по объему зрелой бражки в пределах емкости (Ж) паропровод имеет змееподобную форму. На участке паропровода, помещенного в емкость (Ж), происходит частичная конденсация водно-спиртовых паров и, как следствие этого, нагрев содержащейся в емкости (Ж) бражки. Поэтому в ректификатор поступает как водно-спиртовой раствор, так и обогащенные спиртом пары. Дальнейший процесс ректификации и конденсация паров в холодильнике происходит так же, как и в ранее описанном аппарате.

Выравнивание температур бражки в пределах емкости (Ж) осуществляется мешалкой (К), выход избыточных паров из трубопровода (В) — через изогнутую трубку (Л), являющуюся предохранительной. По окончании перегонки, конец которой определяют по крепости водно-спиртового раствора, вытекающего из миниатюрного холодильника (М), подключаемого периодически через кран (У), барду из куба сливают через трубку (Н) с краном. Чтобы остатки барды не смогли подгореть, что возможно в случае проведения непрерывного процесса, в куб через трубки (О и С) и кран (П) приливают незначительное количество воды из бака (Е). После этого через трубы (Р) и (Т) с кранами перегонный куб заполняют ранее подогретой бражкой и конденсатом из ректификатора. Закончив заполнение перегонного куба подогретой бражкой, емкость (Ж) заполняют новой порцией бражки и перегонка продолжается. Заполнение подогревателя производится через постоянно открытую трубу (Ф), являющуюся одновременно и предохранительной.

Качественно новый этап начинается с объединения в одном

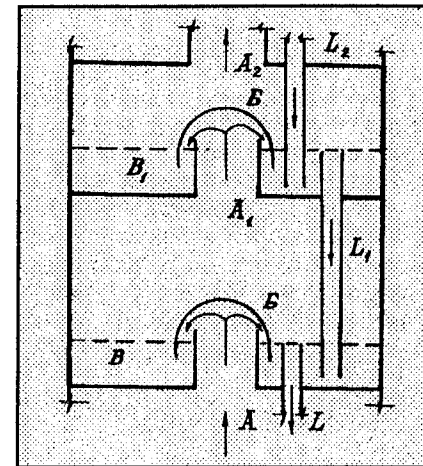


Рис. 34. Принципиальная схема ректификатора тарелочного типа.

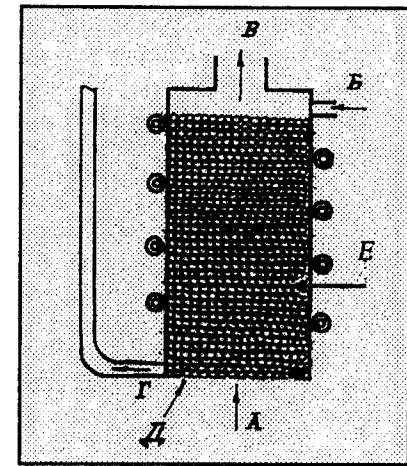


Рис. 35. Принципиальная схема дефлегматора системы Гемпеля. А — входящий; В — выходящий пар; Б — вход; Г — выход охлаждающей воды; Д — сетка; Е — наполнитель.

перегонном аппарате ректификатора и дефлегматора, в качестве которого на первых порах широко использовался тарелочный дефлегматор Писториуса. Были созданы различные конструкции перегонных аппаратов такого типа, одна из которых представлена на рис.33.

Рассматриваемый аппарат состоял из соединенных между собой кубов (А) и (Б), подогревателя (Г), двухтарелочного дефлегматора (Н). Кубы первых перегонных аппаратов такого типа оснащались шлемом и паропроводом соответствующей геометрии, в дальнейшем от них отказались из-за малой эффективности в сравнении со специализированными дефлегматорами. В первых аппаратах куб (А) подогревался открытым огнем печки, а куб (Б) устанавливался над ее дымоходом; в последних — водяным паром. Д.И.Менделеев так описывает работу этого аппарата: "...бражка сперва входит в подогреватель Г, в котором холодная жидкость нагревается парами, выделяемыми кубами А и Б, и дефлегмирует эти пары, т.е. теплота сжижения воды, содержащейся в смеси со спиртовыми парами, не пропадает даром, а полезно расходуется для предварительного подогрева перегоняемой бражки. Дефлегмация совершается также и при помощи тарелочного аппарата Н, на который напускается слой воды — "люттер" или та часть паров, которая превращается в жидкое состояние от действия дефлегмации, стекает в куб Б и подмешивается к бражке этого куба. Периодически, через некоторый промежуток времени, когда из куба А выходят только водяные пары, т.е. когда весь спирт перегнан в куб Б, из А выпускают барду, в А впускают (открыв клапан соединительной трубы М) содержимое куба Б, а в этот

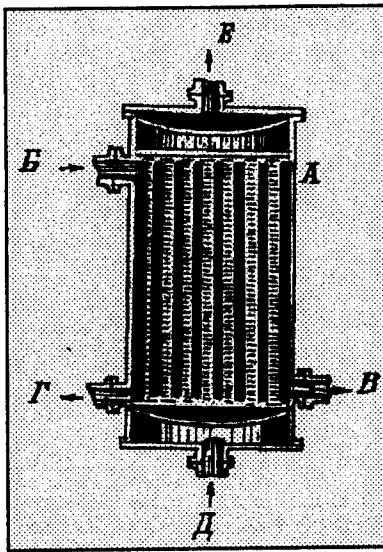


Рис. 36. Дефлегматор [2].

входят в холодильник К и в его медных трубах, окруженных холодной водой, превращаются в жидкость, стекающую через Л в сборник. Средняя крепость спирта — от 80 до 85 объемных процентов".

Несмотря на то, что аппараты указанного типа имели лучшие характеристики, чем у ранее применявшихся, очевидны и их недостатки. Главные из них: 1) процесс перегонки является фактически прерывистым, а не непрерывным, так как при удалении всего спирта из бражки, находившейся в кубе А, перегонку необходимо прекратить, слить из этого куба барду, а на ее место перелить бражку из ректификационного куба Б, который, в свою очередь, необходимо заполнить бражкой из подогревателя Г; 2) для получения спирта с крепостью, превышающей 80 — 85 об.%, необходимо увеличить число ректификационных кубов и тарелок в дефлегматоре, что увеличивает стоимость аппарата, теплопотери и занимаемую площадь. Преодоление указанные ограничения стало возможным после изобретения ректификаторов колонного типа.

Принципиальная схема одного из таких ректификаторов представлена на рис. 34, из которого видно, что ректификатор фактически представляет собой вертикально установленный цилиндр, разделенный горизонтальными перегородками на ряд секций. Ректификация здесь осуществляется следующим образом.

Поднимающийся вверх во время перегонки водно-спиртовой пар входит в трубу (А) и, дойдя до ее верхнего конца, перекрытого

последний выпускают из Г подогретую бражку. В кубе Б, нагреваемом дымоходом топки и парами, идущими из куба А, идет, с одной стороны, выделение смеси паров спирта и воды, а с другой — конденсируются пары, выделяемые из А; следовательно, куб Б служит для ректификации. Мешалки с цепями, погруженными в бражку, препятствуют осаждению и пригоранию твердых ее частей. Таким образом, бражка движется в направлении от Г к А и, постепенно нагреваясь, теряет содержащийся в ней спирт, а пары, образующиеся в А от нагревания топкою N, X, идут в обратном направлении и постепенно теряют воду, встречая все более холодные части аппарата. Под конец пары спирта из тарелочного прибора

неплотно прилегающей колоколообразной крышкой (Б), приподнимает ее, изменяет направление движения и попадает в образовавшийся ранее водно-спиртовой раствор (В), доводя его до кипения. В свою очередь, образовавшийся из кипящего раствора (В) пар входит в трубку (А₁) и повторяет аналогичные путь и превращения. То же происходит во всех остальных секциях цилиндра. Необходимый уровень жидкости в секциях обеспечивается трубами (L, L₁, L₂). Уровень открытого верхнего конца каждой из них должен находиться выше уровня открытой части колоколообразной крышки (Б), а нижний конец каждой из вышерасположенных труб должен находиться ниже верхнего конца нижерасположенных труб, то есть должен быть погружен в жидкость. Понятно, что по мере перехода пара из одной секции в другую концентрация спирта в нем повышается, а концентрация спирта в жидкости в направлении ее движения (жидкость движется по трубкам сверху вниз) понижается. В спиртовой промышленности горизонтальные перегородки, разделяющие цилиндр на секции, получили техническое название "тарелка", а цилиндр с ректификационными тарелками — "колонна". Различные конструкции ректификационных тарелок приведены в [2, 26, 52].

Наряду с новым типом ректификаторов появились также новые конструкции дефлегматоров, две из которых приведены на рис. 35 и 36. Изображенный на рис. 35 дефлегматор системы Гемпеля одно время использовался в спиртовой промышленности, но не выдержал конкуренции с дефлегматорами более эффективных систем. Тем не менее из-за своей простоты он заслуживает внимания. Изображенный на рис. 36 дефлегматор в течение нескольких десятилетий был одним из наиболее распространенных в спиртовой промышленности, и хотя в настоящее время он заменен более эффективными, но и более сложными, его целесообразно представить из-за наглядности описания процессов, происходящих в дефлегматорах такого типа.

Дефлегматор системы Гемпеля представляет собой металлический цилиндр, наполненный металлическими, керамическими, мраморными или стеклянными шарами, отмытой морской галькой или щебенкой. Средний размер частиц наполнителя составляет 15 — 25 мм. Выделяющиеся в процессе перегонки водно-спиртовые пары входят в пространство между частицами наполнителя, где частично конденсируются, флегма стекает вниз, а обогащенная спиртом часть паров проходит в холодильник. При этом, из-за относительно большой общей площади поверхности наполнителя и малых расстояний между его частицами, осуществляется эффективный обмен между легколетучими компонентами опускающейся флегмы и тяжелолетучими поднимающегося пара.

Изображенный на рис. 36 дефлегматор представляет собой металлический цилиндр (А) с присоединенными к нему трубами для подвода (Д) и отвода (Е) охлаждающей воды, подвода (Б) водно-спиртовых паров, отвода флегмы (Г) и концентрированных спиртовых паров (В). Внутри цилиндра расположены трубки (на рисунке изображены черным цветом), по которым протекает поступающая из (Д) вода. Дефлегмация осуществляется следующим образом. Вышедшие из ректификатора водно-спиртовые пары через трубку (Б) входят в цилиндр дефлегматора, где соприкасаются со стенками охлаждаемых водой трубок и частично конденсируются на них. Обедненный спиртом конденсат стекает по трубкам вниз, выходит из дефлегматора через трубку (Г) и поступает на верхнюю тарелку колонны, а обогащенные спиртом пары через трубку (В) проходят в холодильник.

Из сказанного сейчас и ранее о дефлегматорах и принципах дефлегмации вытекает, что дефлегматор фактически является холодильником. Однако, если назначение последнего — обеспечить полную конденсацию поступающего в него пара, то дефлегматор должен обеспечить только его частичную конденсацию. Результатом этого является то, что выходящий из дефлегматора пар имеет большую крепость, чем входящий в него, а вытекающая флегма имеет более низкую крепость, чем имел бы конденсат, образовавшийся из пара, поступившего в холодильник, минуя дефлегматор. При этом разность между крепостью выходящих из дефлегматора пара и флегмы тем больше, чем слабее перегоняемая жидкость и степень конденсации пара в дефлегматоре. Что же касается крепости пара, выходящего из дефлегматора, то она тем выше, чем больше отношение количеств входящего в дефлегматор и выходящего из него пара. Другими словами, чем больше входит в дефлегматор пара и чем меньше выходит, тем более крепкий раствор будет выходить из холодильника. Числовые данные, характеризующие соотношение крепостей перегоняемой жидкости, флегмы и спиртовых паров, выходящих из дефлегматора, приведены в табл. 36.

Обычно при конструировании промышленных перегонных аппаратов интенсивность испарения перегоняемой жидкости, скорость поступления и температуру жидкости, охлаждающей дефлегматор, и площадь его дефлегмирующей поверхности рассчитывают так, чтобы из вошедших в дефлегматор паров около 1/3 — 1/4 части их достигало холодильника, а 2/3 — 3/4 части их возвращались назад в виде флегмы. Считается [2], что дефлегматор будет эффективен, если на каждый 1 кг испаряющейся бражки в 1 час приходится 500 см² дефлегмирующей поверхности. В современных промышленных перегонных аппаратах площадь дефлегмирующей поверхности составляет многие десятки квадратных метров.

Перегонный аппарат с колонной и установленным на ней

дефлегматором получил техническое название “колонный аппарат”.

Существует много конструкций колонных аппаратов, общим для которых является объединение в одной конструкции ректификатора и дефлегматора и одновременное непрерывное протекание процессов ректификации и дефлегмации.

Упрощенная схема такого аппарата (рис. 37) и описание его работы приведены в [8], где указывается, что “Аппарат имеет форму цилиндрической колонны, отдельные части которой следует себе представить сделанными из листовой меди. Почти до 3/4 ее высоты эта колонна разделена десятью горизонтальными междуколоньями, на такое же число I — X отделений. Каждое из них представляет собой полный перегонный куб, в котором находящийся на дне его слой жидкости приводится в кипение входящим паром. В то же время развивающиеся при кипении пары переходят через находящийся в крышке перегонного куба патрубок, заменяющий некоторым образом его шлем, в вышележащий куб, чтобы нагреть его содержимое тоже до кипения. Эти назначенные для прохода поднимающихся вверх паров сверху и снизу открытые патрубки “а”,

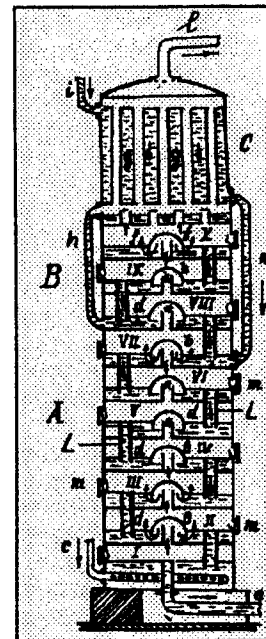


Рис. 37. Колонный аппарат [8].

Таблица 36. Изменение крепости спиртовых паров и флегмы в процессе дефлегмации [2].

Содержание спирта в перегоняемой жидкости, об %	Отношение количества флегмы и негущенных спиртовых паров	Доля спирта, об. %	
		В флегме	В негущенных спиртовых парах
9,4	1 : 2	21,5	58,0
	1 : 1	31,3	59,5
	1 : 0,5	37,6	62,4
30	1 : 2	65,8	80,1
	1 : 1	71,0	80,9
	1 : 0,5	73,0	82,0
70	1 : 2	83,8	87,7
	1 : 1	85,0	88,1
	1 : 0,5	87,2	89,9
80	1 : 2	87,7	90,1
	1 : 1	88,3	90,3
	1 : 0,5	89,3	91,2

расположенные по оси колонны, вделаны в соответственные вырезки доньев, непроницаемо для жидкости; они покрыты колпачками "в", нижний край которых более или менее глубоко погружен в жидкость и благодаря этому входящие под давлением снизу пары проходят через слой жидкости, покрывающий дно, от чего этот слой находится в постоянном кипении. Только самый нижний куб I получает пар непосредственно из машины или котла через снабженную отверстиями паропроводную трубу "с", остальные же нагреваются парами, которые поднимаются из непосредственно под ними лежащих кубов. Как видно, пары направляются снизу вверх и обуславливают своей высокой температурой дистилляцию жидкостей, находящихся в каждом из отделений. При этом точка кипения их от куба I до X-го понижается, вследствие постоянно увеличивающегося в них процентного содержания спирта; жидкости же движутся от куба X к I, т.е. в направлении, противоположном пару. Это непрерывное движение, в свою очередь, производится посредством открытых с обоих концов отливных труб L, проходящих через днища и поддерживающих сообщение между двумя соседними отделениями. Высотой верхнего конца трубы обуславливается уровень жидкости в кубе, нижняя же конечность ее погружена в жидкость нижнего куба, и образующийся таким образом гидравлический запор отрезает этот путь идущему навстречу пару. Непрерывно двигаясь сверху вниз, эта жидкость в каждом следующем кубе приводится в кипение парами все более и более высокой температуры; количество спирта в ней постоянно уменьшается и, наконец, она выходит из аппарата через трубу для выпуска барды "е", имея температуру кипения воды и совершенно свободная от алкоголя.

Пары, поднимающиеся из куба X, уже очень богатые спиртом, поступают затем через трубы "f" в дефлегматор С, который образует верх колонны; тут в окруженных более холодной жидкостью трубах "g" пары отчасти опять сгущаются. Полученный таким образом конденсат поступает через трубу "h" опять в перегонный куб VIII, где снова ректифицируется парами, поднимающимися из куба VII. Холодильной жидкостью для дефлегматора "С" является сам затор... Затор непрерывно течет через трубу "i" навстречу парам спирта и подогретый попадает в куб VII через трубу "к", встречая по пути к кубу I все более и более бедные алкоголем пары и постепенно освобождаясь от спирта.

Итак, в рассматриваемом аппарате можно различить три отделения с разными процессами. Первое отделение А состоит из кубов I до VII и образует так называемую заторную колонну, цель которой состоит не столько в приготовлении крепкого дистиллата, сколько в полном выделении спирта из затора. Второе отделение, содержащее кубы VII до X, представляет собой ректификатор В, в котором перешедшие из заторной колонны и дефлегматора С продукты подвергаются дальнейшей концентрации

при помощи дальнейшей ректификации и дефлегмации. Наконец, последнее отделение — дефлегматор С — питает ректификатор уже очень богатым спиртом дистиллатом. Выходящие из последнего через трубу "l" пары спирта поступают, наконец, в (не указанный на чертеже) конденсатор, ... где происходит сгущение их в спирт. Дефлегмация паров происходит не только в дефлегматоре С, но и в каждом кубе, потому что стенки последних и стекающая сверху жидкость с более низкой температурой охлаждают идущие им навстречу пары.

Увеличение содержания спирта в жидкости, по мере перехода ее из куба в куб, происходит согласно числам таблицы Гренинга: например, если бы перегнать спирт затора в кубе III до одного объемного %, то поднимающиеся из кипящего при 99°C затора пары содержали бы 13 об. % спирта; таким же образом находящаяся в кубе IX ректификатора и содержащая около 70 об. % спирта жидкость при температуре кипения в 80,8°C выделила бы пары, содержащие до 89 об. % последнего.

Описанный аппарат применялся в России для получения спирта-сырца. Принципиально близкие к нему по конструкции аппараты применяются для получения спирта-сырца и в настоящее время.

Спирт-сырец получают путем перегонки бражки на аппаратах, называемых брагоперегонными. Количественный состав примесей в спирте-сырце различен для спиртов из различного сырья. В настоящее время требования к спирту этиловому-сырцу задаются ГОСТом 131-67. В соответствии с указанным ГОСТом в зависимости от исходного сырья спирт этиловый — сырец вырабатывают из: а) зерна, картофеля, или из зерна и картофеля; б) смеси зерна, картофеля, сахарной свеклы, мелассы, сахара-сырца и другого сахаро- и крахмалсодержащего пищевого сырья в различных соотношениях; в) из мелассы. Спирт-сырец должен удовлетворять следующим органолептическим требованиям: внешний вид — прозрачная жидкость без посторонних частиц, цвет — бесцветная жидкость, вкус и запах — характерные для спирта-сырца, выработанного из соответствующих видов сырья, без привкуса и запаха посторонних веществ.

По физико-химическим показателям спирт-сырец должен соответствовать требованиям, указанным в табл. 37.

Применение спирта-сырца для приготовления ликеро-водочных напитков категорически запрещено. На приготовление ликеро-водочных напитков идет только ректифицированный спирт, крепость которого выше, а содержание примесей существенно ниже, чем в спирте-сырце.

Первоначально в России ректифицированный спирт получали перегонкой спирта-сырца, предварительно разбавленного водой до крепости 40 — 50 об. %. При этом с целью дополнительного уменьшения примесей до начала перегонки разбавленный водой спирт-сырец обрабатывали древесным углем или некоторыми

Таблица 37. Физико-химические показатели спирта этилового-сырца, (ГОСТ 131-67)

	Нормы для спирта-сырца		
	Из зерна, картофеля или зерна и картофеля	Из смеси зерна, картофеля, сахарной свеклы, сахара-сырца и другого сахаро- и крахмалсодержащего пищевого сырья	Из мe-лассы
Объемная доля этилового спирта, %, не менее	88	88	88
Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на уксусный, в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	300	300	500
Массовая концентрация эфиров, в пересчете на уксусно-этиловый, в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	500	500	700
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,13	0,13	—
Массовая концентрация сивушного масла, в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1), в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	5000	5000	5000

химическими веществами. Поскольку ректификацию проводили на таких же колонных аппаратах, как и для получения спирта-сырца, не обеспечивающих его очистку от преобладающего числа летучих органических примесей, в процессе ректификации отбиралось несколько фракций ректификованного спирта. Эти фракции имели различные содержания примесей и крепость.

Выделяющийся в самом начале ректификации спирт назывался спиртом первого погона. Этот спирт, в свою очередь, разделялся на два сорта: III и II. Спирт первого погона III сорта имел крепость 97 об.% и в качестве примесей содержал воду и основную часть уксусного альдегида из имевшегося в спирте-сырце. Спирт первого погона II сорта имел крепость 96,5 об.%, в качестве примесей содержал воду и уже лишь незначительное количество уксусного альдегида.

Спирт, идущий из аппарата после отделения спирта первого погона, назывался единожды ректификованным или ректификованным спиртом I сорта. Поскольку только этот спирт использовался для пищевых целей, его объем относительно перегоняемого спирта-сырца, крепость и содержание примесей в нем нормировались законом и строго контролировались в производстве. Крепость ректификованного спирта I сорта составляла 96,5 об.% при незначительном содержании летучих примесей.

Спирт, идущий после отделения спирта I сорта, назывался спиртом последнего погона. Этот спирт разделялся также на два

Таблица 38. Доли спирта от поступившего на ректификацию спирта-сырца (в пересчете на 100%-ный) в отдельных сортах ректификованного спирта [46]

Сорт спирта	Доли спирта от поступившего на ректификацию в пересчете на 100%-ный, %			
	1	2	3	4
I-й погон				
III сорт	3,18	2,42	2,04	1,99
II сорт	11,73	8,66	8,36	7,73
I сорт	76,26	82,47	80,68	81,85
Последний погон				
II сорт	4,28	1,93	3,10	2,35
III сорт	3,52	3,92	4,01	4,55
Потери	1,03	0,60	1,81	1,83
Всего	100	100	100	100

сорта: II и III. Спирт последнего погона II сорта имел крепость 96 об. % и незначительное количество сивушных масел из имевшихся в спирте-сырце. Спирт последнего погона III сорта содержал основную часть сивушных масел из имевшихся в поступившем на перегонку спирте-сырце.

Доля спирта (в пересчете на 100%-ный) в отдельных фракциях ректификованного спирта от всего спирта, содержавшегося в спирте-сырце, составляет: в спирте первого погона III сорта 7,7%; спирте первого погона II сорта 7,7; спирте I сорта 77; спирте последнего погона II сорта 1,2; спирте последнего погона III сорта 4,3%.

Спирт первого и последнего погонных объединяли и подвергали ректификации, в результате чего получали спирты двух сортов, называвшиеся спиртами первого и последнего погонных. Спирт первого погона смешивали со спиртом-сырцом и подвергали ректификации, как описано выше, а спирт второго погона в то время в России уничтожали сжиганием. Истину ради необходимо отметить, что в это же время на Западе уже освоили технологию выделения из спирта второго погона пищевой уксусной кислоты, различных спиртов сивушного масла и ароматических эфиров.

Спирт первого сорта использовался для пищевых целей, при этом к спирту, идущему на приготовление водки, предъявлялись свои, более жесткие, требования, а водка повышенного качества готовилась из спирта двойной ректификации. Этот спирт имел название дважды ректификованный или "prima-prima" спирт и получался ректификацией разбавленного водой ректификованного спирта I сорта по вышеописанной технологии ректификации спирта-сырца.

В винокуренной промышленности России длительное время велась дискуссия по вопросу целесообразности обработки спирта-сырца перед ректификацией различными веществами, так как применение последних существенно удорожало стоимость получа-

Таблица 39. Некоторые показатели ректификованных спиртов I сорта [39].

	1	2	3	4
Выход ректификованного спирта I сорта, %	76,26	82,47	80,68	81,85
Вкус и запах	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.
Крепость, град	96,7	96,8	96,9	96,8
Скорость обесцвечивания по Лангу, мин	26	42	40	34
Фурфурол	нет	нет	нет	нет
Альдегиды, %, по объему, на 100%-ный спирт	следы	0,001	следы	следы
Сивушное масло	нет	нет	нет	нет
Общая кислотность (на уксусную кислоту), мг в 1 л 100%-ного спирта	18,0	12,0	12,0	24,0
Эфиры (на уксусноэтиловый) в 1 л 100%-ного спирта	17,6	8,8	8,8	35,2
Испытание серной кислотой	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.

емого спирта-ректификата, усложняло технологию и увеличивало ее длительность. В определенной степени ответ на этот вопрос дают результаты, представленные в табл. 38, 39, а также в приведенных далее табл. 43, 44.

В табл. 38 приведены доли спирта от всего поступившего на ректификацию, в пересчете на 100%-ный, в отдельных сортах ректификованных спиртов, полученных ректификацией необработанного спирта-сырца и обработанного перед ректификацией древесным углем, едким натром либо перманганатом калия; в табл. 39 — основные характеристики полученных при этом ректификованных спиртов I сорта. В представленных таблицах столбцы, пронумерованные цифрой 1, относятся к ректификованному спирту, полученному из необработанного спирта-сырца; 2 — обработанного древесным углем; 3 — обработанного едким натром; 4 — обработанного перманганатом калия.

Как видно из представленных данных, ректификованные спирты I сорта, полученные из обработанного и необработанного спирта-сырца, имеют одинаковые или близкие показатели по вкусу и запаху, крепости, содержанию фурфурола, альдегидов и сивушного масла. (Понятно, что к характеристикам спирта, обозначенным словами “нет” и “следы”, необходимо относиться осторожно, с пониманием того, что анализ произведен в условиях промышленного производства: исследования выполнены на Бахмачском винокуренном заводе Черниговской губернии.) Но в спиртах, полученных перегонкой спирта-сырца, обработанного древесным углем и едким натром, содержание эфиров и кислот ниже, чем у двух других спиртов. Значительно лучше у них и показатель Ланга (см. с. 216—218). Выход ректификованных

Таблица 40. Физико-химические показатели спирта этилового ректификованного [50].

Наименование показателей	Нормы спирта	
	ректификованного	ректификованного высшей очистки
Содержание этилового спирта, крепость в об. %	95,5	96,2
Проба на чистоту с серной кислотой	выдерживает	
Проба на окисляемость, в мин, не менее	20	30
Содержание альдегидов в пересчете на безводный спирт, в об. %, не более	0,002	0,0005
Содержание сивушного масла в пересчете на безводный спирт, об. % не более	0,003	0,0005
Содержание эфиров в пересчете на уксусноэтиловый эфир, в 1 л безводного спирта, в мг, не более	50	30
Проба на метиловый спирт с фуксинсернистой кислотой	выдерживает	
Содержание фурфурола	не допускается	

спиртов I сорта из обработанного спирта-сырца несколько выше. При этом, если исходить из величины показателя Ланга, ректификованные спирты I сорта, полученные из обработанного спирта-сырца, по применявшейся в то время классификации могут быть отнесены к спирту высокой очистки, из необработанного — к очищенному. Если же основываться на современной нормативной документации (см. табл. 41), то по преобладающему числу показателей производимый в то время спирт ректификат I сорта, полученный из обработанного и необработанного спирта-сырца, может быть отнесен к спирту ректификованному “экстра”. То есть, по законодательно нормируемым показателям, как в то время, так и сейчас ректификованный спирт I сорта, полученный перегонкой необработанного и обработанного вышеуказанными веществами спирта-сырца, пригоден для изготовления водки. Поэтому в дальнейшем, особенно с еще большим усовершенствованием ректификационных аппаратов, обработку спирта-сырца перед ректификацией прекратили.

В настоящее время ректификованный спирт получают или путем перегонки спирта-сырца на установках, которые называются ректификационными, или путем перегонки бражки в одном непрерывном цикле на установках, называемых брагоректификационными. В зависимости от того, что перерабатывается — спирт-сырец или бражка, эти установки состоят из 3 — 6 колонн, специализированных для выполнения определенных технологических задач. В этих колоннах в одном непрерывном автоматизированном цикле очищаемый спирт сначала разделяется на фракции по группам примесей, после этого отдельно очищается от них. Уже очищенные от примесей фракции снова объединяются и подвергаются окончательной очистке. Одновременно

Таблица 41. Показатели и нормы спирта этилового ректификованного (ГОСТ 5962-67)

Наименование показателя	Нормы для спирта			
	"Люкс"	"Экстра"	Высшей очистки	I-го сорта
Объемная доля этилового спирта, %, не менее	96,3	96,5	96,2	96,0
Проба на чистоту с серной кислотой	выдерживает			
Проба на окисляемость при 20°С, мин, не менее	22	20	15	10
Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на уксусный, в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	2	2	4	10
Массовая концентрация сивушного масла, в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1), в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	2	3	4	15
Массовая концентрация эфиров, в пересчете на уксусно-этиловый, в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	18	25	30	50
Объемная доля метилового спирта, в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,03	0,03	0,05	0,05
Массовая концентрация свободных кислот (без CO ₂), в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	8	12	15	20
Содержание фурфурола	не допускается			

производится очистка спирта и от воды, то есть повышается его крепость. Отметим, что вопросам расчета и конструирования установок для ректификации спирта посвящены монографии [26, 52].

В связи с тем, что ректификованный этиловый спирт является основным компонентом потребляемых человеком ликеро-водочных изделий, в советское время требования к его качеству непрерывно повышались.

Еще в 50-х годах в зависимости от степени очистки и способа получения отечественная промышленность вырабатывала ректификованный спирт двух сортов: спирт этиловый ректификованный и спирт этиловый ректификованный высшей очистки. Ректификованный спирт получали путем перегонки спирта-сырца и различали спирт, выработанный из: а) зерна и картофеля; б) мелассы. При этом ректификованный спирт высшей очистки получали либо путем двойной ректификации на аппаратах периодического действия, либо путем замедленной перегонки на аппаратах непрерывного действия. По физико-химическим показателям спирт этиловый ректификованный должен был удовлетворять следующим требованиям (табл. 40).

В настоящее время отечественная промышленность из пищевого

Таблица 42. Показатели и нормы спирта этилового ректификованного плодового (яблочного) (ТУ 10-04-05-35-88)

Наименование показателя	Значение
Объемная доля этилового спирта, %, не менее	95,5
Проба на чистоту с серной кислотой	выдерживает
Проба на окисляемость при 20°С, мин, не менее	10
Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на уксусный, в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	40
Массовая концентрация сивушного масла, в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1), в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	30
Массовая концентрация эфиров, в пересчете на уксусно-этиловый, в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	80
Объемная доля метилового спирта, в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,15
Массовая концентрация свободных кислот (без CO ₂), в безводном спирте, мг/дм ³ , не более	40
Содержание фурфурола	не допускается

сырья вырабатывает спирт этиловый ректификованный "Люкс", "Экстра", высшей очистки и I сорта (ГОСТ 5962-67) и спирт этиловый ректификованный плодовой (яблочный) (технические условия ТУ 10-04-05-35-88). При этом для изготовления водки допускается использование только спиртов "Люкс", "Экстра" и высшей очистки. Согласно указанному ГОСТу спирт "Люкс" и "Экстра" вырабатывают из различных видов зерна, за исключением бобовых культур, и смеси зерна и картофеля. При этом количество крахмала картофеля (но не клубней картофеля!) в смеси не должно превышать 35% при выработке спирта "Люкс" и 60% при выработке спирта "Экстра". В случае применения спирта "Люкс" и "Экстра" для изготовления водок, поставляемых на экспорт, необходимо вырабатывать спирт только из зерна в здоровом состоянии. Спирт высшей очистки и I сорта вырабатывают из: а) зерна, картофеля или из зерна и картофеля; б) смеси зерна, картофеля, сахарной свеклы и мелассы сахара-сырца и другого сахар- и крахмалсодержащего пищевого сырья в различных соотношениях; в) мелассы.

По органолептическим показателям спирт этиловый ректификованный должен соответствовать таким требованиям: по внешнему виду — прозрачная жидкость без посторонних частиц; по цвету — бесцветная жидкость; по вкусу и запаху — не иметь привкуса и запаха посторонних веществ; быть специфически характерным для каждого этилового спирта, выработанного из соответствующего сырья. Требования к физико-химическим показателям спирта этилового ректификованного приведены в табл. 41.

Наряду со спиртом, требования к которому определяются ГОСТ

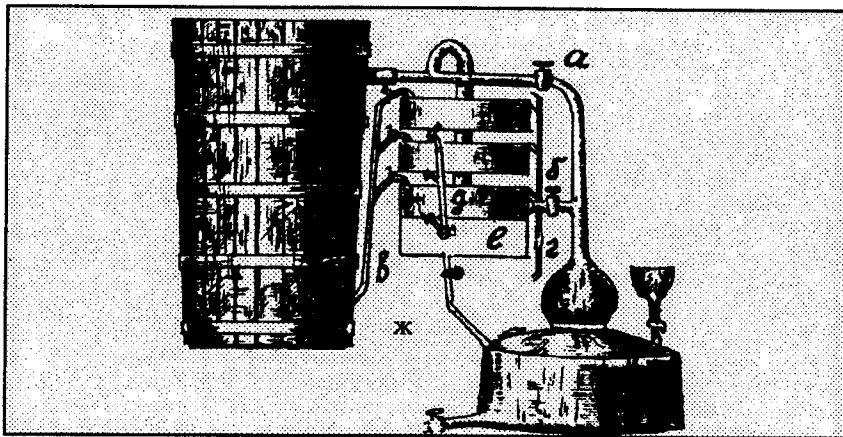


Рис. 38. Внешний вид крестьянского перегонного аппарата [16].

5962-67, отечественная промышленность вырабатывает спирт этиловый ректификованный плодовой (яблочный) (Технические условия ТУ-10-04-05-35-88). Согласно указанному документу на выработку этого спирта используются свежие яблоки культурных и дикорастущих сортов. Органолептические требования к этому спирту такие же, как и к вырабатываемому согласно ГОСТ 5962-67, а физико-химические — более низкие (табл. 42.). Этот спирт предназначен для производства экстрактов и настоев пряно-ароматического сырья, кроме применяемых в ликеро-водочной промышленности, спиртованных плодово-ягодных соков с объемной долей этилового спирта 16%, а также для использования на технические цели.

В XIX веке в России наряду с крупным винокурением производством в связи с избытком пищевых продуктов и слаборазвитой транспортной сетью поощрялось производство спирта в крестьянских хозяйствах. Рекомендовалось применение переносных перегонных аппаратов и перевозных портативных винокурных заводов. Некоторые из них представлены на рис. 38—42.

Изображенный на рис. 38 переносной перегонный аппарат состоит из куба со шлемом, трехтарелочного дефлегматора системы Писториуса и холодильника, помещенного в емкость с охлаждающей водой. Перегонку осуществляли следующим образом. В начале перегонки, когда выделяются пары с высоким содержанием спирта, кран (а) перекрывали, а кран (б) открывали. В конце перегонки, когда содержание спирта в парах низкое, а сивушного масла высокое, открывали кран (а), закрывали кран (б), и выделяющиеся пары поступали в холодильник, минуя дефлегматор. Эту часть дистиллата собирали в отдельную емкость и добавляли к следующей порции перегоняемой бражки. Охлаж-

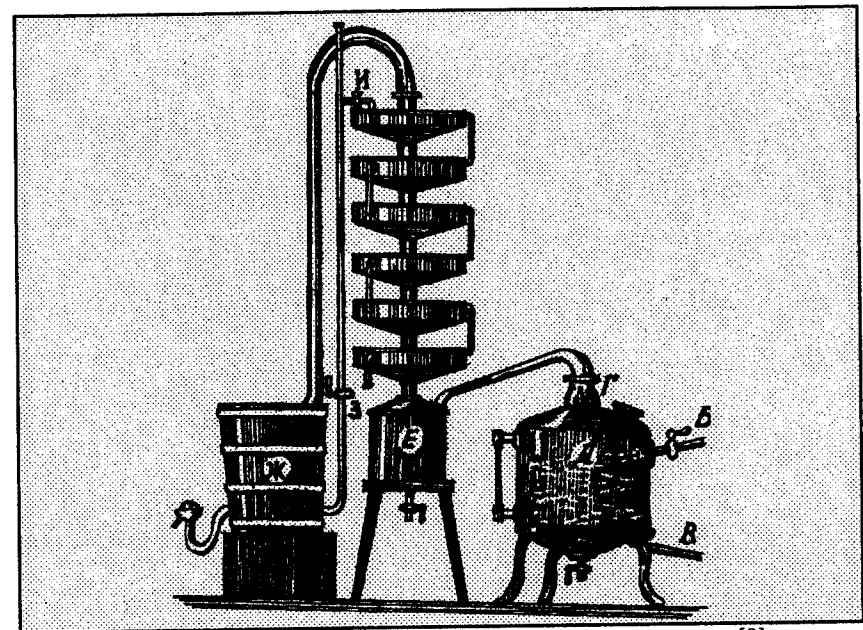


Рис. 39. Внешний вид крестьянского перегонного аппарата [8].

дающая вода на тарелки дефлегматора подводилась трубкой (в) с кранами, отводилась трубкой (г). Флегма отводилась с каждой секции дефлегматора по трубке (д) с кранами в емкость (е), где накапливалась, после чего по трубке (ж) с краном сливалась в перегонный куб. Из сказанного ранее о рациональных правилах дефлегмации видно низкая эффективность этой системы. Поэтому в более поздних конструкциях участок паропроводящей трубки с краном (б) придали плавный изгиб и подключили его к дефлегматору снизу, а трубки (д), (ж) и емкость (е) убрали.

Представляет интерес переносной перегонный аппарат с шестью дефлегмационными тарелками Писториуса, изображенный на рис. 39. Этот аппарат преимущественно использовался для выделения метилового спирта из продуктов разложения древесины путем их перегонки, но часто и в крестьянских хозяйствах для получения этилового спирта. В представленном аппарате перегоняемая жидкость нагревается глухим паром, поступающим через кран (Б) в змеевик, расположенный внутри перегонного куба (А). Из змеевика сконденсировавшийся и отдавший тепло пар в виде дистиллированной воды выходит через сливную трубку (В). На кубе (А) укреплены шлем (Г) и пароотводная трубка, выполненная в форме лебединой шеи, пройдя которые водно-спиртовой пар поступает в прикубок (Е), где частично конденсируется. Фактически прикубок является вторым перегонным

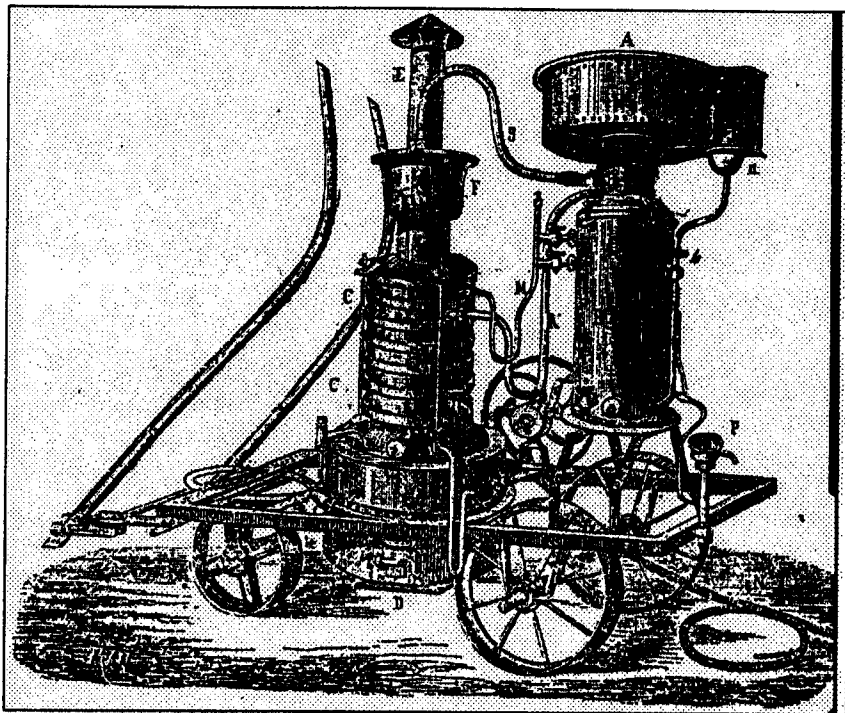


Рис. 40. Портативный винокурный завод конструкции Эгро (Egrot) [58].

кубом, кипение в котором осуществляется за счет тепла, выделяющегося при конденсации поступающего в него водно-спиртового пара. Поэтому температура кипения сконденсировавшейся в нем жидкости ниже, а концентрация спирта в выходящем из него паре выше, чем в кубе (А). В силу этого в дефлегматор поступает пар с концентрацией спирта более высокой, чем выходит из куба (А). Выйдя из дефлегматора, водно-спиртовой пар конденсируется в змеевике, помещенном в емкость (Ж) с водой. Последняя поступает в емкость (Ж) и на тарелки дефлегматора через краны (З) и (И) раздельно. Подобрив скорость течения воды, поступающей на тарелки дефлегматора, и регулируя ее величину в процессе перегонки, на этом аппарате получали водно-спиртовой раствор крепостью более 90°.

Многочисленные конструкции портативных винокурных заводов в зависимости от перерабатываемого материала делились на три группы: а) для перегонки виноматериалов, приготовленных по белой схеме и бражки из мелассы; б) для перегонки

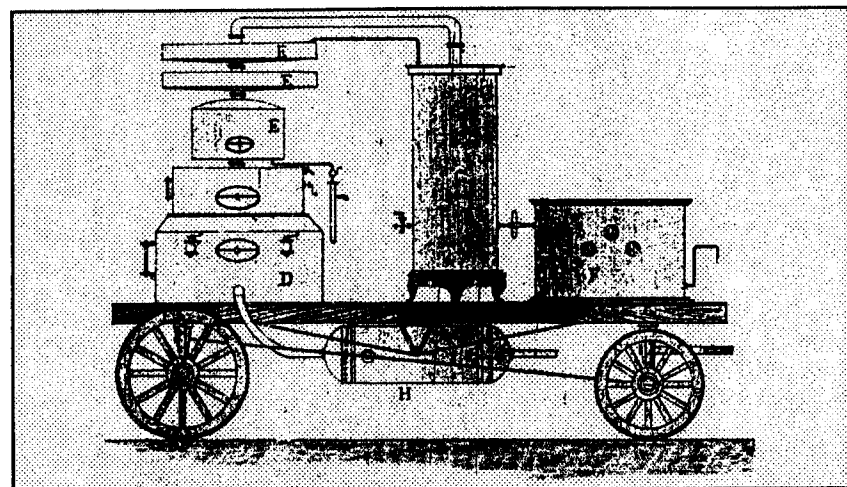


Рис. 41. Портативный винокурный завод [58].

виноматериалов, приготовленных по красной схеме, а также бражки из муки и картофеля; в) переработки виноградных и плодово-ягодных выжимок и густой бражки из любого сырья.

Изображенный на рис. 40 портативный винокурный завод конструкции Эгро (Egrot) предназначен для перегонки виноматериалов, приготовленных по белой схеме, и бражки из мелассы. В этом аппарате перегонка осуществляется следующим образом. В начале работы вино ручным насосом через трубу "N" закачивается в резервуар "А". Из этого резервуара жидкость самотеком через регулируемый кран "а" и трубу "в" поступает в предварительный нагреватель "В", являющийся одновременно и холодильником. Подогретая жидкость по трубе "к" поступает в непрерывно действующий перегонный куб "С", снабженный съемным дефлегматором "F". Перегонный куб нагревается открытым огнем топки "Д" и дымом, проходящим через дымовую трубу "Е". Испарившиеся водно-спиртовые пары пройдя дефлегматор, через трубку "д" поступают в холодильник "В", где конденсируются, нагревая одновременно вино, поступающее из резервуара "А". Часть конденсата, образовавшаяся в верхней части змеевика холодильника, и обедненная спиртом, через трубу "М" отводится в перегонный куб, а с большим содержанием спирта — через трубу "Р" выводится за пределы установки.

Заводы этой конструкции снабжались как простейшими дефлегматорами, конструктивно напоминающими шлем, так и 4—5 тарелочными.

Портативный винокурный завод, предназначенный для перегонки виноматериалов, приготовленных по красной схеме и бражки из муки и картофеля, представлен на рис. 41. В этом

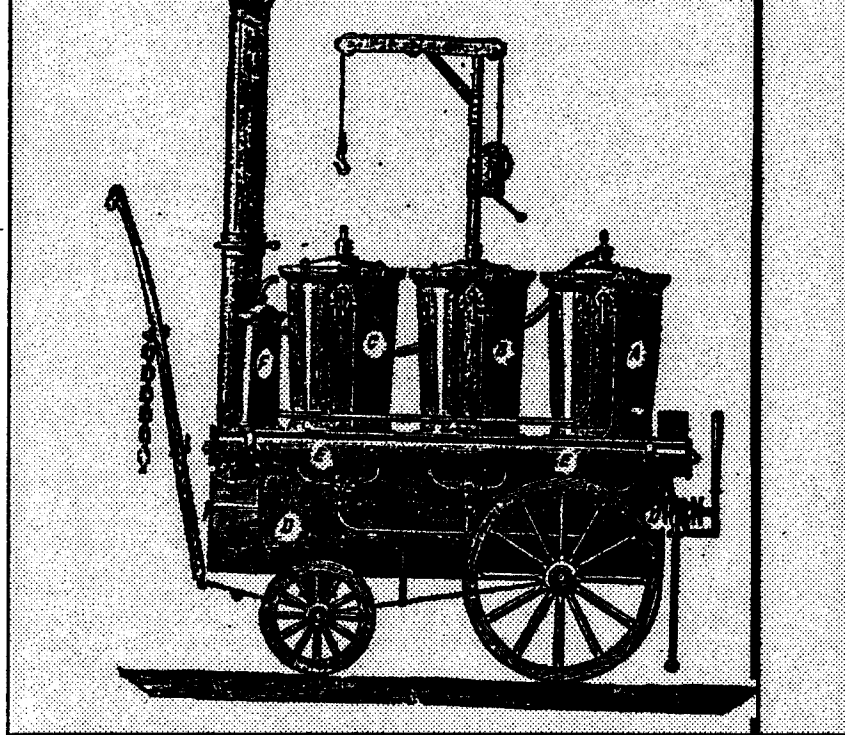


Рис. 42. Портативный винокурный завод [58].

аппарате перегонка осуществлялась паром, вырабатываемым паровым котлом, расположенным на отдельной повозке. Бражка из бродильных емкостей в перегонный куб подавалась ручным насосом "Н". Принцип действия этого завода и назначение его частей ясны из ранее сказанного.

Портативный винокурный завод конструкции Греффе (Greffe), предназначенный для перегонки сброженных виноградных и плодово-ягодных выжимок и густой бражки из любого другого сырья, изображен на рис. 42. Завод прерывистого действия. Перерабатываемая масса помещается в корзины из прочной мелкаячейстой сетки, находящиеся внутри перегонных кубов "А", "В" и "С". Перегонные кубы последовательно соединены друг с другом паропроводящими трубками. Греющий пар вырабатывается паровым котлом "Д", расположенным в нижней части установки, чем обеспечивается ее устойчивость и компактность. С целью экономии тепла нижняя часть перегонных кубов введена в паровой котел. При перегонке греющий пар поступает в перегонный куб "С", из "С" водно-спиртовые пары поступают в куб "В" и далее — в куб "А". Выйдя из "А" водно-спиртовый пар поступает в вертикально расположенный дефлегматор "F" и далее в горизон-

тально расположенный холодильник "Е". По окончании перегонки открываются крышки перегонных кубов и корзины с выжимками извлекаются лебедкой.

В заключение отметим, что при описании перегонки нами приводилась информация, позволяющая понять сущность происходящих процессов и проводить ее грамотно. С этой же целью приведены только те конструкции перегонных аппаратов и их составных частей, которые углубляют понимание путей технического осуществления процесса перегонки и могут служить основой для конструирования перегонных аппаратов в бытовых условиях.

Современные бытовые перегонные аппараты. Из сказанного ранее вытекает, что по конструкции бытовые перегонные аппараты с определенной степенью приближения можно разделить на три типа: а) простейшие кубовые аппараты; б) аппараты шарантского типа; в) аппараты с дефлегматором.

Достоинством простейших кубовых аппаратов является легкость их изготовления и эксплуатации. Недостаток — необходимость проведения нескольких перегонок для получения более или менее крепкого и качественного водно-спиртового раствора.

Аппараты шарантского типа более сложны в изготовлении (в части шлема и паропроводной трубки). Их изготовление и использование оправдано только в случае получения спирта для коньяка и кальвадоса при соблюдении ранее приведенных сведений о сырье, технологиях его переработки, приготовления суслу и брожения.

Достоинством аппаратов с дефлегматором является возможность получения за одну перегонку относительно крепкого дистиллата. Однако даже в случае применения 3—4 тарелочного дефлегматора крепость и состав примесей в дистиллате в лучшем случае будут соответствовать спирту-сырцу. Недостатки — сложность в изготовлении и эксплуатации.

Поэтому, исходя из того, что в преобладающем числе случаев в бытовых условиях возможности изготовления перегонных аппаратов ограничены, а перегонку производят эпизодически, целесообразно отдать предпочтение простейшему кубовому аппарату и шарантской технологии перегонки, дополнив ее в случае необходимости описанными в следующем разделе физическими и химическими методами очистки. Для лиц, не стесненных возможностями изготовления аппаратов, приводим две конструкции дефлегматоров.

Представленный на рис. 43 перегонный аппарат простейшего типа рассчитан для установки на четырехконфорочной газовой плите и позволяет за один раз перегонять зрелую бражку из 3-х 25-литровых бутылей. Аппарат разборный, что облегчает его очистку, замену отдельных деталей, хранение, а также позволяет использовать его перегонный куб для проведения затирания, осахаривания и брожения. Основными частями аппарата являются

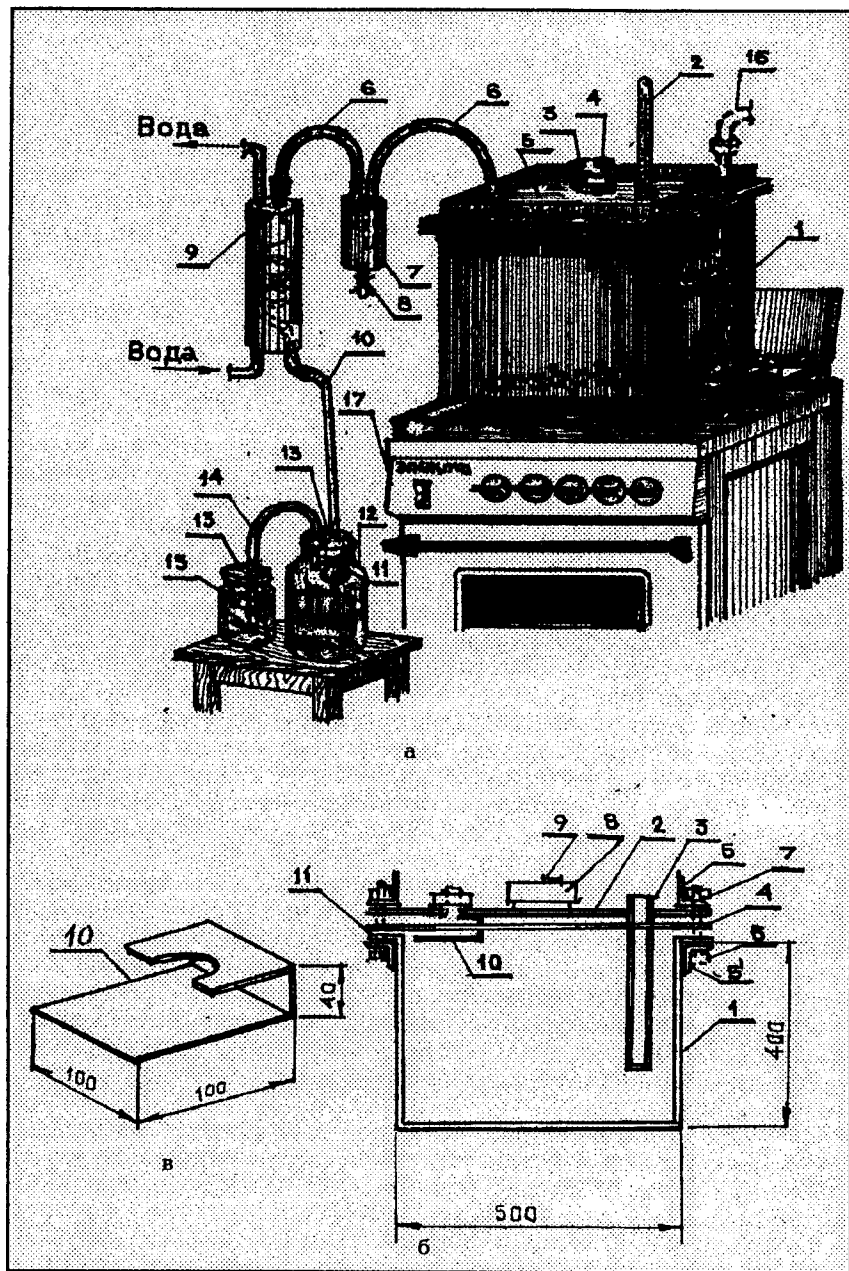


Рис. 43. Бытовой перегонный аппарат.

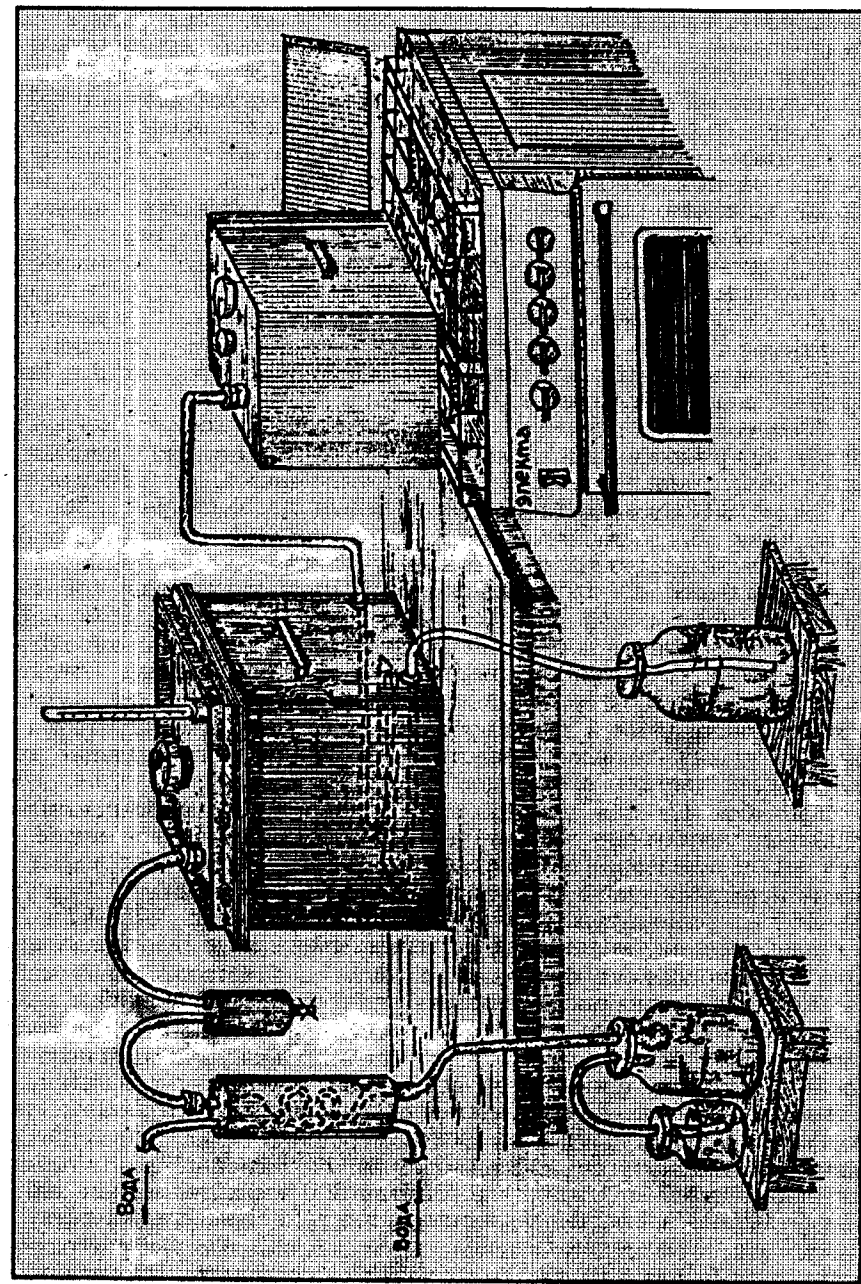


Рис. 44. Бытовой перегонный аппарат

(рис. 43а) перегонный куб (1), паропровод (6), прикубок (7), холодильник (9). Перегонный куб изготовлен из пищевой нержавеющей стали, остальные части — из красной меди.

Перегонный куб изготовлен из ленты стандартной ширины 400 мм и толщины 0,7 мм. Размеры куба: высота и ширина — 400 мм, длина — 520 мм. В верхней части куба по его периметру имеется бортик 11 (рис. 43б) шириной 25 мм, на который при сборке аппарата укладывается резиновая прокладка (4), на нее крышка (2), а на них рама из уголка (5). Вторая рама (5'), конструктивно идентичная первой, находится под бортиком. Герметичное крепление крышки к баку куба осуществляется 8 винтами (7) М8 через соосные отверстия в рамах. К крышке приварены стакан (3) для термометра и горловина с завинчивающейся пробкой (8) для заливки перегоняемой жидкости. На пробке смонтирован предохранительный клапан (9).

Паропровод (6) изготовлен из трубы с внутренним диаметром 30 мм. К крышкам куба и холодильника он герметично крепится накидными гайками через тефлоновые прокладки. Входное отверстие паропровода защищено съёмным щитком (рис. 43в и в, позиция 10), препятствующим проникновению в него капель перегоняемой жидкости во время ее кипения.

Холодильник (9) представляет собой цилиндр высотой 150 и диаметром 70 мм. Внутри цилиндра находится змеевик, изготовленный из тонкостенной трубы диаметром 10 мм и длиной 300 мм, и бачок, имеющий форму шара диаметром 60 мм. Бачок является переходником между трубами со значительно отличающимися диаметрами и демпфером для пара. Во время перегонки змеевик и шар омываются водой, поступающей в холодильник в его нижней части и выходящей из него в верхней.

Прикубок (7) при разумно подобранных размерах и режиме перегонки достаточно эффективно задерживает сивушное масло. При его изготовлении необходимо руководствоваться тем, что к концу перегонки, когда температура перегоняемой жидкости будет 99—100°C, температура в нем не должна превышать 90—92°C. На практике такую температуру обеспечить достаточно сложно, так как она зависит от большого числа параметров, главными из которых являются: геометрические размеры прикубка и материал, из которого он изготовлен; длина и диаметр участка паропровода, по которому пар поступает в прикубок; интенсивность перегонки; температура воздуха. В частности, при длине 200 мм и диаметре 30 мм участка паропровода, по которому пар поступает в прикубок, и скорости перегонки 3 л/ч прикубок малоэффективен, если имеет объем 1 л. Если же его объем составляет около 6 л (цилиндр высотой 200 мм и диаметром 200 мм), качество последней фракции дистиллата близко к качеству дистиллата, очищенного подсолнечным маслом. Уменьшить размеры прикубка можно принудительным охлаждением. Поскольку, с одной стороны, включение прикубка в состав перегонного

аппарата существенно увеличивает его размеры и стоимость изготовления и, с другой стороны, очистку от легколетучих примесей он не обеспечивает, а очистка от сивушного масла не эффективнее очистки, например, подсолнечным маслом, в дальнейшем от использования прикубка мы отказались.

Приемником дистиллата является емкость (12). Обычно это 3—4-литровый стеклянный баллон, плотно закрываемый полиэтиленовой крышкой (13). В крышке сделаны отверстия для подсоединения трубки (10), вводящей в баллон конденсат, и трубки (14), выводящей из него смесь углекислого газа и паров спирта. С целью утилизации спирта и контроля за состоянием паропровода и холодильника, смесь паров спирта и углекислого газа через трубку (14) отводится в банку (15) с водой, закрытую крышкой (13). В начале перегонки выделяющийся углекислый газ вместе с парами спирта поступает в воду, налитую в банку (15), где спирт растворяется, что позволяет его выделить при повторной перегонке и уменьшить загрязнение им помещения, а углекислый газ в виде пузырьков с шумом выделяется, что позволяет судить о герметичности паропровода и змеевика и отсутствии в них пробок.

Описанный аппарат предназначен для перегонки зрелой бражки, не содержащей органических частиц значительных размеров. В случае их присутствия (виноматериалы, приготовленные по красной схеме, бражка из виноградных и плодово-ягодных выжимок, картофеля, муки, крахмала и т. п.) при использовании открытого огня происходит пригорание входящих в состав перегоняемой массы органических частиц, что делает дистиллат не пригодным к употреблению. Во избежание этого перегонку необходимо производить паром, поступающим от парового котла (паровика).

Паровой котел (рис. 44) объемом 20 л, цельносварной, изготовлен из листовой нержавеющей стали толщиной 3 мм. В верхней его части имеются оливка для подсоединения паропроводящей трубы, отверстие для заливки воды и предохранительный клапан. Контроль за уровнем воды в паровике во время перегонки производится тестером. С этой целью через крышку для заливки воды в котел герметично введен металлический штырь, электрически изолированный от корпуса и не доходящий до дна котла на 25—30 мм. В процессе перегонки, когда уровень воды из-за испарения опускается ниже этой величины, сопротивление электрической цепи штырь—вода—корпус паровика резко увеличивается, что фиксируется тестером. С целью предотвращения потерь тепла паровик закрыт чехлом, из толстой базальтовой ткани, а перегонный куб тщательно укутывается. При умеренной теплоизоляции (куб со всех сторон укутывался шерстяным одеялом и простыней), на нагрев 50 л бражки от 30 до 94°C расходуется около 5 л воды, на отгонку от этого количества бражки спирта — 15 л. Греющий пар в перегоняемую бражку

воды составляла 90 л/ч, в интервале 89—92°C — 45 л/ч, в интервале 92—99°C дефлегматор водой не охлаждался. Температура охлаждающей воды на выходе холодильника дефлегматора составляла 50 и 65°C при температурах перегонного куба, равных соответственно 86 и 90°C.

Дистиллат начинает выходить из змеевика холодильника перегонного аппарата при температуре в перегонном кубе 85°C. Крепость первых 0,5 л дистиллата — 87°, средняя скорость их получения — 4 л/ч. (Отметим, что при перегонке водно-спиртового раствора крепостью 30° на этом же перегонном кубе, но без дефлегматора, и так же нагреваемом четырехконфорочной газовой плитой, включенной максимально, в первые 10 мин перегонки средняя скорость выделения дистиллата составляет 16—18 л/ч.) За время выделения первых 0,5 л дистиллата температура в перегонном кубе практически не изменилась.

Вторая порция дистиллата объемом 3 л и крепостью 84° была получена при температурах в перегонном кубе от 85 до 87,5°C. Средняя скорость их получения — 2,8 л/ч.

Третья порция дистиллата объемом 1 л и крепостью 80° была получена при температурах в перегонном кубе от 87,5 до 89°C. При 89°C выделение дистиллата практически прекращается, из змеевика холодильника перегонного куба он выходит в виде отдельных капель.

Четвертая порция дистиллата объемом 0,8 л и крепостью 70° была получена при температурах в перегонном кубе от 89 до 92°C и скорости охлаждающей воды 45 л/ч. Средняя скорость перегонки — 2,5 л/ч.

Последняя порция дистиллата объемом 2,5 л и крепостью 27° была получена при температурах в перегонном кубе от 92 до 99°C. Средняя скорость перегонки — 6 л/ч. В данном интервале температур перегонки дефлегматор водой не охлаждался.

Аппараты для получения спирта, идущего на приготовление виски. Лучшие сорта виски и в настоящее время изготавливают из спирта, полученного перегонкой бражки на простейших кубовых аппаратах, подогреваемых открытым огнем сгорающих дров. Зачастую эти аппараты, как и аппараты шарантского типа, имеют шлем, но во многих из них пар из перегонного куба поступает в укрепленную на нем вертикально расположенную паропроводную трубу, которая на определенном расстоянии от места крепления к кубу резко изгибается вниз, переходя в холодильник. Иногда в таких аппаратах дно куба вогнуто внутрь и куб устанавливается на печке таким образом, чтобы огонь соприкасался только с центральной частью его дна. Такая форма дна куба и способ укрепления его на печке позволяют перегонять зрелую бражку, содержащую легкопригорающие частицы, благодаря тому, что в процессе перегонки они непрерывно скатываются на периферию куба, находящуюся вне действия прямого огня. Качественный спирт получают путем трех последовательных

перегонок. После первой перегонки получают спирт-сырец крепостью 20 — 25°. Эту перегонку ведут до конца, то есть до полного отделения спирта от бражки. Крайние погоны не отбираются. В результате второй перегонки из спирта-сырца получают спирт крепостью 50 — 60°. Этот спирт разбавляют водой до крепости около 30° и снова перегоняют.

Крепость спирта, полученного в результате последней перегонки, равна 64 — 72°. Во время второй и третьей перегонок отбираются крайние погоны. Ароматические свойства виски в значительной степени обусловлены примесью фурфурола, основное количество которого перегоняется [14] при крепости погона 50°, поэтому отделение нижнего погона начинают при меньшей крепости выходящего из холодильника водно-спиртового раствора.

В СССР перегонку спирта для приготовления виски производили на упрощенных аппаратах спиртовой промышленности [51]. Обязательным было условие, чтобы в результате перегонки получить спирт-сырец с крепостью, не превышающей 65°. Такой спирт разбавлялся дистиллированной водой до 50°, помещался в обожженные внутри дубовые бочки емкостью 200 л и подвергался выдержке в течение 2 — 10 лет. Поступающие в торговлю виски представляли собой смесь 50°-ного спирта различных сроков выдержки между собой и с ректификованным спиртом, разбавленным водой до 50°.

Аппараты и технология перегонки спирта, идущего на приготовление джина. Технологии перегонки спирта для получения джина и его рецептуры на его родине, в Голландии и Англии, засекречены.

Согласно [14] в Голландии перегонку ведут на простейших кубовых аппаратах в несколько приемов. При этом зрелую бражку из ягод можжевельника перегоняют в один прием, получая спирт-сырец. Можжевельный спирт-сырец смешивают с хлебным спиртом крепостью около 46°, полученным в результате 3-х последовательно проведенных перегонок и разбавленным водой до указанной крепости, после чего смесь подвергают перегонке на тех же аппаратах. Дистиллат, полученный в результате перегонки смеси можжевельного спирта-сырца и хлебного 46°-ного, используется для приготовления джина. Голландский джин — прозрачная жидкость с явно выраженным характером хлебной водки с тонким ароматом можжевельника.

О технологии получения английского джина мы не располагаем информацией, за исключением того, что можжевельный спирт подвергается многократной дистилляции на кубовых аппаратах с дефлегматором. В результате нескольких перегонок получают высокопроцентный спирт, который разбавляют до потребительской крепости, равной 45°. Английский джин — бесцветный напиток, обладающий хлебным запахом и ароматом можжевельника.

В Германии [14] были реализованы две технологические схемы перегонки для получения напитков с ароматом можже-

вельника. Первая идентична вышеописанной голландской технологии.

Вторая — многоступенчатая в части перегонки и дополнительной очистки можжевелового спирта-сырца. Согласно [14], полученный в результате первой перегонки можжевеловый спирт расслаивается на два слоя: верхний, представляющий собой эфирное масло с резким запахом можжевелника, и нижний, низкопроцентный раствор спирта в воде с незначительным содержанием эфирного масла. Эта жидкость имеет мутный вид и более мягкий аромат. Нижний слой отделяют от верхнего с помощью флорентийской склянки (стеклянная емкость с краном у дна) или сифоном. Перед повторной перегонкой эту жидкость рекомендуется обработать жженой магнезией и тщательно профильтровать через асбест. Повторную перегонку проводят на кубовых аппаратах с дефлегматором с отделением первой и последней фракций. Отбор средней фракции, имеющей крепость около 80°, прекращают при крепости выходящего из холодильника раствора 55°. С целью получения спирта с более тонким ароматом можжевелника средний погон рекомендуется профильтровать через древесный уголь. Этот ректифицированный можжевеловый спирт смешивают с хлебным спиртом, подвергают перегонке, и полученный спирт используют для приготовления водок с ароматом можжевелника. Особенно тонкий аромат имеется у можжевеловых водок при добавлении к ректифицированному спирту дистиллата, полученного перегонкой залитых спиртом и настоянных на нем несброженных ягод можжевелника.

Отечественная промышленность выпускала ряд джинов: “Голландский джин“, “Джин“, “Джин люкс“, “Балтийский“, “Бриз“, “Капитанский“. Мы располагаем технологией получения и рецептурой первых трех напитков. Эти сведения нами будут приведены во второй части данной книги, так как соответствуют ей тематически.

7.6. Методы холодной очистки спирта

Очистка спирта путем дистилляции и ректификации относится к горячим методам очистки. В основе ее лежат физические явления испарения и конденсации. Наряду с этими методами очистки, начиная с XVI — XVII вв. и до начала XX в. развивались и широко использовались методы холодной очистки спирта, не основанные на перегонке. В зависимости от используемых при этом процессов, их можно условно разделить на физические, химические и комбинированные методы. В последних одновременно используются комбинации физических и химических процессов. Некоторые из них применяются в промышленном производстве водки (но не спирта) и в настоящее время.

7.6.1. Физические методы очистки

Ранее в быту очищали водно-спиртовые растворы от примесей методами: 1) фильтрации; 2) вымораживания; 3) обработки белоксодержащими веществами. В промышленном производстве спирта и водки наряду с двумя последними применялись методы, основанные на явлениях: 1) преимущественного растворения примесей в определенных веществах, например маслах; 2) высаливания.

Фильтрация. Фильтрация осуществлялась путем пропускания водно-спиртового раствора через определенные фильтрующие материалы, благодаря чему от него частично отделялись капельки сивушного масла и механические частички. Фильтры изготавливались из различных материалов, но предпочтение отдавалось древесному угляю, фетру, фланели, солдатскому шинельному сукну, отмытому песку с частицами определенных размеров. Зачастую эти материалы использовались одновременно.

Вымораживание. В основе этого метода лежит правило, согласно которому растворимость веществ понижается с понижением температуры и это уменьшение растворимости различно для различных веществ. Вот как описан этот метод в [1]: “Выморозка была чисто русским и весьма дешевым ... приемом. Но она давала прекрасный эффект. Благодаря русским сильным морозам, а также сохранению летом громадных ледников, практически державших лед до осени, замораживание больших партий водки не представлялось сложным. Водку вымораживали в специальных небольших бочонках, имевших выставляемое дно или специальную затычку, через которую и сливался не замерзший на морозе спирт. Вся же содержащаяся в водке вода с замороженным к ней в виде тонкого слоя сивушным маслом превращалась в ледяной кусок, который легко выбрасывался“.

Необходимо отметить, что, по нашему мнению, поскольку при вымораживании доля воды в растворе непрерывно уменьшается, а спирта повышается и все малорастворимые в воде примеси хорошо растворимы в этиловом спирте, этот метод очистки малоэффективен. Не происходит при этом очистки и от примесей, имеющих высокую растворимость в воде. Так, согласно [53] “...оказалось, что при содержании 1-2% изоамилового алкоголя лед чист, а изоамиловый алкоголь остается целиком в спиртовом растворе“.

Обработка белоксодержащими веществами. В основе данного метода лежит способность этилового спирта коагулировать (свертывать) коллоидные частицы белков, находящихся в воде, и образовывать из них большие хлопьеобразные агрегаты. Образовавшиеся при этом хлопья захватывают имеющиеся в очищаемом растворе мельчайшие твердые частицы и капельки сивушного масла и медленно оседают. По некоторым данным белки избирательно поглощают (адсорбируют) и молекулы других примесных веществ, имеющиеся в водно-спиртовом растворе. Как

следует из литературных источников, однократная обработка спирта не очень эффективна. Но многократная, хотя и приводит к повышенной потере спирта и удлинению процесса его очистки, дает продукт очень высокого качества. Для очистки спирта используются молоко, яичный белок, яйца цельные, рыбий клей карлука. Очистка осуществляется следующим образом.

Берут 1-2 (можно и больше) яичных белка или столько же яиц цельных на 1 дал водно-спиртового раствора. Вначале их взбивают, затем перемешивают с небольшим количеством воды, добавляют в очищаемый раствор и перемешивают, поскольку хлопья белка образуются практически мгновенно. После этого смесь либо оставляют в покое на несколько суток до полного осаждения хлопьев, после чего отделяют очищенный раствор от хлопьев с захваченными ими частицами примесей декантированием, либо фильтруют через несколько часов после обработки.

Технологии очистки спирта и сортировки с помощью молока приведены в [14, 44, 49]. Согласно рецепту Вильке [49] "... на 100 л спирта расходуется около 3 л молока, действие которого объясняется тем, что образующийся при смешивании со спиртом стусток (хлопья белка) обволакивает частички сивушного масла и увлекает их в осадок. По смешивании с молоком спирт подвергался ректификации и так как в прежнее время перегонка производилась на голом огне, то во избежание пригорания молока на дно куба настлели соломы. В настоящее время можно встретить в рецептурах приготовления ликеров указания на употребление молока, которое, как полагают, придает изделию более легкий вкус, жидкость по окончании действия не перегоняется, а только декантируется с осадка".

Согласно [14] "...Цельное молоко считается непригодным, т.к. содержащийся в нем жир способен изменять вкусовые свойства в нежелательном направлении. Более подходит тощее молоко для всех высокопроцентных спиртовых жидкостей, в особенности же для водок всякого рода. Употребляют от 0,25 до 1 л молока на 100 л. Сперва прибавляют к нему небольшое количество воды и после тщательного размешивания сивалкой тотчас добавляют эту смесь к главной массе жидкости, подлежащей осветлению. Белок при этом свертывается в хлопья и через 1-2 дня, а часто и через более короткое время, наблюдается осветление. Когда после продолжительной выдержки продукт приобретает кристальную прозрачность, его сливают с осадка и только мутную часть подвергают особой фильтрации".

Вот как описана современная технология очистки сортировки с помощью сухого молока в работе [44]: "В сортировку водки "Посольская" вводят сухое обезжиренное молоко в количестве 6,2 кг на 1000 дал.

Сухое молоко предварительно заливают 20 дал воды, размешивают и через 2-3 ч вводят в водно-спиртовую смесь. После добавления молока сортировку перемешивают и оставляют в покое

для отстаивания на 2-3 ч. Под действием спирта происходит коагуляция молочного белка, которая завершается выпадением хлопьевидного вещества в осадок. Хлопья сорбируют на своей поверхности содержащиеся в водно-спиртовой смеси органические и красящие вещества, увлекая их в осадок. Благодаря этому водка приобретает кристальный блеск и высокие вкусовые качества".

В настоящее время в промышленной технологии приготовления высококачественных водок из перечисленных белоксодержащих веществ применяется только молоко сухое обезжиренное по ГОСТу 10970-87. Это молоко вырабатывается из пастеризованного обезжиренного коровьего молока или смеси его с пахтой путем сгущения и последующего высушивания и должно соответствовать следующим физико-химическим показателям (в %):

массовая доля влаги — не более 4,0;

массовая доля жира — не более 1,5;

массовая доля белка — не менее 32,0;

массовая доля лактозы — не менее 50,0.

Очистка от примесей с помощью масел. В основе метода лежит опытно установленный факт способности к высокой растворимости спиртов сивушного масла в некоторых жидких углеводородах и пищевых жирах, в частности в тяжелых и легких нефтяных маслах, парафинах, маковом и оливковом маслах и т.п. Этиловый спирт, если он достаточно разбавлен водой, в этих веществах не растворяется. В связи с тем, что такие примеси, как альдегиды, в углеводородах также не растворяются, перед обработкой маслом водно-спиртового раствора последний обрабатывается раствором щелочи. При этом альдегиды полимеризуются и становятся растворимыми в масле. Для экстракции сивушных масел можно использовать различные масла, но в промышленном производстве предпочтение первоначально отдавалось жидким растительным маслам, позже — нефтяным, имеющим температуру кипения около 240°C и плотность 0,85—0,88 г/мл (отметим, что характеристики, близкие к приведенным, имеет масло, которое по современной классификации называется соляровым). Так, согласно [49], для очистки спирта от сивушного масла "...еще в 1858г. Бретон (позже Мартенс) употреблял маковое и оливковое масла, пропитывая ими фланель или пензу и процеживая через приготовленные таким образом фильтры сырой спирт, при этом предполагалось, что сивушное масло удерживается в фильтрующем материале. Процеженный спирт подвергался затем ректификации, причем в дистиллате, по наблюдениям И.Козлова и др., не замечалось запаха сивушного масла, но замечался запах употребленного жирного масла. Для регенерации последнего фильтрующий материал можно подвергать нагреванию посредством перегретого пара, причем отгоняется сивушное масло, но происходит потеря и части растительного жира.

В 1884 г. Банг и Рюффен опубликовали способ очищения сырого спирта посредством обработки его углеводородами нефти,

которые, не смешиваясь с водой или со слабой спиртовой жидкостью, могут извлекать из последней высшие спирты, эфиры и другие вещества, образующие сивушное масло. По первоначальным предположениям для этой цели были применены легкие углеводороды (нефтяной эфир), но затем Банг и Руффен отдали предпочтение более тяжелым, имеющим плотность от 0,81 до 0,82... В последнее время берется нефтяное масло с удельным весом 0,85 — 0,88 г/мл."

Согласно [4], в промышленных условиях эта технология осуществлялась следующим образом: "Очищаемый спирт, предварительно разведенный водой до крепости 25-30° поступает в нейтрализационный чан, куда вливают соответствующее количество известкового молока. Чан снабжен мешалкой, лопатки которой могут быть подняты или опущены с помощью цепи, прикрепляемой к верхнему концу вертикальной оси. Размешивание продолжают до тех пор, пока лакмусовая бумажка, опущенная в чан, не примет синего цвета, т.е. не обнаружит щелочной реакции. Цель обработки известью заключается в нейтрализации свободных кислот, а также в разложении сложных эфиров и полимеризации альдегидов. По окончании реакции мешалку останавливают и дают жидкости осветлиться, а когда известь осядет на дно, спускают раствор в экстракционный аппарат, где раствор промывается нефтяным маслом. На известковый раствор, сила которого далеко не утрачивается с одного раза, наливается новая порция водно-спиртового раствора, после чего опять приводится в действие мешалка и т.д. Лишь после многих операций старая известь, почти совершенно нейтрализованная, заменяется свежим известковым молоком, которое, в свою очередь, служит для целого ряда операций. Экстракционный аппарат, куда поступает обработанный известью водно-спиртовый раствор, состоит из конического чана... В нижнюю часть чана входит труба для нефтяного масла, продырявленная внутри экстрактора тонкими отверстиями вверх; под крышкой находится отверстие сливной трубы и уровень очищаемого раствора должен быть ниже этого отверстия на 15 см, а промежуток от этого уровня до сливного отверстия заполняется нефтяным маслом, под слоем которого спирт не может испаряться.

Действие аппарата заключается в следующем: влив водно-спиртовый раствор и предохранительный слой нефтяного масла, пускают в ход насос и инжeksiруют масло через нижнюю трубу. Поднимаясь вверх, струйки масла насыщаются сивушными примесями и на поверхности сливаются с нефтяным слоем, причем последний по мере утолщения снизу вытекает по сливной трубе в очистительные сосуды. В этих сосудах нефтяное масло оставляет все примеси, извлеченные им из водно-спиртового раствора, и, выходя оттуда, в состоянии первоначальной чистоты снова забирается насосом и инжeksiруется в экстракционный аппарат. Такой круговорот нефти из аппарата в очистители, а оттуда

через насос обратно в аппарат — продолжается непрерывно до совершенного очищения водно-спиртового раствора. После этого насос останавливают и дают жидкости отстояться, причем все масло всплывает вверх, унося с собой примеси. Очищенный таким образом водно-спиртовой раствор поступает на перегонку". Согласно Д.И. Менделееву [36], "...жидкие масла, смазочные масла нефти и другие подобные вещества (например, парафин), почти не растворяясь в спирте, извлекают из него сивушные масла... и очищают спирт, который после вторичной перегонки (или во время ее) этим способом очищается от большинства примесей. Лично испытанное мною очищение через взбалтывание со смазочными маслами разбавленного спирта, соединенное с процеживанием через уголь и с перегонкою, дало спирт весьма большой чистоты..." Согласно [53] применение парафина более целесообразно, так как очищенный им спирт, в отличие от очищенного жидкими нефтяными маслами, не имеет запаха нефти. Обычно при очистке куски парафина загружались в куб вместе с перегоняемой жидкостью в таком количестве, чтобы после их плавления (температура плавления — 55—60°C) на поверхности перегоняемой жидкости образовывался слой жидкого парафина толщиной 1,5—2 см. Испаряющийся в процессе перегонки этиловый спирт проходит через этот слой, а спирты сивушного масла растворяются и остаются в нем.

Нами была испытана очистка водно-спиртового раствора с помощью рафинированного подсолнечного масла. Масло из жаренных семечек для этой цели менее пригодно из-за сильного аромата. Очистке подвергался водно-спиртовой раствор крепостью 28-30°, полученный в результате перегонки зрелой бражки "до конца", т.е. до полного отделения спирта. Жидкость имела неприятный сивушный запах и мутный вид. На 1 л раствора расходовалось 20 мл масла.

Очистку осуществляли следующим образом. Влив в бутылку объемом 25 л 10-15 л очищаемого раствора и соответствующее количество масла, емкость интенсивно встряхивали в течение 40-60 с. Такую операцию повторяли 2-3 раза с интервалами между встряхиваниями в 1-2 мин. Сразу же после прекращения встряхивания начинается расслоение жидкости на два слоя: верхний, представляющий собой подсолнечное масло с растворенными в нем веществами, и нижний, представляющий собой водно-спиртовый раствор с мельчайшими капельками масла. Количество последних с течением времени уменьшается, однако даже через 20 ч полного выделения масла не происходит. Через 12 ч после окончания встряхивания нижний слой сливали с помощью сифона. Визуально эта жидкость имеет мутный цвет, слабый запах подсолнечного и сивушного масел. Оставшийся в бутле верхний слой имеет ярко выраженный запах сивушного масла, заглушающий запах подсолнечного масла. Масло с содержащимися в ней веществами переливали в металлическую

емкость и подвергали регенерации путем его прогрева при 140-150°C в течение 20-30 мин, до полного исчезновения запаха сивушного масла. Регенерированное масло использовалось повторно, а обработанный маслом водно-спиртовой раствор перегоняли. При этом первые и средние порции дистиллата имели чрезвычайно слабый запах сивушного масла, несколько усиливающийся по мере перегонки к ее концу. Однако даже в последних фракциях он был незначителен и дистиллат был совершенно прозрачен.

По нашему мнению, неполная очистка обусловлена рядом причин. В первую очередь, это связано с наличием в растворе компонентов сивушного масла, имеющих значительную растворимость в воде и этиловом спирте, в силу чего они слабо поглощаются подсолнечным маслом. Кроме того, на повторную перегонку поступает раствор с некоторым количеством мельчайших капелек подсолнечного масла, содержащих растворенные в нем компоненты сивушного масла, которые также выделяются при повторной перегонке. Запах подсолнечного масла полностью устраняется, а запах сивушного еще более ослабевает, если перед повторной перегонкой обработанный маслом раствор профильтровать через древесной или костный уголь.

Эффект очистки усиливается, если очищаемый водно-спиртовой раствор до смешивания с подсолнечным маслом разбавить водой до крепости 20-25° или более низкой и(или) выдержать смесь его с маслом 3-4 сут. Однако намного более эффективна в смысле сокращения как сроков, так и степени очистки, повторная очистка раствора свежим или регенерированным маслом, совмещенная с процеживанием через уголь.

Эффективно также прибавление к очищенному подсолнечным маслом раствора каустической соды (NaOH), которая в виде раствора вводится в перегонный куб непосредственно перед перегонкой. Под действием соды при кипячении происходит омыление эфиров подсолнечного и сивушного масел и нейтрализация кислот с образованием нелетучих веществ. На 1 л обработанного маслом водно-спиртового раствора достаточно около 1,5 г NaOH. При использовании NaOH фильтрования обработанного маслом раствора через уголь можно не проводить.

Высаливание. Исходным для этого метода очистки являются опытно установленные факты ограниченной растворимости многих компонентов сивушного масла в водно-спиртовом растворе и уменьшения их растворимости при внесении в этот раствор некоторых веществ. Упрощенно можно считать, что водно-спиртовой раствор, полученный в результате первой перегонки, представляет собой систему, в которой одна часть молекул сивушного масла равномерно распределена между молекулами воды и этилового спирта (то есть находится в растворенном состоянии), а вторая часть объединена в мельчайшие капельки. Эти капельки имеют плотность, близкую к плотности водно-спиртового раствора, и вследствие этого, а также малых размеров

равномерно распределены в его объеме. Понятно, что увеличение плотности раствора приведет к увеличению подъемной (выталкивающей) силы, действующей на эти капельки, в результате чего они всплывут на поверхность раствора, откуда их можно удалить даже механически. На практике это увеличение плотности легко осуществить, внося в раствор вещества, имеющие значительную растворимость в воде, но не растворимые в капельках сивушного масла. Однако увеличение плотности раствора не приведет к его полной очистке от всех компонентов сивушного масла, так как в нем остается еще растворенная часть их. Поэтому желательнее, чтобы вводимое в раствор вещество не только увеличивало его плотность, но и одновременно ослабляло связь молекул воды и этилового спирта с молекулами сивушного масла, то есть уменьшало растворимость сивушного масла в воде и этиловом спирте, в результате чего молекулы сивушного масла должны выделиться из раствора, объединиться в капельки и также всплыть. Обработанный таким веществом водно-спиртовой раствор будет освобожден от сивушных масел, но он не пригоден к употреблению из-за низкой концентрации в нем этилового спирта и высокой концентрации растворенного вещества. Устранить этот недостаток можно путем перегонки. Но этот метод очистки предъявляет новые требования к растворенному веществу: оно должно быть нелетучим, химически инертным к этиловому спирту и материалу используемых емкостей. Метод очистки путем перегонки требует, чтобы это вещество способствовало уменьшению связи между молекулами воды и этилового спирта. Выполнение этого требования особенно важно, так как оно приводит к увеличению коэффициента ректификации этилового спирта, обеспечивает возможность дополнительной его очистки в процессе перегонки. Вместе с тем уменьшение связи между молекулами этилового спирта и воды не должно привести к тому, что вода и этиловый спирт расслоятся и этиловый спирт вместе с сивушным маслом окажется на поверхности воды.

Казалось бы, что наиболее приемлемыми веществами для очистки водно-спиртового раствора от малорастворимых компонентов сивушного масла могли бы быть поваренная соль (NaCl), вследствие ее доступности, низкой стоимости, относительно высоких растворимости в воде (36,0²⁰) и плотности (2,16 г/см³), а также хлорид кальция (CaCl₂) — чрезвычайно гигроскопичное и сильно растворимое в воде (59,5⁰, 159¹⁰⁰) вещество. Однако вследствие того, что в сравнении с растворимостью в воде растворимость NaCl в водно-спиртовых растворах сильно уменьшается, например в 30°-ном водно-спиртовом растворе составляет только 14²⁰, поваренная соль для этих целей малоприменяема. Что же касается CaCl₂, то, применяя его, можно легко обеспечить необходимую плотность водно-спиртового раствора, но эта соль химически взаимодействует с этиловым спиртом, в силу чего также непригодна для этих целей.

В технологии промышленной очистки спирта наибольшее распространение получил поташ (карбонат калия K_2CO_3). (Поташ — соль белого или, в зависимости от степени очистки, желтоватого цвета, весьма гигроскопична, плотность $\bar{2,43}$ г/см³, растворимость в воде: 112 г в холодной и 156^{100} растворимость в 30°-ном водно-спиртовом растворе около — 30^{20} . Отметим, что в промышленности и в быту долгое время сырьем для получения поташа служили исключительно зола из деревьев, трав, соломы злаков, стеблей подсолнечника, из которой его извлекали растворением в воде. В среднем, из золы деревьев можно получить 10%, из трав, соломы и, особенно из стеблей подсолнечника, — около 30% поташа от массы золы.

Способы очистки спирта от сивушного масла с применением поташа описаны в [4,6]. Ниже цитируются выдержки из обеих этих работ, так как приведенные в них сведения, дополняя друг друга, позволяют составить более полное представление о механизме этого процесса.

В работе [6] указывается, что "...если соляные растворы определенной концентрации — поташа, сернокислого аммония, сернокислого магния — прибавить в определенном отношении к сырому спирту, то наблюдается, что над жидкостью отстает темный, с неприятным запахом, жидкий слой, который при выборе надлежащей концентрации включает в себе все сивушное масло, а также и головные продукты. Наилучшим впоследствии оказался поташ, потому что он уже благодаря нейтрализации кислот и разлагающему действию на альдегиды был всегда ценным очистительным средством сырого спирта. Очистка по этому способу ведется следующим образом: на единицу объема сырого спирта в 80 об.% берут около 4-5 объемов раствора поташа, удельного веса 1,235-1,240 г/мл при 15°С, соответствующих содержанию 295-302,5 г соли в литре. Раствор поташа подогревают в железном цилиндре, приблизительно до 60°С и, при постоянном перемешивании, к нему прибавляют 80 об.% спирт, пока не выделится наверху слой, равный 1/30-1/60 всего объема жидкости. Для спиртов других крепостей концентрация поташного раствора должна быть соответственно изменена. Прибавление сырого спирта производится трубой, входящей почти до дна чана, перемешивание — мешалкой. Когда замечают, что верхний слой имеет надлежащую толщину, тогда посредством специального сливного приспособления его спускают в отдельный сосуд и переходят к выделению следующих слоев. По окончании снимания слоев приступают к перегонке".

Этот же метод описан в [4] следующим образом: "Способ... основан на выделении сивушного масла из спирта по удельному весу. В особо устроенный сосуд вливается очищаемый спирт и к нему прибавляют, в сухом виде или в виде концентрированного раствора, определенное количество поташа или сернокислого аммония. Спустя некоторое время смесь явственно разделится на

два слоя, что можно ускорить, слегка нагревая сосуд. В верхний слой должны перейти все примеси, т.е. эфиры и сивушные масла с небольшим количеством алкоголя. Чем толще этот слой, тем больше он увлекает спирта, а потому для уменьшения потери надобно регулировать толщину верхнего слоя последовательными прибавками воды, нагреванием или охлаждением. При надлежащем ведении дела в нижнем слое останется, кроме добавленных солей, чистый спирт с ничтожною примесью сивушного масла (от себя добавим, и воды).

Следующая пропорция материалов дает наивыгоднейший результат: в 100 л воды растворить от 30 до 40 кг поташа или соответственное количество сернокислого аммония и к этому раствору прибавить 40 литров очищаемого спирта, крепость которого предполагается в 80 об.%. Температура во время операции должна быть от 20 до 40°С. При этой температуре смесь жидкостей отчетливо разделяется на два слоя и верхний слой легко увеличить или уменьшить по желанию, умеренно нагревая или охлаждая сосуд, или же прибавлением воды или соли. Можно поступить и обратно вышеуказанному, а именно: сначала влить в сосуд сырой спирт, а потому уже прибавлять раствор соли, сохраняя, однако, те же пропорции и температуру. Прибавка солей в твердом виде, хотя и возможна, но менее рекомендуется. Декантировав верхний слой жидкости, к нижнему слою в случае надобности можно прибавить еще небольшое количество поташа или умеренно нагреть жидкость, на поверхности которой образуется новый слой, содержащий остатки сивушного масла. Соединив оба декантанта, прежде всего извлекают этиловый спирт, перешедший в эту часть жидкости вместе с сивушными маслами, для чего декантант обрабатывается по вышесказанному способу концентрированным раствором поташа или сернокислого аммония.

В окончательном результате получают очень концентрированную сивушную эссенцию, которую можно утилизировать в парфюмерном производстве, превращая ее в ароматические эфиры. Нижние слои жидкости, представляющие собой смесь соляных растворов с этиловым спиртом, поступают в простой перегонный аппарат для отгонки алкоголя, который получается при этом в чистом виде. Что же касается солей, остающихся от дистилляции, то они могут служить для следующих операций. Кроме поташа и сернокислого аммония, для очищения спирта по описанному способу можно употреблять многие другие соли... Все эти вещества имеют свойство выделять сивушные примеси спирта в верхний слой. Порядок процесса и температура при этом не изменяются. При употреблении материалов щелочного характера происходит отчасти и химическое очищение, именно нейтрализация содержащихся в растворе кислот, но главный результат достигается здесь во всяком случае механическим путем."

— в ацеталь (этилаль), а изовалериановый альдегид — в изовалериановую, кипящую при $176,7^{\circ}\text{C}$, или метилэтилуксусную, кипящую при 177°C , кислоты и изоамиловый эфир изовалериановой кислоты, соединение с сильным и приятным яблочным запахом. Отметим, что этот эфир под названием “яблочная эссенция” используется в кондитерском производстве. Соответствующие превращения с образованием веществ, имеющих аромат роз, лаванды, кориандра, эвкалипта, претерпевают и другие спирты сивушного масла.

Необходимо отметить, что окисление этилового, метилового и других спиртов происходит одновременно. Однако скорость их окисления различна при одной и той же температуре, увеличиваясь с ее повышением: на холоде или комнатной температуре в водно-спиртовом растворе метиловый спирт окисляется полностью, этиловый незначительно, а спирты сивушного масла существенно меньше этилового.

Казалось бы, что эффект очистки водно-спиртового раствора от спиртов сивушного масла можно усилить путем введения в раствор избыточных количеств KMnO_4 и проведения окисления при более высоких температурах. Однако это ничего не даст из-за более высоких способностей к окислению и доли этилового спирта в растворе по сравнению со спиртами сивушного масла. В общем можно считать, что очистка водно-спиртового раствора от спиртов сивушного масла с помощью KMnO_4 малоэффективна. Наблюдаемое же на практике некоторое улучшение запаха водно-спиртового раствора (самогона), обработанного KMnO_4 , обусловлено сильно и приятно пахнущими веществами, которые образуются в результате незначительного окисления спиртов сивушного масла и фактически маскируют (заглушают) неприятный запах последнего.

Фурфурол под действием атомарного кислорода превращается в пироглизовую кислоту ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{COOH}$), плавящуюся при 133°C , малорастворимую в воде и сильно — в этиловом спирте, которая под действием щелочей превращается в малолетучую, но растворимую в спирте, смолу.

Что же касается других альдегидов, имеющих в растворе к началу его нейтрализации, то все они легко окисляются атомарным кислородом, образующимся из перманганата калия, до карбоновых кислот, образующих в щелочной среде нелетучие соли. Таким образом, в результате воздействия перманганата калия на водно-спиртовый раствор происходит очищение его от метилового спирта и альдегидов при одновременном загрязнении его эфирами, карбоновыми кислотами и малолетучими, но растворимыми в спирте смолами. При этом практически не происходит очистки водно-спиртового раствора от таких компонентов сивушного масла, как спирты, уксусная и другие карбоновые кислоты (за исключением муравьиной кислоты).

При добавлении водного раствора KMnO_4 к спирту с течением

времени цвет смеси меняется. Многочисленными опытами установлено, что чем медленнее происходит изменение окраски, тем более высокими органолептическими показателями обладает спирт. Это явление изменения окраски положено в основу метода испытаний, называемого пробой на окисляемость (старое название — проба Ланга или хамелеонная реакция: хамелеон — название минерала, состоящего преимущественно из KMnO_4 , а также старое техническое название KMnO_4), позволяющего судить, но не измерять, о наличии в спирте примесей, легко поддающихся окислению, и определять количество KMnO_4 , необходимое для их нейтрализации. Испытание на окисляемость легко провести и в бытовых условиях.

Показатель Ланга определяется следующим образом. Подлежащую анализу порцию спирта объемом 50 мл помещают в стакан из химически стойкого бесцветного стекла и доливают в него 2 мл раствора перманганата калия. Этот раствор готовят растворением 0,2 г KMnO_4 в 1 л дистиллированной воды. Температура спирта во время опыта должна быть 18°C . После добавки к спирту раствора KMnO_4 полученную смесь взбалтывают и начинают отсчет времени, в течение которого цвет смеси изменится от фиолетового до цвета семги, а в условиях современного промышленного производства спирта, по сравнению с цветом эталона, имеющего желто-розовую окраску. Многочисленными опытами установлено, что чем выше показатель Ланга, тем более высокие органолептические показатели имеет спирт. В частности, в работе [32] установлено, “...что длительность изменения цвета в ректифицированных спиртах составляет: а) высшей очистки — минимальная $t_{\text{мин}} = 24$ мин, максимальная $t_{\text{макс}} = 90$ мин; средняя $t_{\text{ср}} = 55$ мин; б) высокой очистки — $t_{\text{мин}} = 10$ мин; $t_{\text{макс}} = 60$ мин; $t_{\text{ср}} = 32$ мин; в очищенных — $t_{\text{мин}} = 0$ мин; $t_{\text{макс}} = 26$ мин; $t_{\text{ср}} = 13$ мин... Средняя скорость обесцвечивания хамелеона ректифицированными спиртами, идущими на приготовление обыкновенного казенного вина, равна 22 мин 44 с, спиртами двойной ректификации, идущими на приготовление столового вина, — 52 мин 55 с...”

Определение количества KMnO_4 , необходимого для исправления спирта, производится следующим образом [50]. В коническую колбу емкостью 100—150 мл помещают 1 мл раствора KMnO_4 полученного, как указано выше. К нему из бюретки при постоянном взбалтывании колбы равномерной струей приливают испытываемый спирт до появления розово-желтой окраски, соответствующей окраске типового раствора, применяемого при испытаниях спирта на окисляемость. При этом типовой раствор наливают для сравнения в другую колбу, идентичную первой. Скорость истечения спирта должна быть около 50 мл/мин. Когда смесь приобретает розово-желтую окраску, прилив спирта прекращают и выполняют расчет.

Пусть, например, прилив к 1 мл раствора KMnO_4 25 мл спирта

смесь приобретает розово-желтый цвет. Тогда с учетом того, что 1 мл (0,001 л) раствора $KMnO_4$ содержит 0,0002 г $KMnO_4$, можно записать очевидную пропорцию:

$$\frac{0,0002 \text{ г } KMnO_4}{X \text{ г}} = \frac{0,025 \text{ л спирта}}{1 \text{ л}}$$

Откуда $X = 0,0002 \text{ г} \times 1 \text{ л} / 0,025 \text{ л} = 0,008 \text{ г} = 8 \text{ мг } KMnO_4$ на исправление 1 л спирта.

Кальцинированная сода (Na_2CO_3). Растворы соды обладают щелочными свойствами. При взаимодействии с карбоновыми кислотами Na_2CO_3 образует нелетучие соли. На с. 135 приведена реакция нейтрализации уксусной кислоты, которая лежит в основе технологии очистки водно-спиртового раствора от нее. Аналогичным образом Na_2CO_3 взаимодействует и с другими карбоновыми кислотами. Масса Na_2CO_3 , необходимая для нейтрализации кислот, определяется титрованием.

Каустическая сода. Преобладающим компонентом каустической соды является гидроксид натрия (едкий натр, $NaOH$). Он также нейтрализует карбоновые кислоты с образованием нелетучих солей. Реакция взаимодействия сложных эфиров с $NaOH$ при температуре кипения с образованием соответствующих солей карбоновых кислот называется омылением. Например, омыление уксусноэтилового эфира протекает согласно реакции $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$.

Аналогичным образом происходит омыление и других эфиров. Однако необходимо отметить, что реакции омыления затянуты во времени и к тому же их скорости различны для различных эфиров. Поэтому при излишне быстрой перегонке часть эфиров вместе с этиловым спиртом переходит в дистиллат.

В случае присутствия в растворе альдегидов, $NaOH$ катализирует их превращения с образованием β -гидроксикарбонильных соединений.

Определение требуемого количества каустической соды для исправления спирта проводится на основании результатов анализа спирта на содержание в нем кислот и эфиров. Если эти данные не известны, то требуемое количество $NaOH$ определяется по методу А.Н.Грицианова следующим образом [50]. В колбу емкостью 200 мл с обратным холодильником наливают 100 мл (0,1 л) анализируемого спирта и к нему приливают 10 мл 0,1 N раствора $NaOH$. Смесь в течение 1 ч подвергают слабому кипячению. После охлаждения колбы до 40—50°C, то есть до состояния, при котором колбу можно свободно держать рукой, добавляют одну каплю 1%-ного раствора фенолфталеина и 10 мл 0,1 N раствор H_2SO_4 и оттитровывают избыток введенной кислоты 0,1 N раствором $NaOH$.

Количество $NaOH$, которое требуется для исправления испытуемого спирта, находят на основании объема 0,1 N раствора $NaOH$, который пошел на оттитровывание кислоты.

Например, на оттитровывание H_2SO_4 пошло 3,2 мл 0,1 N

Таблица 43. Показатели спирта-сырца и ректификованного спирта II сорта [40].

Показатели	Спирт-сырец	Ректификованный спирт II сорта
Вкус и запах	нормальные	нормальные
Крепость	88 ⁰ ,7	95 ⁰ ,9
Фурфурол	следы	0
Альдегиды, об. % на абсолютный спирт	0,008	0,011
Сивушные масла, масс %, на абсолютный спирт	0,39	0,21
Общая кислотность (на уксусную кислоту), мг на 1 л абсолютного спирта	31,1	14,4
Эфиры (в пересчете на уксусно-этиловый), мг, на 1 л абсолютного спирта	280,5	33,9

раствора $NaOH$, тогда, с учетом того, что в 3,2 мл 0,1 N раствора $NaOH$ содержится $3,2 \times 0,004 \text{ г} = 0,0128 \text{ г } NaOH$, можно составить пропорцию

$$\frac{0,0128 \text{ г } NaOH}{X \text{ г}} = \frac{0,1 \text{ л спирта}}{1 \text{ л}}$$

Откуда $X = 0,0128 \text{ г} \times 1 \text{ л} / 0,1 \text{ л} = 0,128 \text{ г} = 128 \text{ мг } NaOH$.

Таким образом, при воздействии $KMnO_4$, Na_2CO_3 и $NaOH$ на водно-спиртовой раствор в нем происходит ряд химических превращений. Если целью нейтрализации является понижение кислотности, то для этого применяется кальцинированная или даже пищевая ($NaHCO_3$) сода. Если же решаемая задача многоплановая, то применяются $KMnO_4$ и $NaOH$ в приведенной последовательности. В любом случае обработанный химикатами водно-спиртовой раствор необходимо перегнать до употребления вовнутрь, чтобы стимулировать в нем реакцию омыления сложных эфиров и очистить его от образовавшихся в нем растворимых солей и растворимых в спирте малолетучих органических соединений, а также повысить его крепость.

Согласно работе [40], технология обработки спирта проводится комбинированно несколькими реактивами. Самыми употребляемыми являются едкий натр (каустическая сода) и марганцевокислый калий. Чаще всего эти реактивы применяются одновременно и в такой последовательности — сначала обрабатывают спирт или его рассиропку марганцевокислым калием, а затем — едким натром (рассиропка — термин, означающий разбавленный водой спирт). Реже используют только один из этих реактивов. Если в дополнение к двум вышеназванным реактивам используется кальцинированная сода, то сначала ее обрабатывают спирт, после этого перманганатом калия, а затем каустической содой. Количество реактивов устанавливается на основе анализа каждой порции спирта, подлежащей очистке, и поэтому в каждом конкретном случае оно будет различным:

Таблица 44. Показатели ректифицированных спиртов, полученных ректификацией необработанного и обработанного химикатами спирта [40].

	Обработано $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$			Без обработки			Обработано $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$		
	Спирт-ректификат, сорт			Спирт-ректификат, сорт			Спирт-ректификат, сорт		
	1-й	2-й	3-й	1-й	2-й	3-й	1-й	2-й	3-й
Вкус и запах	нормальный	—	—	неудовлетворительный	—	—	нормальный	—	—
Крепость	96,4	95,5	81,6	96,4	95,9	79,7	94,6	95,7	82,8
Скорость обесцвечивания хамелеона по Лангу, мин, с	31м 30с	8м 15с	—	23м 20с	6м 20с	—	35м 40с	8м 55с	—
Фурфурол на абсолютный спирт, об. %	0	0	0,002	0	0	0,009	0	0	0,006
Альдегиды на абсолютный спирт, мас. %	следы	0,008	0,068	следы	0,007	0,045	следы	0,006	0,045
Сивушные масла на абсолютный спирт, мас. %	—	0,27	7,26	—	0,21	7,59	—	0,36	6,22
Общая кислотность (на уксусную кислоту), мг, на 1 л абсолютного спирта	11,8	15,0	15,4	11,8	16,3	34,5	11,2	13,8	24,6
Эфиры (в пересчете на уксусно-этиловый), мг, на 1 л абсолютного спирта	12,8	13,8	609,1	18,2	95,4	2073,9	13,7	33,1	1209,7

* Этот спирт по вкусу и запаху, как считает дегустатор, несколько уступает спирту, полученному обработкой $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

недостаток реактивов или их избыток отрицательно сказываются на результатах очистки. Масса вносимого едкого натра определяется по результатам анализов спирта на содержание в нем кислот и эфиров; перманганата калия — на основе пробы Ланга. Обычно на 1 л спирта-сырца использовалось не более 0,6 г перманганата калия, 1,0—1,2 г кальцинированной и 1,4—1,6 г каустической соды.

Технологию очистки рекомендовалось осуществлять следующим образом. Исходя из результатов анализа примесей в спирте-сырце и его объема рассчитываются необходимые количества реактивов и готовятся их водные растворы. Сначала в спирт при перемешивании вливают раствор кальцинированной соды, после этого раствор перманганата калия и, наконец, спустя 15—20 мин, каустической соды. Обработанный таким образом спирт выдерживают 15—20 ч, после чего разбавляют водой до крепости 60° и подвергают ректификации, в процессе которой выделяется три сорта спирта. Какого же качества спирт получают в результате такой обработки и последующей ректификации? В какой-то степени ответ на этот вопрос дают авторы работы [40], которые провели сравнение показателей ректифицированного спирта, полученного путем перегонки необработанной химикатами смеси спирта-сырца, с ректифицированным спиртом II сорта и обработанной: а) перманганатом калия и каустической содой, б) кальцинированной содой, перманганатом калия и каустической содой. В каждом опыте использовался спирт-сырец одного и того же состава, а ректифицированный II сорта для каждого последующего опыта получали в предыдущем. Поэтому приведенные в табл. 43 характеристики спирта-сырца относятся ко всем опытам, а ректифицированного — к первому. Состав ректифицированных спиртов II сорта, используемых во втором и третьем опытах, приведен в табл. 44.

Анализ табл. 44 показывает, что обработка спирта химикатами приводит к существенному уменьшению в нем кислот и эфиров. Показатель Ланга у обработанного химикатами спирта лучше, чем у необработанного, что происходит за счет уменьшения фурфурола и, по-видимому, кротонового альдегида и акролеина, и с чем, вероятно, связаны более высокие органолептические показатели обработанного химикатами спирта.

7.6.3. Комбинированный метод очистки. Древесный уголь

Способность древесного угля улучшать органолептические показатели водно-спиртовых растворов была открыта русским академиком Т.Г.Ловицем в конце XVIII в. и с тех пор, наряду с широким применением, продолжается изучение механизма его воздействия на примеси, многое из чего остается невыясненным и в наше время.

Получение древесного угля. Древесный уголь получают

Таблица 45. Зависимость количества обуглившегося углерода от температуры обугливания [8].

Температура обугливания, °С	Осталось углерода из 100 кг	
	сухого дерева, кг	углерода, бывшего в дереве, кг
200	39,88	83,94
250	32,98	69,42
300	24,61	51,80
350	22,42	47,19
432	15,40	32,41
1100	15,32	32,25

обжигом древесины. Химический состав древесины зависит от породы и условий произрастания дерева. В ее состав входят различные вещества, среди которых углеводы целлюлоза (45—55 мас.%) и лигнин (25—30 мас.%), прочие углеводы (10—25 мас.%), зольные вещества (0,3—0,5 мас.%), вода. Содержание воды зависит от состояния древесины: свежесрубленное дерево ее содержит до 50 мас.%. В среднем воздушносухая древесина содержит (в мас.%): углерода — 44; кислорода — 38; водорода — 5; азота — 0,2; минеральных веществ (зола) — 0,5; воды — 12.

При нагреве древесины происходит испарение влаги и некоторых органических веществ, а также разрушение молекул углеводов, в результате чего образуются смолы, метанол, уксусная кислота, вода, двуокись углерода (CO₂), окись углерода (CO), этилен и др. Оставшийся после нагрева твердый остаток черного цвета, древесный уголь, почти полностью состоит из углерода, незначительных количеств золы и смол. При этом содержание последних определяется температурой обугливания. Если нагрев древесины производится при неограниченном доступе воздуха (кислорода), то преобладающее большинство из входящих в ее состав элементов и образующихся веществ испаряется и сгорает.

В зависимости от температуры в процессе углежжения выделяют четыре периода.

В первом периоде (до 150—160°С) происходит только высушивание древесины, а также выделение скипидара, если он в ней имеется. Разложение древесины происходит при более высоких температурах и в зависимости от преобладающего количества выделяющихся продуктов эти периоды называются: водянистый (от 150 до 260—280°С); газовый (от 260 до 330—360°С) и дегтярный (от 330 до 400—430°С). При этом количество обуглившегося углерода зависит от температуры углежжения (см. табл. 45).

Как видно из представленной таблицы, разложение древесины практически полностью заканчивается при температурах обугливания около 430°С. Кроме того, количество остающегося углерода в виде угля зависит от скорости обугливания, резко уменьшаясь с ее увеличением.

Уголь, получающийся при температурах обжига до 280°С, рыхлый, ломкий, легко измельчается при механических воздействиях, обладает высокой гигроскопичностью, содержит много смолистых веществ, имеет красно-бурый цвет. Количество смол (дегтя) в угле, полученном обжигом при 400 — 430°С, незначительно, однако их достаточно для того, чтобы такой уголь был непригоден для очистки спирта. При более высоких температурах обжига, до 1000°С, плотность и прочность угля с повышением температуры обжига повышаются, в нем заметно уменьшается содержание смолистых веществ, цвет темнеет и становится черным. В массе своей куски древесного угля пронизаны многочисленными мелкими порами, образовавшимися в процессе выделения воды, органических веществ и выгорания последних. Такой уголь обладает высокой поглощательной способностью к различным газам и жидкостям. Поэтому уголь для очистки водно-спиртовых растворов получают обжигом древесины при температурах 800 — 1000°С.

Для очистки водно-спиртовых растворов употребляется древесный уголь легких пород дерева; бука, березы, липы, ивы; менее подходят хвойные породы. Используются неповрежденные гнилью молодые, не старше 25-летнего возраста, деревья с диаметром ствола от 7 до 15 см. Перед обжигом ствол необходимо очистить от коры. Уголь из корней, веток и сучьев малоэффективен. (Низкокачественная водка, очищенная углем из корней и сучьев деревьев, в России называлась "сучок".) На обжиг идут поленья длиной 1 — 2 м и толщиной, определяемой диаметром ствола, то есть 7 — 15 см.

На практике применялись различные способы получения древесного угля, которые можно разделить на три группы: с подвижной крышкой (обжиг угля в лесу в ямах или кострах); с неподвижной крышкой (обжиг в печах); в закрытых емкостях. Первоначально повсеместно использовался первый способ. В дальнейшем, с повышением стоимости древесины и с целью ее большей утилизации (получение дегтя, метилового спирта, уксусной кислоты, горючих газов и др.), стали применять последний.

В случае применения ямного или кострового углежжения древесный уголь для очистки водно-спиртовых растворов готовят в два этапа. На первом этапе производят обжиг древесины в ямах или кострах; втором — обжиг древесного угля в печах.

Ямное углежжение. Яму выкапывают в земле конической или круглой формы, приблизительно 2 м диаметром и 1 м глубиной; на дно ее укладывают хворост и мелкий горючий материал, зажигают последний и дают ему разгореться; далее постепенно, не ослабляя огня, накидывают куски обжигаемой древесины таким образом, чтобы максимальная высота их слоя приблизительно была равна глубине ямы, после чего покрывают все дерном и насыпают сверх него слой земли. Общая толщина дерна со слоем земли около 10 см. Через сутки обугливание окончено. Обугливание древесины в ямах происходит как за счет тепла,

выделяющегося при горении хвороста, так и значительной части древесины, предназначенной для получения угля. Считалось, что явное углежжение экономически наименее выгодно.

Костровое углежжение гораздо совершеннее ямного. Главное условие успешного обугливания древесины в костре заключается в устройстве хорошей крыши из дерна и земли, могущей в необходимых пределах перекрывать доступ воздуха к горящей древесине; обугливание же ее в кострах происходит за счет тепла, выделяющегося при сгорании части древесины. Воздух к костру может поступать как через крышку, так и через почву. Поэтому необходимо выбирать почву умеренно пропускающую воздух. Лучшей является суглинистая почва средней влажности; песчаная почва, слишком хорошо пропускающая воздух, и плотная глинистая, вовсе его не пропускающая, непригодны для расположения на них костра. Выбрав место, приступают к устройству тока, снимают дерн и выравнивают площадку. Поленья укладывают как вертикально, так и горизонтально, а часто часть их укладывают вертикально, а часть горизонтально. В центре костра располагают более тонкие поленья, к периферии — более толстые. Когда поленья уложены, их сначала покрывают хворостом, а затем дерном, земляной стороной вверх, при этом в верхней центральной части костра оставляют небольшой участок, непокрытый дерном. Зажигание костра производят через этот участок, бросая на него раскаленные угли. В правильно сложенном и подожженном костре горение происходит сверху вниз и обуглившаяся часть костра представляет собой конус, острием направленный к земле, площадь основания которого и высота увеличиваются по мере горения.

Согласно [48]: "...Уголь первого обжига считается хорошим и удовлетворяющим своему назначению, если он порист, обожжен ровно, не содержит головней и излишне пережженных кусков, рассыпается при легком давлении; в нем не должно быть обугленных кусков коры, а равным образом он должен быть чист и не содержать посторонних примесей, как-то: песка, мусора.

При ударе уголь должен издавать легкий металлический звук, содержание гигроскопической влаги в нем не должно превышать 10%, т.к. больший % воды в угле служит признаком употребления воды при гашении угля, или поглощения им воды при небрежном хранении, что особенно вредно отражается на качестве угля, который при долгом хранении приобретает затхлый запах, передающийся вину". Ведро качественного березового угля первого обжига должно иметь вес $6\frac{1}{2}$ — $6\frac{3}{4}$ фунта.

Уголь, получаемый обжигом в костре или яме, всегда содержит некоторое количество смол и поэтому не может быть использован для очистки водно-спиртового раствора. Поэтому полученный уголь обжигали еще раз.

Повторный обжиг угля производится в железных печах цилиндрической формы, установленных вертикально, с откидными

крышкой и дном. В дно печи вмонтированы колосники, открытая площадь которых регулируется. При обжиге крышка печи откидывается, на дно помещают немного раскаленных углей, засыпают на них предназначенные к обжигу угли и приоткрывают колосники. Обжиг ведется за счет выгорания смол и части углерода, из имеющихся в угле. Когда вся масса угля приобретет красный цвет, чему соответствует температура 800 — 1000°C, перекрывают доступ воздуха к углю, дают ему немного остыть, открывают дно печи и еще раскаленный уголь высыплют в подставленные железные бочки. Последние, после их заполнения углем, плотно закрывают и в таком состоянии уголь хранится до использования.

Для испытания качества угля второго обжига, идущего на очистку водно-спиртовых растворов, практика выработала несколько приемов [48]: "...1) берут порцию угля, кладут в стакан и наливают его вином крепостью 40°. Хороший уголь, на который налито вино, по мере выпитывания его должен вызвать сравнительно значительное повышение температуры смеси; 2) хороший уголь плотно прилипает к языку и при смачивании его слюной дает пену; 3) стеклянную колбу, вместимостью около литра, почти полностью наполняют кусочками угля, измельченного до величины лесного ореха, после чего заливают вином и не закупоривая оставляют стоять в течение суток, взбалтывая от времени до времени; если слитое и профильтрованное через бумажный фильтр вино окажется бесцветным и на вкус хорошим, то уголь обожжен правильно".

Кажущаяся плотность древесного угля (то есть вес единицы объема угля, как он есть, со всеми порами и промежутками между кусками) зависит от сорта дерева; плотные породы дают плотный уголь, мягкие — мягкий: 1 л липового угля весит 0,16 кг; березового — 0,2; букового — 0,18 — 0,19 кг.

Для очистки водно-спиртовых растворов рекомендуется использовать смесь из порошкового угля (30 мас.%) и кускового (70 мас.%), с размерами кусков с лесной орех.

Древесный уголь обладает высокой поглощательной (сорбционной) и каталитической способностью в отношении многих веществ. Установлено, что на компоненты водно-спиртового раствора он действует двояким образом: физически, как адсорбент, избирательно поглощая некоторых из них, и химически, как катализатор, способствуя окислению имеющихся веществ и образованию новых. Кроме того, из древесного угля в обрабатываемый водно-спиртовый раствор переходят имеющиеся в нем различные растворимые вещества, преимущественно поташ, скапливающиеся на вкусовых качествах водки.

Поскольку активные свойства древесного угля проявляются тем сильнее, чем больше его поверхность, с целью увеличения последней древесный уголь обрабатывают специальным образом. В результате такой обработки крупные куски угля разрушаются

на мелкие и пыль, находившаяся в них зола вымывается, а остатки летучих веществ (преимущественно смолы) испаряются. Из-за этого в частичках угля образуются многочисленные поры, имеющие значительную поверхность (от 200 до 1000 м² на 1 г угля) и объем (около 95% объема частиц угля), что существенно выше, чем в древесном угле, полученном обычным способом. Древесный уголь, специально обработанный с целью увеличения его сорбционной и каталитической способностей, называется активным.

Считается, что в среднем сорбционная способность активного угля в 4 — 5 раз выше, чем у обычного древесного угля. При этом как у древесного, так и у активного угля, полученного из одного и того же вида древесины, ее величина может колебаться в довольно широких пределах.

Сорбционная способность древесного угля неодинакова к различным примесям водно-спиртового раствора и зависит от концентрации этилового спирта в нем. Последнее обусловлено тем, что в водно-спиртовом растворе существует значительное взаимодействие между молекулами воды и этилового спирта, которое ослабевает с увеличением концентрации последнего. Поэтому при больших концентрациях спирта в растворе его молекулы слабо удерживаются молекулами воды и, имея значительную подвижность, в первую очередь проникают в поры угля, адсорбируясь их поверхностью. Вследствие этого сорбционная способность угля к молекулам других веществ существенно понижается. В промышленном производстве очистку спирта углем из-за этого не производят, а очищают его после разбавления водой до крепости (обычно от 40 до 56°) изготавливаемой из него водки. Считается, что чем ниже содержание этилового спирта в водно-спиртовом растворе, тем лучше он очищается углем от примесей.

Экспериментально доказано [38], что из разбавленного ректификованного спирта активный уголь может поглотить до 92% содержащихся в нем сложных эфиров и до 86% сивушных масел. При этом эффективно поглощается изоамиловый спирт, значительно хуже — изобутиловый. Наиболее эффективно поглощаются примеси активным углем с размерами частиц от 1 до 2,5 мм. Одновременно, наряду с поглощением примесей, образуются и новые вещества, которые как положительно, так и отрицательно сказываются на органолептических показателях водки. При этом количество вновь образующихся веществ по-разному зависит от активности и размеров частиц угля, способа его обработки и длительности соприкосновения угля с раствором. В частности, согласно [32], обработка водно-спиртового раствора, приготовленного смешиванием воды и этилового ректификованного спирта высшей очистки и содержащего в виде примесей 0,00035 мас.% ацетона и 0,08 мас.% метилового спирта, активным углем высокой активности приводит к увеличению в обрабатываемом растворе содержания ацетона на 30% и метилового спирта — на

10%. При увеличении длительности контакта угля с раствором содержание этих примесей увеличивается. В то же время при обработке раствора активным углем низкой активности (но при одинаковом времени контакта) содержание этих примесей остается на уровне их содержания в исходном растворе. В обоих случаях водно-спиртовой раствор пропускаться через колонки с углем в соответствии с принятой в производстве технологией со скоростью 30 дал/час. Что касается альдегидов, то под действием активного угля вначале их содержание увеличивается, потом начинает уменьшаться и достигает минимального значения к 15 — 20 минуте обработки, после чего снова начинает увеличиваться и через 5 — 6 часов после начала обработки превышает исходную концентрацию их в 1,3 — 1,5 раза и эта величина зависит от размеров частиц угля [32].

В общем, исходя из органолептических качеств водки, получаемой из высококачественного ректификованного спирта, считается, что основная роль угля заключается в катализе процессов образования альдегидов, окисления спиртов в карбоновые кислоты, реакций между спиртом и карбоновыми кислотами, в результате чего образуются эфиры, обуславливающие "букет" водки. При этом сорбирующие свойства угля по отношению к сивушному маслу разбавленного ректификованного спирта считаются второстепенными. Из сказанного ясно, почему раствор ректификованного спирта в воде крепостью 40° не имеет вкусовых качеств водки: эти качества раствор приобретает только после обработки его древесным (активным) углем в течение определенного времени.

На казенных и частных заводах по производству водки в России обработка водно-спиртовых растворов древесным углем заключалась в фильтрований раствора через уголь, помещенный в специальные емкости, называемые угольными фильтрами, и отличалась большим разнообразием и, в частности, составом угля, числом фильтров, количеством угля, расходуемого на единицу объема раствора, скоростью фильтрования и числом последовательно проводимых операций фильтрования. В советское время вместо древесного угля повсеместно стали использовать более эффективный активный уголь и несколько технологических схем очистки им водно-спиртового раствора. Соответствующие сведения приведены в следующей главе книги.

Восстановление (регенерация) угля. Так как действие угля на водно-спиртовой раствор с течением времени ослабевает и в конце концов полностью прекращается, а уголь достаточно дорогой материал, целесообразно его многократное использование. С этой целью его регенерируют, то есть удаляют из него поглощенные из водно-спиртового раствора воду, спирт и примеси, восстанавливая этим его каталитические и адсорбционные способности. В основе процесса регенерации лежит явление температурной обратимости адсорбции: с понижением температуры она увели-

чивается, а с повышением — понижается. Поэтому прогрев отработавшего угля при достаточно высокой температуре приводит к удалению накопленных им веществ, благодаря чему восстанавливаются его адсорбционная и каталитическая способности. Регенерацию необходимо проводить сразу же после окончания очистки, так как во влажном угле может легко возникнуть плесневое брожение.

Регенерация угля на водочных заводах в России. Вначале отработанный уголь обрабатывали водяным паром с температурой 100°C , в результате чего уголь в значительной степени освобождался от легколетучих компонентов водно-спиртового раствора, преимущественно альдегидов и этилового спирта, и лишь частично от компонентов сивушного масла, после чего уголь перегружали в специальные емкости, где производили его высушивание (удаление влаги) горячими топочными газами, без их непосредственного контакта с углем. Дальнейшая тепловая обработка угля производилась двояким образом: либо отжигом его при ограниченном доступе воздуха, либо пропариванием перегретым водяным паром.

В первом случае восстановление производили в установленных вертикально емкостях цилиндрической формы из железа, смонтированных в пламенной печи. При этом нижняя часть цилиндров находится вне печи и в силу этого охлаждается воздухом. Восстановление производили следующим образом. Предварительно высушенный уголь засыпают в цилиндры со стороны их верхней части: в верхней и средней части их он прокаливается без непосредственного контакта с пламенем, в нижней частично охлаждается. После прокаливания выдвигают расположенную внизу цилиндра задвижку и высыпают уголь отдельными порциями в железные бочки, которые после этого закупориваются и таким образом уголь хранят до использования. Поскольку в приведенной технологии невозможно полностью предотвратить доступ воздуха к углю, происходит его частичное выгорание, что экономически не оправдано.

Во втором случае восстановление угля производили перегретым водяным паром с температурой $500 - 600^{\circ}\text{C}$, который пропускали через цилиндр с углем. Пар с такой температурой получали, предварительно пропуская пар с температурой 100°C через змеевик, расположенный в дымоходе огневой печи.

Регенерация угля на водочных заводах СССР в довоенное время. Восстановление активного угля на отечественных водочных заводах производилось после его выгрузки из системы очистки водно-спиртового раствора и состояло из четырех стадий [38]: 1) отмывки от спирта (вымочки); 2) обработки раствором соляной кислоты; 3) отмывки угля от кислоты; 4) прокаливания угля.

Спирт извлекался из угля путем отмывки проточной водой до полного отсутствия в ней спирта, что определяли спиртомером. С этой целью отработанный уголь перегружали в сетчатую коробку, через которую пропускали проточную воду. После этого

вода, содержащая 7 — 9 об.% спирта, шла либо на перегонку, либо на приготовление денатурата.

Обработку соляной кислотой осуществляли с целью растворения и последующего удаления осевших в порах угля минеральных солей, перешедших в уголь из воды, входящей в состав очищаемого водно-спиртового раствора. Согласно [38], эта операция крайне необходима, так как оставшиеся в порах угля соли значительно понижают его активность. После нескольких циклов уголь может настолько загрязниться солями, что применение его окажется неэффективным. Для обработки угля использовался 5%-ный раствор соляной кислоты. С этой целью уголь помещали в деревянную кадку и, перемешивая смесь деревянным веслом, вливали раствор кислоты. Конец реакции определяли по прекращению шипения и выделению пузырьков газа. После этого выдерживали уголь в растворе кислоты около 5 мин, затем раствор сливали, а уголь промывали струей проточной воды, предварительно пропущенной через песочный фильтр. Считалось, что такой фильтр задерживает большинство солей из имеющихся в проточной воде, и поэтому очищенная таким образом вода повторно не будет загрязнять уголь солями. Промывка производилась до полного удаления следов кислоты, в чем убеждались пробой воды на синюю лакмусовую бумажку, которая при нейтральной кислотности не изменяет свой цвет.

Прокаливание угля производилось в течение 6 — 8 час при температурах $250 - 350^{\circ}\text{C}$. Вначале уголь подсушивали при комнатной температуре в течение нескольких часов, разложив его тонким слоем на подвешенной мелкоячеистой сетке. После этого уголь загружался в металлические патроны, которые в начале прогрева оставались открытыми для удаления паров воды и легкокипящих примесей; потом они неплотно закрывались таким образом, чтобы оставшиеся в угле тяжелокипящие примеси могли выйти за пределы патрона, а доступ воздуха был бы ограничен, так как активный уголь в атмосфере воздуха начинает окисляться (гореть) уже при 200°C . По окончании отжига уголь перегружался в металлические стаканы с плотно закрывающимися крышками. В таком виде его можно хранить достаточно долго, не опасаясь загрязнения посторонними газообразными веществами.

Современная технология регенерации угля. С целью экономии времени, энерго- и трудозатрат в условиях современного промышленного производства водки регенерация отработавшего угля производится водяным паром в тех же колоннах, где проводилась обработка углем водно-спиртового раствора, сразу же после окончания очередной очистки. Поскольку эти колонны изнутри лужены оловом, во избежание его окисления и плавления, температура пара не превышает $115 - 120^{\circ}\text{C}$. Отметим, что регенерация отработанного угля при такой относительно низкой температуре малоэффективна.

Регенерация угля в современных бытовых условиях. Рере-

нерацию угля можно осуществить следующим образом. Для извлечения спирта отработавший уголь помещают в стакан из жаростойкого стекла, керамики или нержавеющей стали, заливают его дистиллированной водой, по объему в 2 — 3 раза превышающей объем угля, выдерживают смесь в течение 15 — 20 мин. после чего водно-спиртовой раствор сливают. Промывку повторяют 2 — 3 раза. После этого стакан с углем помещают на печку или в духовой шкаф газовой плиты и прогревают в течение 6 — 8 час при температуре, не превышающей 200°C. В начале нагрева, до исчезновения запаха спирта, крышка шкафа и стакан должны быть открыты, после этого их можно неплотно прикрыть. Прогрев обязательно проводить в проветриваемом помещении, так как выполняемая работа относится к числу взрыво- и пожароопасных. После охлаждения до 60 — 70°C уголь можно использовать сразу же для следующей очистки. Если предотвращено попадание пыли из воздуха, уголь можно хранить в открытой емкости. Однако перед применением необходимо его прогреть в течение 3 — 4 ч при температурах 180 — 190°C. Свежеполученный уголь или же использовавшийся 5 — 6 раз для очистки целесообразно обработать соляной кислотой по ранее описанной технологии.

7.7. Очистка в бытовых условиях

В предыдущих разделах описаны конструкции бытовых перегонных аппаратов, режимы перегонки и ранее применявшиеся в промышленности физические, не основанные на перегонке, и химические методы очистки дистиллата. Понятно, что целесообразность применения двух последних в значительной степени определяется как используемым сырьем, его качеством, технологиями переработки и брожения, так и назначением дистиллата. Так, если использовано соответствующее сырье и сусло приготовлено и сброжено по соответствующей технологии и дистиллат предназначен для выработки, например, коньяка или бренди, то очистку необходимо ограничить перегонкой по шарантской технологии. Во многих случаях достаточно ограничиться технологией перегонки, применяемой при получении спирта, идущего на выработку виски. При этом в обоих случаях осознанно допускается, что дистиллат будет содержать в значительных количествах различные летучие примеси, которые либо сами, либо после соответствующих превращений в процессе выдержки создадут специфические аромат и вкус этих напитков. В большинстве же случаев, исходя из того, какие примеси или группы примесей необходимо нейтрализовать, очистку перегонкой можно дополнить одним или несколькими ранее описанными химическими и физическими методами и провести несколько дополнительных перегонок.

Дистиллат из любого сырья содержит в виде примесей

альдегиды и сивушное масло (спирты, эфиры, кислоты). Что же касается метилового спирта, являющегося наиболее ядовитой и одновременно при доле до нескольких процентов практически не сказывающейся на органолептических показателях дистиллата примесью, то, исходя из его количественного содержания, дистиллаты можно разбить на две группы: дистиллаты из сброженных сахара, мелассы, муки и картофеля и дистиллаты из сброженных сахарной свеклы, топинамбура, плодово-ягодных и виноградных выжимок, продуктов переработки плодов и ягод, виноматериалов, приготовленных по красной схеме. В первых метиловый спирт отсутствует, либо присутствует в незначительных количествах. Во вторых — его доля может превышать несколько процентов, что уже является серьезной угрозой для здоровья и даже жизни человека. В силу сказанного при производстве дистиллатов, полученных перегонкой бражки из сырья первой группы, основное внимание необходимо уделить их очистке от альдегидов и сивушного масла, второй — как от этих же примесей, так и от метилового спирта. Не претендуя на универсальность, приведем в качестве примера проводимую нами очистку дистиллатов из сброженных пшеничной муки и сахарной свеклы как типичных представителей этих групп сырья.

Сусло из сахарной свеклы готовили способом разваривания (см. раздел 4.3.2.) с прибавлением на каждый 1 л сусла 50 г сахара, чем достигалась доля спирта в бражке около 8 — 9 об. %. Сусло из муки готовили по технологии первого варианта (см. раздел 4.1.2.1.) с использованием ячменного солода. В обоих случаях брожение осуществляли хлебопекарными дрожжами при температуре 28—32°C. Объем бражек — 50 л. Перегонку бражек осуществляли открытым паром; перегонку дистиллатов — открытым огнем газовой плиты на кубовом аппарате (см. рис. 43) без прикубка. При перегонке бражек из обоих материалов первые порции дистиллата начинают выходить из змеевика холодильника при температуре 94°C, что согласно табл. 25 соответствует доле спирта в смеси бражки с водой, поступившей в нее в виде греющего пара, около 8 об. %. Объем дистиллатов — 15 л, крепость — 25°. Поскольку такой объем дистиллата перегонать нерационально на кубе емкостью 80 л, его объединяли с ранее полученным дистиллатом такой же крепости и из того же сырья.

Очистка дистиллата, полученного перегонкой бражки из пшеничной муки. Дистиллат обрабатывали подсолнечным маслом, как описано ранее, после чего через 12 ч декантированием отделяли от него. Очистку подсолнечным маслом производили два раза. После этого в отделенный от масла дистиллат вливали водный раствор $KMnO_4$ из расчета 0,8 г $KMnO_4$ на 1 л дистиллата и через 20 мин после этого водный раствор $NaOH$ из расчета 2,0 г $NaOH$ на 1 л дистиллата. И использованные нами количества $KMnO_4$ и $NaOH$ превышают ранее рекомендованные. Это связано с тем, что дистиллат содержит в виде мельчайших капелек

подсолнечное масло, не успевшее выделиться из него за 12 ч отстаивания, поэтому часть химикатов расходуется на его окисление и омыление.

Обработанные таким образом 30 л дистиллата перегонялись. Первые порции дистиллата начинают выходить из змеевика холодильника при температуре в перегонном кубе 86 — 86,5°C. Первый погон дистиллата объемом 0,5 л, собирался в отдельную емкость. Его крепость около 76°. Этот погон имеет резкий запах, что свидетельствует о присутствии в нем альдегидов, т. е. KMnO_4 и NaOH их полностью не нейтрализуют. Средний погон отбирался до достижения в перегонном кубе температуры 92°C. Он имеет запах этилового спирта, сивушный запах практически отсутствует. Его объем — 7,5 л, крепость — 70°. Объем последнего погона, получаемого при температурах в перегонном кубе от 92 до 99,5°C, 6 л, его крепость — 35°. Последний погон совершенно прозрачен, тем не менее имеет слабый запах сивушного масла.

Не смотря на то, что средний погон имеет высокое качество, его очищали еще раз. (Этот погон имеет запах этилового спирта, однако при разбавлении его водой до крепости 40° у него появляется сивушный запах, что и понятно из ранее сказанного.) С этой целью его разводили водой до крепости 25°, после чего обрабатывали KMnO_4 и еще через 20 мин NaOH из расчета 0,2 — 0,3 г каждого химиката на 1 л раствора, как описано выше, и через 24 ч после этого перегоняли. Как и ранее, отдельно отбирались три погона, в том числе средний при температурах в кубе от 86,5 до 91°C.

Крайние погоны дистиллата смешивались друг с другом и с ранее полученными крайними погонами после чего прибавлялись к новой порции зрелой бражки.

Средний же погон разбавляли водой до крепости 40°, после чего засыпали в него березовый уголь из расчета 40 г угля на 1 л раствора. Выдержав смесь в течение 24 ч, периодически ее перемешивая, жидкость отделяли от угля путем процеживания через два слоя марли, укрепленной в воронке. Жидкость имела темный цвет. В эту жидкость вносился сахар в соответствии с технологией приготовления и рецептурой водки "Столичная" после чего раствор фильтровался. Фильтр состоял из слоя солдатского шинельного сукна и двух листов фильтровальной бумаги, укрепленных прижимным кольцом на плоском металлическом каркасе с отверстиями. С целью увеличения скорости фильтрования над слоем очищаемой жидкости создавалось с помощью компрессора (можно велосипедным или автомобильным насосом) повышенное давление воздуха. Профильтрованная жидкость была совершенно прозрачной.

Качество полученного водно-спиртового раствора было достаточно высоким. Он не имел сивушного запаха, был мягким на вкус. В подтверждение этих слов приведем случай, произошедший с нами летом 1992 г. В поезде Москва—Киев нашим попутчиком оказался житель Омска, едущий на отдых в Украину. Во время длительного разговора на тему: "А где лучше?" (хотим напомнить

читателям, что в то время ответ на этот вопрос еще не казался очевидным, тем более, что жители Украины "четко знали", кто съел наше сало, сахар и мясо и выпил нашу горилку), мы заметили, что наш попутчик часто исчезает из купе. Оказалось, что за 5 суток, в течение которых он добирался до Москвы, у него расстроился желудок. Продизенфицировав себя приготовленной по вышеприведенной технологии "водкой", налитой в стандартную бутылку из-под водки, он произнес решающий довод в нашем споре: "Да... у вас и казенка лучше нашей".

Очистка дистиллата, полученного перегонкой бражки из сахарной свеклы. KMnO_4 частично нейтрализует метиловый спирт, но более эффективна и надежна очистка перегонкой. Как следует из рис. 17, коэффициент ректификации метилового спирта в интервале долей этилового спирта от 0 до 40 об% в водно-спиртовом растворе меньше единицы и уменьшается с понижением доли этилового спирта. Поэтому чем ниже доля этилового спирта в водно-спиртовом растворе, тем лучше последний будет очищен от метилового спирта при перегонке.

Очистку производили следующим образом. Полученный в результате перегонки бражки дистиллат крепостью 25° разбавляли водой до крепости 10°, с целью ослабления неприятного свекольного запаха фильтровали через костный уголь, после чего обрабатывали подсолнечным маслом, KMnO_4 и NaOH в количествах и порядке описанных выше. Необходимо отметить, что понижение крепости дистиллата не только уменьшает коэффициент ректификации метилового спирта, но и улучшает очистку дистиллата от сивушного масла подсолнечным. Обработанный таким образом дистиллат перегонялся до полного отделения от него спирта. Полученный 30°-ный дистиллат снова разбавлялся водой до крепости 10°, фильтровался через костный уголь, обрабатывался KMnO_4 и NaOH из расчета 0,2 — 0,3 г каждого химиката на 1 л дистиллата (на этом этапе дистиллат уже можно не обрабатывать подсолнечным маслом) и снова перегонялся до полного отделения этилового спирта. Мы проводили два цикла разбавление—перегонка, но понятно, что чем больше будет проведено таких циклов, тем лучше дистиллат будет очищен от метилового спирта; чем больше фильтраций через уголь, тем слабее будет свекольный запах.

Полученный в результате последней перегонки 30°-ный дистиллат обрабатывали как и в предыдущем цикле очистки, только не разбавляли его водой, после чего перегоняли с отделением трех фракций. Среднюю фракцию разбавляли водой до 40°, обрабатывали березовым углем и фильтровали, как это описано выше, т. е. провели все те же технологические операции, как и при переработке дистиллата из сброженной пшеничной муки. Полученный раствор не имел сивушного запаха, однако неприятный свекольный запах полностью устранен не был.

8.1. Водка, выпускавшаяся в России

Водкой называется крепкий алкогольный напиток, приготовленный смешиванием ректификованного этилового спирта с водой и последующей обработкой водно-спиртового раствора древесным углем и профильтрованный.

Термин "водка" происходит от слова "вода" и хотя употребляется уже в течение многих столетий, однако в обиходе прочно закрепился только с начала нынешнего века. До этого напитки, получаемые смешиванием воды и этилового спирта или непосредственно в результате перегонки бражки из зерен хлеба, имели различные названия, среди которых в XVIII и XIX вв. наиболее часто употребляемыми были "хлебное вино" или просто "вино", а в Украине еще и "горилка". (Отметим, что в советской научно-технической литературе и нормативной документации еще в 30-х годах термины "хлебное вино" и "водка" употреблялись как равнозначные.)

Первоначально в основу классификации водки было положено ее качество: "вино простое" или "вино кабацкое" (обыкновенная водка), "вино доброе" (улучшенная водка), "вино боярское" (водка еще более высокого качества), а позже — содержание спирта (крепость). Согласно классификации А.М.Наумова (1859 г.), приведенной в [50], выпускаемые водки подразделяются на: "полугар"* — крепость 38° , "пенное вино" — $44,25^{\circ}$, "трехпробное вино" — $47,4^{\circ}$, "двойной спирт" — $74,7^{\circ}$.

Водка как русский национальный напиток создавалась в течение многих веков поколениями практиков и ученых, сначала в монастырях, помещичьих и крестьянских хозяйствах, позже — в специализированных частных фирмах, а с конца прошлого века и в государственных учреждениях. Еще до середины XIX в. основная масса поступающего в торговлю хлебного вина (полугара) производилось на винокурнях путем перегонки раки на простейших кубовых аппаратах. Рака перед перегонкой иногда обрабатывалась древесным углем и с целью понижения кислотности — мелом, известью или золой. Практиковался отбор

* До изобретения спиртомеров содержание спирта в вине определялось путем выгорания спирта. С этой целью в металлический стакан помещали определенный объем вина и поджигали его. Считалось, что разность объемов вина до начала и после окончания горения соответствуют объему имевшегося в нем спирта. Понятно, что этот метод был неточен и всегда давал завышенное содержание спирта, так как в процессе горения испарялась часть воды. Если выгоревший спирт составлял половину или две трети объема, то в России такое вино называлось соответственно "полугар" или "две трети гар".

начальной и конечной фракций. Понятно, что качество такой водки было чрезвычайно низким. Наряду с этим в помещичьих хозяйствах при производстве водки "для себя" использовалась более сложная технология, включающая обработку бражки и водно-спиртовых растворов различными веществами и многократную перегонку с отъемом головных и хвостовых погонов, в результате чего получали водку очень высокого качества. Практиковалась также длительная, от 1 до 15 — 20 лет, выдержка тщательно очищенной водки в дубовых бочках.

Со второй половины XIX в., в связи с успехами в технике перегонки, в промышленных условиях начали производить достаточно крепкий спирт (более 70 — 80 об. %). Поэтому водку начали готовить путем разбавления спирта водой, а для ее очистки в более широких масштабах применять древесный уголь. В это же время начинается разделение винокуренного и водочного производств: первое сосредоточило свои усилия на получении максимально крепкого и свободного от примесей спирта, второе — на создании водок с удовлетворяющими потребителям органолептическими свойствами. (Тем не менее и в настоящее время многие водочные заводы самостоятельно вырабатывают ректификованный спирт ректификацией спирта-сырца.)

В этот период водка производилась многочисленными частными фирмами, среди которых лучшую по качеству и пользующуюся наибольшей популярностью водку производили фирмы А.Долгова и К^о (в Нижнем Новгороде), И.В.Александрова (в Казани), П.А.Смирнова, И.А.Смирнова, вдовы М.А.Попова (все три — в Москве).

Производимая частными фирмами водка значительно отличалась по качеству, что было обусловлено не только качеством используемых спирта и воды, идущей на его разбавление, но и различными технологическими операциями обработки водно-спиртового раствора и, в первую очередь, древесным углем. Однако даже в это время древесный уголь использовало незначительное количество фирм. Поэтому в массе своей качество водки, производимой частными фирмами, было низким: "До введения казенной продажи питей главная масса вина (водки) готовилась из спирта-сырца, непосредственным разбавлением его водой, которое, но в редких случаях, еще и пропускалось через древесный уголь. В 1889 г. общее потребление в России хлебного вина достигло 25140777 ведер, считая на абсолютный алкоголь, в числе которых ректификованного спирта было всего 5,38%, водочных изделий 2,03%, а остальные 92,59% были потреблены населением в неочищенном виде или только частично после фильтрации через уголь. Такой прием изготовления вина практиковался вплоть до введения казенной продажи питей. Так, еще в 1894 г. из 29925000 ведер выкуренного спирта, считая на 100°, израсходовано 24268000 ведер, из которых в сыром виде употреблено было на изготовление водки 17981605 ведер, что составляет 74,1%. Конечно, вино это могло быть только самого низкого качества" [46].

Таблица 46. Некоторые характеристики водок частных фирм, продававшихся в Москве [53]. Исследователь — Клепцов.

№№ по порядку	Объем, в бутылках	Цена, коп	% содержания спирта в водках		% содержания сивушного масла с поправкой	Место покупки водки	Примечания
			до перегонки	после перегонки			
1	0,5	55	40,47	40,74	0	Москва	
2	"	45	40,27	40,47	0,037	"	
3	"	30	40,14	39,61	0,037	"	
4	"	20	40,10	40,1	0,056	"	
5	"	20	39,5	40	0,093	"	
6	"	20	40,1	40	0	"	
7	"	35	39,64	40,47	0,038	"	
8	"	30	39,6	39,87	0,037	"	
9	0,25	7	39,47	39,54	0,240	"	Ясн. сивушн. запах
10	0,5	23	39,48	39,61	0,148	"	Слаб. запах сивухи
11	1	70	39,62	40	—	"	
12	1	60	40	40,14	0,037	"	
13	1	50	39,7	39,8	0,037	"	
14	0,5	20	40	40	0,075	"	
15	0,5	15	39,6	39,87	0,037	"	
16	0,25	7	39,6	39,74	0,111	"	
17	0,5	20	39,6	39,11	0,091	"	
18	0,25	7	39,63	39,84	0,240	"	Рез. запах и вкус сивухи
19	0,25	15	39,44	39,68	0,037	"	
20	1	40	39,6	40	0,107	"	
21	0,5	15	39,6	39,32	0,187	"	
22	0,5	15	38,25	39,21	0,148	"	Слаб. сивушн. запах
23	0,5	15	38,89	38,75	0,126	"	
24	0,5	15	91,43	91,51	0,188	"	Резкий запах сивухи
25	0,5	20	39,94	40,53	0,148	"	То же
26	0,5	15	39,94	39,74	0,264	"	То же
27	0,25	7	39,94	39,68	0,188	"	
28	0,5	20	39,94	39,32	0,148	"	
29	0,5	20	39,65	39,34	0,036	"	
30	0,5	20	39,47	39,18	0,054	"	
31	0,5	20	39,47	39,54	0,111	Бутырки	
32	0,5	15	39,47	38,89	0,211	"	Запах сивухи
33	0,5	17	39,55	39,68	0,252	"	То же
34	0,5	15	39,55	39,74	0,240	Хитров рынок	Рез. запах и вкус сивухи
35	0,5	15	38,18	39,25	0,258	"	То же
36	0,5	15	39	39,18	0,258	"	То же
37	1	20	39,81	39,74	0,297	Верейск. уезда	То же
38	1	20	38,85	39	0,273	Поречье	То же
39	0,5	15	38,45	38,6	0,297	Рузск. уезда	То же
40	0,5	20	39,76	39,74	0,130	Петербург	
41	0,5	20	38,68	38,33	0,188	"	
42	0,5	20	39,66	39,68	0,148	"	
43	0,5	20	38,04	39,18	0,259	"	
44	0,5	20	39,47	39,43	0,148	"	
45	0,5	65	43,38	39,47	0,037	"	
46	0,5	65	39,40	39,92	0,221	дер. Мытищи	

Таблица 47. Некоторые характеристики водок частных фирм, продававшихся в С.-Петербурге [54]. Исслед. — В. Воскресенский.

№№ по порядку	% алкоголя	Содержание сивушного масла в % по апп. Герцфельда	Содержание сивушного масла в % по апп. Штутцера и Рейтмера	Объем, в бутылках; цена, в руб и коп	Заводы
2	39	0,043	0	0,5 б. 20 к	Штритгера в Спб от Денкера и компании
3	39	0,043	0	0,5 б. 17 к	Штритгера в Спб от Денкера и компании
4	40	0	0	0,5 б. 20 к	Поповой в Москве
5	40	0,128	0,128	0,5 б. 17 к	Петрова в Спб
6	38	0,123	0,123	0,5 б. 17 к	Иона в Спб
7	40	0	0	0,5 б. 30 к	Кошелева в Москве
8	40	0	0	0,5 б. 35 к	Протопопова в Москве
9	41	0	0	0,5 б. 28 к	Смирнова в Москве
10	38	0,223	0,223	0,5 б. 17 к	Облова в Спб
11	40	0,1381	0,130	0,5 б. 20 к	Натуса в Спб
12	39	0,129	0,129	0,5 б. 20 к	Натуса в Спб
13	40	0,131	0,131	1 б. 40 к	Ланге в Спб
14	40	0,131	0,131	0,5 б. 20 к	Иона в Спб
15	40	0	0	0,5 б. 30 к	Келлера в Спб
16	40	0	0	0,5 б. 20 к	Келлера в Спб
17	40	0,0242	0	0,5 б. 30 к	Штритгера от Шита
18	39	0,127	0,127	0,5 б. 17 к	Бекмана в Спб
19	40	0	0	0,5 б. 30 к	Долгова в Нижнем Новгороде
20	39	0,128	0,128	0,5 б. 17 к	Фокрота в Спб
21	40	0,130	0,130	1 б. 40 к	Ланге в Спб
22	45	0	0	1 б 1р 30 к	с Кавк. из вин. выж.
23	45	0	0	1 б 1р 30 к	" из тутов. ягод

Примечание: Из четырех проб водок московских заводов, продаваемых в С.-Петербурге, — все оказались свободными от сивушного масла. Не оказалось этой примеси вовсе также и в пробе Нижегородского завода.

Подтверждением этому являются результаты исследования качества водок, производимых немецкими и русскими частными фирмами в 1888 — 1892 гг. (см. табл. 46 — 49).

Как видно из представленных результатов, выпускавшиеся частными фирмами водки в преобладающем числе случаев содержали значительную долю сивушного масла. Только часть их имела "очень слабый запах сивушного масла", а многие водки имели "отвратительный, очень сильный, запах неочищенного спирта" [53]. К тому же многие из них имели неприятные цвет

Таблица 48. Некоторые характеристики водок частных фирм, продававшихся в Киеве [53]. Исследователь Р. Рум.

№№ по порядку	Место производства или покупки водки	Цена бутылки в 1/20 ведра		Цвет	Запах	Реакция	Качественные пробы на		Количество сивушного масла в объемных процентах
		С бутылкой. Куплена запечатанной	Без бутылки. Куплена в разлив не запечатанной				Альдегиды	Фурфурол	
1	Завод Саралульск. в Вятской г. Куплена в Воткинском заводе	—	—	бесцветная	сивушного масла	слабокисл.	есть	нет	0,2180
2	То же	—	—	"	"	"	"	"	0,3124
3	"	—	—	"	"	нейтр.	"	"	0,1433
4	"	—	—	слабожелтая	"	"	"	"	0,3782
5	"	—	—	бесцветная	"	слабокисл.	"	"	0,2440
6	"	—	—	"	"	нейтр.	"	"	0,2081
7	"	—	—	"	"	"	"	"	0,1643
8	"	—	—	"	"	слабокисл.	"	"	0,3440
9	Завод Черниговской губ.	45	—	"	слабо сивуш.	"	"	"	0,1174
10	То же (трактирная)	—	27	буров. оттенок	приуп. эфирн.	"	"	есть	0,5927
11	"	40	—	бесцветная	сивуш масла	"	"	нет	0,1636
12	"	40	—	"	"	"	"	"	0,1083
13	"	40	—	соверш. желтая	сил. не очищ. сив.	"	нет	есть	0,4215
14	" (трактирная)	—	25	"	"	кислая	есть	"	0,8452
15	"	35	—	желтый	"	слабокисл.	"	"	0,4047
16	"	45	—	"	"	"	"	"	0,3133
17	" (трактирная)	—	25	"	"	нейтр.	"	"	0,5379
18	"	—	23	сильножелтая	"	слабокисл.	"	"	0,4812

19	"	—	30	слабожелтая	сивуш. масла	"	"	нет	0,2823
20	"	—	27	желтый	"	"	"	"	0,3096
21	"	40	—	бесцветная	"	нейтр.	"	"	0,2201
22	"	45	—	"	"	слабокисл.	"	"	0,3096
23	" (трактирная)	—	23	буровая	сил. не очищ. сив.	нейтр.	"	есть	0,4173
24	"	—	30	желтоватая	сивуш. масла	кислая	"	"	0,3027
25	"	—	23	буровая	сил. не очищ. сив.	слабокисл.	"	"	0,3102
26	"	—	23	совсем желтая	"	кислая	"	нет	0,3180
27	"	40	—	бесцветная	сивуш. масла	слабокисл.	"	"	0,3757
28	" (трактирная)	—	25	"	"	кислая	"	есть	0,4124
29	"	—	23	буровая	очень сильн. сив. масла	"	"	"	0,4763
30	"	—	25	"	сильно не очищ. спирт	"	"	"	0,5026
31	"	—	27	бесцветная	сивуш. масла	слабокисл.	"	нет	0,2982
32	Киевских заводов	50	—	"	сил. сив масла	"	неб. к-во	"	0,3271
33	"	60	—	"	сивуш. масла	"	есть	"	0,1968
34	"	35	—	желтоватая	сил. сив. масла	"	"	"	0,3517
35	"	45	—	"	"	"	"	"	0,2779
36	"	50	—	бесцветная	слаб. сив. масла	нейтр.	"	"	0,3798
37	"	60	—	"	"	"	"	"	0,1985
38	"	50	—	"	"	"	"	"	0,2286
39	" (трактирная)	—	30	желтоватая	сил. сив. масла	"	"	"	0,3461
40	"	—	30	"	"	"	"	"	0,4575
41	"	40	—	бесцветная	"	"	"	"	0,4316
42	"	—	30	желтоватая	"	"	"	"	0,6119

какой-либо смеси.) Крепость сортировки задается крепостью получаемой из нее водки и для преобладающего количества водок составляет 40°. Приготовление сортировки производят следующим образом. В герметически закрытую емкость набирают рассчитанное количество спирта, затем добавляют воду до получения заданных крепости и объема сортировки. Смесь тщательно перемешивают. При расчете крепости и объема сортировки учитывают явление контрактации, заключающееся в сжатии объема водно-спиртового раствора, происходящее при смешивании воды и этилового спирта. Например, если бы не было сжатия, то при смешивании 50 л спирта с 50 л воды получилось бы 100 л раствора. На самом же деле, чтобы получить 100 л раствора, необходимо к 50 л безводного спирта прибавить 53,65 л воды. Величина сжатия сложным образом зависит от соотношения объемов смешиваемых спирта и воды и достигает максимума при содержании в водно-спиртовом растворе 54 и 55 об. % спирта.

На практике часто для получения водки необходимой крепости приходится смешивать с водой спирт различной крепости. В [2] приведена рассчитанная Г.И.Фертманом таблица, облегчающая выполнение этой задачи (см. табл. 51).

В приведенной таблице в столбцах, соответствующих крепости разбавляемого спирта, указаны объемы спирта (1) и воды (2) в миллилитрах, которые необходимо взять, чтобы при их смешивании получить 1 л водно-спиртового раствора необходимой крепости. Например, имеется водно-спиртовой раствор крепостью 70°. Необходимо получить 1 л водно-спиртового раствора крепостью 40°. На пересечении соответствующих вертикальных и горизонтальных рядов находим, что для этого необходимо смешать 571 мл водно-спиртового раствора крепостью 70° и 443 мл воды.

С целью экономии места в таблице крепость получаемого водно-спиртового раствора приведена с шагом 5°. Данные с более мелким интервалом разбивки содержатся в книге: Г.И.Фертман. Разведение и укрепление спиртов. — М.: Пищепромиздат, 1952. — С.140.

Обработка древесным углем. Первоначально обработка сортировки древесным углем производилась в деревянных, преимущественно дубовых, чанах емкостью в несколько сот ведер. Внутри такого чана возле его дна укреплялась деревянная решетка, а на ней фильтр из солдатского шинельного сукна. Сукно на решетке укреплялось таким образом, чтобы не допустить проникновения частиц угля между решеткой и стенками чана в его нижнюю часть. В дне чана монтировался кран для слива обработанной углем сортировки. После загрузки в чан порции древесного угля, из расчета 430 — 450 г угля на 1 дал сортировки, в чан вливалось соответствующее количество сортировки и производилось ее периодическое перемешивание в течение суток. Во избежание потерь спирта из-за испарения, в перерывах между перемешиванием чан накрывался крышкой. По истечении указанного времени сортировка сливалась через кран и

Таблица 51. Получение водно-спиртовых смесей более низких крепостей (при 20°C) [2]

Кре- пость полу- чае- мой сме- си, об. %	Крепость разбавляемой смеси, об. %																	
	100		95		90		85		80		75		70		65		60	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
95	950	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	900	119	947	61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85	850	174	895	119	944	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	800	228	842	176	889	122	941	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	750	282	789	233	833	182	882	128	938	67	—	—	—	—	—	—	—	—
70	700	334	737	288	788	241	824	190	875	134	933	71	—	—	—	—	—	—
65	650	385	684	344	722	299	765	252	813	200	867	141	929	76	—	—	—	—
60	600	436	632	397	667	357	706	313	750	265	800	211	857	150	923	81	—	—
55	550	487	579	451	611	414	647	374	688	330	733	280	786	225	846	160	917	87
50	500	537	526	504	556	471	588	434	625	394	667	349	714	298	769	240	833	173
45	450	585	474	556	500	526	529	493	563	457	600	417	643	371	692	319	750	258
40	400	633	421	608	444	580	471	552	500	520	533	483	571	443	615	396	667	343
35	350	681	368	658	389	635	412	609	438	581	467	550	500	514	538	473	583	426
30	300	727	316	708	333	687	353	665	375	641	400	614	429	584	462	548	500	509
25	250	772	263	756	278	739	294	721	313	701	333	678	357	653	385	624	417	591
20	200	817	211	805	222	791	235	776	250	760	267	742	286	722	308	698	338	672
15	150	862	158	852	167	842	176	832	188	819	200	806	214	790	231	773	250	753
10	100	908	105	901	111	894	118	887	125	879	133	870	144	860	154	848	167	835
5	50	953	53	950	56	947	59	943	63	939	67	929	77	929	77	923	83	917

Таблица 53. Результаты произведенной Центральной Химической Лабораторией Министерства Финансов в г. Одессе исследований столового казенного вина и вин частных фирм* [46]

№ по порядку	№ по-рядку	Вкус и запах	Кре-пость в градуссах	Сухой остаток в мг в 1 л вина	Щелочность (миллигр. пю-таша в 1 л вина)
1	Столовое вино Одесского № 1 казенного очистного склада	хорошие	40,0	200	160,0
2	Столовое вино С.-Петербурга. № 1 казенного очистного склада	хорошие	40,1	282	223,0
3	Столовое вино Петра Смирнова в Москве:				
4	№ 20	удовлетв.	40,1	545	282,0
5	№ 21	удовлетв.	40,1	163	51,4
6	№ 31	удовлетв.	40,1	242	8,0
7	№ 32	удовлетв.	40,1	832	499,0
8	№ 40	удовлетв.	40,0	488	193,0
9	Столовое вино Ивана Смирнова в Москве:				
10	№ 1	удовлетв.	40,1	505	не определ.
11	№ 20	хорошие	40,0	537	не определ.
12	№ 21	хорошие	40,0	541	не определ.
13	№ 32	хорошие	40,5	515	не определ.
14	№ 36	хорошие	40,1	541	не определ.
15	№ 40	хорошие	40,3	512	0
16	"Варварка"	хорошие	40,2	550	не определ.
17	"Очищенное"	хорошие	40,1	439	0
18	Столовое вино вдовы М.А. Половой в Москве:	с неприятным си- вущным оттенком			
19	№ 16	хорошие	39,7	213	не определ.
20	№ 26	хорошие	40,0	201	0
21	Столовое вино "Императорское" А. Долгова и К ⁰ в Нижнем Новгороде	удовлетв.	40,0	101	не определ.
22	Столовое вино "самой высшей очистки" И.В. Александрова в Казани № 000	хорошие	40,0	50	не определ.

Продолжение табл. 53

№ по-рядку	Альдегиды в % по объ-ему, на 40-ную кре-пость	Сивушное масло в % по объ-ему, на 40-ную кре-пость	Эфиры (на этил-уксусный), мил-литр. в 1 литре вина, на 40-ную крепость	Угольная кисло-та свободная и полусвязанная, миллигр. в 1 литре вина	Азотная кисло-та качественно	Аммиак в 1 литре вина	Аммиак из амидного азота, мил-литр. в 1 литре вина	Легучия ор-ганическая кис-лоты (на уксу-ную), миллигр. в 1 литре вина	Кислород (куб. см в од-ном литре вина)
1	0,001	0	8,0	65,0	следы	0,50	0,60	не определ.	7,00
2	0,001	0	8,0	70,0	есть	0,42	0,60	не определ.	7,27
3	0,002	0	4,4	94,0	следы	1,00	0,78	58,16	6,37
4	0,001	0	4,4	43,0	следы	1,00	0,78	11,83	6,08
5	0,001	0	8,8	34,0	следы	2,40	0,64	28,51	6,49
6	0,002	0	8,8	154,0	следы	1,00	0,50	60,96	6,41
7	0,002	0	8,8	70,0	следы	0,53	0,60	41,40	7,95
8	0,002	0	8,8	54,59	очень много	1,42	0,70	не определ.	не определ.
9	0,0025	0	22,0	57,0	много	2,90	1,30	не определ.	не определ.
10	0,0025	0,0075	17,6	54,0	очень много	2,58	0,50	не определ.	не определ.
11	0,0025	0	6,6	61,0	очень много	2,30	0,67	16,68	не определ.
12	0,0025	0	30,8	45,0	есть	3,20	0,80	не определ.	не определ.
13	0,002	0	4,4	47,0	очень много	2,10	0,78	не определ.	не определ.
14	0,002	0	8,8	54,56	очень много	1,83	0,58	14,88	не определ.
15	0,0075	0,1220	96,8	28,0	очень много	1,83	0,58	не определ.	не определ.
16	0,001	0	16,0	55,0	есть	0,60	0,30	не определ.	не определ.
17	0,0015	0	13,0	24,0	следы	4,10	0,30	не определ.	не определ.
18	0,001	0	6,2	0	много	0,60	0,25	4,0	не определ.
19	следы	0	17,9	21,0	следы	0,34	0,44	11,02	не определ.

* Результаты экспонировались в 1904 г. на Венской Международной выставке технического применения спирта и производств, основанных на брожении. Исследования производили лаборанты: Ковалевский В.А., Комаровский А.С., Крижановский В.Ю., Милеант М.С., Околович А.А. и Поповский С.Н.

Продолжение табл. 54						
№№ по порядку	Удельный вес при 15° С до перегонки	Удельный вес при 15° С после перегонки	Соответствующее в объемных % содержание алкоголя до перегонки	Изменение при кипячении с едким калием	Количество воды в к. с., прибавленное к 100 к. с. исследуемой водки, для получения 30% по объему водки.	Найденное количество сивушного масла в объемных процентах, (соответствующее данной крепости).
1	0,95260	0,95250	39,84	буроватый хлопчатый осадок	32,9	0,0989
2	0,95264	0,95253	39,71	мелкозерн. осад.	32,85	0
3	0,95140	0,95135	40,53	бур. хлопч. осад.	35,4	0
4	0,95211	0,95211	40,06	едва заметн. муть	33,7	0,041
5	0,95332	0,95329	39,23	беловат. хлопч. осад.	31,28	0,0522
6	0,95219	0,95211	40,01	бур. хлопч. осад.	33,7	0
7	0,95230	0,95225	39,94	едва заметн. муть	33,4	0
8	0,95329	0,95328	39,26	бур. хлопч. осад.	31,1	0,03
9	0,95135	0,95130	40,57	"	35,6	0
10	0,95294	0,95283	39,51	"	32,17	0,0795
11	0,95218	0,95196	40,02	"	34,13	0
12	0,95229	0,95229	39,95	бур. х. ос. в неб. кол.	33,35	0,0177
13	0,95240	0,95218	39,87	бел. х. ос. в неб. кол.	33,61	0,0088
14	0,95240	0,95218	39,87	бур. х. ос. в неб. кол.	33,61	0,0265
15	0,95195	0,95132	40,16	"	35,56	0,0359
16	0,95240	0,95229	39,87	"	33,35	0
17	0,95229	0,95222	39,95	"	33,52	0,0265
18	0,95229	0,95126	39,95	"	34,13	0
19	0,95196	0,95196	40,16	"	34,13	0,0267
20	0,95030	0,95196	41,16	"	34,15	0,0267
21	0,95175	0,95088	40,31	"	36,45	0
22	0,95253	0,95253	39,79	"	32,85	0
23	0,95229	0,95218	39,95	осадка нет, водка никаких измен. не пред.	33,61	0,0088
24	0,95229	0,95229	39,95	"	33,61	0
25	0,95175	0,95131	40,31	"	35,56	0
26	0,95196	0,95196	40,21	"	34,13	0,0355
27	0,95240	0,95229	39,87	"	33,35	0,0972
28	0,95153	0,95142	40,45	"	35,3	0
29	0,95172	0,95153	40,31	"	35,00	0,0357
30	0,95229	0,95218	39,95	"	33,61	0
31	0,95240	0,95218	39,87	"	33,61	0,0443
32	0,95250	0,95240	39,82	"	33,15	0
33	0,92000	0,91984	56,93	бел. х. ос. в неб. кол.	91,62	0,1525
34	0,92005	0,91984	56,90	"	91,62	0,0381
35	0,62005	0,92000	56,90	слабая буров. муть	91,64	0

Продолжение табл. 54								
№№ по порядку	Количество сивушного масла при 40% крепости	Количество сивушного масла при 100% крепости	Количественные пробы на:		Вес сухого остатка в миллиграммах на 1 литр	Вес органических веществ в миллиграммах на 1 литр	Вес неорганических веществ в миллиграммах на 1 литр	
			альдегид	фурфурол				
1	0,0993	0,2484	есть	нет	250	30	220	
2	0	0	самые слабые следы	"	105	25	80	
3	0	0	нет	"	130	10	120	
4	0,0440	0,1100	слабые следы	"	130	20	110	
5	0,0531	0,1329	есть немного	"	70	20	50	
6	0	0	нет	"	90	10	80	
7	0	0	слабые следы	"	120	25	95	
8	0,0305	0,0706	"	"	180	30	150	
9	0	0	есть	"	160	30	130	
10	0,0803	0,2008	слабые следы	"	145	45	100	
11	0	0	самые слабые следы	"	140	50	90	
12	0,0177	0,0443	"	"	90	40	50	
13	0,0087	0,0219	"	"	85	20	65	
14	0,0264	0,0662	нет	"	110	40	70	
15	0,0353	0,0884	есть	"	190	50	140	
16	0	0	слабые следы	"	90	20	70	
17	0,0265	0,0662	есть	"	165	30	135	
18	0	0	слабые следы	"	103	23	80	
19	0,0265	0,0664	слабые следы	"	135	40	95	
20	0,0265	0,0664	есть	"				
21	0	0	слабые следы	"				
22	0	0	"	"	365	20	345	
23	0,0087	0,0219	нет	"				
24	0	0	"	"	410	70	340	
25	0	0	"	"	75	30	45	
26	0,0353	0,0883	"	"				
27	0,0973	0,2433	самые слабые следы	"				
28	0	0	"	"				
29	0,0353	0,0882	есть	"				
30	0	0	слабые следы	"				
31	0,0442	0,1106	"	"				
32	0	0	есть	"				
33	0,1069	0,2674	"	"				
34	0,0267	0,0668	слабые следы	"				
35	0	0	"	"				

8.2. Водка, выпускавшаяся в СССР

Таблица 55. Содержание сивушного масла на 100%-ный спирт в 40° вине и 57° спирте, об % [46]

Акцизные управления	Число образцов	Минимум	Максимум	Среднее	Время проведения анализа, годы
Екатеринославское	20	0,009	0,057	0,030	1897 — 1898
Киевское	11	0,009	0,099	0,039	1897 — 1898
Подольское	7	0,025	0,055	0,042	1898
Полтавское	9	0,027	0,058	0,045	1897 — 1898
Таврическое	11	0,010	0,066	0,034	1897 — 1898
Херсонское	23	0,017	0,095	0,043	1897 — 1898

зовали отмытый песок, предпочтительно кварцевый, с различными размерами частиц.

Основные характеристики водок, производившихся некоторыми государственными предприятиями и ведущими частными фирмами России, представлены в табл. 53.

Как следует из табл. 53, водка, производимая государственными предприятиями, в том числе и Украины, по качеству превосходила водку, производимую рядом ведущих частных фирм. Содержание многих летучих примесей в ней также было более низким или находилось на уровне лучших водок частных фирм. Как следует из этой таблицы и изложено в работе [46], "...все образцы столового вина содержали ничтожные количества альдегидов, не превышающие 0,0025% (на 40°) и были совершенно свободны от примеси сивушного масла, исключая вино N 21 И.Смирнова, где оно содержится в заметном количестве (0,0075% на 40° или 0,0188% на 100°); содержание эфиров в винах ничтожно: от 4,4 до 30,8 миллиграммов в 1 л вина. Все это дает право заключить, что вина эти приготавливались из ректифицированного спирта.

Совсем иной характер имеет "очищенное" вино И.Смирнова. Содержащиеся в нем количества сивушных масел, альдегидов (соответственно равные 0,122% и 0,075%, считая на 40° или 0,305% и 0,0188% на 100°) и эфиров указывают на то, что для изготовления этого вина применялся сырой спирт, да еще и с примесью ректификационных отбросов, богатых сивушными маслами. Эти данные говорят сами за себя и служат хорошей иллюстрацией того, что пил в лучшем случае наш народ до введения казенной продажи питей".

Некоторые характеристики водок и 57°-ного спирта, производившихся государственными предприятиями Киева, представлены в табл. 54, Украины — в табл. 55. Сопоставление данных табл. 46 — 50 и 53 — 55 показывает, что качество водок, выпускавшихся казенными предприятиями Украины, было существенно выше, чем частными фирмами.

Особенно высоким качеством отличались в то время казенные водки, производившиеся в Киеве.

Согласно ГОСТу 12712-80 в зависимости от вкусовых и ароматических свойств водки делятся на водки и водки особые. Согласно ГОСТу 20 001-74 водка — это спиртной напиток, полученный путем обработки сортировки активным углем с последующей фильтрацией; водка особая — это высокосортная водка крепостью 40 — 45% с подчеркнuto специфическим ароматом и мягким вкусом.

Еще в 30-х годах отечественная водочная промышленность выпускала водку только четырех наименований: "40°"-ная, "50°"-ная, "56°"-ная и "Особая московская". Первая из названных считалась водкой обычного качества, остальные — повышенного. При изготовлении "40°"-ной водки использовался ректифицированный спирт, вырабатываемый из картофеля, зерна или мелассы. Водки "Особая московская", "50°"-ная и "56°"-ная готовились из спирта двойной ректификации повышенного качества. Применение спирта из мелассы для приготовления этих водок не допускалось. Спирт разводился исправленной речной водой, при этом в 1 л водки содержание минеральных веществ не могло превышать 500 мг, из которых щелочных — не более 300 мг.

В послевоенное время, наряду с ранее названными начали производить водку "Столичная" и спирт питьевой "95°"-ный. Как и ранее, водки "40°"-ная, "50°"-ная и "56°"-ная представляли собой смесь только спирта с исправленной водой, обработанную углем и профильтрованную. При изготовлении водки "Столичная" в 1 дал сортировки растворяли 20 г сахара, а водки "Московская особая 40°"-ная использовали пищевую соду и уксусную кислоту.

Питьевой спирт представлял собой смесь этилового ректифицированного спирта, выработанного из зерна и картофеля, с умягченной водой. После смешивания спирта с водой раствор подвергался фильтрации и выдержке, обработку активным углем не производили.

Нормативные требования того времени к физико-химическим показателям водок и питьевого спирта приведены в табл. 56.

Со временем номенклатура водок существенно расширилась, а на ранее выпускаемые были введены новые нормативные требования. Выпускались водки следующих наименований: "Водка" (ОСТ 18-7-76): "40°"-ная (ГОСТ 12714-67); "50°"-ная и "56°"-ная (ГОСТ 12712-67); "Русская", "Экстра", "Старорусская водка", "Пшеничная", "Сибирская", "Столичная", "Московская особая", "Посольская", "Золотое кольцо", "Золотые ворота" — все по ГОСТ 12712-80 и в ограниченном количестве водки особые: "Украинская горилка", "Новая", "Дзидрайс", "Кристалл-Дзидрайс", "Виру-Валге", "Лиетувишке скайдрион" ("Литовская прозрачная"), "Праздничная".

Спирт. Согласно ГОСТ 12712-80 для приговления водок и водок особых должен применяться только спирт этиловый

Таблица 56. Требования к физико-химическим показателям водок и питьевого спирта [50]

Наименование показателя	Наименование водки и питьевого спирта				
	"40% - ная"	"50% - ная"	"56% - ная"	"Московская особая 40% - ная"	Питьевой спирт "95% - ный"
Крепость (в об.%)	40±0,2	50±0,2	56±0,2	40±0,2	95±0,2
Щелочность 100 мл водки, выраженная в мл 0,1 N раствора HCl, не более	5,6	4,7	4,2	3,0—6,0	—
Содержание альдегидов в пересчете на безводный спирт, в об.%, не более	0,003	0,001	0,001	0,001	0,002
Содержание эфиров в 1 л безводного спирта, в мг, не более	50	30	30	30	50
Содержание сивушного масла в пересчете на безводный спирт, об.%, не более	0,003	0,0005	0,0005	0,0005	0,003
Содержание метилового спирта	не допускается				

ректификованный высшей очистки, "Экстра" или "Люкс", вырабатываемый из пищевого сырья согласно ГОСТ 5962-67 (см. табл. 41). Сорт спирта, идущего на приготовление той или иной водки, приведен в табл. 57. Водки, идущие на экспорт, готовятся только из спирта "Экстра" или "Люкс", вырабатываемого из зерна в здоровом состоянии.

Вода. Качество воды, составляющей, например, в 40°-ной водке свыше 60 мас.%, играет чрезвычайно важную роль. В СССР для приготовления водок использовалась только природная, преимущественно речная вода.

Природная вода, взятая из того или иного источника, всегда содержит в растворенном и взвешенном состоянии примеси различных веществ. Эти примеси переходят в воду при ее перемещении по поверхности и через слои почвы, а также в процессе образования и перемещения облаков.

Растворенные в воде вещества представлены: солями минерального происхождения — кальция, магния, железа, калия, натрия, марганца, меди; веществами и солями органического происхождения — в основном это продукты распада остатков животного и растительного мира; производственной деятельности человека — минеральные и органические удобрения, компоненты очистных вод и выбросов промышленных предприятий.

Взвешенные вещества представлены мельчайшими частичками минерального и органического происхождения, коллоидами и микроорганизмами.

Количество этих примесей в воде зависит от состава почв, по которым она перемещается, производственной деятельности человека и может существенно меняться в течение года. Особенно это характерно для речной, озерной и колодезной воды в период таяния снега и паводков. Все примеси сказываются на органолептических свойствах и физико-химических показателях воды и в зависимости от их содержания она может быть жесткой или мягкой, соленой или пресной, мутной или прозрачной, окрашенной или бесцветной, иметь тот или иной запах.

Жесткость воды обуславливают присутствующие в ней соли кальция и магния. С увеличением их содержания жесткость воды увеличивается. Жесткость воды выражают в миллиграмм-эквивалентах ионов кальция или магния на 1 л (1 дм³) воды (мг-экв/л); (мг-экв/дм³). Жесткость в 1 мг-экв/л соответствует содержанию 20,04 мг ионов Ca²⁺ или 12,16 мг ионов Mg²⁺ в 1 л воды. Иногда пользуются старым выражением жесткости — в немецких градусах: 1 немецкий градус жесткости соответствует содержанию 10 мг CaO в 1 л воды, то есть 1 мг-экв равен 2,004°.

Жесткость воды характеризуют: а) общей жесткостью; б) временной или устранимой жесткостью; в) постоянной жесткостью. При этом общая жесткость представляет собой сумму временной и постоянной жесткости.

Временную или устранимую жесткость обуславливают углекислые соли кальция и магния. При кипячении воды эти соли выпадают в осадок.

Постоянную жесткость обуславливают сернокислые и хлористые соли кальция и магния, которые не выпадают в осадок при кипячении воды.

В преобладающем числе случаев заводы по производству водки используют питьевую воду из коммунальных водопроводов и расположены в крупных промышленных центрах, где вода особенно загрязнена продуктами жизнедеятельности человека. Питьевая вода (ГОСТ 2814-73) удовлетворяет ряду санитарно-эпидемиологических требований, обеспечивающих ее удовлетворительные органолептические свойства. Она безвредна по химическому и радиационному составу и безопасна в эпидемиологическом отношении. Однако требования к воде, идущей на приготовление водки, существенно выше. В частности, естественная питьевая неумягченная вода должна иметь жесткость не выше 1 мг-экв/дм³, умягченная и обессоленная — до 0,36 мг-экв/дм³ (согласно ГОСТ 12712-80). Для водок, идущих на экспорт, эти требования еще более жесткие: естественная питьевая неумягченная вода должна иметь жесткость не выше 1 мг-экв/дм³ исправленная, в том числе умягченная, — до 0,1 мг-экв/дм³ (согласно ГОСТ 27907-88). Общее содержание минеральных солей в 1 л воды не должно превышать 0,5 г. Поэтому для обеспечения необходимых солевого состава, прозрачности, хрустальной блескости и отсутствия запаха питьевую воду до ее смешивания со спиртом подвергают обработке: умягчают, обесцвечивают, дезодорируют, фильтруют. Такая обработка производится на основе

лабораторных анализов воды и в каждом конкретном случае включает различные технологические операции и количества используемых химикатов.

Иногда воду практически полностью деминерализуют (обессоливают), в результате чего ее свойства становятся близкими к свойствам дистиллированной воды. Заметим, что в СССР дистиллированная вода для приготовления водки не использовалась: водка, приготовленная с ее использованием, имеет "пустой" вкус.

Обработка сортировки углем. С 30-х годов в СССР сортировка обрабатывалась только активным углем. При этом длительность его соприкосновения с сортировкой и дозировкой, в сравнении с древесным углем, существенно сократились, так как на основе аналитических исследований и дегустации было установлено, что длительность соприкосновения сортировки с активным углем не должна превышать 30 мин. сверх этого времени вкусовые качества водки не улучшаются и, более того, могут ухудшаться, так как в ней увеличивается содержание альдегидов. Считалось, что при обработке сортировки в течение указанного времени достаточно 16 г активного угля на 1 дал сортировки. Эти цифры и были нормативно закреплены для водки "40%" -ной. В случае же приготовления ее из спирта из мелассы расходовалось 24 г активного угля на 1 дал. Для водок повышенного качества ("50%" -ной, "56%" -ной и "Особой московской") расходовалось 30 г активного угля на 1 дал сортировки также при 30-минутном соприкосновении угля с сортировкой.

В течение указанного времени необходимо обеспечить непрерывное и энергичное перемешивание угля с сортировкой, после чего необходимо сортировку сразу же отделить от угля.

Преимущественно использовался березовый активный уголь с размерами частиц от 0,5 до 3,5 мм. Вес 1 л угля должен быть не менее 170 г.

На довоенных заводах использовались три способа обработки сортировки активным углем: 1) московский; 2) киевский; 3) тульский.

Московский способ. В металлическую емкость вливается сортировка, после чего в нее засыпается отвшенное количество угля, исходя из нормативной документации и объема сортировки. Сразу же после этого производится непрерывное и энергичное перемешивание сортировки с углем, что осуществляется веслами, механической мешалкой, либо сжатым воздухом от компрессора. Через 30 мин перемешивание прекращают, углю дают осесть на дно емкости, что происходит в течение 4 ч, сортировку сливают, а уголь направляют на регенерацию. Поскольку в данной технологии длительность соприкосновения сортировки с углем фактически превышает 30 мин, это считалось ее существенным недостатком.

Киевский способ. В этом способе сортировка находится в соприкосновении с углем точно 30 мин. Достигается это за счет того, что уголь в расчетном количестве не засыпается непосредственно в бак, а вводится в него в барабанах из

металлической сетки. При этом сортировка пускается в барабан с углем, омывает заключающийся в нем уголь и через отверстия сетки вытекает в бак. Одновременно в баке производится перемешивание сортировки сжатым воздухом. По истечении 30 мин барабан с углем вынимается из бака, уголь направляется на регенерацию, а сортировка на фильтрацию.

Тульский способ. В этом способе использовались фильтры, имевшиеся на дореволюционных водочных заводах, но сортировка перемещалась снизу вверх, благодаря чему обеспечивалось ее энергичное перемешивание с углем.

В современных технологиях обработка сортировки, при определенных отличиях, производится как по тульскому, так и по применявшимся на дореволюционных заводах способам. Используется уголь активный древесный дробленый марок БАУ-А или ДАК по ГОСТ 6217-74; при приготовлении водки, идущей на экспорт, марки БАУ-А. (Согласно названному ГОСТу уголь марки БАУ-А предназначен для применения в ликеро-водочном производстве и для адсорбции из растворов и водных сред; марки ДАК — для очистки парового конденсата от масла и других примесей.) Поскольку осуществление этих технологий в бытовых условиях затруднительно и нецелесообразно, описывать их не будем. Отметим только, что подробно современные технологии обработки сортировки активным углем описаны в [9, 19, 31, 44].

Фильтрация сортировки. Сортировку фильтруют дважды: до и после обработки активным углем. В качестве основного фильтрующего материала используется кварцевый песок, который на заводах по производству водки, исходя из размеров песчинок, разделяется на несколько фракций. После фракционирования песок тщательно промывается водой, затем 3%-ной соляной кислотой и снова водой. Обработанный таким образом песок загружается в цилиндрические барабаны, называемые песочными фильтрами. В простейших песочных барабанах старых конструкций (рис. 46) использовали фракции песка с размерами частичек от 1 до 3 мм и от 3,5 до 5 мм и крупнозернистый гравий.

Фильтр представлял собой медный, внутри луженный, цилиндр диаметром 0,7 м и общей высотой 1 м. Общая высота фильтрующих слоев составляла около 0,7 м. Число фильтрующих слоев — не более 5. Цилиндр разделен по высоте на три камеры при помощи съемных дырчатых диафрагм, изготовленных также из луженой меди: а) верхнюю — приточную; б) среднюю — загрузочную; в) нижнюю — сборную. Фильтрующий материал помещается в загрузочную камеру слоями. При этом нижний и верхний слои — из гравия, промежуточные — из песка. Дырчатые диафрагмы перекрывались матерчатыми прокладками из шинельного сукна, фетра или фланели. Иногда слои песка и гравия также отделялись друг от друга прокладками из указанных материалов. Для задерживания наиболее крупных частичек использовали прокладку из нескольких слоев ваты, завернутую в марлю и помещаемую в верхнюю часть фильтра. Часто с целью задержки наиболее крупных частиц угля проводят предварительную

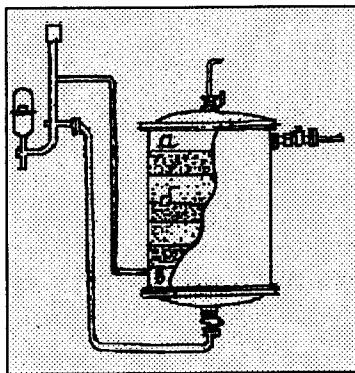


Рис. 46. Песочный фильтр [14].

фильтрацию сортировки, пропуская ее под напором через стакан с укрепленным у его дна слоем фланели или сукна.

Направление движения сортировки во время фильтрования сверху вниз. Первые порции сортировки, проходящие через свежезагруженный песок и гравий, мутноваты, поэтому они направляются обратно в сортировочный чан. Когда из фильтра начинает выходить кристально-прозрачный фильтрат сортировки, переключают фильтр из сортировочного чана на доводочный. В доводочном чане производят доводку сортировки до необходимой

крепости путем добавления спирта или тщательно профильтрованной воды, после чего водка идет на разлив.

В современных фильтрах используют песок трех фракций с размерами частичек: от 1 до 1,5 мм; от 1,5 до 2,0; от 2,0 до 3,0 мм. Ткань не используют, помещая слои песка с различными размерами частиц друг на друга. При этом нижний слой песка, имеющий самые крупные размеры песчинок, насыпают на мелкоячеистую металлическую сетку, укрепленную на прочном решетчатом каркасе. Наряду с песочными, используют монолитные керамические фильтры с размерами пор несколько десятков мкм.

Рецептуры водок. В строгом понимании, водка должна состоять только из воды и хлебного ректифицированного этилового спирта с долей последнего 40 об.%. Еще до Второй мировой войны никакие другие ингредиенты, за исключением питьевой соды, при ее производстве не допускались. Согласно нормативной документации того времени содержание щелочных веществ в пересчете на питьевую соду в 1 л водки обыкновенного качества не могло превышать 300 мг, в силу чего в сортировку с недостающей щелочностью разрешалось добавлять пищевую соду, вводя этим щелочность до полной нормы (300 мг/л). Для водок улучшенного качества допускалось доведение щелочности до 600 мг/л. В связи с тем, что в щелочной среде поглощительные свойства активного угля ослабляются, рекомендовалось прибавлять соду после обработки сортировки углем [38].

Наряду с этим в научно-технической литературе того времени приводится еще несколько рецептов водки. В частности, в Технической энциклопедии, т. 3, с. 860 — 862, (М.: Сов.энцикл., 1928) при приготовлении водок рекомендуется вносить на каждый литр сортировки 0,3 г пищевой соды и 1,6 г свекловичного сахара, что приводит к смягчению резкости ее вкуса. Согласно [4] водка высоких вкусовых качеств получается, если к каждому литру сортировки прибавить 25 мг перманганата калия, предварительно растворенного в небольшом количестве воды, и 40 мг 80%-ной

уксусной кислоты. Через полчаса добавляют 200 мг пищевой соды и все оставляют на 1 — 2 дня, после чего отфильтровывают всю смесь от двуокиси марганца. Окислительное воздействие перманганата калия несет с собой, подобно озону, определенный эффект старения. После фильтрации уже в готовом продукте марганец отсутствует.

В послевоенное время номенклатура веществ, используемых при изготовлении водки, существенно расширилась. Так, согласно ГОСТ 12712-80 при приготовлении того или иного вида водок и водок особых, кроме ранее названных спирта, воды и активного угля, используются: сахар-песок рафинированный и сахар-рафинад по ГОСТ 22-78, натрий двууглекислый (пищевая сода) по ГОСТ 2156-76; кислота уксусная пищевая по ГОСТ 6968-76; кислота лимонная пищевая по ГОСТ 908-79; кислота молочная пищевая по ГОСТ 490-79; кислота соляная по ГОСТ 3118-77; калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75; соль поваренная пищевая по ГОСТ 13830-68; глицерин дистиллированный по ГОСТ 68224-76; мед натуральный по ГОСТ 19792-87; молоко коровье сухое обезжиренное по ГОСТ 10970-87; крахмал картофельный по ГОСТ 7699-78; ароматные спирты, получаемые из ароматического растительного сырья и спирта ректифицированного высшей очистки, эфирные масла и некоторые другие продукты. Понятно, что некоторые из названных веществ, такие, как, например, крахмал, молоко и калий марганцевокислый, используют только для очистки сортировки и в поступающей в торговлю водке они отсутствуют. Наряду с этим, некоторые водки, например, "Пшеничная" и "Сибирская", изготавливаются только из спирта и воды и не содержат добавок, за исключением тех, что поступают из угля и образуются в процессе обработки им сортировки. Приведем технологию внесения добавок и рецептуры некоторых водок.

Так, согласно рецепту А.С.Егорова с сотрудниками, приведенному в [31], высокие органолептические показатели имеет водка, содержащая в 1 дал 36 мг NaCl (поваренная соль), 546 мг NaHCO₃ (пищевая сода) и 50 мг Ca(HCO₃)₂. Согласно этому рецепту поваренную соль и пищевую соду в указанных количествах вносят непосредственно в воду, после чего раствор пропускают через фильтр с мраморной крошкой. В процессе фильтрования часть соды химически взаимодействует с мрамором, в результате чего образуется Ca(HCO₃)₂. (Мрамор — горная порода, его основной компонент — кальцит (CaCO₃)). Используют мраморную крошку с размерами частиц 10 — 20 мм. Указанное количество Ca(HCO₃)₂ образуется при длительности контакта раствора соды и поваренной соли в воде с мраморной крошкой в течение 10 — 20 мин. Обработанную таким образом воду используют для разведения спирта.

Рецептуры водок "50%-ная", "Столичная", "Экстра", "Водка", "Московская особая", "Украинская горилка" и "Праздничная" приведены на основе [3]; "Сибирская" и "Пшеничная" — соответственно ОСТ 18-292-76 и ОСТ 18-296-76; "40%-ная —

ГОСТ 12714-67, "56%"-ная — ГОСТ 12712-67. К сожалению, рецептуру других водок мы привести не можем, так как на ней стоит запретительный гриф, а авторы являются законопослушными гражданами.

Водка "Столичная". Для приготовления этой водки используют рафинированный сахар-песок. На 1 дал сортировки расходуют 20 г сахара, который вносят в сортировку в виде сиропа.

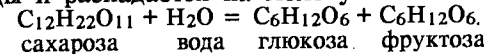
В промышленных условиях сахарный сироп готовят с долей сахара 65,8 и 73,2 мас.%, что соответствует приблизительно 0,52 и 0,37 л воды на килограмм сахара. Технология осуществляется следующим образом. В емкости необходимого объема подогревают воду до 50 — 60°C, после чего, не прекращая нагрева, всыпают в нее при постоянном перемешивании расчетное количество сахара и, полностью растворив его, сироп доводят до кипения. В процессе кипения несколько раз уменьшают или прекращают нагрев и в это время с поверхности сиропа снимают пену. Прекращение образования пены является признаком того, что сироп готов. После этого нагрев прекращают и сироп быстро охлаждают. Тепловую обработку сахарного сиропа стараются провести максимально быстро, т.к. от длительного пребывания при температуре кипения сироп желтеет. "Необходимо отметить, что во время кипения сахарного сиропа его следует постоянно размешивать, чтобы он не подгорел и не приобрел желтой окраски. Готовый сироп сливается в чистые крепкие дубовые бочки или в луженную металлическую посуду, в которой он оставляется для охлаждения. Варку сиропа лучше всего производить в котле (медном) с паровой рубашкой, обогреваемой паром; внутренняя поверхность котла должна быть хорошо вылужена. Возможен также подогрев котла паровым змеевиком. Паровой подогрев удобен тем, что он легче регулируется и уменьшается опасность подгорания сиропа. При наличии на заводе огневой топки под котлом для варки сиропа, стенки котла необходимо обезопасить от непосредственного соприкосновения с пламенем путем установки предохранительных щитков или кирпичной кладки с воздушной прослойкой, или же применять для нагрева водяную баню" [47].

Водка "Экстра". Для приготовления этой водки используют рафинированный сахар-песок и перманганат калия. На один дал сортировки расходуют 25 г сахара и до 10 мг перманганата калия. К сортировке сначала прибавляют раствор перманганата калия, перемешивают, после чего прибавляют сахарный сироп.

Водка "Водка". Для приготовления этой водки на 1 дал сортировки расходуют 1 г пищевой соды (NaHCO₃), 0,308 г пищевой лимонной кислоты и 10 г рафинированного сахара-песка. Пищевую соду вводят непосредственно в сортировку в виде водного раствора. Сахар в сортировку вводят в виде инвертного сахара. Из указанного количества лимонной кислоты 0,3 г вносят в сортировку в виде раствора для создания определенной кислотности, а 0,008 г используют для получения инвертного сахара (0,08% от массы сахара).

Инвертный сахар представляет собой смесь равных частей

глюкозы и фруктозы. Получают нагреванием сахарного сиропа в присутствии лимонной или соляной кислот. Сахароза в этих условиях инвертируется, то есть молекула сахарозы присоединяет молекулу воды и распадается на молекулы глюкозы и фруктозы:



В сравнении с сахарозой, инвертный сахар меньше подвержен кристаллизации при смешивании с водно-спиртовыми растворами, более сладок и имеет большую общую массу.

Для приготовления раствора инвертного сахара сначала готовят сахарный сироп из расчета 1 кг сахара на 0,52 л воды по ранее приведенной технологии. Сняв с сиропа последний раз пену, в него добавляют 10%-ный водный раствор лимонной кислоты в количестве 0,08% лимонной кислоты от массы перерабатываемого сахара и, перемешивая, выдерживают при 95 — 100°C 2 ч. За это время инвертируется около 50% сахарозы. При большей длительности нагрева и соответственно степени инверсии сироп темнеет, что неприемлемо в производстве водки. Инверсию проводят в эмалированных емкостях.

Водка "Московская особая". Для приготовления этой водки используют пищевую соду и уксусную кислоту. Пищевую соду в виде концентрированного раствора ее в сортировке вносят непосредственно в основную порцию сортировки для придания ей мягкости, а также используют с уксусной кислотой для получения уксуснокислого натрия (CH₃COONa). В каждом конкретном случае массу соды, которую необходимо внести в сортировку, определяют путем титрования исходной сортировки в лаборатории и выполнения расчетов по формуле

$$M = (0,084 \text{ г/мл}) (A_2 - A_1),$$

где M — масса химически чистого NaHCO₃, которую необходимо внести в каждый 1 дал сортировки для обеспечения необходимой щелочности; A₂ — требуемая щелочность сортировки, выраженная в мл 0,1 н раствора HCl на 100 мл сортировки; A₁ — начальная щелочность сортировки, в мл 0,1 н раствора HCl на 100 мл сортировки.

Пример: Пусть A₁ = 1,0 мл, а A₂ = 3,0 мл (см. в табл. 57 требования к величине щелочности водки "Московская особая"). Тогда M = 0,84 г/мл × (3,0 мл — 1,0 мл) = 1,68 г пищевой соды на 1 дал сортировки. Взвешенное количество соды сначала тщательно смешивают с небольшим количеством сортировки, после чего вливают в основную порцию сортировки и также тщательно перемешивают.

Титрование (определение щелочности) сортировки проводят следующим образом. В коническую колбу из неокрашенного химически стойкого стекла емкостью 250 — 500 мл вливают 100 мл сортировки, добавляют к ней две капли раствора метилового красного, взбалтывают, после чего постепенно при постоянном взбалтывании прибавляют 0,1 н раствор HCl. Титрование оканчивают в момент изменения желтого оттенка окраски сортировки на розовый. Количество миллилитров раствора HCl, идущих на титрование, является мерой щелочности сортировки

Таблица 57. Требования к физико-химическим показателям водки

Наименование показателя	Нормы для водок, идущих для потребления внутри страны, из спирта										Нормы для водок, идущих на экспорт, из спирта		
	Высшей очистки	"Экстра"				"Люкс"	Высшей очистки	"Экстра"	"Люкс"		"Экстра"	"Люкс"	
		"Русская", "Экстра", "Старорусская водка"	"Пшеничная"	"Сибирская"	"Столичная"				"Московская особая"	"Польская"			"Золотое кольцо", "Золотые ворота"
Крепость, %	40	40	45	40	40	40	40	40	40	40	40	38—56	40
Щелочность — объем соляной кислоты с (НСI) = 0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³ , не более	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,5	1,5	1,5
Массовая концентрация альдегидов в пересчете на уксусный в 1 дм ³ безводного спирта, мг, не более	8	3	3	3	3	3	3	3	3	3	8	3	3
Массовая концентрация сивушного масла в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1) в 1 дм ³ безводного спирта, мг, не более	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	2
Массовая концентрация эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в 1 дм ³ безводного спирта, мг, не более	30	25	25	25	25	25	25	25	25	25	30	25	18
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03

Таблица 58. Требования к физико-химическим показателям водки

Наименование показателя	Нормы для водок из спирта						Нормы для водок особых из спирта	
	Высшей очистки	"Экстра", за исключением "Посольской"	"Экстра" для "Посольской"	"Экстра" для "Посольской"	"Люкс"	Высшей очистки	"Экстра"	"Люкс"
1	2	3	4	4	5	6	7	7
Крепость, %	40—45 50, 56	38—45 50, 56	40	40	40	40—45	40	40
Объем соляной кислоты с (НСI) = 0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водк, см ³ , не более	3,5	3,0	3,5	3,0	3,0	3,5	3,0	3,0
Массовая концентрация альдегидов в пересчете на уксусный в 1 дм ³ безводного спирта, мг, не более	8	3	6	3	3	8	3	3
Массовая концентрация сивушного масла в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1) в 1 дм ³ безводного спирта, мг, не более	4	3	4	2	2	4	3	3
Массовая концентрация эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в 1 дм ³ безводного спирта, мг, не более	30	25	25	18	18	30	25	25
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03

(величина A_1). Хотим обратить внимание читателя на то, что приведенный метод титрования и формула пригодны только для сортировки с изначально нейтральными или щелочными свойствами, что и имеет место в промышленном производстве водки (спирт имеет слабокислые а вода — щелочные свойства). Раствор метилового красного готовят раствором 1 г препарата при нагревании в водно-спиртовом растворе, состоящем из 300 мл этилового спирта и 200 мл воды.

Раствор уксуснокислого натрия получают нейтрализацией уксусной кислоты пищевой содой. Согласно нормативным требованиям на 1 дал сортировки расходуют 0,4 мл 80%-ный уксусной кислоты. С целью получения уксуснокислого натрия соответствующее количество 80%-ной уксусной кислоты помещают в луженную оловом или эмалированную емкость, разбавляют 8 — 10 кратным объемом умягченной воды и к этому раствору при постоянном перемешивании деревянной мешалкой добавляют небольшими порциями пищевую соду до получения раствора с нейтральными свойствами. После этого водный раствор CH_3COONa вливают в сортировку и тщательно перемешивают.

Водки “40%“-ная, “50%“-ная, “56%“-ная, “Сибирская“ и “Пшеничная“. Для приготовления названных водок используются только спирт и вода. При этом вода для водок “Сибирская“ и “Пшеничная“ перед смешиванием со спиртом обрабатывается активным углем и фильтруется.

Водка особая “Украинская горилка“. Для приготовления этой водки используют на 1 дал сортировки 40 г меда. Предпочтение отдается липовому меду. Мед в сортировку вводят в виде его раствора в водке или сортировке, составленного из расчета: 1 г меда на 10 мл жидкости. С целью удаления имевшихся в меде механических частиц и коллоидных веществ перед добавлением в сортировку раствор меда тщательно фильтруют через фильтровальный картон по ГОСТ 12290-89.

Водка особая “Праздничная“. Для приготовления этой водки используют (из расчета на 1 дал сортировки): соды пищевой — 2 г, сахара — 2 г, лимонной кислоты — 0,8 г.

Растворы сахара, инвертного сахара, питьевой соды и перманганата калия вносят в сортировку до ее обработки активным углем; меда, глицерина, эфирных масел и ароматных спиртов после ее обработки активным углем, так как последний частично поглощает эти вещества.

Качество водки. Определяется органолептически на основе дегустации и аналитически путем лабораторных испытаний. При этом требования к качеству водок, производимых для потребления внутри страны, задаются ГОСТ 12712-80, на экспорт — ГОСТ 27907-88.

Органолептическими показателями водки являются: а) внешний вид; б) цвет; в) вкус и аромат. Согласно названным ГОСТам, требования к органолептическим показателям водок, произведенных для потребления внутри страны и идущих на экспорт, идентичны: водка должна представлять собой прозрачную

жидкость без посторонних включений и осадка; должна быть бесцветной; иметь вкус и аромат, характерные для данного типа водки, и не иметь постороннего привкуса и аромата. На практике органолептические показатели оценивают по десятибалльной шкале. Высшая оценка — 10 баллов присваивается водке, имеющей безукоризненную прозрачность и хрустальный блеск (2 балла); не имеющей сладкого, жгучего или горького привкуса (4 балла); не имеющей запаха спирта и других посторонних веществ и при характерном для водки данного типа аромате (4 балла).

Аналитические (физико-химические) требования к водкам, производимым для потребления внутри страны (ГОСТ 12712-80) и идущим на экспорт (ГОСТ 27907-88), приведены в табл. 57.

Позднее в ГОСТе 12712-80 в соответствии с изменением №4 от 04.07.86 г в таблице, задающей требования к физико-химическим показателям водок, из графы “Норма для водок из спирта высшей очистки“ исключено слово “Экстра“, а в соответствии с изменением № 5 от 12.11.91 г требования к физико-химическим показателям водки изложены в новой редакции (см. табл. 58).

Водки имеют определенный срок хранения для водок — 12 мес, 12712-80 гарантированный срок хранения для водок — 12 мес, водок, предназначенных для Министерства обороны СССР, — 18 мес, водок особых — 6 мес со дня их розлива.

Водка относится к крепким ликеро-водочным изделиям. (Согласно ГОСТ 20001-74: ликеро-водочные изделия — это спиртные напитки крепостью 12 — 60%, приготовленные смешиванием полуфабрикатов с ректификованным спиртом; крепкие ликеро-водочные изделия — это ликеро-водочные изделия крепостью 30% и выше). Однако, как говорят у нас в Киеве, “У каждого напитка свой кайф“. Поэтому, наряду с водкой, промышленность производит на основе ректификованного этилового спирта и другие алкогольные напитки: ликеры, кремы, наливки, настойки, бальзамы и др. Эти напитки имеют различную крепость (от 12 до 60°), и, в отличие от водки, содержат в значительных количествах сахара, пищевые красители, кислоты, ароматичные и другие вещества. Технологии получения и рецептуры таких напитков, а также коньяка, виски и джина, будут приведены нами во второй части данной книги.

1. Похлебкин В.В. История водки. — М.: Интер-Версо, 1991. — 285 с.
2. Фукс А.А. Технология спиртового производства. — М.: Пищепромиздат, 1951. — 583 с.
3. Розрахунок продуктів бродильних виробництв, лікерогорілчаних та безалкогольних напоїв. — К.: Вища шк. — 380 с.
4. Вебер К. Винокуренное производство. — Спб.: Изд. А.Ф.Девриена, 1890. — 192 с.
5. Скурихин И.М., Волгарев М.Н. Химический состав пищевых продуктов: Справ. кн. 1. — М.: Агропромиздат, 1987. — 224 с.
6. Меркер М. Руководство к винокуренному производству: В 6 т. (Изд. А.Ф.Бухмейер. — Тверь: Типо-литография Н.М. Родионова, 1904.
7. Мальцев П.М., Попов В.И. Производство солода. — М.-Л.: Пищепромиздат, 1935. — 84 с.
8. Поляная энциклопедия русского сельского хозяйства и соприкасающихся с ним наук: В 11 т. — Спб.: Изд. А.Ф.Девриена, 1900.
9. Фертман Г.И., Шойхет М.И. Технология спиртового и ликеро-водочного производства. — М.: Пищевая пром-ть, 1973. — 280 с.
10. Рибера-Гайон Ж., Пейно Е. Виноделие. — М.: Пищевая пром-ть, 1971. — 416 с.
11. Вебер К.К. Плодовое и ягодное виноделие. — Спб.: Изд. А.Ф.Девриена, 1914. — 256 с.
12. Энгельман Гр. Описание выгоднейшего способа винокурения посредством огня и водяных паров. — Спб.: Тип-я Медицинского Департамента Министерства внутренних дел, 1827. — 106 с.
13. Прескот С., Дэн С. Техническая микробиология. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1952. — 723 с.
14. Вюстенфельд Г. Производство ликеро-водочных изделий. — М.-Л.: Пищепромиздат, 1936. — 317 с.; Вюстенфельд Г., Гезелер Г. Производство наливок, настоек и ликеров. — М.: Пищепромиздат, 1959. — 414 с.
15. Глезер, Шенгут. 1200 опытов по винокурению. — Спб.: В типографии Рюмина и комп., 1866. — 160 с.
16. Дмитриев К. Картофель и способы приготовления из него крахмала, патоки... Спирт из картофеля, крахмала, патоки. — М., 1899. — 276 с.
17. Бобков П.К. Производство спирта из цикория и топинамбура. — М.-Л.: Пищепромиздат, 1936. — 365 с.
18. Обросов Н.Н. Цикорий и топинамбур и их переработка на спирт. — М.-Л.: Снабтехиздат, 1937. — 80 с.
19. Ильинич В.В. ред. Технология спирта и спиртпродуктов. — Агропромиздат, 1987. — 383 с.
20. Скурихин И.М. Химия коньячного производства. — М.: Пищевая пром-ть, 1968. — 283 с.
21. Вебер К.К. Плодовое и ягодное виноделие и его значение для России. — Спб.: Изд. А.Ф.Девриена, 1893. — 108 с.
22. Мальцев П.М. Технология бродильных производств. — М.: Пищевая пром-ть, 1980. — 560 с.
23. Штриггер В.В. Технология винокурения и производство спиртных напитков. — Л.: Тип. Изд. Ленинградского облисполкома и Совета, 1934. — 175 с.
24. Фертман Г.И. Технология продуктов брожения. — М.: Высш. шк., 1976. — 343 с.
25. Стабников В.Н. Подавление пены жирами в дрожже-винокуренном производстве. — Томск, 1930. — 44 с.
26. Грязнов В.П. Практическое руководство по ректификации спирта. — М.: Пищевая пром-ть, 1968. — 192 с.
27. Таблицы физических величин: Справ. /Под ред. акад. И.К.Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.
28. Киреев В.А. Курс физической химии. — М.: Химия, 1975. — 776 с.
29. Гаврилов Н.В., Скурихин И.М. Коньячное производство. — М.: Пищепромиздат, 1959. — 80 с.
30. Смирнов В.А. ред. Технология спирта. — М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1981. — 416 с.
31. Бачурин П.Я., Смирнов В.А. Технология ликерно-водочного производства. — М.: Пищевая пром-ть, 1975. — 326 с.
32. Славущкая Н.И. Исследование и совершенствование способа обработки водно-этанольных растворов активированным углем: Автореф. — М., 1974.
33. Шейн А.Е. Дистилляционные установки коньячного производства. — М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1982. — 60 с.
34. Нягу И. Производство коньяка и кальвадоса в Молдавии. — Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1978. — 29 с.
34. Энциклопедический словарь / Изд. Брокгауз и Ефрон. — Спб.: Типография Акц. общ-ва "Издательское дело", 1900. — Т. 61.
36. Менделеев Д.И. Сочинения. — Т. 16. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1951.
37. Нилов В.И., Скурихин И.М. Химия виноделия. — М.: Пищевая пром-ть, 1967. — 442 с.
38. Климентов И.С. Технология производства водки. — М.-Л.: Пищепромиздат, 1939. — 173 с.
39. Кршижановский В.Ю. Практическое руководство к систематическому анализу спиртов. — Тверь: Типо-Литография Н.М.Родионова, 1907. — 201 с.
40. Мироненко В., Кршижановский В. К вопросу о способах предварительной обработки химическими реактивами сырых спиртов перед ректификацией их. — Одесса: Экономическая типография, 1911. — 18 с.
41. Химия: Справ. / В.Шретер, К.-Х.Лаутеншлягер, Х.Бибрак и др. / Пер. с нем. — М.: Химия, 1989. — Пер. изд.: ГДР, 1986. — 648 с.
42. Химия: Курс для средней школы / Пер. с англ.; Под ред. проф. Г.Д.Вовченко. — М.: Мир, 1967. — 675 с.
43. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. — М.: Госизд-во физ.-мат. лит-ры, 1962. — 247 с.
44. Славущкая Н.И. Технология ликеро-водочного производства. — М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1982. — 185 с.
45. Фертман Г.И., Шойхет М.И. Химико-технологический контроль спиртового и ликеро-водочного производства. — М.: Пищевая пром-ть, 1975. — 440 с.
46. Кршижановский В.Ю. Чистота казенных питей, приемы их изготовления и качество основных материалов (сырье и ректификованные спирты, древесный уголь и проч.) при этом применяющихся. — Тверь: Типо-литография Н.М.Родионова, 1906. — 127 с.
47. Осминников Н.П. Приготовление ликерно-водочных изделий. — М.-Л.: Пищепромиздат, 1935. — 51 с.

48. Справочная книжка по винокурению. — Одесса: Экономическая типография, 1903.
49. Тавилдаров Н.И. Цель и средства получения чистого спирта. Спб.: Тип. Императорской Академии Наук, 1891. — 51 с.
50. Фертман Г.И., Тимошенко В.Я. Техно-химический контроль ликеро-водочного производства. — М.: Гизлегпищепром, 1953. — 455 с.
51. Свирида В.Г. Типовые технологические схемы производства крепких спиртных напитков. — К.: 1948. — 124 с.
52. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. — М.: Химия, 1980. — 520 с.
53. Филов А.Г. Изследование казенной водки в г.Киевъ. — К.: Тип-я Императорского университета св. Владимира. Н.Т.Корчакъ-Новицкаго, Меринговая ул., 1900. — 126 с.
54. Воскресенский В.И. Современные способы определения сивушного масла в водке и количественное содержание этой примеси в водкахъ, продаваемых в С.-Петербурге. — Спб.: Тип-я Н.А.Лебедева, Невский проспект, д. № 8, 1889. — 93 с.
55. Наумов (ред). Библиотека технических и промышленных производств. Ч VII. — Спб.: Издание Товарищества "Общественная польза", 1861. — с. 113.
56. Нейман Э.Г. Руководство к паровому винокурению, для винокуров и сельских хозяев. — Спб.: Тип-я вдовы Байковой, 1832. — с. 274.
57. Технологический справочник по спиртовой промышленности /Под ред. А.П. Ситникова, Н.Н. Обросова, Г.И. Фертмана. — М.; Л.: Пищепромиздат, 1936. — с. 715.
58. Обзор открытий, изобретений и усовершенствований по всъм вопросам винокуренного производства. — Спб.: Тип-я Цедербаума и Гольденблома, Литейный проспект, д. 35. 1880 г. — 52 с.

ДОРОШ Анатолій Кузьмич,
ЛИСЕНКО Віталій Степанович

ВИРОБНИЦТВО СПИРТНИХ НАПОЇВ:
сировина, апарати, технології одержання спирту та водки
з рекомендаціями для індивідуальних виробників

Науково-популярне видання

Обкладинка художника *Б.В.Валуенка*
Художній редактор *А. Г. Григор*
Технічний редактор *Л. І. Швець*
Комп'ютерний оригінал-макет *С.В.Іванус*

Здано до складання 04.05.95. Підписано до друку 26.10.95. Формат 60 × 84^{1/16}.
Папір друкарський № 2. Гарн. Тип Таймс. Офсетний друк.
Ум. друк. арк. 15,81. Ум. фарбо-відб. 15,81. Обл.-вид. арк. 16,02. Вид. № 3634. Зам. № 5-237.
Видавництво «Либідь» при Київському університеті,
252001 Київ, Хрещатик, 10.

АТ «Книга». 254655, МСП, Київ-53, вул. Артема, 25.