Основы технологии перегонки и ректификации

Макаров С.Ю., д.э.н., к.т.н., доцент кафедры "Технология бродильных производств и виноделия" Московского государственного университета технологии и управления

Оглавление

Введение	2
1. Основные понятия ректификации	
2. Простая перегонка	
3. Перегонка с дефлегмацией	
4. Ректификация	
4.1. Классификация ректификационных установок	
4.2. Типы контактных устройств ректификационных аппаратов	29
4.2.1. Безнасадочные колонны	30
4.2.2 Барботажные колонны и режимы их работы	31
4.2.3. Колонны с насыпной насадкой и режимы их работы	34
4.2.4. Колонны с регулярной насадкой	
4.2.5. Пленчатые колонны	
4.2.6. Сравнение эффективности различных видов контактных	
устройств	37
4.3. Основные режимы работы ректификационных колонн и их	
конструктивное выполнение	38
4.3.1. Периодическая ректификация	
4.3.2. Непрерывная ректификация	
5. Термины и определения	
Список рекомендованной литературы	

Введение

Основная задача, стоящая перед производителем домашних крепких алкогольных напитков, это наиболее полное извлечение из зерновой или сахарной бражки образованного в результате брожения дрожжами спирта. Параллельно решается вопрос повышения крепости спирта до приемлемых для дальнейшего использования величин.

Бражка – сложная многокомпонентная система, состоящая из трех фаз: жидкой, газообразной и твердой (рис. 1).

Жидкая фаза состоит из воды ($82 \div 90$ мас.%) и этилового спирта с сопутствующими летучими примесями ($5 \div 9$ мас.%).

Твердая фаза (4÷10 мас. %) представлена как взвешенными частицами (дрожжи, дробина), так и растворенными в водно-спиртовой смеси органическими и неорганическими веществами (декстрины, несброженные сахара, белки, кислоты, минеральные вещества и пр.), остающимися в остатке после выпаривания спирта.

Газообразная фаза представлена главным образом CO_2 (до 1,5 г/дм³) — продуктом жизнедеятельности дрожжей, впрочем при перекачивании бражки в отделение ректификации концентрация CO_2 понижается на $30 \div 50\%$.

рН бражки слабокислый - 4,9÷5,2. Состав сильно изменяется в зависимости от вида сырья и технологии ее приготовления.

Летучие примеси, сопутствующие спирту, характеризуются огромным разнообразием. Сейчас идентифицировано около 70 видов, но общее их содержание невелико – обычно не более 0,5% от объема спирта. По химическому составу примеси обычно делятся на четыре группы: спирты (0,35÷0,45% к количеству спирта – метиловый, пропиловый, изобутиловый, изоамиловый, последние три составляют основу сивушного масла), альдегиды (больше всего уксусного – до 0,05% в мелассной бражке до 0 в зернокартофельной), кислоты (уксусная, масляная, пропионовая, валериановая и др. – до 0,1%) и эфиры (уксусноэтиловый, муравьиноэтиловый, уксуснометиловый, изомасляноэтиловый). Влияние некоторых примесей спирта на его органолептику и источники их образования представлены в таблице 1, на рис. 2 - основные источники их образования.

Извлечение спирта из бражки, очистка от интенсивно пахнущих примесей и его концентрирование до требуемой крепости производится в результате массопередачи, широко распространенной в химической и пищевой промышленностях. Вот перечень основных видов массопередачи, известных на сегодняшний день.

¹ Меласса - отход производства сахара, густая жидкость (около 80% сухих веществ) с содержанием сахарозы на сухой вес около 60% мас. Традиционное сырье для получения ректификованного спирта и выращивания хлебопекарных дрожжей.

- 1. *Абсорбция*² поглощение газов жидкостями или твердым веществом (насыщение пива CO_2 в процессе созревания). В отличие от адсорбции происходит во всем объеме поглотителя (абсорбента), а не на поверхности.
- 2. $Десорбция^3$ выделение газа из жидкости за счет искусственного уменьшения растворимости ниже равновесной (выделение растворенного кислорода или CO_2 при нагревании аэрированной жидкости), процесс обратный сорбции.
- 3. **Экстракция** извлечение растворенного в одной жидкости (или твердом веществе) вещества другой жидкостью (настаивание создание спиртовых вытяжек).
- 4. *Ректификация*⁵ разделение жидкой смеси на компоненты путем взаимодействия жидкости и газа (перегонка бражки на спирт).
- $5. Adcopбиия^6$ избирательное поглощение газов поверхностью (как правило пористой) твердого поглотителя (адсорбентом) (очистка водки углем).
- 6. *Сушка* удаление влаги из твердого вещества путем ее испарения (сушка солода).
- 7. **Декантация**⁷ сливание жидкости с отстоявшегося осадка, разделение несмешивающихся твердых или жидких веществ, различающихся по плотности.

Массообменные процессы **обратимы**, т.е. распределяемое вещество может переходить из одной фазы в другую в зависимости от условий равновесия.

При массопередаче **не происходит химических превращений компо- нентов**, а происходит их разделение (растворение) или слияние (поглощение), т.е. исходные вещества не меняют своей химической формулы.

.

² Абсорбция - от лат. absorptio – поглощаю.

³ Десорбция - от лат. de – удаление, отмена.

⁴ Экстракция - от лат. extraho – вытягиваю.

⁵ Ректификация - от лат. rectus – прямой, простой.

⁶ Адсорбция - от лат. ad – на, при и sorbere – поглощаю.

⁷ Декантация - от фр. decanter – сцеживать, сливать.

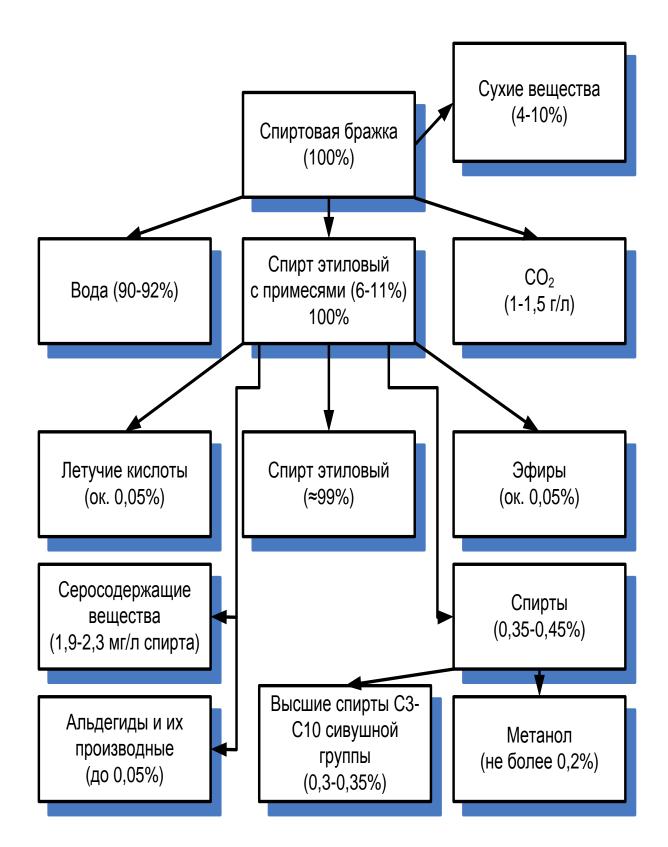


Рис. 1. Примерный состав примесей спирта

Таблица 1

Влияние примесей спирта на органолептику

№ п./п.	Примесь	Влияние на вкус	Источник возникновения	Примечание
1.	Метанол	Не оказывает влияние	Разложение пектиновых вещества сырья (полимеры галактуроновой кислоты, этерифицированные метанолом) при разваривании (характерно для картофеля и зерна). Если спирт из зернового сырья при полном отсутствии подозрение на использование синтетического спирта.	Токсичнее этанола в 40 раз (поражение зрения, летальный исход), имеют кумулятивный эффект
2.	Пропанол	Вкус и запах, напоминающий серный эфир, без жгучести во вкусе. ПО ⁸ для водного раствора по вкусу 0,2%, по запаху 0,4%, в водке 0,3% по запаху и вкусу	То же. Снижение крепости спирта ниже 96,2% об. (при 94÷95% об. содержание пропанола увеличивается в 20÷50 раз).	Токсичнее этанола в 4 раза
3.	Фурфурол и окисметилфурфурол	Привкус ржаного хлеба (фурфурол), меда (оксиметилфурфурол)	Оксиметилфурфурол при разваривании крахмалистого сырья (разложение сахаров по оксиметилфурфурольной и сахароаминной (оксиметилфурфурол) реакциям). Фурфурол - гидролиз пентозанов. Замена ректификованного спирта спиртом-сырцом (фальсификация).	Канцерогены, фурфурол - сильнодействующий яд
4.	Спирты сивушного масла (бутиловый и изобутиловый)	Запах серного эфира, жгучий вкус, ПО в водном растворе 0,002%, в водке 0,))4%	Побочные продукты брожения: совместный углеродный и азотный обмен в присутствии пировиноградной кислоты. Неустойчивая работа БРУ. Замена ректификованного спирта спиртом-сырцом (фальсификация).	Бутиловый спирт в 8 раз более ядовит, чем этанол
5.	Спирты сивушного масла (бутиловый и изоамиловый)	Запах и привкус (жгучий) сивушного масла — горьковатотерпкий вкус сухих полевых трав. 2-метилпропанол-2 - приятный запах камфары. Изоамиловый спирт вкус жгучий, напоминающий вкус масла корица, удушливый запах, ПО в водке 0,05%	То же	Яды

⁸ ПО - порог ощещения, %.

№ п./п.	Примесь	Влияние на вкус	Источник возникновения	Примечание
6.	Спирты сивушного масла (н-бутиловый)	То же	При отсутствии других спиртов – характерно для гидролизного спирта (фальсификация)	
7.	Гексиловый спирт	Запах и привкус прогорклого масла, ПО в водке 0,002%	То же	Яд
8.	Гептиловый спирт	Жгучий вкус, ПО в водке 0,0001%	То же	Яд
9.	Октиловый спирт	Острый запах прогорклого коровьего масла. Жгучий вкус. ПО в воде 0,00002%. Вкус и запах очень стойки		
10.	Нониловый спирт	Неприятный своеобразный запах, вкус касторового масла. ПО в воде и водке 0,00002%. Вкус и запах очень стойки		
11.	Альдегиды и кетоны	Резкий характерный привкус горечи, кротоновый и акролеин даже в малых концентрациях делает спирт нестандартным по пробе на окисляемость. Альдегиды с С1 по С6 имеют неприятный, а больших С6 приятный цветочный запах	Побочные продукты брожения: акролеин расщепление жиров до глицерина с дальнейшей дегидратацией, кротоновый альдегид - дегидратацией побочного продукта брожения уксусного альдегида. Окисление спирта кислородом при ректификации. Использование дефектного сырья. Инфицирование бражки (или мелассы) ПМФ ⁹ . Большой расход воздуха при дрожжегенерировании (меласса). Перерасход формалина для асептирования. Нарушение режима отбора газов из спиртоловушек БРУ. Нарушение отбора непастеризованного спирта. Попадание кислот и щелочей в колонну (катализаторы окисления спирта во флегме).	Особенно неприятны акролеин (запах пригоревшего жира) и кротоновый альдегид (резкий запах спирта)
12.	Органические ки- слоты	Придают спирту не- приятный вкус	Характерные примеси мелассного спирта (в спирте из крахмалистого сырья при отсутствии контаминации ПМФ отсутствуют): продукты жизнедеятельности посторонней микрофлоры (уксусно- и маслянокислыми бактерии).	Исключение: уксусная и угольная кислоты — смягчают вкус; пропионовая - горечь, масляная и валериановая — запах пота и горечь

_

 $^{^{9}}$ ПМФ - посторонняя микрофлора.

№ п./п.	Примесь	Влияние на вкус	Источник возникновения	Примечание
13.	Капроновая кислота	Запах прогорклого масла. ПО в водке 0,0003%	То же	
14.	Каприловая кислота	Запах порченного топленого масла. ПО в водке 0,0003%	То же	
15.	Лауриновая кислота	Сильный запах прогорклого масла. ПО в спирте 0,002%	То же	
16.	Миристиновая ки- слота	Запах порченого сала. Ощущается при содержании 0,01% в спирте по неприятному привкусу	То же	
17.	Пальмитиновая ки- слота	Запах порченого сала. ПО в спирте до 0,0001%	То же	
18.	Муравьиная кислота	Резкий привкус	Разложение сахаров при разваривании по оксиметилфурфурольной реакции.	
19.	Муравьиноэтиловый и уксусноэтиловый эфиры	Смягчают вкус спирта. ПО в воде 0,0002%, в водке 0,005%	Взаимодействие спиртов и кислот при брожении и ректификации (нарушения в работе выварной части колонны).	
20.	Диэтиловый эфир	В следовых концентрациях усиливает запах спирта, в заметных — сладкий с горьким послевкусием и гнилостным запахом	То же. При высоком содержании - подозрение на фальсифика- цию синтетическим спиртом.	
21.	Масляноэтиловый эфир	Фруктовый запах. Порог ощущения в воде и водке 0,00005%	Взаимодействие составных частей сырья	
22.	Капроноэтиловый эфир	Стойкий фруктовый запах. ПО в воде 0,00005%, в водке 0,00002%	То же	
23.	Капроноэтиловый эфир	Приятный коньячный запах. ПО в воде и водке 0,0001%	То же	
24.	Пеларгоноэтиловый эфир	Неопределенный, но очень приятный	То же	
25.	Лауроноэтиловый эфир	Цветочный аромат	То же	
26.	Миристиноэтиловый эфир	Запах фиалки	То же	
27.	Эфиры с С4 и выше	Несвойственный спирту фруктовый и цветочный запах	Продукт действия дрожжевых ферментов (эстераз). Нарушения в работе колонны Снижение крепости спирта ниже 96,2% об. (при 94÷95% об. содержание эфиров изомасляной и изовалериановой кислот увеличивается в 20÷50 раз).	
28.	Кротоновый эфир	Жгучие «горелые» тона, резкий запах	Примеси технического гидро- лизного спирта.	Фальсификация спирта

№ п./п.	Примесь	Влияние на вкус	Источник возникновения	Примечание
29.	Терпены	В зависимости от химического строения имеют различный запах: скипидарный, цветочный, фруктовый. ПО в водке 0,0008%	Продукт разваривания зернового сырья	
30.	Терпенгидраты	Запах слабый. Пинен имеет скипидарный запах. ПО в водке 0,0008%	То же	
31.	Пиридин	Резкий запах. ПО в воде 0,0025%, в водке 0,005%	То же	
32.	Амины, меркаптан, аммиак	Очень неприятный вкус и запах	Характерны для бражки из мелассы (хвостовые примеси, при ректификации из спирта не вывариваются): высокие дозы удобрений, засушливое лето, недостаточный срок хранения. Триметиламин – разложение бетаина мелассы при хранении.	Меркаптан – запах канализации. Три- метиламин – рыбье- го жира и ворвани
33.	Соединения серы	Ухудшение органо- лептики спирта, даже в малых концентра- циях делает спирт нестандартным по пробе на окисляе- мость	Характерно для спирта из мелассы, особенно при длительном хранении в резервуарах. Иногда побочные продукты жизнедеятельности дрожжей (сероводород, меркаптаны, тиоальдегиды). Примеси технического гидролизного спирта из сульфитных щелоков (фальсификация).	
34.	Диацетил	Медовый привкус, даже в малых концентрациях делает спирт нестандартным по пробе на окисляемость	При разваривании крахмалистого сырья (разложение сахаров по сахароаминной реакции), характерная примесь мелассного спирта (в зерновом сырье — в следах).	Головная примесь, при ректификации из спирта не вываривается
35.	Закись меди	Ухудшение органо- лептики	Загрязнение колонны закисью меди и минеральными маслами для новых колонн и после длительных остановок.	
36.	Загрязнение колон- ны бражкой	Кисловато-эфирный вкус с оттенком запа-ха пыли	Проброс бражки в верхнюю часть колонны вследствие ее пенообразования.	Так же нарушения в отборе непастеризо- ванного спирта
37.	Переработка горелого зерна	Специфические от- тенки вкуса жженой пробки	Недостаточная декарбониза- ция бражки.	Устраняется кипя- чением бражки
38.	Загрязнения нефте- продуктами	Привкус бензина	Хранение мелассы в цистернах из-под нефти.	Входной контроль сырья
39.	Ацетон	Жгучий вкус, острый неприятный запах ацетона	Признак синтетического спирта (фальсификация).	Яд



Рис. 2. Источники образования примесей спирта

1. Основные понятия ректификации

В настоящее время для выделения пищевого спирта из спиртсодержащих жидкостей (спиртовой бражки, плодовых или виноградных вин) применяют два основных способа:

перегонку или дистилляцию 10, в этом случае полученный напиток называют дистиллированным, это виски, коньяк, текила, граппа, кальвадос. Крепость полученного в результате перегонки дистиллята редко превышает 60-70% об.;

ректификацию используют для почти полной очистки спирта от примесей с одновременным концентрированием спита до 92-93% об. Полученный продукт по ГОСТ Р 52190-2003¹¹ называется ректификованным спиртом (термин спирт-ректификат признан устаревшим). Ректификованный спирт редко используется в качестве конечного продукта (за исключением питьевого спирта крепостью 95% об., производимого для районов Крайнего Севера), а является спиртовой основой для других напитков: водок, ликероводочных изделий и ликеров.

Несмотря на существенное отличие в аппаратурном оформлении обоих способов их физические основы одинаковы и базируются на молекулярнокинетической теории.

Молекулярно-кинетической теорией называют учение о том, что все вещества состоят из молекул, которые находятся в вечном хаотическом движении. Основоположником молекулярно-кинетической теории в России является Ломоносов.

Основные положения:

- 1. Все вещества дискретны, состоят из молекул и атомов. *Молекула* мельчайшая электрически нейтральная частица вещества, сохраняющая его химические свойства. Атом – мельчайшая частица данного химического элемента
 - 2. Все молекулы и атомы находятся в вечном хаотическом движении,
- 3. Между молекулами всех веществ всегда присутствуют силы притяжения и отталкивания, имеющие электромагнитное происхождение.

Наблюдая хаотичное движение микроскопических спор растений под действием ударов молекул, ботаник Броун в 1827 году открыл броуновское **движение** – движение мельчайших частиц твердого вещества под действием молекул жидкости, в которой эти частицы находятся.

Броуновское движение свидетельствует о том, что между молекулами всех веществ имеется свободное пространство. Опытным подтверждением этого факта является *диффузия веществ* 12 — проникновение молекул одного вещества между молекулами другого при их соприкосновении. Наиболее

11 ГОСТ Р 52190-2003 Водки и изделия ликероводочные. Термины и определения. - Взам. ГОСТ 20001-74; Ввод. 01.01.2005. - М.: Изд-во стандартов, 2000. - 18 с. ¹² Диффузия - от лат. diffusio – распостранение, растекание, рассеивание.

 $^{^{10}}$ Дистилляция - от лат. distillatio – стекание каплями.

медленно диффузия протекает в твердых веществах (опыты со срастанием сжатых полированных металлических пластинок через 20 лет). Межмолекулярные промежутки у жидкостей значительно больше и диффузия быстрее (опыт с медным купоросом и водой — скорость диффузии около 3 суток). Еще быстрее она протекает у газов (опыт с эфиром — распространение запаха по комнате за несколько минут).

Чем выше температура, тем быстрее движутся молекулы, а, значит, скорость диффузии выше. Физический смысл *температуры* — это мера средней кинетической энергии теплового движения молекул, при этом абсолютный ноль (по шкале Кельвина, по Цельсию - 273°C) — это температура, при которой прекращается тепловое движение частиц. Температура ниже абсолютного нуля не существует — она не имеет физического смысла.

Изобретателем технологии получения спирта из сброженного виноградного вина дистилляцией считается монах-алхимик из Прованса (по другой версии - врач городка Монпелье во Франции) Арнольд (Арно?) де Вилльнев (ок. 1333 – 1334 гг.). Описание конструкции этого аппарата не сохранилось.

Для выделения спирта был использован известный, вероятно, с древнейших времен факт о различной крепости спиртсодержащей жидкости и паров над ней. Разделение при этом основано на различной температуре кипения отдельных веществ, входящих в состав смеси (раздельно кипящие смеси).

Для простоты дальнейшего изложения примем, что смесь состоит только из двух компонентов: спирта и воды. Такие смеси называются **бинарными**.

Молекулы поверхностного слоя жидкости испытывают меньшее давление, чем молекулы в толще, т.к. с одной стороны находится газ с большими расстояниями между молекулами. Такой частный случай диффузии был назван *парообразованием* — переход жидкого вещества в газообразное состояние. Обратный процесс называется конденсацией. Поэтому некоторые молекулы отрываются с поверхности жидкости, а некоторые, в том числе и молекулы внешнего газа (растворение газа), могут возвращаться обратно. Поскольку при испарении жидкость покидают молекулы с наибольшей кинетической энергией, то суммарная кинетическая энергия жидкости снижается — она охлаждается.

Образовавшийся пар содержит большее количество молекул спирта, чем их было в испаряемой жидкости, поскольку спирт, имея более низкую температуру кипения, чем вода, обладает более высокой энергией броуновского движения.

Если число молекул, вылетевших из жидкости при испарении, превышает число молекул возвращенных в жидкость, то такой пар называется *не-насыщенным*. Пар, находящийся в состоянии динамического равновесия с жидкостью (число молекул, вышедших из жидкости, равно числу, возвратившихся), называется *насыщенным*.

Это положение, непосредственно вытекающее из молекулярно-кинетической теории, сформулировал **Д.П. Коновалов в своем первом зако-не**: насыщенный пар бинарной смеси обогащается тем компонентом, прибавление которого к раствору понижает температуру кипения. Так при содержании спирта в смеси 80 мас.%, в паре спирта будет 85,6 мас.%.

Полученные пары конденсируются в холодильнике, образуя так *дис- тиллят*; неиспаренная жидкость называется *остатком* (или, поскольку для перегонки традиционно использовали т.н. перегонные кубы — кубовым остатком). Таким образом, в результате перегонки спирт переходит в дистиллят, а вода — в остаток.

Описанный процесс, называемый простой перегонкой, не дает, однако, возможности произвести полное разделение компонентов смеси и получить их в чистом виде. Оба компонента являются летучими и потому оба переходят в пары, хотя и в различной степени. Поэтому образующиеся при перегонке пары не представляют собой чистый спирт, однако в дистилляте содержание спирта выше, чем в исходной смеси, а в остатке, наоборот, ниже, чем в исходной смеси. В описанном явлении и заключается основное отличие перегонки от выпаривания. При выпаривании, один из компонентов (растворенное вещество) нелетуч, и в пары переходит только летучий компонент (растворитель).

При обычной температуре скорость молекул в броуновском движении невелика и процесс перегонки может растянуться на недели. *Испарение* (букв. – превращение в пар) это парообразование с открытой поверхности жидкости, происходящее при любой температуре.

Для придания молекулам большей энергии применяют нагревание жидкости внешним источником тепла. Однако в этом случае скорость выхода молекул из жидкости уже начинает лимитироваться поверхностью испарения. Возможно, увеличить скорость, разливая жидкость тонким слоем по горячей поверхности, однако для практического применения такой способ неприемлем.

Дальнейший нагрев жидкости приводит, как известно, к ее кипению. *Кипение* это парообразование не только с открытой поверхности, но и внутри жидкости, происходящее при одной, определенной для данной жидкости температуре. Кипение не только повышает энергию молекул, но и приводит к значительной турбулизации, важной для интенсификации процессов массо- и теплопередачи. Кипение, впрочем, может быть вполне полноценно заменено на интенсивное смешение пара и жидкости, что используется в ректификационных колоннах.

Пусть концентрация спирта в кипящей жидкой смеси -X, а концентрация в насыщенном паре над кипящей жидкостью -Y. (Напомним, что насыщенным называется такой пар, для которого количество возвратов и вылетов молекул из жидкости в газовую среду, в данном случае - спирта будут равны, жидкость перестает испаряться, наступает динамическое (т.е. подвижное - зависящее от температуры и давления) равновесие). При установившемся процессе (постоянной температуре (кипения), давлении, концентрации спир-

та в кипящей жидкости) отношение X/Y = K будет величиной постоянной, характерной для данной пары жидкости, и именуется коэффициентом испарения. Графическое изображение функции Y = f(X) (для установившегося процесса и насыщенных паров) называется кривой фазового равновесия (диаграмма X - Y).

Для так называемых «правильных» или «идеальных» смесей эта зависимость графически выражается плавной кривой (рис. 3).

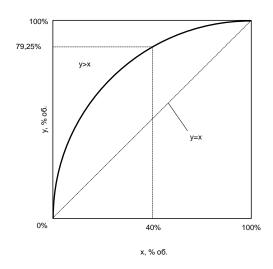


Рис. 3. Кривая фазового равновесия для идеальной смеси

Разница между прямой Y=X и кривой Y=f(X) показывает насколько содержание спирта в парах выше его содержания в испаряемой жидкости. Естественно: при отсутствии спирта в жидкости она отсутствует и в парах (x=0), при чистом спирте (x=100%) - содержание в паре спирта равно давлению насыщенного пара спирта при данных условиях.

Однако пара вода - этиловый спирт не является идеальной, имеет место образование гидратов этанола, процесс растворения идет с выделением тепла, кривая зависимости температуры кипения смеси имеет вид кривой с точкой минимума при 97,2° (рис. 4).

Таким образом, при температурах меньших точки С прибавление спирта к раствору понижает температуру кипения, поэтому из первого закона Коновалова пар обогащается спиртом, т.е. молекулы спирта имеют более высокую, чем вода, кинетическую энергию. Однако после точки С наоборот: чем выше содержание спирта, тем выше температура кипения, а значит, пары начинают обогащаться водой (обедняться спиртом).

Анализируя испарение водно-спиртовой смеси в точке С, мы можем прийти к выводу, что в ней испарение происходит без изменения состава: концентрация спирта в жидкости и парах равная 97,2% об. Такое состояние называют азеотропией (кинетические энергии молекул воды и спирта равны – значит и количество молекул выходящих с поверхности одинаковы), жидкости становятся *нераздельнокипящими* и состав пара становится равным составу жидкости, разделение смесей становится невозможным.

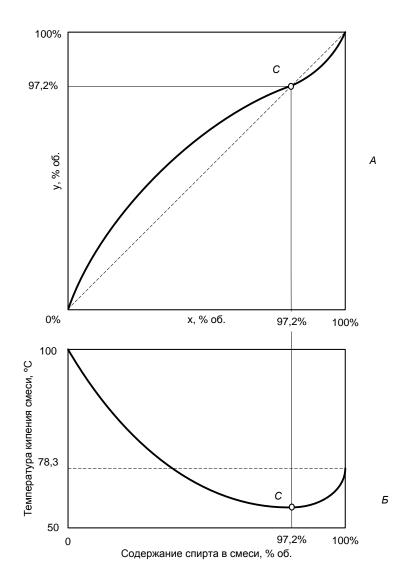


Рис. 4. Кривая фазового равновесия бинарной системы спирт-вода (А) и зависимость температуры кипения смеси от ее состава (Б), точка С - точка азеотропии (для наглядности масштаб не соблюден)

Положение азеотропной точки может быть определено **по второму за-кону** Д.**П. Коновалова:** в точках экстремума функции зависимости температуры кипения смеси от ее состава жидкость становится нераздельнокилящей. Смесь состава от 0% до точки С называется доазеотропной, после нее заазеотропной. Для смеси спирт-вода и атмосферном давлении азеотропия наступает при содержании спирта в растворе 97,2% об., следовательно, путем перегонки (даже многократной) максимальная концентрация этилового спирта в парах (и дистилляте) не может выше концентрации смеси в азеотропной точке, т.е. 97,2 % об., поскольку в заазеотропной области происходит обогащение паров не спиртом, а водой.

Положение точки азеотропии на кривой диаграммы X-Y меняется в зависимости от давления. Для кривых температуры кипения пара с минимумом (спирт-вода) при повышении давления она снижается по диагонали вниз, при понижении — вверх (для кривых с максимумом повышение давления действует противоположным способом — законы азеотропного равновесия Вревского М.С.). Смесь спирт-вода начинает вести себя как правильный

раствор (т.е. азеотропная точка смещается вверх до X=100%) при давлении 70 мм рт. ст. (температура кипения спирта 27°С), на чем основаны ректификационные схемы, работающие под разрежением.

Построение равновесных диаграмм расчетным путем возможно только для идеальных смесей или нерастворимых жидкостей, в остальных случаях (в том числе и для смеси спирт-вода) равновесные концентрации определимы только опытным путем.

Все известные сопутствующие примеси спирта по летучести можно сгруппировать в четыре вида: головные, хвостовые, промежуточные и концевые. Зная зависимость температуры их кипения от состава смеси, и применяя 1-ый закон Д.П. Коновалова, мы легко можем построить кривые равновесия.

При очистке спирта от сопутствующих летучих примесей их летучесть оценивается в сравнении с летучестью этилового спирта. Для этого введено понятие коэффициент ректификации примесей:

$$K = \frac{K_n}{K_{o.c.}} = \frac{\beta X}{\alpha Y}$$
,

где

 K_{π} - β/α — коэффициент испарения примеси;

α и β – содержание примеси в жидкости и паре;

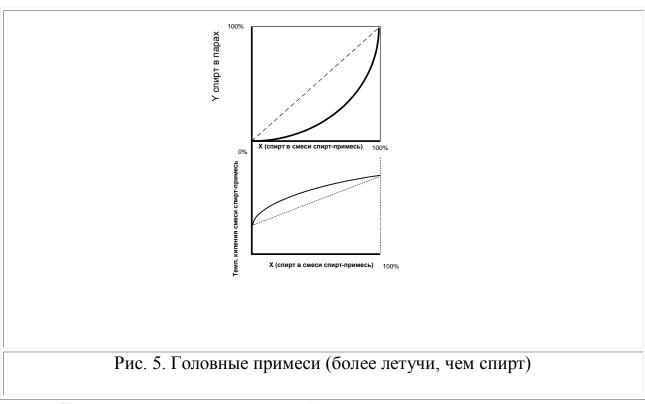
 $K_{\text{э.с.}}$ – коэффициент испарения спирта;

Х и Y- содержание спирта в жидкости и паре.

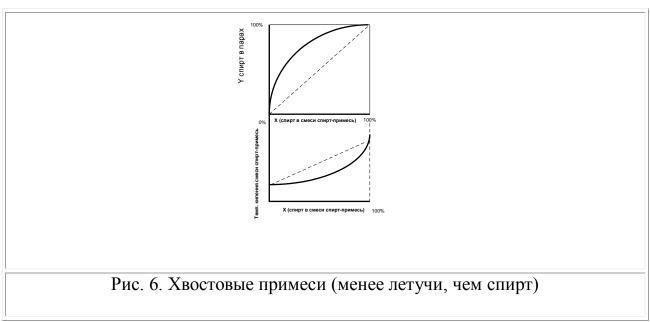
Коэффициент ректификации показывает, насколько больше или меньше в паре содержание примеси по отношению к этиловому спирту в сравнении с жидкостью. Коэффициенты испарения и ректификации примесей зависят от концентрации этилового спирта в водном растворе, из которого выделяются примеси.

К головным примесям относят те, которые обладают большей летучестью, чем этиловый спирта при всех концентрациях его в растворе, т.е. они при любых условиях будут первыми выходить из смеси (рис. 5). Коэффициент ректификации всегда К' > 1.

Основными представителями головных примесей являются: уксусный и масляный альдегиды, акролеин, муравьино-этиловый, уксусно-метиловый, уксусно-этиловый, диэтиловый эфиры и др. (В смеси спирт-головная примесь добавление спирта всегда повышает температуру кипения смеси).



Летучесть **хвостовых примесей** всегда меньше летучести этилового спирта (K` < 1), поэтому хвостовые примеси в смеси со спиртоводным раствором могут всегда будут оставаться в кубе (рис. 6). Типичными хвостовыми примесями являются уксусная кислота, фурфурол и вода. (В смеси спирт-хвостовая примесь добавление спирта всегда уменьшает температуру кипения смеси).



Промежуточные примеси обладают двоякими свойствами: при высоких концентрациях спирта они имеют характер хвостовых примесей (K'<1); при низких концентрациях, напротив, – характер головных примесей (K'>1). При определенной концентрации спирта, промежуточные примеси и этило-

вый спирт имеют одинаковую летучесть, т.е. имеет место состояние азеотропии (K' = 1) (рис. 7).

Основные представители промежуточных примесей — изоамиловый, изобутиловый, пропиловый спирты; изовалерианово-изоамиловый, уксусно-изоамиловый, изовалерианово-этиловый эфиры.

Промежуточные примеси, которые имеют точку азеотропии при концентрации этанола > 70 % об., условно называют *верхними*, при меньшей концентрации этанола — *нижними промежуточными примесями*, к верхним промежуточным примесям относят изовалерианово-этиловый, изомасляно-этиловый, изовалерианово-изоамиловый эфиры, изопропанол. К нижним промежуточным примесям относят все спирты сивушного масла (кроме изопропанола), изовалерианово-этиловый и уксусно-изоамиловый эфиры. (В смеси спирт-промежуточная примесь кривая температуры кипения имеет максимум).

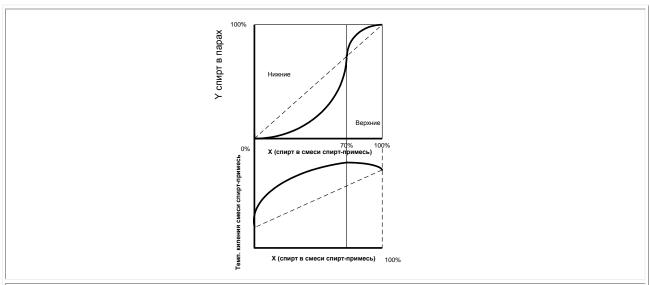


Рис. 7. Промежуточные примеси (менее летучи, чем спирт при его высоких концентрациях)

Для *концевых примесей*, как и для промежуточных, характерна неодинаковая летучесть в локальных условиях, однако в противоположность им концевые примеси обладают свойствами головных при высоких концентрациях спирта (K'>1) и хвостовых при низких концентрациях (K'<1) (рис. 8). Характерной концевой примесью является метиловый спирт.

(В смеси спирт-концевая примесь кривая температуры кипения имеет минимум).

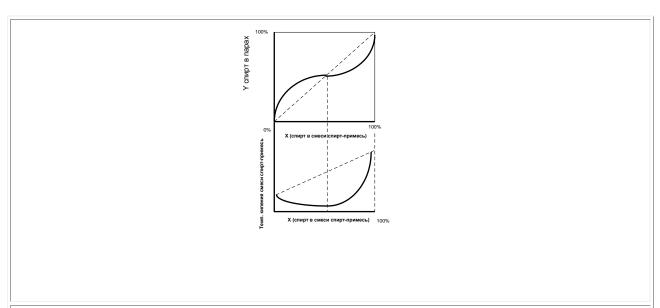


Рис. 8. Концевые примеси (более летучи, чем спирт при его высоких концентрациях)

Знание характера распределения примесей и их коэффициентов ректификации дает возможность обоснованно подойти к созданию схем ректификационных установок.

Коэффициенты ректификации некоторых примесей по отношению к спирту представлены на рис. 9-12.

Из сказанного можно сделать вывод, что испарение спиртсодержащих примесей не является процессом подобным фильтрации, т.е. при температуре кипения в кубе 78,3°С испаряться будет только спирт. Речь должна идти о преимущественном испарении спирта, как имеющего молекулы с более высокой энергией, что позволят им легче покидать поверхность раздела фаз под действием броуновского движения.

Однако вместе со спиртом будут испаряться и молекулы воды с температурой кипения 100°С, и акролеин (52,4°С), и уксусноизоамиловый эфир (142°С). Их следы будут отмечаться на хроматограммах от начала перегонки до полного исчерпания летучих веществ, различаться будет только концентрация с учетом аналитических возможностей химических анализов.

Процесс кипения при дистилляции необходимо рассматривать как один из возможных, но не единственный, как будет показано далее, способ развертывания поверхности раздела жидкость-пар, а температуру-как универсальный, но также не единственный (перегонка под вакуумом при комнатных температурах), способ интенсификации броуновского движения. Следует также следить за состоянием пара, не допуская его полного насыщения, т.к. в этом случае движущая сила массопередачи становится равной нулю, что предотвращается постоянным отбором из аппарата образующейся паровой смеси.

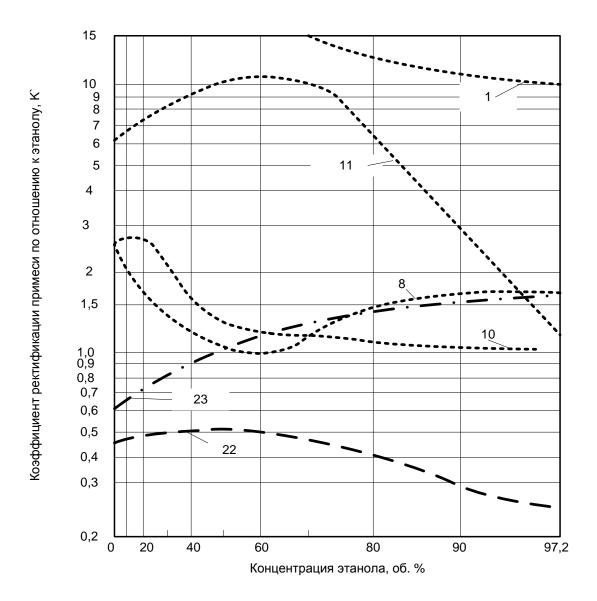


Рис. 9. Коэффициенты ректификации некоторых примесей по отношению к спирту: 1 -диэтиловый эфир; 8 - диацетил; 10 - кротоновый альдегид; 11 - триметиламин; 22 – фурфурол (t_{кип}= 162°C); 23 – метанол (t_{кип}= 64,7°C) примеси: _____ промежуточные; ----- головные; ----- концевые;

___ хвостовые

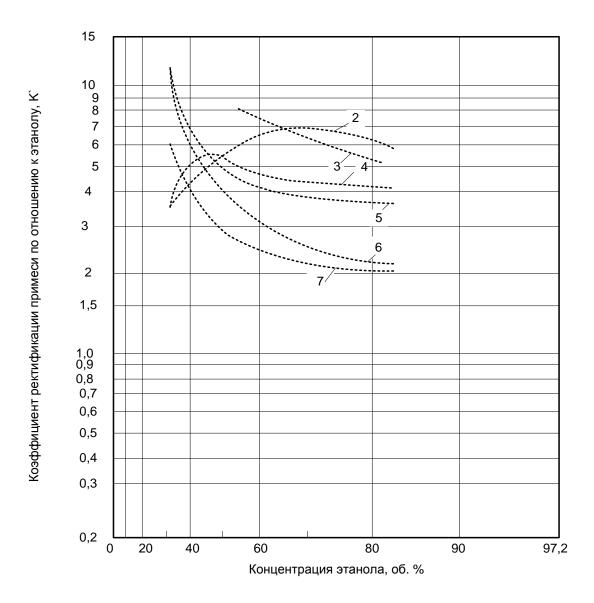


Рис. 10. Коэффициенты ректификации головных примесей по отношению к спирту:

```
2 -уксусный альдегид (t<sub>кип</sub>= 20,8°C); 3 - муравьиноэтиловый эфир (t<sub>кип</sub>= 54,4°C); 4-акролеин (t<sub>кип</sub>= 52,4°C); 5 - уксуснометиловый эфир (t<sub>кип</sub>= 56°C); 6 - уксусноэтиловый эфир (t<sub>кип</sub>= 77,1°C); 7 - масляный альдегид (t<sub>кип</sub>= 64°C) примеси: _____ промежуточные; ----- головные; ----- концевые; ____ хвостовые
```

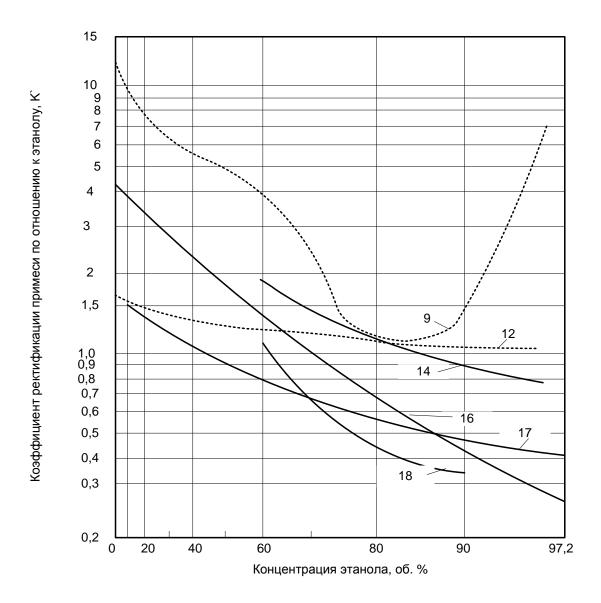


Рис. 11. Коэффициенты ректификации промежуточных и головных примесей по отношению к спирту:

```
9 - триэтиламин; 12 — изопропанол (t<sub>кип</sub>= 82,4°C); 14 - изовалерианоэтиловый эфир (t<sub>кип</sub>= 194°C); 16 - уксусноизоамиловый эфир (t<sub>кип</sub>= 142°C); 17-пропанол (t<sub>кип</sub>= 97,2°C); 18- изовалерианоамиловый эфир (t<sub>кип</sub>= 194°C) примеси: ____ промежуточные; ----- головные; ----- концевые; ___ хвостовые
```

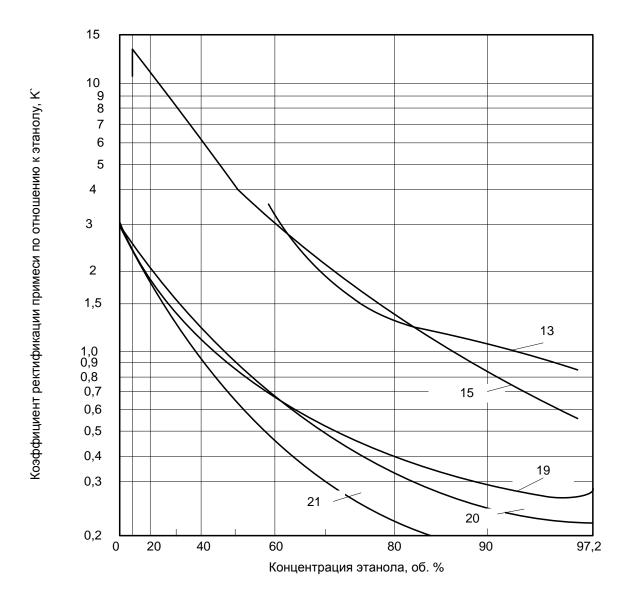


Рис. 12. Коэффициенты ректификации промежуточных примесей по отношению к спирту:

13 - изомасляноэтиловый эфир ($t_{\text{кип}}$ = 110,1°C), 15- пропионоэтиловый эфир; 19 – изобутанол ($t_{\text{кип}}$ = 108°C); 20 - н-бутанол ($t_{\text{кип}}$ = 117,9°C); 21 – изоамилол ($t_{\text{кип}}$ = 132°C)

примеси: ____ промежуточные; ----- головные; -.-.- концевые; _ _ _ хвостовые

2. Простая перегонка

Понятие дистилляция или простая перегонка означает процесс разделения взаиморастворимых жидкостей путем испарения жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучих компонентов. С физической точки зрения перегонка не обязательно является процессом разделения жидкостей. Например, перегонкой называют также процесс, в ходе которого жидкое вещество испаряют, образовавшиеся пары конденсируют с получением дистиллята (дистиллирование воды). В последнем случае от жидкости отделяют сухие, неиспаряющиеся вещества (соли, растворенные в неочищенной воде).

Главное условие устойчивой работы перегонного аппарата - кипение жидкости внутри для получения развернутой поверхности контакта фаз. Для подогрева используют:

поверхность теплообмена (иногда выносные кипятильники), нагреваемую электрическими устройствами (ТЭНами), перегретым водяным паром, газом - получение коньячных спиртов из бражек с малым содержанием сухих веществ (вина). Применение данного способа имеет ряд ограничений по подводимой мощности: пригорание нагреваемых веществ с образованием дурно пахнущих продуктов распада, "пленчатое" кипение (см. выше);

непосредственный ввод водяного пара внутрь аппарата ("острый" пар) через открытую трубу или более сложные устройства - барботеры, кольцевые или лучевые трубы с отверстиями для лучшего распределения пара по сечению аппарата. Последний способ рекомендуют для бражек с большим количеством сухих веществ и склонных к пригоранию - зерновых при производстве зернового спирта или виски. Недостаток - необходимость дополнительных устройств - парогенераторов, барботеров.

На рис. 13 представлена схема установки для проведения процесса перегонки; она состоит из куба 1, холодильника 2, делительного (сортировочного) крана 3 и сборников отгона (дистиллята) 4. При кипении в кубе жидкости с содержанием спирта, равным X, образуется пар с содержанием спирта, равным Y. Этот пар непрерывно отводится в холодильник, где конденсируется, образуя дистиллят (отгон).

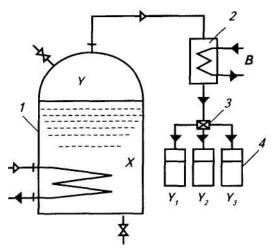


Рис 13. Схема установки для простой перегонки: 1 – перегонный куб; 2 – холодильник; 3 – делительный кран; 4 - сборники

На основании материального баланса легко установить, что по мере испарения жидкости будут уменьшаться концентрация спирта в ней (т.к. Y>X) и его концентрация в парах, а, следовательно, и в дистилляте, что наглядно представлено на рис. 14.

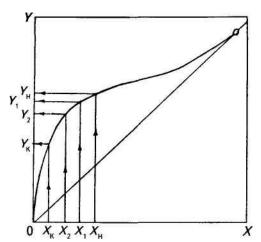


Рис. 14. Изменение концентрации спирта в кубовой жидкости и дистилляте по мере перегонки

При частичном испарении кубовой жидкости будет получаться дистиллят, обогащенный спиртом, и остаток в кубе, обедненный спиртом, т.е. будет происходить частичное разделение летучей смеси на спирт и воду по сравнению с исходной смесью. Такой процесс разделения летучих смесей именуется простой перегонкой. Если испарить всю исходную смесь, то концентрация спирта в дистилляте будет равна концентрации в исходной смеси.

При проведении процесса простой перегонки наперед задаются концентрацией спирта в кубовом остатке или в дистилляте, и на оснований рас-

чета материального баланса определяют долю частичного испарения, с учетом формы кривой фазового равновесия.

В практике часто осуществляют *фракционную перегонку*. При такой перегонке первые порции дистиллята будут иметь максимальную концентрацию спирта — около Y_H , а следующие — меньшую концентрацию, например Y_x , Y_r ..., и далее концентрация дистиллята будет снижаться. Фракционная перегонка дает возможность получать дистиллят различной концентрации и собирать его в отдельные сборники с помощью распределительного крана 4 (рис. 13).

Так, например, при его концентрации в исходной смеси 8 % об. первые порции дистиллята будут иметь концентрацию спирта 49,6 % об. По мере перегонки и снижения концентрации спирта в кубовой жидкости до $X_{\rm k}=1$ % об. концентрация спирта в конечной порции дистиллята снизится примерно до 9 % об.

При содержании в бражке 10% об. спирта после нескольких перегонок получают следующую концентрацию спирта:

1-ая	32,7% об.;
2-ая	58,3% об.;
3-я	74,8% об.;
4-ая	83,2% об.;
5-фя	87,3% об.

3. Перегонка с дефлегмацией

Простая перегонка дает возможность только частично разделить смесь летучих веществ и на практике простая перегонка используется только в лабораторных условиях. Для более полного разделения применяют *перегонку с дефлегмацией*. Суть ее состоит в том, что выходящий из куба пар (рис. 15) предварительно частично конденсируется в специальном теплообменнике — дефлегматоре 5 и полученный при этом конденсат (флегма¹³) возвращается в куб 1, а оставшаяся часть несконденсированного пара поступает в холодильник 2, где конденсируется, образуя дистиллят.

При частичной конденсации пара оставшаяся часть пара обогащается водой, концентрация спирта (Y) в оставшейся части пара больше, чем его концентрация в исходном паре (Y). Например, при концентрации спирта в исходном паре Y= 42 % мас. при частичной конденсации пара образуется L = 0,5 кг флегмы с концентрацией около 17 % мас. и D = 0,5 дистиллята с кон-

¹³ Слово флегма (от греч. phlegma – слизь, влага, жар, огонь) употребляется уже в 1358 г. известным алхимиком Ортолоном. Под флегмой понимали то, что не сгорает; дефлегмация – освобождение спирта от флегмы (мокрой, несгорающей части водно-спиртовой жидкости). Алхимики создали своеобразную теорию перегонки, согласно которой повышение крепости продукта достигалось действием огня. Это заблуждение помешало развитию процесса перегонки, так как конструкторы аппаратов стремились не допустить охлаждения паров. Этот ошибочный взгляд надолго замедлил введение дефлегмации и удержался почти до XVIII в.

центрацией около 67 % мас., в то время как при простой перегонке концентрация спирта в дистилляте будет 42 % мас.

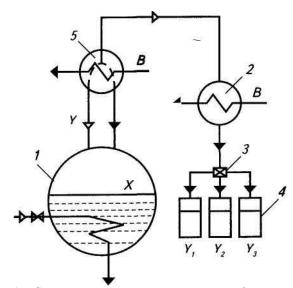


Рис 15. Схема установки для перегонки с дефлегмацией: 1 – перегонный куб; 2 – холодильник; 3 – делительный кран; 4 – сборники; 5 - дефлегматор

Таким образом, перегонка с дефлегмацией обеспечивает более глубокое разделение летучих смесей по сравнению с простой перегонкой, но все равно не позволяет получать чистые компоненты.

При перегонке с дефлегмацией отношение количества флегмы L (при температуре кипения) к количеству дистиллята D именуется флегмовым числом (или числом флегмы) R = L/D. Чем больше R, тем выше концентрация спирта в дистилляте, но при этом будет больше и расход энергии на перегонку. Флегмовое число выбирают по технико-экономическим соображениям в пределах $0 < R < \infty$. При R = 0, происходит простая перегонка — возврата флегмы нет, при $R = \infty$ вся флегма конденсируется в дефлегматоре и возвращается в перегонный куб — разделение отсутствует.

Считается, что флегмовое число не должно быть менее 3.

Перегонка с дефлегмацией используется в коньячном производстве при получении коньячных и плодовых спиртов с концентрацией 65-75 % об. из виноматериалов с содержанием спирта 9-11% об. (см. рис. 16).

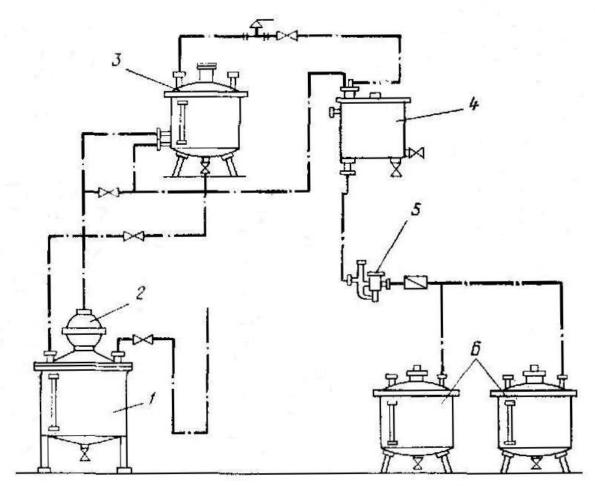


Рис. 16. Внешний вид установки двойной сгонки коньячного спирта УПКС: 1 - перегонный куб; 2 - шаровой дефлегматор; 3 - подогреватель вина; 4 - холодильник; спиртовый смотровой фонарь; 6 - сборники спирта

4. Ректификация

Простая перегонка и перегонка с дефлегмацией – периодические процессы, проходящие в условиях стационарного массообмена, если пренебречь в силу небольшой скорости уменьшением содержания спирта в жидкости, пар над жидкостью в любой момент времени близок к состоянию насыщения, а движущая сила массообмена (в предельном случае - разница между прямой у=х и равновесным состоянием) создается за счет отбора пара и его дистилляцией.

Отличительная особенность ректификации в том, что поток жидкости (исходной бражки или специально сконденсированной флегмы) направляется навстречу восходящим потокам жидкости. Наиболее удобно это проводить в т.н. "колоннах", представляющих вертикальные аппараты с большим соотношением высота/диаметр и с установленными внутри контактными устройствами.

При ректификации процессы испарения и конденсации дополняются также массо- и теплообменом в специальных контактных устройствах (тарелках или насадках). При достаточно разумном оформлении последних устройств состояние кипения уже не является обязательным для испарения жидкости, оно вполне полноценно заменяется испарением через поверхность раздела фаз, хотя температуру внутри колонны выгодно поддерживать близкой к кипению для интенсификации испарения.

4.1. Классификация ректификационных установок

По техническому назначению ректификационные установки спиртового производства подразделяются на сырцовые, установки для ректификации спирта-сырца, брагоректификационные и установки для абсолютирования спирта.

Сырцовые ректификационные установки предназначены для получения спирта-сырца из бражки. В них вместе с этиловым спиртом из бражки выделяются почти все летучие примеси, сопутствующие спирту. В состав спирта-сырца помимо этилового спирта входят вода и другие летучие примеси (прочие спирты, кислоты, эфиры, альдегиды и т.д.). Сырцовые установки с увеличенным числом тарелок в концентрационной колонне могут использоваться для получения технического спирта.

Установки для ректификации спирта-сырца предназначены для очистки спирта-сырца от сопутствующих летучих примесей, в результате чего из него получается ректификованный спирт. Установки для ректификации спирта-сырца в основном используются на ликероводочных заводах или на мелких спиртовых заводах.

В брагоректификационных установках совмещены технологические операции сырцовых установок и установок для ректификации спирта-сырца. Они позволяют получать ректификованный спирт непосредственно из бражки с меньшими затратами энергии, воды, рабочей силы и при меньших потерях спирта. В настоящее время основная масса ректификованного спирта вырабатывается на брагоректификационных установках. Они же могут быть использованы и для производства технического спирта всех категорий.

По способу действия ректификационные установки подразделяются на непрерывно- и периодически действующие. В практике спиртового производства применяются в основном непрерывнодействующие установки, и только на некоторых мелких заводах до настоящего времени встречаются периодически действующие кубовые установки для ректификации спиртасырца. Такие установки в ряде случаев применяются в винодельческой промышленности для получения спиртасырца (концентрацией около 40 % об.) из отходов виноделия (выжимки, осадки, не пригодные для переработки в виноделии виноматериалы и др.).

По числу колонн ректификационные установки разделяются на одноколонные и многоколонные. Сырцовые установки, как правило, одноколонные, брагоректификационные — многоколонные. **В** зависимости от давления, применяемого в колоннах, ректификационные установки подразделяются на вакуумные (работающие под разрежением), атмосферные и работающие под избыточным давлением. В спиртовом производстве бывшего Советского Союза в основном применялись ректификационные установки, работающие под атмосферным давлением. Верхние части колонн таких установок соединены с атмосферой.

В вакуумных установках одна или несколько колонн работают под давлением ниже атмосферного; в установках, работающих под избыточным давлением, в одной или нескольких колоннах давление в верхней части колонны поддерживается значительно выше атмосферного. Остальные колонны могут работать при атмосферном давлении.

4.2. Типы контактных устройств ректификационных аппаратов

Общепризнанной классификации контактных устройств для осуществления массопередачи в ректификационных аппаратах на настоящее время нет. В основу наиболее простой для запоминания положен способ образования межфазной поверхности:

- 1. Пропускание газа (пара) в виде пузырьков в жидкости барботаж, соответственно барботажные тарелки (пример распылитель воздуха в аквариуме).
- 2. Распыление жидкости в объеме газа, при которой газ является сплошной фазой, а жидкость дисперсной (пример распылитель воды на газоне).
- 3. Взаимодействие газа с движущейся пленкой жидкости, при которой обе фазы являются сплошными (пример стекание жидкости по стенке) насадочные колонны.

Основными характеристиками эффективности ректификационных колонн являются.

- 1. Способность контактного устройства разделять смесь называется эффективностью, которую оценивают числом теоретических тарелок. Термин используется для оценки тарельчатых колонн со ступенчатым массобменом. Под теоретической тарелкой понимают такое устройство, при выходе с которого паровая фаза достигает фазового равновесия (насыщенный пар). Мерой эффективности реальной тарелки, на которой насыщенное состояние пара не достигается, является ее КПД, который равен отношению числа теоретических тарелок п, необходимых для осуществления заданного разделения смеси, к числу реальных тарелок N, необходимых для той же цели: η=n/N. Значение КПД определяют опытным путем, для большинства типов тарелок оно равно 0,4÷0,7.
- 2. Удерживающая способность по жидкости (УС) количество вещества в виде пара или жидкости, находящееся между кубом колонны и конденсатором. Складывается из статической УС количество вещества в состоянии покоя (несливаемый остаток) и динамической УС вещество, захватываемое

восходящими парами. При очень большой УС флегмовое число практически не сказывается на способности разделения.

- 3. Нагрузка колонны количество вещества, полученного в результате перегонки в единицу времени. Определяет производительность колонны до ее захлебывания уноса восходящим потоком пара жидкости из нижележащих зон и невозможности стекания вниз, что делает невозможной работу колонны в режиме массообмена, а также приводит к перебросу перегоняемой жидкости в конденсатор. Во многом определяется флегмовым числом.
- 4. ВЭТТ высота, эквивалентная теоретической тарелке. Длина участка колонны, который необходим для перехода от концентрации извлекаемого компонента (спирта) к равновесной с паровой фазой. Используется для оценки эффективности насадочных колонн.

4.2.1. Безнасадочные колонны

Обычно выполнены в виде трубы с развитой поверхностью или просто гладкой трубы. Контакт между паром и жидкостью проходит в пленке жидкости, стекающей по поверхности трубы. Используется, главным образом, в лабораторных установках микроперегонки, иногда для дефлегмирования в процессах простой перегонки или предотвращения брызгоуноса при простой перегонке. В последнем случае колонну не теплоизолируют и дефлегмация происходит под действием воздуха (дефлегмация с воздушным охлаждением).

На рис. 17 показан стандартный елочный дефлегматор, выполненный из стекла. ВЭТТ подобных устройств редко бывает менее 10 см при очень небольших нагрузках.

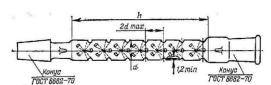


Рис. 17. Лабораторный елочный дефлегматор воздушного охлаждения

На рис. 18 показана стандартная конструкция коньячного аламбика¹⁴, в верхней части которого имеется шлем (колпак - шаровой дефлегматор воздушного охлаждения и одновременно брызгоуловитель) и своеобразно выгнутая труба для паров (лебединая шея).

-

¹⁴ Аламбик - от фр. Alambic - перегонный аппарат.

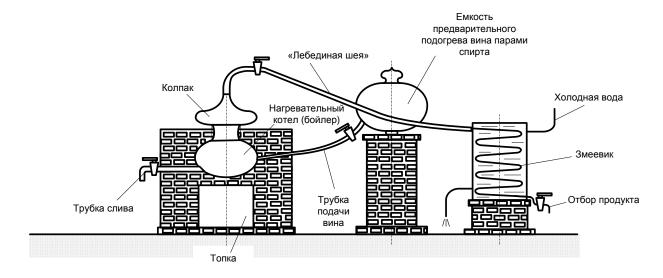


Рис. 18. Общий вид коньячного аламбика (Alambic Charentais)

4.2.2 Барботажные колонны и режимы их работы

Барботажные колонны применяются с колпачковыми, сетчатыми и провальными тарелками. Значительное гидравлическое сопротивление колонн при ректификации вызывает только некоторое повышение давления и температуры в нижней части колонны, но жидкости в них разделяются с большей четкостью. Массообмен в них имеет ступенчатый характер (в отличие от непрерывного режима насадочных колонн) — газ и жидкость соприкасаются на отдельных ступенях (тарелках) аппарата.

Массовый барботаж в зависимости от скорости газа в сечении отверстия характеризуется следующими режимами (в порядке повышения):

- 1. **Режим смоченной тарелки** (провала силы давления столба жидкости больше давления газа в проходном сечении отверстия). В этом режиме газ и жидкость проходят через разные отверстия и контакт фаз малоэффективен.
- 2. **Барботажный режим**: пузыри газа выходят из отверстия в виде факела, отрываются от него за счет Архимедовой силы выталкивания, распадается на отдельные пузыри под действием турбулентности газо-жидкостной смеси, образуя газожидкостной слой. На поверхности жидкости происходит разрыв газовых оболочек образуется пенный слой. При разрыве пленок жидкости образуются брызги, поднимающиеся над слоем жидкости.
- 3. *Режим газовых струй* (факельный режим струя газа на выходе из отверстия выглядит в виде факела, разрушения на пузыри не происходит вплоть до касания факела поверхности жидкости на тарелке).
- 4. *Режим интенсивного уноса* и захлебывания тарелки (скорость газа такова, что она захватывает жидкость с собой и последняя вместо течения вниз уносится вместе с газом). Этот режим, как правило, определяет макси-

мальную производительность колонны.

Практически во всех режимах на тарелке присутствуют три состояния жидкости: газо-жидкостной слой, слой пены - инверсирующей смеси газа и жидкости, и брызги. Расстояние между тарелками должно быть больше суммы вспененного слоя жидкости на тарелке и сепарационного пространства, последнее определяют, исходя из условий минимального межтарельчатого уноса.

Конструктивно тарелки делятся на три большие группы: колпачковые, сетчатые и провальные и огромную массу промежуточных и переходных между этими типами.

Колонны с колпачковыми тарелками. В колпачковых тарелках газ барботирует через жидкость, выходя из прорезей колпачков, расположенных на каждой тарелке. В прорезях газ дробится на мелкие струйки, которые по выходе из прорези почти сразу поднимаются вверх и, проходя через слой жидкости на тарелке, сливаются друг с другом.

В колоннах с колпачковыми тарелками (рис. 19) находятся тарелки с патрубками 2, закрытые сверху колпачками 3. Нижние края колпачков снабжены зубцами или прорезями в виде узких вертикальных щелей. Жидкость перетекает с тарелки на тарелку через переливные трубы 4. Уровень жидкости на тарелке соответствует высоте, на которую верхние концы переливных труб выступают над тарелкой. Чтобы жидкость перетекала только по переливным трубам, а не через патрубки 2, верхние концы патрубков должны быть выше уровня жидкости. Нижние края колпачков погружены в жидкость так, чтобы уровень жидкости был выше верха прорезей.

Газ проходит по патрубкам 2 в пространство под колпачками и, выходя через отверстия между зубцами или через прорези в колпачках, барботирует через слой жидкости.

Чтобы газ не попадал в переливные трубы и не препятствовал, таким образом, нормальному перетоку жидкости с тарелки на тарелку, нижние концы переливных труб опущены под уровень жидкости. Благодаря этому создается гидрозатвор, предотвращающий прохождение газа через переливные трубы.

Рис. 19. Колонна с колпачковыми тарелками: 1 – тарелка; 2 – патрубки; 3– колпачки; 4 –переливные грубы.

 $^{^{15}}$ Инверсия - от лат. invirsio — замещение, при которой уже не пар распределен внутри жидкости, а дисперсная жидкость внутри сплошного пара.

Колонны с семчатыми тарелками. Сетчатые тарелки (рис. 20) имеют отверстия диаметром 2–5 мм; газ проходит через отверстия и барботирует через слой жидкости на тарелке. При нормальной работе колонны жидкость не протекает через отверстия, так как она поддерживается снизу давлением газа. Высота слоя жидкости на тарелке составляет 25–30 мм и определяется положением верхних концов переливных труб 2.

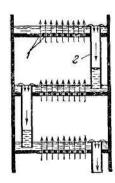


Рис. 20. Колонна с сетчатыми тарелками: 1 – отверстия; 2 – переливная труба.

Сетчатые колонны отличаются простотой устройства и высокой эффективностью. Основной их недостаток заключается в том, что они удовлетворительно работают лишь в ограниченном диапазоне нагрузок. При низких нагрузках, когда скорость газа мала, жидкость протекает через отверстия и работа колонны нарушается. При больших нагрузках гидравлическое сопротивление тарелки сильно возрастает, причем наблюдается значительный унос жидкости (хотя на сетчатых тарелках унос меньше, чем на колпачковых тарелках). Другой недостаток сетчатых колонн состоит в том, что отверстия в тарелках легко забиваются, в оставшихся происходит отклонение режима от расчетного.

Колонны с провальными тарелками. В провальных тарелках отсутствуют переливные трубы, вследствие этого газ и жидкость проходят через одни и те же отверстия. Дырчатые провальные тарелки по устройству аналогичны сетчатым тарелкам и отличаются от них лишь отсутствием переливных труб. Решетчатые тарелки (рис. 21) имеют отверстия в виде фрезерованных щелей шириной 3–4 мм. Иногда тарелки собирают из полос, поставленных на ребро.

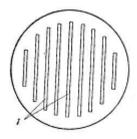


Рис. 21. Решетчатые провальные тарелки: 1 -щели.

Преимуществами барботажных колонн являются хороший контакт между фазами и возможность работы при любом, в том числе при низком, расходе жидкости, по сравнению с насадочными они более пригодны для работы с загрязненными средами.

Основные недостатки барботажных колонн – сложность конструкции и высокое гидравлическое сопротивление, связанное при пропускании больших количеств газа со значительными затратами энергии на перемещение газа через аппарат. Поэтому барботажные колонны применяют преимущественно в тех случаях, когда разделение ведется под повышенным давлением, так как при этом высокое гидравлическое сопротивление не существенно.

4.2.3. Колонны с насыпной насадкой и режимы их работы

Представляют собой колонну, в которую насыпана т.н. "насадка" - небольшие тела для осуществления контакта между восходящим паром и нисходящей жидкостью (флегмой).

Наиболее простым видом насадки являются кольца Рашига - отрезки стеклянных или фарфоровых трубок. Материал насадки обычно выбирают из условий коррозионной стойкости, легкости промывания и хорошей смачиваемости жидкостью (нередко насадку специально матируют для этого протравливанием химическими реактивами). Обычно это различные марки нержавеющей стали, стекло, фарфор.

Насадку укладывают на решетки различной формы для предотвращения ее проникновения внутрь куба. Свободное сечение решеток не должно быть менее свободного сечения уложенных на них слоев насадки. Иногда для предотвращения растекания жидкости по стенкам делают специальные устройства, собирающие флегму и возвращающие ее в центр колонны (наиболее простые - воронкообразные).

Несмотря на значительный прогресс в области создания высокоэффективных аппаратов с насадочными телами, засыпанными в навал, колоннам такого типа присущи недостатки, которые ограничивают области их применения:

- 1 относительно низкие допустимые нагрузки;
- 2 значительная материалоемкость;
- 3 затруднена работа с загрязненными средами;
- 4 сложность изготовления высокоэффективных насадочных тел.

На рис. 22 представлены некоторые виды насадочных тел.



Рис. 22. Некоторые виды насадочных тел: а - проволочная спирально-призматическая насадка; б - кольца Рашига; в - кольца Палля; г - насадка Ну-Рак; д - насадка IMTP $^{\circledR}$

Насадочные колонны, как уже отмечалось, применяются в спиртовой промышленности относительно редко. Основные режимы работы:

- 1. **Пленочный режим** имеет место при малых плотностях орошения и скорости газа. При этом жидкость движется по орошаемой насадке в виде капель и пленок. Сплошной фазой является газ, дисперсной жидкость.
- 2. **Промежуточный режим** возникает при росте скоростей при приближении к турбулентному. Жидкость стекает по насадкам в виде капель и струй, последние захватывая газ, образуют завихрения. Сплошной фазой является газовая.
- 3. *Турбулентный режим:* жидкость турбулизована, взаимодействие происходит на границе турбулизованных струй.
- 4. **Эмульгационный** ¹⁶: происходит такое смешение газа и жидкости, при котором нельзя сказать какая из фаз сплошная, какая дисперсная. Фазы непрерывно *инверсируют*, меняются ролями. Наиболее эффективный режим с точки зрения массопередачи.
- 5. Режим *захлебывания* скорость газа достигает максимума и газ начинает уносить жидкость.

4.2.4. Колонны с регулярной насадкой

Являются логической модификацией насадочных колонн. В отличие от колонн, заполненных беспорядочно уложенной насадкой или с жестко закрепленными на корпусе тарелками, в данном типе колонн насадка состоит из перфорированного материала, свободно вставленного по всему сечению колонны. Жидкость стекает по насадке в виде пленки. Различают стеклянные спирали, из металлической сетки, проволочных спиралей и пр.

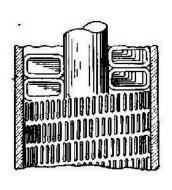
Регулярные насадки, обладая упорядоченной структурой, препятствуют возникновению непредвиденных застойных зон, имеющих место в насыпных насадках. Кроме того, они способны работать с высокими нагрузками по паровой фазе, обладают более низким собственными сопротивлением, менее материалоемки.

Сегодня колонны с регулярными насадками относятся к наиболее эффективным ректификационным аппаратам, для отдельных видов параметр ВЭТТ составляет менее 1 см.

На рис. 23 представлены некоторые виды современных регулярных насадок.

-

¹⁶ Эмульгация - от лат. emulsus –выдоенный.





а. б.

Рис. 23. Некоторые виды регулярных насадок: а - колонна Подбильняка с проволочной спиралью (насадка "Хэли-грид"); б - пакеты регулярной насадки ГИПХ-6 (ПП)

4.2.5. Пленчатые колонны

Редко встречающийся вид колонн, в которых испарение происходит в тонкой стекающей пленке жидкости. Пленка жидкости может образовываться как с помощью специальных устройств, так и ее распылением вращающимися распылителями.

4.2.6. Сравнение эффективности различных видов контактных устройств

В заключении приведем сравнительную характеристику различных типов контактных устройств по данным $J.J.Gualito^{17}$.

¹⁷ J.J.Gualito, F.J. Cerino, J.C. Cardenas fnd J.A.Rocha. Design Method for Distil-lation Columns Filled with Metallic, Ceramic, or Plastic Structured Packings., Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 1747-1757.

Таблица 2 Сравнительные данные по внутренним устройствам ректификационных колонн*

Свойства	колпач- ковые тарелки	сетча- тые тарел- ки	кла- панные тарелки	двухпо- точные тарелки	насып- ные насад- ки	регу- лярные насадки
Производи- тельность по пару	3	4	4	5	5	5
Производи- тельность по жидкости	4	4	4	5	5	5
Эффектив- ность	4	3	4	3	4	5
Устойчивость	5	3	5	1	4	5
Перепад дав- ления	2	3	3	3	4	5
Стоимость	3	5	4	5	2	1
Работа с за- грязненными средами	3	3	3	4	2	1
Расчетная на- дежность	4	4	3	2	3	3

^{*}Примечание: 5— превосходно; 4— очень хорошо; 3— хорошо; 2— средне (посредственно); 1— плохо.

4.3. Основные режимы работы ректификационных колонн и их конструктивное выполнение

Как отмечалось ранее, по способу работы ректификацию разделяют на периодическую и непрерывную.

При периодической в куб одномоментно загружается перегоняемая жидкость и частично или полностью отгоняется при помощи колонны с отбором фракций различных по компонентному составу. При перегонке спиртсодержащих жидкостей таких фракций различают три (не путать с классификацией примесей по летучести, изложенные выше): головная часть погона (иногда первый погон); основной погон (сердце); хвостовая часть (последний погон).

При непрерывной ректификации отгоняемую жидкость непрерывно вводят в куб колонны с непрерывным отведением продуктов отгонки. При этом в нижней части колонны (кубе) отводится низкокипящие продукты, из

верхней - высококипящие. Возможен также отбор некоторых продуктов перегонки по высоте колонны.

Процесс ректификации осуществляется в специальных аппаратах — ректификационных колоннах. Способ контактирования потоков в колоннах может быть ступенчатым (в тарельчатых колоннах) или непрерывным (в насадочных и пленочных колоннах).

Жидкостный поток в колонне (флегма) образуется в результате частичной конденсации пара, выходящего из верхней части колонны, в специальных теплообменных аппаратах — дефлегматорах, или вводится на верхнюю тарелку колонны в виде питания.

Для создания парового потока в колонне в ее нижнюю часть (в куб) подается соответствующее количество тепла — или за счет непосредственного ввода греющего пара в кубовую жидкость (*открытый обогрев колонны*), или подачей пара в специальный теплообменник-испаритель; через поверхность теплопередачи последнего теплота конденсации греющего пара передается кипящей кубовой жидкости, из которой образуется паровой поток (*закрытый обогрев колонны*).

Обогрев колонн открытым (острым) паром применяется в том случае, когда конденсат греющего пара не ухудшает качество кубового остатка, не взаимодействуют с продуктами ректификации и не образует новых систем, которые трудно разделить в колонне. При открытом обогреве конденсат греющего пара смешивается с кубовым остатком. При закрытом обогреве требуются пар более высокого давления и наличие поверхности теплопередачи (испарителя).

Ректификационные колонны могут быть полными и неполными, (рис. 24).

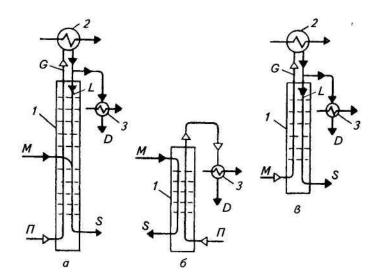


Рис. 24. Типы ректификационных колонн. 1 – колонна; 2 – дефлегматор; 3 – конденсатор; а – полная; б- неполная отгонная; в – неполная концентрационная, М- бражка; П – пар; G –спиртовый пар; L – сконденсированная флегма; S – барда; D - дистиллят

Неполные колонны бывают двух видов:

отгонная (рис. 24 б) - питание подается на ее верхнюю тарелку, из нижней части (из куба) выводится практически чистая вода, а из верхней части отводится пар, частично обогащенный спиртом, дефлегматор не устанавливается, вся паровая фаза конденсируется в холодильнике (или в виде пара питает концентрационную колонну). Учитывая отсутствие дефлегматоров для создания флегмы в неполных отгонных колоннах, они считаются открытыми;

концентрационная (рис. 24 в) — питание в паровом виде подается под нижнюю тарелку (в куб), из верхней части отводится практически чистый спирт, а снизу остаток, частично обогащенный водой, питание жидкостью производится конденсатом, поступающим в верхней части из дефлегматора (флегма). Дефлегматор — обязательная часть концентрационной колонны.

В концентрационных колоннах орошение производится за счет части конденсата пара, выходящего из колонны. Остальная доля конденсата пара образует дистиллят — верхний продукт колонны, поэтому орошение колонны и отбор дистиллята количественно связаны между собой. Отношение количества конденсата пара (при температуре конденсации), поступающего на орошение колонны (флегмы), L к количеству дистиллята D называется флегмовым числом, или числом флегмы (рис. 24):

$$R = \frac{L}{D} = \frac{G - D}{D}$$
,

где G – количество пара, выходящего из колонны, G = L + D.

Флегмовое число аналогично перегонке может изменяться от 0 до ∞ . При R=O (орошение — возврат флегмы отсутствует) в колонне не будет массообмена, а, следовательно, и обогащения пара спиртом. Пар будет проходить транзитом по колонне, и процесса ректификации не будет. При $R=\infty$ весь конденсат пара, выходящего из колонны, полностью будет поступать на орошение колонны; в этом случае отбор дистиллята равен нулю, колонна работает «сама на себя», не выдавая дистиллята. При непрерывном режиме нижний продукт будет иметь тот же состав, что и питание колонны.

Практически колонна должна работать при $0 < R < \infty$. Рабочая величина R определяется на основании технико-экономического расчета, обычно не менее 3.

Отбор дистиллята можно производить после частичной или полной конденсации пара (см. рис. 25). При первом способе обеспечивается допол-

нительное обогащение дистиллята спиртом за счет частичной конденсации пара (дробная конденсация) и массообмена, происходящей между паром и конденсатом при противоточном движении их в дефлегматоре. При втором способе пар, выходящий из колонны, дистиллят и флегма имеют одинаковый состав, и дефлегматор не дает никакого концентрирующего эффекта.

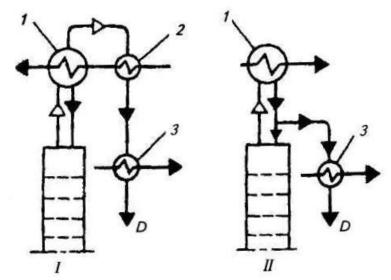


Рис. 25. Способы отбора дистиллята (дефлегмации): I - с частичной конденсацией пара; II - с полной конденсацией пара; 1 - дефлегматор; 2, 3 - конденсатор; D - дистиллят

В отличие от полной колонны, в неполных колоннах получается только один практически чистый компонент (вода — в отгонной и спирт в концентрационной), и для дальнейшего обогащения дистиллята отгонной колонны или остатка концентрационной колонны требуется их дальнейшая ректификация. Указанная специфика разгонки связана с противоточным контактом либо паровой фазы со свежими порциями бражки (в верхней части отгонной), либо флегмы с паром вода-спирт (в нижней части концентрационной).

Теплота конденсации пара обычно отводится водой, промежуточными продуктами, подлежащими нагреванию, или воздухом в специальных воздушных теплообменниках.

Полная колонна (рис. 24, а) состоит из отгонной, или исчерпывающей (нижней) части и концентрационной (верхней). Питание в полную колонну вводится через среднюю часть на верхнюю (питательную) тарелку отгонной части колонны. В полной ректификационной колонне создаются условия для получения практически в чистом виде обоих компонентов бинарной смеси, подлежащей разделению.

В одной полной ректификационной колонне можно разделить на чистые компоненты только бинарную смесь.

Для разделения многокомпонентных смесей (каковой и является, соб-

ственно, бражка) на чистые компоненты меняют несколько последовательно установленных колонн. Каждая из колонн разделяет поступающую в нее смесь на дистиллят, который представляет собой один или несколько легколетучих компонентов (легкая фракция), и остаток, который состоит из труднолетучих компонентов (тяжелая фракция), т.е. делит поступающую на ректификацию смесь на две части, различающиеся по летучести (кубовый остаток и дистиллят). На рис. 26 представлены два из пяти возможных вариантов схемы разделения четырехкомпонентной смеси на четыре продукта.

Для разделения п-компонентной смеси на чистые компоненты требуется (n-1) колонн. Но на практике, учитывая огромное количество примесей спирта и их относительно малые количества (всего 0,5% от общего спирта), многокомпонентные смеси обычно сначала разделяют не на чистые компоненты, а на фракции, которые состоят из нескольких близких по летучести компонентов. При этом предварительно определяют ключевой компонент. В легколетучей фракции ключевым является компонент, обладающий наименьшей летучестью. В труднолетучей фракции ключевым будет компонент с наибольшей летучестью. При выделении одного целевого компонента в первой колонне выделяют, например, всю легколетучую фракцию, а целевой компонент будет ключевым компонентом в труднолетучей фракции. Далее в другой колонне труднолетучую фракцию разделяют на один ключевой (целевой) компонент и остаток труднолетучей фракции.

Возможен и другой вариант, когда целевой компонент является ключевым компонентом легколетучей фракции первой колонны, которая затем делится в другой колонне на чистый целевой компонент (остаток) и фракцию более летучих компонентов.

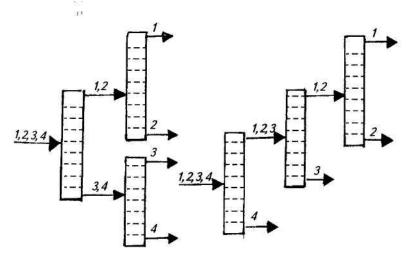


Рис 26. Принципиальные схемы ректификационных установок для разделения многокомпонентных летучих смесей

4.3.1. Периодическая ректификация

Исторически наиболее старые колонны.

В установках для ректификации спирта-сырца периодического действия используется принцип фракционирования, суть которого состоит в том, что из смеси летучих компонентов последовательно отгоняют компоненты (или группу компонентов-фракций) в зависимости от их летучести. Так, например, если взять трехкомпонентную смесь, состоящую из компонентов A, Б и B, обладающих различной летучестью ($K_A > K_B > K_B$), то при перегонке первая фракция будет обладать относительно большим содержанием компонента A затем, по мере истощения смеси компонентом A, во фракции будет преобладать компонент Б, а в кубе останется в преобладающем количестве компонент B.

Простая перегонка не дает возможности четко разделить смесь летучих компонентов на достаточно чистые компоненты, особенно если они мало разнятся по летучести, т.е. имеют близкие показатели температуры кипения. Чтобы увеличить четкость разделения, применяют частичную дефлегмацию и, что является более радикальным приемом, — ректификацию. Такая установка (рис. 27) состоит из куба (емкости) 1 с поверхностью нагрева, ректификационной колонны 2 с 36—60 сетчатыми или многоколпачковыми тарелками, дефлегматора 3, холодильника 4, сортировочного крана 5 и целого набора вспомогательного оборудования. Аппарат в таком виде широко распространен в производстве коньячных и ароматных спиртов — представляет собой практически неизмененный перегонный аппарат Саваля.

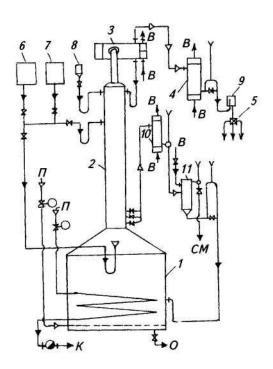


Рис. 27. Схема ректификационной установки периодического действия: 1 - куб колонны; 2 - ректификационная колонна; 3 - дефлегматор; 4 - холодильник; 5 - сортировочный (делительный) кран; 6, 7 - вакуумпрерыватели; 8

- сепаратор CO_2 ; 9 - смотровой фонарь; 10 - холодильник сивушного масла; 11 - декантатор сивушного масла

П - пар; К - конденсат; О - кубовый остаток; СМ - сивушное масло; В - охлаждающая вода

Спирт-сырец загружают в куб и кипятят, вводя греющий пар в змеевики и частично через барботер. Пары спирта и летучих примесей из куба поступают в колонну и, пройдя вверх по колонне, в начальный момент полностью конденсируются, образуя флегму. При взаимодействии потока пара с флегмой в ректификационной колонне происходит разделение летучих веществ (в соответствии с коэффициентами их испарения), отбор которых проводят пофракционно через холодильник с помощью сортировочного крана.

Головные примеси, обладая большей летучестью, концентрируются в верхней части колонны первыми и отбираются первыми в виде так называемой *головной фракции* ($\Gamma\Phi$). Ее количество обычно составляет $3\div 5$ % от общего объема загружаемого в куб спирта-сырца. Затем отбирают фракцию спирта II начального сорта (6-12 %), которая в значительной степени загрязнена головными примесями. Как только спирт по пробе будет удовлетворять требованиям стандарта на ректификованный спирт, начинают отбор фракции I сорта (или соответственно высшей очистки). Выход фракции ректификованного спирта обычно колеблется в пределах 65-80 % и зависит от содержания примесей в спирте-сырце, требуемой степени очистки ректификованного спирта и эффективности работы колонны.

Когда анализ и органолептические испытания покажут, что в ректификованном спирте появились промежуточные примеси, переходят к отбору фракции спирта II концевого сорта. При этом концентрация спирта постепенно понижается до 80 % об.

После отбора фракции II концевого сорта из колонны выходит фракция, обогащенная сивушным маслом (смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов).

При периодической ректификации рекомендуют применять т.н. метод "крепких навалок". После того навалка, спускаемая в куб, покроет паровой барботер и змеевик, через них начинают подавать греющий пар. Вследствие энергичного перемешивания открытым паром нагревание навалки идет интенсивно, и через полчаса - час после ее спуска колонна аппарата начинает нагреваться. Еще до нагрева колонны, дефлегматор и холодильник наполняют водой, но краны для холодной воды остаются закрытыми до поступления паров в дефлегматор. Сгонка начинается концентрированием головных примесей, что достигается при помощи операции, называемой замедленной сгонкой, или задержкой.

Эта операция заключается в том, что при нормальном впуске пара в куб на дефлегматор подают такое количество охлаждающей поды, при котором все (или почти все) пары возвращаются в колонну в виде флегмы. Такая задержка выдачи продукта приводит к тому, что головные примеси заполняют

колонну и концентрируются на ее верхних тарелках. Кроме того, задержка увеличивает концентрацию спирта на тарелках колонны, в результате чего создается препятствие к поднятию хвостовых примесей к верху колонны. Задержка спирта продолжаются от 1,5 до 3 ч в зависимости от качества спирта. При этом большое значение имеет температура, с которой погон поступает обратно в колонну. Рекомендуется не охлаждать погон ниже 50-65° С, так как охлажденный погон нарушит работу колонны, сконденсировав значительное количество паров в колонне и понизив в ней давление.

При переохлажденном погоне потребуется много времени для нагрева его до температуры кипения, только после чего пары головных продуктов пойдут на холодильник. К концу этого периода, когда почти все головные примеси удалены из куба, подача воды из дефлегматора уменьшается, вместе с тем уменьшается и флегмовое число; на фонарь быстро начинает поступать эфиро-альдегидная фракция. Эта операция получила название выбрасывания. Работа с флегмовым числом, равным бесконечности, в самом начале сгонки имеет еще и другое значение: укрепляющий эффект тарелок при этих условиях максимален, благодаря чему они работают с наибольшим эффектом.

Однако по мере сгонки содержание спирта в кубе уменьшается; для того чтобы не уменьшалась крепость ректификата, флегмовое число увеличивают путем большей подачи воды на дефлегматор или уменьшения подачи пара в аппарат. Поэтому к концу отбора первого сорта производительность снижается до 70-60% от максимальной.

Когда анализ и органолептические испытания покажут, что и дистилляте появились хвостовые продукты, переходят на отбор второго концевого сорта. При отборе этого сорта происходит дальнейшее уменьшение крепости жидкости в кубе, что приводит к понижению крепости дистиллята. При сгонке второго концевого сорта крепость дистиллята понижается до 85%, а при отборе третьего сорта - до 80% об. Когда температура кипения в кубе станет равной 101 -103° С, в фонарь начинает поступать фракция, содержащая сивушное масло; эту фракцию направляют в сивухопромыватель. Сгонку заканчивают, когда крепость дистиллята в фонаре составит 2% об. В этот момент содержание спирта в кубе практически равно нулю.

По окончании сгонки прекращают доступ пара в куб и спускают из куба оставшуюся жидкость. Регулировка работы аппарата сводится к изменению количества пара, подаваемого в куб, и воды, подаваемой на дефлегматор. Количество пара практически остается постоянным во все время сгонки. Поэтому основной задачей является изменение подачи воды на дефлегматор или, что то же, изменение флегмового числа.

Фракции спирта при периодической ректификации бражки представлены в таблице 3.

Таблица 3

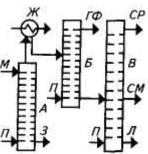
Фракции спирта при периодической ректификации бражки

Название фракции	Начало отбора	В % к исходной навалке	Использование				
Эфиро-альдегидная фракция	-	0,3-0,5	На реализацию				
Первый погон							
III головной (начальный) сорт первого погона	Осветление дистиллята	1,5% (зерно), 2- 2,5% (меласса), крепость 97%	На реализацию				
II головной (начальный) сорт первого погона	Проба с серной кислотой показывает тот же результат, что и исходный спиртсырец	4-8%	Повторная пере- гонка со следую- щей навалкой				
Ректификация спирта							
I сорт ректификованный	Крепость 96,5%, выдерживает пробу с серной кислотой, остаток в кубе примерно 8% от исходного	77%	На реализацию				
Последний погон							
II хвостовой (концевой) сорт последнего погона	Снижение крепости дистиллята до 85%	1,2%	Повторная пере- гонка со следую- щей навалкой				
III хвостовой (концевой) сорт последнего погона	Снижение крепости дистиллята до 80%	4,3%	На извлечение сивушного масла				
Окончание перегонки	Крепость спирта в смотровом фонаре менее 2% об.	-	-				

4.3.2. Непрерывная ректификация

К настоящему времени сконструированы десятки схем непрерывной ректификации, при которой бражка подается, а продукты ректификации отводятся в течение всего процесса. Рассмотрим наиболее простую схему брагоректификационной установки косвенно-прямоточного действия

Принципиальной особенностью установок непрямого (косвенного) действия (см. рис. 28) является предварительное извлечение из бражки спирта и сопутствующих ему примесей, в результате чего получается спиртсырец (бражный дистиллят), который в жидком виде направляется в эпюрационную, а затем в спиртовую колонну для очистки. Выходящий из бражной колонны спиртоводный пар конденсируется в конденсаторе Ж. Эпюрационная колонна Б питается спиртоводным (бражным) дистиллятом, поступающим из конденсатора Ж.



6

Рис. 28. Брагоректификационная установка косвенно-прямоточного действия:

Колонны: А - бражная, Б – эпюрационная, В – спиртовая Продукты: П – греющий пар; М – бражка; З – барда; Л – лютерная вода; ГФ – головная фракция; СР – спирт ректификованный; СМ – сивушное масло; Ж – охлаждающая вода

Таким образом, технологический процесс в брагоректификационных косвенного действия основан на последовательности перетока жидкостного потока от колонны к колонне и сопровождается следующими операциями:

- в бражной колонне перегонка бражки и получение спирта-сырца (бражного дистиллята);
- в эпюрационной колонне эпюрация спирта-сырца, концентрирование и выделение из него головных примесей и метанола;
- в ректификационной колонне укрепление и пастеризация спирта; вывод высших спиртов из зон их концентрирования.

Как правило, система дополняется колонной окончательной очистки спирта для доочистки ректификованного спирта.

Обычные параметры применяемых колонн: бражная имеет 23-28 тарелок, эпюрационная 39-41 тарелку, спиртовая 71-74 тарелки.

Бражка, поступающая в установку, предварительно нагревается восходящими парами бражной колонны в **подогревателе бражки** до 70-75°С. Затем поступает в **сепаратор** СО₂, где освобождается от растворенных газов и только потом поступает на тарелку питания бражной колонны. Пары растворенных газов содержат некоторое количество спирта, поэтому они проходят конденсацию в теплообменнике (конденсатор-спиртоловушка), конденсат поступает в верхнюю часть эпюрационной колонны.

В нижней части колонны подключен **бардоотводчик** для регулирования постоянного объема барды в кубовой части бражной колонны (концентрация спирта в барде - не выше 0,015%). Спиртовые пары температурой 92-94°С и крепостью 40-50% последовательно проходят бардоподогреватель и дефлегматор, образуя питающий жидкостью поток флегмы, оставшаяся часть пара поступает в конденсатор, образуя **бражной дистиллят** температурой не ниже 60-65°С и крепостью и подается на питающую тарелку (20-ю или 28-ю, считая снизу) эпюрационной колонны. Перепад давления в бражной колонне не выше 8-15 кПа.

Основная цель работы эпюрационной колонны - очистка бражного дистиллята от головных фракций. Поскольку содержание таковых не превышает 0,5-1%, основная часть образованных в колонне паров дефлегмируется (флегмовое число практически $R=\infty$) и поступает на питание колонны, оставшаяся конденсируется в конденсаторе и образует ГЭАФ.

Поскольку в бражном дистилляте содержится значительное количество промежуточных фракций (сивушные масла, главным образом), то для снижения нагрузки на последующие операции применяют процедуру гидроселекции примесей. Суть ее в том, что на 5-15 тарелку эпюрационной колонны, считая сверху, подается гидроселекционная вода. Во избежание зарастания колонны солями жесткости в этом качестве обычно используют конденсат пара.

При снижении крепости бражного дистиллята с обычных 40-50% до 15-20% промежуточные фракции принимают характер головных и отводятся вместе с головной фракцией. Одновременно концевые фракции (метиловый спирт) приобретают характер хвостовых и обедняют головную фракцию.

Бражной дистиллят после эпюрации, именуемый спиртом-эпюратом и крепостью 30-35% поступает на 16-ю тарелку ректификационной колонны. В верхней части ректификационной колонны концентрация спирта близка к конечным 92-93% об. и изменена быть не может. В условиях высокой концентрации спирта концевые фракции приобретают характер головных и концентрируются в паровой фазе. Поэтому отбор готового ректификованного спирта проводят из жидкой фазы в верхней части ректификационной колонны, такой спирт, обедненный концевыми фракциями, называется пастеризованным. Пары, обогащенные концевыми фракциями, поднимаются выше и частично возвращаются в ректификационную колонну в виде флегмы, а час-

тично в виде **непастеризованного спирта** идут на питание эпюрационной колонны (кольцуются).

Сивушные масла представляют собой промежуточные примеси. В верхней части ректификационной колонны крепость спирта высока и промежуточные примеси приобретают характер хвостовых, концентрируются в жидкой фазе и вместе с ней спускаются вниз по колонне. Однако в нижней части колонны концентрация спирта падает до нуля, в этом случае промежуточные фракции приобретают характер головных и переходят преимущественно в паровую фазу, поднимаясь вверх по колонне. Максимальной концентрации сивушные масла приобретают в точке азеотропии смеси примесьспирт, откуда они и отбираются из средней части колонны. Точка отбора обычно подбирается экспериментально.

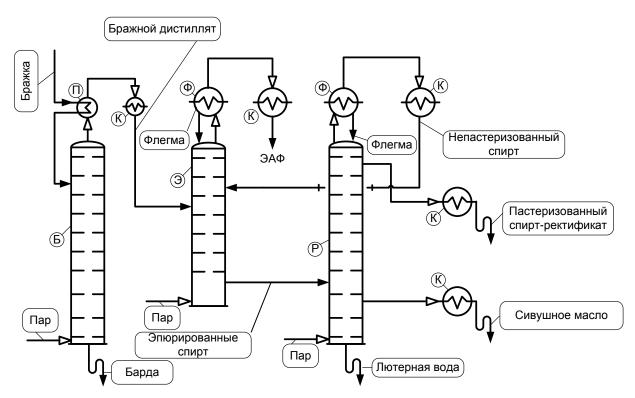
Из нижней части колонны отводится остаток воды (разница между содержанием воды в бражном дистилляте и готовом ректификованном спирте), называемой лютерной водой (лютером). Содержание спирта в лютере не допускается.

Помимо указанного оборудования установка снабжена также контрольно-измерительным оборудованием, вакуумпрерывателями для регулирования давления, смотровыми фонарями для отбора проб (эпрюветками) и пр.

В таблице 5 представлены основные параметры работы брагоректификационной установки косвенно-прямоточного действия, а на рис. 29 - ее принципиальная схема.

Таблица 5 Основные технологические параметры работы брагоректификационной установки косвенно-прямоточного действия

установки косвенно-прямоточного деист	рил					
	Показатели при					
Наименование колонн и параметров	выработке ректи-					
	фикованного					
Грамиод модочио	спирта "Экстра"					
Бражная колонна						
Удельный расход пара, кг/дал	18-22					
Давление в колонне, мм вод. ст.:	1500 1700					
- в выварной камере	1500-1700					
- над верхней тарелкой	300-400					
Температуре, °С:	50.55					
- бражки на входе е колонну	70-75					
- над верхней тарелкой	93-95					
- в выварной камере	103-104					
Крепость бражного дистиллята, % об.	40-45					
Допустимое содержание спирта в барде, %, не более	0,015					
Эпюрационная колонна						
Удельный расход пара, кг/дал	10-13					
Давление в колонне, мм вод. ст.:						
- в выварной камере	1800-2000					
- над верхней тарелкой	200-400					
Температура в выварной камере колонны, °С	88-89					
Крепость эпюрата, % об.						
- при открытом обогреве	30-35					
- при обогреве через кипятильник	40-45					
Ректификационная колонна	•					
Удельный расход пара, кг/дал	28-30					
Давление в колонне, мм вод. ст.:						
- в выварной камере	2300-2500					
- над верхней тарелкой	300-500					
Температура, °С:						
- над верхней тарелкой	78-79					
- над тарелкой питания	86-87					
- в зоне отбора сивушного масла (над 8-ой тарелкой)	95-100					
- в выварной камере	105-106					
Крепость, % об.:						
- сивушного спирта	80-85					
- погона паров сивушного масла	30-50					
- непастеризованного спирта	96,8-97,2					
Содержание спирта в лютерной воде	не допускается					
r i r r r r r r r r r r r r r r r r r r	1 - 71- 3					



Б – бражная колонна; Э – эпюрационная колонна; Р – ректификационная колонна; К – конденсатор паров; Ф – дефлегматор; П – подогреватель бражки

Рис. 29. Принципиальная схема установки косвенно-прямоточного действия

5. Термины и определения

Абсорбция - поглощение газов жидкостями или твердым веществом (насыщение пива CO_2 в процессе созревания). В отличие от адсорбции происходит во всем объеме поглотителя (абсорбента), а не на поверхности.

Адсорбция — избирательное поглощение газов поверхностью (как правило — пористой) твердого поглотителя (адсорбентом) (очистка водки углем).

Азеотропия - состояние бинарной смеси, при котором входящие в нее компоненты испаряются без изменения их соотношения, т.е. жидкость становится нераздельно-кипящей.

Барботер - устройство для введения в жидкость пара или газа, перфорированное кольцевое или с радиальными лучами устройство.

Барда - отход брагоректификации, получаемый при полном испарении спирта с летучими примесями из зрелой бражки.

Бинарная смесь - смесь двух компонентов.

Брагоректификация - процесс выделения спирта непосредственно из зрелой бражки на брагоректификационной установке (БРУ). Обычно состоит из трех последовательно соединенных колонн: бражной, эпюрационной и ректификационной.

Бражной дистиллят - дистиллят, полученный на бражной колонне брагоректификационной установки, по свойствам - аналог спирта-сырца, крепость 30-65% об.

Брожение - процесс ферментативного расщепления глюкозы под действием ферментов дрожжей с образованием спирта, углекислого газа и других продуктов.

Винный (коньячный) дистиллят - продукт, полученный путем дистилляции виноградных сброженных виноматериалов.

Вторичный пар - пар низкого давления, образующийся в результате самоиспарения воды из разваренной массы при ее охлаждении.

ВЭТТ - высота насадки, эквивалентная теоретической тарелке.

Гидроселекция примесей - процесс разбавления спирта умягченной водой в эпюрационной колонне с целью отбора вместе с головной фракцией части промежуточных примесей.

Головная (эфироальдегидная) фракция (ЭАФ, иногда ГЭАФ) - отход брагоректификации, полученный при отделении от спирта-сырца или бражного дистиллята (т.е. спирта с летучими примесями) продуктов с меньшей, чем у спирта, температурой кипения.

Головные примеси спирта - примеси спирта, обладающие летучестью более высокой, чем спирт при любых концентрациях последнего (преимущественно эфиры и альдегиды).

Декантация — сливание жидкости с отстоявшегося осадка, разделение несмешивающихся твердых или жидких веществ, различающихся по плотности.

Денатурированный спирт - прозрачная окрашенная водно-спиртовая жидкость (крепость 82 %) с неприятным запахом, приготавливаемая из спир-

товых отходов производства с прибавлением денатурирующих веществ и красителя для приведения спирта в состояние, непригодное для питья.

Десорбция — выделение газа из жидкости за счет искусственного уменьшения растворимости ниже равновесной (выделение растворенного кислорода или ${\rm CO_2}$ при нагревании аэрированной жидкости), процесс обратный сорбции.

Дефлегмация - процесс образования флегмы в перегонных аппаратах и ректификационных колонная путем охлаждения паров в специальном устройстве-теплообменнике - дефлегматоре.

Дистилляция - процесс испарения летучих веществ с последующей их конденсацией в целях очистки от примесей.

Диффузия веществ – проникновение молекул одного вещества между молекулами другого при их соприкосновении под действием броуновского движения.

Естественно-чистая культура дрожжей (ЕЧК) - культура дрожжей, полученная в условиях ограниченного доступа посторонней микрофлоры (засевные дрожжи и дрожжи в бродильных чанах).

Замес - смесь дробленого зерна или измельченного картофеля (кашки) с водой в определенных пропорциях.

Засевные дрожжи - дрожжи, полученные размножением чистой культуры дрожжей в стерильных условиях.

Зрелая бражка - продукт, полученный в результате сбраживания практически всех углеводов осахаренного сусла. Содержит также побочные и вторичные продукты брожения.

Испарение - парообразование с открытой поверхности жидкости, происходящее при любой температуре.

Кипение - парообразование не только с открытой поверхности, но и внутри жидкости, происходящее при одной, определенной для данной жидкости температуре.

Концевые примеси спирта - примеси спирта, обладающие летучестью менее высокой, чем спирт при низких концентрациях спирта (хвостовые) и более летучих при высоких концентрациях спирта (головные). Преимущественно метанол.

Коэффициент ректификации примесей - Отношение летучести сопутствующих летучих примесей к летучести этилового спирта.

Куб перегонный (выварная часть колонны) - емкость для испарения жидкости при перегонки.

Лютерная вода (лютер) - отход ректификации, вода, образовавшаяся в результате полного отделении от спирта и летучих примесей спирта-сырца или спирта-эпюрата (бражного дистилята, освобожденного от головных примесей, имеющего крепость 30 - 35 %).

Меласса - отход сахарного производства, содержащий до 60% на сухой вес сахарозы, используется в качестве сырья при производстве ректификованного спирта и биомассы хлебопекарных дрожжей.

Непастеризованный спирт - ректификованный спирт, отбираемый из жидкой фазы верхней части ректификационной колонны и обогащенный концевыми фракциями (преимущественно метанолом).

Осахаренное сусло - продукт, полученный в результате осахаривания разваренной массы, крахмал которой прогидролизован до моно-, дисахаридов и неокрашиваемых йодом декстринов (содержащих 4-6 остатков глюкозы в молекуле).

Осахаривание - процесс гидролиза растворенного крахмала разваренной массы под действием ферментов осахаривающих материалов.

Осахаривающий материал - источник амилолитических (гидролизующих крахмал) ферментов: солод или препараты культур микроорганизмов.

Острый пар - перегретый пар под давлением 0,3-0,5 МПа для подогрева замеса при прямом контакте.

Пар глухой - пар, подаваемый для подогрева жидкости, через теплообменную поверхность.

Пар насыщенный пар - пар, находящийся в состоянии динамического равновесия с жидкостью (число молекул, вышедших из жидкости, равно числу, возвратившихся).

Пар ненасыщенный - число молекул, вылетевших из жидкости при испарении, превышает число молекул возвращенных в жидкость.

Пар острый - пар, подаваемый для подогрева непосредственно в жидкость.

Пастеризованный спирт - ректификованный спирт, отбираемый из паровой фазы верхней части ректификационной колонны и обедненный концевыми фракциями.

Питьевой этиловый спирт - ректификованный этиловый спирт, разведенный умягченной водой до крепости 95 %;

Плодовый дистиллят - продукт, полученный путем дистилляции плодовых сброженных виноматериалов.

Производственные дрожжи - дрожжи, полученные размножением засевных (или маточных дрожжей) на производственном пастеризованном сусле.

Промежуточные примеси спирта - примеси спирта, обладающие летучестью более высокой, чем спирт при низких концентрациях спирта (головные) и менее летучих при высоких концентрациях спирта (хвостовые).

Разваренная масса - замес, прошедший водно-тепловую обработку при температуре 135-170 °C с целью растворения крахмала и ряда других веществ сырья.

Разваривание - водно-тепловая обработка замеса.

Раздельно-кипящие смеси - смесь, состоящая из веществ, кипящих при различных температурах (противоположное состояние - нераздельно-кипящие смеси).

Ректификация - процесс дистилляции, осуществляемый в специальных устройствах - ректификационных колоннах с контактными устройствами в противоточном движении восходящего пара и нисходящей жидкости.

Ректификованный этиловый спирт - этиловый спирт, получаемый ректификацией этилового спирта-сырца или брагоректификацией зрелой бражки, вырабатываемый из зерна, картофеля, сахарной свеклы и мелассы, сахара-сырца и другого сахаро- и крахмалосодержащего сырья.

Сивушные масла - отход брагоректификации, содержащий летучие примеси с большей, чем у спирта, температурой кипения, по химическому составу - спирты сивушной группы с содержанием углерода от 3 до 10 атомов.

Солод - зерно злаков, проращенных в искусственных условиях для накопления гидролитических ферментов.

Спирт-сырец - спирт крепостью не ниже 88% об., полученный на сырцовых колоннах отделением от бражки сухих веществ и части воды (барды) и содержащий все летучие примеси исходной жидкости.

Сушка – удаление влаги из твердого вещества путем ее испарения (сушка солода).

Сырцовые ректификационные установки - установки для извлечения ректификованного спирта из спирта-сырца.

Теоретическая тарелка - устройство, при выходе с которого паровая фаза достигает фазового равновесия (насыщенный пар).

Технический этиловый спирт - ректификованный спирт, вырабатываемый из непищевого растительного сырья.

Флегма - сконденсированная часть паров испаряемой при дистилляции жидкости, возвращаемая на питание колонны жидкой фазой.

Фракционная перегонка - прием отбора различных частей испаряемого вещества по изменению температуры кипения.

Хвостовые примеси спирта - примеси спирта, обладающие летучестью меньшей, чем у спирта при любых концентрациях последнего.

Чистая культура дрожжей (ЧКД) - потомство одной дрожжевой клетки определенной расы, выращенное в стерильных условиях.

Экстракция — извлечение растворенного в одной жидкости (или твердом веществе) вещества другой жидкостью (настаивание создание спиртовых вытяжек).

Эпюрация - освобождение спирта-сырца (бражного дистиллята) от головных фракций.

Эпюрированный спирт (эпюрат) - полуфабрикат брагоректификации - спирт-сырец, освобожденный от головных фракций.

Список рекомендованной литературы

- 1. Глазунов А.И., Царану И.Н. Технология вин и коньяков. М.: Агропромиздат, 1988. 342 с.
- 2. Грязнов В.П. Практическое руководство по ректификации спирта. М.: Пищевая промышленность, 1968. 192 с.
- 3. Дорош А.К., Лысенко В.С. Производство спиртных напитков: Сырье, аппараты, технологии получения спирта и водки с рекомендациями для индивидуальных производителей. Киев: Либідь, 1995. 272 с.
- 4. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. 720 с.
- 5. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке Пер. с нем.. М.: Химия, 1980. 520 с.
- 6. Маринченко В.А., Смирнов В.А., Устинников Б.А. Технология спирта. М.: Легкая и пищевая пром., 1981. 416 с.
- 7. Позняковский В.М., Помозова В.А., Киселёва Т.Ф. и др Экспертиза напитков. Новосибирск: Сибирское университетское издательство; Издательство новосибирского университета, 2007. 407 с.
- 8. Полыгалина Г.В. Основы дегустации и сертификации водок и ликероводочных изделий. М.: Колос, 1999. 48 с.
- 9. Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла и фарфора. М.: Химия, 1988. 336 с.
- 10. Современные тенденции развития технологии и аппаратурного оформления процессов ректификации в спиртовых производствах // Под общ. ред. В.С. Леонтьева С.-Пет.: ФГУП "РНЦ "Прикладная химия" , 2005. 169 с.
- 11. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. М.: Изд-во Пищевая промышленность, 1969. 456 с.
- 12. Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. Технология спирта. М.: Колос-Пресс, 2002. 465 с.