



УДК 544.725:544.725:54.058

Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей (обзор)

Никитина С.Ю.

ООО «Научно-технический центр «Этанол», Воронеж

Рудаков О.Б., Кудухова И.Г.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 29.03.2010 г.

Аннотация

Проведена оценка возможностей применения сорбционных и ионообменных методов для очистки этилового спирта и полупродуктов ректификации от сопутствующих органических примесей.

Ключевые слова: сорбционные методы очистки, ионообменные методы очистки, этанол

The estimation of opportunities of sorption and ion-exchange methods application for the purification of food ethanol and intermediate products of rectification from accompanying organic impurities is carried out.

Key words: sorption methods of clearing, ion-exchange methods of clearing, ethanol

Введение

В настоящее время к качеству этилового спирта, используемого в пищевой промышленности и медицине, предъявляются всё более возрастающие требования, что вызывает необходимость дальнейшего совершенствования процессов очистки, позволяющих осуществлять практически полное выделение примесей, отрицательно влияющих как на здоровье человека, так и на качественные показатели продукции.

В России пищевой этанол получают перегонкой и ректификацией сброженного крахмал- и сахарсодержащего сырья (рожь, пшеница, кукуруза, меласса и пр.). Примеси, сопутствующие этиловому спирту, отличаются большим разнообразием (по данным работ [1–6] идентифицировано более 300 компонентов), их состав и концентрация в продуктах и полупродуктах спиртового производства определяются многими факторами: видом и качеством исходного сырья, работы варочного и бродильного отделений, применяемой схемы брагоректификации и т.д., поэтому очистка этанола ректификационными методами представляет собой весьма

непростую задачу. Между тем, многие доступные физико-химические способы выделения примесей из растворов (мембранная сепарация, адсорбция, ионный обмен и т.д.) до сих пор остаются невостребованными спиртовой промышленностью, хотя часть из них находят широкое применение в других отраслях. Задача настоящего исследования – оценка применимости указанных методов очистки к системам спиртового производства.

Примеси, сопутствующие этиловому спирту. Современные требования к качеству ректификованного спирта. Для анализа состава ректификованного спирта и побочных продуктов брагоректификации используются стандартные методики, основанные на хроматографическом разделении микропримесей [7,8], в последнее время получает распространение хромато–масс–спектрометрия, рядом исследователей предложены оригинальные физико–химические методы идентификации органических веществ в системах спиртового производства [9–11].

Органические примеси, сопутствующие этиловому спирту, обычно разделяют на группы в соответствии с их химической природой (спирты, кислоты, альдегиды, эфиры, азотистые и серосодержащие соединения) и поведению в процессе ректификации (головные, промежуточные, хвостовые) [1–3, 5, 12].

Альдегиды образуются на разных стадиях получения этанола: при брожении, водно-тепловой обработке сырья, ректификации. Практически все альдегиды придают спирту терпкость и жгучесть. Присутствие в готовом продукте уксусного альдегида сопровождается резким неприятным запахом, пропионового – удушливым, масляного и изовалерианового – острым фруктовым. При переработке доброкачественной бражки в спирте-сырце больше всего уксусного альдегида, при использовании дефектного сырья в готовой продукции могут появиться непредельные соединения: кротоновый альдегид и акролеин, диацетил, характеризующиеся особенно неприятным запахом и жгучим вкусом. Акролеин по химическому воздействию очень активен и легко полимеризуется с образованием горьких смол.

Из карбоновых соединений необходимо отметить диацетил и ацетоин. Оба соединения относятся к продуктам метаболизма дрожжей. Они оказывают влияние на качество и органолептические оценки напитков, реакционноактивны и способствуют новообразованию примесей спирта.

Высшие спирты (компоненты сивушного масла) являются побочными продуктами спиртового брожения. Наибольшее количество компонентов сивушного масла накапливается в зерновой бражке при переработке дефектного сырья. Неприятные удушливые и резкие сивушные тона имеют бутиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты. Изопропиловый и пропиловый спирты в разбавленных растворах имеют слабые маслянисто-цветочные тона или с оттенком серного эфира без особой жгучести во вкусе. В ректификованном спирте и водке эти примеси мало заметны даже при сравнительно высоких концентрациях (0,5-1 г/л).

Сложные эфиры (этилацетат, пропиловый эфир изомасляной кислоты, изобутиловый эфир масляной кислоты и др.) представляют собой продукт взаимодействия спиртов и кислот, содержащихся в бражке. Эти соединения, образуемые как на стадиях брожения и дрожжегенерации, так и в колоннах брагоректификационной установки, придают спирту несвойственный фруктовый или цветочный запах.

Летучие кислоты (уксусная, масляная, изомасляная, пропионовая, валериановая и др.) являются продуктами жизнедеятельности дрожжей и инфицирующих бражку микроорганизмов. Чем выше культура производства, тем меньше кислот содержится в зрелой бражке. Даже незначительное количество этих

веществ в готовом продукте резко снижает его органолептические качества: пропионовая кислота придает спирту горечь, масляная, изомаляновая и валериановая – запах пота, длительное неприятное «послевкусие».

Метиловый спирт. Образуется, в основном, в процессе водно-тепловой обработки сырья в результате термического и биохимического расщепления пектиновых веществ. В среднем его концентрация в продуктах перегонки в пересчёте на безводный спирт составляет 0,05 – 0,5% (в ряде случаев до 1,2%). При применении больших количеств формалина в целях антисептической обработки сырья и оборудования определённое количество его подвергается редукции со стороны ферментов дрожжей. Незначительное количество метилового спирта может возникнуть и в процессе спиртового брожения. Метанол, практически не влияющий на органолептические показатели готовой продукции, обладает очень высокой токсичностью.

Серосодержащие примеси. В полупродуктах спиртового производства встречаются сероводород, меркаптаны и тиоальдегиды. При использовании зернового сырья образование серосодержащих метаболитов ограничено, в меласной бражке концентрация сероводорода и меркаптанов больше. При нарушении технологии концентрация серосодержащих соединений в готовой продукции возрастает вследствие гнилостного разложения белков сырья и дрожжей. Источником тиоальдегидов может служить сырьё, в котором содержатся продукты сульфитации.

Сероводород и меркаптаны имеют сильный и неприятный запах, даже их незначительное содержание резко снижает дегустационную оценку ректификованного спирта (например, метилмеркаптан может быть обнаружен по запаху в концентрации $2 \cdot 10^{-9}$ мг/л).

Азотистые соединения в спиртопродуктах представлены, в основном, аммиаком и аминами. Аммиак является продуктом разложения азотсодержащих органических компонентов бражки, кроме того, может быть внесён в готовый продукт с паром, поступающим на обогрев ректификационных колонн. Амины жирного ряда представляют собой алкильные производные аммиака и подобно ему являются сильными основаниями. Присутствие азотсодержащих веществ в готовой продукции снижает её дегустационные показатели (запах триметиламина и аммиака чувствуется в спирте при концентрациях 0,01 мг/л, а при концентрациях 0,1 мг/л спирт имеет резко выраженный гнилостный запах и неприятный вяжущий терпкий вкус).

Требования (табл. 1), предъявляемые производителями ликероводочной продукции к ректификованному спирту, превышают показатели спиртов марок «Экстра», «Люкс», «Альфа» (ГОСТ Р 51652 –2000) [13]. Содержание большинства примесных соединений в конкурентоспособной продукции не должно быть выше чувствительности газового хроматографа ($0,1 \text{ мг/дм}^3$), исключением являются трудновыводимые ректификацией метанол и изопропанол. Совершенно очевидно, что многообразие примесей этилового спирта и возросшие требования к качеству ректификованного спирта обуславливают применение многоколонной ректификационной установки и дополнительных технологических приёмов, основанных на иных методах физико-химической очистки растворов. Однако введение в состав брагоректификационных установок дополнительных колонн: разгонной, сивушной, окончательной очистки связано с большими затратами на приобретение и монтаж оборудования, его эксплуатацию, увеличенным расходом греющего пара, повышенным отбором побочных фракций (концентрата головных примесей, фракции головной этилового спирта, промежуточной фракции и т.д.), и,

следовательно, влечёт за собой увеличение себестоимости готового продукта [1–3,5,6,14–16], поэтому применение для очистки ректификованного спирта физико–химических методов и комбинирование процессов ректификации и адсорбции представляется весьма актуальным.

Таблица 1. Показатели пищевого ректификованного спирта (ГОСТ Р 51652 –2000)

Наименование показателя	«Экстра»	«Люкс»	«Альфа»	Современные требования	Методы анализа
Массовая концентрация альдегидов в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	4,0	2,0	2,0	0,1	ГОСТ Р 5168
Массовая концентрация сивушного масла: - 1-пропанол, 2-пропанол, спирт изобутиловый, 1-бутанол, спирт изоамиловый в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	5,0	5,0	5,0	1,5	
Массовая концентрация сложных эфиров в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	10,0	5,0	10,0	0,1	
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,02	0,02	0,003	0,0008	
Массовая концентрация свободных кислот (без CO ₂) в пересчете на безводный спирт, мг/дм ³ , не более	15,0	8,0	12,0	5	ГОСТ 5964

Сорбционные методы очистки. Эти методы традиционно применяются для улучшения дегустационных показателей водки (на этапе приготовления водноспиртовой смеси, которую технологи называют *сортировкой*). Для извлечения растворенных веществ из сортировки обычно используют твёрдые адсорбенты, с помощью которых могут быть удалены практически любые органические соединения. Наибольшее распространение в пищевой промышленности получили активные угли, обладающие широким спектром адсорбционной активности [17-25]. Хорошо адсорбируются активным углем молекулы с длинной углеродной цепью, ароматические соединения, замещенные углеводороды, в том числе:

- высшие спирты: изопропиловый, изобутиловый, изоамиловый, бутиловый, изоамиловый, гексиловый и другие;
- карбоновые кислоты: пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая, изовалериановая и другие;
- сложные эфиры: этилацетат, изоамилацетат, этилпропионат и др.

Отрицательным свойством активного угля является его каталитическое воздействие, особенно на реакцию окисления спирта и некоторых его примесей. В процессе обработки активным углем происходит окисление непредельных соединений и спиртов, реакции этерификации и омыления сложных эфиров [17, 22, 26]. Нарастание содержания альдегидов в спирте происходит наиболее интенсивно при высокой активности угля и при низкой скорости пропускания. Окисление спирта происходит кислородом, содержащимся в порах «свежего» угля. Поэтому применение активного угля возможно в условиях непрерывного пропускания очищаемой жидкости через слой не менее 2-3 м и высокой скорости фильтрации (не менее 40 дал/час).

Угли выпускаются 2 типов: порошкообразный и гранулированный. Порошкообразный уголь представляет собой частицы размером от 10 до 50 мкм, имеет высокую удельную площадь поверхности и большое количество микропор. Учитывая, что размеры молекул основных микропримесей колеблются от 0,44 нм для метанола и до 1,03 нм для каприловой кислоты, уголь должен иметь большое количество микропор и их размер менее 1,2 нм.

К преимуществам порошкового угля следует отнести дешевизну и доступность активной поверхности, к недостаткам – сложность регенерации и большой расход (по сравнению с гранулированным углем).

Характеристики углей существенно отличаются, что следует иметь в виду при выборе типа угля и оборудования для его использования (размер зерна, плотность, износостойчивость). Наиболее часто в ликероводочной промышленности применяются угли марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74) или порошковый ОУ-А (ГОСТ 4453-74); для очистки от сивушных спиртов перспективно применение специального угля гранулированного марки АР.

На большинстве ликёроводочных заводов применяется динамический способ очистки [17], заключающийся в том, что водно-спиртовой раствор непрерывно пропускают через одну или две последовательно соединенные цилиндрические колонны, заполненные активным углем. Сорбент загружается через люк и укладывается на решетку, расположенную в нижней части аппарата. К недостаткам динамического способа следует отнести низкую производительность угольных колонн подобной конструкции и неравномерность обработки сортировок.

Более эффективным является пропускание водноспиртовых растворов через слой взвеси угля [17, 28, 29]. Конструкция контактных колонн обеспечивает турбулентный режим движения обрабатываемого раствора, что способствует более интенсивному массообмену между сортировкой и активным углем.

Практический интерес представляет установка для фильтрации с намывным слоем [17]. Адсорбционный реактор представляет собой цилиндрический резервуар с коническим днищем, внутри которого располагаются сетчатые фильтрующие рамки. Очищаемый раствор и адсорбент перемешиваются насосом и подаются в реактор, при циркуляции полученной взвеси на сетки рамок намывается фильтрующий слой требуемой толщины. Установка отличается высокой производительностью и позволяет заменить 10 обычных угольных колонок, работающих по динамическому способу.

На отечественных спиртовых заводах обработка водно-спиртовых смесей активными углями не используется (имеются сведения о применении адсорбционных методов лишь на заводах Франции) [1]. Для получения высококачественного ректифицированного спирта в этом случае производится обработка эюрата крепостью 30 % об. активным углем типа Norit. Очищенный эюрат поступает в ректификационную колонну для доведения до требуемой

крепости и дополнительного извлечения примесей. Этот технологический прием способствует удалению примесных соединений, не определяемых аналитически, но крайне отрицательно влияющих на дегустационные качества готовой продукции. Представляется целесообразным использовать зарубежный опыт и очищать с помощью активных углей некоторые полупродукты спиртового производства: спирт-сырец, фракцию сивушного спирта, возвратный этанол разгонной колонны и т.д., что позволит снизить металлоемкость брагоректификационной установки, упростить её монтаж и уменьшить энергозатраты. Причём, на первом этапе пригодны любые описанные выше способы, применяемые в ликероводочной промышленности. Однако, следует проводить разработку более эффективных реакторов и сорбентов, адаптированных к производству этанола.

Уровень развития современных сорбционных технологий позволяет производить активные угли или другие сорбенты с заданными свойствами (характер пористой структуры, природа поверхности), пригодных для получения высококачественных спиртов. Один из современных способов повышения эффективности активного угля разработан специалистами НПП "Технофильтр". Он заключается в нанесении на поверхность сорбентов небольшого количества коллоидно-диспергированного серебра. Как показали исследования, проведенные во ВНИИПБТ, эти сорбенты по ряду технических характеристик превосходят показатели угля БАУ-А [30].

Интересны исследования, связанные с применением материалов, полученных на основе побочных продуктов переработки растительного сырья, белоксодержащих сорбентов, природных минералов для обработки водноспиртовых растворов [31 – 33].

Существенное снижение концентрации альдегидов наблюдается при пропускании спиртовой смеси через специально разработанный для этих целей сорбент на полимерной основе «Аква-альдсорб» [34].

Значительный интерес представляет способ очистки водно-этанольной смеси на активных углях с использованием сверхнизких температур с целью минимизации содержания в водке неприятных на вкус веществ за счёт образования так называемых клатратных соединений [35].

Весьма перспективен способ выделения этилового спирта из смеси его с органическими веществами, в том числе высшими разветвленными спиртами, разветвленными или циклическими алканами, ароматическими углеводородами и эфирами путем пропускания смеси через молекулярные сита [36]. По окончании процесса фильтрации, этиловый спирт извлекается из молекулярного сита путем вытеснения его паров инертным газом при нагревании. В настоящее время молекулярные сита активно применяются в установках для получения топливного этанола, однако использование их для очистки пищевого спирта также представляется перспективным.

Ионообменные способы очистки. Ионный обмен наиболее перспективный, находящий достаточное распространение способ извлечения примесей из растворов. Сущность его заключается в обратимом процессе эквивалентного (стехиометрического) обмена ионами между раствором и ионообменником.

В последнее время применение ионитов в различных отраслях пищевой промышленности приобретает все большее значение. С помощью ионообменных смол извлекают соли кальция, калия, железа, тяжелые металлы, органические кислоты из вина и суслу; выделяют аминокислоты и бетаин из мелассы, разделяют и очищают ферменты, корректируют солевой состав котловой и технологической воды [37-40].

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика смол, рекомендованных для использования в пищевой промышленности и водоподготовке, различных фирм–производителей [41-46].

Таблица 2. Сравнительные характеристики ионообменных смол, применяемых в пищевой промышленности

Фирма–производитель, название	Структура	Полимерная основа	Тип
катиониты			
Purolite C–100E; Bayer S–100; Lewatit IR–120; Duolit HCR–S; Tulsion T–57, T–46, Sybron C–250, Ky–2–8 (Россия)	гелевый	полистирол	сильнокислотный
Purolite C–150; Bayer SP–112; Lewatit 200/252; Duolit MSC–1, Sybron CFP–110, KY–23 (Россия)	макропористый	полистирол	сильнокислотный
Purolite C–104; Duolit MAC–3, КБ–4 (Россия)	гелевый	акрил	слабокислотный
Purolite C–107; Bayer CNP 80; Lewatit IRC–76; Duolit CCR–2, Sybron CC	макропористый	акрил	слабокислотный
аниониты			
Purolite A–400, A–600; Bayer M–500, M504; Lewatit IRA–402, IRA–400, Duolit SBR–P SBR, Sybron ASB–1P, ASB–1	гелевый	полистирол	высокоосновный
Purolite A–500; Bayer MP–500; Lewatit IRA–900, Duolit MSA–1; Sybron A–641; AB–17–10 (Россия)	макропористый	полистирол	высокоосновный
Purolite A–100; Bayer MP–64; Lewatit IRA–93/94, Duolit MWA–1; Sybron AFP–329; AH–18–10П(Россия)	макропористый	полистирол	низкоосновный
Purolite A–845; Lewatit IRA–458	гелевый	акрил	низкоосновный

На наш взгляд, применение ионитов для очистки спирта и водноспиртовых растворов сдерживается тем, что в жестких производственных условиях (агрессивная среда, высокая температура) возможна хемосорбция органических веществ за счёт образования ковалентных связей между функциональными группами сорбата и сорбента. В отдельных случаях иониты могут выступать в качестве катализаторов реакций, приводящих к новообразованию примесных компонентов, отрицательно влияющих на потребительские свойства готовой продукции, поэтому использованию ионитов в спиртовой отрасли должны предшествовать серьезные исследования.

В СССР изучение очистки спирта при помощи ионообменных смол проводилось в УкрНИИС [47], однако широкого распространения указанный метод

не получил. Предложенная в [47] схема очистки этанола состоит в последовательном пропускании водноспиртового раствора через сильнокислотный катионит в Н-форме, а затем через слабоосновный анионит в ОН-форме (например, катионит КУ-2 (ГОСТ 20298-74), и анионит АН-18 (ГОСТ 20301-74). Установку рекомендовалось включать для очистки горячего мелассного спирта, поступающего из ректификационной колонны в колонну окончательной очистки. Некоторое увеличение содержания в спирте ацетальдегида рекомендовалось компенсировать увеличением расхода пара на обогрев этих колонн. Авторы показали, что при соответствующем подборе скорости пропускания, размера колонн и других параметров можно добиться значительного снижения концентрации примесей в спирте.

Результаты очистки спирта на полупромышленной установке, состоящей из реакторов, заполненных КУ-2 и ЭДЭ-10П, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты обработки ректифицированного спирта ионообменными смолами КУ-2 и ЭДЭ-10П.

Качественные показатели этилового спирта	До очистки	После очистки
Концентрация этилового спирта, % об.	96,2	96,2
Концентрация альдегидов, в пересчете на безводный спирт, % об	0,00025	0,00025
Концентрация сивушных спиртов, в пересчете на безводный спирт, % об	0,0005	0,0005
Концентрация уксусной кислоты, мг/дм ³	12,0	6,0
Концентрация сложных эфиров, мг/дм ³	29,2	16,1
Наличие жирных кислот:		
пропионовая	следы	—
масляная	следы	—
валериановая	следы	—

При внедрении разработанных методов в производство возникли трудности, связанные со сложностью регенерации и ухудшением качества спирта по мере загрязнения ионитов, что потребовало углублённых исследований в этой области.

Очистка растворов ионообменными материалами включает четыре последовательно протекающих процесса – сорбцию удаляемого иона, перемешивание слоя ионообменника, регенерацию и промывку ионообменника.

Ионообменный реактор обычно представляет собой вертикальный закрытый цилиндрический резервуар, заполненный ионообменной смолой, уложенной на поддерживающие слои из инертного гранулированного материала (силекс, антрацит, пластмасса); отвод очищенного раствора осуществляется дренажной системой [38, 40].

При использовании простых ионообменных установок для обеспечения непрерывной работы нужно устанавливать параллельно 2 реактора, с тем, чтобы на одном производилась сорбция примесей из раствора, а на другом регенерация.

На установках глубокой очистки целесообразно применять технологию с использованием смешанных загрузок, в которых анионитовые и катионитовые смолы находятся в одном и том же рабочем объёме, для чего обе смолы предварительно смешивают сжатым воздухом. Для регенерации смолы разделяют гидравлическим путём, после чего, каждая из них регенерируется отдельно: анионитовая часть — раствором гидроксида натрия, катионитовая — раствором

сильной кислоты. Большая трудоёмкость регенерации является основным недостатком устройств подобного типа.

Наиболее эффективно проведение процессов ионообмена в условиях движущейся загрузки, которые достигаются в аппаратах с псевдооживленным слоем или в аппаратах колонного типа, снабженных переточными стаканами или провальными тарелками и т.п.

В последнее время предложено много интересных конструкций ионообменных реакторов для водоподготовки [38-40, 46, 48-50], которые могут быть заимствованы и приспособлены для нужд спиртовой отрасли, однако актуальна задача разработки новых фильтров для повышения эффективности ионного обмена, упрощения регенерации ионита и обслуживания установки.

Заключение

1) используемый технологами спиртовых заводов типовой приём – увеличение отбора побочных фракций с целью улучшения качественных показателей спиртов приводит к существенному увеличению себестоимости готового продукта;

2) в настоящее время наиболее экономически оправданным представляется способ комбинированной очистки этанола, включающий как ректификацию, так и сорбцию;

3) самыми перспективными из рассмотренных физико-химических способов очистки ректифицированного спирта являются: адсорбция активными углями и ионный обмен;

4) дальнейшее совершенствование методов очистки спирта (и полупродуктов спиртового производства) требует разработки новых сорбентов, реакторов и технологических приёмов.

Список литературы

1. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. М.: Пищевая промышленность, 1969. 456 с.

2. Цыганков П.С. Ректификационные установки в спиртовой промышленности. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 336 с.

3. Цыганков П.С., Цыганков С.П. Руководство по ректификации спирта. М.: Пищепромиздат, 2001. 400 с.

4. Ли Э., Пиггот Дж. Спиртные напитки: особенности брожения и производства. СПб.: Профессия, 2006. 552 с.

5. Яровенко В.Л., Мариченко В.Д., Смирнов В.А. Технология спирта. М.: Пищепромиздат, 1999. 464 с.

6. Никитина С.Ю. Разработка методов расчета и совершенствование процессов брагоректификации с целью получения высокоочищенного этилового спирта: Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж: ВГТА, 1999. 130 с.

7. ГОСТ Р 51698–2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичных микропримесей. М.: Издательство стандартов, 2001. 11 с.

8. ГОСТ Р 51786–2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. М.: Издательство стандартов, 2001. 11 с.

9. Никитина С.Ю., Порохова Н.А., Рудаков О.Б., Боев А.И. Устройство для

идентификации примесей в системах спиртового производства // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2002. № 4. С. 32 - 33.

10. Рудаков О.Б., Боев А.И., Никитина С.Ю. и др. Устройство для идентификации компонентов в сложных смесях: Пат. РФ №2192636 //Опубл. 10.11.2002. Бюл. №31.

11. Абрамова И.М., Поляков В.А., Савельева В.Б., Воробьева Т.Г., Сурин И.М. Идентификация спиртов различного происхождения в ликёроводочном производстве// Хранение и переработка сельхозсырья. 2007. №11. С. 56–58.

12. Абрамова И.М., Поляков В.А., Савельева В.Б., Воробьева Т.Г., Сурин И.М. Влияние органических микропримесей на органические показатели пищевого ректифицированного спирта// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2006. №2. С. 24–26.

13. ГОСТ Р 51652 – 2000. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. М.: Издательство стандартов, 2001. 12 с.

14. Никитина С.Ю., Дячина А.Б. О повышении качества ректифицированного спирта// Ликероводочное производство и виноделие. 2006. №6. С. 8 – 9.

15. Никитина С.Ю. Способ получения этанола: Пат. РФ №2342432 // Опубл. 27.12.2008. Бюл. №36.

16. Никитина С.Ю. Способ получения этанола: Пат. РФ №2342433 // Опубл. 27.12.2008. Бюл. №36.

17. Попов В.И., Кретов И.Т., Стабников В.Н., Предтеченский В.К. Технологическое оборудование предприятий бродильной промышленности. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 464 с.

18. Соколов С. В. Активные угли и коагулянты для производства спирта и ликероводочных изделий// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2002. №1. С. 20.

19. Косолапенко А.В. Современные материалы для фильтрации спиртных напитков // Ликероводочное производство и виноделие. 2008. №4. С. 20–22.

20. Шубина Н.А., Макеева А.Н., Абрамова И.М. К оценке эффективности обработки водноспиртовых растворов активными углями// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2007. №6. С. 24–25.

21. Бурачевский И.И., Шубина Н.А., Макеева А.Н. Отечественные угли в производстве водок // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2007. №5. С.10 – 14.

22. Востриков С.В., Бубнова О.Б., Новикова И.В, Ключников А.И. Исследование сорбентов для обработки водноспиртовых смесей// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2007. №4. С. 32–35.

23. Мухин В.М., Поляков В.А., Бурачевский И.И., Макеева А.Н., Шубина Н.А. Применение активного угля марки ВСК в производстве водок// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2009. №2. С.16-17.

24. Петров А.Н., Лимонов Н.В. Тенденции использования активных углей в ликёроводочной отрасли// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2005. №7. С. 24–26.

25. Курочкин В.П. Импортные фильтровальные материалы на российском рынке// Ликероводочное производство и виноделие. 2007. №10. С. 7–9.

26. Сизов А.И., Кручина – Богданов И.В. Образование уксусного альдегида при обработке водноспиртовых растворов активным углем// Ликероводочное производство и виноделие. 2009. № 3. С. 11 – 13.

27. Технологические схемы и сорбенты для получения высококачественной питьевой воды, воды для нужд пищевой, электронной и фармацевтической промышленности: www.geokhi.ru/develop/tekhno1.htm

28. Сержантов С.П., Унапкошвили И.А., Иванов А.А., Унапкольников Э.А. Усовершенствованные установки по очистке и фильтрации сортировок// Ликероводочное производство и виноделие. 2009. №7. С. 7–9.
29. Федоренко В.И. Оборудование для фильтрования при приготовлении и розливе ликероводочных изделий и водок//Ликероводочное производство и виноделие. 2007. №6. С. 11–12.
30. Тарасова С.А., Кочкуров А.Г. Серебряная фильтрация – ваш инструмент управления качеством//Ликероводочное производство и виноделие. 2008. №1. С 17-21.
31. Востриков С.В., Новикова И.В, Татаринцев А.М. Применение белоксодержащих сорбентов для обработки водноспиртовых растворов// Производство спирта и ликероводочных изделий. 2007. №4. с. 8-12.
32. Осадченко И.М., Малофеева Л.С., Харламова Т.А., Мягков С.В. Новые сорбенты на основе побочных продуктов переработки растительного сырья// Хранение и переработка сельхозсырья. 2007. № 8. с. 64-65.
33. Манк В.В., Мельник Л. Н. Использование природных минералов для адсорбционной очистки водно-спиртовых растворов//Производство спирта и ликероводочных изделий. 2005. №1. – С. 27-29.
34. Безруков Н.Е., Буховец Е.Г., Казначеев А.В. и др. Очистка водки от альдегидов // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2005. №1. С. 32-33.
35. Филиппова И., Филиппова Н. Способ обработки этилового спирта и воды: Пат. РФ №2107679 // Оpubл. 27.03.1998.
36. Тестова Н.В., Паукштис Е.А., Пармон В.Н. Способ очистки этилового спирта: Пат. РФ №2196127 // Оpubл. 10.01.2003.
37. Максакова Л.А. Высокмолекулярные соединения и материалы на их основе, применяемые в пищевой промышленности. М.: КолосС, 2005. – 213 с.
38. Ионообменные методы очистки веществ / Под. ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкова. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 372 с.
39. Пригун И.В., Краснов М.С. Коррекция солевого состава воды для пищевых производств // Пищевая промышленность. 2006. №4. С.36–38.
40. Марин А.В. Фильтры для водоподготовительных установок// Ликероводочное производство и виноделие. 2008. №8. с. 32-34.
41. Лаврушина Ю.А. Умягчение воды. Ионообменные смолы: виды, принцип действия, эффективность: <http://www.runtech.ru/node/867/>
42. Ионообменные смолы: http://www.thermax-moscow.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=57&Itemid=90
43. ECOSOFT – системы очистки воды, сертифицированное оборудование для водоподготовки: <http://www.ecosoft.ua/ru>
44. Lewatit. Ионообменная смола леватит. Катионит для водоподготовки. Аналог катионита КУ 2-8: <http://www.lewatit.ru>
45. Фильтры для умягчения воды серии "Сапфир-У": www.aqua-filter.ru/filters/softening
46. Краснов М.С. Применение технологии ионного обмена на пищевых производствах // Пищевая промышленность. 2006. №5. С.53, 54.
47. Данилко Г.В. Очистка этилового спирта ионообменными смолами/ Автореф. дис. ... канд. техн. наук, КТИПП, 1965. 130 с.
48. Алфёрова Л.И. Дзюбо В.В., Бутовский М.Э. Картриджный фильтр для очистки воды: Пат. РФ №2366485 // Оpubл. 10.09.2009.
49. Гребенщиков Н. Р., Сафин В. М., Прусаков В. В. Фридкин А. М. Фильтр для очистки воды: Заяв. 2009130619/22, 10.08.2009 РФ // Оpubл.: [20.12.2009](http://www.rospatent.ru/2012/12/20).

50. Куликов Л.Б. Патронный фильтр: Заяв. 2008102957/15. 30.01.2008 РФ// Оpubл. 27.06.2009.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Никитина Светлана Юрьевна – к.т.н., директор ООО «НТЦ «Этанол», 394006, Воронеж, тел. (4732)36-57-69

Кудухова Инга Гайзовна – аспирант кафедры химии, Воронежский архитектурно-строительный университет, Воронеж

Rudakov Oleg B. – Professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Nikitina Svetlana Ju. – PhD, director of LLC "Scientific and technological center "Ethanol", 394006, Voronezh, street 20-th year of October, 88. tel. (4732)36-57-69, e-mail: sunik@mail.ru

Kudukhova Inga G. – graduate student, Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh