

# 甘蔗糖蜜酒精生产污垢控制最佳工艺点及污垢控制方法

毛瑞丰<sup>1</sup>, 方 燕<sup>1</sup>, 王双飞<sup>1,\*</sup>, 郭立冬<sup>1</sup>, 陆海勤<sup>1</sup>, 赵日新<sup>2</sup>

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004; 2. 南宁市蒲庙造纸厂, 广西 南宁 530200)

**摘 要:** 选择甘蔗糖蜜酒精生产中蒸馏前多个工艺位点, 采用重力分离法(稀释糖液静置、发酵醪底排污、机械离心)与添加化学助剂重力分离法对甘蔗糖蜜酒精生产物料进行除垢处理。测定除垢实验中物料及污垢的理化参数, 以表观污垢、钙镁总量、硫酸盐总量为依据评价除垢效果, 分析除垢特点。通过各工艺点各种控制方法的表观污垢去除率, 进行甘蔗糖蜜酒精生产蒸馏前除垢最佳工艺点和方法的分析, 提出甘蔗糖蜜酒精生产污垢控制除垢技术方案。

**关键词:** 糖蜜; 酒精; 污垢; 表观污垢; 除垢

## Optimal Process Points and Methods for Fouling Control in Alcohol Production from Sugarcane Molasses

MAO Rui-feng<sup>1</sup>, FANG Yan<sup>1</sup>, WANG Shuang-fei<sup>1,\*</sup>, GUO Li-dong<sup>1</sup>, LU Hai-qin<sup>1</sup>, ZHAO Ri-xin<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Nanning Pumiao Paper Mill, Nanning 530200, China)

**Abstract:** This paper describes the selection of multiple process points before the distillation stage in alcohol production from sugarcane molasses, use of gravity separation methods (diluted molasses standing settlement, fouling removal at the bottom of the fermentation tank, mechanical centrifugation) and gravity separation methods with the addition of chemical additives to perform antifouling processing on materials in alcohol production from sugarcane molasses. Physical and chemical parameters such as apparent fouling, total calcium magnesium and total sulfate were measured on materials and fouling to assess fouling removal effectiveness and characteristics. Based on apparent fouling removal rate by various control methods at various process points, optimal process points and methods for fouling removal were analyzed and technical protocols for fouling control and removal in alcohol production from sugarcane molasses were proposed.

**Key words:** molasses; alcohol; fouling; apparent fouling; fouling removal

中图分类号: TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0115-07

由于甘蔗制糖工艺的发展, 蔗糖回收率不断提高, 与此同时其废弃物糖蜜的发酵纯度下降, 可发酵性糖减少, 胶体增加, 灰分增加, 并且带入多种化学助剂。糖蜜成分的变化对糖蜜酒精生产产生了很大影响, 生产流程中污垢大量增加, 致使连续发酵物料过罐困难, 成熟醪预热器、粗馏塔积垢堵塔。污垢的发生已成为我国甘蔗糖蜜酒精生产一大普遍问题<sup>[1-4]</sup>。酒精蒸馏废液中存留的大量污垢成分, 对清洁生产、环保处理带来了很大压力。国外糖蜜酒精生产使用卧式连续离心机去除

糖蜜稀释时的灰分, 结合清洁生产设计, 酵母回收、废液回用等技术, 并不存在蒸馏塔积垢问题<sup>[5]</sup>。

针对甘蔗糖蜜酒精生产污垢的控制, 李德光等<sup>[6-7]</sup>提出了污垢的预防和清洗方法。尹国等<sup>[8]</sup>连续几年跟踪分析了桔水原料成分, 提出了从甘蔗原料、制糖工艺到酒精工艺的全面综合防治措施。保国裕<sup>[9]</sup>总结了解决蒸馏塔积垢的各项措施: 糖蜜灰分控制、热酸法处理、EDTA 螯合、以盐酸替代硫酸、尿素替代硫酸铵、磷酸或磷酸氢二铵替代过磷酸钙、改造发酵罐增设底部排

收稿日期: 2011-02-05

基金项目: 广西大学 2008-2009 横向科技攻关项目(BB120016)

作者简介: 毛瑞丰(1963—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为微生物学、生物化学。E-mail: gnmf@163.com

\* 通信作者: 王双飞(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为可再生资源与环境保护。E-mail: wangsf@gxu.edu.cn

渣口、醪液二次排渣、初塔进料板酒精回流液浓度控制、新型塔板设计等方面。

这些污垢控制方法和措施包括上游工艺管理、酒精工艺调整、生产设备改造几个方面。分析如下：糖蜜灰分控制着重于上游制糖工艺管理，尤其是石灰质量及加灰量控制。热酸法处理本就是甘蔗糖蜜酒精生产中糖蜜稀释工艺方法<sup>[10]</sup>，需要升高物料温度至80~85℃，然后再冷却至常温，这需要增设换热装备，能耗大。盐酸替代硫酸，可以大大减少硫酸钙的形成，对控制污垢的形成有利。然而盐酸腐蚀性强，需要大量投资改造设备。尿素替代硫酸铵，磷酸或磷酸氢二铵替代过磷酸钙，许多工厂曾经采用，起到了一定的作用，但除垢效果不明显且不易评价。新型塔板设计，选择一种不易结垢的塔结构和材料，新增设备投资大。化学阻垢除垢法，添加能有效控制甘蔗糖汁中污垢形成的阻垢剂、助凝剂，如EDTA、PAM<sup>[11-13]</sup>，达到减少蒸馏塔积垢的效果。化学法无需设备改造，操作简捷。然而迄今为止，未见关于糖蜜酒精生产专用阻垢剂、絮凝去垢剂的研发报告。且阻垢而不除垢，增加了后续糖蜜酒精废液处理的难度。机械离心法，需要增设特别设计生产的连续式离心机，能耗加大。物料静置除垢法，包括稀释糖液发酵醪的静置除垢。利用闲置空罐，作为稀释糖液静置储罐。糖液、发酵醪采取罐底排污、罐顶出料操作，减少物料中的污垢。不需增加设备投资，技术要求不高，效果明显，可操作性强。

本实验在甘蔗糖蜜酒精生产全流程物料变化与污垢发生规律研究的基础上，设计多种来源糖蜜的多批次的生产模拟实验，提出表观污垢、表观热解污垢和表观热稳污垢3个参数及检测方法<sup>[14]</sup>。利用表观污垢、表观热解污垢和表观热稳污垢3个基本参数，结合甘蔗糖蜜酒精生产常规检测指标，对比静置沉降、机械离心、化学助凝、化学阻垢等方法，在不同工艺点具有的污垢控制效果及特点；通过各工艺点各种控制方法的表观污垢去除率分析、各种控制方法处理后物料在蒸馏工艺点的表观污垢最终残留率分析，进行污垢最佳控制方法组合及控制点的讨论与评价，提出甘蔗糖蜜酒精生产污垢去除优化方案<sup>[15]</sup>。将研究结果在实际生产中进行验证。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂及仪器

糖蜜、安琪超级酿酒高活性干酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)、硫酸、尿素、磷酸为酒精生产厂家提供的生产原辅料。

95%乙醇、乙二胺四乙酸二钠盐、氯化铵、氨水、依来铬黑T指示剂、盐酸羟胺、氯化钡、氯化镁均为分析纯；450型助凝剂 广州旭灿化学有限公司；

hdtmps阻垢剂 山东泰合水处理剂公司。

WAY-2S数字阿贝折射仪 上海光学仪器厂；FE20型pH计、PL602-S电子天平、AL204电子分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司；双向磁力搅拌器 78-2常州国华电器有限公司；TG16W台式高速离心机 中国科学院武汉科学仪器公司；DHG-9053A型电热恒温鼓风干燥箱、DZF-6020型真空干燥箱 上海精密实验设备有限公司；SRJX-49型箱形电阻炉 长沙市华光电机厂；HH-W三用恒温水箱 江苏省金坛市医疗仪器厂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 工艺流程

使用生产原辅料进行酒精生产模拟。选择关键工艺点进行多种除垢处理，测定物料及污垢的相关参数，对比分析各种方法在各工艺点的除垢效果、除垢特点。在除垢实验基础上，进行蒸馏醪阻垢实验。

酒精生产污垢控制试验流程见图1。

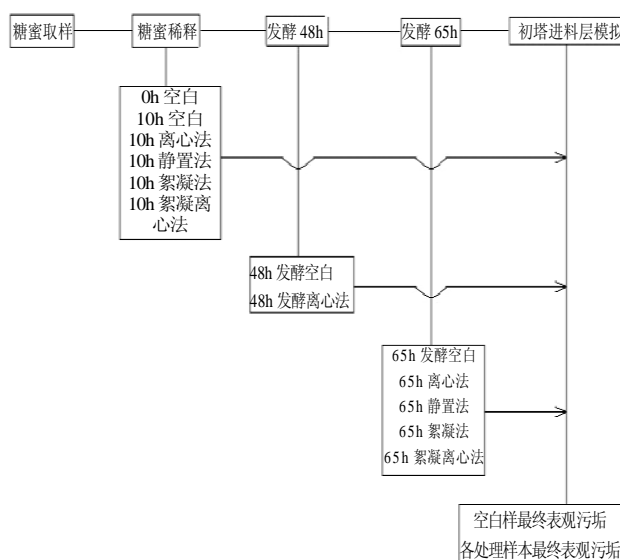


图1 酒精生产污垢控制试验流程

Fig.1 Flow chart for fouling control in alcohol production process

#### 1.2.2 酒精生产模拟

稀释：称取一定量的糖蜜，加水(实验室制备的经离子交换的纯净水)稀释。按照实际生产添加量加入磷酸、尿素(即30吨废蜜中加50kg尿素与11.3kg磷酸)，加硫酸调pH3.1，加水定容至1000mL，配成30°Bx的发酵用糖液。分装至500mL三角瓶中。

发酵：将活性干酵母活化液接入糖液，接种量0.2%，室温发酵65h。

初塔进料层处的蒸馏醪：成熟醪预热至68℃，加入预热至75℃的96%乙醇(V/V)，使混合液酒精体积分

数30%。加热至100℃,保持5min。模拟粗馏塔进料层的蒸馏醪。

### 1.2.3 污垢控制工艺点与控制方法试验

糖蜜稀释、发酵48h、发酵65h、初塔进料层模拟被依次确定为污垢控制试验工艺点。按照图1酒精生产污垢控制试验流程,将各工艺点物料进行污垢控制试验,污垢分离后的上清液部分按流程完成生产模拟,并在蒸馏模拟工艺点测最终表观污垢残留量。

#### 1.2.3.1 重力沉降法(静置沉降、机械离心)

静置沉降除垢,可以利用工厂闲置发酵罐作为糖蜜稀释液静置储罐。进行必要管路改造,实现全流程罐底排污、罐顶出料的操作。预试验进行了糖蜜稀释液静置沉降试验,确定了静置沉降需要的时间为10~12h。参见表1糖蜜稀释液静置沉降试验。发酵过程中污垢在罐底沉积,醪液从罐顶过罐,生产稳定后,不需要特别考虑发酵醪的静置沉降时间。试验采取虹吸法从发酵三角瓶移走上清液模拟生产中罐底排污、罐顶过料过程。

表1 糖蜜稀释液静置沉降试验

Table 1 Experimental results for standing settlement of molasses dilution

静置沉降时间/h	污垢发生状况
1	污垢开始逐渐形成
3	形成了较薄的沉积物,颜色淡黄,较松散
5	形成了较厚的沉积物,颜色淡黄,较松散
8	形成了较厚的沉积物,颜色淡黄,略松散
10	形成了更厚的沉积物,颜色微黄,较结实
12	沉积物厚度无变化,颜色稍变白,更结实
15	与12h现象无变化

机械离心法:采用高速离心机,转速2500r/min,时间15min。

#### 1.2.3.2 化学处理法

将助凝剂配制成溶液,糖蜜稀释液中按0.9mg/L添加量加入,发酵醪中按1.0mg/L添加量加入。加入助凝剂物料经0.5h搅拌均匀,静置10h。

将阻垢剂配制成溶液,发酵醪成熟醪中按1.0mg/L添加量加入。加入阻垢剂物料经0.5h搅拌均匀。

### 1.2.4 污垢控制效果评价检测

#### 1.2.4.1 常规检测参数

锤度、总糖、非糖、pH值、灰分、残糖、酒份、钙镁总量、硫酸盐总量测定参考文献[16];使用刻度试管,观察记录污垢外观、沉积过程、沉积量。

#### 1.2.4.2 表观污垢、表观热解污垢、表观热稳污垢

表观污垢:按糖蜜稀释液100g固溶物计的样本中可以被特定条件离心沉降的污垢的绝干质量/g,表示为

$F_d/(g/100g)$ ;表观热稳污垢:经过特定条件的加热处理,表观污垢中不分解损失的部分,表示为 $F_s/(g/100g)$ ;表观热解污垢:经过特定条件的加热处理,表观污垢中可以分解损失的部分,表示为 $F_d/(g/100g)$ 。

将一定体积混匀的待测液进行固液分离(离心2500r/min,15min),将污垢移入已经处理质量恒定的坩埚中,用无水乙醇三次洗涤离心管并入坩埚。将坩埚在85℃干燥至质量恒定,称量,减掉坩埚的质量,得出数据用于计算表观污垢。将坩埚置于电炉上烧至无烟后,于600℃灼烧5h,称量,得到表观热稳污垢所需计算值。表观污垢与表观热稳污垢之差,即为表观热解污垢。计算方法:

$$F_d/(g/100g) = \frac{F \times V_f}{M \times B \times V} \times 100 \times 100$$

式中: $F$ 为测定的绝干污垢量/g; $M$ 为模拟试验称取的糖蜜量/g; $B$ 为糖蜜的锤度/°Bx; $V_f$ 为样品液的体积/mL; $V$ 为糖蜜稀释液的总体积/mL。

$F_s$ 计算公式与 $F_d$ 相同。 $F_d$ 为 $F_a$ 与 $F_s$ 的差值。

#### 1.2.5 污垢控制效果评价方法

污垢控制试验空白对照表观污垢:各工艺点所取均匀样。按照1.2.4.2节方法测定的表观污垢,表示为 $F_{a0}/(g/100g)$ 、 $F_{s0}/(g/100g)$ 、 $F_{d0}/(g/100g)$ 。

根据1.2.4.2节给出的表观污垢定义、测定方法及计算方法可以看出,离心法测出的表观污垢数值等于各工艺点的空白对照样表观污垢量,即离心法 $F = F_0$ 。

表观污垢去除率:在各工艺点经各种污垢控制方法处理后物料的表观污垢( $F$ )与该工艺点空白样的表观污垢( $F_0$ )的百分比,表示为pR。用以评价该法在该工艺点的除垢效率,考察各种除垢方法的最佳工艺点。pR值越大,除垢效果越好。

$$pR/\% = \frac{F}{F_0} \times 100$$

表观污垢最终残留率:物料经各种污垢控制方法在各工艺点处理后,分离的清液部分继续完成模拟流程,在蒸馏模拟工艺点最终表观污垢( $F'$ )与空白样在蒸馏模拟工艺点最终表观污垢( $F_0$ )的百分比,表示为pD。用以考察各种方法在各工艺点处理后物料的最终除垢效果。pD值越小,表示该处理后物料在蒸馏塔可沉积的污垢量越少,说明该处理效果越好。

$$pD/\% = \frac{F'}{F_0} \times 100$$

综合考察表观污垢去除率、表观污垢最终残留率,结合全流程物料分析,确定除垢工艺优化方案。

## 2 结果与分析

除垢试验数据汇总见表2 除垢试验表观污垢去除率测定, 表3 除垢试验表观污垢残留率测定。除垢与阻垢结合的污垢控制试验结果见表4 除垢与阻垢结合的污垢控制试验表观污垢残留率测定。

### 2.1 数据分析

#### 2.1.1 静置法和离心法的比较

重力沉降处理包括静置法和离心法。各工艺点上离心法的pR值高于静置法, 但是二者的差异在稀释工艺点并不明显, 随着发酵的进行二者差异越来越大。说明静置法比较适宜在糖蜜稀释阶段使用, 而不适宜在发酵阶段使用。

稀糖液静置离心法(样本编号3)pR值相对于稀糖液

静置法(样本编号2)提高14.6%, 相对于不经静置直接离心(样本编号1)提高5.3%。说明糖蜜稀释时保证一定的静置时间是必须的, 即使是离心法处理也需要采取先静置再离心的方式以达到更好的除垢效果。

助凝剂加入明显提高了污垢的去除量。在稀释工艺点, 稀糖液助凝静置法(样本编号4)比稀糖液静置法(样本编号2)pR值提高46.1%, 稀糖液助凝离心法(样本编号5)比稀糖液离心法(样本编号1)pR值提高51.7%。在发酵65h工艺点, 发酵醪助凝静置法(样本编号10)比发酵醪静置法(样本编号9)pR值提高93.6%, 发酵醪助凝离心法(样本编号11)比发酵醪离心法(样本编号8)pR值提高15.7%。

助凝后离心法的去除率高于助凝后静置法, 在稀释工艺点, 稀糖液助凝离心法(样本编号5)比稀糖液助凝静

表2 除垢试验表观污垢去除率测定

Table 2 Apparent fouling removal rate

样本编号	处理方法	钙镁总量/(g/100g)	硫酸盐总量/(g/100g)	表观污垢/(g/100g)	表观热稳污垢/(g/100g)	表观热解污垢/(g/100g)	表观污垢pR/%	表观热稳污垢pR/%	表观热解污垢pR/%	无机物比例/%	有机物比例/%
1	稀糖液离心	1.52	1.02	0.83	0.51	0.32	100.0	100.0	100.0	62.0	38.5
2	稀糖液静置	1.61	1.05	0.75	0.50	0.25	90.7	99.2	77.2	67.3	32.7
3	稀糖液静置离心	1.50	1.02	0.87	0.55	0.32	105.3	107.8	101.2	63.0	37.0
4	稀糖液助凝静置	0.92	0.64	1.13	0.82	0.31	136.8	161.1	97.9	72.5	27.5
5	稀糖液助凝离心	0.93	0.64	1.25	0.86	0.39	151.7	169.6	123.0	68.8	31.2
6	发酵48h离心	3.19	2.70	2.28	1.04	1.24	100.0	100.0	100.0	45.7	54.3
7	发酵48h静置	3.19	2.72	0.76	0.10	0.67	33.4	9.1	53.7	12.5	87.5
8	发酵65h离心	3.76	3.08	2.56	1.09	1.47	100.0	100.0	100.0	42.7	57.3
9	发酵65h静置	3.87	3.13	0.62	0.08	0.55	24.3	6.9	37.3	12.1	87.9
10	发酵65h助凝静置	2.79	2.28	2.16	1.10	1.06	84.2	100.5	72.1	51.0	49.0
11	发酵65h助凝离心	2.74	2.25	2.95	1.27	1.68	115.1	115.7	114.6	42.9	57.1

表3 除垢试验表观污垢残留率测定

Table 3 Apparent fouling residual rate

样本编号	处理方法	钙镁总量/(g/100g)	硫酸盐总量/(g/100g)	表观污垢/(g/100g)	表观热稳污垢/(g/100g)	表观热解污垢/(g/100g)	表观污垢pD/%	表观热稳污垢pD/%	表观热解污垢pD/%	无机物比例/%	有机物比例/%
12	蒸馏醪离心(空白)	1.44	1.30	4.53	2.29	2.25	100.0	100.0	100.0	50.5	49.5
1	稀糖液离心法	1.40	1.23	3.28	1.35	1.92	72.3	59.2	85.7	41.3	58.7
2	稀糖液静置法	1.41	1.37	3.65	1.45	2.20	80.5	63.3	97.9	39.7	60.3
4	稀糖液助凝法静置	1.50	1.41	3.26	1.24	2.01	71.9	54.4	89.7	38.2	61.8
8	发酵65h离心法	1.39	1.25	0.89	0.51	0.38	19.6	22.1	17.1	56.9	43.1
9	发酵65h静置法	1.45	1.28	1.69	0.67	1.02	37.3	29.2	45.5	39.5	60.5
10	发酵65h助凝静置法	1.59	1.43	1.40	0.60	0.80	30.9	26.4	35.5	43.1	56.9
11	发酵65h助凝离心法	1.51	1.40	0.79	0.47	0.32	17.4	20.6	14.3	59.5	40.5

表4 除垢与阻垢结合的污垢控制试验表观污垢

Table 4 Experimental results for fouling removal followed or not by inhibition

样本编号	处理方法	表观污垢/(g/100g)	表观热稳污垢/(g/100g)	表观热解污垢/(g/100g)	表观污垢pD/%	表观热稳污垢pD/%	表观热解污垢pD/%	无机物比例/%	有机物比例/%
12	空白	4.53	2.29	2.25	100.0	100.0	100.0	50.5	49.5
8	除垢无阻垢(发酵65h离心)	0.89	0.51	0.38	19.6	22.1	17.1	56.9	43.1
13	除垢后阻垢(发酵65h离心)	0.44	0.17	0.27	9.7	7.4	12.0	38.6	61.4

置法(样本编号 4)pR 值提高 14.9%。在发酵 65h 工艺点, 发酵醪助凝离心法(样本编号 11)比发酵醪助凝静置法(样本编号 10)pR 值提高 30.9%。

### 2.1.2 助凝剂的作用

助凝剂加入明显提高了污垢的去除量。在稀释工艺点, 稀糖液助凝静置法(样本编号 4)比稀糖液静置法(样本编号 2)pR 值提高 46.1%, 稀糖液助凝离心法(样本编号 5)比稀糖液离心法(样本编号 1)pR 值提高 51.7%。在发酵 65h 工艺点, 发酵醪助凝静置法(样本编号 10)比发酵醪静置法(样本编号 9)pR 值提高 93.6%, 发酵醪助凝离心法(样本编号 11)比发酵醪离心法(样本编号 8)pR 值提高 15.7%。说明助凝是各种处理方法除垢的有效促进措施。特别是在发酵 65h 工艺点, 采用静置法处理时, 加入助凝剂能极大提高污垢去除率。

各处理样本在蒸馏工艺点的表观污垢残留率(pD)表明, 仅靠表观污垢去除率(pR)是不能评价物料在蒸馏塔上可能发生的污垢沉积量的。例如: 稀糖液助凝静置(样本编号 4)pR 高达 136.8%, 但其表观污垢残留率 pD 也达到 71.9%, 而发酵 65h 静置(样本编号 9)pR 仅为 24.3%, 其表观污垢残留率 pD 为 37.3%。因此, 除垢工艺除了要研究有效的除垢技术, 还需要研究有效的除垢工艺点。

不同工艺点上污垢因子的沉积特性不同, 同样的处理方法在不同工艺点有不同的表观污垢去除量, 而同一工艺点上不同的处理方法也具有不同的表观污垢去除量。因此, 表观污垢去除率(pR)用以评价同一工艺点上不同处理法的除垢效果, 评价同一处理方法在不同工艺点的除垢效果。表观污垢残留率(pD)用以评价所有处理方式的除垢效果。综合表观污垢去除率、表观污垢残留率、表观污垢去除量 3 个参数, 进行除垢工艺最佳操作优化组合。然后, 进行阻垢试验, 制订除垢阻垢结合的糖蜜酒精生产污垢控制工艺方案。

### 2.1.3 表观污垢去除率与表观污垢残留率的意义

各处理样本在蒸馏工艺点的表观污垢残留率(pD)表明, 仅靠表观污垢去除率(pR)是不能评价物料在蒸馏塔上可能发生的污垢沉积量的。例如: 稀糖液助凝静置(样本编号 4)pR 高达 136.8%, 但其表观污垢残留率 pD 也达到 71.9%, 而发酵 65h 静置(样本编号 9)pR 仅为 24.3%, 其表观污垢残留率 pD 为 37.3%。

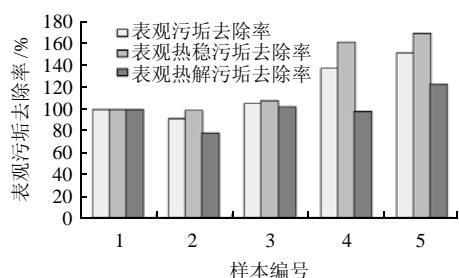
不同工艺点上污垢因子的沉积特性不同, 同样的处理方法在不同工艺点有不同的表观污垢去除量, 而同一工艺点上不同的处理方法也具有不同的表观污垢去除量。因此, 表观污垢去除率(pR)用以评价同一工艺点上不同处理法的除垢效果, 评价同一处理方法在不同工艺点的除垢效果。

各处理方法的除垢效果的最终评价依据, 应当是经

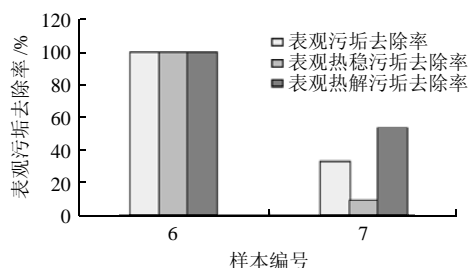
该法处理后物料在工艺末端关键点, 即蒸馏位点的污垢发生量。为了便于对比, 将模拟蒸馏位点离心法处理的表观污垢量定义为 100%, 计算其他各处理法在模拟蒸馏位点的表观污垢量占离心法表观污垢量的百分比, 就是表观污垢残留率(pD)。表观污垢残留率(pD)用以评价所有处理方式的最终除垢效果。

对比各工艺点上离心法的表观污垢去除量, 可以评价物料在流程中污垢最大发生位点, 该位点即除垢处理的关键工艺点, 根据表 2 数据可以将其按由大到小排序为: 发酵 65h- 发酵 48h- 糖蜜稀释。

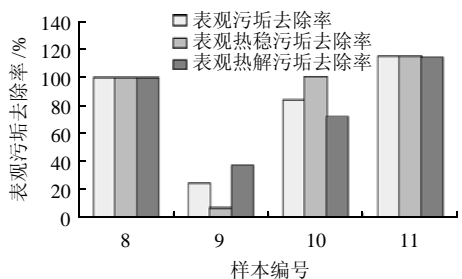
## 2.2 各工艺点上除垢方法选择



a. 各处理法在稀释工艺点的表观污垢去除率



b. 各处理法在发酵 48h 工艺点的表观污垢去除率



c. 各处理法在发酵 65h 工艺点的表观污垢去除率

图 2 各处理法在各工艺点的表观污垢去除率

Fig.2 Apparent fouling removal rates by various control methods at various process points

将各工艺点离心法 pR 定义为 100%, 可以比较各工艺点上不同处理方法的除垢效果, 由图 2 可知, 各处理法 pR 值由大到小用样本编号排序表示为:

糖蜜稀释工艺点: 样本编号 5 > 样本编号 4 > 样本编号 3 > 样本编号 1 > 样本编号 2。样本编号 5, 样本编号 4 效果优异, 样本编号 3, 样本编号 1 差别不明显, 样本编号 2 低于样本编号 1。但各种处理法的表观污垢去除量都不大, 最大值是样本编号 5 达到的 0.86。离心处理(样本编号 1)与静置处理(样本编号 2)表观污垢去除量差别不大。物料经长时间静置再离心(样本编号 3), 其 pR 比静置法提高 14.6%。在添加助凝的两个样本中, 助凝离心法(样本编号 5)pR 比助凝静置法(样本编号 4)提高 14.9%, 但由于稀释工艺点表观污垢去除量很低, 离心法比静置法的优势实际不大。因此, 稀释工艺点不必选择离心法处理, 应当选择静置法或者助凝静置法。

发酵 48h 工艺点: 静置法 pR 仅为离心法 pR 的 33.4%。表观污垢去除量比稀释位点有明显提高, 最大值是样本编号 6 达到的 2.28。考虑到生产流程的连续性, 在此工艺点不适合使用离心法除垢操作。采用罐底排污、罐顶出料的方式在不影响连续发酵平衡稳定性的前提下, 可以达到一定的除垢效果。

发酵 65h 工艺点: 静置处理(样本编号 9, pR = 24.3%)除垢量远远低于离心处理(样本编号 8, pR = 100%)。助凝作用极大提高了静置处理的除垢量在助凝剂加入后, 助凝离心处理(样本编号 12, pR = 115.1%)与助凝静置处理(样本编号 10, pR = 84.2%)的除垢量差异比未加助凝的离心处理(样本编号 8)和静置处理(样本编号 9)的除垢量差异小。因此, 发酵 65h 工艺点是助凝处理的适宜位点。助凝离心除垢最佳, 离心法其次, 而助凝静置则在保持生产成本较低的前提下达到较好的除垢效果。

### 2.3 各处理方法的污垢控制最终效果比较

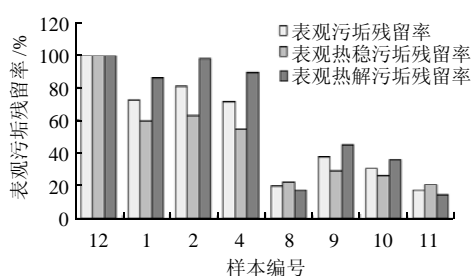


图3 各处理法在蒸馏工艺点的表观污垢残留率

Fig.3 Apparent fouling residual rates by various control methods at the distillation stage

来自糖蜜的钙和来自稀释酸化的硫酸生成硫酸钙, 成为甘蔗糖蜜酒精生产污垢的主要部分。以硫酸钙为主要成分的无机污垢因子, 在物料中的理化特性、分散及沉积特性随着流程而变化。因此, 在不同工艺点进行的除垢处理达到的除垢效果, 可以用各处理法在蒸馏工艺点的表观污垢残留率对比评价。

由图3可知, 按照各处理方法(以样本编号表示)表

观污垢残留率(pD)由小到大的排序顺序: 样本编号 11 > 样本编号 8 > 样本编号 10 > 样本编号 9 > 样本编号 4 > 样本编号 1 > 样本编号 2。样本编号 11、8、10、9 均为发酵 65h 处理样, 因此, 发酵 65h 工艺点是除垢的关键位点。此位点离心法(样本编号 11, 8)除垢效果突出, 如果不选择离心法, 此位点采用助凝静置(样本编号 10)也能达到较好的除垢效果。稀释位点各处理方法的表观污垢残留率(pD)都高于 70% 且差异不大, 因此, 此位点的除垢处理应当主要考虑控制生产成本和减少工艺流程改变, 选择助凝静置法(样本编号 4)较好。

### 2.4 污垢控制的阻垢方法与除垢方法

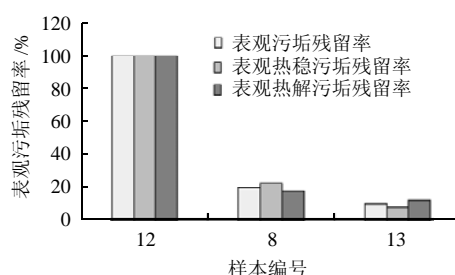


图4 除垢与阻垢结合的污垢控制试验表观污垢残留率

Fig.4 Apparent fouling residual rates resulting from fouling removal followed by inhibition

由图4可知, 蒸馏工艺点之前, 必须采取有效的除垢处理, 尽量除去物料中污垢。进入蒸馏物料则应当进行阻垢处理, 减少在蒸馏塔中的污垢沉积量。试验采用的阻垢剂具有明显的阻垢效果。

### 2.5 分析

#### 2.5.1 表观污垢、表观热稳污垢、表观热解污垢去除率的变化特征分析

各工艺点表观污垢的构成存在差异, 随着发酵的进行, 由于酵母细胞的生长代谢, 表观污垢中热解污垢比例增加。在糖蜜稀释工艺点, 静置法对表观热解污垢的去除率较低, 离心法相对静置法提高的表观污垢去除率主要由增加的表面热解污垢量产生, 助凝剂的加入使表面热解污垢去除率和表面热稳污垢去除率同步增加。发酵 48h 工艺点和发酵 65h 工艺点相比较, 静置法的表观污垢去除率及表观污垢中热解污垢和热稳污垢比例无明显差异, 表观污垢中 87% 为热解污垢, 离心处理能显著提高表观污垢去除率和表面热解污垢去除率。但是, 在发酵中间阶段采用离心法除垢将大大减少物料中的酵母细胞, 导致发酵能力不足, 残糖高、产酒率低等问题。发酵 65h 使用助凝法, 对表观污垢去除有很大提升, 并且表面热解污垢去除量增加很大。

#### 2.5.2 除垢上清液中的钙镁总量和硫酸盐总量变化

将各工艺点上离心处理样和静置处理样的表观污垢

及上清液钙镁离子进行比较发现, 稀释工艺点: 离心法表观污垢值大而上清液钙镁离子浓度低, 相反, 静置法表观污垢值小而上清液钙镁离子浓度大。发酵两处工艺点: 离心法与静置法的表观污垢差异很大, 但上清液钙镁离子浓度却几乎相同。另外, 尽管发酵阶段表观污垢去除量明显高于稀释工艺点, 但是前者除垢后上清液的钙镁总量、硫酸盐总量仍然是后者的两倍以上。该异常现象的解释是, 物料中污垢因子的理化特性、分布状况随流程而变, 发酵过程出现的大量酵母细胞及其代谢活动对污垢因子的溶解及沉积特性产生重要影响。某些有机物增加了无机盐的溶解性<sup>[17-18]</sup>, 另外有机物对无机离子的吸附螯合作用, 对以络合滴定分析原理的钙镁离子浓度测定产生干扰。

### 3 结 论

综上所述, 甘蔗糖蜜酒精生产污垢控制关键工艺点是发酵 65h 即发酵成熟醪分配罐。离心法具有较好的除垢效果。在助凝剂作用下的静置法除垢效果比单纯静置明显提高, 并且可以达到与单纯离心法相近的水平。除垢后阻垢结合的污垢控制方法是最佳的污垢控制方案。具体处理方案如下: 稀糖液助凝静置 - 发酵过程罐底排污 - 发酵成熟醪离心 - 化学法阻垢。在以上研究成果基础上, 某厂对原有生产流程工艺进行了调整改造, 利用闲置发酵罐对稀糖液和发酵成熟醪进行静置除垢操作, 管路改造为罐底排污、罐顶过料, 有效减缓了粗馏塔积垢发生时间。

试验结果显示物料中的有机物对污垢的发生特性具有重要的影响, 物料在生产流程不同位点的物理化特性也不断变化。在稀释阶段, 物料中的有机物来自糖蜜原料<sup>[19-21]</sup>, 进入发酵阶段物料中出现大量酵母细胞及其代谢产物, 乙醇体积分数逐渐升高, 在成熟醪中达到 9%~11% (V/V), 在粗馏塔进料层, 乙醇体积分数升高到 30% (V/V), 温度达到 100~105℃。因此, 进一步的研究需要应用晶体化学、颗粒化学研究方法, 比较不同性质的物料体系中的无机污垢晶体颗粒, 研究其晶相晶型、颗粒形貌和粒度分布<sup>[22-24]</sup>, 揭示有机物、温度、酒精浓度等因素对无机污垢晶体颗粒形成及特征的影响, 在甘蔗糖蜜酒精生产污垢发生机理研究成果上, 开发甘蔗糖蜜酒精生产专用污垢控制化学助剂、污垢控制技术, 具有重大应用价值。

### 参考文献:

[1] 彭达皓, 黄泰荣, 谢国辉. 浅谈解决糖蜜酒精生产粗馏塔结垢问题

的对策[J]. 甘蔗糖业, 2002(2): 40-41.

- [2] 许喜林, 林福兰, 赖凤英, 等. 糖蜜酒精生产中几个问题的探讨[J]. 甘蔗糖业, 1998(1): 47-49.
- [3] 李德光. 化工设备积垢[M]. 昆明: 云南大学出版社, 2007.
- [4] 李德光, 李羚. 甘蔗糖蜜酒精蒸馏设备积垢的化学成分分析及运行机制探究[J]. 酿酒科技, 2008(5): 82-84.
- [5] 保国裕. 糖蜜清净方法与作用探讨[J]. 甘蔗糖业, 2000(6): 48-51.
- [6] 李德光, 李羚. 甘蔗糖蜜酒精蒸馏设备积垢预防[J]. 中国酿造, 2008(12): 80-82.
- [7] 徐国良, 李德光. 甘蔗糖蜜酒精蒸馏设备积垢的清洗探索和实践[J]. 中国酿造, 2009(6): 131-133.
- [8] 尹国, 王开兰, 彭超英, 等. 有效解决糖蜜酒精生产粗馏塔结垢问题[J]. 甘蔗糖业, 2000(3): 37-41.
- [9] 保国裕. 用糖蜜生产酒精如何减少蒸馏塔积垢[J]. 广西蔗糖, 2005(3): 44.
- [10] 章克章. 酒精与蒸馏酒工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995: 234-249.
- [11] 喻赛波, 陈孟林, 夏惠丽, 等. 糖蜜酒精废液的中和 - 絮凝处理研究[J]. 化工时刊, 2003(10): 18-20.
- [12] 黎海彬, 赵颖怡, 雷雨. 化学絮凝分离净化甘蔗废糖蜜研究[J]. 韶关学院学报, 2001(6): 105-107.
- [13] 杨仲苗. 聚丙烯酰胺在硫酸污水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2002(2): 49-50.
- [14] 毛瑞丰, 郭立冬, 王双飞, 等. 多种甘蔗糖蜜的酒精生产模拟实验中污垢的沉积特性[J]. 食品科学, 2010, 31(23): 65-71.
- [15] 赵日新. 解决糖蜜酒精生产初馏塔积垢问题工艺改进[J]. 甘蔗糖业, 2009(3): 46-49.
- [16] 王双飞. 制糖工程实验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [17] 霍汉镇. 制糖工艺与装备的新概念与新实践: 第一分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 1001-1004.
- [18] 陆海勤, 唐玉玲, 黄悦刚. 混合汁中果胶的絮凝作用初探[J]. 广西轻工业, 1999(4): 18-21.
- [19] GOODACRE B C, HUTSON J, COOMBS J. Enzyme catalysed formation of colour in cane juice: Part II [J]. International Sugar Journal, 1980, 82: 11-14.
- [20] GOODACRE B C, HUTSON J, COOMBS J. Enzyme catalysed formation of colour in cane juice: Part III [J]. International Sugar Journal, 1980, 82: 51-54.
- [21] 陈维钧, 许斯欣, 沈参秋, 等. 甘蔗制糖原理与技术(第二分册): 蔗汁清净[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 13-20.
- [22] SENTHILMURUGAN B, GHOSH B, KUNDU S S, et al. Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 75(1/2): 189-195.
- [23] YAN Guowei, WANG Lina, HUANG Jianhua. The crystallization behavior of calcium carbonate in ethanol/water solution containing mixed nonionic/anionic surfactants[J]. Powder Technology, 2009, 192(1): 58-64.
- [24] AZIMI G, PAPANGELAKIS V G. Thermodynamic modeling and experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 290(1/2): 88-94.