

硫酸和含硫化合物在酒精和淀粉生产上的危害

许宏贤 段 钢

(杰能科(中国)生物工程有限公司,江苏 无锡 214028)

摘要: 分析在酒精和淀粉生产过程中使用硫酸、硫酸铵、二氧化硫的危害,并从酶制剂的角度对相应的解决方案进行了讨论。

关键词: 硫酸; 硫酸铵; 二氧化硫; 酒精; 危害; 酶制剂; 淀粉

中图分类号: TS262.2; TS261.4; F27

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2012)10-0126-05

Hazards of Sulfuric Acid and Sulfur Compounds in the Production of Alcohol and Starch

XU Hongxian and DUAN Gang

(Genencor(China)Bio-product Co.Ltd., Wuxi, Jiangsu 214028, China)

Abstract: The hazards of using sulfuric acid, ammonia sulfate and sulfur dioxide in the production of alcohol and starch were discussed and the corresponding solutions were introduced from the angle of zymins.

Key words: sulfuric acid; ammonia sulfate; sulfur dioxide; alcohol; hazards; zymins; starch

生物酒精的生产由于石油危机造成的国家能源安全、农民收入和环境等问题而日益受到重视,近几年发展较快,中国已成为世界上第三大生物酒精生产国^[1]。我国的生物酒精基本是用淀粉质原料来生产^[2]。硫酸在酒精生产上主要用于 pH 值的调节,如淀粉质原料液化后的 pH 值调节,糖蜜酒精的酸化过程等;其他含硫化合物如二氧化硫主要用于湿磨工艺的浸泡阶段,硫酸铵可以作为发酵的氮源等。笔者现着重探讨在含硫化合物在这些过程的危害,并从酶制剂的角度对相应的解决方案进行讨论。

1 硫酸在酒精生产中的来源、危害及解决方案

硫酸是基本化学工业中重要产品之一。它不仅作为许多化工产品的原料,而且还广泛地应用于其他国民经济部门。

几乎所有的酒精厂都需要加酸来调节 pH 值,无机酸中的硫酸和盐酸由于解离度高,价格相对便宜被广泛使用,其中又以硫酸最为常用。研究表明^[3],糖蜜原料一般都污染有很多杂菌,特别是产酸细菌,为了保证酒精发酵的正常进行,糖蜜需要经过灭菌或酸化处理。甜菜糖蜜多为碱性,pH 值为 7.4,不适宜酵母的发育和发酵。甘蔗糖蜜一般是微酸性,仅需添加少量硫酸调整其 pH 值为 4~4.5。在淀粉质原料生产过程中,如果配料时不回配清

液,通常需要加酸调节粉浆 pH5.6 左右;如果回配清液,则需要根据清液回配的比例来调整,大多数情况下需要加碱调节粉浆的 pH 值到 5.6 左右;经过液化后,绝大多数的酒精厂在液化后通过加入硫酸调节醪液的 pH 值,通常控制在 4.0 左右,有时甚至更低。淀粉质原料干磨酒精生产流程见图 1^[4]。

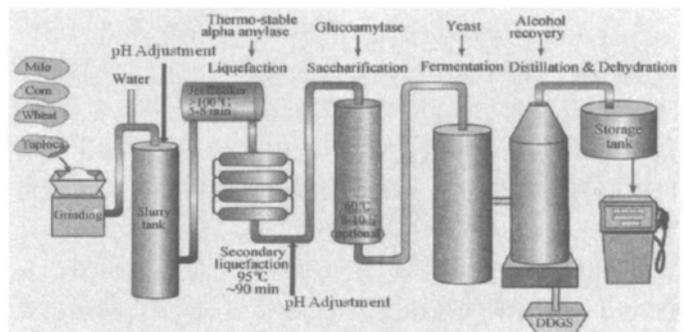


图1 淀粉质原料干磨酒精生产工艺流程

由于硫酸在酒精工业上的使用如此普遍,因此几乎没有文献专门就此问题进行讨论。在此,笔者抛砖引玉,对使用硫酸的危害进行一些探讨,主要包括在发酵过程中对酵母活力的影响,对成品酒精质量的影响,对主要副产物 DDGS 质量的影响,对废液处理的影响以及对设备的腐蚀等方面。

收稿日期:2012-05-03

1.1 对酵母的影响

在酒精生产企业中,由于传统的、广泛使用的源自黑曲霉的糖化酶最佳 pH 值为 4.2~4.5,乳酸菌的生长在 pH 值低于 5.0 的情况下会大大受到抑制,这两方面因素使得绝大多数酒精厂在液化后通过加入硫酸调节发酵起始 pH 值,通常控制在 4.0 左右,有时甚至更低。然而 Narendranath^[5] 等人的研究表明,通过降低酒精发酵的起始 pH 值来控制染菌并不是个非常好的办法,发酵醪液 pH 值(即酵母细胞外 pH 值)太低会抑制酵母的活力,因为酵母细胞内 pH 值在 5.4 左右,细胞内外部 pH 值差异过大会导致酵母胞内酶活力降低,从而导致酒精产量降低,发酵液残糖偏高,具体结果见图 2、图 3。

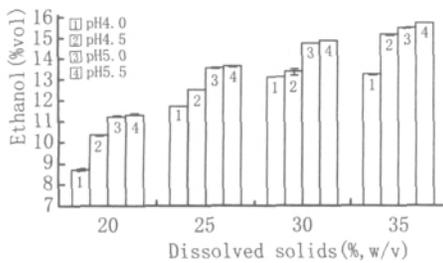


图 2 不同 pH 值在不同配料浓度下对酵母酒精产量的影响

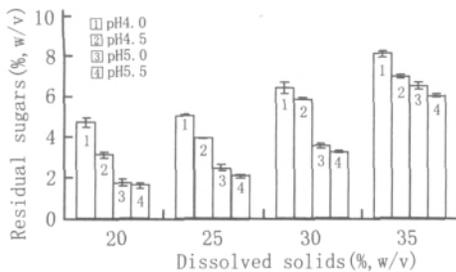


图 3 不同 pH 值在不同配料浓度下对酵母残总糖(糊精,三糖,麦芽糖,葡萄糖)的影响

1.2 对燃料酒精成品的影响

在酒精生产过程中添加酸(硫酸、盐酸、磷酸)的另一个后果是影响最终成品如燃料乙醇的质量,从而对汽

车发动机造成损害。对此美国用于普通变性燃料乙醇的 4860 标准规定硫的含量不得超过 10 mg/kg,美国用于 Ed75-Ed85 的 5798 标准规定硫含量的上限值为 210~300 mg/kg;巴西则规定了硫酸盐的含量不得大于 4 mg/kg。表 1 是不同国家或地区燃料乙醇的标准中有关酸度、氯化物、磷、硫酸盐、硫含量的检测方法与上限值。

国家质量技术监督制定的 GB18350—2001 是我国变性燃料乙醇的现行标准,规定无机氯上限是 32 mg/L,酸值 56 mg/L,即 0.0056%。但并未对磷、硫的含量做出相应的规定,相信随着变性燃料乙醇的广泛使用,必定会对磷、硫的含量进行规范。

1.3 对副产物的影响

以玉米干磨酒精厂为例,DDGS (Dried Distillers' Grains with Solubles) 是其主要副产物。大多数玉米干磨酒精厂的生产水平为 1000 kg 玉米产出 400 L 左右的酒精,323 kg 左右的 DDGS 和 323 kg 左右的二氧化碳。DDGS 的蛋白含量一般在 26%~29%,所以经常被用作动物饲料。硫元素是生命有机体蛋白质和氨基酸的基本组分,其主要功能是以硫键连接蛋白质分子,成为蛋白质进一步组成生命物质的必要元素^[6]。硫的作用主要是通过体内含硫有机物实现的,如含硫氨基酸(蛋氨酸、胱氨酸及半胱氨酸等)合成体蛋白、被毛以及多种激素等。一些试验表明,饲料中添加一定量的无机硫酸盐能减少家禽对含硫氨基酸的需要量,有利于合成生命活动所必需的牛磺酸,促进家禽生长发育^[7-9]。但是其他一些资料显示^[10],高硫酸盐饲料可能会导致脑灰质软化症。脑灰质软化症(PEM)是反当动物的一种疾病,特征是呈现大脑皮质疾病的症状,包括失明、运动失调、肌肉震颤、痉挛和角弓反张,随后死亡。饲喂高硫酸盐日粮的 21 个牛群中有 18 个牛群发生 PEM,而未饲喂这种日粮的 51 个牛群中仅有 1 个牛群发病。资料分析表明,PEM 和高硫酸盐日粮之间呈正相关(p<0.01)。正相关的进一步证据是饲喂

表 1 相关检测方法与上限值(2004 年开始执行)

项目	美国 4806 标准 (用于普通变性燃料乙醇)	美国 5798 标准 (用于 Ed75-Ed85)	巴西 NBR 标准	欧盟 Sekab 标准	波兰	印度	泰国 AbsoluteEthanol 标准
酸度(质量%,以乙酸计)	0.007	0.005	0.003	0.0025	0.003	0.003	0.02
检测方法	ASTM D 1613	ASTM D 1613	9866;ASTM D 1613	AMSE114		D	GC
氯化物(mg/L), ppm	40	2(无机氯 1)	1		40		
检测方法	D512	D512/2988(无机氯 D4929B)	10894/10895;D512				
磷(mg/kg)		0.2~0.4	4				
检测方法		D3231	18094/12120				
硫酸盐(mg/kg)			4				
检测方法			18094/12120				
硫(mg/kg)	10*	210~300					
检测方法	D 5453-93	D 1266/2622/3120/5453					
标准颁布时间	1970s		1930s	1985	1992	2004	

高硫酸盐日粮的牛群发生 PEM 的相对危险率高。资料表明, 饲喂高硫酸盐日粮的牛群, PEM 的发生率比未饲喂高硫酸盐日粮的牛群约高 43 倍。

1.4 对废液的影响

酒精过程中都会产生大量的蒸馏废液, 成为制约燃料乙醇生产的重要瓶颈。蒸馏废液中如果含有较高含量的硫酸盐, 会引起后处理困难, 尤其在需要“厌氧、好氧”处理后才能排放的情况下, 如木薯和糖蜜的蒸馏废液。相关资料表明^[11], 废水中的硫酸盐达到一定程度, 对厌氧处理有抑制作用, 其原理不仅表现在 SO_4^{2-} 的还原产物对微生物的普遍毒性, 还表现在硫酸盐还原菌(SRB)和产甲烷菌(MPB)之间对基质的竞争作用。李清雪采用厌氧折流反应器试验装置处理自制高浓度硫酸盐废水时发现, 硫酸盐的存在对 MPB 和 SRB 都产生了一定的抑制作用^[12]; 王伟^[13]等通过 EGSB 试验装置进行研究也得出基本一致的结论, 只有进水 SO_4^{2-} 浓度为 2000 mg/L 以下时, 反应器才可以正常运行。众所周知, 除 SO_2 及 H_2S 直接影响之外, 当污水处理厂原水中含有较高浓度硫酸根离子(SO_4^{2-})并存在于厌氧生物反应器时, 在 SRB 的作用下会产生有毒臭气—— H_2S , 甚至毒性更强的硫代硫化物($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、联四硫酸盐($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)等, 导致更加棘手的环境问题^[6]。随着人们对于过量硫酸盐对水体产生的危害认识逐步加深, 相关的研究逐年增加^[11, 14-15], 如果能从源头控制, 在生产过程中尽量少使用或不使用这些物质, 无疑会大大降低酒精厂处理废水的成本, 同时大幅减轻对环境的压力。

1.5 对设备的腐蚀

我国绝大多数酒精厂的设备材料很少采用不锈钢, 包括管道、罐体、阀门等, 因而抗酸腐蚀的能力差, 生产过程添加硫酸无疑加剧了设备腐蚀的速度与程度, 容易产生“跑、冒、滴、漏”现象, 缩短了设备的使用寿命。Brenda J. 综述了由于微生物引起的硫和硫化物的氧化还原反应而造成的金属腐蚀问题^[16]。表面硫和硫化物能诱导金属产生点蚀、缝隙腐蚀、脱合金成分腐蚀、应力腐蚀裂纹和应力部位氢腐蚀。

相关研究表明^[17-18], 源自里氏木霉的新型糖化酶 Tr-GA 与传统的源自黑曲霉的糖化酶 AnGA 相比, 耐温性能好, 作用 pH 值范围更加广泛, 使得在液化后无需调节 pH 值进行发酵成为可能, 即发酵起始 pH 值与液化一致, 在 5.5 左右。新工艺不仅加快了酒精发酵的速度, 提高了酒精产率, 同时由于省略了调节 pH 值的步骤, 使生产工艺得到简化, 减少了后道工序的处理, 降低了生产成本。澳大利亚的 Dalby 酒精厂成为第一个使用高粱为原料生产酒精而无需用硫酸调节 pH 值的工厂而受到广泛

关注。

2 硫酸铵在酒精生产中的来源、危害及解决方案

硫酸铵, 化学式: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 无色结晶或白色颗粒。无气味。280 °C 以上分解。水中溶解度: 0 °C 时 41.22 g, 25 °C 时 43.47 g, 100 °C 时 50.42 g。不溶于乙醇和丙酮。0.1 mol/L 水溶液的 pH 值为 5.5。相对密度 1.77。折光率 1.521。低毒, 半数致死量(大鼠, 经口)3000 mg/kg。有刺激性。

在以谷物为原料的食用酒精的发酵过程中, 由于原料中所含的蛋白质不能被酵母直接利用, 为达到提高发酵速率, 提高酒精产量的目的, 通常需要额外添加无机氮源以补不足^[19-20]。尿素由于含氮量高达 46.67 % 而成为酒精发酵中普遍使用的氮源。我国新颁布的食品添加剂使用标准 GB 2760—2011 中明确规定, 尿素等 23 种物质, 缺乏食品添加剂工艺必要性, 不得作为食品用加工助剂生产经营和使用。如拟将这些物质作为食品添加剂或食品用加工助剂的, 应当依法提出食品添加剂新品种行政许可申请。可以预见, 随着该规定的实施, 在酿酒过程中人为添加尿素的行为将被禁止^[21]。硫酸铵尽管含氮量仅为 21 %, 但是由于其价格优势, 仍然吸引了很多酒精厂的目光, 成为替代尿素的选择之一。添加硫酸铵对酒精生产的危害主要在于可能会导致成品燃料乙醇中硫酸盐偏高; 主要副产品 DDGS 中硫酸盐含硫偏高从而影响饲料质量; 废水中硫酸根浓度偏高从而导致处理困难。详细的讨论见上一节。

前期的研究表明^[19-20], 酸性蛋白酶可以将淀粉质原料自身的蛋白质水解为酵母可利用的成分, 从而改善体系的营养供应, 缩短发酵周期, 有利于进行浓醪发酵, 有利于提高出酒率, 酸性蛋白酶的使用不会使 DDGS 的蛋白含量降低。当今酶制剂生产技术的进步使酸性蛋白酶的成本大幅降低, 从而使大规模取代无机氮源成为可能, 酸性蛋白酶与硫酸铵对酒度的影响见图 4。

3 二氧化硫在淀粉生产中的应用

二氧化硫, 化学式: SO_2 , 是最常见的硫氧化物。无色, 常温下为无色有刺激性气味的有毒气体, 密度比空气大, 易液化, 易溶于水(约为 1:40)密度 2.551 g/L。大气主要污染物之一。大气中二氧化硫浓度在 0.5 mg/L 以上对人体已有潜在影响; 在 1~3 mg/L 时多数人开始感到刺激; 在 400~500 mg/L 时人会出现溃疡和肺水肿直至窒息死亡。火山爆发时会喷出该气体, 在许多工业过程中也会产生二氧化硫。当二氧化硫溶于水, 会形成亚硫酸(酸雨的主要成分, 对植物的危害尤为严重)。若把 SO_2 进一步氧化, 通常在催化剂如二氧化氮的存在下, 便会生成硫

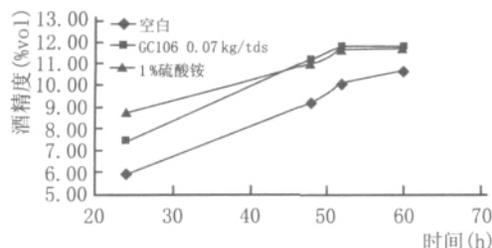


图4 硫酸铵与酸性蛋白酶对酒精度的影响^[20]

酸。这就是对使用这些燃料作为能源的环境效果的担心的原因之一。常用危险化学品的分类及标志 (GB 13690—92) 将该物质划为第 2.3 类有毒气体; 剧毒物品分级、分类与品名编号 (GA 57—93) 中, 该物质的液化或压缩品被划为第一类 A 级无机剧毒品。

在淀粉湿磨工艺中, 二氧化硫的使用不可避免。传统的玉米湿磨工艺投资很大且相当耗能, 大约 21 % 的投资和能耗发生在浸泡过程。文献显示, 在传统的玉米湿磨工艺中, 浸泡过程中需要添加 1000~2000 mg/L 的二氧化硫^[22], 工厂实际操作添加量普遍为 2000 mg/L, 有时高达 3000 mg/L。添加二氧化硫的主要用途包括降低染菌风险; 对玉米胚乳蛋白质起分散作用, 使包裹在淀粉颗粒周围的蛋白质与淀粉有效分离, 从而有利于蛋白质在随后的湿磨过程与淀粉分离开来; 另外二氧化硫还可使玉米种皮成为半透性膜, 玉米中的可溶性营养物质被溶出, 提高玉米浆的质量。传统湿磨工艺中的浸泡过程相当耗时, 需要 24~36 h。玉米湿磨的淀粉提取工艺见图 5。

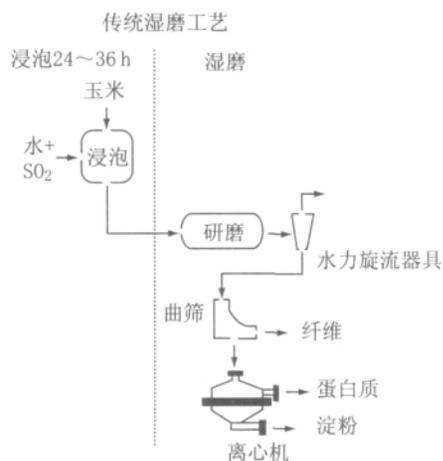


图5 传统湿磨工艺流程

传统的玉米湿磨工艺需要大量使用二氧化硫, 会导致淀粉成品中的二氧化硫残留量很高。我国食用玉米淀粉执行国家标准 GB/T 8885—2008 中规定二氧化硫的残留含量不得超过 30 mg/kg; 工业玉米淀粉国家标准 GB 12309—1990 规定二氧化硫残留量不得超过 0.004 % (m/m), 即 40 mg/kg, 而实际的生产情况是绝大多数淀粉

厂很难达到这一标准。大量使用二氧化硫的另一个危害在于对酵母的抑制作用, 研究表明^[23], 酒精发酵过程中若二氧化硫浓度超过 100 mg/L, 酵母的生长会受到严重影响。

酶在淀粉湿磨工艺的报道最早见于 2001 年^[24], 近年来相关的研究陆续增多^[24-27]。Singh 和 Johnston^[22] 的研究表明, 在玉米湿磨工艺中使用酸性蛋白酶, 可以有效缩短玉米的浸泡时间, 提高淀粉的得率, 降低二氧化硫的使用量, 酶法湿磨工艺可以有效地降低运行的能耗, 进一步扩大处理能力, 对于新建的工厂, 可以降低固定资产的投资。酶法工艺的第一阶段是一个水浸泡玉米的过程, 这有利于玉米的胚芽完全吸水变软, 从而使胚芽在后面的粗磨过程中不至于被打碎。而第二阶段是采用酶对粗磨后的玉米粉浆进行处理, 经过酶处理后的湿磨过程与传统的工艺流程完全一样, 具体流程参见图 6。表 2 为酶法湿磨与传统湿磨成分的对比结果。

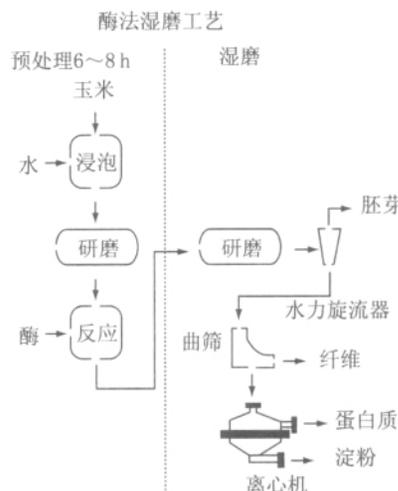


图6 酶法湿磨工艺流程

表2 酶法湿磨与传统湿磨成分对比结果

成分	得率 (%)		增减 (%)
	酶法湿磨	传统湿磨	
可溶性固形物	0.12	4.3	-4.18
胚芽	6.15	6.73	-0.58
纤维	9.83	10.2	-0.37
淀粉	70.22	69	1.22
蛋白质	12.8	9.28	3.52

从 Singh 和 Johnston 试验的结果看, 二氧化硫的添加量降低到 600 mg/L, 淀粉的得率提高了约 1.0 %, 蛋白质的得率提高了约 3.5 %。这部分多出的淀粉主要是在酶法湿磨过程中从纤维和蛋白质中分离出来的。并且酶法湿磨工艺中的淀粉残留蛋白含量以及淀粉的糊化特性均好于传统的湿磨工艺。由于添加蛋白酶, 不仅缩短了浸泡时间, 同时蛋白的得率非但没有减少反而得到提高。该技术形成于十余年前, 当时囿于蛋白酶的价格, 无法

在工业界进行推广;现在随着酶制剂技术的发展,蛋白酶的成本已经下降到非常接近该工艺可以工业化生产的水平。希望随着酶制剂成本的进一步降低和工艺条件的持续优化,这一能够减少二氧化硫用量的工艺能够尽快工业推广,从而使我国的淀粉质量真正能达到国标要求。

4 展望

酶制剂的进步对酒精工业的发展起着至关重要的推动作用。随着生物技术的迅猛发展,人们将得到越来越多新的酶分子,它们其中的某些将使以前不可能实现的过程有望成为现实。相信随着酶制剂的发展,正如酒精工业经历了高温蒸煮到中温蒸煮的过程一样,单一 pH 值过程、酸性蛋白酶的使用能够加快工业化推广的步伐。酶法湿磨等新技术能够尽快实现真正意义上的工业化,从而减少硫酸及含硫化合物在酒精生产上的使用,增加酒精产出,提高产品、副产品质量,降低废水处理难度,减少有毒有害物质的产生,使得酒精的生产过程向环境友好、节能减排的方向持续迈进。

参考文献:

- [1] 许宏贤,段钢.玉米原料超高浓度酒精发酵[J].食品与发酵工业,2012,38(1):209-214.
- [2] 段钢.新型工业酶制剂的进步对生物化学品工业生产过程的影响[J].生物工程学报,2009,25(12):1808-1818.
- [3] 段钢,许宏贤,等.糖蜜酒精生产中酶制剂的应用[J].酿酒,2009,36(4):50-53.
- [4] 许宏贤,段钢.固态间歇补料乙醇生料发酵新工艺[J].生物工程学报,2009,25(2):200-206.
- [5] Narendranath, N.V.,R. Power, Relationship between pH and medium dissolved solids in terms of growth and metabolism of *Lactobacilli* and *Saccharomyces cerevisiae* during ethanol production. *Appl Environ Microbiol*, 2005,71(5):2239-2243.
- [6] 郝晓地,戴吉,魏丽.生物除硫理论与技术研究进展[J].生态环境,2006(4):844-853.
- [7] 赵国瑞.养鸡生产中合理添加无机硫酸盐的问题[J].养禽与禽病防治,1990(1):21.
- [8] 胡文新.反刍动物与硫酸盐[J].黑龙江畜牧兽医,1985(8):47.
- [9] Ф.Ю.Палфий,李靛如.绵羊日粮中硫酸盐和尿素的作用[J].国外畜牧学(草食家畜),1982(4):39.
- [10] M.F.Raisbeck,花象柏.脑灰质软化症伴发于高硫酸盐饲料吗[J].江西农业大学学报,1983(S1):85-87.
- [11] 罗丹.对高浓度硫酸盐废水厌氧处理条件控制的研究[J].环境保护与循环经济,2010(7):52-54.
- [12] 李清雪,范超,李龙和.ABR 处理高浓度硫酸盐水的性能[J].中国给水排水,2007,23(15):47-50.
- [13] 王伟,阮文权,邹华.EGSB 反应器处理高浓硫酸盐废水[J].食品与生物技术学报,2006,25(6):23-28.
- [14] 于文波,胡明成.硫酸盐的环境危害及含硫酸盐废水处理方法.科技信息,2011(11):401-402.
- [15] 王欣,张成明,等.酒精-沼气双发酵耦联工艺中 SO_4^{2-} 的控制[J].生物加工过程,2011(2):33-38.
- [16] Little, B.J..Corrosion Annual Conference Proceedings[M].NACE, 2000.
- [17] 钱莹,段钢.单一 pH 乙醇生产新过程的研究[J].食品与发酵工业,2010(1):81-84.
- [18] 许宏贤,段钢.新型酶制剂对木薯原料生物乙醇生产的影响[J].淀粉与淀粉糖,2010(2):23-25.
- [19] 段钢,许宏贤,等.酸性蛋白酶在玉米酒精浓醪发酵上的应用[J].食品与发酵工业,2005(8):34-38.
- [20] 许宏贤,段钢.酸性蛋白酶与无机氮源对酒精发酵和 DDGS 影响的比较[J].酿酒,2006(4):35-38.
- [21] 许宏贤,段钢.酒中氨基甲酸乙酯及尿素的研究进展[J].酿酒科技,2012(6):92-95.
- [22] Singh, V.,D. Johnston. *Advances in Wet Milling Technology*. Available from: <http://www.corn.org/publications/annual-reports/>.
- [23] Ingledew, W.,Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: a yeast primer[M].The alcohol textbook, 1999.
- [24] Johnston, D.B.,V. Singh, Use of proteases to reduce steep time and SO_2 requirements in a corn wet-milling process[J]. *Cereal Chemistry*, 2001,78(4):405-411.
- [25] Johnston, D.B.,V. Singh, Enzymatic milling product yield comparison with reduced levels of bromelain and varying levels of sulfur dioxide[J]. 2005.
- [26] Khullar, E., J.K. Shetty, et al., Use of Phytases in ethanol production from E-mill corn processing[J]. *Cereal Chemistry*, 2011,88(3):223-227.
- [27] Duan, G., Y. Qian, et al., Starch separation process[M].Danisco Us Inc,2010.

仁怀市白酒产业发展暨招商引资 新闻发布会在金阳召开

本刊讯:中国酒都·贵州仁怀白酒产业发展暨招商引资新闻发布会于2012年9月8日在金阳世纪金源大酒店隆重举行。酱香白酒已成为仁怀对外开放的名片。2011年茅台酒实现产量2.8万千斤,茅台集团实现产值230亿元,而整个仁怀的白酒产量更达到25万千斤,规模以上白酒企业实现产值235.4亿元。仁怀酱香酒以全省80%左右的产能,实现了全省85%以上的产值。(小雨)