

白酒蒸馏过程中甑边效应的热力学分析

李海龙¹,朱丽¹,张良²,沈才洪²,易彬²,黄卫星¹

(1.四川大学化工学院,四川 成都 610065;2.酿酒生物技术及应用四川省重点实验室,四川 泸州 646000)

摘要: 分析白酒蒸馏酒醅的传热过程,指出空隙率径向分布不均均是甑边效应形成的主要因素。金属壁面的加热作用对甑边效应的影响主要表现在蒸馏前期,酒醅较差的热传导能力同时加剧了甑边效应。增加边界区酒醅的高度不会明显改善甑边效应。提出了提高空隙率径向分布均匀性、强化蒸汽流动的径向均匀分布、减小壁面的加热作用等减小甑边效应的措施。

关键词: 白酒; 甑边效应; 影响因素; 解决措施; 空隙率

中图分类号:TS262.3;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2009)02-0031-03

Thermodynamic Analysis of Boundary Effects in Liquor Distillation

LI Hai-long¹, ZHU Li¹, ZHANG Liang², SHEN Cai-hong², YI Bin² and HUANG Wei-xing¹

(1.School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065; 2. Sichuan Key Lab of Liquor-making Biotech and Application, Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: Based on the analysis of heat transfer in fermented grains during liquor distillation, it was revealed that the ununiform radial distribution of porosity in steamer was a main factor resulting in boundary effects. The effects of the heating of metal wall on steamer boundary effects mainly manifested in the early stage of liquor distillation. Furthermore, the low heat transfer coefficient of fermented grains led to more serious boundary effects. Increasing the height of fermented grains around the wall would not reduce boundary effects evidently. The relative solutions were put forward as follows: increasing the porosity to achieve uniform radial distribution and reducing the heating of metal wall etc.

Key words: liquor; boundary effects; influencing factors; solution; porosity

白酒蒸馏属于固态蒸馏,是利用饱和水蒸汽对多层发酵成熟酒醅直接加热的过程。蒸馏打破了酒醅中乙醇-水溶液系统的原有平衡,引起了物系中的温度梯度和乙醇溶度梯度,产生了分离(萃取)、挥发、雾沫夹带等作用,推动着酒醅中的酒精及香味物质不断流出、浓缩,是一个伴随着复杂传热、传质的反应过程。

白酒固态蒸馏已经有千百年的历史,在长期的生产过程中,我国白酒工作者们积累了丰富的实践经验,如探汽上甑、缓火蒸馏、量质摘酒等方法。随着经济的发展和市场的需要,白酒蒸馏设备由最初的天锅甑发展到不锈钢甑桶,直径由几十厘米增加到2 m以上,大大增加了白酒的产量,实现了生产的规模化。但是白酒蒸馏效率仍然很低,有人测试,酒精的蒸馏效率低于90%,正品酒蒸馏效率低于70%,总酯提出率只有30%~40%^[1],这说明经过长期发酵生成的香味物质并没有很好被提馏出来,严重地浪费了粮食。蒸馏效率低下的原因很多,其中甑边效应是重要因素之一。赖登燊等^[2]指出,单甑蒸馏采用的“量质摘酒法”流出的一级酒、

二级酒、三级酒的质量之比为2:3:2(即“2-3-2”现象),就是甑边效应引起的。甑边效应,也称边界效应,是指固态发酵酒醅在蒸馏过程中,甑边酒醅中的酒汽比中心区酒醅先流出、先流完的现象^[3]。蒸馏后阶段,甑边区流出的水蒸汽及水溶性杂质和中心区酒醅流出的头等酒汽混合,严重损害了酒的品质。彭明启等^[4]指出,甑中心处酒精浓度为62%vol时,甑边区已降至20%vol以下,带入了大量尾级杂质。“量质摘酒法”虽能较好地解决酒的选质问题,但是大大地降低了正品酒的蒸馏效率。

为了减小边界效应,使酒汽径向同时流出、提高蒸馏效率和酒质,很多学者对其进行了研究,并提出了蒸馏设备和工艺的改进措施^[3-5],总结出一些较好的操作经验,如探汽上甑、加高甑边区酒醅等。但是探汽上甑只能满足盖甑瞬间甑面蒸汽均匀流出,并不能长时间保持甑内各径向升温速度一致,热偏斜现象十分突出,造成了馏分混杂^[2]。甑边区酒醅比中心区高出何种程度,生产者主要是凭经验,没有定量的结论。总的来说,国内目前对白酒蒸馏过程中的甑边效应的理论研究较少,影响边界

收稿日期:2008-10-10

作者简介:李海龙(1985-),男,四川剑阁人,四川大学博士研究生。

通讯作者:黄卫星, E-mail: hwx@scu.edu.cn。

效应的因素没有定论。本文从分析甑内热力分布情况出发,研究了影响甑边效应的因素,对提高白酒固态蒸馏效率和品质有一定指导作用。

1 甑边效应的影响因素

甑边效应产生的本质原因是甑桶内热力分布不均,即蒸汽流入边界区较多、速度较快,引起边界区酒醅中的酒精及香味物质先于中心区提馏出。白酒蒸馏过程包含了热对流、热传导和热辐射等传热方式,是一个非稳态的复杂传热过程。

白酒蒸馏过程中的传热主要包括4个方面:①乙醇-水蒸汽与酒醅之间的传热;②不锈钢内壁与酒醅的热传导;③酒醅表面到中心的传热;④酒醅之间的传热。由于蒸馏过程中酒醅颗粒之间无相对运动,故酒醅表面到中心的传热相对固定,因此,可以忽略它对甑边效应的影响。影响甑边效应的传热主要是乙醇-水蒸汽与酒醅之间的传热、不锈钢内壁与酒醅的传热、酒醅之间的传热。

1.1 醅层空隙率径向分布不均

乙醇-水蒸汽与酒醅之间的传热主要包括蒸汽的冷凝传热、蒸汽与酒醅的对流传热和汽化传热。酒醅的热量主要来自与蒸汽对流,获得热量值取决于单位时间内与单位质量酒醅对流的蒸汽体积。酒醅单位时间内获得的热量越多,酒精和香味物质的流出速度越快。酒醅颗粒与颗粒之间有一定空隙,乙醇-水蒸汽在这些空隙内流动并传质传热的过程就是酒醅获得热量的过程。

酒糟在甑桶内形成的醅层与固定床颗粒床层相似,空隙率分布也与固定床内相似。罗方荃^[6]提出固定床内空隙率径向分布有如下规律:空隙率在内壁面处最大,可达到1.0;在壁面到约5d_p(d_p为颗粒直径)宽的环形区域内向甑中心以衰减波的形式逐渐降低;距壁面5d_p的圆环到床中心的整个圆域内空隙率近似为定值。由流体力学可知,空隙率越大,阻力越小,均匀上升的蒸汽将会向阻力最小(压降最大)的方向流动。因此,蒸汽穿过酒醅时的传热、传质、流速及压降等均受空隙率的影响。甑桶内醅层的空隙率分布表明,甑边区的空隙率较大,自由空间较大,流动阻力较小,蒸汽优先流入甑边区。蒸汽的径向不均匀分布,标志着传热和传质的时序错位,导致了甑边区蒸汽先于中心区流出。

酒醅的热量主要来自空隙内蒸汽的热量,与空隙体积成正比。设甑桶体积为V,空隙率为ε,那么甑内酒醅和空隙率的体积分别为V(1-ε)和Vε。因此,单位体积酒醅获得的热量Q与ε/(1-ε)成正比,见图1所示,k为比例系数。甑桶内的平均空隙率约为0.45^[2],边界处可达到0.8,甚至达到0.9以上。

由图1可知,边界区单位质量酒醅获得的热量为中心区的20倍以上,这充分说明了空隙率对传热的影响很大,使甑内热力径向分布严重不均。

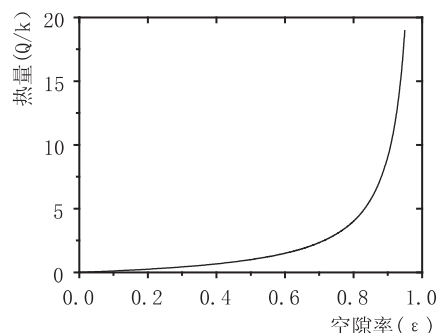


图1 酒醅获得的热量与该处空隙率的关系

为了更直观地说明空隙率对甑边效应的影响,把甑桶看作圆柱体,并将它分为边界区和中心区,分别用下标1、下标2表示。S、h、m、ρ₀、ε、V、ρ、Q、r、Q_B分别表示区域截面积、酒醅高度、酒醅质量、酒醅密度、空隙率、蒸汽体积、蒸汽密度、蒸汽热量、蒸汽潜热和壁面传给边界区酒醅的热量。因此,流入边界区和中心区蒸汽的热量比为:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\rho V_1 r + Q_B}{\rho V_2 r} = \frac{\rho \cdot S_1 h_1 \varepsilon_1 \cdot r + Q_B}{\rho \cdot S_2 h_2 \varepsilon_2 \cdot r} = \frac{S_1 h_1 \varepsilon_1 + Q_B / \rho r}{S_2 h_2 \varepsilon_2} \quad (1)$$

边界区和中心区完成蒸馏过程所需的热量比等于酒醅的质量比,其值为:

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_0 \cdot S_1 h_1 (1 - \varepsilon_1)}{\rho_0 \cdot S_2 h_2 (1 - \varepsilon_2)} = \frac{S_1 h_1 (1 - \varepsilon_1)}{S_2 h_2 (1 - \varepsilon_2)} \quad (2)$$

当边界区完成蒸馏,即Q₁=Q'₁时,中心区流入热量与所需热量之比为:

$$\frac{Q_2}{Q'_2} = \frac{\varepsilon_2 (1 - \varepsilon_1)}{(1 - \varepsilon_2)} \cdot \frac{1}{\varepsilon_1 + Q_B / \rho r S_1 h_1} \quad (3)$$

由(3)式可知:Q_B/ρrS₁h₁>0,且边界区空隙率ε₁大于中心区空隙率ε₂,故Q₂/Q'₂<1,说明边界区流酒结束时,中心区还没获得出酒的足够热量。ε₁与ε₂相差越大,Q₂/Q'₂越小,表明进入中心区的实际热量与蒸馏所需的热量差距越大,中心区酒汽流出时间滞后于甑边区越长,甑边效应越严重。Q_B越大,Q₂/Q'₂越小,边界效应越明显。增大h₁,Q₂/Q'₂有所减小,说明增加边界区酒醅的高度在一定程度上有利于减小边界效应,但效果不显著。

通过以上分析,可以得到如下结论:①空隙率越大,单位时间内酒醅获得的热量越多,出酒时间越快;②空隙率径向分布不均导致边界区蒸馏先于中心区,引起边界效应;③ε₁与ε₂相差越大,边界区与中心区单位质量酒醅吸收的热量相差越大,甑边效应越明显;④由分析可知,增加边界区酒醅高度,有利于吸收壁面的热量,减小边界效应。但如果不改善空隙率分布,不能消除边界效应,这与实际生产情况相符。

探汽上甑虽然使得上甑过程中各层酒醅达到同时汽化、蒸汽流出速度基本一致,但是由于它并没有改变

醅层空隙率分布,使得吊酒过程中流入甑边的蒸汽较多、速度较快,边界区酒醅中的酒精和风味物质率先流出。这说明探汽上甑只能确保单位质量酒醅上甑过程中获得的热量基本一致,但不能有效地消除边界效应。

1.2 甑内径向热传导

白酒蒸馏过程中,金属壁面与酒醅、酒醅与酒醅之间都存在着一定的温差,其传热方式都属于热传导。目前,甑桶的材料大多是不锈钢,其导热系数(19 W/m·K)远远大于酒醅的导热系数(0.14 W/m·K)。甑壁导热很快,温度迅速升高,并将热量传递给周围的酒醅^[3]。由热传导理论,半径 r 处酒醅的温度 T 为:

$$T=(T_2-T_1)\frac{\ln(r/R_2)}{\ln(R_2/R_1)}+T_1 \quad (4)$$

式中, T_2 为外层酒醅(或壁面)的温度; T_1 为内层酒醅的温度; R_2 为外层酒醅(或壁面)距甑中心的距离, R_1 为内层酒醅距甑中心的距离。

图2表示了白酒蒸馏过程中温度的径向分布,AB、DE、GH曲线是运用公式(4)计算得到的,部分数据来自文献[2]。温度的变化规律与文献[2,4]的实验结果相同。

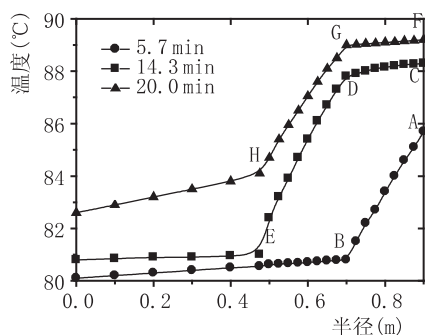


图2 蒸馏过程中酒醅温度的径向分布图

由图2可以得到:①AB段表明边界区温度升高速度很快。这一方面是由于不锈钢壁面导热系数大,升温迅速,与周围酒醅形成较大温差,进行传导传热。另一方面是流入边界区较多的蒸汽对周围酒醅的加热作用;②CD和FG段分布较平,表明边界区与壁面温差较小。这是因为随着时间的延长,流入边界区的蒸汽量逐渐增多,蒸汽与酒醅之间迅速进行对流传热,边界区酒醅温度迅速升高,减小了酒醅与壁面的温差。这表明了蒸馏后期,壁面的加热作用对甑边效应的影响不明显;③图中B、D、G3点的径向位置都在 $r=0.7\text{ m}$ 附近,表明半径为 0.7 m 的圆弧是边界区和中心区的分界线,圆弧两边醅层的空隙率有明显差别。这与1.1节提到的空隙率径向分布规律相符;④DE、GH段表明温度梯度在 $r=0.5\sim 0.7\text{ m}$ 范围内较大。一方面是因为甑边区空隙率大,流入的蒸汽量多,加大了边界区与中心区的温差,另一方面是酒醅的导热系数很低,使得边界区的热量很难迅速传到中心区,引起较大的温度梯度;⑤图中AB、DE、GH段的斜率基本相同。斜率与酒醅的导热系数相关,斜率越

大,酒醅导热能力越小。AB、DE、GH段的斜率变化不大,表明随着温度的增加,酒醅的导热系数变化较小。

图2还表明,随着蒸馏时间的延长,各径向温度都在不断增加。这是随着酒醅中酒精浓度逐渐降低,沸点不断升高所致。各径向位置的温度随时间的变化速度关系是:蒸馏前期边界区升温速度很快,之后环区升温很快,不断向甑中心移动。如图2中AB段向DE、GH段的变化趋势。这是空隙率径向分布不均和壁面加热的共同作用的结果。

2 解决甑边效应的措施

边界效应引起甑边区尾级杂质提前馏出,降低了白酒固态蒸馏效率和酒的品质。解决甑边效应问题,实现酒汽径向均匀流出,将有助于提高优质酒和正品酒的蒸馏效率,具有重要实际意义。

2.1 提高空隙率径向分布均匀性

①降低边界区的空隙率。装甑过程中,对甑边酒醅进行适当的压紧处理;加大进入边界区酒醅中的粮食比例。②增加中心区空隙率。加入中心区的酒醅中多拌些谷壳,增大疏松度。

2.2 强化蒸汽流动的径向均匀分布

①采用双层或多层篦子,下层酒醅表层与上层篦子间有 5 cm 左右间距。这样不但为蒸汽均匀分布、均匀上升提供了空隙空间,而且减小了各醅层受到的轴向压力,增大了醅层空隙率,有利于蒸汽的流通。

②采用开孔密度不均匀的底篦。为平衡进入甑边区和中心区的蒸汽量,采用中心孔密度大、边界孔密度小的底篦取代均匀开孔的底篦^[3]。考虑到甑边空隙率较大,醅层内流通阻力较小,因此减小甑边的开孔面积,增大边界区流动阻力,利于蒸汽和热量的径向均匀分布。

③甑边加挡环。挡环增加了甑边的阻力,抑制甑边区蒸汽的流速,减小进入边界区的蒸汽量,利于蒸汽的径向均匀分布。

④采用花盆式甑桶。花盆结构的特点是随着高度的增加,半径不断增大。酒醅层体积沿着轴向高度的增加不断增大,边界区较多的酒醅吸收了甑边较多的蒸汽,使酒汽同时馏出醅层表面。

2.3 减小壁面的加热作用

- ①采用与酒醅导热系数相近的木桶蒸馏;
- ②在不锈钢内壁面加保温层。

3 结论

通过对白酒固态蒸馏传热过程的分析,提出了醅层空隙率径向分布不均是白酒蒸馏过程中甑边效应形成的主要原因。甑边区较大的空隙率引起流入甑边的蒸汽量较大,使甑桶内的热力径向分布呈现边界区大于中心

(下转第36页)

2.2.3 相似度计算

为了验证所建立的标准图谱的可靠性,根据表4结果,采用向量相似法由(1)式计算出用于建立标准的10个样品与标准含量的相似度,计算结果见表5。

表5 各样品与标准含量的相似度

编号	相似度	编号	相似度
1	0.9952	6	0.9911
2	0.9619	7	0.9979
3	0.9916	8	0.9948
4	0.9983	9	0.9910
5	0.9945	10	0.9923

从表5可以看出,用于建立标准的10个样品的相似度取值范围为0.9619~0.9983,即各黄酒样品间的相似度均在0.90以上,这符合洪筱坤^[13]等提出的指纹图谱之间的相似度应该在0.90以上的要求。进一步证明了构建的黄酒矿质元素指纹图谱的有效性和可靠性。所构建的指纹图谱可应用于黄酒真伪的鉴别、产品合格标准的检验。鉴别所采用的方法就是利用指纹图谱具有相似性这一特点将检验的样品图谱与标准图谱进行相似度的比较,从而得出结论,样品是否为真,是否符合标准。这种方法可广泛用于黄酒生产过程控制、产品质量检测以及地方品牌识别^[14]。

3 结论

3.1 采用火焰原子吸收光谱法测定丹阳黄酒中Cu、Ca、Fe、Mg、Mn和Zn;石墨炉原子吸收法测定黄酒中的Se、As、Cr、Cd和Pb;取得了很好的效果,此方法简便、快捷、干扰少、准确度高,10种样品的11种元素的回收率在92%~105%之间。

3.2 采用平均数法建立标准的丹阳黄酒矿质元素指纹图谱,余弦夹角向量法(向量相似法)对用于构建指纹图谱的10批样品做了相似度计算,这10批样品的相似度均在0.90以上,相似度计算结果显示样品之间的相似程度较高,表明该指纹图谱系统能更好地反映黄酒矿物质成分的全貌,且稳定性和重复性较好,它作为一个整

体可清楚表达丹阳黄酒指纹图谱的专属性,且可以作为丹阳黄酒质量分析与鉴别的依据,但不同品种黄酒的生产中存在着原料、工艺多样化的特点,可针对不同品种黄酒建立相应的指纹图谱。

参考文献:

- [1] 夏艳秋.优质黄酒菌种、原料及其发酵工艺的研究[D].扬州:扬州大学,2004.
- [2] 蔡宝昌.指纹图谱在中药研究中的应用[J].中药现代化,2000,(2):9-14.
- [3] 曾志,杨东晖,陶敬奇,等.高效液相色谱指纹图谱在中药芦根上的应用[J].分析化学,2004,(8):1035-1038.
- [4] 李文龙,陈军辉,殷月芬,等.龙胆药材中龙胆苦苷和马钱子苷酸含量的测定及其指纹图谱研究[J].药学学报,2007,(5):566-570.
- [5] 刘炯光,袁辉.白酒指纹图谱[J].酿酒,2003,(3):30-31.
- [6] 阴小林,中药指纹图谱数据的统计分析[D].长春:东北师范大学,2006.26-27.
- [7] 程翼宇,陈闯军,吴永江.化学指纹图谱的相似性测度及其评价方法[J].化学学报,2002,(11):2017-2021.
- [8] Liu Y S, Meng Q H, Chen R, et al. A new method to evaluate the similarity of chromatographic fingerprints: weighted Pearson product-moment correlation coefficient [J]. Journal of Chromatographic Science, 2004, 42(November/December): 545-550.
- [9] 张南平,肖新月,张萍,等.建立中药“对照指纹图谱”的可行性探讨[J].中国药事,2003,(6):347-350.
- [10] 吴芬宏.林麝麝香气相色谱指纹图谱研究及麝香质量鉴别[D].成都:四川大学,2006.
- [11] 王龙星,肖红斌,梁鑫淼,等.一种评价中药色谱指纹谱相似性的新方法:向量夹角法[J].药学学报,2002,(9):713-717.
- [12] 冯毅凡,周漩,郭小玲.向量夹角法评价不同产地与商品来源的高良姜挥发油指纹图谱的相似度[J].中药材,2006,(1):10-13.
- [13] 洪筱坤,王智华,李旭.HPLC-相对保留值指纹图谱鉴别大黄[J].中国中药杂志 1993,(11):650-652.
- [14] 孙细珍.“指纹图谱”技术在白酒产品质量评价中的应用[J].酿酒科技,2005,(10):33-35.

(上接第33页)

区的现象。酒醅对流获得的热量受空隙率影响较大,与 $\varepsilon/(1-\varepsilon)$ 成正比。边界区空隙率 ε_1 与中心区空隙率 ε_2 相差越大,甑边效应越明显。

不锈钢内壁对周围酒醅的加热作用也是甑边效应形成的原因。它对边界效应的影响主要表现在蒸馏前期。随着蒸馏时间的延长,流入甑边蒸汽量的增多,壁面的加热作用对甑边效应的影响逐渐变小。酒醅较差的热传导能力加剧了甑边效应。

参考文献:

- [1] 沈尧坤,于振法,曹桂英,等.甑桶蒸馏时酒醅中各种微量香

味组分蒸出率初步的查定[J].酿酒,1995,(2):39-41.

- [2] 赖登辉,彭明启,丁志贤.中国白酒的蒸馏技术(下篇)[J].酿酒科技,2005,(2):35-38.
- [3] 王福庆,沈滨,王霞.白酒蒸馏甑边效应及其阻遏[J].酿酒,1994,(4):7-10.
- [4] 彭明启,卢斌.研讨白酒甑桶蒸馏设备存在的三大问题[J].酿酒科技,1993,(3):12-15.
- [5] 仲几晓,滕抗,范莽,等.固态法白酒蒸馏实验及讨论[J].酿酒科技,2008,(4):69-72.
- [6] 罗方荃.填充床中空隙率分布的研究综述[J].化学工业与工程,2000,17(4):231-234.