

啤酒工厂二氧化碳回收、净化与提纯的注意事项

周建华

(烟台啤酒青岛朝日有限公司, 山东 烟台 264009)

摘要: 充分利用二氧化碳回收、净化与提纯技术, 生产出高纯度、洁净、无杂味的二氧化碳应用于啤酒生产, 以提高啤酒的新鲜度, 降低生产成本、保护环境, 实现循环经济和可持续发展。详细阐释了在二氧化碳回收、净化与提纯过程中的关键工序、设备控制点、循环使用要求等应注意的事项。(丹妮)

关键词: 啤酒生产; 二氧化碳; 回收; 净化; 提纯; 注意事项

中图分类号: TS262.5; TS261.4; X797

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2011)07-0102-03

Noticeable Matters in the Reclamation, Purification, and Refinement of Carbon Dioxide in Breweries

ZHOU Jianhua

(Yantai Beer Co.Ltd., Qiangdao, Shandong 264009, China)

Abstract: The reclamation, purification, and refinement techniques of carbon dioxide should be fully used to produce high-purity and clean carbon dioxide with no off-flavor for beer brewing. As a result, beer freshness could be improved, production cost reduced, environment protected, and circular economy and sustainable development realized. In this paper, the noticeable matters in the reclamation, purification, and refinement of carbon dioxide covering the key procedures, equipment controlling points, and cycle use requirements etc. were introduced in details.

Key words: beer brewing; carbon dioxide; reclamation; purification; refinement; noticeable matters

现代化的啤酒生产过程除麦汁冷却过程需要充氧外, 其他生产过程(包括酿造、包装过程)均需要隔绝氧气, 尽量减少氧的摄取。所以, 就需要在酿造容器、灌装机充有隔绝氧气的情性气体, 并需要输送配管密闭、洁净。二氧化碳是构成啤酒泡沫和杀口的骨架成分, 它参与了啤酒酿造过程, 与氧气形成竞争抑制, 也是最好隔氧的情性气体。由于二氧化碳也是啤酒发酵过程的副产物之一, 其经回收、净化和提纯处理后既得到综合利用, 减少了温室气体的排放, 保护了环境, 提升了啤酒的新鲜度, 又可以降低成本, 而被啤酒生产厂家竞相采用。但啤酒发酵过程产生的大量二氧化碳气体中夹带高级醇、酒精、DMS及二氧化硫等有异杂味的物质, 需要经过物理处理后, 除去异杂味物质而得到口味纯净、纯度达到标准要求的二氧化碳。再经提纯后的二氧化碳气体就可用于啤酒过滤填充和制备脱氧水填充, 亦可用作排氧与背压。纯净的二氧化碳气体也是啤酒口味干净、天然 的保证。

1 二氧化碳回收及净化基本要求

发酵过程产生的二氧化碳气体经过除沫器、气囊、水洗塔、压缩机、前后冷却器、吸附过滤器、干燥塔、精过滤器等处理后, 二氧化碳气体中夹带的泡沫、高级醇、酒精、

硫化物、碳氧化合物、DMS 和水分等杂质被除去, 成为含有微量氧气, 氮气的高纯度, 洁净的二氧化碳液体, 此时二氧化碳纯度可达到 99.95% 左右。而纯度达 99.95% 左右的二氧化碳很难满足过滤填充和脱氧水制备填充的纯度要求, 只有经过进一步提纯达到 99.985% 以上纯度的二氧化碳, 才能满足过滤出清酒液的 Do 值(溶解氧) ≤ 50 PPb, 脱氧水的 Do 值 ≤ 20 PPb 的目标要求。

依据物料衡算式可知: 100 kg 无水浸出物理论值可产生 48.9 kg 的二氧化碳, 通常 CO_2 的实际回收量是以 100 kg 浸出物产生 40 kg CO_2 为基准来计算的。一般情况下每 1 kg 12 °P 麦汁实际回收 CO_2 20 kg 左右, 若配置提纯系统, 起始回收 CO_2 纯度可适度低些, 回收率会有所提高。

2 二氧化碳回收、净化与提纯的注意事项

2.1 CO_2 产量不足时

若出现 CO_2 产量不足时, 首先, 要分析设备的最大回收能力是否能满足啤酒发酵的最大 CO_2 产出能力, 即产出与回收是否匹配; 其次, 建立 CO_2 回收量的日核算制度, 并对生产过程的异常情况及时分析与排查; 再次, 经常检查确认啤酒发酵罐和 CO_2 回收系统的配管阀门

收稿日期: 2011-04-07

和气囊是否存在泄漏的情况;根据回收罐 CO₂ 液体储存数量情况,及时调整开始回收的时间,如果储存量较多,则可以延迟回收时间;还要检查 CO₂ 除沫器、水洗塔、超压保护的水位是否保持正常状态;检查回收系统冷冻机运行是否正常,制冷剂是否充足,CO₂ 液化是否正常;检查 CO₂ 压缩机运转状况(包括密封状况、初级和二级排气压力是否正常等);最后,检查干燥器的除水效果是否正常,检查回收过程中非凝性气体的排放是否正常等。

2.2 关键工序控制点注意事项

2.2.1 二氧化碳回收管路系统设计

二氧化碳回收管路系统应按照发酵系统最大产出二氧化碳的流量进行设计,并避免发酵罐出现积压。在设计时要注意避免出现积水、气隔或泡沫的死角,并且对于二氧化碳夹带的泡沫,以及附着于回收管路的挥发物质等,能够实现刷洗,保证管路的清洁。此外,二氧化碳管路光滑程度、无杀菌死角等应与啤酒工艺管道要求相同。

2.2.2 二氧化碳中携带挥发性物的排除

在发酵过程中释放出来的二氧化碳含有嫩啤酒中的一些挥发物质,如高级醇、酒精、醛类、酯类、酮类、硫化物等,在二氧化碳回收过程中被压缩之前,经洗涤、吸附等过程尽量排除干净,保证回收二氧化碳的清洁、无异味。如果回收的二氧化碳经品评后有异味,则应:检查所有的设备回收能力是否与当前流量匹配,特别是 CO₂ 洗涤塔和活性炭吸附器;检查除沫器和洗涤塔的水喷淋效果;检查洗涤塔的水源和流量是否正常;检查洗涤水是否存在异味;确认活性炭型号和吸附器中使用的活性炭是否正确;确认活性炭干燥剂在更换周期是否正常;确认活性炭吸附器再生温度、再生周期是否正常;检查在二氧化碳系统中使用的材料是否符合要求;检查二氧化碳回收系统的微生物状况,以及 CIP 刷洗频次是否正常。

2.2.3 回收处理后 CO₂ 纯度偏低

经回收液化后的二氧化碳纯度应达到 99.98% 以上,再经提纯纯度达到 99.995% 以上,主要用于脱氧水的制备和清酒液的填充。若检测二氧化碳中的氧含量偏高,首先,应检查开始回收前的发酵罐内空气的排空是否按要求操作;其次,要检查除沫器前,二氧化碳气体纯度是否达到要求;再次,要检查二氧化碳贮罐的气相纯度是否 $\geq 99.85\%$;还要检查发酵罐二氧化碳回收时间是否正确、回收的管道是否连接有误;检查二氧化碳除沫器和洗涤塔用水的用水量以及含氧量是否正常;检查回收过程的非凝性气体的排放是否正常;最后,要确认系统是否存在泄漏现象,确认活性炭吸附器和干燥再生后是否是用二氧化碳吹扫排空。

2.2.4 二氧化碳回收的主要工序

2.2.4.1 二氧化碳回收前的配管排空处理

发酵过程最先产生的二氧化碳,夹杂着大量的空气,

含氧量较高,不适合直接回收处理。因此,在回收净化前要先行排空,除去含氧量较高的二氧化碳,达到回收要求最低二氧化碳纯度要求后方可实施。具体排空时间应依据发酵罐的类型、结构、罐容积、发酵工艺、酵母菌种等参数综合确定。

二氧化碳开始回收时间应在发酵罐满罐后 36 h 左右,当发酵罐内二氧化碳纯度 $\geq 99.99\%$ 时,开始回收,直至主发酵接近完毕时停止回收。在生产旺季如回收能力不足或回收后二氧化碳纯度不满足要求时,可以推迟 40 h 左右开始实施。

如果工厂已经配置了提纯设施,则应根据提纯设施的效能,将开始回收时机适当提前,适度降低开始回收二氧化碳气体的纯度,以提高二氧化碳的收得率,但应注意二氧化碳气体的纯度最低不能低于 95%。如果发酵气体低于 95% 进行回收再提纯,从制得的二氧化碳的价值和整个回收及提纯系统的运行成本综合考虑,则不适宜。

2.2.4.2 除沫工序

除沫的主要目的是除去从原料气体中携带的大量泡沫,防止泡沫进入二氧化碳回收系统。原料二氧化碳气体中的泡沫,经过由除沫器顶部喷出的高压水稀释夹带而除去,然后,泡沫水经除沫器底部的溢流装置排出。

除沫器用水可使用经过洗涤塔处理的水或脱氧水,避免因为除沫造成二氧化碳的氧含量升高。高压水的压力参数以有效击碎泡沫为准,喷水量应在保证除沫效果的前提下,尽量做到使用量最小最优。

除沫器需要配置合视镜,便于观察除沫器内部水的喷射状况,以保证高压水与泡沫保持均衡,并防止喷头堵塞。除沫器应利用 CIP 系统刷洗。考虑到发酵罐区至除沫器的管路的 CIP,除沫器设置在发酵间最好。

2.2.4.3 洗涤工序

水洗塔水洗主要是除去二氧化碳中夹带的酒精(除去夹带的 99.5% 以上酒精)。经除沫后的二氧化碳气体自洗涤塔底部进入,自下而上通过填料层,与新鲜的洗涤水对流,以便除去二氧化碳中可溶解于水的大部分醇类、水溶性杂质和细小颗粒。

洗涤用水的温度不宜超过 20℃,水温越低,越容易溶解乙醛及其他有机物,最好使用 5℃ 左右的冰水或脱氧水。二氧化碳气体经水洗塔的洗涤后,溶解氧含量会进一步降低,可在除沫器中再次使用。洗涤水量控制的依据是在保证洗涤效果的前提下,尽量以最小的水量来洗涤尽可能多的气体。过低的水流量不能完全溶解二氧化碳气体中的杂质,过高的水流量则会造成浪费,并且会导致二氧化碳内含氧量的增加。

洗涤用水可采取连续进新鲜水洗涤或者采取定时补充新鲜水洗涤的方式。洗涤水量推荐为:新鲜补充水:1 t/1000 kg·h 二氧化碳;洗涤用水应及时补充新水、定期

更换与品评,确保口味纯净。

洗涤塔内应设置水分配器、填料层、液位计、温度计等。填料层应耐酸碱、耐热,可使用不锈钢或聚丙烯材质。洗涤塔建议使用单洗涤塔。单洗涤塔完全可以保证洗涤效果,此外,从投资成本、运行成本和维护保养方面考虑,都比较经济、方便。

2.2.4.4 二氧化碳气囊工序

二氧化碳气囊主要是用于平衡发酵罐系统和二氧化碳回收系统的压力,为二氧化碳原料气和压缩机之间提供缓冲,使二氧化碳的产生速度和回收设备的能力保持一致,确保压缩系统的良好运行。为保护气囊,应在洗涤塔的底部配置水封,或安装超压或低压的保护装置。气囊应无任何气味,耐微酸性腐蚀,并可持久耐用。由于压缩机的负荷是有气囊的充盈状况控制,所以,气囊的容积决定了压缩机的开停频率。

2.2.4.5 初级汽水分离工序

从洗涤塔出来的二氧化碳如果流速较大,可能会带出许多液态水,这些液体水对压缩机造成极大的危害,必须在进入压缩机前尽量多地除去。

2.2.4.6 二氧化碳压缩工序

除水后的二氧化碳气体开始进入无油水冷的二级二氧化碳压缩机进行压缩。压缩机应配有中间和后冷却器,水分离器和排放冷凝水或循环水作为冷却介质,在冷却过程中,会产生大量冷凝水,应通过汽水分离器和冷凝水排放系统进行排放。若一级压缩后冷却器配置自动疏水阀,可以保护二级压缩机;二级压缩机后冷却器加装自动排水器,避免二氧化碳夹带水。二氧化碳压缩机的排气压力应定期检查,如果出现高出设备设计压力时,则可能是二氧化碳来气不纯,或者后续系统出现了故障所致,应及时检查确认排查。

2.2.4.7 预冷却工序

经压缩后的二氧化碳含有大量的水蒸气,在经过活性炭吸附之前,先经过预冷却器,降温至 5°C 左右,通过降温使大部分水蒸汽形成冷凝水。预冷却使用液氨或氟利昂作为冷却介质。经过预冷却除水,可以进一步降低二氧化碳中的水分含量。若有的回收系统设计二氧化碳经过二级压缩及冷却,水分的含量即达到较低的水平,也可不配置预冷却器。

2.2.4.8 二级汽水分离工序

经过预冷却产生的大量冷凝水,在二级汽、水分离器中除去。该部分冷凝水可作为洗涤塔的补充水,以降低温水的消耗,但应杜绝将二氧化碳气体直接排放到洗涤塔。二级汽水分离的主要目的在于防止经预冷却后的二氧化碳携带液态水进入活性炭,降低活性炭的吸附效果,减轻干燥器的负担,保证干燥器的露点满足要求。

2.2.4.9 活性炭吸附工序

活性炭吸附主要除去二氧化碳中夹带的硫化物及碳氢化合物。二氧化碳进行活性炭吸附,用于去除二氧化碳中所含的不溶于水的挥发性物质及杂质等。活性炭吸附装置应平行配置2组,便于一组再生时,另一组正常工作。一般情况下,活性炭过滤二氧化碳 $12\sim 24\text{h}$ 后,需要用蒸汽再生1次,如果出现二氧化碳口味异常,应增加再生频率。

2.2.4.10 干燥工序

干燥塔干燥主要是除去水分和DMS等杂质。经活性炭吸附后的二氧化碳所含的水分,在进入冷凝器前,应尽量冷凝去除,使其露点温度低于 -60°C ,否则会在冷凝器和管路内结冰。干燥塔内应装有经过活化的氧化铝或分子筛干燥剂,并应平行配置两组,以便其中一组再生时,另一组能正常运作。

2.2.4.11 过滤工序

在干燥器出口应配置棉花筒过滤器,防止干燥剂等细小颗粒随二氧化碳气体进入后续系统。需要注意的是经过过滤器后,若管道压力下降比较明显,说明过滤器吸附的颗粒或杂质较多,需要检查确认后更换。

2.2.4.12 冷凝工序

二氧化碳冷凝器倾斜放置,便于二氧化碳与非凝性气体的分离。管内是冷却剂,管外夹套内是二氧化碳。气相二氧化碳降温至 $-20\sim -30^{\circ}\text{C}$,经冷凝为液相二氧化碳,利用自身重力流入外面的液体二氧化碳罐内。

2.2.4.13 贮罐贮存工序

由于回收二氧化碳和使用二氧化碳并非同步,需要配置二氧化碳贮罐进行平衡。为提高贮罐内液体二氧化碳的纯度,贮罐上部积存的非凝性气体需要定期排放。外购的二氧化碳应与回收的二氧化碳分开贮存。贮罐内的二氧化碳若品评出现异常时,应开罐清理确认:首先,排空;其次,安全检查;再次,清理操作、最后使用。

2.2.4.14 汽化工序

使用二氧化碳前,液态二氧化碳先经过蒸发器,使液态二氧化碳蒸发为气态二氧化碳,经过减压至 0.6MPa 左右分送至各个使用工序。汽化器可使用饱和蒸汽作为汽化媒介,注意,二氧化碳出口温度应控制在 $5\sim 20^{\circ}\text{C}$ 范围内,防止汽化器结冰,回收二氧化碳的汽化器下游应安装 $0.5\mu\text{m}$ 活性炭过滤器。

2.2.4.15 提纯工序

二氧化碳提纯的工作原理与蒸馏类同,也是根据各物质不同的沸点和溶解性来分离混合物的。通过提纯使溶解性的氧气从液态二氧化碳中分离出来,进而提高液体二氧化碳的纯度。

3 二氧化碳循环使用与CIP注意事项

3.1 二氧化碳纯度的要求

(下转第107页)

行对照检测,结果见表4。气相色谱法测定1.2样品结果见图2。

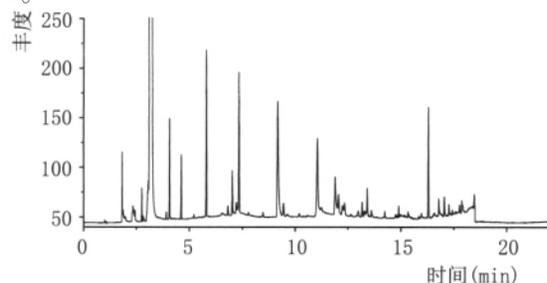


图2 黄酒样品的气相色谱图

表4 分光光度法和气相色谱法对照 (mg/L)

序号	分光光度法	分光光度法*	气相色谱法	气相色谱法*
1	196.78	211.35	236.9	264.9
2	185.55	218.46	225.3	255.3
3	194.52	212.64	239.5	293.5
4	189.56	214.48	224.4	242.4
5	187.42	214.96	216.7	260.7
平均值	190.766	214.378	228.56	263.36

注:带*号所测定的酒样未经任何处理。

由表4可以看出,处理过的酒样中高级醇的含量比未处理过的酒样的测定结果偏低,是由于在处理酒样的过程中,采用蒸馏的方法无法将酒样中沸点高的高级醇完全蒸馏出来;用分光光度法检测高级醇含量比气相色谱法偏低,这有可能是由于高级醇种类复杂,各醇类显色

强度不同,导致用分光光度法测定比用气相色谱法测定的结果偏低。

3 结论

采用分光光度法测定黄酒中的高级醇,检测波长为520 nm,以标准曲线法定量,测得相对标准偏差为2.4573,操作简单,且能给企业减少开支,在条件有限的情况下,同样可以测定产品中的高级醇。采用此方法对黄酒中的高级醇总含量进行检测,以分光光度法检测结果同气相色谱法对照,找出一个修正系数,对黄酒的高级醇总量进行有效的控制是可行的,但如果要测定产品中高级醇各组分的含量,应当采用气相色谱法。

参考文献:

- [1] Rapp A, Mandery H. New progress in wine and wine research[J]. *Experientia*, 1987, 42: 873-884.
- [2] 顾国贤. 酿造酒工艺学[M]. 2版. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- [3] 刘辉. 啤酒风味物质研究-高级醇类的生成与抑制[J]. *杭州食品科技*, 1998(4): 9.
- [4] 刘延琳, 魏冬梅. 利用气相色谱法进行葡萄酒、果酒、醇类及乙酸乙酯的同时测定[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 1999(1): 40-42.
- [5] 甄会英, 王颖, 李长文. 分光光度法测定苹果酒中的高级醇[J]. *酿酒科技*, 2005(5): 104-106.
- [6] 王德昌, 明明, 周维广. 分光光度法测定高级醇[J]. *啤酒科技*, 2005(3): 37-38.

(上接第104页)

通常,发酵罐、清酒罐的背压气体是纯度较高的二氧化碳气体,并且数量很大,可以回收利用,以提高二氧化碳的使用效率。啤酒工厂不同工序对二氧化碳纯度的要求如下:

- ①发酵罐背压、装酒机排氧、送酒管路排氧、管道酒液压送; $\geq 99.95\%$;
- ②过滤机系统排氧、清酒罐的背压排氧; $\geq 99.98\%$;
- ③稀释系统排氧、稀释水制备、清酒二氧化碳填充; $\geq 99.99\%$ 。

3.2 二氧化碳处理系统

包括回收、贮存、供气系统,如果长时间不进行刷洗和杀菌,不仅可能滋生微生物,还会导致回收的二氧化碳气体出现异味,因此,需要定期对二氧化碳回收、贮存、供气系统进行CIP,原则频次为每季度1次,如检测有微生物,可以临时组织对系统和输送配管实施CIP。

4 二氧化碳使用要注意人身安全

- ①工作环境空气中的二氧化碳浓度超过3%时,则

会出现呼吸困难、头疼、眩晕、呕吐等症状;若二氧化碳浓度超过10%时,则可引起视力障碍、痉挛、呼吸加快、血压升高、意识丧失等;若二氧化碳浓度超过25%时,则会出现中枢神经的抑制、昏睡、痉挛、甚至窒息死亡。因此,在清理带二氧化碳的酿造容器、二氧化碳贮罐等容易造成局部缺氧的作业时,尤其要注意工作环境二氧化碳浓度检测,并经常检查通风防护措施的有效性。

- ②若不小心接触到液态或固态二氧化碳,将会导致人体生理组织器官的冻僵或冻伤,并且出现低温“灼伤”。

由于二氧化碳的存在对人体可能造成伤害的风险,就需要严格安全管理制度,培训到位,落实到实处。

啤酒工厂二氧化碳的回收、净化与提纯处理是一个复杂的系统工程,需要注意的事项很多,应在日常工作中不断去摸索和掌握其规律。充分利用二氧化碳回收、净化与提纯技术,生产出高纯度、洁净、无杂味的二氧化碳应用于啤酒生产,不仅可以减少酒液与氧的接触机会,提高啤酒的新鲜度,而且还可以降低生产成本、减少温室气体排放保护环境,实现循环经济和可持续发展。●