

جلوگیری از انسداد سینی‌ها در ستون‌های عریان‌ساز واحدهای تولید الکل با نرم‌سازی و خالص‌سازی ملاس تخمیر شده

امین حسینی کمشوری*، محمد میرزایی، عباس میاهی‌پور

تهران، سازمان صنایع دفاع

پیام نگار: Amir_sepehr84@yahoo.com

چکیده

این فرایند روشی را برای جلوگیری از تشکیل رسوب بر روی سطح خارجی تجهیزات فرایندی تولید اتانول در کارخانجات تولید الکل از ملاس چغندر قند و به ویژه ملاس نیشکر ارائه می‌دهد. در این فرایند، ملاس تخمیر شده قبل از ورود به ستون تقطیر تحت عملیات رسوب‌گیری یا نرم‌سازی قرار می‌گیرد. در این عملیات ابتدا pH ملاس تخمیر شده با کربنات سدیم تا حدود ۱۰ تا ۱۰/۵ بالا آورده می‌شود. به عبارت دیگر محلول کربونیزه می‌شود و سپس دمای محلول به حدود ۵۰ °C رسانده شده و مقدار مشخصی اتانول به محلول در حال هم خوردن افزوده می‌گردد. پس از افزایش اتانول، ترکیبات موجود در ملاس بویژه کاتیون‌های کلسیم و منیزیم کربونیزه شده، سریعاً رسوب کرده و ته‌نشین می‌شوند. در ادامه فرایند نیز، فازهای رسوبی و مایع تشکیل شده، جداسازی شده و فاز مایع عاری از کاتیون‌های کلسیم و منیزیم به درون ستون تقطیر فرستاده می‌شود.

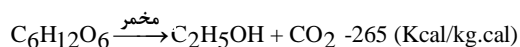
کلمات کلیدی: کربناتی‌شدن، ستون عریان‌ساز، رسوب‌گیری

۱- مقدمه

در حال حاضر مقدار زیادی از اتانول تولیدی در جهان، با استفاده از روش تخمیر قندها حاصل می‌شود. قند مورد استفاده را می‌توان از منابع مختلفی نظیر مواد نشاسته‌ای، قندی، کشاورزی و مواد لیگنوسلولوزی استحصال کرد.

یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین منابع تهیه اتانول ضایعات و پس مانده‌های حاصل از محصولات کشاورزی است. از جمله مشتقات حاصل از پس مانده‌های کشاورزی که در تهیه اتانول مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان ملاس‌های چغندر قند و نیشکر را نام برد که به‌طور وسیعی در اکثر کشورهای جهان جهت تولید اتانول مورد استفاده قرار می‌گیرند. تولید اتانول از ترکیبات قندی موجود در ملاس طی یک فرایند تخمیر زیست‌شناختی و در حضور مخمرهای

زیست‌شناختی مناسب مطابق با معادله زیر صورت می‌گیرد:



به‌طور کلی ملاس محصول فرعی غلیظی است که از تولید شکر کریستالی در کارخانجات تولید قند یا شکر به‌دست می‌آید. این ترکیب مایعی است، که پس از کریستال کردن شکر از شیر نیشکر، شیره چغندر یا سایر مواد اولیه قندی حاوی شیره طی فرایندهای متداول تولید می‌شود [۱]. ملاس مورد استفاده در تهیه اتانول حاوی مقادیر قابل توجهی شکرهای غیرقابل استخراج، نمک‌های معدنی مختلف، نمک‌های آلی و بسپارهای آلی است [۲]. این ملاس که پس از تخمیر و آماده‌سازی به‌عنوان خوراک ستون‌های تقطیر مصرف

می‌شود طبق آنالیز صورت گرفته در دانشگاه تربیت مدرس، تقریباً مشخصات کلی جدول (۱) را از لحاظ وجود کاتیون‌های مختلف و کدورت و رنگ دارا می‌باشد.

جدول ۱- خصوصیات ملاس‌ها پس از تخمیر و آماده‌سازی به‌عنوان خوراک ستون‌های تقطیر واحدهای تولید الکل

مشخصه	واحد	ملاس چغندر قند	ملاس نیشکر
رنگ	PCU ^۱	۵۵۰>	۵۵۰>
کدورت	NTU ^۲	۱۰۰۰>	۱۰۰۰>
pH	-	۴/۳۰	۴/۰۶
کلسیم	ppm	۲۴۷۶/۸	۱۷۸۹/۵
منیزیم	ppm	۱۰۲/۷	۱۸۱/۹
پتاسیم	ppm	۶۳۰۵/۰	۲۲۷۷/۲
سدیم	ppm	۱۱۱۲/۹	۱۳۳۹/۵

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود رایج‌ترین عناصر موجود در ملاس چغندر و نیشکر کاتیون‌های پتاسیم، کلسیم، سدیم و منیزیم هستند. این کاتیون‌ها در ترکیب ملاس بیشتر به‌صورت کمپلکس‌های ترکیبات آلی مانند پروتئین‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک و یا به‌صورت اکسیدها و اکسالات‌ها وجود دارند. همچنین رایج‌ترین آنیون‌های معدنی در ترکیب ملاس، فسفات‌ها و سولفات‌ها هستند. از طرف دیگر با توجه به اینکه در فرایندهای تولید قند و شکر از شیرۀ چغندر قند یا نیشکر، از اسیدهایی مانند اسیدسولفوریک و یا بازهایی مانند آهک استفاده می‌شود. این ترکیبات، کاتیون‌ها را در ملاس آزاد می‌کنند. و در صورتی که این ملاس‌ها جهت تولید اتانول مورد استفاده قرار گیرند، کاتیون‌های مذکور طی فرایند تقطیر ملاس، به‌صورت نمک‌های فلزی قلیایی محلول یا نامحلول، مانند سولفات‌ها، اکسالات‌ها و اکسیدها، از جریان سیال خارج می‌شوند رسوب سختی در سطح خارجی تجهیزات فرایندی مورد استفاده جهت تقطیر، و به ویژه سینی‌های موجود در ستون‌های تقطیر تشکیل می‌دهند [۳]. این رسوبات می‌توانند باعث ایجاد مشکلاتی در انتقال گرما، جریان یافتن سیال، بهسازی تجهیزات فرایندی و به‌طور کلی کاهش کارایی سیستم تقطیر شوند. لذا همواره یک نیاز دائمی برای تهیه یک روش اقتصادی مؤثر برای جلوگیری از تشکیل این

رسوبات یا عاری‌سازی دائمی سینی‌ها از رسوبات تشکیل شده بر روی سطح خارجی آنها وجود دارد که تا به امروز روشی جهانی و کلی برای حل این مساله کشف نشده است [۱].

۱-۱ ماهیت رسوبات

در منابع متعددی به ماهیت رسوبات تشکیل شده بر روی سطح خارجی سینی‌های ستون تقطیر ملاس جهت تولید اتانول اشاره شده و جنس رسوبات مذکور ترکیبی از نمک‌های فلزات قلیایی مانند کربنات کلسیم، اکسالات کلسیم، هیدروکسید کلسیم به ویژه سولفات کلسیم عنوان شده است [۲].

طبق آنالیز تجربی صورت گرفته بر روی دو نمونه از این رسوبات که در پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است، و نتایج آن در جدول (۲) آورده شده است، صحت مطالب فوق تأیید می‌شود. همچنین طیف پراش (دیفراکسیون) اشعه X وجود ترکیبات سولفات کلسیم^۳ و هیدروکسید کلسیم^۴ را در این رسوبات اثبات می‌کند. بنابراین همان‌طور که از نتایج ارائه شده در جدول مشخص است، رسوب عمدتاً از سولفات کلسیم تشکیل شده است.

جدول ۲- نتایج آنالیز دو نمونه رسوب تشکیل شده بر روی ستون‌های تقطیر ملاس

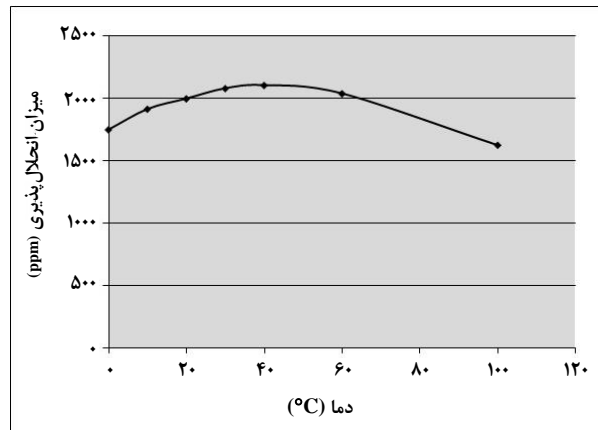
مشخصه	واحد	نمونه ۱	نمونه ۲
کلسیم	% w	۱۸	۲۶
منیزیم	% w	۰/۵۵	۰/۰۱
پتاسیم	% w	-	<۰/۱
سدیم	% w	۲/۴۶	۰/۱۱
سولفات	% w	۵۵/۳۶	۵۳
کلرید	% w	-	<۰/۰۱
سیلیس	% w	-	۰/۶
استرانسیم	% w	-	۰/۱۳
آلومینیم	% w	-	۰/۰۲
سلیسیم	% w	۱/۳۶	-
آب	% w	۶	-
مواد آلی	% w	۱۶/۱	-

3. CaSO₄H₂O
4. Ca(OH)₂

1. Photoconductor Unit
2. Nephelometry Turbidity Unit

۲-۱ نحوه تشکیل رسوب در ستون های تقطیر

به طور کلی علت تشکیل رسوب سولفات کلسیم در ستون های تقطیر الکل به انحلال پذیری آن در آب و الکل بر می گردد. این ماده نمکی، کم محلول در آب بوده و انحلال پذیری آن در آب به دما وابسته است. وابستگی انحلال پذیری این ماده به دما در آب و اتانول در نمودارهای شکل های (۱) و (۲) نشان داده شده است [۴].



شکل ۱- منحنی انحلال پذیری کلسیم سولفات در آب

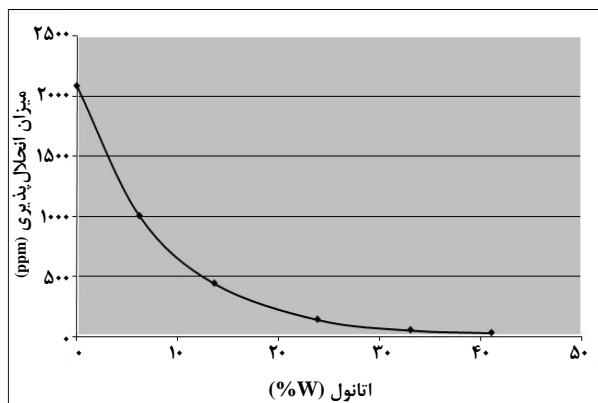
شدت کاهش می یابد. شکل (۲) نحوه کاهش انحلال پذیری سولفات کلسیم با محلول های آبی اتانول را در دمای ۲۵ °C نشان می دهد. همان طور که در منحنی مربوطه مشاهده می شود انحلال پذیری سولفات کلسیم در محلول های حاوی بیش از ۴۰ درصد وزنی اتانول، تقریباً صفر می شود.

از طرف دیگر، همان طور که ذکر شد ملاس حاوی مقادیری یون کلسیم است که در مرحله آهک زنی جهت تصفیه شربت نیشکر یا چغندر در کارخانجات تولید قند و شکر به آن اضافه می نمایند. در فرایند تخمیر ملاس در کارخانه های تولید الکل نیز، جهت تنظیم pH محلول، برای هدایت فرایند تخمیر در جهت افزایش تولید اتانول در مقایسه با سایر محصولات جانبی، به آن اسید سولفوریک اضافه می کنند. و به علت انحلال پذیری سولفات کلسیم در محلول آبی ملاس، در مخازن تخمیر و لوله های مرتبط با آنها رسوبی تشکیل نمی گردد، اما زمانی که ملاس تخمیر شده به برج تقطیر فرستاده می شود با افزایش دمای محلول و همچنین افزایش ناگهانی غلظت اتانول در ستون، انحلال پذیری سولفات کلسیم به شدت کاهش یافته و در نتیجه این نمک کلسیمی در ستون از محلول خارج شده^۱ و به آهستگی بر روی سینی ها و کلاهکها انباشته می شود و می چسبد و کریستال های آن باعث انسداد سوراخ های روی سینی ها و در نتیجه ایجاد مشکل در عملیات تقطیر و در نهایت توقف کامل واحد تقطیر می گردند [۵]. لایه رسوبی تشکیل شده، درخشان، کریستالی و سخت است و به گونه ای یه سطح سینی ها چسبیده است که با روش های معمولی نمی توان آن را جدا کرد، زیرا چسبندگی بین کریستال ها و سینی ها به حدی است که جریان سیال توانایی جداسازی آن را از سینی ندارد که در نتیجه سبب تشکیل رسوب سریع و ضخیم می شود.

۳-۱ روش های قبلی حذف رسوبات موجود در سینی های واقع

در ستون های تقطیر در دنیا

از قبل روش های مختلفی برای حذف یا جلوگیری از تشکیل رسوب در ستون های تقطیر ارائه شده اند که تاکنون نتوانسته اند راه حل جامع و کاملی برای حل این مشکل ارائه کنند که از مهم ترین آنها می توان روش های زیر را نام برد:



شکل ۲- منحنی انحلال پذیری کلسیم سولفات

در اتانول (۲۵°C)

همان طور که در شکل (۱) مشخص است این ماده در دمای ۴۰ °C بالاترین انحلال پذیری را در آب دارد و در دماهای بالاتر از این دما، انحلال پذیری این نمک کاهش می یابد و نمک رسوب می کند. همچنین انحلال پذیری سولفات کلسیم در محلول حاوی اتانول به

1. Salt Out

۱-۳-۱ روش‌های حذف فیزیکی

در این روش با استفاده از تجهیزات فیزیکی مناسبی رسوبات را از سطح سینی‌ها جدا می‌کنند. این روش‌ها زمان بر، پرهزینه و نیازمند خاموش کردن فرایند در فاصله‌های زمانی مشخص است.

۱-۳-۲ روش‌های حذف مکانیکی

در این روش برای جلوگیری از انسداد سینی‌ها از روش‌هایی مانند تغییر در ساختار سینی‌ها بهره می‌گیرند. به‌عنوان مثال ساختمان سینی را در ستون تقطیر به گونه‌ای بهبود می‌بخشند که در آن از یک نوع صفحه منفذدار ثابت یا نوع کلاهک دار^۱ استفاده می‌کنند. در چنین سیستمی، سینی متحرک است و همواره در طول فرایند تقطیر حرکت می‌کند بنابراین چسبندگی کریستالها کاهش می‌یابد زیرا منافذ موجود در این سینی‌ها به تناوب اجازه عبور مایعات را در طول فرایند تقطیر، حتی پس از ایجاد کریستال، می‌دهد [۵].

۱-۳-۳ روش‌های حذف شیمیایی

در این روش‌ها از محلول‌های اسیدی یا قلیایی مختلفی جهت انحلال رسوبات استفاده می‌شود. تاکنون برای از بین بردن رسوبات تشکیل شده بر روی سینی‌های موجود در ستون تقطیر در صنایع تهیه اتانول از ملاس، از محلول‌های اسیدی یا قلیایی مختلفی استفاده شده است. به‌عنوان مثال در یکی از این روش‌های شیمیایی که به‌طور اختصاصی برای حذف رسوبات از سطح تجهیزات فرایندی تهیه اتانول ارائه شده است روش مناسبی برای حذف اقتصادی و مؤثر این رسوبات آورده شده است. این روش شامل:

الف- تهیه محلول مرکب شامل ۵ تا ۱۵ درصد وزنی از یک بی‌سولفات فلز قلیایی (مانند بی‌سولفات سدیم یا پتاسیم) و ۱ تا ۵ درصد وزنی از یک اسید معدنی (مانند اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و اسیدهای معدنی دیگر و یا محلولی شامل ۳ تا ۱۰ درصد وزنی از یک بی‌سولفات فلز قلیایی (مانند بی‌سولفات سدیم یا پتاسیم) و ۳ تا ۱۰ درصد وزنی از یک اکسیدان معدنی قوی (مانند نیترات آمونیوم).

ب- تماس دادن رسوب روی تجهیزات با یکی از محلول‌های تهیه شده مذکور به یک روش مناسب مانند اسپری کردن محلول روی رسوب، خیساندن رسوب در محلول و یا بوسیله یک سیستم تمیز

کردن در جا^۲ که شامل مخزنی برای نگهداری محلول، یک پمپ در یک قطعه (کانال) ارتباط‌دهنده مخزن با تجهیزات در یک زمان مناسب از ۲ تا ۱۰ ساعت می‌باشد. مدت مذکور به نوع رسوب، مقدار رسوب و نوع محلول مورد استفاده جهت شستشو بستگی دارد [۱]. استفاده از این روش نیز نیازمند خاموش کردن سیستم تقطیر در زمان‌های متوالی می‌باشد.

۱-۳-۴ روش‌های حرارتی

اساس این روش‌ها رسوب دادن نمک‌های موجود در محلول قبل از خوراندن محلول به سیستم تقطیر با افزایش یا کاهش دمای محلول می‌باشد.

لذا با توجه به اینکه سولفات کلسیم در دماهای بالاتر از محلول آبی یا الکلی خارج شده و بر روی سینی‌های ستون تقطیر رسوب می‌کند، لذا یک روش برای حذف این نمک، افزایش دمای محلول قبل از ورود به ستون تا حدود دمای موجود در ستون می‌باشد. در دمای مذکور این نمک رسوب می‌کند و در مرحله بعدی می‌توان با یک روش مناسب سانتریفیوژ کردن و صاف کردن رسوب‌گیری نمود [۵].

از معایب روش‌های ذکر شده می‌توان خاموش و روشن کردن مداوم فرایند، صرف انرژی زیاد، عدم رسوب‌گیری کامل و مناسب و مواردی از این قبیل را نام برد.

۲- بخش تجربی

۲-۱ اساس فرایند

در فرایند ابداعی مطابق با این مقاله از روش رسوب‌گیری استفاده می‌شود. رسوب‌گیری روشی است که طی آن یک ماده یا محلول به محلول یونی دیگری به‌منظور تشکیل ذرات نامحلول افزوده می‌شود و محلول توصیف شده معمولاً حاوی این ذرات یونی است. روش‌های رسوب‌گیری از یک محلول می‌تواند با تغییر ساده در pH و دما متنوع باشد تا یک واکنش شیمیایی رخ دهد. واکنش‌های رسوب‌گیری معمولاً در راکتورهای پیوسته یا ناپیوسته صورت می‌گیرد.

به‌طور کلی اساس فرایند مورد استفاده در این ابتکار رسوب دادن

2. Clean in Place

1. Bubble Cap

به دست آمده مشاهده نمی‌گردد. و فقط هرچه درصد اتانول محلول بیشتر می‌شود pH نمونه‌ها نیز بیشتر افزایش می‌یابد و محلول رقیق‌تر می‌شود.

ب- اثر غلظت الکل در فرایند رسوب‌گیری در دماهای بالاتر از ۳۵°C و pH تقریباً ثابت

با افزایش مقدار مشخص و یکسان کربنات سدیم به محلول‌های با درصد مختلف اتانول، در نمونه‌هایی که حاوی مقدار بیشتری الکل هستند میزان تشکیل رسوب بیشتر می‌شود و این به دلیل افزایش بیشتر pH توسط الکل و نامحلول‌تر بودن ترکیبات معدنی و آلی موجود در ملاس در غلظت‌های الکلی بالاتر است. و هرچه غلظت الکل و دما در مخلوط بالاتر رود سرعت تشکیل رسوب و ته‌نشینی آن بالاتر می‌رود و میزان رسوب تشکیل شده بیشتر است.

پ- اثر میزان افزایش قلیای افزوده شده در فرایند رسوب‌گیری در نسبت‌های الکلی متفاوت و دمای ثابت

هر چه میزان افزایش کربنات سدیم به محلول‌های با درصدهای الکلی متفاوت بیشتر می‌شود، pH این محلول‌ها افزایش می‌یابد و حجم رسوب تشکیل شده نیز بیشتر می‌گردد. البته این مسئله به غلظت الکل مصرفی نیز بستگی دارد. به طوری که در غلظت ۲۵ درصد وزنی الکل و pH بین ۱۰ تا ۱۰/۵ بیشترین مقدار رسوب تشکیل می‌شود. از طرف دیگر رساندن pH محلول تا بالاتر از ۱۰/۵ به همراه افزایش غلظت اتانول تا بیشتر از ۲۵ درصد وزنی، منجر به انحلال مجدد برخی از ترکیبات رسوب کرده می‌شود. لذا حجم رسوب ته‌نشین شده کاهش می‌یابد. همان‌طور که در جدول مشخص است غلظت‌های بیشتر الکل در pH‌های پایین‌تر منجر به افزایش حجم رسوب می‌گردد لذا از آنجایی که حداقل الکل برای مصرف در این فرایند مورد نظر بود، بنابراین غلظت الکل در حد ۲۵ درصد و در pH بین ۱۰ تا ۱۰/۵، که در آن حجم رسوب تشکیل شده به حداکثر مقدار خود می‌رسد، به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید و آزمایشات بعدی بر پایه آن برنامه‌ریزی شد.

آثار ذکر شده در بخش‌های (الف) تا (پ)، که نتیجه کار آزمایشگاهی است، در جدول (۳) آورده شده است.

نمک‌های معدنی و ترکیبات آلی موجود در ملاس تخمیر شده به‌ویژه سولفات کلسیم قبل از خوراندن ملاس به ستون تقطیر می‌باشد که بوسیله کربناتی‌شدن محلول و رقیق کردن محلول کربناتی‌شده با اتانول در دمای ۳۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس صورت می‌گیرد.

در این فرایند، کربناتی‌شدن می‌تواند با استفاده از کربنات سدیم، کربنات پتاسیم و یا دی‌اکسید کربن صورت گیرد. البته کربنات سدیم به دلایل اقتصادی برای استفاده ارجحیت دارد. همچنین مخلوط کربناته شده می‌تواند با یک حلال آلی رقیق شود ولی از آنجا که در این فرایند، هدف تولید اتانول است، لذا مناسب‌ترین حلال برای این فرایند، اتانول است و همچنین حلال استفاده شده علاوه بر نقشی که به عنوان رقیق‌کننده دارد موجب رسوب کردن ترکیباتی مانند بسپارهای آلی، پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، لاشه مخمرها، زیست‌بسپارها، برخی مواد رنگی و فلزات سنگین نیز می‌شود زیرا با افزایش حلال آلی به محلول آبی تخمیر شده ثابت دی‌اکتریک آن کاهش می‌یابد که این مسئله نیز باعث کاهش انحلال‌پذیری ترکیبات موجود در محلول آبی ملاس و در نهایت رسوب کردن آنها می‌شود. و در نتیجه، مایع به دست آمده تقریباً عاری از مواد مذکور می‌شود و بخش عمده‌ای از آلودگی زیست محیطی مربوط به پساب کارخانجات الکل‌سازی حذف می‌گردد.

۲-۲ روش آزمایش

در کار تحقیقاتی صورت گرفته، ملاس تخمیر شده و آماده ورود به ستون تقطیر ابتدا در فاز آزمایشگاهی، در استوانه‌های مدرج با حجم مناسب، تحت آزمایش‌های رسوب‌گیری متعدد، به روش افزایش درصدهای مختلف اتانول و کربنات سدیم به محلول، قرار گرفت. هدف از این آزمایش‌ها بررسی اثر پارامترهای مختلف در فرایند رسوب‌گیری، در فاز آزمایشگاهی بود. پارامترهای مورد بررسی قرار گرفته در این خصوص در بخش‌های زیر آورده شده‌اند.

الف- اثر غلظت الکل در فرایند رسوب‌گیری در دمای ثابت محیطی و pH اولیه ملاس

در نتیجه افزایش اتانول به نسبت‌های مختلف به ملاس تخمیر شده اولیه در دمای محیط هیچ‌گونه رسوب قابل مشاهده‌ای در نمونه‌های

جدول ۳- اثر غلظت الکل و pH بر فرایند

شماره نمونه	درصد وزنی الکل	pH	وضعیت رسوب	pH	وضعیت رسوب (۱۰hr)	pH	وضعیت رسوب (۲۸hr)	pH	وضعیت رسوب (۴۰hr)	pH	وضعیت رسوب (۵۰hr)
۱	۰	۴/۰۶	ندارد	-	-	-	-	-	-	-	-
۲	۰	۵/۴۵	ندارد	۷/۵۳	نامشخص	۷/۶۶	۳mL	۹/۰۲	۲mL	۹/۳۱	۳mL
۳	۱۰	۵/۷۶	ندارد	۷/۹۳	۲mL	۸/۱۳	۴mL	۹/۲۶	۲/۵mL	۹/۷۷	۴mL
۴	۲۰	۶/۵	ندارد	۷/۶۲	۳mL	۸/۸۸	۴mL	۹/۸۶	۲۵mL	۱۰/۲۲	۲۴mL
۵	۲۵	۷/۱۲	ندارد	۷/۹۸	۳/۵mL	۹/۳۷	۵mL	۱۰/۱۵	۵۰mL	۱۰/۴۱	۲۷mL
۶	۳۰	۷/۲۸	ناچیز	۸/۱۶	۴mL	۹/۸۸	۲۲mL	۱۰/۴۰	۳۵mL	۱۰/۶۱	۱۷mL
۷	۳۵	۷/۴۵	دارد	۸/۶۲	۲۲mL	۱۰/۰۹	۴۲mL	۱۰/۵۳	۲۳/۵mL	۱۰/۷۸	۱۶mL
۸	۴۰	۷/۷۲	دارد	۹/۰۱	۷۸mL	۱۰/۲۵	۳۶mL	۱۰/۷۱	۲۲/۵mL	۱۰/۹۴	۱۶mL

ت- دما

هرچه دمای فرایند بالاتر رود سرعت تشکیل رسوب و ته‌نشینی آن بالاتر می‌رود. زیرا کربنات در دماهای بالاتر سزيعتر حل شده و سرعت کربناتاسیون افزایش می‌یابد.

ث- سرعت همزدن

سرعت هم خوردن محلول‌ها تأثیر خاصی بر فرایند ندارد فقط سرعت حل شدن کربنات و الکل در مخلوط بالاتر می‌رود.

ج- نحوه افزایش کربنات سدیم

نحوه افزایش کربنات سدیم در این فرایند بسیار مهم است و در

صورتی که ابتدا قلياً اضافه شود و سپس الکل به مخلوط افزوده گردد حجم رسوب تشکیل شده بسیار بیشتر می‌شود و رسوب سریع‌تر ته‌نشین می‌گردد اما در صورتی که اول الکل اضافه شود به علت اینکه کربنات آهسته‌تر در محلول الکلی حل می‌شود لذا رسوب کمتری تشکیل می‌شود و سرعت ته‌نشینی آن کندتر است.

در جدول (۴) اثر موارد ذکر شده در بخش‌های (ت) تا (ج) که نتیجه کار آزمایشگاهی است در حالت بهینه مصرف انتخاب شده در بخش (پ)، که طبق نتایج ارائه شده در جدول (۳) به‌دست آمده است، مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول ۴- اثر دما، سرعت همزدن و نحوه افزایش قلياً بر فرایند رسوب‌گیری در حالت بهینه

شماره نمونه	نحوه افزایش قلياً	دمای افزایش قلياً (°C)	دور همزن	دمای نهایی برداشتن نمونه (°C)	وضعیت رسوب (پس از ۵ روز)	سرعت ته‌نشینی
۱	اول قلياً	۲۰	۵	۲۰	۳۳mL	بسیار کند
۲	اول قلياً	۳۵	۵	۵۰	۳۸mL	سريع
۳	اول الکل	۳۵	۷	۵۰	۱۸mL	کند
۴	اول قلياً	۳۵	۸	۴۰	۲۸mL	سريع
۵	اول الکل	۳۵	۵	۳۵-۴۰	۱۶mL	سريع
۶	اول قلياً	۴۰	۸	۴۵-۵۰	۳۳mL	کند
۷	اول الکل	۴۲	۸	۵۰-۵۵	۱۲mL	کند
۸	اول قلياً	۴۵	۴	۵۰-۵۵	۳۳mL	سريع

عملیات حدود ۹۵-۹۰ درصد حجمی مایع شناور و حدود ۱۰-۵ درصد حجمی لجن تشکیل می‌شود.

به‌طور کلی مراحل انجام فرایند مذکور به‌صورت خلاصه شامل موارد زیر است:

- وزن کردن مقدار مشخصی از ملاس تخمیر شده
- افزودن مقدار مشخصی کربنات سدیم به ملاس در حال بهم خوردن در دمای $35-50^{\circ}\text{C}$ جهت تقطیر تخریبی کاتیون‌ها و بالا آوردن pH تا محدوده ۱۰ تا ۱۰/۵.
- افزودن اتانول به میزان لازم جهت تأمین ۲۵٪ وزنی کل محلول در حال بهم‌خوردن در دمای ۴۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس.
- قطع همزدن و ساکن کردن محلول جهت ته‌نشین شدن رسوب

۲-۴ شرایط عملیاتی فرایند برای ملاس‌های نیشکر و چغندر قند

فرایند رسوب‌گیری از ملاس‌های چغندر قند یا نیشکر تفاوتی باهم ندارند و از هر دو نوع ملاس می‌توان عمل رسوب‌گیری را با موفقیت انجام داد.

۲-۵ جداسازی رسوب از مایع شناور

جهت جداسازی رسوب (لجن) از مایع شناور روی آن می‌توان از یکی از روش‌های صنعتی سانتریفوژ کردن، صاف کردن، ته‌نشینی و دیگر روش‌ها استفاده کرد. در عملیات مطابق با این مقاله از تکنیک ته‌نشینی که یک روش تقریباً ساده است برای جداسازی لجن از مایع شناور استفاده گردید. در این خصوص رسوب ته‌نشین شده در کف مخزن در شکل (۴) نشان داده شده است



شکل ۴- رسوب ته‌نشین شده در کف مخزن ته‌نشینی

لذا بر اساس نتایج به‌دست آمده از جدول‌های (۳) و (۴) نسبت غلظتی ۲۵:۷۵ ملاس به اتانول و pH نهایی محلول‌ها در محدوده ۱۰ تا ۱۰/۵ به‌عنوان شرایط بهینه برای انجام این فرایند در مقیاس نیمه صنعتی انتخاب گردید. شکل (۳) رسوب‌گیری از محلول را در حالت منتخب نشان می‌دهد.



شکل ۳- رسوب‌گیری از ملاس تخمیر شده در حالت منتخب

۲-۳ اجرای طرح در فاز نیمه صنعتی

پس از به‌دست آوردن شرایط رسوب‌گیری و بهینه‌سازی آن در فاز آزمایشگاهی، کار در فاز نیمه صنعتی به شرح زیر ادامه یافت. ابتدا ملاس تخمیر شده و آماده ورود به ستون تقطیر، در یک راکتور همزن دار با حجم مناسب مورد عملیات قرار می‌گرفت. طبق شرایط بهینه به‌دست آمده در فاز آزمایشگاهی، در طی عملیات نیمه صنعتی، ابتدا دمای محلول تا محدوده ۳۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس بالا آورده شد. سپس مقدار مشخصی کربنات سدیم که حدود ۲/۵ تا ۳/۵ درصد وزنی کل مخلوط است جهت تقطیر تخریبی کاتیون‌های موجود در محلول و بالا آوردن pH آن تا محدوده ۱۰ تا ۱۱ و ترجیحاً ۱۰ تا ۱۰/۵ به محلول اضافه می‌شد. سپس در ادامه فرایند، دمای مخلوط به حدود 50°C رسانده می‌شود و ۲۰ تا ۲۵ درصد وزنی و ترجیحاً ۲۵ درصد وزنی اتانول ۹۶ درجه به محلول در حال بهم‌خورده اضافه می‌گردد. با افزایش اتانول به مخلوط، اغلب ترکیبات معدنی و آلی موجود در ملاس سریعاً رسوب کرده و با متوقف کردن همزن، شروع به ته‌نشین شدن در کف مخزن می‌نمایند و با ساکن شدن محلول تمام رسوب در کف مخزن جمع شده و محلول شفاف تقریباً عاری از نمک‌های معدنی و ترکیبات آلی جهت تقطیر از رسوب جدا می‌گردد. در نتیجه این

۲-۶ محصولات حاصل از فرایند رسوب‌گیری

در پایان این فرایند، دو نوع محصول به دست می‌آید. محصول اول، محلول الکلی حاوی حدود ۳۰ درصد وزنی اتانول است (با توجه به اینکه خود ملاس تخمیر شده حاوی حدود ۶ درصد اتانول است و ۲۵ درصد وزنی الکل نیز به آن اضافه شده است لذا غلظت الکل در محلول به حدود ۳۰ درصد می‌رسد) و در اثر فرایند رسوب‌گیری تقریباً از ترکیبات آلی و معدنی عاری شده است و محصول دوم، رسوب تشکیل شده و ته‌نشین شده است. محلول به دست آمده جهت تقطیر به درون ستون تقطیر فرستاده می‌شود و رسوب ته‌نشین شده را که حاوی درصدی الکل است می‌توان به روش ته‌نشینی یا سانتریفوژ کردن، جداسازی کرد و پس از خشک کردن جهت جداسازی اتانول باقی‌مانده در آن، به علت اینکه غنی از مواد معدنی است به‌عنوان یک کود جهت مصارف کشاورزی مورد استفاده قرار داد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

پس از انجام فرایند در فاز نیمه صنعتی، دو نمونه ملاس نیشکر و چغندر قند خالص اولیه به همراه نمونه‌های رسوب‌گیری شده تحت شرایط بهینه، شامل نمونه‌های شماره ۱ تا ۳ که مربوط به نمونه‌های

رسوب‌گیری شده از ملاس نیشکر است و نمونه شماره ۴ که مربوط به نمونه رسوب‌گیری شده از ملاس چغندر قند است جهت آنالیز به دانشگاه تربیت مدرس ارسال گردید. نتایج آنالیز صورت گرفته بر روی نمونه‌های مذکور، در جدول (۵) آورده شده است. همان‌طور که از نتایج آنالیز مشخص است غلظت کاتیون‌های کلسیم و منیزیم که قسمت عمده رسوب را تشکیل می‌دهند، پس از فرایند رسوب‌گیری به حدود صفر رسیده است. به عبارت دیگر مطابق آزمایش‌های صورت گرفته سختی ملاس از حدود ۲۰۰۰ ppm در ملاس اولیه به حدود ۵ ppm در مخلوط نهایی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده خارج کردن کافی کلسیم و منیزیم از ملاس است. همچنین در این فرایند بسپارهای آلی مانند دکستروزین، نشاسته و سایر پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها و کلوئیدها تقریباً به‌طور کامل خارج می‌شوند و به‌عنوان یک نتیجه، کدورت و رنگ ملاس به‌طور مناسبی در مقایسه با ملاس تخمیر شده اولیه کاهش می‌یابد. طبق نتایج ارائه شده در جدول، در غلظت ۰.۴٪ وزنی اتانول میزان یون‌های کلسیم و منیزیم افزایش پیدا کرده است و این نشان‌دهنده انحلال مجدد برخی از ترکیبات رسوب کرده، در محلول با درصد وزنی بالاتر اتانول است. همچنین آنالیز رسوب تشکیل شده پس از انجام فرایند در جدول (۶) آورده شده است.

جدول ۵- نتایج آنالیز نمونه‌ها

نمونه ۴	ملاس چغندر قند	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	ملاس نیشکر	واحد	مشخصه
۷۵:۲۵	۱۰۰/۰	۶۰:۴۰	۷۵:۲۵	۷۵:۲۵	۱۰۰/۰	%W	نسبت الکل به ملاس
۱۰/۵۱	۴/۳۰	۱۰/۹۴	۱۰/۰۳	۱۰/۴۱	۴/۰۶	-	pH
۱/۵	۲۴۷۶/۸	۱۰۷/۵	۶/۷۵	۱/۶	۱۷۸۹/۵	ppm	کلسیم
۷/۰	۱۰۲/۷	۱۷۳/۲	۱/۵۶	۲۶/۵	۱۸۱/۹	ppm	منیزیم
۴۴۱۸/۰	۶۳۰۵/۰	۱۱۷۵/۹	۶۵۰۰	۱۷۱۵/۴	۲۲۷۷/۲	ppm	پتاسیم
۱۶۹۱۳/۵	۱۱۱۲/۹	۵۶۴۷/۷	۱۰۷۸۱	۱۰۷۲۹/۱	۱۳۳۹/۵	ppm	سدیم
۲۰۰	۱۰۰۰>	۱۹۶	۲۰۱	۲۱۱	۱۰۰۰>	NTU	کدورت

جدول ۶- نتایج آنالیز رسوب تشکیل شده

مقدار	واحد	مشخصه
۸/۸۷	% w	کلسیم
۳	% w	منیزیم
۱۹۲۰۰/۰	ppm	پتاسیم
۲۸۸۶۵	ppm	سدیم
۴۱۲۰/۱۷	ppm	سولفات
۱۷/۶	% w	مواد آلی

۱-۳ مزایای این روش نسبت به روش‌های قدیمی جهت حذف

رسوبات

در حال حاضر در دنیا برای حذف رسوبات مذکور از روش‌های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی متفاوتی استفاده می‌شود و تاکنون روش جامعی که بتواند به‌طور اقتصادی این مسئله را حل کند پیدا نشده است. این روش‌ها زمان بر و پرهزینه بوده و مستلزم صرف انرژی زیاد جهت حذف رسوبات مذکور و عاری‌سازی سینی‌های موجود در ستون تقطیر از رسوبات می‌باشد.

به‌عنوان مثال در کارخانجات الکل هر ۴۵ روز یک بار ستون تقطیر از خط تولید خارج شده و کل سینی‌های موجود در آن باز شده و جهت عاری‌سازی از رسوب مورد عملیات قرار می‌گیرند. جهت اجرای این عملیات، ۴ نفر پرسنل به مدت ۵ روز کاری و هر روز به مدت ۸ ساعت کاری، مورد نیاز است. به عبارت دیگر ۱۶۰ نفر ساعت برای جدا کردن، تمیز کردن و نصب مجدد سینی‌ها مورد نیاز می‌باشد. به‌علاوه در این مدت ستون تقطیر مورد نظر از مدار تولید خارج می‌شود. موارد ذکر شده هزینه‌بر بودن و زمان‌بر بودن عملیات فوق را تأیید می‌کند.

روش تحقیقاتی انجام شده در این خصوص منجر به حذف معایب مذکور شده و جهت اجراء فقط نیاز به تغییراتی در ستون تقطیر جهت تقطیر ملاس حاوی حدود ۳۰٪ الکل است. همچنین مزایای عمده روش فوق شامل موارد زیر است:

- فرایند ساده و تک مرحله ای می‌باشد.

- الکل استفاده شده در فرایند پس از ورود به برج تقطیر اصلاح شده مجدداً بازیابی می‌شود.

- لجن جدا شده پس از خشک کردن می‌تواند به‌عنوان کود مورد استفاده قرار گیرد و در صورت استفاده از کربنات پتاسیم به جای کربنات سدیم یک کود پتاسه قوی به‌دست می‌آید.

- کدورت و رنگ ملاس نرم شده در مقایسه با ملاس اولیه به مقدار زیادی کاهش می‌یابد زیرا کلوئیدهای آلی موجود در ملاس ته‌نشین می‌شوند.

- در این روش از شرایط عملیاتی ملایمی استفاده می‌شود و از دمای بالا یا روش تحت عمل قرار دادن شیمیایی دشوار اجتناب می‌شود [۲].

- تا حد زیادی مشکل آلودگی پساب‌های خروجی از کارخانجات الکل‌سازی از لحاظ BOD و COD، به خاطر رسوب کردن همزمان بخشی از ترکیبات آلی و مخمرها به خاطر افزایش غلظت الکل در محلول، حل می‌شود [۲].

۴- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتیجه کلی حاصل از فرایند جلوگیری از تشکیل رسوب بر روی سطح خارجی سینی‌ها در ستون‌های تقطیر ملاس در کارخانجات الکل‌سازی می‌باشد و همانگونه که از نتایج بر می‌آید در

[3] Foody Brian "Recovery of Inorganic Salt During Processing of Lignocellulosic Feedstocks" WIPO/OMPI WO 2005/099854 A1, 27 October, (2005).

[۴] علی اکبر سمناز شاد، محمد رضا بنزاده "راهنمای تصفیه آبهای صنعتی" انتشارات دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی تهران، ویرایش اول (۱۳۶۴).

[5] Hideshi Abe. Kurashiki, Koji Tonooka. Okayama, Bout of Japan "Process for Preventing Blockage in Distillation Column of Treatment Apparatus for Ammoniacal Waste Liquid" US Patent 4,345,975, Aug.24, (1982).

فرایند مذکور، کاتیون کلسیم که عامل اصلی تشکیل رسوب است، تقریباً به‌طور کامل از ملاس تخمیر شده قبل از ورود به ستون حذف می‌شود. همچنین بخش عمده ای از مشکل ناشی از آلودگی‌های زیست محیطی پساب کارخانجات الکل‌سازی حذف می‌گردد.

مراجع

- [1] Benjamin D. Williams "Method of Dissolving Scale" US Patent 7,048,803 B2, May.23, (2006).
- [2] Stephen J. Clarke and Baton Rouge "Softening and Purification of Molasses or Syrup" US Patent 5,454,875, Oct.3, (1995).