

# 微砂强化磷酸-蔗糖钙法的 絮凝沉降工艺研究

杨岚凤<sup>1,2</sup>, 李利军<sup>1,2\*</sup>, 李慰霞<sup>1,2</sup>

(1. 广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006;  
2. 蔗糖产业省部共建协同创新中心, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 利用水处理中微砂强化絮凝技术以及异相成核原理研究了微砂对磷酸-蔗糖钙工艺的强化作用。考察了微砂与絮凝剂不同投加方式对糖浆絮凝沉降速度的影响, 确定了微砂的最佳投加方式, 并对絮体形成过程进行初步探讨。在此基础上以沉降时间为指标, 考察不同粒径的微砂、微砂投加量以及聚丙烯酰胺用量等因素对糖浆絮凝沉降过程的影响, 并通过单因素分析以及三因素三水平对糖浆絮凝沉降进行 Box-Behnken 响应面试验。结果表明, 与磷酸-蔗糖钙法相比, 微砂强化可使絮凝沉降过程中形成的絮体更大、更密实, 沉降性能更好; 微砂强化磷酸-蔗糖钙法最佳的工艺条件为: 微砂粒径为 80~100  $\mu\text{m}$ 、微砂投加量为 0.4 g、聚丙烯酰胺质量分数为 5 mg/kg、沉降时间为 4.5 min。

**关键词:** 赤砂糖; 微砂; 强化絮凝; 沉降时间; 响应面

中图分类号: TS244<sup>+</sup>.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0112-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.024

## Study on flocculation sedimentation process through micro-sand enhanced phosphate-calcium sucrose method

YANG Lan-feng<sup>1,2</sup>, LI Li-jun<sup>1,2\*</sup>, LI Wei-xia<sup>1,2</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China; 2. Province and Ministry Co-sponsored Collaborative Innovation Center of Sugarcane Industry, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Based on the micro-sand enhanced flocculation technology and the heterogeneous nucleation principle in water treatment, the enhancement effect of micro-sand on the flocculation sedimentation of the phosphoric acid-sucrose calcium process is studied. The effect of the adding forms of micro-sand and flocculant on the flocculating sedimentation rate of the syrup is investigated and the optimum adding form for micro sand is determined. The formation process of the floc is preliminarily explored. On this basis, the influences of micro-sand particle size, micro-sand dosage and the adding amount of polyacrylamide on the flocculation and sedimentation process of sugar juice are investigated, and the Box-Behnken response surface tests are carried out to the flocculation and settlement of sugar juice through single factor analysis, and three factors and three levels. The results disclose that micro-sand enhancement can make the flocculation sedimentation process form larger, denser and better flocs. The optimum technological conditions for micro-sand enhanced phosphate-sucrose calcium method are as follows: the size of micro-sand is 80-100  $\mu\text{m}$ , the dosage of micro-sand is 0.4 g, the dosage of polyacrylamide is 5 mg per kg and the sedimentation spends 4.5 min.

**Key words:** brown granulated sugar; micro-sand; enhanced flocculation; sedimentation time; response surface

在糖汁清淨中, 新生的磷酸钙微粒在絮凝剂的作用下通过吸附、架桥、网捕和卷扫等机制, 使其与多糖等大分子杂质凝聚形成更大的絮体并沉降, 以实现糖汁的清淨目的。但磷酸钙结构蓬松, 易悬浮在糖汁中, 难以实现固液分离。因此, 糖厂多采用磷浮法处理糖汁<sup>[1]</sup>, 但操作难控制, 澄清脱色效果波动较大。而絮凝沉降法具有工艺和设备简单、

容易操作和控制等优点。因此, 如何提高磷酸钙絮凝物的沉降速度是采用沉降工艺的关键。

絮凝核心的形成是絮凝反应中的控制步骤, 可包括由溶液中粒子自发形成的均相成核和外界投加微粒形成的异相成核<sup>[2]</sup>。在水处理中, 微砂强化絮凝技术已经很成熟, 运用该理论人为增添作为晶核的粒子如微砂<sup>[3]</sup>、磁粉<sup>[4]</sup>、回流污泥<sup>[5]</sup>等, 诱导絮体

收稿日期: 2018-10-22; 修回日期: 2019-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(31560466)

作者简介: 杨岚凤(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为应用化学, yanglanfeng0520@163.com; 李利军(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为生化过程检测与控制以及应用化学, 通讯联系人, lilijun0562@sina.com。

的形成和成长。但在糖汁处理方面只报道用超细碳酸钙<sup>[6]</sup>、微米级或者纳米级的CaSO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>等微粒进行强化处理,尚未有关于微砂对糖汁强化絮凝沉降研究的报道。因此,笔者在磷酸-蔗糖钙法清净工艺中引入微砂,强化絮凝工艺,取得了理想的效果,大大缩短沉降时间。并探讨了微砂强化絮凝的相关机理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

赤砂糖,柳州市露塘糖业有限公司生产;氢氧化钠(AR),广东光华化学厂有限公司生产;氧化钙(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;聚丙烯酰胺(PAM,相对分子质量 $\geq 300$ 万,SG)、85%磷酸、蔗糖(AR)、盐酸(AR),西陇化工股份有限公司生产;微砂,市售,100~300目。

pHS-25型pH计,上海雷磁仪器厂生产;2WAJ-改型阿贝折射仪,上海物理光学仪器厂生产;UV-2000型紫外分光光度计,上海精密仪器仪表有限公司生产;1000 mL英霍夫锥形管,上海化科实验器材有限公司生产;HV04-55扫描电子显微镜,德国蔡司公司生产;标准分样筛;马尔文3000,上海思百吉仪器系统有限公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验步骤

磷酸-蔗糖钙法清净工艺流程如图1所示。将100 mL 10° Bx糖浆于烧杯中,加热至35℃,调节pH至6.80,然后加入600 mg/kg磷酸,再用蔗糖钙调至中性,恒温搅拌5 min后,二次加热到95~100℃,加入微砂搅拌1 min后,加入2 g/L聚丙烯酰胺溶液0.1 mL,继续搅拌30 s后,再慢速搅拌2 min后,取出糖浆,倒入1000 mL英霍夫锥形管,记录得到50 mL上清液所用的时间,静置冷却,取上清液进行测定。

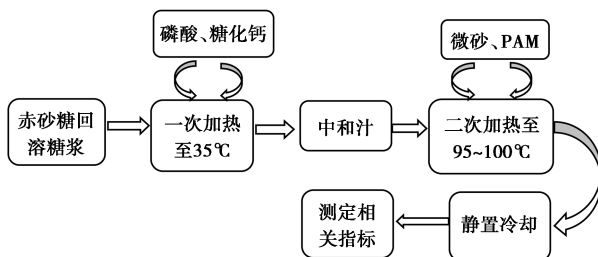


图1 磷酸-蔗糖钙法清净工艺流程

#### 1.2.2 测定方法

糖汁色值、浊度、脱色率及除浊率的测定和计算

方法参照文献[8]。

#### 1.2.3 沉降时间测定方法

将经过强化处理的糖浆倒入英霍夫锥形管中,记录得到50 mL上清液所用的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微砂投加顺序不同对糖浆处理效果的影响

按照1.2.1中所述的实验步骤将糖浆进行前期处理后,改变微砂和絮凝剂的投加顺序,对糖浆进行絮凝沉降对比试验。

投加方式1:先加入0.2 g粒径为80~100 μm的微砂混合,后加3 mg/kg絮凝剂絮凝。

投加方式2:先加入3 mg/kg絮凝剂絮凝,后再加0.2 g粒径为80~100 μm的微砂。

投加方式3:同时加入3 mg/kg絮凝剂絮凝和0.2 g粒径为80~100 μm的微砂。

空白试验对照:不加微砂。

空白试验及不同投加方式对糖汁絮凝沉降的影响如表1所示。

表1 空白试验及不同投加方式对糖汁絮凝沉降的影响

指标	脱色率/%	除浊率/%	沉降时间/min
空白试验	61.3	97.6	16
方式1	62.0	98.4	5
方式2	62.1	99.1	18
方式3	62.8	98.4	22

由表1可以看出,3种投加方式与空白试验对照发现,其脱色率和除浊率基本不变,这是由于糖浆中的色素、胶体颗粒主要被新生磷酸钙所吸附或包埋,投加方式并没有改变新生磷酸钙的总量,因此,脱色率和除浊率几乎没有变化。但微砂的加入对絮凝物沉降快慢有明显的影响,方式1沉降速度最快,方式2、方式3较慢,甚至均低于空白试验。这是因为方式1是先投加微砂,后投加絮凝剂,这样新生磷酸钙易吸附并包裹微砂,被包埋的微砂可作为絮凝物的晶核,对絮凝物成长和沉降具有促进作用,因而加快沉降速度。方式2是先加入PAM,通过吸附、架桥、网捕和卷扫机理使糖浆中的胶体颗粒凝聚并形成絮凝体,随后加入的微砂未能与絮凝体结合,且搅动的微砂将已形成的絮体打碎,导致沉降减慢。方式3是同时投加微砂与PAM混合后形成夹砂絮凝体,但有部分微砂阻碍PAM的絮凝吸附作用,未能更好捕获磷酸钙,导致磷酸钙颗粒变小,漂浮在糖浆中,不易沉降。

不同投加方式得到的絮凝物的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 可以看出,微砂的不同投加方式对絮凝物的形貌结构有明显的影响。方式 1 的絮凝物最为密实,有利于沉降,因此,方式 1 的絮凝沉降速度最快,与试验结果一致。方式 2 的絮凝物不及方式 1 密实,且其表面呈粉末状;方式 3 的絮凝物则最为蓬松而且有许多空洞结构;空白试验的絮凝物的结构不及方式 1 密实,但比方式 2、方式 3 的密实度高、规则性好。以上絮凝物的形貌结构可以较好地解释不同投加方式对沉降速度的影响。因此,优选投加方式 1 进行后续试验。

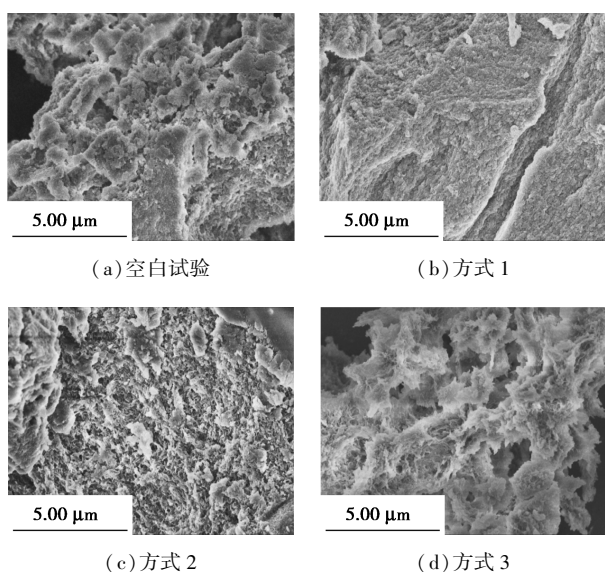


图 2 不同投加方式得到的絮凝物的扫描电镜图

Malvern Hydro Sight 不仅获得清晰的图像,而且能够准确、直观地体现出絮凝物的成长过程。微砂最佳投加方式的絮凝物形成动态过程图像如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,空白糖浆中看不到任何微粒的图像;由图 3(b)可以看出,磷酸与蔗糖钙加入后反应生成大量微小磷酸钙颗粒;由图 3(c)可以看出,加入微砂和絮凝剂后,在一定的机械搅拌下开始形成絮体;由图 3(d)~图 3(h)可以看出,随着絮凝时间的延长,絮凝体相互聚集,进而形成较大的絮凝物并不断的壮大和密实。该结果与絮体形成的研究报告一致<sup>[9]</sup>。

## 2.2 单因素试验分析

### 2.2.1 不同粒径的微砂对糖浆絮凝沉降的影响

根据最佳投加方式,以沉降时间为指标,不同粒径的 0.3 g 微砂对糖浆絮凝沉降影响如图 4 所示。微砂粒径 48~60、60~80、80~100、100~120、120~150 μm 分别对应图 4 中横坐标 1、2、3、4、5。

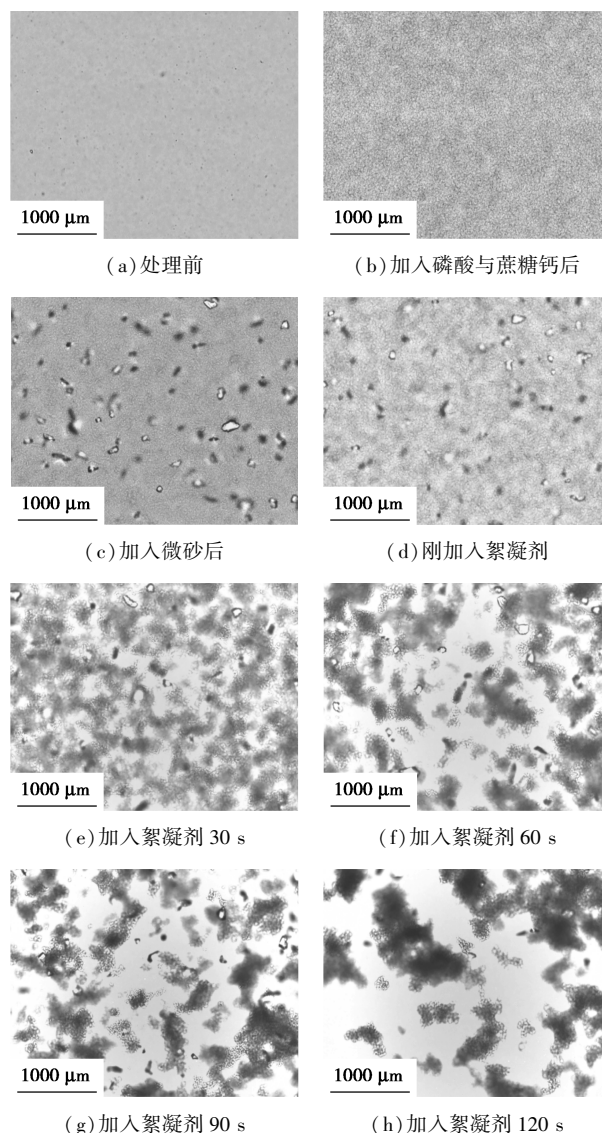


图 3 微砂最佳投加方式的絮凝物形成动态过程图像

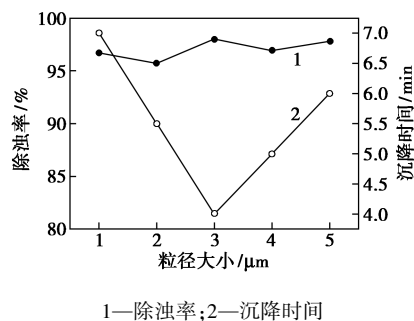


图 4 不同粒径微砂对糖浆絮凝沉降的影响

由图 4 可以看出,糖浆的除浊率在微砂粒径为 48~150 μm 内相对平稳,随着粒径的增加出现一定的上下波动,数值相差较小;絮凝物沉降时间随微砂粒径的增大先缩短后延长,当微砂粒径为 80~100 μm 时,糖浆的除浊效果最好,絮凝沉降的时间

也最短。这是由于微砂粒径小于 80 μm 时,微砂的质量较轻,不能加快絮凝物的重力沉降;当微砂颗粒超过 100 μm 时,由于质量大,又导致部分微砂没有与絮凝体结合之前就沉降到底部,不能发挥絮凝物的晶核作用。由于在异相成核与强化絮凝的原理中,投加一定粒度的微砂,可以使絮凝体迅速成长和增加絮凝体的密度,从而使体积大的絮凝体沉降速度加快。当微砂粒径为 80~100 μm 时,形成沉降性能良好的夹砂絮凝体,沉降速度最快。因此,选用粒径为 80~100 μm 的微砂进行后续试验。

2.2.2 微砂投加量对糖浆絮凝沉降的影响

根据最佳投加方式和上述试验结果,以沉降时间为指标,通过投加不同质量的 80~100 μm 微砂,考察不同投加质量对糖浆絮凝沉降的影响,结果如图 5 所示。

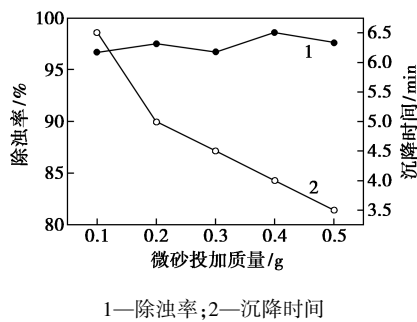


图 5 微砂投加质量对糖浆絮凝沉降的影响

从图 5 可以看出,随着微砂投加质量的增加,糖浆的除浊率变化不明显,而絮凝物所需的沉降时间明显缩短。这是由于微砂投加质量的增加促使晶核数量增加,新生的磷酸钙与微砂颗粒碰撞机会增大,并且吸附在微砂的表面,形成微小的絮核,在聚丙烯酰胺絮凝剂的作用下,通过吸附、架桥、网捕和卷扫等机理容易形成大而重的絮体,从而加快了沉降的速度。在一定的投加质量范围内,除浊率会出现一定波动,但变化较小,表明微砂的投加质量对除浊率的影响较小。综合考虑用量与沉降时间,选用最佳投加质量为 0.4 g,此时,除浊效果最好,沉降时间也较短,约为 4 min。

2.2.3 PAM 质量分数对糖浆絮凝沉降的影响

根据最佳的投加方式、微砂投加质量以及沉降时间为指标,通过投加 0.4 g 粒径为 80~100 μm 的微砂,考察 PAM 质量分数对糖浆絮凝沉降的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,当 PAM 质量分数小于 5 mg/kg 时,夹砂絮体的沉降速度随着 PAM 质量分数的增加

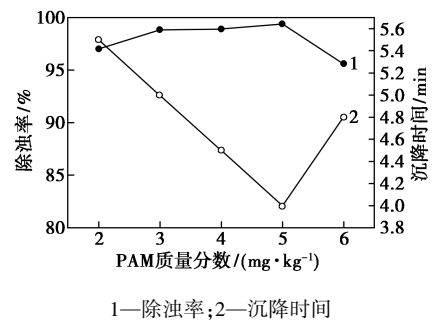


图 6 PAM 质量分数对糖浆絮凝沉降的影响

而加快,除浊率也随之缓慢增大;当絮凝剂 PAM 质量分数大于 5 mg/kg 时,夹砂絮凝物的沉降速度随絮凝剂 PAM 质量分数的增大而变慢,除浊率也随之下降。这是由于絮凝剂 PAM 为有机高分子并含有许多氨基和羧基活性基团,通过吸附和架桥作用,将夹砂磷酸钙絮体及其他杂质连同沉降,使糖汁的悬浮物与糖液分离。随着絮凝剂 PAM 质量分数的增大,有利于絮凝物的生成,从而有利于沉降速度加快和除浊率的提高。但絮凝剂质量分数过大,则导致絮凝体的回溶,导致重心分散,因此,除浊率反而下降,沉降速度变慢<sup>[10]</sup>。综合考虑,确定 PAM 最佳质量分数为 5 mg/kg。

2.3 响应面试验优化

根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理<sup>[11]</sup>,选取微砂粒径、微砂投加质量、PAM 质量分数为自变量,进行 Box-Behnken 试验设计,因素水平设计如表 2 所示。以沉降时间为响应值,优化沉降效果,结果如表 3 所示。

表 2 Box-Behnken 试验设计因素水平及编码表

因素	水平		
	-1	0	1
微砂粒径(A)/μm	60~80	80~100	100~120
微砂投加质量(B)/g	0.3	0.4	0.5
PAM 用量(C)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	3	4	5

表 3 Box-Behnken 试验设计与结果

试验号	因素			沉降时间/min
	A	B	C	
1	0	0	0	4.5
2	-1	0	-1	6.0
3	1	0	-1	6.0
4	0	-1	1	5.0
5	-1	-1	0	5.0
6	0	0	0	5.0

续表

试验号	因素			沉降时间/min
	A	B	C	
7	-1	1	0	6.0
8	0	1	1	4.5
9	0	0	0	5.5
10	1	0	1	6.0
11	0	0	0	5.0
12	1	1	0	5.5
13	1	-1	0	6.5
14	-1	0	1	4.5
15	0	0	0	4.5
16	0	-1	-1	5.5
17	0	1	-1	5.5

通过对表 3 中的数据进行拟合,得到二次多项式回归方程为:

$$Y = 4.70 + 0.31A - 0.063B - 0.38C - 0.50AB + 0.38AC - 0.13BC + 0.78A^2 + 0.28B^2 + 0.15C^2$$

二次回归方程的方差分析如表 4 所示。

表 4 二次回归方程的方差分析

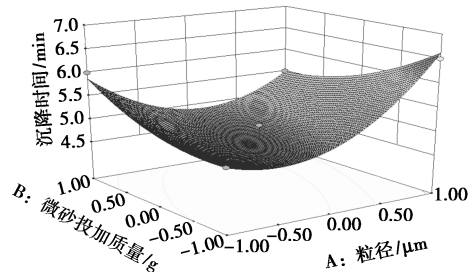
方差来源	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值	显著性
模型	6.700	9	0.740	14.37	0.0010	**
A	0.780	1	0.780	15.09	0.0060	**
B	0.031	1	0.031	0.60	0.4627	
C	1.130	1	1.130	21.72	0.0023	**
AB	1.000	1	1.000	19.31	0.0032	**
AC	0.560	1	0.560	10.86	0.0132	*
BC	0.063	1	0.063	1.21	0.3083	
A <sup>2</sup>	2.530	1	2.530	48.83	0.0002	**
B <sup>2</sup>	0.320	1	0.320	6.15	0.0422	*
C <sup>2</sup>	0.095	1	0.095	1.83	0.2183	
残差	0.360	7	0.052			
失拟项	0.062	3	0.021	0.28	0.8395	
纯误差	0.300	4	0.075			
总和	7.060	16				

注: \*\*  $P < 0.01$ , 差异极显著; \*  $P < 0.05$ , 差异显著。

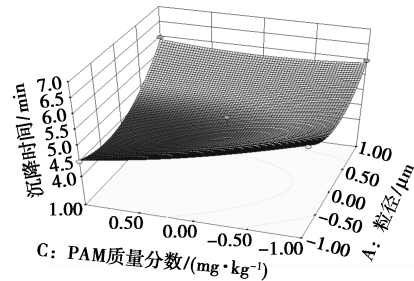
在回归方程方差分析中,自变量对响应值影响的显著性由  $F$  检验来判定,概率  $P$  值越小,自变量的显著性越好<sup>[17-18]</sup>。通过表 4 可以看出,模型的  $P$  值为 0.001 0,  $P < 0.05$ ,说明该模型具有较高的显著性,失拟项为 0.839 5  $> 0.05$  不显著,表明该模型不

失拟,可用于对糖浆絮凝沉降快慢的分析与预测。

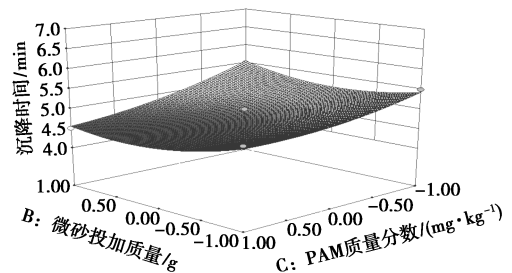
三维响应面图能直观地反映各因素交互作用以及对响应值的影响,各因素交互作用的二次回归方程的三维立体图效果如图 7 所示。



(a) 粒径和微砂投加质量



(b) 粒径和 PAM 质量分数



(c) 微砂投加质量和 PAM 质量分数

图 7 各因素交互作用的二次回归方程的三维立体图效果

从图 7 可以看出,粒径和微砂投加质量交互作用存在最低点。粒径、微砂投加质量和 PAM 质量分数交互作用时,PAM 质量分数对絮凝沉降时间影响最为显著。对响应值影响显著的因素依次是:PAM 质量分数(C) > 微砂粒径(A) > 微砂投加质量(B)。通过优化实验可知,微砂强化磷酸-蔗糖钙法清净工艺的最佳工艺条件为:微砂粒径为 80~100 μm、微砂投加质量为 0.4 g、聚丙烯酰胺质量分数 5 mg/kg,在此条件下,理论的沉降时间为 4.4 min。为了检验试验结果是否与真实情况相一致,对理论值进行 3 次平行验证得到的结果为 4.5 min,与 4.4 min 接近,说明采用响应面分析优化得到的结果可靠。

(下转第 118 页)

成如表 1 所示。

表 1 实验原料组成

物质	丙烷	异丁烷	正丁烷	反-2- 丁烯	正丁烯	异丁烯	顺-2- 丁烯
质量分数/%	2.78	55.04	6.03	5.40	15.06	12.89	2.80

## 1.2 催化剂的处理

### 1.2.1 催化剂的性能参数

催化剂选用丹东明珠特种树脂有限公司生产的大孔磺酸树脂 DH-2, 其物性参数如表 2 所示。

表 2 磺酸树脂 DH-2 的性能参数

树脂名称	酸容量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	含水质量 分数/%
DH-2	4.00	15.14	22.31	50~55

### 1.2.2 催化剂预处理

催化剂在使用前, 首先用乙醇浸泡 5 h, 去离子水洗涤数次, 以除去微量杂质, 最后在 80℃ 下真空干燥至恒重, 冷却后置于干燥器中保存备用。

Na<sup>+</sup> 改性树脂的制备<sup>[11]</sup>: 取一定量的树脂于锥形瓶中, 用乙醇浸泡 5 h, 去离子水洗涤数次, 加入一定体积的氢氧化钠溶液, 慢速搅拌 12 h, 使 Na<sup>+</sup> 充分交换, 然后用去离子水洗至中性, 最后在 80℃ 下真空干燥至恒重, 记为 xNa/DH-2 (x 为 Na<sup>+</sup> 交换率)。

(上接第 116 页)

## 3 结论

微砂对磷酸-蔗糖钙法絮凝沉降糖浆具有较好的强化作用, 可显著缩短絮凝沉降时间; 不同粒径大小的微砂对其强化程度不同, 其中, 粒径为 80~100 μm 的微砂效果最佳。运用响应面试验优化, 得到最佳的工艺条件为: 微砂粒径为 80~100 μm、微砂投加质量为 0.4 g、聚丙烯酰胺质量分数为 5 mg/kg; 在此条件下, 絮凝沉降时间仅为 4.5 min。

### 参考文献

- [1] 霍汉镇. 气浮净化技术在糖厂应用的几种工艺方法[J]. 广西蔗糖, 2003, (3): 38-41.
- [2] 路光杰, 黄柱崇, 段杰辉. 新型高效强化絮凝法的原理与应用[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(S1): 114-116.
- [3] 桑义敏, 张丽岩, 陈家庆, 等. 微砂强化结团絮凝处理模拟工业废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(1): 10-14.
- [4] Jiang C, Wang R, Ma W. The effect of magnetic nanoparticles on

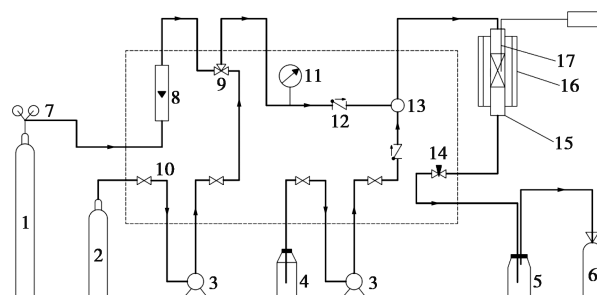
Na<sup>+</sup> 交换率计算式:

$$x = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A<sub>0</sub> 为交换前 DH-2 树脂的酸量, mmol H<sup>+</sup>/g; A 为交换后 DH-2 树脂的酸量, mmol H<sup>+</sup>/g。

## 1.3 实验方法

微型固定床反应装置流程如图 1 所示。反应器长 400 mm, 内径 8 mm。反应前, 先对催化剂进行活化预处理, 除去催化剂中的微量水分。待反应体系稳定后, 用气相色谱分析气、液相组成。所用色谱为



1—氮气钢瓶; 2—C<sub>4</sub> 原料钢瓶; 3—双柱塞微量泵;  
4—抑制剂瓶; 5—液体接收瓶; 6—气袋; 7—减压表;  
8—转子流量计; 9—三通阀; 10—截止阀; 11—压力表;  
12—单向阀; 13—混合器; 14—针形阀; 15—微型反应器;  
16—加热炉; 17—热电偶

图 1 叠合反应装置

Microcystis aeruginosa, removal by a composite coagulant [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 369(1-3): 260-267.

- [5] 饶明, 操龙安, 左岩, 等. 预氧化联合污泥回流处理低浊微污染水试验研究[J]. 供水技术, 2010, 4(2): 12-14.
- [6] 宁方尧, 黄悦刚, 马月飞, 等. 蔗汁澄清过程引入晶核强化沉降速率的研究[J]. 广西轻工业, 2005, (2): 21-23.
- [7] 夏兆博, 李利军, 冯淑娟, 等. CaSO<sub>3</sub> 强化磷酸法絮凝沉降赤砂糖回溶糖浆工艺的研究[J]. 食品科技, 2016, 41(8): 84-88.
- [8] 李伟. 赤砂糖回溶糖浆澄清脱色的研究[D]. 柳州: 广西工学院, 2012.
- [9] Li H, Liu S, Zhao J, et al. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 494: 222-227.
- [10] 田宗义. 原糖澄清脱色新工艺的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [11] 李莉, 张赛, 何强, 胡学斌. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41-45.
- [12] Maëlle Derrien, Milad Aghabaramnejad, André Gosselin, et al. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology[J]. 2018, 93: 79-87. ■