

甘蔗糖厂的

澄清处理

制糖技术人员进修教材
甘蔗糖厂的澄清处理

霍汉镇 沈参秋 编著

广东省制糖学会

序

澄清处理是制糖生产过程的中间环节,对糖厂的产品质量、糖分收回、生产平衡和节约能源均有很重要的影响。解放以来,我国各糖厂和科研设计部门进行了很多研究和实践,在工艺和装备上作了很多改进,因而在生产技术上有了明显的进步。我国甘蔗糖厂的耕地白糖质量和煮炼收回率达到了较高的水平,与国外的甘蔗耕地白糖厂相比毫不逊色,受到不少国际著名制糖专家的好评。不过,我国甘蔗糖业技术发展很不平衡,有相当一部分糖厂的技术力量和经验都很不足,产品质量和生产指标还有较大差距,急需改进。另一方面,我国在一些新工艺、新装备的研究和应用方面,与国外先进水平相比还有差距。

为贯彻“把经济建设转移到依靠科技进步和提高劳动者素质的轨道上来”的方针,要努力加强我国糖业技术人员的培训,提高技术水平。全国甘蔗制糖学会从1984年开始委托广东省制糖学会主办全国制糖工程技术人员进修班,采取分专题短期进修的方式,教学内容面向生产、理论联系实际。每年的进修班都有各省(区)甘蔗制糖行业的许多同志参加,收到良好的效果。为适应培训工作的需要,广东省制糖学会组织编印了专门的教材。澄清部分的教材经过几年的多次重大修订,补充了许多新的内容;既介绍我国糖业界多年来的研究,对工艺和装备的改进,又适度地介绍有关的理论知识、国外糖业界近几年

的新技术和科研动态，适合制糖技术人员学习参考。

糖厂的澄清处理是以化学变化为基础的过程，发生了许多种很复杂的化学反应，本书根据大量比较新的研究资料，对它们进行了深入的讨论，澄清了过去一些比较含糊的概念，修正了五十年代一些旧的观点。本书的内容更着重于实践方面，详细讨论了蔗汁和糖浆的各种澄清工艺及主要的装备，它们的发展情况和各种新方法，技术与管理方面的实际经验，生产上常遇到的问题 and 解决方法，并分析了有关的原理。

本书的一至五章及七、八章的作者为霍汉镇，第六、九、十章的作者为沈参秋。

由于作者水平所限，本书难免有不足之处，欢迎读者批评指正。

编 著 者
一九九二年三月

目 录

第一章 蔗汁的成份及其性质	(1)
第一节 蔗糖.....	(1)
第二节 还原糖.....	(6)
第三节 蛋白质与含氮化合物	(12)
第四节 多糖类物质	(16)
第五节 蔗糖和蔗脂	(19)
第六节 有色物质	(20)
第七节 其他	(22)
第二章 澄清过程的主要化学作用	(25)
第一节 磷酸及磷酸钙的作用	(25)
第二节 亚硫酸的化学作用	(32)
第三节 碳酸和石灰的反应	(44)
第四节 无机物质的化学变化	(48)
第三章 胶体与悬浮物体系	(54)
第一节 概述	(54)
第二节 胶体的电荷及胶体与离子的作用	(58)
第三节 胶体物质的凝聚	(66)
第四节 胶体溶液的粘度	(74)
第五节 蔗汁中悬浮物体系的变化	(80)

第四章 亚硫酸法及其改进	(88)
第一节 亚硫酸法的澄清效果	(88)
第二节 亚硫酸法的技术条件	(92)
第三节 非正常蔗汁的处理	(100)
第四节 生产与操作管理	(102)
第五节 亚硫酸法改进的研究	(105)
第五章 澄清主要设备及工作过程	(111)
第一节 燃硫炉	(111)
第二节 硫熏中和设备	(117)
第三节 沉降过程与设备	(124)
第四节 过滤过程与设备	(129)
第六章 碳酸法	(139)
第一节 碳酸法的工艺流程	(139)
第二节 碳酸法澄清工艺原理和设备	(146)
第三节 碳酸法清净效果	(154)
第七章 絮凝剂及其应用	(161)
第一节 絮凝剂的种类	(161)
第二节 聚丙烯酰胺的特性	(165)
第三节 聚丙烯酰胺溶液的配制	(169)
第四节 聚丙烯酰胺的应用	(173)
第八章 糖浆的清净处理	(180)

第一节	浮升清净技术在外国的应用和发展·····	(181)
第二节	国内糖浆清净技术的研究与改进·····	(187)
第三节	充气方法·····	(193)
第四节	浮升器·····	(196)
第九章	糖液脱色及脱色剂·····	(201)
第一节	沉淀法脱色·····	(201)
第二节	吸附法脱色及各种吸附剂·····	(206)
第三节	离子交换法脱色及离子交换树脂·····	(215)
第十章	糖浆深层过滤·····	(225)
第一节	深层过滤原理·····	(225)
第二节	糖浆深层过滤器小型试验结果·····	(236)

第一章 蔗汁的成份及其性质

蔗汁中含有很多种成份：蔗糖、还原糖、多糖、蛋白质、各种氨基酸与酰胺、有机酸、果胶和其他胶体、萜烯与萜脂、各种色素，还有混杂的蔗屑和泥沫等，成份是非常复杂的。蔗汁的成分及各种成分的数量还随甘蔗的品种、种植的土壤、施肥情况、气候条件、有无自然灾害（霜、风、旱、虫等），收获的季节、收割后的时间与存放条件，以及提汁方法与条件等因素而有很大的变化。

在制糖生产过程中特别是澄清处理过程中，蔗汁中各种成份发生很多种复杂的变化。为了制得优质的白糖和取得较高的糖分收回率，并使生产过程能正常进行，需要了解蔗汁中各种主要成份的性质和变化，据此来研究和制订蔗汁澄清和糖浆提纯脱色的工艺流程和条件，力求最大限度地减少糖分的损失，充分地除去各种非糖分，并使它们成为易于分离排除的形态。因此，研究蔗汁的成分及它们的性质是搞好澄清与提纯工作的基础。

第一节 蔗 糖

一、蔗糖的转化

蔗糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，是葡萄糖与果糖的脱水缩合物。蔗糖的转化即蔗糖的水解。一分子蔗糖与一分子水反应，生成

一分子葡萄糖与一分子果糖。反应式如下：



蔗糖 水 葡萄糖 果糖

蔗糖的旋光性是右旋的，而水解生成的葡萄糖与果糖的混合物的旋光性是左旋的。水解后旋光性发生了变化，故水解作用亦称为转化。这个反应生成的葡萄糖和果糖合称为转化糖。它们在现行的生产方法中不能制成结晶产品。故蔗糖被转化就减少了结晶糖的产量，降低了蔗糖回收率。这是制糖生产中一种很重要的蔗糖损失。

蔗糖转化的速度取决于溶液的条件，特别是溶液的 pH 值和温度，溶液的成分亦有一定的影响。

蔗糖转化的速度与溶液中 H^+ 离子浓度成正比。因此，溶液 pH 每下降 1.0，转化速度增加为 10 倍。另一方面，温度每升高 10°C ，转化的速度约增加 3 倍，在几种 pH 及温度下，蔗糖每小时转化的百分率（对溶液中原有的蔗糖）如表 1-1。

可见，在低 pH 和高温下，蔗糖转化得很快。为了减少蔗糖的转化损失，必须避免糖液 pH 过低，特别是在温度较高的情况下，并且还要尽量缩短糖液所经历的时间。

在不同 pH 与温度下，蔗糖每小时转化的百分率 (I%) 亦可按下式计算：

$$I = 10^{(C - \text{pH})}$$

式中 C 为随温度而变的系数。如表 1-2。

表1-1 蔗糖每小时转化的百分数

温 度 \ pH	4.6	5.0	5.4	5.8	6.2	6.6	7.0
50	0.025	0.010	0.004	0.0016	0.0006	0.00025	0.0001
60	0.088	0.035	0.014	0.0056	0.0022	0.00088	0.00035
70	0.26	0.11	0.044	0.018	0.007	0.0026	0.0011
80	0.83	0.33	0.13	0.052	0.021	0.0083	0.0033
90	2.22	0.89	0.35	0.14	0.056	0.022	0.089
100	5.32	2.12	0.55	0.22	0.088	0.035	0.014
110		5.39	0.84	0.34	0.13	0.053	0.021
120			2.15	0.86	0.34	0.14	0.054

表1-2 系数C与温度的关系

温 度	50	60	70	80	90	100	110	120
C	3	3.55	4.1	4.55	4.95	5.33	5.73	6.04

蔗糖转化速度与溶液 H^+ 浓度成正比，是由于蔗糖分子是由一个葡萄糖残基 $-C_6H_{11}O_5$ 和一个果糖残基 $-C_6H_{11}O_5$ 与同一个氧原子键合连结而成，分子式可写成 $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{11}O_5$ ；当蔗糖分子中间的 O 原子和溶液中的 H^+ 结合时，蔗糖分子就会断裂成两部分。这个反应的第一步是由 H^+ 作用而引起，按质量作用定律，反应的速度就与反应物 H^+ 的浓度成正比。由 H^+ 引发的这一类反应在有机化学中是相当多的。

上述数据都是在纯溶液中的情况，溶液中并存的许多物质都会影响蔗糖的转化速度，无机盐类特别是多价阳离子能明显

地加速反应。例如：几种无机盐类在不同浓度下对蔗糖转化反应的速度常数 K 的影响如图1—1所示 (K 值大速度快)。

上述蔗糖的转化主要是通过酸起作用。另一方面，许多种微生物会分泌出转化酶，也能大大加速蔗糖的转化。在不新鲜的甘蔗和糖厂的卫生死角（设备容器的死角和环境不清洁的地方），后者引起的蔗糖转化常更为严重。而且，各种微生物还产生多种复杂的作用，将蔗糖和转化糖变成酒精、醋酸、乳酸、葡聚糖等各种非糖分，它们对制糖生产都非常有害。有时将所有这些作用笼统地称为物料的转化。不过应当注意，为了科学和准确地分析问题，应该将这些变化区分开来。“转化”的原义只是指蔗糖水解为葡萄糖和果糖，其他的微生物活动是不宜泛称作转化的，否则会引起概念上的混淆不清。

二、蔗糖在碱性下的变化

蔗糖在碱性下是比较稳定的，虽然它在强碱性溶液中加热可分解生成各种醛、酮和酸，但反应速变相当慢。如在 $\text{pH}9$ 和常压下煮沸1小时，蔗糖损失约 0.05% 。

蔗糖有很弱的酸性，在强碱性溶液中能离解出 H^+ ，并和金属离子结合成蔗糖盐，如蔗糖化钠、蔗糖化钙等。

蔗糖在强碱性溶液中可进行多级离解。先离解出一个 H^+ 成为一价阴离子，在溶液碱度更高时再产生第二、三级离解成为二价或三价阴离子。第一级离解的离解常数在 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 之间，随温度升高而增大。第二、三级离解的离解常数在 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ 之间。

将石灰乳加入到蔗糖溶液中，石灰乳中的氢氧化钙与蔗糖化合成蔗糖化一钙，其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$ （其实质是一

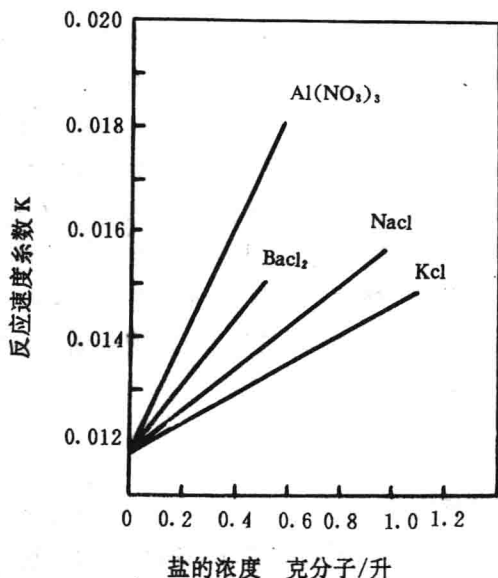


图1—1 无机盐对蔗糖转化速度的影响

价的蔗糖阴离子 $C_{12}H_{22}O_{10}^-$ 与一个阳离子 $(CaOH)^+$ 相结合)。蔗糖一钙的溶解变远远大于 $Ca(OH)_2$ ，故石灰乳中原来未溶的 $Ca(OH)_2$ 微粒在糖液中能逐渐溶解形成蔗糖一钙。蔗糖化钙只存在于强碱性溶液中，当加酸中和时，蔗糖化钙即分解出蔗糖并生成其他钙盐。

外国糖厂的澄清工段时常应用蔗糖一钙来代替石灰乳，它的优点是可先除去石灰乳中不溶解的杂质，反应比较快（不存在反应慢的石灰粒），糖化钙清液的加入量易于控制和计量，便

于实行自动控制。在糖厂中可以用生产过程中的稀糖汁（甜水）加石灰乳来配制糖化钙。

在碱性很强如 pH11.5 以上的溶液中，蔗糖与钙的反应比较复杂，形成蔗糖化二钙等化合物。此时溶液中的钙大部分形成稳固的络合物，很少游离钙离子，故不能形成各种钙盐沉淀，甚至已形成的钙盐沉淀亦会被溶解掉（因其中的钙被夺去）。因为糖汁中的许多化学反应和析出沉淀物都要有游离钙离子参加，在 pH11.5 以上的糖液中，因缺乏游离的钙离子，这些作用就基本上不能发生或很弱。糖汁中有很多种非糖分在碱性下可以和钙作用生成沉淀物，但如 pH 超过 11.5，情况就明显恶化，已形成的沉淀物亦会逐渐复溶。

三、蔗糖的其他变化

干燥的纯蔗糖加热到 185℃ 时熔融，但含有杂质的蔗糖的熔点较低（如 160~180℃）。熔融的糖继续加热，就会脱水成为焦糖，这种作用称为蔗糖的焦化。蔗糖溶液在高温下（如在前效蒸发罐中）亦会产生焦化作用。温度越高，焦化作用越快越强烈。此时蔗糖亦可能先水解为转化糖，后者再分解和焦化。这种反应生成高分子量的缩合物，初时呈黄色，然后产生红色和褐色物质。这些色素很难除去，对糖品色泽有较大的不良影响。

第二节 还原糖

还原糖主要是葡萄糖和果糖。它们均是己糖，含有六个碳原子，分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。葡萄糖分子中有醛基，果糖分子中有酮

基，它们均有还原性，能还原费林溶液，故统称为还原糖（蔗糖无这种还原作用）。此外，一些其他糖类也有这种还原作用，亦属于还原糖。有些非糖类的有机物质如醛、酮，亦有这种还原作用。在日常的糖品分析中，这些还原性的非糖类物质没有分开来，亦包括在“还原糖”的分析数据之内。

还原糖的化学性质比较活泼，能产生多种化学反应，对制糖过程有较大的影响。

一、还原糖分解作用及其产物

在碱性下特别是在较高温度下，葡萄糖和果糖会产生一系列复杂的化学反应，包括异构化、脱水、分子断裂（成为较小的分子），以及各种中间产物再缩合，聚合或为大分子有机物，及被氧化成有机酸等。这些化学反应生成了许多复杂的产物，它们对制糖生产过程有较大的害处。反应产物大体上可分为三类：

1. 有机酸，如甲酸、乙酸、乳酸等，它们增加了溶液的酸性，因而会加速蔗糖的转化。在生产上要用石灰将这些有机酸中和，所生成的钙盐大多数是可溶的，因而使糖汁的含钙量增加。

2. 醛、酮类物质，如甲醛、甘油醛、丙酮醛、二羟基丙酮、二羟基丙烯醛等。它们多数是不稳定的，可被氧化成为有机酸，并易于产生缩聚反应形成大分子物质。

3. 大分子缩合物，它们通常是有色的，随反应程度加剧，由浅黄色以至红棕色。它们对白糖色泽影响较大。分子量很高的缩合物还是胶体物质，会增大糖汁粘性。

还原糖分解生成的各种产物在一般的澄清处理中是很难除去的，因而不良影响更大。

在同一条件下，果糖比葡萄糖分解得更快，形成产物的色泽较深（相差约一倍）。

二、各种因素对还原糖分解作用的影响

还原糖分解的速度与溶液的 OH^- 离子浓度成正比。因此，溶液 pH 每升高 1.0，反应速度约增加为 10 倍。同时，它随着温度升高而加速，温度每升高 10°C ，分解速度增大到 3~4 倍。弱酸的盐类亦能大大加速反应，如 0.1M 的碳酸盐可使反应加速 5 倍，蔗汁中含量最多的有机酸——乌头酸能显著加速反应，特别是氨基酸的影响更大。

还原糖分解产物的种类和性质，主要和下列因素有关：

1. 温度

还原糖在低温下分解形成的产物主要是小分子有机酸，如乳酸。在 55°C 以下，分解物的颜色很浅，随温度升高，分解物增加，且色泽加深。在 $60\sim 75^\circ\text{C}$ 下还原糖分解产物主要呈黄色，但 80°C 以上的产物明显带红以至褐色。因此，蔗汁用强碱性处理时（如碳酸法），其温度一般不宜超过 $55\sim 60^\circ\text{C}$ 。

2. 溶液碱度

在低碱度下还原糖分解产物是较浅色的，高碱度下的产物色泽较深。但在很高碱度下，形成的分解物反而较浅色，并较多形成乳酸（特别当温度不很高时）。甜菜糖厂常利用这种作用来减少还原糖分解生成的有色物。

3. 氧的影响

还原糖分解时能吸收空气中的氧，而且吸收量相当大。氧可以将醛、酮类物质氧化成酸，亦可促使它们缩聚成大分子物质。如果还原糖分解时完全不接触氧气（例如溶液上方充以氮气），

则同一条件下分解物的色泽要浅得多，很少呈现红色；但如果反应时通入大量氧气，则反应物色泽亦较浅，甚至完全无色，因为此时的反应产物主要是有机酸。

4. 溶液中存在的各种物质

存有蔗糖时还原糖分解速较低，但产物的色泽明显加深。如果加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 NaOH 到同样的碱度，两者相比，前者还原糖分解速度较快，但产物色泽较浅。

溶液中存在亚硫酸和亚硫酸盐时，还原糖分解产物色泽较浅，甚至接近无色。这是因为亚硫酸能与还原糖分解生成的中间产物（醛酮类）结合，发生加成反应将它饱和，减弱了它们再缩聚形成大分子物质的作用。同时，存在亚硫酸也减少了溶液中的氧及氧的作用。

三、有机酸的影响

各种有机酸都能大大地加速还原糖分解的反应。如果不存在有机酸，还原糖的分解是相当慢的，需在碱性和加热下才发生，在中性和弱酸性下是极微的。在弱碱溶液中加热，还原糖分解生成有色物质并不多。如在 $\text{pH}9$ 和 80°C 以及 $\text{pH}8$ 和 95°C 下加热30分钟，溶液亦无明显的色泽。

蔗汁中含有相当大量的氨基酸和乌头酸，它们强烈地加速还原糖的分解并生成或深色的产物。例如一组实验将含蔗糖、葡萄糖和果糖的混合液（含量分别为10%、0.7%和0.3%）分别加入天冬酰胺（0.3%，它是蔗汁中最多的氨基酸）及乌头酸（0.4%），以及这两者，在初始 $\text{pH}7.7\sim 7.8$ 和 100°C 下加热不同时间后，溶液的色值增加如图1-2所示。加热过程中 pH 值不断下降，24小时后降至5.1~6.2之间。