

多组分糖液中温度对碳酸钙形貌及其吸附能力的影响

于淑娟¹, 喻佩¹, 刘长战², 闵亚光², 潘润全¹

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

(2. 昆明克林轻工机械有限责任公司, 云南昆明 650000)

摘要: 本文采用聚焦光束反射测量仪(FBRM)、扫描电子显微镜(SEM)等手段在线监测不同饱和温度下生成的碳酸钙颗粒形貌及粒径变化, 以还原糖含量、色值及简纯度等为指标, 研究了饱和温度对碳酸钙形貌及其吸附能力的影响。结果表明: 饱和温度为 60 和 70 °C 时, 碳酸钙颗粒主要呈细长棒状, FBRM 测得的碳酸钙粒径较小, 清净汁色值分别为 281 和 289 IU, 简纯度分别为 93% 和 90%, 过滤速度快, 还原糖破坏少; 而在 80 和 90 °C 的较高饱和温度下, 碳酸钙颗粒主要呈球状颗粒, 结合得较紧密, FBRM 测得的粒径较大, 清净汁色值较高, 分别为 303 和 385 IU, 简纯度较低, 分别为 87% 和 73%, 过滤速度慢, 还原糖破坏较多。因此温度在一定范围内会影响烟道气饱和生成的碳酸钙形貌和粒径及还原糖含量等, 饱和温度越低, 生成的碳酸钙颗粒对杂质的吸附效果越好, 对糖液中还原糖的破坏也越少, 有利于糖液清净。

关键词: 碳酸钙; 清净; 吸附; 饱和

文章编号: 1673-9078(2013)10-2325-2329

Effects of Temperature on Morphology and Adsorption Capacity of CaCO_3

YU Shu-juan¹, YU Pei¹, LIU Chang-zhan², MIN Ya-guang², PAN Run-quan¹

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. KunMing Kelim Light Industry, Kunming 650000, China)

Abstract: In order to study the effect of temperature on morphology and adsorption capacity of CaCO_3 , the particle sizes and morphology of CaCO_3 were characterized by means of FBRM and SEM, and the content of reducing sugars, color and purity of purified juice were also determined. The results showed that at low temperatures of 60 and 70 °C, small and rod-like CaCO_3 particles were formed. And the clarified juice showed low reducing sugar loss and color values (281 and 289 IU, respectively), while the corresponding apparent purity values were high (93% and 90%, respectively). However, at high temperature (80 and 90 °C), the bigger and sphere-shaped CaCO_3 particles were obtained. It was also found that the loss of reducing sugar was greater and color values were higher (303 and 385 IU, respectively) than those at low temperatures. The corresponding apparent purity was decreased (87% and 73%, respectively). Consequently, the morphology of CaCO_3 and the content of reducing sugars were significantly affected by temperature. With lower temperature, the adsorption capacity of CaCO_3 was better and the loss of reducing sugar was less which were both good for clarification.

Key words: calcium carbonate; clarification; adsorption; carbonation

精糖亦称精制糖, 是高质量和高纯度的食糖产品^[1~2]。国际上精炼糖的生产多数是将原糖经复筛后回溶, 用碳酸法(烟道气饱和)或磷浮法澄清处理, 再

收稿日期: 2013-06-24

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAE16B02), 科技创新强省计划项目[工业(2010)05号], 广东省教育部产学研结合项目(2011B090400361)

作者简介: 于淑娟(1955-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事制糖工程、碳水化合物分子修饰研究

经活性炭或离子交换树脂或活性炭和离子交换树脂或骨炭和离子交换树脂精处理, 最后结晶煮炼而成^[3~4]。碳酸法清净工艺生产的白糖具色值低、残硫量少及保质期长等优点, 为部分对产品品质要求较高的饮料及制药企业所采用。

饱和温度在碳酸法清净过程中十分重要, 因为无论糖液在酸性或碱性条件下升高温度, 都会促使非糖物质或胶体物质产生不同程度的有害分解。因此为了减少还原糖的破坏, 特别要避免在强碱性条件下进行

高温处理。在加灰清淨过程中, 适宜温度下加热可产生凝聚、杀菌、除泡等作用。而温度低于 60 °C 时, 不足以引起一般蛋白质变质, 因而起不到抑制普通微生物活动的作用。尽管更高的加热温度有利于戊糖酐类胶体的凝聚, 但过高的温度也是不适宜的, 因为它会使蔗糖分解加速, 糖汁色值增加, 糖汁浑浊不清, 给沉降和过滤带来困难。因此, 在合适的温度下进行碳酸饱充对保证成品糖质量具有重要意义^[5]。

在碳酸法清淨工艺中, 温度是一个十分重要的影响因素, 但其如何影响生成的碳酸钙形貌以及进而影响其吸附能力目前尚无报道。本文通过扫描电子显微镜 (SEM)、聚焦光束反射测量仪 (FBRM) 监测碳酸法饱充体系中碳酸钙颗粒形态和粒径的变化, 同时以色值、还原糖含量、简纯度和过滤速度等为指标, 综合考察了温度对碳酸法饱充体系清淨效果的影响, 以期了解碳酸法饱充工艺清淨机理, 为指导实际糖业生产提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

主要原料如下: 原糖, 东糖集团; 氧化钙, 天津科密欧化学试剂有限公司; CO₂ 和 N₂ 混合气体 (其中 CO₂ 浓度为 12%), 广州市卓正气体有限公司。

主要仪器如下: UV-1810 紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限责 任公 司; WAY-Z 型自动阿贝折射仪, 上海精密科学仪器有限公司; Lasentec FBRM D600L 聚焦光束反射测量仪, 瑞士梅特勒-托利多公司; TM3000 扫描电子显微镜, 日本日立; pH 计, 瑞士梅特勒-托利多公司; ICS-3000 型离子色谱仪, 美国 Dionex 公司。

1.2 FBRM 工作原理

FBRM 是一种进行实时在线颗粒分析的探针型测量仪器, 能在线追踪颗粒及液滴粒径及粒数的变化。它在原位条件下, 实时在线追踪颗粒和液滴的变化情况, 而不需要取样和制样, 省去了相关的繁琐操作, 同时还规避了离线测量技术的诸多弊端。此技术可以用来监测生产过程中固体颗粒大小分布和数量变化的定量关系, 将系统中发生的变化做实时统计分析处理, 反应在图像和数据上。

FBRM 测定粒径的原理示意图如图 1 所示, 探头内部发射出的高度聚焦的激光束穿过探头窗口附近的颗粒, 并产生反射, 直到激光束到达颗粒的另一端。FBRM 接收反射信号, 计算出激光束经过颗粒的时间,

并折算成两端的距离, 即弦长(chord length)。FBRM 每秒可以测得上百万个弦长, 从而在很短的时间内就可得到一个弦长频率分布^[6~8]。

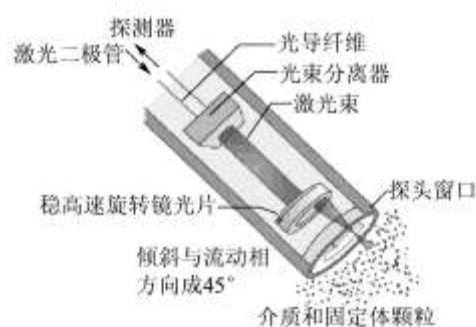


图 1 FBRM 原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of FBRM

1.3 实验方法

1.3.1 碳酸法精炼糖清淨工艺

将原糖回溶, 得到回溶糖浆, 浓度控制为 40° Bx。将回溶糖浆分别加热到 60、70、80、90 °C, 加灰量为 1.2% (CaO, 10⁻² g/mL), 搅拌速率为 300 r/min, 以 1000 mL/min 的流速进行 CO₂ 饱充, 终点 pH 值均控制为 8.3。

1.3.2 体系粒径分布的在线监测

将上述饱充体系置于 FBRM 探头下测定该体系的粒径分布^[9~11]。

1.3.3 过滤速度的测定

饱充结束后, 将经过饱充的糖浆进行过滤分离。过滤速度可通过测定收集到 100 mL 清汁所用去的时间来确定, 其单位常以 mL/min 来表示。

1.3.4 碳酸钙形态的观测

将过滤后得到的碳酸钙固体颗粒干燥后均匀涂抹于样品台上的导电双面胶上并固定, 喷金后采用日本 HACH 公司 TM3000 型扫描电子显微镜 3 千倍对焦 15 kV 电压下慢速扫描观察样品。

1.3.5 清淨汁中还原糖和蔗糖含量的测定

ICS-5000 型离子色谱仪的测定条件如下。色谱柱: CarboPac PA1 分析柱(4 mm×250 mm)及其保护柱 AG1; 采用脉冲安培和糖标准四电位波形检测, Au 工作电极、Ag/AgCl 参比电极模式。淋洗液条件: 50 mmol/L NaOH 等度洗脱 10 min; 50~250 mmol/L NaOH 梯度洗脱 25 min; 流速为 1 mL/min; 进样时间为 60 s; 进样体积为 25 μL; 柱温为 30 °C。

1.3.6 清淨汁色值的测定

清淨后糖汁色值也常被列为衡量清淨效果的一个指标, 采用 ICUMSA 方法^[12]测定清淨汁色值。

1.3.7 清淨汁简纯度的测定

纯度是指物料的干固物（蔗糖和非糖物之和）中蔗糖所占的百分率。简纯度(%)=转光度/锤度×100，转光度和锤度分别用一次旋光法和折光法测定^[12]。

1.3.8 数据分析

采用 SPSS 11.0 统计软件进行数据处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙形态变化

不同温度下碳酸钙形态不同，具体情况如图 2 所示。

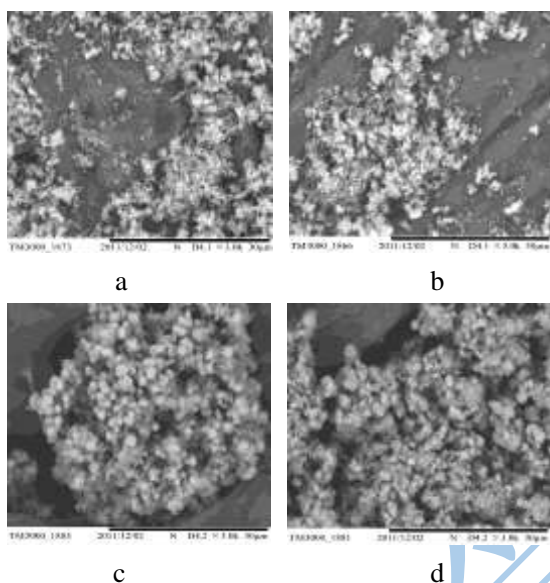


图 2 温度对碳酸钙粒子形态的影响

Fig.2 Influence of temperature on the morphology of CaCO₃ particles

注：a: 60℃, b: 70℃, c: 80℃, d: 90℃。

由图 2 可知，当处于 60 和 70℃ 的较低温度时，碳酸钙颗粒主要呈细长棒状，同时含有少量不规则的大颗粒存在。而当温度为 80 和 90℃ 时，碳酸钙大多呈球状颗粒。此外由图 2 还可看出，在较高温度下，碳酸钙主要为较紧密结实的沉淀粒子，该结果与陈维钧^[5]等的研究一致。而在较低温度下，碳酸钙的沉淀为絮状物，是有许多空腔的网状物。这种结构主要是其表面上吸附的钙离子在碳酸钙颗粒间产生了架桥作用，许多微粒和许多钙离子的架桥就形成了这种较大的絮状物。由于这种碳酸钙絮状物具网状结构，因此在清淨过程中除凭借其较大的比表面积吸附更多杂质外，还可由其网状结构捕集而除去一些微小胶体微粒^[5]。

从 SEM 图中标尺还可看出，不同温度下生成的碳酸钙颗粒均十分细小，且较高温度下的碳酸钙颗粒粒径大于较低温度下的碳酸钙粒径。这主要是因为

Ca(OH)₂ 和 CO₂ 的溶解度均随温度的升高而略有下降，体系的温度提高，使 Ca(OH)₂ 和 CO₂ 的溶解度下降，造成体系中的 Ca²⁺和 CO₃²⁻浓度下降，减弱向 CaCO₃ 沉淀转化，CaCO₃ 粒子凝集现象增大，也即会产生长径比值大的粒子，即 CaCO₃ 粒径增大^[13]。这一变化的理论基础是温度提高，液体粘度减小，粒子布朗运动加快，其接触碰撞动能增大、机率增多，晶体合并凝聚长大的趋势上升。

2.2 粒度分布变化

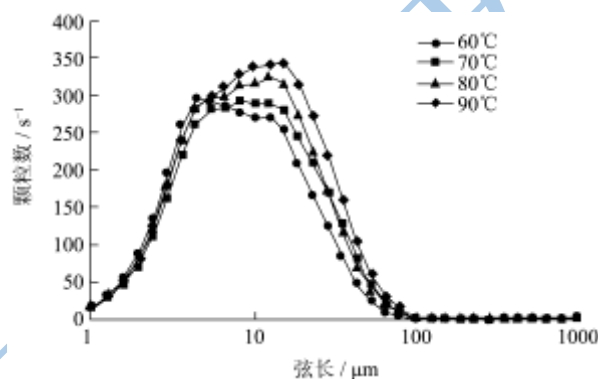


图 3 温度对体系颗粒粒径分布的影响

Fig.3 Influence of temperature on distribution of particle sizes

由图 3 可知，不同温度下生成的碳酸钙颗粒弦长均分布在 1~100 μm 范围内，且碳酸钙颗粒总数相差不大。随着温度升高，体系粒度分布曲线逐渐右移，即体系颗粒粒径变大。这一变化趋势与 2.1 章节所呈现出的结果一致，均是由于较低温度下，Ca(OH)₂ 和 CO₂ 的溶解度增大，碳酸钙的过饱和度增大，从而提高了成核速度，减小了 CaCO₃ 粒径。

2.3 清淨汁中还原糖和蔗糖含量变化

原糖作为精炼糖的原料，含有一定程度的还原糖，制糖过程中的还原糖主要包括果糖和葡萄糖。还原糖量的变化与蔗糖的分解及非糖分的增加有密切关系，实际上它是蔗糖转化及还原糖分解的综合结果。

图 4 为葡糖糖、果糖和蔗糖的离子色谱分离图，由图可知离子色谱仪对这 3 种糖具有较好的分离效果。各糖含量统计如表 1 所示。由表 1 可知，清淨汁中含量最多的为蔗糖，其次为葡萄糖，果糖含量最少。此外由表 1 还可看出，不同温度下各清淨汁中蔗糖含量变化不显著(p>0.05)，表明在 60~90℃ 的温度范围内蔗糖未发生明显的降解；而不同温度下各清淨汁中还原糖出现明显变化，未经饱充的回溶糖浆中葡萄糖和果糖含量饱充前分别为 2.90 和 1.23 g/L，而在 60℃ 下经饱充后，清淨汁中葡萄糖和果糖含量分别减少了

4%和15%；当温度为90℃时，葡萄糖和果糖含量分别减少了72%和92%。还原糖在较高温度下消耗更多，这是因为体系长时间暴露在更高温度下的高碱环境中，还原糖易发生异构化、脱水、分子断裂等化学反应，这些产物会进一步缩合或聚合成大分子深色物和被氧化成有机酸，生成较多棕色色素。因此较低温度可以减少体系中还原糖的破坏，有利于减少糖浆中色素的生成。

表1 温度对清净汁中还原糖和蔗糖含量的影响

Table 1 Influence of temperature on the content of reducing sugar and sucrose

| 温度/℃ | 葡萄糖含量/(g/L) | 果糖含量/(g/L) | 蔗糖含量/(g/L) |
|----------|-------------|------------|--------------|
| 未饱和的回溶糖浆 | 2.90±0.12 | 1.23±0.05 | 391.43±15.27 |
| 60 | 2.79±0.11 | 1.04±0.04 | 401.25±13.78 |
| 70 | 2.02±0.09 | 0.84±0.03 | 405.16±11.36 |
| 80 | 1.28±0.06 | 0.50±0.02 | 393.11±14.65 |
| 90 | 0.81±0.04 | 0.09±0.01 | 401.64±13.15 |

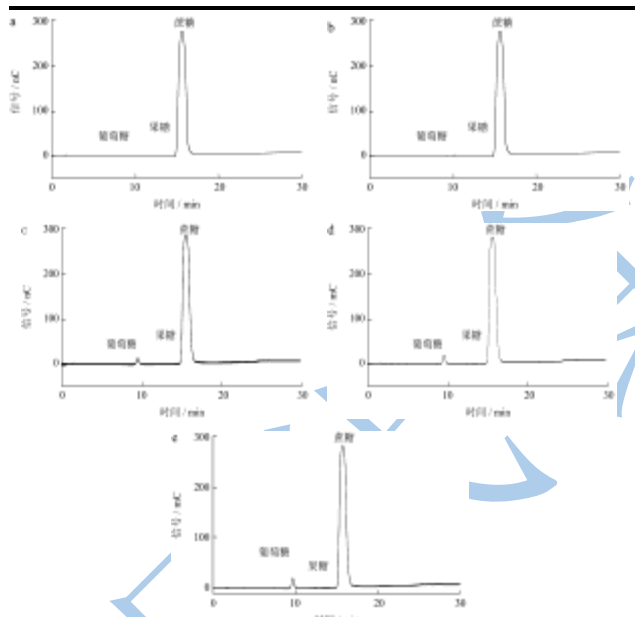


图4 样品溶液中还原糖与蔗糖的离子色谱分离图

Fig.4 Separation chromatograms of reducing sugar and sucrose in the sample solution

注：a：90℃，b：80℃，c：70℃，d：60℃，e：回溶糖浆。

2.4 清净汁色值变化

原糖中及澄清过程中除去的有色物质的数量和性质对精炼糖厂来说是至关重要的。从图5可以看出，当温度从60℃增加到70和80℃时，清净汁色值从281 IU略微增加至289和303 IU。而当温度增加到90℃时，清净汁色值为385 IU，色值呈现明显的增加。

一方面由2.1可知，较低温度下形成的碳酸钙颗粒更为细小，比表面积更大，且其为具网状结构的絮状物，吸附性能更好，能更好地吸附色素物质及其他非糖物质；另一方面由2.3可知，较低温度可以减少体系中还原糖的破坏，因而生成更少的色素物质。这两方面均导致较低温度下色素更少，色值更低。

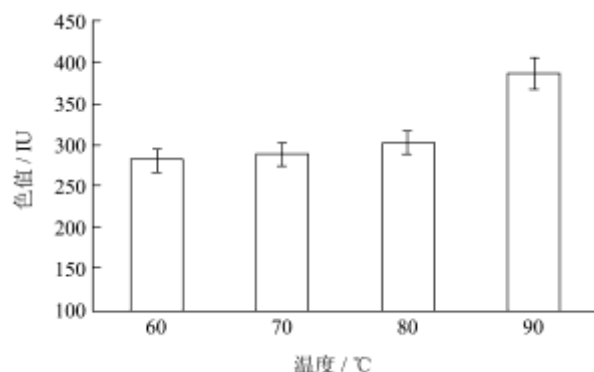


图5 温度对清净汁色值的影响

Fig.5 Influence of temperature on color of purified juice

2.5 清净汁纯度变化

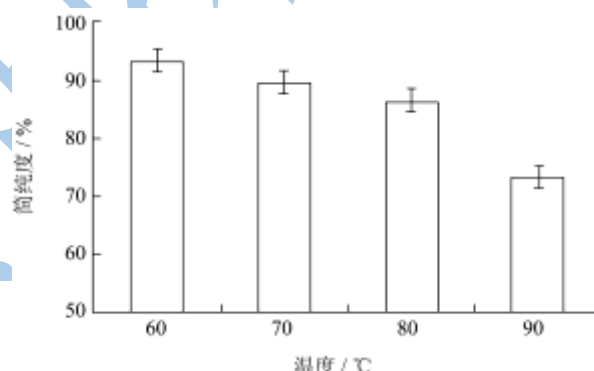


图6 温度对清净汁纯度的影响

Fig.6 Influence of temperature on purity of purified juice

由图6可知，温度在60、70、80和90℃时，简纯度分别为93%、90%、87%和73%，清净汁简纯度是随温度升高而降低的。简纯度是指物料的干固物(蔗糖和非糖物之和)中蔗糖所占的百分率。结合表1可知，各温度下清净汁中蔗糖含量变化不显著，然而随温度升高，清净汁简纯度降低是因为较高温度下碳酸钙颗粒粒径较大，比表面积更大，且结合较为紧密，吸附性能更差，除去非糖物更少，从而降低了清净汁的简纯度。

2.6 过滤速度变化

由图7可知，随温度升高，过滤速度减慢。虽然温度升高，分子热运动加快，但由2.1章节可知，较低温度下生成的碳酸钙为具有许多空腔的网状物，而较高温度下形成的碳酸钙颗粒更为紧密结实，对沉降

过滤不利。

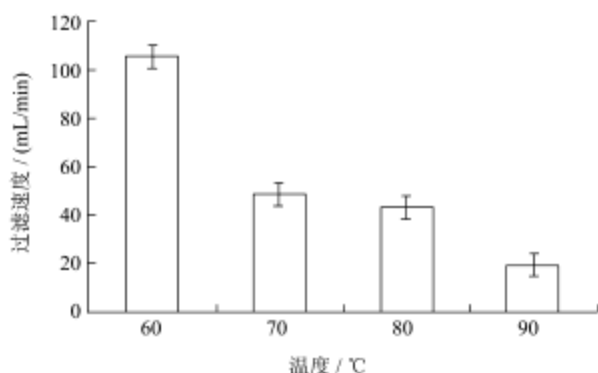


图7 温度对过滤速度的影响

Fig.7 Influence of temperature on filtration rate

3 结论

饱充温度是烟道气饱充过程中影响清净效率的一个重要因素。饱充温度的改变会影响烟道气饱充过程生成的碳酸钙颗粒粒径、形貌以及还原糖含量的变化,从而进一步影响烟道气饱充过程的清净效率。在较高温度下的饱充体系中,生成的碳酸钙颗粒呈球状,结合较紧密,粒径较大,不利于吸附,同时饱充汁过滤速度慢,清汁色值高,简纯度低,还原糖破坏大,清净效果不好,不利于保持糖浆品质。因此,在适宜的温度范围内,糖厂生产实践中降低烟道气饱充温度将是提高烟道气饱充效率的可选手段。

参考文献

- [1] 霍汉镇.蔗糖的各种高档产品(一)[J].甘蔗糖业,2002,1:14
Huo Han-zhen. A variety of high-end products of cane sugar [J]. Sugarcane and Cane sugar, 2002, 1: 14
- [2] 郑晓云.精炼糖最佳清净工艺研究[D].中国农业大学,2005
- [3] 毛礼铺.日本现代精糖生产技术[J].中国甜菜糖业,1981, 6: 11
Mao Li-pu. Modern refined processing technology in Japan [J]. China Beet & Sugar, 1981, 6: 11
- [4] Saska M, Zossi B S, Liu H. Removal of colour in sugar cane juice clarification by defecation, sulfitation and carbonation [J]. International Sugar Journal, 2010, 112(1337): 258
- [5] 沈参秋,李天义.甘蔗制糖原理与技术(第二分册)-蔗汁清净[M].北京:中国轻工业出版社,2001
- [6] Saleemi A N, Rielly C D, Nagy Z K. Comparative investigation of supersaturation and automated direct nucleation control of crystal size distributions using ATR-UV/Vis spectroscopy and FBRM [J]. Crystal Growth & Design. 2012, 12(4): 1792-1807
- [7] Hermanto M W, Chow P S, Tan R B. Implementation of focused beam reflectance measurement (FBRM) in antisolvent crystallization to achieve consistent product quality [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(8): 3668-3674
- [8] Arellano M, Gonzalez J E, Alvarez G, et al. Online ice crystal size measurements by the focused beam reflectance method (FBRM) during sorbet freezing [J]. Procedia Food Science, 2011, 1: 1256-1264
- [9] Negro C, Sánchez L M, Fuente E, et al. Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspension [J]. Chemical Engineering Science. 2006, 61(8): 2522-2532
- [10] 张本山,陈福泉,赵永青,等.聚焦光束反射分析仪测定淀粉颗粒粒径分布水[J].华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(4):55-60
Zhang Ben-shan, Chen Fu-quan, Zhao Yong-qing, et al. Determination of diameter distribution of starch granules by FBRM [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2010, 38(4): 55-60
- [11] Doki N, Seki H, Takano K, et al. Process control of seeded batch cooling crystallization of the metastable α -form glycine using an in-situ ATR-FTIR spectrometer and an in-situ FBRM particle counter [J]. Crystal Growth & Design, 2004, 4(5): 949-953
- [12] 王律匀.糖品分析[M].北京:轻工业出版社,1997
- [13] Chen J, Xiang L. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures [J]. Powder Technology. 2009, 189(1): 64-69