

# 二氧化硫在蔗汁中的反应吸收

张思原, 郭海蓉, 陈赶林, 李 红, 武晓云  
(广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

**摘 要:**从化学吸收角度,应用传质双膜理论和费克扩散定律推导出蔗汁吸收  $\text{SO}_2$  的速率方程。通过吸收实验,应用化学吸收理论,讨论蔗汁温度和硫气浓度对蔗汁吸收硫气的影响。

**关键词:**蔗汁, 二氧化硫, 化学吸收

**Abstract:**Applying two-film theory of mass transfer and Fick's law about diffuse, this paper concludes the rate equation that sugarcane juice absorbs sulfur dioxide in chemical absorption terms. Through absorption experiment, basing on chemical absorption theory, this paper discusses the influence of sugarcane juice's temperature and the concentration of sulfur dioxide gas to that sugarcane juice absorbs sulfur dioxide.

**Key words:**sugarcane juice; sulfur dioxide; chemical absorption

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2005)11-0085-03

在亚硫酸法糖厂的硫熏中和过程加入  $\text{SO}_2$  和石灰乳,生成沉淀物吸附除去胶体和色素。这一过程的  $\text{SO}_2$  吸收,目前制糖工艺讨论多从物理吸收的角度,引用的依据为常压下不同温度时  $\text{SO}_2$  在纯水中的溶解度<sup>[1]</sup>,如表 1。

表 1 常压下不同温度时 $\text{SO}_2$ 在纯水中的溶解度					
温度(℃)	40	50	70	90	100
$\text{SO}_2$ 含量(g/100g 水)	6.1	4.9	2.6	0.9	0.1

实际上,硫熏中和过程为化学反应过程,对  $\text{SO}_2$  的吸收工艺讨论也应从化学吸收角度入手。

化学吸收与物理吸收相比,提高了吸收的选择性,加快了吸收速率,增加了溶质在液相中的溶解度,降低了溶质在气相中的平衡分压,如只从物理吸收角度讨论不够全面。

$\text{SO}_2$  在蔗汁硫熏中和过程的反应吸收机理比较

收稿日期: 2005-05-25

作者简介: 张思原(1967-),男,讲师,研究方向:制糖过程强化。

基金项目: 广西青年科学基金项目资助。

复杂,主要由以下过程组成:硫气中的  $\text{SO}_2$  气体通过气膜扩散,  $\text{SO}_2$  气体在气液界面溶解,  $\text{SO}_2$  与水结合并离解为  $\text{H}^+$  和  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$  离解为  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  通过液膜扩散进入液相主体,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  部分溶解并离解为  $\text{CaOH}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  化合形成  $\text{CaSO}_3(\text{s})$  沉淀。其中第七步是酸碱中和反应,瞬间完成,  $\text{SO}_2$  气体为易溶气体,因此吸收过程主要为气相阻力控制。

本文意从化学吸收角度,探讨蔗汁对  $\text{SO}_2$  吸收的动力学问题。

## 1 中和蔗汁吸收 $\text{SO}_2$ 的动力学特征

中和过程的主要化学反应:



这是中等强度酸碱的中和反应,属于瞬间反应,由于生成难溶沉淀物,可认为是不可逆反应。

引用双膜论传质模型。当液相中反应为不可逆瞬间反应时,因反应极快,反应仅在液膜内某一平面上完成,称为反应面(见图 1)<sup>[2]</sup>。反应面上被吸收组分二氧化硫自界面扩散来,其速率为<sup>[3]</sup>:

$$N_A = (D_{AL}/\delta_1) \times C_{Ai} = (\delta_L/\delta_1) \times k_1 C_{Ai} \quad (1)$$

同样,由液流主体向反应面扩散过来的 B 的速率为

$$N_B = (D_{BL}/\delta_L) \times C_{BL} = (\delta_L/\delta_2) \times (D_{BL}/\delta_L) \times C_{BL} \quad (2)$$

式中 A 为被吸收组分  $\text{SO}_2$ , B 为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

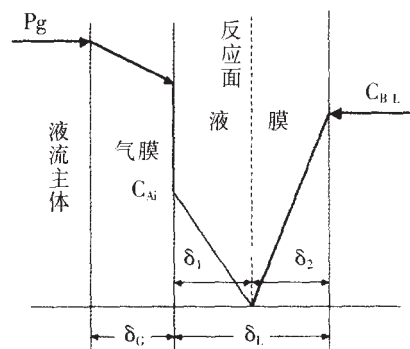


图 1 不可逆瞬间反应浓度分布

对  $A+B \rightarrow Q$  的反应而言,在反应面上满足  $N_A = N_B$  把  $N_A$  写成  $N_B$  的形式并消去  $\delta_1$  和  $\delta_2$  可得:

$$N_A = [1 + D_{BL}C_{BL}/(D_{AL}C_{Ai})]k_L C_{Ai} \quad (3)$$

$$\text{令 } \beta = [1 + D_{BL}C_{BL}/(D_{AL}C_{Ai})]$$

$\beta$  称为增强因子。即:

$$N_A = \beta k_L C_{Ai} \quad (4)$$

由于蔗汁中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的浓度有限,不会出现  $C_{Ai} = 0$  的极限情况。利用气膜传递速率式  $N_A = k_G(P_G - P_i)$ , 结合界面平衡条件  $C_{Ai} = H P_i$  与(3)式联解,消去界面条件  $C_{Ai}$  和  $P_i$  得:

$$N_A = \frac{P_G + \frac{D_{BL}}{HD_{AL}} C_{BL}}{\frac{1}{Hk_L} + \frac{1}{k_G}} \quad (5)$$

可见反应吸收速率与气相分压、液相 B 组分浓度、亨利系数、扩散系数和传质分系数有关。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

液化  $\text{SO}_2$  含量 99.99%, 广东佛山市科的气体化工有限公司;  $\text{CaO}$  含量(灼烧后)  $\geq 98.0\%$  广东汕头市西陇化工厂; T 型糖用消泡剂 热水稀释 1:20, 广西南宁隆潮科工贸有限公司; 蔗汁 南宁糖纸厂 2004~2005 年榨季初压汁稀释至  $15^\circ\text{Bx}$ 。

### 2.2 实验流程

见图 2。

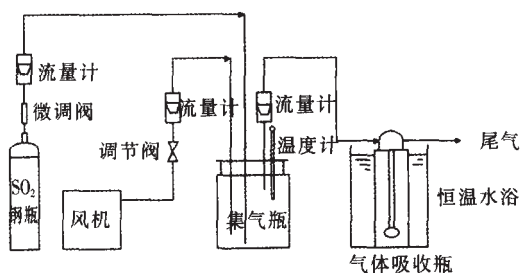


图2 蔗汁吸收  $\text{SO}_2$  实验装置简图

### 2.3 实验步骤

调节二氧化硫气体浓度达到 10%。取 300mL 经粗滤的蔗汁,加热至指定温度,滴入几滴消泡剂,加入 29mL  $2^\circ\text{Be}$  石灰乳,马上通硫气反应并保持水浴温度。相隔一定时间测取尾气浓度和液相硫熏强度,至尾气浓度不变为止。在一定温度下,改变不同硫气浓度,测定二氧化硫吸收率。尾气浓度用碘量法测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 蔗汁温度对蔗汁吸收硫气的影响

见表 2。

从表 2 中知道,在蔗汁与硫气接触的最初 1.5min 内(在生产实践中,蔗汁在管道硫熏中和器中停留的时间也是这一阶段),对硫气吸收有利的是

表 2 蔗汁温度对蔗汁吸收硫气的影响  
(尾气  $\text{SO}_2$  浓度, % 体积)

时间( min )	蔗汁温度( $^\circ\text{C}$ )			
	30	50	70	90
0.5	1.19	1.5	1.47	0.83
1.0	1.43	2.25	2.5	1.92
1.5	1.56	2.18	2.8	2.27
2.0	1.79	3	2.78	2.78
2.5	2	4	4.2	3.13
3.0	2.5	4.3	4.9	3.23
3.5	3.57	5	5.56	4
4.0	4.54	6	7.14	5.56
4.5	5	8.18	7.33	5.56
5.0	5	8.57	7.46	5.95
5.5	5	8.57	7.41	6.33
6.0	5.17	8.57	7.41	7.69
7.0	6.25	9.57	8.7	8.33
7.5	6.67	9.47	9.69	10
8.5	8	10	10	10
9.5	8.53	10	10	10
10.5	8.91	10	10	10
11.5	9.81	10	10	10
12.0	10	10	10	10
12.5	10	10	10	10
饱和硫熏强度( mL )				
97.4	96.0	73.3	60.4	

90 $^\circ\text{C}$  和 30 $^\circ\text{C}$ ,并不是一般工艺要求的 50 $^\circ\text{C}$  和 70 $^\circ\text{C}$ 。由(5)式,瞬间可逆反应吸收速率与 B 组分的液相浓度成正比,表中也反映,在 0.5min 内,90 $^\circ\text{C}$  蔗汁吸收效能最好。这时蔗汁中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的浓度较高,中和反应对吸收的促进作用占主要方面。随着蔗汁中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度的降低,转为物理吸收的作用占主要方面。达到饱和所需的时间,温度越高,时间越短,物理作用所吸收的硫气也越多。在本实验中,最终达到饱和硫熏强度时,蔗汁吸收  $\text{SO}_2$  的量随温度的升高而降低,与表 1 的规律相符。

### 3.2 硫气浓度对 $\text{SO}_2$ 吸收率的影响

见图 3。

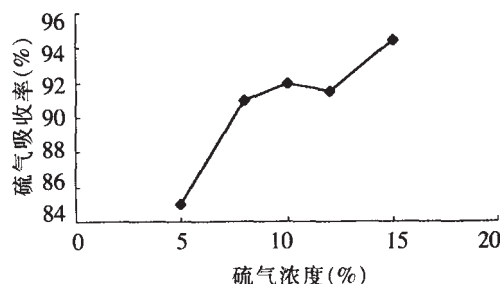


图3 不同硫气浓度对  $\text{SO}_2$  吸收率的影响

在温度为 90 $^\circ\text{C}$ ,控制不同的硫气浓度,气液接触为 0.5min,得吸收率变化曲线如图 3。流气浓度与吸收率的关系基本成正比关系,与(5)式反映一致。

## 4 结论

蔗汁在管道硫熏中和器停留的时间段内,温度

(下转第 96 页)

表 6 橡子米酒中发酵液单宁含量

实验组	单宁(%)
T <sub>1</sub>	1.354
T <sub>2</sub>	1.234
T <sub>3</sub>	0.980

3.4.2 橡子米酒中氨基酸的含量 采用日立 835-50 型氨基酸自动分析仪分别测定三种米酒中氨基酸的含量,其结果如表 7 所示。

从表 7 可以看出,橡粉与糯米配比为 5:5 时,氨基酸的含量略高于其他两个实验组,但结合其它实验结果发现,它的酒度和感官评价结果略差,而糯米和橡粉配比为 7:3 的实验组酒度和感官评价较好。因此,在制备橡子米酒时,还是采用橡粉与糯米配比为 7:3。

表 7 橡子米酒中氨基酸含量(mg/100mL)

名称	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
天门冬氨酸	1.923	1.120	0.214
苏氨酸	0.300	0.650	0.257
谷氨酸	0.842	1.340	1.689
甘氨酸	0.346	0.342	0.764
丙氨酸	0.304	0.567	0.692
胱氨酸	0.242	0.489	0.526
缬氨酸	0.515	0.456	0.428
异亮氨酸	0.430	0.348	0.458
亮氨酸	0.386	0.488	1.457
酪氨酸	0.449	0.189	0.489
苯丙氨酸	0.265	0.256	0.407
赖氨酸	0.461	0.467	0.256
组氨酸	0.208	0.652	0.348
精氨酸	0.208	0.458	0.204
色氨酸	0.275	0.879	0.374
脯氨酸	1.953	1.245	0.938
总量	9.006	11.12	8.998
必需氨基酸	5.667	6.342	4.956

3.4.3 橡子米酒中维生素及矿物质的含量 用常规分析法分别测定三个实验组发酵液中维生素和矿物质的含量,结果如表 8 所示。由表 8 可以看出,不同

表 8 橡子米酒中维生素及矿物质含量(mg/100mL)

实验组	V <sub>B1</sub>	V <sub>B2</sub>	V <sub>B6</sub>	V <sub>C</sub>	Ca	P	Fe
T <sub>1</sub>	0.13	0.43	0.49	0.03	17.0	18.8	0.21
T <sub>2</sub>	0.16	0.46	0.52	0.03	16.4	18.0	0.34
T <sub>3</sub>	0.11	0.54	0.56	0.02	18.5	20.2	0.23

(上接第 86 页)

高有利于 SO<sub>2</sub> 的吸收。这时吸收过程可认为是瞬间不可逆化学吸收过程,其吸收速率满足:

$$N_A = \frac{P_G + \frac{D_{BL}}{HD_{AL}} C_{BL}}{\frac{1}{Hk_L} + \frac{1}{k_G}}$$

由于缺乏两组分在蔗汁中扩散系数和传质分系数等基础数据,不能做进一步的分析。

配比橡子糯米酒中维生素和矿物质的含量都十分丰富,三种的含量基本差不多,但是 T<sub>3</sub> 组的维生素和矿物质含量略高于其他两组。

3.4.4 大肠菌数和致病菌的变化 由于以上实验结果表明,T<sub>3</sub> 实验组各指标优于其他两组,所以选择 T<sub>3</sub> 实验组,在 25℃条件下,发酵 8d 后,对发酵橡子米酒进行大肠杆菌和致病菌的测定,结果见表 9。

表 9 橡子米酒中大肠菌数和其他致病菌数

时间(d)	大肠菌数	致病菌
0	2±1	无
5	6±2	无
15	5±1	无
30	5±1	无
45	<1	无
60	<1	无

从表 9 可以看出,贮藏 45d 后,致病菌没有检出,大肠菌群数<1/100mL。结果表明,发酵过程中的酵母菌能够抑制腐败微生物的生长繁殖,达到了长期保藏的目的。因此,通过以上的实验研究,我们得到了符合食品卫生标准、安全可靠的优良产品。

## 4 结论

4.1 采用橡子米酒适宜的发酵工艺条件,糯米和橡粉按 7:3 的比例混合,在 25℃下发酵 8d 可使发酵醪产酒精量最高,同时色、香、味等感官指标较为理想。

4.2 采用橡粉和糯米进行混合发酵,制备橡子米酒,经过分析,成品酒除具有普通果酒、黄酒的糖分、有机酸外,还富含氨基酸、维生素和矿物元素。橡子米酒为橡子的深加工开辟了一个新途径。

4.3 经微生物检测,新产品橡子米酒完全符合中华人民共和国食品卫生标准的规定,具有可靠的食用安全性。

参考文献 略

参考文献:

- [1] 陈维钧,许斯欣,沈参秋,李天义.甘蔗制糖原理与技术(第二分册)[M].北京:中国轻工业出版社,2001.98.
- [2] 郭锴,唐小恒,周绪美.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2000.261.
- [3] R H Perry. Chemical Engineer's Handbook[M]. 6th ed McGraw-Hill Book Co,New York,1984.496.