

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.05.012

## 改性 $\beta$ -环糊精对酸化后桉木预水解液中木素的吸附

夏长刚, 黄日晋, 程小娟, 黄晓凤, 刘泽华

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)为原料、环氧氯丙烷为交联剂、碳酸钙为致孔剂合成 $\beta$ -环糊精-环氧氯丙烷交联物( $\beta$ -CDP)、碳酸钙致孔 $\beta$ -CDP(Ca- $\beta$ -CDP),并用红外光谱对其进行表征.以这两种交联产物作为吸附剂对酸化后的桉木预水解液(PHL<sub>1</sub>)进行木素吸附实验,采用单因素实验分别考察吸附剂用量、吸附时间、吸附温度和吸附pH对木素吸附的影响,确定最佳吸附条件为: $\beta$ -CDP用量12%(相对于PHL<sub>1</sub>质量)、吸附时间60min、吸附温度30℃、吸附pH为2.0,在此条件下木素最大去除率为57.9%;Ca- $\beta$ -CDP用量为14%、吸附时间60min、吸附温度30℃、吸附pH2.0,在此条件下木素最大去除率为55.4%.

**关键词:**  $\beta$ -CD;  $\beta$ -CDP; Ca- $\beta$ -CDP; 预水解液; 吸附; 木素去除率

中图分类号: TS79

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2014)05-0058-07

## Adsorption of Lignin in Acidified Pre-hydrolytic Liquid of Eucalyptus Wood with Modified $\beta$ -Cyclodextrin

XIA Changgang, HUANG Rijin, CHENG Xiaojuan, HUANG Xiaofeng, LIU Zehua

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:**  $\beta$ -cyclodextrin polymers( $\beta$ -CDP) were synthesized with epichlorohydrin(EPI) as cross-linking agent, and calcium carbonate as porogenic agent; the corresponding products are Ca- $\beta$ -CDP. The products were characterized with FTIR.  $\beta$ -CDP and Ca- $\beta$ -CDP were used as adsorbents of lignin in acidified pre-hydrolytic liquor(PHL<sub>1</sub>) of eucalyptus wood. The dosage of the adsorbents, adsorption time, adsorption temperature and pH were investigated in detail. The results show that the optimum conditions are as followed: the dosage is 12%, adsorption time 60 min, adsorption temperature 30 °C and pH 2.0 with  $\beta$ -CDP as the adsorbent; the dosage is 14%, adsorption time 60 min, adsorption temperature 30 °C and pH 2.0 with Ca- $\beta$ -CDP as the adsorbent. The maximum removal rates of lignin are 57.9% and 55.4% respectively.

**Key words:**  $\beta$ -CD;  $\beta$ -CDP; Ca- $\beta$ -CDP; pre-hydrolytic liquor; adsorption; removal rates of lignin

随着化石能源的日渐枯竭,寻找新的可持续发展的能源已经成为全球关注的重点,包括物理、化工、生物、医药等行业均在探索和研发全新的能源方向.造纸行业作为轻工的重要行业也迎来了一个全新的时代.造纸所用的主要原料为纤维素,由造纸所用的木材经化学、机械等作用而得到.在获得纤维素的同时,还产生大量的木素和半纤维素,在传统的造纸行业中,无论是蒸煮前预水解液中的木素还是蒸煮后黑液中的木素,均通过浓缩后燃烧.然而预水解液中半纤维素的燃烧值较低<sup>[1]</sup>,而且预水解液的固含量很

低,所以燃烧并不是经济合理的方法.

将造纸原料中的纤维素、木素和半纤维素高值化利用,即“生物质精炼”已经成为现在造纸行业的一个重要发展方向.到目前为止,生物质精炼已被广泛研究,其主要研究内容是:如何将可再生资源作为原料来生产高附加值的产品、如何转换为其他产品的原料以及如何将其转化成可持续发展的可再生生物基能源,从而缓解化石能源日益减少带来的危机,同时研发更加环境友好的生物基产品<sup>[2-7]</sup>.

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD),分子呈中空的截锥形圆筒形

收稿日期: 2013-11-20; 修回日期: 2014-03-13

作者简介: 夏长刚(1986—),男,四川人,硕士研究生;通信作者: 刘泽华,副教授, zehual@tust.edu.cn.

状,具有“内疏水,外亲水”的结构,使得 $\beta$ -CD能够与多种有机小分子自发形成包结配合物<sup>[8-10]</sup>.虽然 $\beta$ -CD有这样的特殊结构,但是纯 $\beta$ -CD具有水溶性,容易流失,使其难以直接利用,往往需要对其进行改性.

本实验以木材预水解液(简称 PHL)为研究对象,即先将桉木木片进行预水解,得到 PHL<sub>0</sub>,测定其 pH、固含量等参数,并对其初始木素含量进行测定.由于 PHL<sub>0</sub>中含有酸溶木素和酸不溶木素,因此先对 PHL<sub>0</sub>进行酸化处理,沉淀出酸不溶木素,经过滤后得到滤液 PHL<sub>1</sub>.以 $\beta$ -环糊精-环氧氯丙烷交联物( $\beta$ -CDP)、碳酸钙致孔 $\beta$ -CDP(Ca- $\beta$ -CDP)为吸附剂,考察其对 PHL<sub>1</sub>中难以分离的水溶性低分子质量木素的吸附性能.本研究作为生物质精炼的一个环节,可为实际生产过程的预水解液中有有机物的分离、利用和后续深度处理(如膜分离)奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料及仪器

桉木木片,取自天津市制浆造纸重点实验室; $\beta$ -环糊精,分析纯,天津市光复精细化工研究所;环氧氯丙烷(EPI)、氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氧化钙、碳酸钙,化学纯,天津市化学试剂一厂.

ZQS<sub>1</sub>-15型电热蒸煮锅,咸阳通达轻工设备有限

公司;FT-IR-650型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司;UV-2550型紫外-可见分光光度计,SHIMADZU公司;电脑摄影生物显微镜,中国重庆光电有限公司.

### 1.2 预水解液的制备

根据 GB/T 2667.2—1993《造纸原料水分的测定》对木片进行水分平衡并测定其水分含量.然后在不添加任何化学药品情况下直接进行预水解,得到 PHL<sub>0</sub>.预水解条件为:液比(水与绝干木片的质量比)5,升温时间 60 min,保温时间 90 min,保温温度 170 °C.

### 1.3 酸化处理

用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>于室温下调节 PHL<sub>0</sub>的 pH 至 2.0,静置 30 min 后过滤,收集滤液得到 PHL<sub>1</sub>,用紫外分光光度计测定酸化前后木素含量.

### 1.4 吸附剂的制备

#### 1.4.1 $\beta$ -CDP 的制备<sup>[11-12]</sup>

称取 11.35 g  $\beta$ -CD 于装有冷凝水和搅拌器的 500 mL 三口烧瓶中,置于恒温水浴锅内,加入一定量质量分数 25%的 NaOH 溶液,打开冷凝水并开动搅拌器.将水浴锅升温至 70 °C,持续搅拌,待 $\beta$ -CD 完全溶解后,降温至 60 °C.量取 11 mL EPI 于 25 mL 分液漏斗并滴加至烧瓶中,30 min 内滴加完全.当反应至凝胶状块状物质产生时,停止搅拌,取出生成物,用 0.1 mol/L 的 HCl 中和以终止反应,洗涤至中性,60 °C 真空干燥、粉碎,用红外光谱仪、生物显微镜进行表征.反应式如图 1 所示.

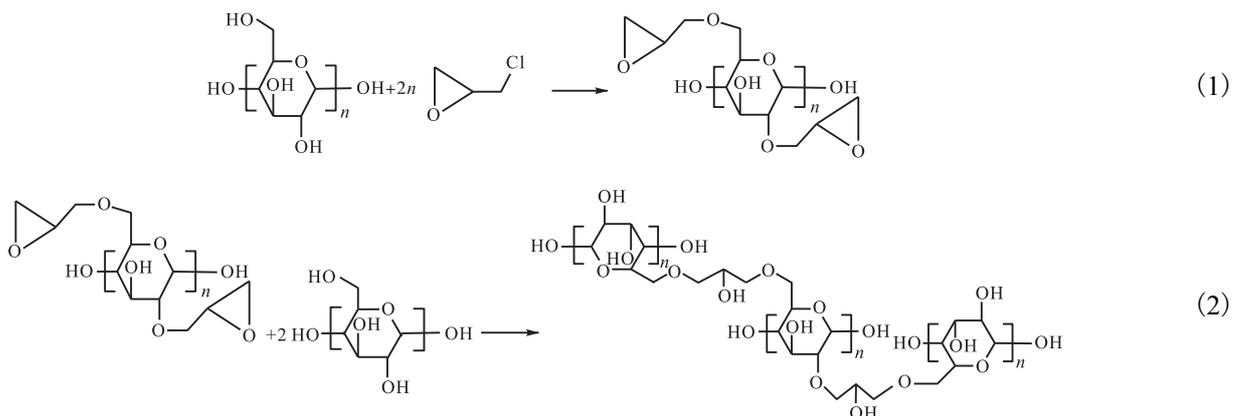


图 1  $\beta$ -CD 和 EPI 反应示意图

Fig. 1 Reaction diagram of  $\beta$ -CD with EPI

#### 1.4.2 Ca- $\beta$ -CDP 的合成<sup>[13]</sup>

称取 11.35 g  $\beta$ -CD 于装有搅拌器和冷凝管的 500 mL 三口烧瓶中,量取一定量质量分数 25%的

NaOH 溶液倒入烧瓶中,置于恒温水浴锅内升温并开动搅拌器,待 $\beta$ -CD 完全溶解时量取 5 mL EPI 于 25 mL 分液漏斗中,滴加至反应系统中,30 min 内滴

加完全,之后搅拌 1 h,形成 $\beta$ -CDP 寡聚物.恒温至 60 °C,加入一定量的  $\text{CaCO}_3$  混合均匀,加入 85 g 真空泵油、60 g 液体石蜡、1.5 g Tween-80,搅拌 15 min,然后迅速加入 5 mL EPI,于 60 °C 下搅拌 2 h.反应结束后冷却至室温,用石油醚洗涤除油,再用 1 mol/L 的盐酸除去碳酸钙,洗涤,最后于 60 °C 真空干燥.固定 $\beta$ -CD 的用量,通过改变  $\text{CaCO}_3$  的添加量,合成不同结构的交联物.产物用红外光谱仪、生物显微镜进行表征.

### 1.5 木素吸附实验

分别考察上述合成的两种吸附剂用量、吸附时间、吸附温度以及 pH 对 PHL<sub>1</sub> 中木素吸附的影响.由于无法配制木素标准溶液,因此用相对吸附去除率来表示吸附剂对预水解液中木素的吸附效果,根据式(1)进行计算.

$$X = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $X$  为去除率; $A_0$  为吸附前木素紫外吸光度值; $A_1$  为吸附后木素紫外吸光度值.

预水解液中木素的含量采用紫外-可见分光光度计法,于 205 nm 检测吸光度的变化.同时,采用同样的方法,以间苯三酚作显色剂,测定 553 nm 下吸附前后的紫外吸光度<sup>[14]</sup>,以检测吸附剂对半纤维素的吸附.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

#### 2.1.1 FTIR

不同样品的红外谱图如图 2 所示.

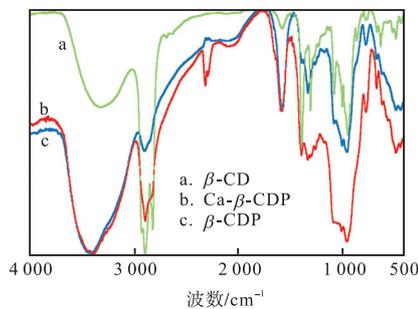


图 2 不同样品的 FTIR 谱图

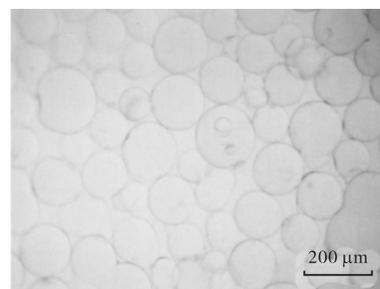
Fig. 2 FTIR spectra of different samples

由图 2 可知, $\beta$ -CD、 $\beta$ -CDP 和  $\text{Ca-}\beta$ -CDP 在 3 440  $\text{cm}^{-1}$  (O—H 伸缩振动)、2 930  $\text{cm}^{-1}$  (C—H 伸缩振动)、1 640  $\text{cm}^{-1}$  (O—H 弯曲振动)、1 156  $\text{cm}^{-1}$  (C—

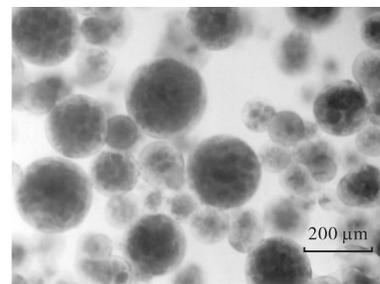
O 振动)处均有吸收,这些都是糖类的特征吸收峰. $\beta$ -CD、 $\beta$ -CDP 和  $\text{Ca-}\beta$ -CDP 在 855  $\text{cm}^{-1}$  均有吸收峰,这是糖苷键的特征吸收峰,说明三者中的 $\beta$ -CD 主体是以 $\alpha$ -糖苷键连接的.3 400  $\text{cm}^{-1}$  左右的强吸收峰是—OH 的吸收峰,当分子间形成氢键后,会产生宽而强的吸收峰, $\beta$ -CDP 和  $\text{Ca-}\beta$ -CDP 在此的吸收峰要比 $\beta$ -CD 的尖而窄,说明交联反应破坏了 $\beta$ -CD 的 C2 与 C3 之间的氢键,这也说明 C2—OH 参与了反应. $\beta$ -CDP 和  $\text{Ca-}\beta$ -CDP 的结构是相同的,说明在油相条件下加入  $\text{CaCO}_3$  以获得物理孔道这一过程没有破坏 $\beta$ -CDP 本身的结构.由此可见,反应是按预期设计进行的.

#### 2.1.2 生物显微镜观察

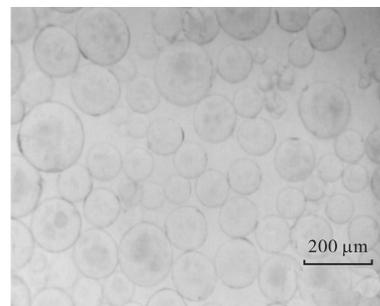
不同样品的显微图片如图 3 所示.



(a) 未加碳酸钙



(b) 加入碳酸钙后



(c) 去除碳酸钙后

图 3 碳酸钙的加入与去除对 $\beta$ -CDP 的影响

Fig. 3 Effects of adding and removing of  $\text{CaCO}_3$  on  $\beta$ -CDP

由图 3 可知:未加碳酸钙时, $\beta$ -CDP 寡聚物呈现较高的透明度;当加入碳酸钙后,由于碳酸钙被吸附

在 $\beta$ -CDP中,所以出现颜色变黑的现象;最后用盐酸将碳酸钙去除后,看到微球上形成一些黑点,这是由于碳酸钙的去除过程中产生的气泡使 $\beta$ -CDP形成多孔疏松的结构.由此可以确定,添加碳酸钙可以在 $\beta$ -CDP交联物的网状结构中产生一些物理性的孔道.研究表明 $\beta$ -CD的空腔直径在 $0.60 \sim 0.65 \text{ nm}$ <sup>[8]</sup>.通过测定得出, $\text{Ca-}\beta$ -CDP微粒尺寸主要集中在 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ ,微球上的孔径则在 $65 \sim 80 \text{ nm}$ .

## 2.2 酸化去除酸不溶木素

文献[15]报道酸化能去除50%左右的木素,本实验酸化去除了15%木素.

## 2.3 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP对PHL<sub>1</sub>中木素的吸附

### 2.3.1 不同 $\text{CaCO}_3$ 比例的Ca- $\beta$ -CDP对木素吸附的影响

$\text{CaCO}_3$ 添加量对木素去除率的影响如图4所示.由图4可知,当 $n(\text{CaCO}_3) : n(\beta\text{-CD}) = 1$ 时,吸附量(木素去除率)已经达到较大值,继续增加 $\text{CaCO}_3$ 用量,对木素的吸附呈先稍微下降后缓慢上升的趋势,整体增加的吸附量不大,因此后续实验中所用Ca- $\beta$ -CDP均为 $n(\text{CaCO}_3) : n(\beta\text{-CD}) = 1$ .

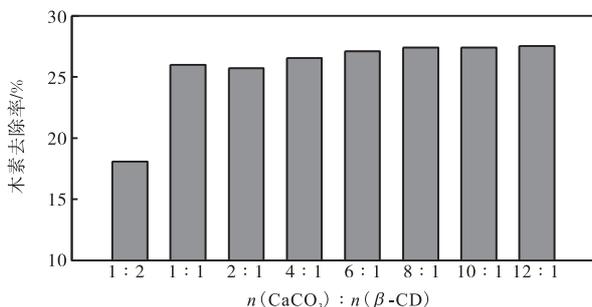


图4  $\text{CaCO}_3$ 添加量对木素去除率的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{CaCO}_3 : \beta\text{-CD}$  ratio on the removal of lignin

### 2.3.2 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP用量对木素吸附的影响

固定吸附时间为60 min,吸附温度为 $30^\circ\text{C}$ ,吸附pH为2.0,分别考察不同吸附剂用量(相对于PHL<sub>1</sub>质量)对木素吸附的影响,结果见图5.由图5可见: $\beta$ -CDP和Ca- $\beta$ -CDP对木素的吸附随着 $\beta$ -CDP及Ca- $\beta$ -CDP用量的增加而增加.当 $\beta$ -CDP用量达到12%时,对木素的吸附已经达到最大值,继续增加用量吸附趋于平稳,说明已达到吸附饱和的状态;当Ca- $\beta$ -CDP用量达到14%时,对木素吸附已接近最大,继续增加用量吸附量略有上升,但上升幅度不大.这两种吸附剂对木素的吸附总体趋势是相同的,即对木素的吸附量随着吸附剂用量的增加而增加,最后趋于平稳.这是由于 $\beta$ -CDP和Ca- $\beta$ -CDP的加入,

也相当于加入了更多的可吸附木素的 $\beta$ -CD主体空腔;而随着 $\beta$ -CDP和Ca- $\beta$ -CDP的继续增加,能被包裹的木素逐渐减少,剩下的木素分子可能比 $\beta$ -CD的主体空腔的体积要大很多或远远小于 $\beta$ -CD的空腔,从而导致无法吸附或者吸附后又解吸附的情况.所以此时即使增加用量,对木素的吸附量也不会增加.二者稍有不同的是:在用量为6%以前,相同用量的Ca- $\beta$ -CDP对木素的吸附量要比相同用量的 $\beta$ -CDP对木素的吸附量大0.5%~1%;而继续增加用量在6%~14%时,相同用量的Ca- $\beta$ -CD对木素的吸附量则要比相同用量的 $\beta$ -CDP对木素的吸附量小2%~7%.最后对木素的吸附量又逐渐接近.这可能是由于在制备Ca- $\beta$ -CDP过程中,用盐酸与 $\text{CaCO}_3$ 反应形成物理孔道时,形成的孔道相对于木素分子而言直径太大,这些孔道对木素具有一定的吸附作用,但是当吸附的木素较多时,孔道里原先已经吸附上的木素容易产生解吸附,吸附与解吸附同时存在.在用量6%以前可能是吸附速率大于解吸附速率,所以Ca- $\beta$ -CDP对木素的吸附量要大于 $\beta$ -CDP;而6%以后解吸附速率大于吸附速率,由于木素分子较大,物理孔道的木素分子的解吸附可能会牵引着 $\beta$ -CD空腔里木素分子的解吸附,导致其对木素的吸附量小于 $\beta$ -CDP.最后两种吸附剂对木素的吸附量基本相同是由于最终的吸附量由 $\beta$ -CD空腔决定,而且随着可被有效吸附的木素逐渐减少,整个过程逐渐趋于吸附和解吸附的动态平衡.综上所述认为:与 $\beta$ -CDP相比,Ca- $\beta$ -CDP吸附剂由碳酸钙所形成的孔道对于木素的吸附作用不大,木素的最终吸附量由 $\beta$ -CDP主体空腔决定.

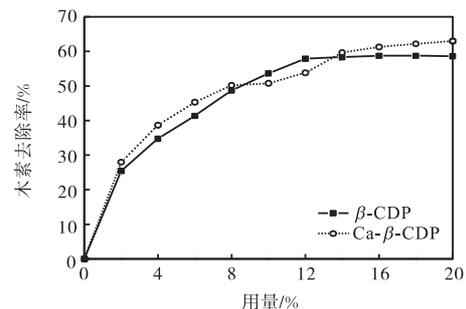


图5 吸附剂用量对木素去除率的影响

Fig. 5 Effect of adsorbents' dosage on the removal of lignin

### 2.3.3 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP吸附时间对木素吸附的影响

固定 $\beta$ -CDP用量为12%,Ca- $\beta$ -CDP用量为14%,吸附温度为 $30^\circ\text{C}$ ,吸附pH为2.0,考察不同吸

附时间对木素吸附的影响,结果如图 6 所示. 由图 6 可知: 时间对 $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 吸附木素的影响是一致的. 吸附时间由 10 min 增加到 40 min 时, 吸附量有 8% 的增加, 再延长吸附时间吸附量趋于平稳; 当时间超过 60 min, 吸附量趋于平稳. 这是由于 $\beta$ -CD 的空腔逐渐吸附木素, 在一定的时间内吸附量呈上升趋势; 当达到一定时间后,  $\beta$ -CD 空腔达到吸附饱和状态, 此时解吸附速率亦达到最大值, 吸附和解吸附处于动态平衡, 吸附量趋于稳定. 在时间的影响过程中, Ca- $\beta$ -CDP 中的物理空腔未能体现明显的吸附木素的作用.

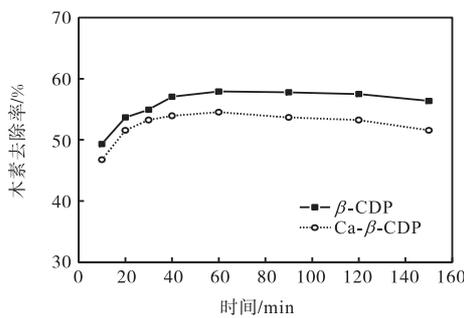


图 6 吸附作用时间对木素去除率的影响

Fig. 6 Effect of absorption time on the removal of lignin

### 2.3.4 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP 吸附温度对木素吸附的影响

固定 $\beta$ -CDP 用量为 12%, Ca- $\beta$ -CDP 用量为 14%, 吸附时间为 60 min, 吸附 pH 为 2.0. 考察不同温度对木素吸附的影响, 结果如图 7 所示.

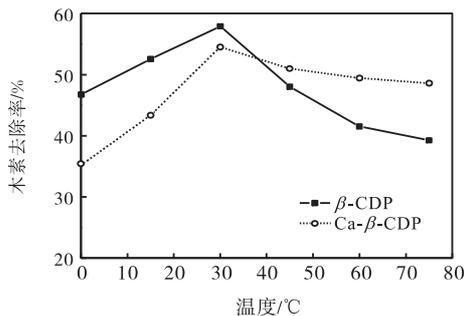


图 7 吸附作用温度对木素去除率的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the removal of lignin

由图 7 可知: 当温度小于 30 °C 时,  $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 对木素的吸附量随着温度的升高而增加; 当温度大于 30 °C 时,  $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 对木素的吸附量随着温度的升高而降低. 这可能是由于在 30 °C 以下时, 随着温度的升高, 木素分子的动能逐渐增大, 使得木素分子与 $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 碰撞的频率增大, 也就使得木素分子进入 $\beta$ -CD 空腔的几率增

大, 所以对木素的吸附量随着温度的升高而增大; 而当温度在 30 °C 以上时, 木素分子运动过于剧烈, 导致一些已经吸附的木素分子发生了解吸附行为, 并且随着温度的继续升高, 最终达到吸附和解吸附的动态平衡, 所以对木素的吸附呈现先下降后逐渐趋于平稳的趋势.

### 2.3.5 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP 吸附 pH 对木素吸附的影响

固定 $\beta$ -CDP 用量为 12%, Ca- $\beta$ -CDP 用量为 14%, 吸附时间均为 60 min, 吸附温度均为 30 °C. 考察不同 pH 条件下,  $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 对木素吸附的影响, 结果如图 8 所示.

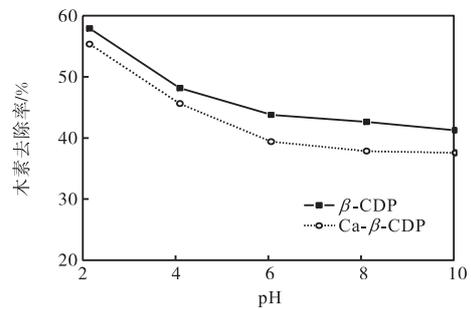


图 8 pH 对木素去除率的影响

Fig. 8 Effect of pH on the removal of lignin

由图 8 可知:  $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 对木素的吸附量均随着 pH 的增大而降低. 当 pH 小于 6 时, pH 每增大 2, 对木素吸附减少近 10%; 当 pH 大于 6 时, 逐渐趋于平稳. 这可能是由于在 pH 较低时,  $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 与 PHL<sub>1</sub> 中的木素均以分子形式存在, 使得木素容易被 $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 包合吸附. 当 pH 增大时, 溶液中的 OH<sup>-</sup> 逐渐增多, 导致 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP 以及木素表面的一OH 质子化, 使得 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP 与 PHL<sub>1</sub> 中的木素均带有部分负电荷, 这样即使 $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 上 $\beta$ -CD 的空腔对客体分子有包合作用, 但由于二者均呈电负性, 相互排斥, 所以去除率随着 pH 的增大而降低.

### 2.4 $\beta$ -CDP、Ca- $\beta$ -CDP 对半纤维的吸附

$\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 对 PHL<sub>1</sub> 中木素吸附的同时, 还对其中的半纤维素具有一定的吸附. 因为研究已经表明木素和碳水化合物之间可形成复合体 (LCC). 因此,  $\beta$ -CDP 和 Ca- $\beta$ -CDP 在吸附木素时与木素相连的半纤维素也会随之被吸附去除. 本实验没有就吸附剂对半纤维的吸附进行单独考察, 只对吸附剂吸附木素前 PHL<sub>1</sub> 和吸附木素后 PHL<sub>2</sub> 检测木素的同时对半纤维进行检测, 以此来判断吸附剂在吸附木素的同时对半纤维素的吸附情况, 结果如图 9 所示.

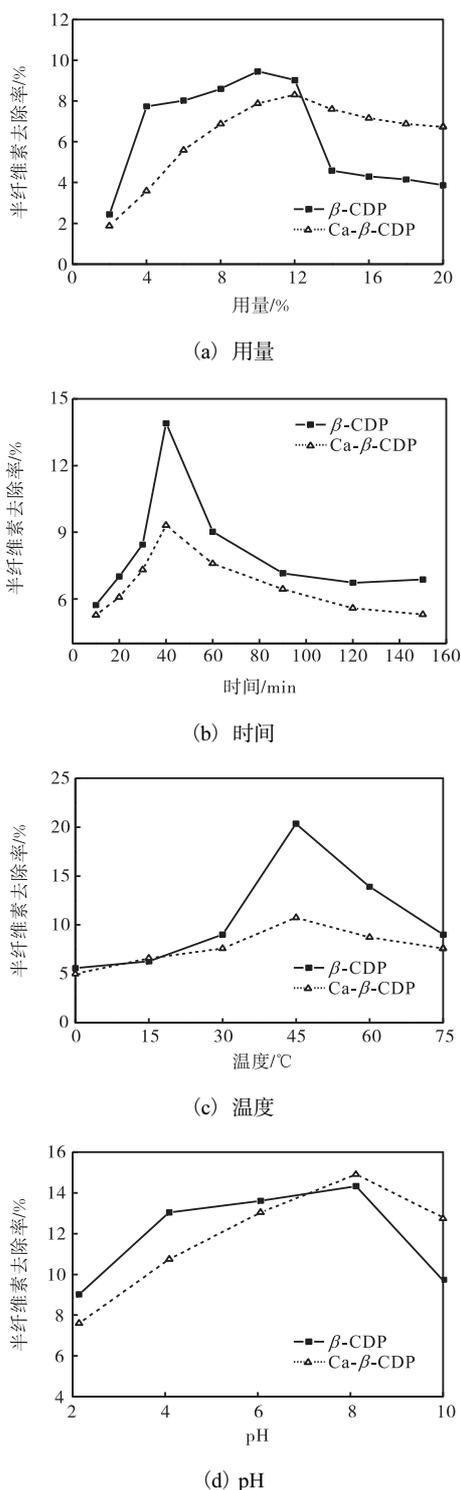


图9 吸附条件对半纤维素去除率的影响

Fig. 9 Effects of absorption parameters on the removal of hemicelluloses

由图9可知,  $\beta$ -CDP和Ca- $\beta$ -CDP对半纤维素的吸附整体趋势相同. 对半纤维素的吸附随着两种吸附剂用量的增加呈先增加后降低的趋势.  $\beta$ -CDP用量为10%时对半纤维素具有最大吸附, 而 $\beta$ -CDP用量为12%时对木素具有最大吸附; Ca- $\beta$ -CDP分别为12%

和14%. 而且, 无论是用量、时间、温度还是pH, 这些因素对半纤维素的吸附和解吸附过程的影响均非常明显. 这可能与半纤维素分子的大小有关. 半纤维素分子聚合度较低, 其分子可能比木素分子小, 所以其容易吸附也容易解吸附.

结合图9和之前的图5—图8可以确定吸附剂对木素和半纤维素吸附之间的关系. 如果木素和半纤维素的吸附是相互关联的过程, 则当吸附剂对其中一种物质的吸附量增大时, 那么其对另一种物质的吸附量就应该相应的减少. 然而, 两种吸附剂对木素和半纤维素的吸附却并非如此. 就 $\beta$ -CDP而言, 在用量、时间、温度达到一定值之前, 吸附剂对木素和半纤维素的吸附均呈增加趋势, 并未呈现一个增加一个降低的趋势. 并且图9(a)中用量由12%增加到14%, 对半纤维素的吸附量降低了约4.5%, 而图5中木素的吸附量却只增加了1.4%; 图9(b)中, 时间由40 min增加到90 min, 半纤维素的吸附量降低了6.8%, 而图6中木素吸附量只增加了0.7%; 图9(c)中温度由45 °C升高至75 °C, 半纤维素的吸附量降低了11%, 而图7中木素的吸附量也降低了9%; 图9(d)中半纤维素的吸附呈先增加后降低的趋势, pH由2增加到8, 半纤维素的吸附量最大增加量为5.3%, 而图8中pH由2增加到8, 木素的吸附量却降低了15.3%. 由此可以推测, 两种吸附剂对PHL<sub>2</sub>中木素和半纤维素的吸附是两个相对独立的过程, 在吸附木素的pH条件下, 吸附剂对半纤维素的吸附容量很低. 而前面已经提到, 木素和半纤维素存在复合体, 吸附木素就会吸附半纤维素. 可以推断, 在PHL中木素半纤维素复合体含量很少. 当吸附剂加入PHL<sub>1</sub>中时, 有一部分吸附剂参与对木素的吸附, 另一部分吸附剂则吸附半纤维素, 但总体来说, 吸附剂对木素的选择性吸附概率要比半纤维素大得多.

### 3 结论

(1)  $\beta$ -CDP对木素吸附的最佳参数为: 用量12%、吸附时间60 min、吸附温度30 °C、吸附pH 2.0, 对木素的最大去除率为57.9%, 加上酸化去除的15%, 共去除木素约73%; Ca- $\beta$ -CDP对木素吸附的最佳条件为: 用量14%、吸附时间60 min、吸附温度30 °C、吸附pH 2.0, 木素最大去除率为55.4%, 加上酸化去除15%, 共去除木素约70%.

(2) 两种吸附剂在吸附木素的同时还对半纤维素

有一定量的吸附,  $\beta$ -CDP 对半纤维素的吸附量要大于 Ca- $\beta$ -CDP, 但吸附剂对木素的吸附和对半纤维素的吸附是两个相对独立的过程。

#### 参考文献:

- [1] Van Heiningen A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest products biorefinery[C]//Proceedings of the 92nd PAFFAC Conference, Montreal QC, 2006.
- [2] FitzPatrick M, Champagne P, Cunningham M F, et al. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products[J]. *Bioresource Technology*, 101(23): 8915–8922.
- [3] Shabbir Z, Tay D H S, Ng D K S. A hybrid optimisation model for the synthesis of sustainable gasification-based integrated biorefinery[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(10): 1568–1581.
- [4] Liu S, Abrahamson L P, Scott G M. Biorefinery: Ensuring biomass as a sustainable renewable source of chemicals, materials, and energy[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 39: 1–4.
- [5] Uihlein A, Schebek L. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(5): 793–802.
- [6] Amidon T E, Liu S. Water-based woody biorefinery[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(5): 542–550.
- [7] Cherubini F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(7): 1412–1421.
- [8] 童林芸. 环糊精化学: 基础与应用[D]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [9] Shuang J, Liu Z, Huang J. Preparation of a new functional paper using CMC/ $\beta$ -CD self-assembly and its application in water-treatment[C] // Proceeding the Second International Papermaking & Environment Conference. Beijing: China Light Industry Press, 2008: 1059–1062.
- [10] Huang J, Liu Z, Yan A. Photocatalytic degradation of toluene by nano-TiO<sub>2</sub>/ $\beta$ -CD coated paper[C] // Proceeding the Second International Papermaking & Environment Conference. Beijing: China Light Industry Press, 2008: 969–972.
- [11] 李运涛, 何静, 王志超, 等. 羟丙基- $\beta$ -环糊精的制备与表征[J]. *中国酿造*, 2012, 31(1): 65–67.
- [12] 凡冬艳, 齐笑言, 李萌, 等.  $\beta$ -环糊精交联聚合物处理氯苯微污染水的实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12F): 258–260.
- [13] 马春艳, 林东强, 姚善泾. 碳酸钙致孔的  $\beta$ -环糊精复合介质的制备及其对芦丁的吸附性能[J]. *化工学报*, 2012, 63(1): 133–138.
- [14] 于建仁, 张曾, 迟聪聪. 桉木半纤维素预提取液中戊聚糖快速测定方法[J]. *中国造纸*, 2007, 26(11): 10–13.
- [15] Liu Z H, Fatehi P, Jahan M S. Separation of lignocellulosic materials by combined processes of pre-hydrolysis and ethanol extraction[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1264–1269.

责任编辑: 周建军

(上接第 52 页)

- [3] 朱勇平, 王炼石, 付锦锋. 弹性体增韧 POM 的研究进展[J]. *塑料*, 2008, 37(6): 73–76.
- [4] 丁军, 刘维民, 潘广勤, 等. 不同热塑性弹性体增韧聚甲醛[J]. *合成橡胶工业*, 2005, 28(3): 195–199.
- [5] Chiang W Y, Huang C Y. The effect of the soft segment of polyurethane on copolymer-type polyacetal/polyurethane blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38(5): 951–968.
- [6] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. *高分子学报*, 2008, 7(7): 656–660.
- [7] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d. s. c. [J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142–1144.
- [8] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] Li Y, Zhou T, Chen Z, et al. Non-isothermal crystallization process of polyoxymethylene studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy[J]. *Polymer*, 2011, 52(9): 2059–2069.
- [10] 杨万泰. 聚合物材料表征与测试[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.

责任编辑: 周建军