

# KOH 改性活性炭对木糖液脱色性能的研究\*

周建斌, 张合玲, 张齐生

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京, 210037)

**摘 要** 以 KOH 溶液为改性试剂对磷酸法活性炭(PAC)进行改性,并对木糖液进行脱色。研究表明:以质量分数 0.25% KOH 溶液对活性炭进行 4~6 h 的处理,可以提高活性炭对木糖液的脱色率,与未改性 PAC 试样相比,其透光率由 44% 提高到 50%。并且对木糖液中的酚类化合物、氮类物质、铁及糠醛的去除率由 46.37%、43.50%、6.40%、11.83% 提高到 56.87%、53.00%、16.31%、13.17%。活性炭经 KOH 溶液改性后(KOH-PAC),其表面化学发生了一定的变化,与未改性的 PAC 试样相比,试样 KOH-PAC 的碱性官能团数量增加,表面的吸附活性位增多。其吸附能力有一定程度的提高,是一种可行的改性方法。

**关键词** 活性炭,木糖液,脱色,改性

一般来说,表面所含氧官能团中酸性化合物越丰富的活性炭在吸附极性化合物时应具有较高的效率,而碱性化合物较多的活性炭易吸附极性较弱或非极性物质<sup>[1,2]</sup>。制糖工业属于应用活性炭最古老的行业,由于其优良的吸附性能,活性炭发挥着巨大的脱色能力<sup>[3]</sup>,而且在这种稀释的溶液中吸附平衡建立较快。

功能性糖醇近些年来备受关注,发展迅速,由于活性炭在糖液脱色领域发挥着无可替代的作用,是国内外木糖醇生产中首选的脱色剂<sup>[4]</sup>。研究表明采用活性炭对玉米芯水解液进行脱色处理,脱色后的水解液采用微生物发酵生产木糖醇的过程中,活性炭能够有效的消除水解液的抑制剂,使发酵过程顺利进行<sup>[5,6]</sup>。

活性炭表面化学改性主要通过一定的方法改善活性炭表面官能团的种类和含量及其周边氛围的构造,使其成为特定吸附过程中的活性点,从而可以控制其亲水/疏水性能以及与金属或金属氧化物的结合能力<sup>[7,8]</sup>。本研究采用 KOH 溶液对磷酸法活性炭进行改性并对木糖液进行脱色,通过考察改性前后活性炭对木糖液中色素去除率的变化,研究 KOH 改性活性炭对木糖液脱色性能的影响,实现活性炭表面化学改性提高其吸附选择性的目的。

## 1 原料与方法

### 1.1 原料

木糖液来源于山东福田糖醇有限公司,活性炭由江西怀玉山活性炭有限公司提供。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 KOH 溶液改性活性炭的制备及其对木糖液的脱色实验

将活性炭(PAC)加入到不同浓度的 KOH 溶液中,在 60℃ 振荡一定的时间,过滤后洗至中性,在 105℃ 下干燥至恒重,得到 KOH 改性活性炭(KOH-PAC)。

分别将活性炭及 KOH 改性活性炭加入到一定体积木糖液中,在 66℃ 的恒温水浴中振荡 30 min,冷却至室温、过滤,在 420 nm 处测其吸光度和透光率。

#### 1.2.2 总糖的测定

采用 3,5-二硝基水杨酸比色定糖法对脱色前后的木糖液进行总糖的测定<sup>[9]</sup>。

#### 1.2.3 木糖液色素的研究

按照 Folin 法进行酚类化合物含量的测定<sup>[10,11]</sup>。

对脱色前后的水解液进行纸层析实验,经茚三酮显色后呈蓝紫色,说明脱色前后的木糖液中有蛋白质类物质存在;蛋白质浓度的测定采用 Bradford 方法<sup>[12]</sup>。

活性炭脱色前后的木糖液分别加入黄血盐(亚铁氰化钾)后,有普鲁士蓝生成,说明脱色前后的木糖液中有铁的化合物存在。按照 HJ/T 345-2007《水质铁的测定邻菲罗啉分光光度法》进行铁含量的测定。

半纤维素在稀酸水解过程中,木糖降解产生糠

第一作者:博士,副教授(张齐生院士为通讯作者, E-mail: zhqsheng@njfu.com.cn)。

\* 国家林业局“984”项目(2005-4-67),国家林业局林业新技术新产品开发[2004]12)

收稿日期:2008-12-10,改回日期:2009-02-23

醛,是抑制酵母发酵木糖的副产物,如果发酵液中糠醛浓度超过1 g/L时,对细胞增殖、产物合成、底物消耗的抑止作用显著增强,按照方法进行脱色前后糠醛含量测定<sup>[13]</sup>。

1.2.4 活性炭表面官能团的测定

采用 Boehm 滴定法<sup>[14]</sup>对活性炭表面官能团进行分析。

2 结果与分析

2.1 KOH 改性活性炭及对木糖液的脱色实验

将1g 活性炭(PAC)加入到50 mL 一定浓度的KOH 溶液中,采用磁力搅拌器在60℃振荡4、6、8、10 h,过滤后洗至中性,在105℃下干燥至恒重,得到KOH 改性活性炭(KOH-PAC)。然后,分别将一定

量的活性炭及 KOH 改性活性炭加入到25 mL 木糖液中,在66℃的恒温水浴中振荡30 min,冷却至室温、过滤,在420 nm 处用1cm 的比色皿测其吸光度和透光率(见表1、表2)。

表1 活性炭对木糖液的脱色效果

KOH 质量分数/%	炭样质 量/g	改性处理 时间/h	吸光度	透光率 /%
0.25	0.075 5	4	0.294	50.8
	0.075 8	6	0.281	52.5
	0.075 6	8	0.289	51.4
	0.075 8	10	0.316	48.3
	0.075 3	4	0.292	51.1
0.5	0.075 5	6	0.313	48.6
	0.075 7	8	0.303	49.8
	0.075 5	10	0.323	47.5
未处理炭样	0.075 1		0.335	46.2

表2 经0.25% KOH 处理后活性炭对木糖液的脱色效果

处理方式	炭样质量/g	吸光度	透光率/%
未处理炭样	0.075 2	0.356	44.0
50 mL0.25%KOH 溶液对1g PAC 进行4 h 处理	0.075 3	0.314	48.5
50 mL0.25%KOH 溶液对1g PAC 进行6 h 处理	0.075 5	0.320	47.8
50 mL0.25%KOH 溶液对2.5g PAC 进行6 h 处理	0.075 4	0.302	49.8
50 mL0.5%KOH 溶液对1g PAC 进行4 h 处理	0.075 5	0.309	49.1

由表2 可以看出,采用0.25%KOH 溶液在一定范围内增加活性炭的用量对其进行4~6 h 的处理,能够达到提高活性炭对木糖液脱色率。

2.2 KOH 改性活性炭对木糖液脱色效果的影响

将木糖液分别经炭样1(未处理炭样)、炭样2(50 mL0.25%KOH 溶液对1g PAC 进行4 h 处理)、炭样3(50 mL0.25%KOH 溶液对1g PAC 进行6 h 处理)、炭样4(50 mL0.25%KOH 溶液对2.5g PAC 进行6 h 处理)、炭样5(50 mL0.5%KOH 溶液对1g PAC 进行4 h 处理)脱色,对脱色前后的木糖液进行总糖含量、酚类化合物含量、蛋白质含量、总铁含量、糠醛含量的测定。

2.2.1 总糖的测定

采用3,5-二硝基水杨酸比色定糖法对脱色前后的木糖液进行总糖的测定,将10 g/L 的标准木糖母液用去离子水按不同的比例稀释成含糖量为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L 的一组标准糖液。在25 mL 具塞试管中加入1 mL 的标准糖液,3 mL DNS 试剂,混合后沸水浴5 min,冷却,定容至25 mL,在540 nm 处测定吸光度,以吸光度为横坐标,木糖浓度为纵坐标,标准曲线回归方程为: $y=0.744x+0.0044$ 。

从表3 中可以看出,木糖液未经活性炭脱色前其

总糖浓度为53.99 g/L,活性炭对糖液中总糖浓度影响不大,经活性炭脱色后,木糖液的总糖浓度为53.31 g/L。木糖液经 KOH 改性活性炭脱色后,其脱色率有一定程度的提高,但影响了总糖浓度,木糖液经 KOH 改性活性炭脱色后,总糖浓度有一定程度的降低。

表3 活性炭对木糖液中总糖含量的影响

实验号	吸光度	总糖浓度/g·L <sup>-1</sup>
木糖液经炭样1 脱色	0.401	53.31
木糖液经炭样2 脱色	0.390	51.84
木糖液经炭样3 脱色	0.395	52.51
木糖液经炭样4 脱色	0.385	51.17
木糖液经炭样5 脱色	0.400	53.18
未脱色的木糖液	0.406	53.99

2.2.2 KOH 改性活性炭对木糖液中酚类化合物去除率的影响

玉米芯、甘蔗渣等原料自身含的天然色素一般以配糖体的形式存在,这种色素用稀酸处理时,能分解成一个糖和一个非糖体,是酚类化合物。按照1.2.2 对经活性炭处理前后的木糖液进行酚类化合物含量的测定,以香草醛为标准品,标准曲线回归方程  $y=0.0242x+0.1051$ ,取0.5 mL 木糖液稀释至100 mL,取50 mL 溶液进行酚类化合物含量的测定,结

果表 4 所示。

表 4 活性炭对木糖液中酚类化合物去除率的影响

实验号	吸光度	酚类化合物浓度/ g · L <sup>-1</sup>	去除率/%
木糖液经炭样 1 脱色	0.340	1.94	46.37
木糖液经炭样 2 脱色	0.318	1.76	51.37
木糖液经炭样 3 脱色	0.310	1.69	53.22
木糖液经炭样 4 脱色	0.294	1.56	56.87
木糖液经炭样 5 脱色	0.317	1.75	51.62
未脱色的木糖液	0.543	3.62	—

从表 4 中可以看出,活性炭对木糖液中酚类化合物有良好的去除能力,使木糖液中的酚类化合物由 3.619 g/L 减少到 1.941 g/L,与未改性的 PAC 试样相比,木糖液经炭样 4 脱色后,使木糖液中酚类化合物的去除率由 46.37% 提高到 56.87%。

2.2.3 KOH 改性活性炭对木糖液中蛋白质去除率的影响

木糖液中的氮类物质主要指植物中的蛋白质和氨基酸<sup>[15,16]</sup>,是木糖液中色泽的来源之一。根据试验,经离子交换以后的净化液,其含氮物如超过 0.2%(对糖),则对催化剂带来降低活性的影响,严重的甚至使催化剂失效<sup>[6]</sup>。采用 Bradford 方法对脱色前后的木糖液进行蛋白质浓度的测定,蛋白质溶液标准曲线方程: $y=0.0008x+0.3472$ 。0.2 mL 的木糖液加入 5 mL 的考马斯亮蓝 G-250 蛋白试剂,定容至 25 mL,进行蛋白质含量的测定,根据蛋白质溶液标准曲线,其结果如表 5 所示。

表 5 活性炭对木糖液中氮类物质去除率的影响

实验号	吸光度	蛋白质浓度 /g · L <sup>-1</sup>	去除率/%
木糖液经炭样 1 脱色	0.394	0.29	43.5
木糖液经炭样 2 脱色	0.384	0.23	55.5
木糖液经炭样 3 脱色	0.368	0.13	74.8
木糖液经炭样 4 脱色	0.386	0.24	53.0
木糖液经炭样 5 脱色	0.361	0.09	83.3
未脱色的木糖液	0.430	0.52	—

从表 5 中可以看出,木糖液经活性炭脱色后可以有效的除去木糖液中部分蛋白质,使木糖液中的蛋白质由 0.52 g/L 减少到 0.29 g/L。活性炭表面大部分是与石墨类似的微晶结构和交联六角形空间结构,也存在可离解的表面官能团。活性炭表面与带反号电荷的有机离子可因电性作用而使其吸附。KOH 改性活性炭由于碱性官能团数量增加,表面的吸附活性位增多,从而提高了对蛋白质的吸附能力。

2.2.4 KOH 改性活性炭对木糖液中铁去除率量的影响

当设备、容器、管路所用材料不当时,也会使木糖液的色泽加深。如管路输送,即使很少一部分用普通铁管,也会使木糖液中的铁离子增加。铁的盐类大部分使木糖液变褐色。按照 HJ/T 345-2007《水质铁的测定邻菲罗啉分光光度法》进行铁含量的测定,由吸光度对铁的微克数做图,标准曲线回归方程为: $y=0.004x+0.0743$ 。

取 1 mL 脱色前后的木糖液稀释至 50 mL 进行木糖液中总铁含量的测定,由所得的标准曲线,可分别得到经活性炭处理前后的木糖液中总铁含量。结果如表 6 所示。

表 6 活性炭对木糖液中总铁类化合物去除率的影响

实验号	吸光度	总铁含量 /mg · L <sup>-1</sup>	去除率/%
木糖液经炭样 1 脱色	0.235	40.09	6.40
木糖液经炭样 2 脱色	0.232	39.34	8.15
木糖液经炭样 3 脱色	0.222	36.84	16.25
木糖液经炭样 4 脱色	0.218	35.85	16.31
木糖液经炭样 5 脱色	0.228	38.34	10.48
未脱色的木糖液	0.246	42.83	—

从表 6 中可以看出,木糖液中总铁含量达到 42.83 mg/L,经活性炭脱色后,木糖液中总铁含量为 40.09 mg/L,研究表明活性炭对金属离子吸附主要有静电作用力机理和离子交换机理。50 mL 0.25% KOH 溶液对 2.5 g PAC 进行 6 h 处理的改性炭样对铁的吸附有一定程度的提高,使木糖液中的总铁含量降低到 35.85 mg/L。与未改性的 PAC 试样相比,木糖液经试样 KOH-PAC 脱色后,没有显著提高对铁离子吸附量。说明木糖液中各种色素、多组分共存影响铁离子与其表面官能团的置换,从而影响活性炭对铁离子吸附性能。

2.2.5 KOH 改性活性炭对木糖液中糠醛去除率的影响

在玉米芯半纤维素酸水解的过程中,随着水解的进行,半纤维素中的戊聚糖逐步水解成木糖,但随着水解生成的木糖量的增多,水解反应时间延长,则水解生成的木糖又会进一步反应降解成糠醛等副产物,是抑制酵母发酵木糖的副产物,如果发酵液中糠醛浓度超过 1 g/L 时,对细胞增殖、产物合成、底物消耗的抑止作用显著增强,导致最终木糖含量的减少。

将待测样或标准溶液、95%乙醇、糠醛显色剂,以三者体积比 2:2:1 加入比色管,搅拌混合后,室温下放置 50 min,显色后,与同时配置的试剂在 515 nm 处测定其吸光度值,其标准曲线方程为: $y=0.192$

9x+0.125 5。将 0.1 mL 的木糖液稀释至 100 mL 进行糠醛含量的测定,根据糠醛标准曲线,其结果如表 7 所示。

表 7 活性炭对木糖液中糠醛去除率的影响

实验号	吸光度	糠醛浓度/ mg · L <sup>-1</sup>	去除率/%
木糖液经炭样 1 脱色	0.380	1.32	11.83
木糖液经炭样 2 脱色	0.347	1.15	23.26
木糖液经炭样 3 脱色	0.374	1.29	13.90
木糖液经炭样 4 脱色	0.376	1.30	13.17
木糖液经炭样 5 脱色	0.379	1.31	12.17
未脱色的木糖液	0.414	1.50	—

由表 7 可以看出,木糖液中糠醛含量较高,活性炭对木糖液中糠醛的去除率为 11.83%,经 KOH 改性活性炭脱色后也没有显著的提高对糠醛的去除率。

表 8 活性炭表面官能团的测定 mmol/g

活性炭样品	羧基	内酯基	酚羟基	碱性基团	酸性基团
炭样 1	0.305 5	0.178 5	0.789 3	0.313 5	0.916 3
炭样 2	0.203 5	0.170 5	0.613 4	0.531 9	0.821 1
炭样 3	0.207 6	0.177 8	0.623 3	0.541 2	0.836 0
炭样 4	0.205 1	0.176 9	0.621 8	0.532 5	0.827 6
炭样 5	0.201 1	0.163 5	0.608 4	0.546 6	0.812 4

3 结 论

- (1)以 0.25% KOH 溶液对活性炭进行 4~6 h 的处理,可以提高活性炭对木糖液的脱色率,与未改性 PAC 试样相比,其透光率由 44% 提高到 50%。并且对木糖液中的酚类化合物、氮类物质、铁及糠醛的去除率由 46.37%、43.50%、6.40%、11.83% 提高到 56.87%、53.00%、16.31%、13.17%。
- (2)木糖液未经活性炭脱色前其总糖浓度为 53.99 g/L,活性炭对糖液中总糖浓度影响不大,经活性炭脱色后,木糖液的总糖浓度为 53.31 g/L。木糖液经 KOH 改性活性炭脱色后,其脱色率有一定程度的提高,但对糖有一定的吸附作用,影响了总糖浓度,木糖液经 KOH 改性活性炭脱色后,总糖浓度有一定程度的降低。
- (3)活性炭经 KOH 溶液改性后(KOH-PAC),其表面化学发生了一定的变化,与未改性的 PAC 试样相比,试样 KOH-PAC 的碱性官能团数量增加,表面的吸附活性位增多。其吸附能力有一定程度的提高,是一种可行的改性方法。
- (4)木糖液经活性炭脱色后,残余的糠醛、铁含量相对较高,经试样脱色后,没有显著提高对糠醛、铁离子的

所以有待于采用其他方法以提高对糠醛的去除能力。

2.3 活性炭表面官能团的测定

按照 Boehm 滴定法<sup>[14]</sup>分别对活性炭(PAC)及 KOH 改性活性炭(KOH-PAC)进行表面官能团的测定,结果如表 8 所示。

从表 8 可以看出,与未改性的 PAC 试样相比,KOH-PAC 试样的碱性官能团数量增加,酸性官能团及内酯基数量减少。用 KOH 等极性溶液处理活性炭时,不但中和活性炭表面的酸性基团还具有还原性,有可能将活性炭的酸性基团从活性炭表面脱除,因此酸性基团减少,碱性官能团增加。研究表明还原改性可以提高含氧碱性基团(表面的羟基官能团)的比含量,增强表面的非极性,导致表面零电势点的 pH<sub>pzc</sub> 升高,对非极性物质具有更强的吸附性能<sup>[11]</sup>。

吸附量。有待于采用其他改性手段对活性炭进行改性处理,同时要考虑木糖液中各种色素、多组分共存对改性活性炭脱色性能的影响。

参 考 文 献

1 Chun Yang Yin. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 52:403~415

2 Menendez JA, Phillips J, Xia B, et al. On the modification of chemical surface properties of activated carbon; in the search of carbons with stable basic properties [J]. Langmuir, 1996, 12:4 404~4 410

3 尤 新. 木糖醇的生产和应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984. 81~103

4 Rhee JI, Yamashita M, Scheper T. Development of xylitol oxidase-based flow injection analysis for monitoring of xylitol concentrations [J]. Analytica Chimica Acta, 2002 (456): 293~301

5 Kiyoshi T, Junichi H, Tohru K, et al. Microbial xylitol production from corn cobs using Candida magnoliae[J]. Bioscience and Bioengineering, 2004, 98(3): 228~230

6 Parajo JC, Dominguez H, Dominguez H, et al. Improved xylitol production with Debaryomyces hansenii Y-7426 from raw or detoxified wood hydrolysates[J]. Enzyme and

- Microbial Technology, 1997(21): 18~24
- 7 范延臻, 王宝贞. 活性炭表面化学[J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 26~30
- 8 Przepiorski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon[J]. Hazardous Materials, 2006, B135: 453~456
- 9 张龙翔, 张庭芳, 李令媛. 生化实验方法和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 1
- 10 田文礼, 孙丽萍, 董捷, 等. Folin-Ciocalteu 比色法测定花粉中的总酚[J]. 食品科技, 2007, 28(2): 258~260
- 11 刘清, 李玉, 姚惠源. Folin-Ciocalteu 比色法测定大麦提取液中总多酚的含量[J]. 食品科技, 2007, 4: 175~177
- 12 Bradford MM. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analytical biochemistry, 1976, 72: 248~254
- 13 Palmqvist E, Galbe M, Zacchi G, et al. The effect of water-soluble inhibitors from steam-pretreated willow on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1996, 19: 470~476
- 14 Boehm HP. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment[J]. Carbon, 2002, 40: 145~149
- 15 Yang R, Zhang C, Feng H. A Kinetic Study of xylan solubility and degradation during corncob steaming[J]. Biosystems Engineering, 2006, 93(4): 375~382
- 16 Parajo JC, Dominguez H, Dominguez JM. Biotechnological production of xylitol. Part 3: Operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates[J]. Biore-source Technology, 1998, (66): 25~40
- 17 Villacañas F, Pereira M F, José J M, et al. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbon[J]. Colloid and Interface Science, 2006, (293): 128~136

## Studies on Decoloration of Xylose Solution by KOH-Modified Activated Carbon

Zhou Jianbin, Zhang Heling, Zhang Qisheng

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**ABSTRACT** Decoloration of xylose solution by KOH modified-activated carbon was studied. The results show that activated carbon treated by 0.25% KOH for 4~6 h has higher decoloration efficiency on phenolic compounds, nitrogen-containing material, furfural and iron compounds. After treatment, the removal rate of above compounds respectively changed from 46.37%, 43.5%, 6.4% and 11.83% to 56.87%, 53%, 16.31% and 13.17%, and the light transmittance of the xylose solution has been changed from 44% to 50%. The amounts of basic groups and adsorbent active sites on the surface of activated carbon (KOH-PAC) increased after KOH treatment, showing that this is a feasible way for improving the adsorbability of activated carbon.

**Key words** activated carbon, xylose solution, decoloration, modification

信  
息  
窗

### 赛默飞世尔科技宣布将环境仪器事业部全球总部由美国迁至上海

2009年3月27日,赛默飞世尔科技公司将旗下环境仪器事业部(EID)全球总部迁至上海,此举是公司增强亚太地区竞争力的重要举措之一。

新任 EID 全球总裁蒋文康先生(Syed Jafry)将驻上海带领全球团队,巩固和加强公司环境仪器业务在亚太这一高增长市场的地位,并更好地把握现有市场机遇。EID 的全球财务以及人力资源领导团队也将设立上海办公室。

赛默飞世尔科技环境仪器事业部在全球拥有 9 个生产中心、超过 1300 名员工,业务遍及全球大部分国家。自 2002 年以来,7 年内该事业部在亚洲地区营业额增长了 7 倍以上。其中水分析仪器业务在新加坡和马来西亚都占有市场主导地位;同时这两个市场对于空气质量仪器业务的营业额及业务增长贡献也很大;中国核工业的发展也为拥有全面产品线的辐射测量仪器业务提供了莫大的机遇。EID 全球总部迁至亚洲,是该公司全球业务模式转型的标志。

目前中国政府将控制环境污染问题放在了首要位置,中国人民对于环境问题也越来越关注。作为全球领先的环境仪器提供者,我们将用先进的技术、专家团队及专业服务支持来帮助政府及相关机构使环境更清洁、更安全、更健康。