

文章编号:1673-9981(2010)04-0786-03

蔗渣基强碱性离子交换纤维的制备 及其对糖液脱色的研究*

刘细莲, 林日嘉, 陈水挾

(中山大学材料科学研究所, 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要:本工作以蔗渣纤维素为基体,一步接枝阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),直接制得季铵型的强碱性阴离子交换纤维 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻.并研究了材料的制备条件、结构以及脱色性能;使用该改性蔗渣纤维对赤砂糖糖液进行脱色实验.实验证明,该改性蔗渣纤维脱色效果良好,而且价格低廉,再生容易.此外,一步法制备有利于进一步工业化,操作简单.

关键词:甘蔗渣;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵;接枝共聚;糖液脱色

中图分类号: O647.31⁺6.2 **文献标识码:** A

脱色历来是制糖业的难题之一,也是精炼糖业的一个最重要的环节.一般食用糖对色泽会有一定要求,而在饮料工业、某些食品业和医药工业用的糖,对其除色的要求更高.在制糖工业尤其是在炼糖工业中,除色过程需要耗费很大的一笔费用.

离子交换树脂用于制糖业已有几十年历史,但由于糖液中高分子杂质较多,容易堵塞树脂孔道,离子交换树脂一般不直接用于清汁脱色,且其设备投资大、再生周期长^[1].具有同样功能基的离子交换纤维则有较大的比表面,交换速度、再生能力均优于树脂,且使用寿命长,将其用于糖液脱色较易实行,有良好的发展前景^[2].

本工作通过甘蔗渣与 DMC 接枝共聚,然后用盐酸浸泡制得强碱性阴离子交换纤维,并考察改性蔗渣纤维糖液脱色的效果,希望能从循环经济的角度提高蔗糖产业的经济效益.

1 实验部分

1.1 蔗渣基强碱性阴离子交换纤维的制备

将蔗渣经过粉碎机粉碎后,进行适当预处理,得碱化蔗渣纤维素.取一定量的碱性蔗渣纤维素加入 150 mL 三颈瓶中,然后加入一定量的催化剂和单体,水浴加热到一定温度,反应一段时间.反应完毕后将蔗渣用水清洗干净,在 70 °C 下烘干后,得到甘蔗渣与 DMC 接枝共聚物.按式(1)计算接枝率.

$$G = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式(1)中:G 为接枝率,W₀ 为接枝前蔗渣干重,W_g 为接枝后蔗渣干重.

上述接枝纤维胺化处理后,用 0.1 mol/L 盐酸溶液室温浸泡搅拌 5 h,水洗至中性,在 60 °C 烘箱真空干燥,得强碱型阴离子交换纤维 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻.

1.2 糖液脱色试验

将离子交换材料置于 0.1 mol/L HCl 溶液中浸泡后用蒸馏水洗至中性,真空干燥至质量恒定.

分别称取 0.50 g 经预处理的离子交换材料于不同编号的锥形瓶(一个锥形瓶不加入脱色剂作为对比),加入 50 mL 经过滤的 2% 赤砂糖溶液,放入

收稿日期:2010-10-23

* 基金项目:广东省科技计划项目(2008B010600039)

作者简介:刘细莲(1986—),女,江西宜春人,硕士研究生.

恒温振荡器中在 60 ℃ 下进行脱色,60 min 后取出纤维,冷却至室温。用 0.5 mol/L NaOH(或 HCl)溶液调节 pH 至 7.0±0.2。倒入比色皿中,用分光光度计在 420 nm 波长下以蒸馏水为参比,测定其吸光度。然后用手持糖量计测定其锤度,并进行温度校正。

$$\text{糖液色值 } IU_{420} = 1000 \times A_{420} / (b \times c) \quad (2)$$

式(2)中: A_{420} ——420 nm 波长下测得的样液吸光度, mA; b ——比色皿厚度, cm; c ——样液固体物浓度, g/mL, 其中 $c = \text{折光锤度} \times \text{相应视密度}(20\text{ }^\circ\text{C}) / 100$; IU_{420} ——420 nm 波长下测得的国际糖色值 IU, 结果取到个数位。

$$\text{脱色率 } E = \frac{\text{脱色前糖液色值 } s_0 - \text{脱色后糖液色值 } s_1}{\text{脱色前糖液色值 } s_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{脱色容量 } Q = \text{脱色率 } E / \text{材料质量 } m \quad (4)$$

2 结果与讨论

图 1 是甘蔗渣原纤维(SB)、接枝率为 50% 的纤维(PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻)的红外谱图。从图中可以看到,相对于蔗渣原纤维,接枝纤维在 1727 cm⁻¹处出现的吸收峰属于 DMC 中酯键 C=O 的伸缩振动峰;接枝纤维的季铵结构中不存在 N—H 键,因此 3496 cm⁻¹处的吸收峰并未比原纤维明显加强;此外,在 1477 cm⁻¹处出现了弱的 C—N 伸缩振动吸收峰。这些结果都证明了 DMC 被成功地接枝到甘蔗渣纤维表面。

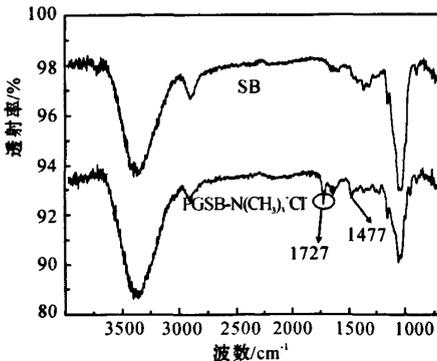


图 1 接枝前后蔗渣纤维的红外谱图

根据元素分析结果中的氮含量 2.369% 推算纤维的接枝率为 47%, 与根据重量变化计算的接枝率

50% 也比较相近, 这些结果都证明 DMC 单体成功地接枝上预辐照的粘胶纤维。

图 2 是强碱性 201 树脂(AIER)、强碱性季铵盐离子交换纤维(AIEF)和 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ 纤维的糖液脱色的色值曲线, 可以看出流出液的色值大小为 AIEF < PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ < AIER。从图 2 可以看出, 当流出体积近 250 mL 时, 蔗渣基离子交换纤维 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ 对糖液的脱色性能与同类型的商品化离子交换纤维相近, 而且远远优于所比较的离子交换树脂。用 1 g 的 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ 纤维可以处理 250 mL 的 2% 赤砂糖液, 脱色率达 68%, 显现纤维脱色效率高, 处理糖液量大等优点。

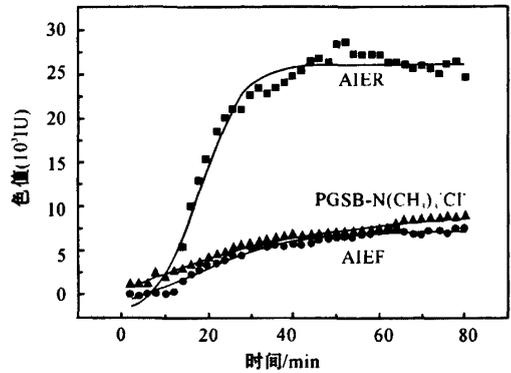


图 2 不同材料在糖液的动态脱色图

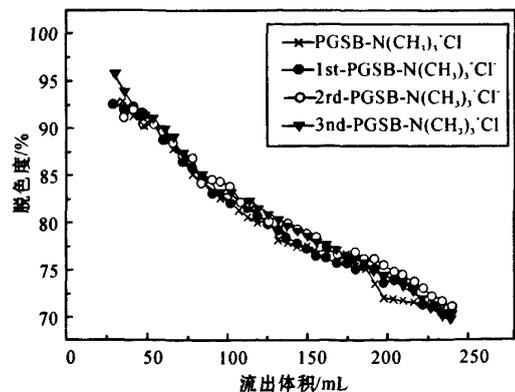


图 3 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ 和其三次再生纤维的动态脱色曲线

图 3 是接枝率为 50% 的 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ 纤维与其再生纤维对糖液动态脱色的流出曲线, 可

以看出,吸附后的离子交换纤维用 10% NaCl 可得到有效再生,纤维经三次吸附脱附循环后,纤维对糖液的脱色性能未见明显下降,脱色率均保持在 70% 以上.再生及重复使用不影响纤维的脱色能力,显示这种接枝纤维在糖液脱色中具有广阔的应用前景.

3 结 论

经碱化后的甘蔗渣纤维可以有效地与 DMC 反应生成接枝共聚物.从脱色试验结果看,这种改性甘蔗渣脱色剂对赤砂糖溶液脱色效果远好于同类型的

强碱性离子交换树脂,与商品化的强碱性离子交换纤维相近.用 1 g 的 PGSB-N(CH₃)₃⁺Cl⁻ 可静态处理 250 mL 的 2% 赤砂糖液,脱色率达 68%.

以甘蔗渣为原料制备糖液脱色剂,价格低廉,可再生,具有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 周定怀,邓琼,曾桂生,等.阴离子交换纤维在甘蔗糖汁脱色中的应用研究[J].广西蔗糖,2004(1):41-45.
- [2] 孙潇.改性蔗渣纤维素的开发及在糖液中的应用研究[D].南宁:广西大学,2006.

Preparation of a bagasse-based strong base anion exchange fibers and their application in sugar colorants removal

LIU Xi-lian, LIN Ri-jia, CHEN Shui-xia

(PCFM Lab, Materials Science Institute, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A novel type of strong base anion-exchange fibers with bagasse as the raw materials was prepared by grafting copolymerization of [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride on bagasse fiber. The preparation condition, structure and decolorization performance of the strong base anion exchange fibers were investigated. The products were used for dynamic sugar decolorization. The experiments showed that modified bagasse fiber exhibited excellent properties of decolorization, easy regeneration and low cost. Meanwhile, the one-step preparation method is easy to operate, which is of great benefit to industry production.

Key words: sugarcane bagasse; [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride; graft copolymerization; sugar colorant removal