

氧化镁改性生物炭的制备及其对阿魏酸的吸附作用

唐婷范¹, 陈廷莎¹, 韦竑志¹, 李琦¹, 李雪松¹, 陈金足¹, 何美妮¹, 李利军^{1,2}, 程昊^{1,2*}

(1. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西柳州螺蛳粉技术创新中心, 广西柳州 545006) (2. 蔗糖产业省部共建协同创新中心, 广西南宁 530004)

摘要: 该文以甘蔗渣为原料, 通过优化煅烧条件制得吸附性能较好的生物炭, 并引入镁盐制备氧化镁改性生物炭。采用电子扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)、X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 和红外光谱 (Infrared Spectroscopy, FT-IR) 和比表面积和空隙度分析仪 (Specific Surface Area and Porosity Analyzer, BET) 表征。以对阿魏酸蔗糖溶液的吸附率为评价指标, 探讨溶液 pH 值、吸附温度、吸附时间、吸附剂用量四个单因素最佳吸附条件。采用吸附动力学模型和热力学模型实验对数据进行拟合, 探究其吸附行为。结果表明: 在炭化温度 600 ℃、炭化时间 2 h 下制得的生物炭吸附性能最佳; 通过 SEM、EDS、XRD、FT-IR 和 BET 可知生物炭表面成功负载镁元素且孔结构发生了较大的变化, 比表面积和空隙率大, 吸附能力强; 单因素实验测得的最佳条件为 pH 值为 5.5、温度 75 ℃、搅拌时间 120 min、吸附剂用量 150.00 mg; 改性后生物炭对阿魏酸蔗糖溶液的吸附率为 42.01%, 相较于未改性生物炭 29.01% 及大孔树脂 22.09% 的吸附率有较大提升且吸附行为以多分子层的化学吸附为主。由此可见, 氧化镁改性生物炭作为清净剂在糖汁澄清工艺中具有一定的应用前景。

关键词: 氧化镁改性生物炭; 阿魏酸; 吸附动力学; 吸附热力学

文章编号: 1673-9078(2025)11-231-241

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.11.1104

Preparation of Magnesium Oxide-modified Biochar and Its Adsorption of Ferulic Acid

TANG Tingfan¹, CHEN Tingsha¹, WEI Hongzhi¹, LI Qi¹, LI Xuesong¹,
CHEN Jinzu¹, HE Meini¹, LI Lijun^{1,2}, CHENG Hao^{1,2*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, Guangxi Liuzhou Luosifen Center of Technology Innovation, College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)
(2. Province and Ministry Co-sponsored Collaborative Innovation Center of Sugarcane and Sugar Industry, Nanning 530004, China)

Abstract: This study used bagasse as the raw material to produce biochar with high adsorption capacity by optimizing calcination conditions and introduced magnesium salt to prepare magnesium oxide-modified biochar. The prepared biochar was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS), X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FT-IR), and Specific Surface area and Porosity Analysis (BET). The adsorption rate on ferulic acid sucrose

引文格式:

唐婷范, 陈廷莎, 韦竑志, 等. 氧化镁改性生物炭的制备及其对阿魏酸的吸附作用[J]. 现代食品科技, 2025, 41(11): 231-241.

TANG Tingfan, CHEN Tingsha, WEI Hongzhi, et al. Preparation of magnesium oxide-modified biochar and its adsorption of ferulic acid [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(11): 231-241.

收稿日期: 2024-07-30; 修回日期: 2024-11-11; 接受日期: 2024-11-21

基金项目: 广西自然科学基金重点项目 (2019GXNSFDA245025); 广西自然科学基金联合专项项目 (2025GXNSFHA069196); 广西自然科学基金面上项目 (2022GXNSFAA035490); 广西糖资源绿色加工重点实验室主任基金 (GXTZYZR202401); 广西研究生教育创新计划项目 (YCSW2024511)

作者简介: 唐婷范 (1988-), 女, 博士, 高级实验师, 研究方向: 制糖科学与工程; E-mail: tangtingfan@163.com

通讯作者: 程昊 (1980-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向: 制糖科学与工程及应用化学; E-mail: iamchenghao@126.com

solution was used as the evaluation index to optimize four single factors: solution pH, adsorption temperature, adsorption time, and adsorbent dosage. Adsorption kinetics and thermodynamic models were applied to fit the experimental data and investigate adsorption behavior. The results showed that biochar produced at a carbonization temperature of 600 °C and a carbonization time of 2 h exhibited the best adsorption performance. SEM, EDS, XRD, FT-IR, and BET analyses confirmed successful magnesium loading and porosity, leading to enhanced adsorption capacity. The optimal conditions determined by single-factor experiments were pH 5.5, temperature 75 °C, stirring time 120 min, and adsorbent dosage 150.00 mg. Under these conditions, the adsorption rate of modified biochar on ferulic acid sucrose solution reached 42.01%, markedly higher than that of unmodified biochar (29.01%) and macroporous resin (22.09%). Furthermore, the adsorption behavior was governed by multimolecular-layer chemical absorption. These findings suggest that magnesium oxide-modified biochar is a promising clarifying agent for sugar juice clarification.

Key words: magnesium oxide modified biochar; ferulic acid; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

蔗糖，也被称为餐桌糖或食糖，是许多食品、饮料和药品的重要成分。蔗糖的甜度适中，口感纯正，因此深受人们喜爱。蔗糖主要来源于甘蔗和甜菜，通过榨汁、澄清、脱色和煮炼等工艺过程可以提取出纯净的蔗糖。糖液中存在多种色素和杂质，如脂溶性色素叶绿素、叶黄素、花青素和胡萝卜素等^[1]，可能在制糖过程中因澄清处理不当而残留在糖汁中；水溶性色素酚类物质是没食子酸、咖啡酸和阿魏酸^[2-5]，在制糖的生产过程中，它们往往会变成更深色的物质，且甘蔗原料本身的悬浮杂质也会影响糖的色泽、味道和纯度，同时，还会对糖的贮存、包装和运输等环节造成不利影响。因此，澄清和脱色是制糖工艺过程的关键步骤，决定了蔗糖的质量^[6]。

我国是世界上最早采用甘蔗制糖的国家之一，现如今我国采用亚硫酸法制糖工艺的糖厂占总数的 85% 左右^[7]。广西作为我国主要的甘蔗种植区及产糖区，其中大多数糖厂采用的也是亚硫酸法与碳酸法对糖汁进行澄清，亚硫酸法成品残硫量高，对甘蔗原汁的杂质去除不充分，存在食品安全风险；碳酸法所产蔗糖质量优于亚硫酸法，但也存在生产成本低、碱性废物不易处理等问题^[8,9]。因此，寻找环保高效的材料用于糖汁澄清工艺成为必然选择。

无机多孔材料以其高比表面积、孔隙率大、强吸附性等诸多优点，自然成为了人们探索的对象。因此研究者们对多孔氧化镁^[10]、沸石^[11]、改性膨润土^[12]、蒙脱土^[13]等材料进行研究。我国镁资源储备丰富，程昊等^[14]、冯淑娟等^[10]证明镁盐对糖汁有一定的清净效果，具有重复利用率高、颗粒间凝聚性好以及沉降速度快等优点，可在工业上广泛应用。因此不断优化镁盐在糖汁澄清工艺中的应用，有望在未来得到更广泛的应用。

生物炭是自然界中可再生能源生物质的热解产物，具有孔隙结构丰富、较大的比表面积、良好的吸附性

能、稳定性强以及环境友好等优点，被称为第四大能源^[15,16]，但存在微观孔隙结构不稳定、吸附能力有限等问题。而生物炭改性能弥补普通生物炭的不足，提高处理污染物的能力，以满足特定应用的需求，这些特性使得改性生物炭在许多领域都有广泛的应用前景。因此本文通过优化炭化条件制备吸附性能良好的生物炭，之后通过引入镁盐制备氧化镁改性生物炭，再利用电子扫描电镜（Scanning Electron Microscope, SEM）、能谱仪（Energy Dispersive Spectrometer, EDS）、X 射线衍射（X-ray Diffraction, XRD）、傅里叶红外光谱（Infrared Spectroscopy, FT-IR）及比表面积和空隙度分析仪（Specific Surface area and Porosity Analyzer, BET）对所制成的氧化镁改性生物炭进行表征分析，考察溶液 pH 值、吸附温度、吸附时间、吸附剂用量四个单因素衡量氧化镁改性生物炭对蔗糖溶液中阿魏酸吸附过程，以期对制糖澄清脱色技术的研究和实践提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器设备

甘蔗渣；六水合氯化镁（分析纯），成都科隆化学用品有限公司；氨水（分析纯），四川西陇科学有限公司；阿魏酸（99%），西安天宝生物科技有限公司；无水碳酸钠（分析纯），广东光化科技有限公司；福林酚试剂，1 mol/L，上海上谊化工科技有限公司；蔗糖（分析纯），广东光化科技有限公司；硝酸银（分析纯），国药集团化学试剂有限公司；H103 大孔吸附树脂，（0.3~1.25）mm ≥ 95%。

M1210 型马弗炉，河南成仪设备科技有限公司；JJ500 型电子天平，成都倍赛克仪器仪表研究所；DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限责任公司；TG16-WS 型高速离心机，湖南湘仪实验室仪

器有限公司; AR124CN 型电子分析天平, 上海奥斯豪仪器有限公司; 100~1 000 μL 1~5 mL 型移液枪, 力晨科技有限公司; D8 Advance X 型射线衍射仪, 德国布鲁克 AXS 有限公司; EVOLUTUON 220 型紫外可见光谱仪, 赛默飞世尔(上海)仪器有限公司; SHZ-D(III) 型循环水式真空泵, 上海亚荣生化仪器厂; SZT-15T 型手动粉末压片机, 天津市众拓科技发展有限公司; 101-1H 型高温干燥箱, 天津泰特斯仪器有限公司; UPR 台上式经济型超纯水系统, 四川优普超纯科技有限公司; PHS-3C 型 pH 计, 上海雷磁仪器厂; Bruker Lnvienio R 型红外光谱仪, 德国 Bruker(布鲁克)公司; FEI Nova NanoSEM 型超高分辨场发射扫面电子显微镜, 美国 FEI 科技股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化镁改性生物炭的制备

1.2.1.1 阿魏酸标准曲线的绘制

准确配制质量浓度为 10、25、50、75、100 mg/L 阿魏酸蔗糖溶液(蔗糖质量分数 10%), 各吸取 1 mL 加入 5 mL 体积分数为 10% 的福林酚试剂, 摇匀, 静置 5 min 后加入 4 mL 质量分数为 7.5% 碳酸钠溶液, 显色 30 min。用可见分光光度计测定 765 nm 处的吸光度, 以吸光度为纵坐标, 阿魏酸的质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 用于后续材料的吸附性能测试。

1.2.1.2 最佳炭化温度的选取

将甘蔗渣移入坩埚置于马弗炉中, 分别在 400、500、600、700、800 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 0.5 h。冷却后取出研磨, 取生物炭 0.1 g 加入到 30 mL 质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液的烧杯中, 磁力搅拌 30 min 后取 1 mL 离心分离得到的上层清液于比色管中, 加入 5 mL 体积分数为 10% 的福林酚溶液静置 5 min 使其混合均匀, 之后加入 4 mL 质量分数为 7.5% 的碳酸钠溶液, 显色 30 min 后在 765 nm 处测吸光度, 求出吸附率。

1.2.1.3 最佳炭化时间的选取

将甘蔗渣移入坩埚置于马弗炉中, 分别在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 0.5、1、1.5、2.0、2.5 h。冷却后取出研磨, 取生物炭 0.1 g, 加入 30 mL 质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液, 磁力搅拌 30 min, 离心分离取上层清液 1 mL 显色 30 min, 并在 765 nm 处测吸光度, 求出吸附率。

1.2.1.4 氧化镁改性生物炭的烧制

先称量 10 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol) 溶于 100 mL 蒸馏水中, 再称量 10 g 最佳温度、时间下制得的生物炭, 加入到氯化镁水溶液中搅拌 30 min。根据摩尔比 5:1 的用量量取 20 mL 氨水 (0.26 mol), 向氯化镁溶液中逐滴滴加并不断搅拌, 滴加完成后继续

搅拌 30 min。减压过滤并不断加去离子水洗涤, 用硝酸银溶液检验滤液是否有白色沉淀生成, 重复操作至滤液无氯离子。之后将附着氢氧化镁的生物炭放入烘箱中于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干^[17]。烘干后放入马弗炉中于 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 3 h, 制得氧化镁改性生物炭。

1.2.2 对比实验

分别称取 0.1 g 普通生物炭、改性生物炭及大孔吸附树脂于烧杯中, 各加入 30 mL 质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液, 室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下于电磁搅拌器上搅拌 2 h, 之后离心分离取上层清液 1 mL 于比色管中, 其他操作同 1.2.1.2。

1.2.3 再生实验

收集 1.2.2 中氧化镁改性生物炭吸附实验后的滤渣, 用超纯水超声多次洗涤, 抽滤后取滤渣于烘箱中干燥后, 放入马弗炉中于 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 3 h, 重复上述步骤, 显色 30 min 后测量吸光度。

1.2.4 氧化镁改性生物炭对非糖色素的性能测试

1.2.4.1 单因素实验

pH 值对吸附率的影响: 在五个烧杯中分别加入 30 mL 质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液, 依次调节 pH 值为 4.5、5.5、6.5、7.5、8.5 五个梯度, 各投入 0.1 g 氧化镁改性生物炭, 设定温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌时间 1 h, 搅拌速度 20 r/s, 其他操作同 1.2.1.3。

温度对吸附率的影响: 量取 30 mL 质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液于六个烧杯中, 调节 pH 值至 5.5, 各投入 0.1 g 氧化镁改性生物炭, 搅拌时间 1 h, 搅拌速度 20 r/s, 设定 35、45、55、65、75、85 $^{\circ}\text{C}$ 六个温度梯度进行测试, 其他操作同 1.2.1.3。

搅拌时长对吸附率的影响: 量取 30 mL 质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液于六个烧杯中, 调节 pH 值至 5.5, 各投入 0.1 g 氧化镁改性生物炭, 温度设定为 75 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌速度为 20 r/s, 设定 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h 六个时间梯度进行搅拌吸附, 其他操作同 1.2.1.3。

投加量对吸附率的影响: 分别称取 10、50、100、150、200 mg 氧化镁改性生物炭, 投入到 pH 值为 5.5、质量浓度为 25 mg/L 的 30 mL 阿魏酸蔗糖溶液中, 设定温度 75 $^{\circ}\text{C}$, 设定搅拌时间 3 h, 搅拌速度 20 r/s, 其他操作同 1.2.1.3。

1.2.4.2 动力学研究

配置质量浓度为 25 mg/L、100 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液, 取 30 mL, 投入 150 mg 氧化镁改性生物炭, 温度设定 75 $^{\circ}\text{C}$, 转速 20 r/s, 设置时间 30、60、90、120、150、180、210、240 min 进行搅拌吸附, 结束后离心, 取 1 mL 上层清液显色 30 min, 然后测溶液在

765 nm 处的吸光度。用 1.2.1.1 得到的方程计算溶液浓度, 用 1.2.3.4 中的公式计算吸附容量, 绘制曲线。

1.2.4.3 热力学研究

配置质量浓度为 25、50、75、100、150、200、300、400、500 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液, 分别量取 30 mL 于烧杯中, 投入 150 mg 氧化镁改性生物炭, 设定温度 75 °C, 转速 20 r/s, 搅拌时间 3 h, 搅拌结束后离心分离, 取 1 mL 上层清液于试管中, 将质量浓度高于 100 mg/L 的上层清液分别稀释适当倍数, 使其吸光度在标准曲线线性范围内, 其他操作同 1.2.3.2。

1.2.4.4 分析方法

用紫外可见光谱仪测量阿魏酸蔗糖溶液的吸光度, 由于阿魏酸本身不显色, 因此需要先对其显色后进行吸光度测试, 之后根据得到的标准曲线拟合方程计算出吸附前后的浓度差, 根据下面公式计算出吸附率和吸附容量。

$$r = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_1}{m} \times V \quad (2)$$

式中:

r —吸附率, %;

q_e —吸附容量;

m —投入的氧化镁改性生物炭的质量, g;

C_0 和 C_1 —初始和结束质量浓度, mg/L。

1.2.5 吸附模型

1.2.5.1 吸附动力学模型

准一级吸附动力学模型 (PFO): 准一级吸附动力学模型是用于描述吸附分子在固体表面上吸附和解吸速率过程的动力学模型, 其主要关注一级吸附动力学中吸附速率与吸附物浓度之间的关系, 以物理吸附为主, 表达式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中:

q_e —平衡吸附量, mg/g;

q_t —吸附时间 t 时的吸附量, mg/g;

k_1 —吸附速率常数, min^{-1} 。

准二级吸附动力学模型 (PSO): 准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理的控制, 其中涉及吸附剂与吸附质之间的电子共用和转移, 以化学吸附为主, 其表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中:

q_t — t 时刻的吸附量, mg/g;

q_e —平衡吸附量, mg/g;

t —吸附时间, min;

k_2 —吸附速率常数, min^{-1} 。

粒内扩散模型 (IDO): 粒内扩散模型能够预测反应物在颗粒内部的扩散速率以及分布情况, 可以用于描述粒子在颗粒内部扩散过程。其表达式为:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (5)$$

式中:

q_t —某一时刻 t 的吸附量, mg/g;

k_p —粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$

1.2.5.2 吸附等温模型

吸附等温模型主要关注吸附过程中介质的化学反应和物理反应, 并将这些反应视为一个完全平衡的状态, 从而能够全面地描述整个吸附过程。

Langmuir 等温吸附模型应用于描述气体或液体在固体表面吸附行为, 主要基于一些基本假设, 包括吸附是单分子层的, 被吸附的分子间无相互作用力, 固体表面均匀且吸附位点有限等, 其方程如下。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (6)$$

式中:

c_e —吸附平衡时被吸附物质的浓度, mg/L;

q_e —达到吸附平衡时的吸附容, mg/g;

$q_{\max}$ —饱和吸附容量, mg/g;

K_L —Langmuir 吸附常数, L/mg。

Freundlich 吸附等温式可以用来描述非均相系统中物质在固体表面上吸附的过程。根据该等温式, 固体表面上的吸附分子与溶液中的溶质存在多层吸附的现象, 其吸附量随着溶质浓度的增加而变大, 但增加的速率逐渐减小, 方程如下, 其中 n 受温度影响, 一般在 0 到 10 之间, 当 $2 < n < 10$ 时, 表示容易吸附; 当 $1 < n < 2$ 时, 表明吸附良好; 当 $n < 1$ 时, 表示吸附效果较差^[18]。

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (7)$$

式中:

K_F —Freundlich 常数, mg/g;

n —吸附指数。

1.2.6 数据处理

本文实验数据均为 3 次平行试验的平均值, 使用 Origin 2019 软件进行画图和分析。

2 结果与分析

2.1 阿魏酸蔗糖溶液标准曲线

配制 5 个浓度梯度的阿魏酸蔗糖溶液, 显色后测

量于 765 nm 处的吸光度，绘制标准曲线。得到的线性回归方程为 $y=0.078x+0.0245$ ； $R^2=0.9969$ ，拟合程度很高，由此可知在质量浓度为 0 到 10.00 mg/L 区间内，质量浓度与吸光度线性关系良好，可以用于后续实验。

2.2 炭化条件的优化

2.2.1 最佳炭化温度的选取

将甘蔗渣在 400、500、600、700、800 ℃ 下炭化 30 min 制得生物炭，之后分别测定对质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液的吸附率，实验结果如下图。分析图 1 结果可知，生物炭对阿魏酸的吸收率随着炭化温度的升高而变大，当温度达到 600 ℃ 时，吸收率达到 21%，炭化温度高于 600 ℃ 之后，吸收率变化趋于平稳。由于温度过高会增加生产成本，还会使炭产率降低，因此选择 600 ℃ 为最佳煅烧温度。

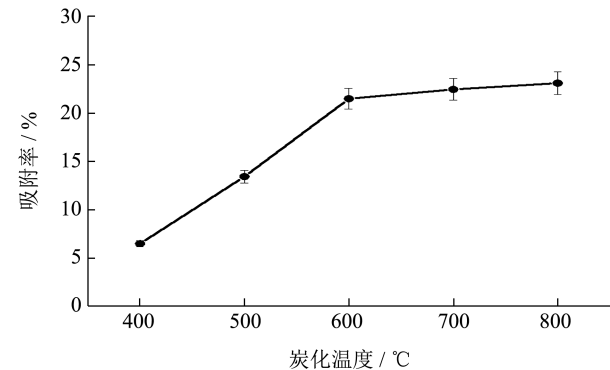


图 1 炭化温度对阿魏酸吸收率的影响

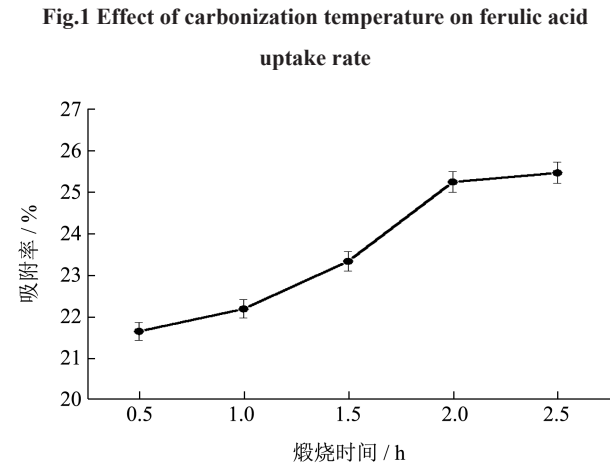


图 2 煅烧时间对阿魏酸吸收率的影响

Fig.2 Effect of calcination time on ferulic acid absorption rate

2.2.2 最佳煅烧时间的选取

将甘蔗渣在 600 ℃ 下煅烧 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h，分别测定对质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液的吸附率，实验结果如下图。分析图 2 可知，生物炭对阿魏酸的吸收率随炭化时间的增加而变大，当

炭化时间达到 2 h 时吸收率为 25%，与 2.5 h 的吸收率几乎相同。由于煅烧时间过长会使炭损失变大，增加时间成本和能源成本，因此选择 2 h 为最佳煅烧时间。

2.3 氧化镁改性生物炭的表征

2.3.1 氧化镁改性生物炭的扫描电镜及能谱分析 (SEM-EDS)

图 3 为氧化镁改性生物炭的局部放大图，由图可知氧化镁改性生物炭为较为完整的块状结构，表面呈现光滑的多孔结构且表面附着有白色颗粒状物质，这可能是由于改性过程中 Mg 元素形成沉淀负载在表面。通过 EDS 分析，其结果如图 4 所示，可得到复合材料中原子分数为 C (69.72%)、O (23.94%)、Mg (4.00%)，说明了 Mg 和 C 的存在，进一步证实镁元素成功负载在生物炭表面且复合材料有较多小孔分布，这样特殊的结构对糖汁的吸附脱色有一定的效果。

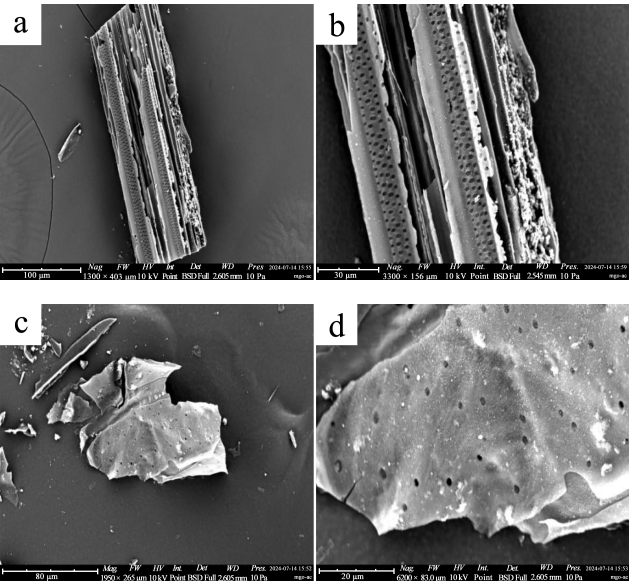


图 3 氧化镁改性生物炭的 SEM 图

Fig.3 SEM plot of the magnesium oxide-modified biochar

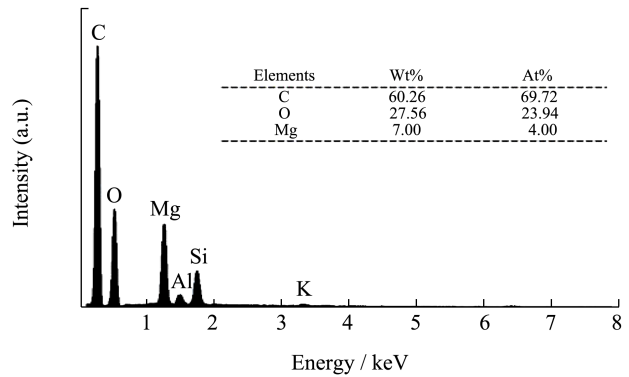


图 4 氧化镁改性生物炭的 EDS 图

Fig.4 EDS plot of biological carbon modified by magnesium oxide

2.3.2 X射线衍射分析 (XRD)

对制得的氧化镁改性生物炭进行 X 射线衍射分析, 得到结果如下图 5 所示。其中 $2\theta=18.55^\circ$ 、 37.95° 、 50.95° 、 58.79° 的衍射峰属于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 衍射峰^[19], $2\theta=36.97^\circ$ 、 42.92° 、 62.27° 、 74.66° 、 78.51° 属于 MgO 的衍射峰, 与标准 MgO 的衍射峰有较好重合^[20]。

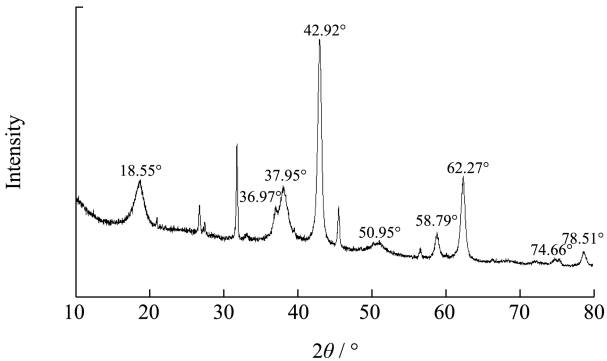


图 5 氧化镁改性生物炭的 X 射线衍射图
Fig.5 An X-ray diffraction pattern of the magnesium oxide-modified biochar

2.3.3 红外光谱分析 (FT-IR)

对制得的氧化镁改性生物炭进行红外光谱分析, 结果如下图 6 所示。对吸收曲线分析知, $3\,429\text{ cm}^{-1}$ 为水分子中的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰^[21], $3\,699\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰对应的是 $\text{Mg}-\text{O}$ 特征峰^[22], $1\,442\text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的特征吸收峰。 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 以内属于 MgO 的特征吸收振动峰, $3\,699\text{ cm}^{-1}$ 处出现氢氧化镁吸收峰, 可能是由于 MgO 非常易于吸收空气中的水分, 导致其出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸收振动峰, 也可能是由于煅烧温度不够高, 煅烧时间不够长, 从而使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 未能完全转化为 MgO ^[10]。

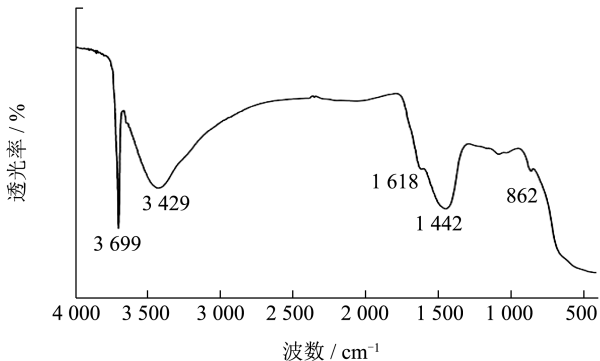


图 6 氧化镁改性生物炭的红外光谱图
Fig.6 FT-IR spectroscopy of modified magnesium oxide

2.3.4 比表面积及孔径分析 (BET)

图 7 为氧化镁改性生物炭复合材料的氮气吸附与脱附等温线及孔径分布图, 该等温线属于 IV 型等温线, 滞后环为 H3 型。这表明所制备的复合材料具有平行

壁狭缝状毛细孔结构。图中的低压区域, 曲线相对平缓, 发生氮气分子单层吸附; 随着相对压力的增加, 发生多层吸附现象。由于毛细凝聚开始于孔壁上的环状吸附膜液面, 而脱附则始于孔口的球形弯月液面, 这种差异导致了吸附-脱附等温线的不重合现象, 形成滞后环。这一现象证实了复合材料中不仅存在微孔结构, 还存在中孔和大孔结构; 利用 BET 方程对氧化镁改性生物炭复合材料的比表面积、平均孔径和平均孔容进行了计算, 具体结果列于表 1。从孔径分布图看出氧化镁改性生物炭复合材料的孔径主要分布在 27.271 nm 和 34.330 nm 左右, 还有一些其他孔径分布较少, 表明了改性后的活性炭的孔结构发生了较大的变化。

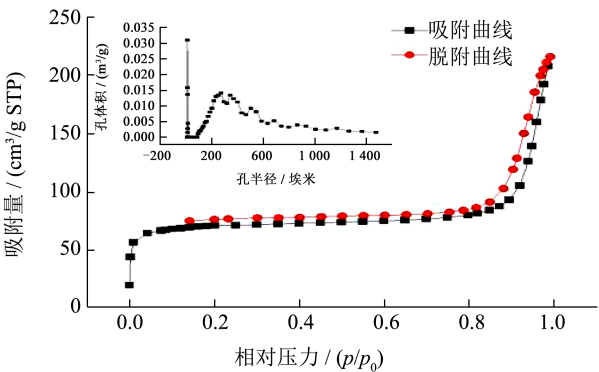


图 7 氧化镁改性生物炭的 N_2 吸附 / 脱附等温线及孔径分布
Fig.7 N_2 adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of magnesium oxide-modified biochar

表 1 氧化镁改性生物炭复合材料表征测定参数

Table 1 Characterization and determination parameters of magnesium oxide-modified biochar composites		
比表面积/(m^2/g)	平均孔径/ $\text{\AA}$	平均孔容/(m^3/g)
226.012 1	258.955	0.232

2.4 吸附性能对比

将改性前后的生物炭及大孔吸附树脂在相同条件下对质量浓度为 25 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液进行吸附, 实验结果如下图 8a 吸附率对比图及图 8b 颜色变化图所示, 相同条件下, 氧化镁改性生物炭显色 30 min 后颜色最浅, 其中大孔吸附树脂吸附率为 22.09% , 普通生物炭对溶液中阿魏酸的吸附率 29.01% , 改性后的生物炭吸附率为 42.01% , 改性后的生物炭相较于改性前吸附率提升了 13.00% , 较大孔树脂提升了 19.92% 。由此可知, 经过氧化镁改性后的生物炭吸附性能得到了增强。其原因可能是经过改性后的生物炭孔容积和比表面积变大且附着的氧化镁表面带电荷产生静电引力, 使得氧化镁改性生物炭具有更优越的吸附性能。

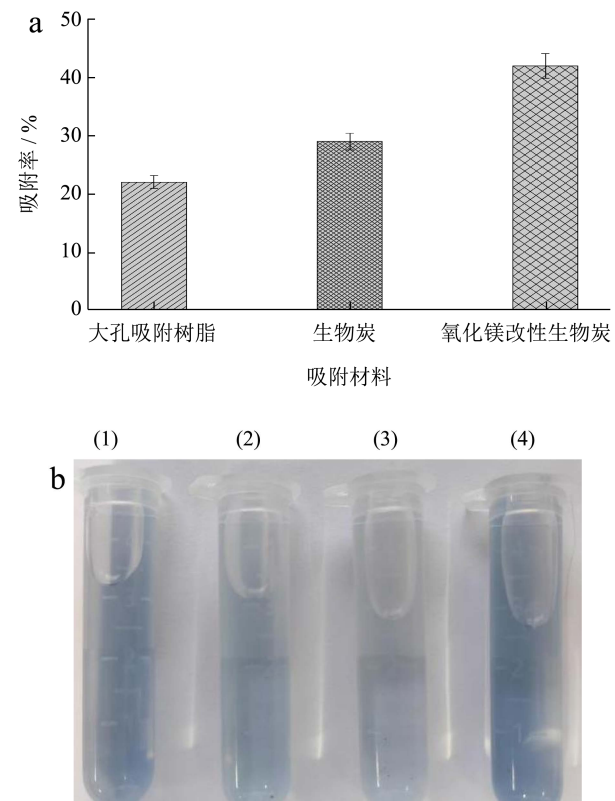


图 8 吸附率对比图 (a) 及颜色变化图 (b)
Fig.8 Comparison diagram of adsorption rate (a) and color change diagram (b)

注: (1) 大孔树脂吸附后, (2) 未改性生物炭吸附后, (3) 氧化镁改性生物炭吸附后, (4) 未吸附的阿魏酸蔗糖溶液。

2.5 再生实验

由图 9 结果可知氧化镁改性生物炭材料重复使用后, 对阿魏酸的吸附率为 23.28%, 表明氧化镁改性生物炭材料具有一定的再生性, 但再生后吸附能力明显下降。这可能是因为重复吸附后, 进行再生过程中, 氧化镁改性生物炭部分孔道堵塞导致材料吸附率降低。

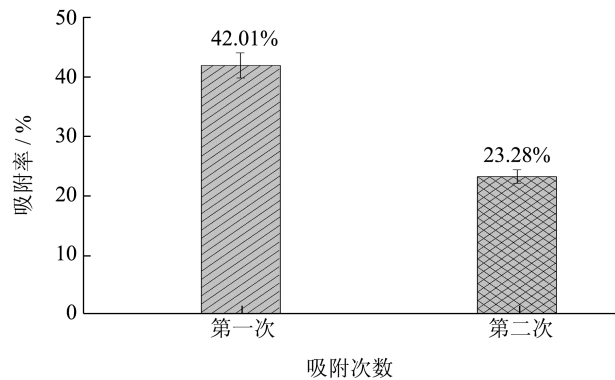


图 9 再生实验
Fig.9 Regeneration experiment

2.6 吸附实验结果分析

2.6.1 pH值单因素结果分析

分析图 10 结果可知, 当溶液初始 pH 值为 5.5 时, 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附率最高, 当 pH 值大于 5.5 之后吸附率逐渐减小, 可能是由于 OH⁻ 离子浓度升高降低了氧化镁改性生物炭表面的基团的活性, 从而导致了溶液中色素分子的吸附能力下降, 因此选择最佳酸碱度为 pH 值为 5.5。

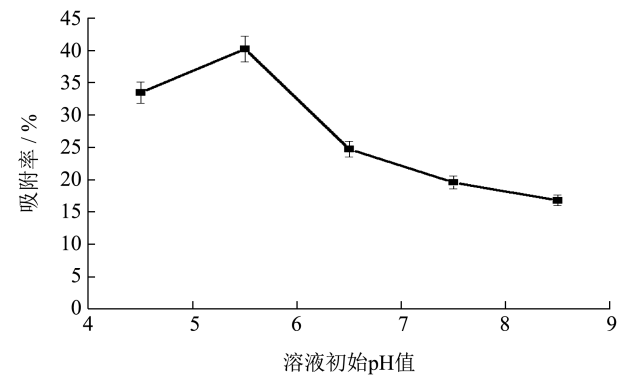


图 10 pH 值对吸附效果的影响
Fig.10 pH effect on the adsorption effect

2.6.2 温度单因素结果分析

由图 11 可知, 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附率随着温度的升高而不断升高, 在 75 °C 时达到最大值, 当温度继续升高吸附率降低, 这可以解释为溶液中的胶体及蛋白质因温度升高易于凝聚, 导致吸附率上升, 而当温度过高, 会引起附着在生物炭上 MgO 吸附和解析的动态过程, 吸附的色素又会被释放出来, 从而导致了吸附率的下降^[10], 因此选择 75 °C 为最佳温度。

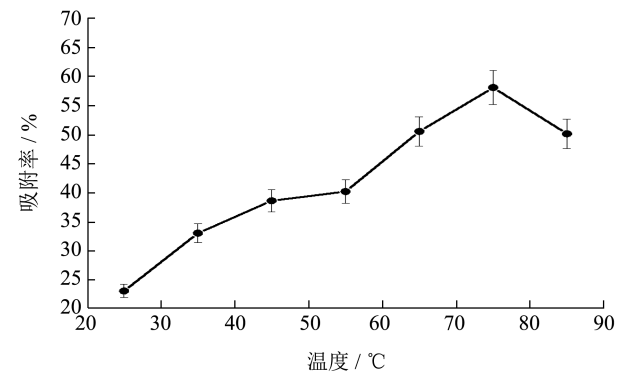


图 11 温度对吸附效果的影响
Fig.11 Effect of temperature on the adsorption effect

2.6.3 搅拌时间单因素结果分析

分析图 12 可知, 吸附率随着搅拌时间的增加而不断增加, 在 120 min 前吸附率上升速率较快, 在

120 min 之后上升速率变慢,这是因为 120 min 之前吸附过程处于初期阶段,吸附剂表面的吸附点位很多,对溶液中的色素分子有很强吸附力,随着吸附时间的延长,表面吸附点位逐渐被填满,吸附能力逐渐减小,吸附速率随之减慢。随着时间的进一步延长吸附率有小幅上升,原因可能是材料表面的氧化镁在酸性条件下逐渐生成了氢氧化镁并与溶液中的色素分子进行了吸附,使得后续吸附率缓慢上升^[23]。为节省实验时间,选择 120 min 为最佳搅拌时间。

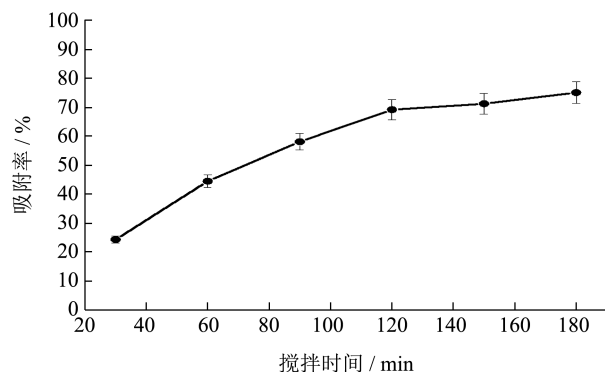


图 12 搅拌时间对吸附效果的影响

Fig.12 Effect of the stirring time on the adsorption effect

2.6.4 投加量单因素结果分析

分析图 13 可知,吸附率随着投加量的增加不断增加,在 10.00 到 150.00 mg 区间内吸附率上升幅度较大,在 150.00 mg 之后吸附速率上升幅度变小,当投入量达到 250.00 mg 时吸附率达到 99.79%。这是因为投加量的增大使吸附点位增多,大大增加了对色素分子的吸附率,当用量为 150.00 mg 时吸附率达到 83%,溶液中大部分色素分子被吸收,使得溶液中色素浓度变小,减弱了色素的扩散能力,继续增加用量吸附率提升幅度小,会造成材料的浪费,因此选择 150.00 mg 为最佳投入量。

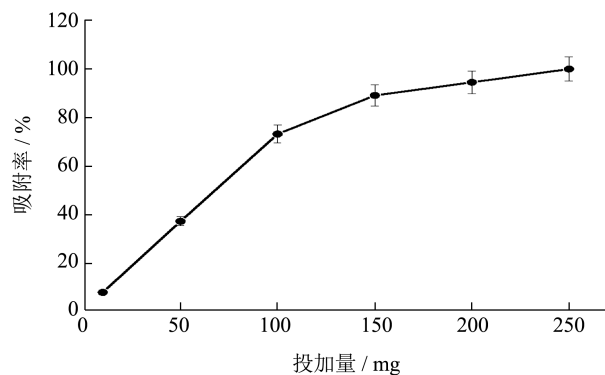


图 13 投加量对吸附效果的影响

Fig.13 Effect of the dosage on the adsorption effect

2.6.5 吸附动力学曲线

以氧化镁改性生物炭对质量浓度为 25、100 mg/L 的阿魏酸蔗糖溶液进行吸附,结果如下图所示。由图 14 可知,在 210 min 前吸附量随吸附时间的延长而增大,在 210 min 之后吸附量趋于饱和,吸附过程基本达到平衡。

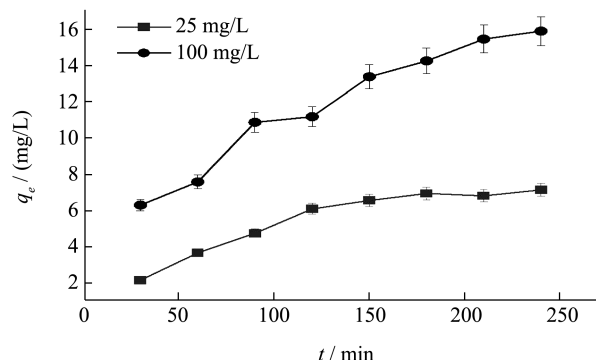


图 14 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附动力学曲线

Fig.14 Kinetic curves of ferulic acid adsorption by magnesium oxide-modified biochar

2.6.6 吸附动力学模型

由图 15 和表 2 数据知,在阿魏酸初始质量浓度为 25、100 mg/L 时,氧化镁改性生物炭对阿魏酸的准一级、准二级动力学模型和粒内扩散模型拟合得到的相关系数 R^2 范围分别为 0.961 7~0.969 1、0.976 0~0.996 0、0.942 7~0.971 8。相比之下,准二级动力学模型最适合用于描述氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附过程。氧化镁改性生物炭对质量浓度为 25、100 mg/L 阿魏酸的吸附速率为 0.000 8、0.000 7 g/(mg·min),理论吸附量为 10.98、20.58 mg/g,实际吸附量为 7.12、15.85 mg/g。由上述结果判定氧化镁改性生物炭对阿魏酸主要进行的是化学吸附。

2.6.7 吸附热力学曲线

在温度 75 °C,吸附时间 180 min 的条件下,对不同初始浓度阿魏酸蔗糖溶液进行吸附,探求初始浓度与吸附容量之间的关系,得到的等温线如下图 16 所示。分析图 16 可知,氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附容量随着初始浓度的增大而增大,当阿魏酸初始质量浓度达到 300 mg/L 后吸附容量增幅趋于 0,此时吸附达到饱和,吸附容量为 34.11 mg/g。原因是当溶液初始浓度低时传质推动力小,色素分子与吸附材料的碰撞概率低,随着初始浓度的增大,传质推动力变大,色素分子与吸附材料的碰撞概率升高,当色素分子初始质量浓度达到 300 mg/L 时,吸附点位几乎被填满,使得后续吸附容量基本保持不变。

表 2 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的动力学模型拟合参数

阿魏酸初始质量 浓度/(mg/L)	准一级动力学模型		准二级动力学模型		粒内扩散模型	
	$K_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_2/[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	R^2	$K_p/[\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})]$	R^2
25	0.023 3	0.969 1	0.000 8	0.976 0	0.518 2	0.971 8
100	0.016 6	0.961 7	0.000 7	0.996 0	0.952 1	0.942 7

表 3 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的动力学模型拟合参数

Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
R^2	$K_L/(\text{L}/\text{mg})$	$Q_{\text{max}}/(\text{mg}/\text{g})$	R^2	n	$K_F/(\text{L}/\text{mg})$
0.920 8	0.003 6	58.14	0.972 8	1.464 9	0.613 8

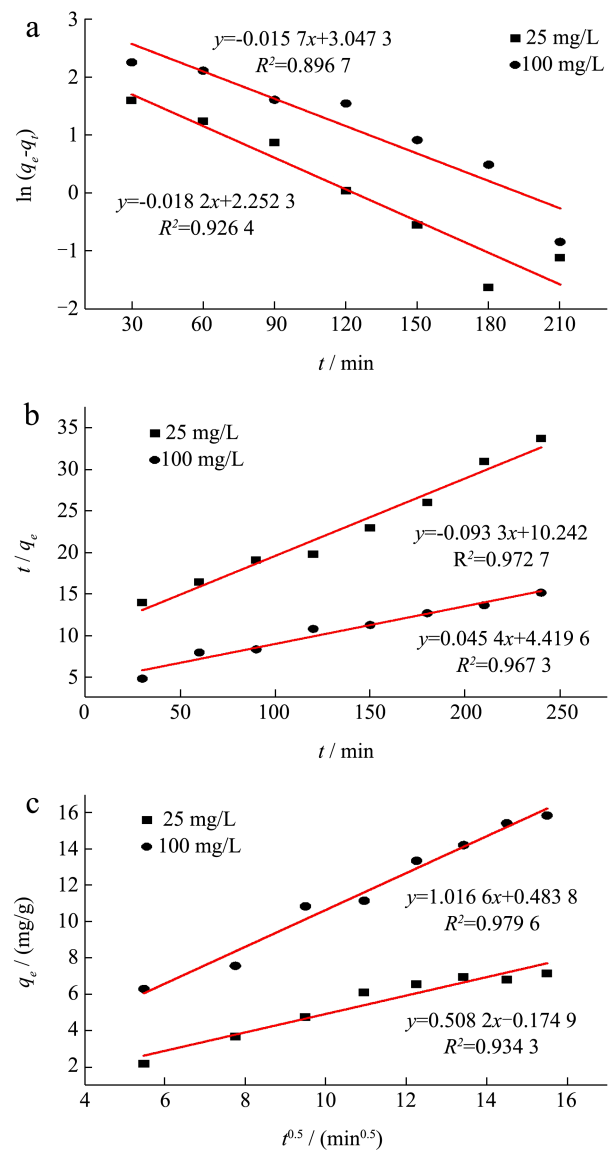


图 15 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附动力学模型
Fig.15 The kinetic model of ferulic acid by magnesium oxide-modified biochar

注：(a) 准一级动力学模型，(b) 准二级动力学模型，(c) 粒内扩散模型。

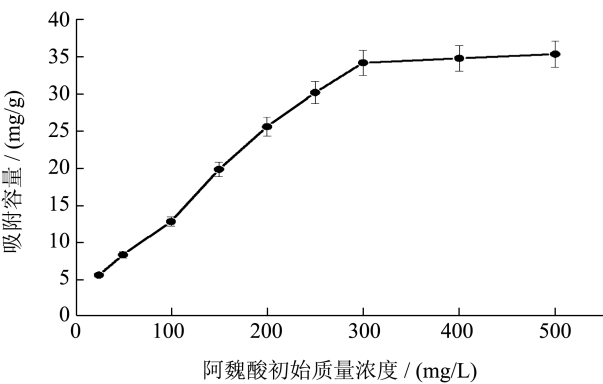
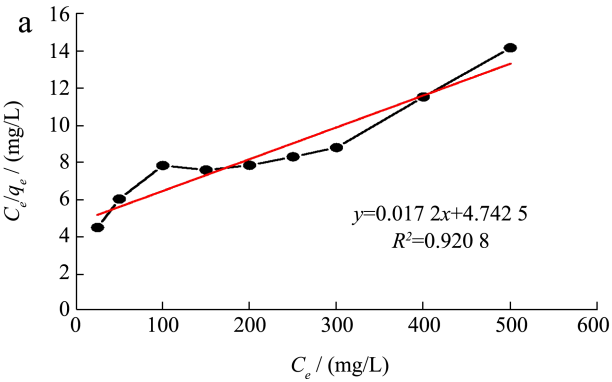


图 16 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附等温线
Fig.16 The adsorption isotherm of ferulic acid by magnesium oxide-modified biochar

2.6.8 吸附热力学模型

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对实验数据进行拟合，结果如下图 17 和表 3。分析可知，采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程模拟氧化镁改性生物炭吸附阿魏酸蔗糖溶液的热力学过程，相关系数 R^2 分别为 0.920 8、0.972 8。饱和吸附量为 58.14 mg/g，吸附指数 $n=1.464 9$ 在 1~2 之间，表明吸附效果良好。说明在实验浓度范围内氧化镁改性生物炭对阿魏酸蔗糖溶液的吸附过程更符合 Freundlich 吸附等温方程，为多分子层吸附。



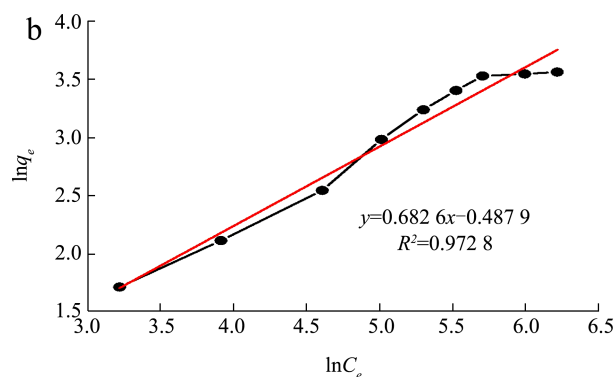


图 17 氧化镁改性生物炭对阿魏酸的吸附热力学模型

Fig.17 Thermodynamic model of ferulic acid adsorption by magnesium oxide-modified biochar

注：(a) Langmuir 吸附模型，(b) Freundlich 吸附模型。

3 结论

本研究以甘蔗渣为原料，通过优化炭化条件制备性能较好的生物炭，之后通过引入镁盐制备氧化镁改性生物炭，再利用多种分析方法对所制成的氧化镁改性生物炭进行表征分析。通过单因素实验测试氧化镁改性生物炭对蔗糖溶液中阿魏酸的最佳吸附条件，之后通过动力学模型和等温模型对数据进行拟合，判断氧化镁改性生物炭对蔗糖溶液中阿魏酸的吸附行为。结论为在温度 600 ℃、时间 2 h 条件下炭化的生物炭性能最佳；通过电子扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射、红外光谱和比表面积和空隙度分析仪可知生物炭成功负载镁元素且孔结构发生了较大的变化，比表面积和空隙率大，吸附能力强；在相同条件下，改性后生物炭对阿魏酸蔗糖溶液的吸附率相较于未改性生物炭及大孔吸附树脂的吸附率有较大提升，且改性后氧化镁改性生物炭材料具有一定再生能力；单因素结果表明最佳吸附条件为：pH 值为 5.5、温度 75 ℃、搅拌时间 120 min、吸附剂用量 0.15 g。

通过三种动力学模型对实验数据进行拟合，得到准二级动力学模型的相关系数 $R^2=0.976\ 9$ 、 $0.996\ 0$ ，效果最好，说明在实验浓度范围内氧化镁改性生物炭对阿魏酸蔗糖溶液的吸附过程更符合准二级动力学模型，以化学吸附为主。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对实验数据进行拟合，得出前者的相关系数 R^2 为 0.920 8，后者为 0.972 8，吸附指数 $n=1.464\ 9$ ，说明在实验浓度范围内氧化镁改性生物炭对阿魏酸蔗糖溶液的吸附过程更符合 Freundlich 吸附等温方程，为多分子层吸附。综上所述，两类模型共同证明了氧化镁改性生物炭对阿魏酸蔗糖溶液的吸附行为主要为多分子层的化学吸附，具有吸附能力强、无污染且成本

低等优点，作为吸附剂在实现糖业生产绿色化中具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] 杜丹丹.新生磷酸钙对芦丁、单宁酸、阿魏酸的吸附性能研究[D].柳州:广西科技大学,2018.
- [2] FAN S L, HUANG Z Q, ZHANG Y J, et al. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 48-55.
- [3] YI Z, CHEN M S, ZHAO Z G, et al. The antibiotic activity and mechanisms of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse extract against food-borne pathogens [J]. *Food Chemistry*, 2015, 185: 112-118.
- [4] ZHENG R, SU S, LI J B, et al. Recovery of phenolics from the ethanolic extract of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse and evaluation of the antioxidant and antiproliferative activities [J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 107: 360-369.
- [5] ZHENG R, SU S, ZHOU H F, et al. Antioxidant/Antihyperglycemic activity of phenolics from sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse and identification by UHPLC-HR-TOFMS [J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 101: 104-114.
- [6] MENG L D, LI K, LI J B, et al. Understanding the pathways for irreversible aggregate clusters formation in concentrated sugarcane juice derived from the membrane clarification process [J]. *Food Science and Technology*, 2021, 151: 112204.
- [7] 陆保祥,施灏,周谦,等.蔗汁澄清工艺技术和设备存在问题及其更新应用效果[J].广西糖业,2023,43(6):38-43.
- [8] 沈石妍,郭家文,崔杰,等.制糖生产糖液脱色方法研究进展[J].中国糖料,2015,37(5):68-71.
- [9] 李煜堃.膜法制糖过程中的生物污染控制及清洗[D].北京:中国科学院大学,2020.
- [10] 冯淑娟,李利军,夏兆博,等.多孔氧化镁的制备及其对糖汁的吸附性能研究[J].食品与发酵工业,2016,42(8):121-127.
- [11] 宗宝,孙卫东,刘容,等.改性沸石在蔗汁脱色中的应用研究[J].绿色科技,2012,5:280-282.
- [12] 黄承都,黄永春,刘斌,等.维生素C改性膨润土的制备及其在蔗汁脱色中的应用[J].中国食品添加剂,2020,31(3):125-131.
- [13] 黄承都,艾硕,黄永春,等.壳聚糖/蒙脱土复合糖用澄清剂的制备工艺及优化[J].中国食品添加剂,2020,31(4):35-41.
- [14] 程昊,孙黎明,唐婷范.球形多孔硅酸镁制备及其糖汁脱色应用[J].食品工业科技,2021,42(5):18-25.
- [15] RIZWAN M, ALI S, QAYYUM M F, et al. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: A critical review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 2230-2248.
- [16] 王红霞,张治伟,徐品,等.农作物废弃物生物炭制备及改性的研究进展[J].广东化工,2024,51(7):95-97.

[17] 丁杰.氧化镁改性凹凸棒土去除沼液中氮磷的研究[D].合肥:安徽农业大学,2021.

[18] HAGHSERESHT F, LU G Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents [J]. Energy & Fuels, 1998, 12(6): 1100-1107.

[19] 邓方圆.氢氧化镁的表面改性及其对EVA复合材料的性能研究[D].西安:西安电子科技大学,2015.

[20] ZHOU K, LI L, MA X C, et al. Activated carbons modified by magnesium oxide as highly efficient sorbents for acetone [J]. RSC Advances, 2018, 8 (6): 2922-2932.

[21] ZHU L J, LV X F, TONG S Y, et al. Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019, 69: 1-9.

[22] LUO H, WANG Y, WEN X, et al. Key roles of the crystal structures of MgO-biochar nanocomposites for enhancing phosphate adsorption [J]. Science of the Total Environment, 2021, 766: 142618-142629.

[23] CHENG H, TANG T, MENG Q, et al. Study on the purification effect and mechanism of micro-nano-bubble-based two-stage air floatation method on the raw sugar redissolved syrapp [J]. Sugar Tech, 2024, 26: 469-477.