

硼酸改性咖啡渣生物炭对磺胺甲噁唑的 吸附研究

殷景瑶, 魏红*, 潘峰, 张泽慧, 谢舒婕

(西安理工大学旱区水工程生态环境全国重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 硼酸(H_3BO_3)与咖啡渣质量比1:1, 700°C热解制备生物炭B-BC₇₀₀₋₁, 通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和X射线光电子(XPS)等方法对B-BC₇₀₀₋₁进行表征, 分析 H_3BO_3 对生物炭结构特性的影响, 探究B-BC₇₀₀₋₁对磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)的吸附性能和机理。结果表明, 与咖啡渣原始生物炭(BC)相比, B-BC₇₀₀₋₁具有较大比表面积和孔径(S_{BET} 和 V_{tot} 由326.23 m²/g和0.121 cm³/g增至646.97 m²/g和0.447 cm³/g), B-BC₇₀₀₋₁能够有效吸附SMX, 当投加量为1.5 g/L、吸附时间240 min时, SMX的吸附率达到100%, 吸附量为7.80 mg/g, 高于BC的吸附量(1.07 mg/g)。B-BC₇₀₀₋₁对SMX的吸附过程符合准二级动力学和Freundlich等温线模型, 表明吸附过程以化学吸附和非均质多层吸附为主; 孔隙填充、 π - π 共轭和静电吸附是B-BC₇₀₀₋₁吸附SMX的主要机制。共存离子(CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 PO_4^-)对SMX的去除率与无外加阴离子时相比有所下降。吸附-解吸4次后对SMX的去除率仍保持在80%以上。 H_3BO_3 改性咖啡渣可有效提高对水中SMX的处理效率。

关键词: 咖啡渣生物炭; 硼酸; 磺胺甲噁唑; 改性; 吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0175-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.030

Adsorption of sulfamethoxazole by boric acid modified coffee ground biochar

YIN Jing-yao, WEI Hong*, PAN Feng, ZHANG Ze-hui, XIE Shu-jie

(State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Boric acid (H_3BO_3) and coffee grounds were mixed in a mass ratio of 1:1 and pyrolyzed at 700°C to prepare biochar B-BC₇₀₀₋₁. The structure and properties of B-BC₇₀₀₋₁ were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effects of H_3BO_3 on the structural characteristics of biochar were analyzed, and the adsorption performance and mechanism of B-BC₇₀₀₋₁ for sulfamethoxazole (SMX) were investigated. The results showed that compared with the original coffee grounds biochar (BC), B-BC₇₀₀₋₁ had a larger specific surface area and pore size (S_{BET} and pore size increased from 326.23 m²/g and 0.121 cm³/g to 646.97 m²/g and 0.447 cm³/g). B-BC₇₀₀₋₁ could effectively adsorb SMX. When the dosage was 1.5 g/L and the adsorption time was 240 min, the adsorption rate of SMX reached 100% and the adsorption capacity was 7.80 mg/g, which was higher than that of BC (1.07 mg/g). The adsorption process of B-BC₇₀₀₋₁ for SMX conformed to the pseudo-second-order kinetics and Freundlich isotherm model, indicating that the adsorption process was mainly chemical adsorption and heterogeneous multilayer adsorption. Pore filling, π - π conjugation and electrostatic adsorption were the main mechanisms of SMX adsorption by B-BC₇₀₀₋₁. The removal rate of SMX in the presence of coexisting ions (CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^-) was lower than that without added anions. After four adsorption-desorption cycles, the removal rate of SMX remained above 80%. H_3BO_3 -modified coffee grounds can effectively improve the treatment efficiency of water containing SMX.

Key words: coffee residue biochar; boric acid; sulfamethoxazole; modification; adsorption

磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)是废水中检出浓度最高的抗生素之一^[1], 检出浓度在 ng/L~mg/L 范围内^[2]。如越南某养殖废水中高达 5.57 mg/L^[3], 长江口水体中为 12.12~25.62 ng/L^[4]。SMX 增加环境中耐药菌及抗性基因的扩散风险^[5], 对生态系统与人类健康构成潜在威胁, 因此去除水

中 SMX 具有重要的研究和社会价值。

现有 SMX 的处理方法有化学法^[6]、生物法^[7]和吸附法等, 其中吸附法因操作简单、无副产物和成本低廉受到关注^[8]。常用吸附材料有天然矿物^[9]、金属氧化物^[10]、生物炭等。其中天然矿物活性位点有限, 金属氧化物存在金属浸出对环境易造成二次污

收稿日期: 2026-01-21; 修回日期: 2026-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51979223)

作者简介: 殷景瑶(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为水体有机污染控制技术, 1246229781@qq.com; 魏红(1977-), 女, 教授, 研究方向为水体有机污染控制技术, 通讯联系人, weihong0921@163.com。

染,而生物炭因孔隙结构丰富、比表面积大和成本低廉等优势在污染物治理中展现出显著优势。但原料不同,生物炭的结构和性能不同,如木质生物炭芳香性强,但含氧官能团不足^[11];草本及农作物^[12]和禽畜粪便、污泥生物炭稳定性较差^[13]。食品加工废弃物富含有机质及多种官能团,热解生物质所得生物炭表面活性较高,有利于极性污染物吸附。咖啡渣作为产量巨大的食品废弃物,2022 年全球年产量约 680 万吨,填埋或者焚烧造成资源的严重浪费并加剧温室气体排放。咖啡渣制备生物炭可实现固废减量、碳封存与增值利用的协同效益。

原始生物炭吸附性能有限,需要改性提高吸附性能。Zhang 等^[14]利用生物炭吸附 SMX,与原始生物炭相比改性后的生物炭对 SMX 的吸附量是未改性的 5 倍。常用氧化剂、金属离子^[15]和酸等进行改性,其中酸改性可有效改善生物炭的孔隙结构提高其吸附能力^[16],Li 等^[17]用磷酸和盐酸活化苜蓿生物炭吸附 SMX,发现苜蓿生物炭改性后对 SMX 的吸附量分别提高 38% 和 45%。但强酸改性存在设备腐蚀及二次污染问题,硼酸(H_3BO_3)作为环境温和友好的弱酸,在热解过程中可以促进微孔生成,并在碳骨架上引入 B-O 和 B-C 等含硼结构,调控表面化学性质与电子结构,提高对 SMX 的吸附能力。目前针对咖啡渣生物炭去除 SMX 的研究仍较为缺乏。

基于此,本文以咖啡渣为原料、 H_3BO_3 为活化剂制备咖啡渣生物炭,采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FT-IR)系统表征其微观结构与表面化学特性,探讨 H_3BO_3 改性咖啡渣生物炭理化性质的优化。结合吸附动力学、吸附等温模型探究咖啡渣生物炭对 SMX 的吸附机制。为咖啡渣的资源化利用及水体抗生素污染治理提供理论依据与材料支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、 H_3BO_3 、NaOH、HCl、 $H_2C_2O_4$ 、 $C_8H_8O_7$ 均为分析纯,购于天津大茂试剂工厂,磺胺甲噁唑,纯度 $\geq 98\%$,阿拉丁股份有限公司;超纯水机,四川优普超纯科技有限公司;101-1AB 型气浴恒温振荡器,天津市泰斯特仪器有限公司;5E-MF6100 型马弗炉,长沙开元仪器股份有限公司;Agilent1200 型液相色谱仪,美国安捷伦公司;V-Sorb2800TP 型自

动氮气吸附仪(BET),北京金埃普科技有限公司;JSM-7610FPlus 扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国 Thermo Scientific 公司;AXIS SUPRA+ 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),日本 Shimadzu 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 咖啡渣生物炭的制备

咖啡渣来源于某咖啡连锁店,首先对咖啡渣进行预处理,将咖啡渣用去离子水冲洗 3~5 遍洗去表面的水溶性物质并过滤,放入 105℃ 烘箱中干燥至恒重备用。将预处理后的咖啡渣称取一定质量放置于 30 mL 坩埚中,置于马弗炉中,以 5℃/min 的升温速率至 500、600、700℃,保温 2 h,待马弗炉自行冷却至室温后取出,研磨过 100 目筛,所得材料命名为 BC_T (T 为温度)。

1.2.2 H_3BO_3 改性咖啡渣生物炭的制备

称取预处理后的咖啡渣与 H_3BO_3 于锥形瓶中加入去离子水混合均匀,置于摇床上 180 r/min 振荡 8 h,将得到的混合材料进行过滤后于 105℃ 烘箱中干燥至恒重,转移至 30 mL 的坩埚中,放入马弗炉中,缺氧条件下以 5℃/min 分别升温至 500、600、700℃,保持 2 h,待马弗炉自行冷却至室温后取出,研磨过 100 目筛,根据 H_3BO_3 与咖啡渣的质量比,将所得生物炭材料命名为 $B-BC_{T-x}$ (T 为温度, $x=0、0.25、0.5、1、2$)。

1.2.3 SMX 分析

称取 0.5 g SMX 用 1 mol/L NaOH 溶解并转移至 1 000 mL 容量瓶中定容,得到 500 mg/L 的 SMX 储备液,取适量储备液稀释成一系列浓度梯度的标准溶液(1~50 mg/L),采用 Agilent 1200 型高效液相色谱仪进行分析,色谱柱为 Eclipse Plus C18(4.6 mm×150 mm,5 μ m);流动相为 60% 纯水和 40% 乙腈溶液,检测波长 270 nm,柱温 30℃,在此条件下 SMX 保留时间 $t_R = 6.0$ min。标准曲线方程(浓度范围 0~50 mg/L)见式(1)。

$$Y = 43.903X + 1.709 (R^2 = 0.9997) \quad (1)$$

1.3 吸附实验与数据分析

1.3.1 序批吸附实验

取一定量浓度为 500 mg/L 的 SMX 储备液于 100 mL 的容量瓶中,定容,转移至 150 mL 锥形瓶中,加入生物炭,密封后放入恒温摇床中(25℃,180 r/min)振荡 240 min,间隔一定时间取样,高效

液相色谱仪测定 SMX 浓度。所有实验重复 3 次,取平均值。

1.3.2 B-BC₇₀₀₋₁投加量和 pH 影响

实验过程同上。在研究 B-BC₇₀₀₋₁ 投加量影响时,B-BC₇₀₀₋₁ 的投加量分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g/L 和 3.0 g/L,SMX 初始浓度为 10 mg/L,反应温度为 25℃。在研究 pH 影响时,B-BC₇₀₀₋₁ 投加量为 1.5 g/L,pH 分别为 3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00、11.00、12.00,反应温度为 25℃。

1.3.3 吸附动力学

B-BC₇₀₀₋₁ 投加量为 1.5 g/L,SMX 浓度为 10 mg/L,密封后放入恒温摇床中(25℃,180 r/min)振荡,间隔一定时间取样测定 SMX 浓度。

1.3.4 吸附等温线

B-BC₇₀₀₋₁ 投加量为 1.5 g/L,分别加入 100 mL 浓度为 5、10、15、20、25、30、35、40 mg/L 和 50 mg/L 的 SMX 溶液,将锥形瓶密封后放入恒温摇床中(25℃,180 r/min)振荡测定 SMX 浓度。

1.3.5 共存离子

150 mL 锥形瓶中加入 100 mL、10 mg/L 的 SMX 溶液,将不同浓度的 NaCl、Na₂CO₃、NaHCO₃、Na₂SO₄、NaNO₃、NH₄Cl、Na₃PO₄·12H₂O 的溶液加入锥形瓶中,密封瓶口后放入恒温摇床中(25℃,180 r/min)振荡,计算平衡时浓度。

1.3.6 吸附剂再生和重复使用

无水乙醇作为解吸剂再生 B-BC₇₀₀₋₁,将 B-BC₇₀₀₋₁ 与无水乙醇混合置于摇床中,在 25℃,180 r/min 条件下振荡 24 h 进行解吸,连续进行 4 个再生循环。

1.4 数据分析

生物炭对 SMX 的去除率和吸附量的计算如式(2)、式(3)所示。

$$R = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$q_t = [(c_0 - c_t)/m] \times V \quad (3)$$

式中, R 为污染物去除率,%; c_0 和 c_t 分别为 0 和 t 时刻 SMX 浓度,mg/L; V 为反应液体积,L; m 为生物炭的添加量,g; q_t 为吸附量 mg/g。

动力学实验数据采用准一级、准二级和粒子内扩散模型,如式(4)~式(6)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (5)$$

$$q_t = k_d t^{0.5} + D \quad (6)$$

式中, q_t 为 t 时刻 SMX 吸附量,mg/g; q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; k_1 为准一级吸附动力学

速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级吸附动力学速率常数,g/(mg·min); k_d 为颗粒内扩散系数,g/(g·min^{0.5}); D 为与边界层厚度相关的常数。

吸附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合,如式(7)、式(8)所示。

$$q_e = q_m [(K_L c_e)/(1 + K_L c_e)] \quad (7)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} + c \quad (8)$$

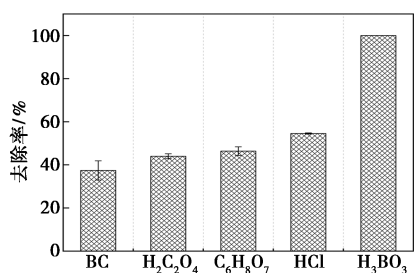
式中, c_e 为平衡时溶液中 SMX 的浓度,mg/L; q_e 为平衡时 SMX 的吸附量,mg/g; q_m 为最大吸附量,mg/g; K_L 为方程 Langmuir 的特征常数,L/g; K_F 和 n 为 Freundlich 方程常数。

2 结果与讨论

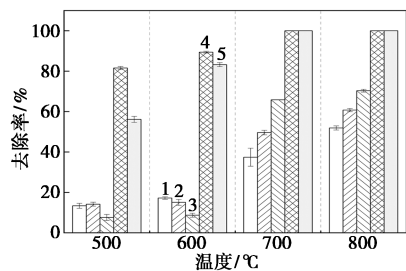
2.1 生物炭制备优化

不同酸(HCl、H₂C₂O₄、C₆H₈O₇)活化咖啡渣生物炭[热解温度 700℃,[$m(\text{酸}):m(\text{咖啡渣})=1:1$]对 SMX 的去除率如图 1(a)所示。HCl、H₂C₂O₄、C₆H₈O₇ 活化咖啡渣生物炭对 SMX 的吸附量分别为 4.29、3.22、3.5 mg/g。经 H₃BO₃ 改性的生物炭最大吸附量为 7.80 mg/g,H₃BO₃ 改性生物炭通过热解其比表面积由 326.23 m²/g 增至 646.97 m²/g。考虑到强酸的腐蚀性和环境毒性,相对温和且环境友好的 H₃BO₃ 作为活化剂具有明显优势。

如图 1(b)所示,热解温度在 500~800℃时,B-BC_{T-x}对 SMX 的去除率分别为 81.57%、89.40%、100.00%、100.00%。TG 曲线[图 1(c)、(d)]主要有 3 个失重过程:200℃以下水分蒸发;200~400℃半纤维素、纤维素和木质素的分解^[18];400~800℃是由于结晶区衍生炭前驱体的气化。700℃基本炭化,热稳定性好,从节约能耗的观点来考虑,最高热解温度选择 700℃。如表 1 所示,B-BC_{T-x}在不同温度下的孔径分布大小为 B-BC₇₀₀₋₁>B-BC₆₀₀₋₁>B-BC₅₀₀₋₁,B-BC₇₀₀₋₁ 的孔隙结构最为显著。温度由 500℃升至 700℃时,S_{BET}由 453.39 m²/g 增至 646.97 m²/g,V_{tot}由 0.146 cm³/g 增至 0.447 cm³/g,结果与图 1(b)中 SMX 的去除率相对应。H₃BO₃ 与咖啡渣质量比为 0:1、0.25:1、0.5:1、1:1 和 2:1 时,B-BC₇₀₀₋₁ 和 B-BC₇₀₀₋₂ 对 SMX 的去除率都达到 100.00%。Cao 等^[19]利用山核桃壳制备生物炭,经 H₃BO₃ 活化后其比表面积由 436.29 m²/g 增加至 538.5 m²/g,且其 H₃BO₃ 与生物炭的质量比高于本文中的 1:1。综合考虑吸附效果与经济成本,实验选择 B-BC₇₀₀₋₁ 进行研究。

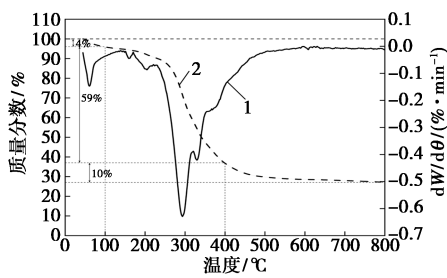


(a) 不同酸活化生物炭对 SMX 的去除率



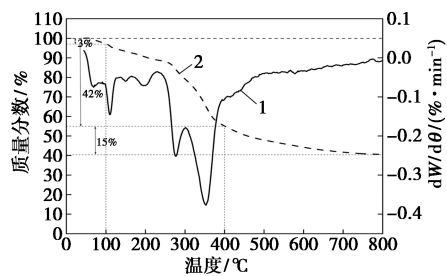
1—BC; 2—B-BC_{0.25}; 3—B-BC_{0.5}; 4—B-BC₁; 5—B-BC₂

(b) 不同热解温度和不同 H₃BO₃ 与生物炭质量比下对 SMX 的去除率



1—DTG; 2—TG

(c) BC₇₀₀ 热重曲线



1—DTG; 2—TG

(d) B-BC₇₀₀₋₁ 热重曲线

图 1 生物炭制备与优化

表 1 不同热解温度下 BC 和 B-BCT-x 的比表面积和孔体积

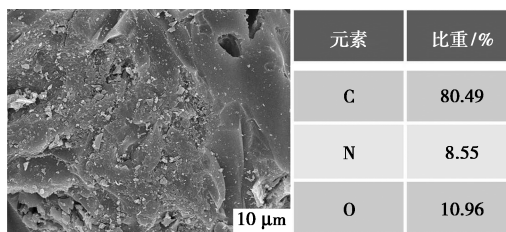
生物炭	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{mic}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{tot}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{mic}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$D_{avg}/$ nm
BC ₇₀₀	326.23	255.40	0.121	0.160	2.240
BC ₆₀₀	129.55	49.02	0.020	0.073	2.746
BC ₅₀₀	78.40	32.89	0.013	0.041	3.877

B-BC ₇₀₀₋₁	吸附前	646.97	384.50	0.447	0.276	2.767
	吸附后	609.35	310.01	0.341	0.273	2.230
B-BC ₆₀₀₋₁		548.25	413.47	0.198	0.251	2.295
B-BC ₅₀₀₋₁		453.39	316.92	0.146	0.213	2.927

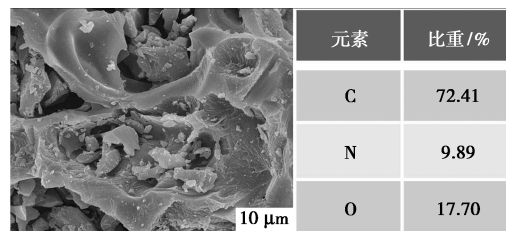
2.2 生物炭的理化性质

2.2.1 SEM-EDS 分析

BC₇₀₀ 与 B-BC₇₀₀₋₁ 的扫描电子显微镜-能谱分析仪 (SEM-EDS) 如图 2 所示, BC₇₀₀ 表面光滑, 微孔结构有限。经 H₃BO₃ 修饰后, 可以观察到 B-BC₇₀₀₋₁ 表面变得粗糙, 孔隙丰富, 孔径变大, 而且表面褶皱不平, 含有多孔结构。这些大孔结构有利于污染物在生物炭内的快速扩散。原始生物炭和经 H₃BO₃ 活化后的生物炭两者具有相似的元素组成。



(a) BC₇₀₀ 的 SEM 图和 EDS

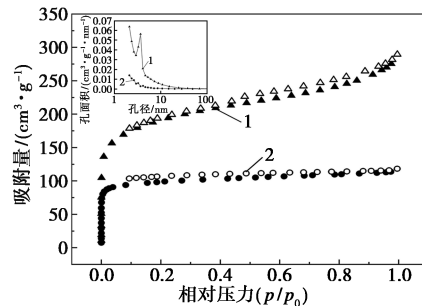


(b) B-BC₇₀₀₋₁ 的 SEM 图和 EDS

图 2 BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 的 SEM 图和 EDS

2.2.2 BET 分析

BC₇₀₀ 与 B-BC₇₀₀₋₁ 的 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布图如图 3 所示, 基于 IUPAC 等温线分类, 可以看出 BC₇₀₀ 与 B-BC₇₀₀₋₁ 的 N₂ 吸附-脱附等温线整



1—B-BC₇₀₀₋₁; 2—BC₇₀₀

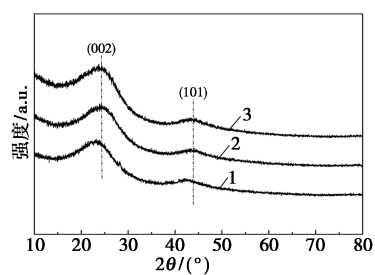
图 3 BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

体呈现出典型的 I 型和 IV 型,这表示材料中同时存在介孔和微孔特征。与 BC_{700} 相比, $B-BC_{700-1}$ 表现出更强的 N_2 吸附能力和更大的比表面积($646.97 \text{ m}^2/\text{g}$),这可能与微孔含量较多有关。这表明 H_3BO_3 活化咖啡渣生物炭对比表面积的提高具有显著效果,有利于对污染物的吸附去除。

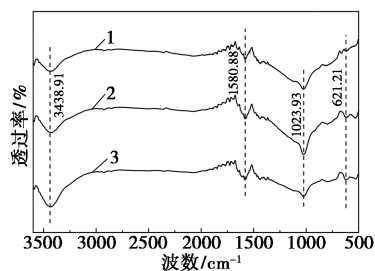
2.2.3 XRD 和 FT-IR 分析

BC_{700} 与 $B-BC_{700-1}$ 的 XRD 和 FT-IR 如图 4 所示,图 4(a) 中, BC_{700} 和 $B-BC_{700-1}$ 在 $2\theta=24^\circ$ 和 44° 处有两个较宽的衍射峰,分别对应碳材料典型的 (002) 晶面和 (101) 晶面,表明生物炭呈现无定形石墨结构特征^[20]。与 BC_{700} 相比, $B-BC_{700-1}$ 的衍射峰向高角度偏移,说明硼掺杂促进了碳层堆叠结构的形成,使生物炭具有更高的石墨化程度。吸附 SMX 后, $B-BC_{700-1}$ 的 (002) 峰进一步增强收窄,这表明 SMX 分子在孔道内与碳层间的填充作用增强了碳结构的局部有序性。

图 4(b) 中,在 $3400\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 出现明显的吸收峰,这归因于表面 $-OH$ 的伸缩振动^[21]。改性后峰强度有所增加,这说明经 H_3BO_3 活化后有效引入了含氧官能团,且在吸附后对应峰强度增加,表明生物炭表面的 $-OH$ 与 SMX 分子中的含氮官能团形成氢键。 1581.05 cm^{-1} 处的峰为羧基 $C=O$ 伸缩振动引起的, 1026.01 cm^{-1} 和 623.27 cm^{-1} 处的峰为 $O-C$ 和 $B-O$ 的伸缩振动^[22]。 $B-BC_{700-1}$ 在吸附 SMX 后 $B-O$ 峰值发生偏移,这证明 $B-O$ 参与了反应。



(a) XRD 谱图



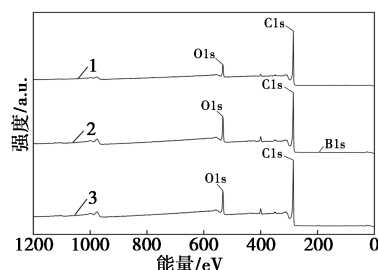
(b) FT-IR 谱图

1— BC_{700} ; 2— $B-BC_{700-1}$ 吸附前; 3— $B-BC_{700-1}$ 吸附后

图 4 BC_{700} 和 $B-BC_{700-1}$ 的晶体结构和表面官能团

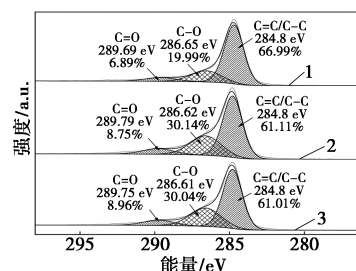
2.2.4 XPS 分析

BC_{700} 与 $B-BC_{700-1}$ 的 XPS 如图 5 所示。图 5(a) 是 BC_{700} 和 $B-BC_{700-1}$ 吸附 SMX 后的全谱图,分别在 286、533、399 eV 处出现强峰,其主要元素组成为 C、O、N。与 BC_{700} 相比, $B-BC_{700-1}$ 的 C 含量降低, O 含量增加,说明改性生物炭对 O 进行了保留,且在 191.95 eV 处出现了一个新的 B 1s 峰,这证明了 B 元素被成功掺杂在了生物炭上。图 5(d) 展示了



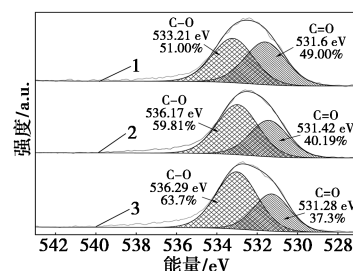
1— BC_{700} ; 2— $B-BC_{700-1}$ 吸附前; 3— $B-BC_{700-1}$ 吸附后

(a) XPS 全谱图



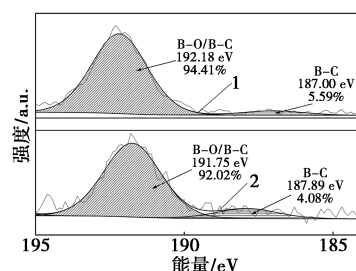
1— BC_{700} ; 2— $B-BC_{700-1}$ 吸附前; 3— $B-BC_{700-1}$ 吸附后

(b) C 1s 精细谱图



1— BC_{700} ; 2— $B-BC_{700-1}$ 吸附前; 3— $B-BC_{700-1}$ 吸附后

(c) O 1s 精细谱图



1— $B-BC_{700-1}$ 吸附前; 2— $B-BC_{700-1}$ 吸附后

(d) B 1s 精细谱图

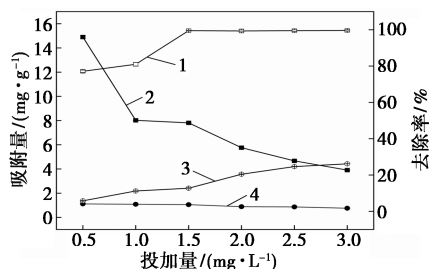
图 5 BC_{700} 和 $B-BC_{700-1}$ 的 XPS 分析

B 1s 的拟合图谱,从图中可以看出在 187.00、192.18 eV 处有峰,分别对应的是 B—O 和 B—C^[23]。吸附后 B—O 含量降低,这说明 B—O 参与了 SMX 的吸附^[24]。B-BC₇₀₀₋₁ 中 C 1s 分解为 284.80、286.62、289.79 eV 3 个特征峰,分别对应 C=C/C—C、C—O、C=O 键。O 1s 分解为 531.42、536.17 eV 对应 C=O 和 C—O 键。如图 5(c) 中在 B-BC₇₀₀₋₁ 吸附 SMX 后 C=O 含量降低,说明 B-BC₇₀₀₋₁ 表面的 C=O 参与了 SMX 的吸附,通过氢键相互作用,与 FT-IR 的分析结果一致。

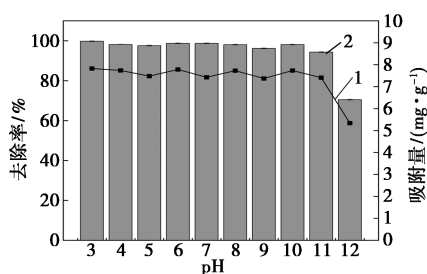
2.3 影响因素分析

2.3.1 投加量

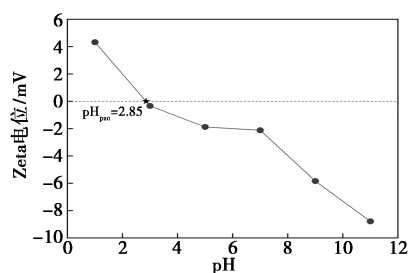
如图 6(a) 所示,B-BC₇₀₀₋₁ 投加量从 0.5 g/L 增加至 3.0 g/L,SMX 去除率从 77.52% 提高至 100.00%,但其吸附量随着生物炭投加量的增多而逐步减少。综合考虑 B-BC₇₀₀₋₁ 对 SMX 的吸附量和去除率,确定最佳投加量为 1.5 g/L,当投加量为 1.5 g/L 时,吸附量为 7.80 mg/g。



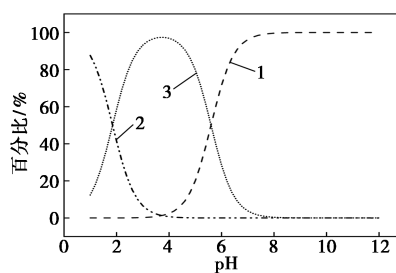
1—B-BC₇₀₀₋₁ 去除率;2—B-BC₇₀₀₋₁ 吸附量;
3—BC₇₀₀ 去除率;4—BC₇₀₀ 吸附量
(a) BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 投加量



1—B-BC₇₀₀₋₁ 吸附容量;2—B-BC₇₀₀₋₁ 去除率
(b) pH 对 B-BC₇₀₀₋₁ 对 SMX 吸附的影响



(c) B-BC₇₀₀₋₁ 的 Zeta 电位



1—SMX⁻;2—SMX⁺;3—SMX
(d) 不同 pH 下 SMX 形态分布曲线

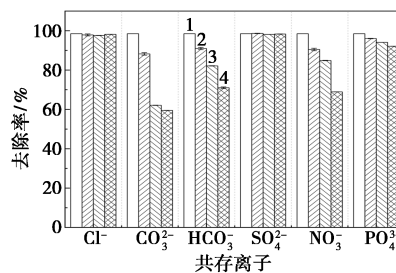
图 6 影响因素分析

2.3.2 溶液初始 pH

pH 是影响 SMX 吸附效果的重要因素。如图 6(b) 所示,随着 pH 从 3.00 增加到 12.00,吸附量从 7.80 mg/g 降低至 5.34 mg/g,这是由于 SMX 的解离 ($pK_{a1}=1.6, pK_{a2}=5.7$) 受到溶液 pH 的影响。如图 6(d) 所示,在酸性条件下 ($3 \leq \text{pH} \leq 5$),SMX 分子主要以中性形式存在,而在中性和碱性条件下 ($7 \leq \text{pH} \leq 11$),SMX 分子主要带负电荷。一般情况下,由于热解过程中—OH 和—COOH 的生成,生物炭表面带负电荷^[25]。图 6(c) 表示 B-BC₇₀₀₋₁ 的 Zeta 电位随溶液 pH 的变化曲线,经检测 B-BC₇₀₀₋₁ 材料表面的 pH_{pzc} 为 2.85,在中性和碱性条件下,SMX 在 B-BC₇₀₀₋₁ 上的吸附可能受到静电斥力的抑制^[26]。相比之下,在酸性条件下,SMX 分子更容易扩散到吸附剂内部,从而产生更高的吸附容量。

2.3.3 共存离子的影响

天然水环境中总是存在共存离子,如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等,它们会竞争吸附剂上的吸附位点。因此,我们进一步探索离子对 B-BC₇₀₀₋₁ 吸附 SMX 的影响,以评估其吸附能力。如图 7 所示,可以看出 B-BC₇₀₀₋₁ 对 SMX 的吸附主要受 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 影响。 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 对 SMX 的去除率与无外加阴离子时相比分别下降了 38.88%、29.12%、27.68%、6.36%。抑制作用 $\text{CO}_3^{2-} >$



1—0 mol/L;2—0.01 mol/L;3—0.025 mol/L;4—0.05 mol/L

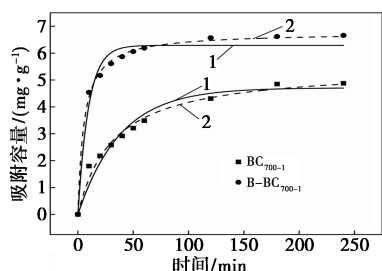
图 7 共存离子对 B-BC₇₀₀₋₁ 去除 SMX 的影响

$\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$, 且 SMX 的去除率随离子浓度的升高而下降。

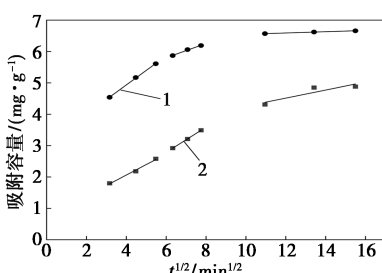
酸根离子的水解作用使溶液呈碱性, SMX 分子在碱性环境下主要是阴离子状态, 而生物炭表面带负电荷抑制去除效率^[27]。SMX 上带负电荷的 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 基团可以与生物炭上的表面羧基或羟基相互作用, 形成 $\text{SO}_2\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, 作为一种负电荷辅助的氢键 ($-\text{CAHB}(\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{Y})$)^[28]。碳酸盐的存在明显抑制了 B-BC₇₀₀₋₁ 吸附 SMX, 因为碳酸盐倾向于形成 ($-\text{CAHB}$), 它可以与 SMX 表面竞争羧基或羟基, 而 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在水溶液中呈中性, 因此二者的存在并不会对吸附过程产生显著的抑制作用。此外, 溶液中的 HCO_3^- 与 NO_3^- 还会占据 B-BC₇₀₀₋₁ 表面的吸附位点, 从而影响吸附效果。

2.4 吸附动力学

如表 2 所示, 采用准一级和准二级动力学模型来评价吸附过程(图 8), 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型更符合动力学数据。 R_2^2 相对较



1—准一级动力学模型; 2—准二级动力学模型
(a) 吸附动力学模型



1—B-BC₇₀₀₋₁; 2—BC₇₀₀
(b) 颗粒内扩散模型

图 8 吸附动力学及颗粒内扩散模型拟合

表 2 BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 去除 SMX 的动力学拟合参数

生物炭	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
	$K_1 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
BC ₇₀₀	0.02625	4.71	0.9599	0.0058	5.48	0.9836
B-BC ₇₀₀₋₁	0.10445	6.29	0.9728	0.0267	6.77	0.9977

高, 同时, 准二级动力学模型计算的 q_e 更接近实验值, 进一步证实了准二级模型与动力学数据吻合较好。该过程是一个化学吸附过程^[18], 吸附主要取决于 B-BC₇₀₀₋₁ 与 SMX 分子之间的相互作用。

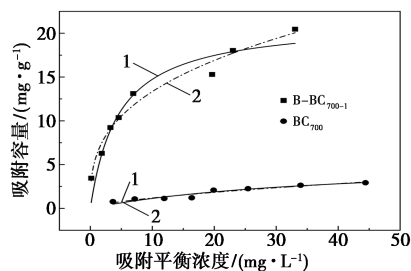
颗粒内扩散模型拟合结果如表 3, BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 在吸附 SMX 的过程中分为 3 个阶段, 第 1 阶段: 颗粒外部扩散阶段, SMX 浓度差是扩散的驱动力; 第 2 阶段: 颗粒内扩散, SMX 浓度减小, 传质阻力变大, 吸附速率下降; 第 3 阶段: 吸附到达平衡阶段。由图 8(b) 可以看出, 拟合后的曲线均未经过原点, 这表明颗粒内扩散吸附并不是唯一的限速过程, 还与外扩散和表面吸附有关^[29]。

表 3 BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 去除 SMX 的颗粒内扩散拟合参数

生物炭	BC ₇₀₀			B-BC ₇₀₀₋₁		
	$K_d / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$L / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$K_d / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$L / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
第 1 阶段	0.3346	0.7242	0.9918	0.4631	3.0825	0.9993
第 2 阶段	0.2008	0.3822	0.9996	0.2257	4.4498	0.9938
第 3 阶段	0.1285	2.9725	0.8278	0.0199	6.3529	0.9998

2.5 吸附等温线

Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合如图 9 所示, 在 SMX 浓度较低时, 平衡吸附量随着浓度的增长趋势较快, 在 SMX 浓度较高时, 平衡吸附量随浓度的增长趋势变缓, 说明在较低浓度时更有利于生物炭对 SMX 的吸附。然后通过 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合等温线实验数据, 以确定吸附过程是单层吸附还是多层吸附。如表 4 所示, Freundlich 模型要比 Langmuir 模型更好地描述 B-BC₇₀₀₋₁ 对 SMX 的吸附过程, 这表明 SMX 吸附到 B-BC₇₀₀₋₁ 上的过程是以多分子层吸附为主^[30]。Freundlich 模型的 $1/n$ 值均小于 1, 表明生物炭吸附性能良好。



1—Langmuir 模型; 2—Freundlich 模型

图 9 BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 去除 SMX 的吸附等温线

表 4 BC₇₀₀ 和 B-BC₇₀₀₋₁ 去除 SMX 的
吸附等温线拟合参数

	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot$ g^{-1})	$K_L /$ ($\text{L} \cdot$ mg^{-1})	R^2	$K_F /$ ($\text{mg}^{1-n} \cdot$ $\text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$)	$1/n$	R^2
BC ₇₀₀	5.53	0.0258	0.9009	0.2813	0.6250	0.9175
B-BC ₇₀₀₋₁	21.44	0.2197	0.9251	6.0739	0.4315	0.9709

2.6 吸附再生与重复利用

实验选择无水乙醇作为脱附剂,将脱附后的 B-BC₇₀₀₋₁ 进行干燥后再去吸附 SMX,计算其再生效率,探究材料再生性能,结果如图 10 所示。

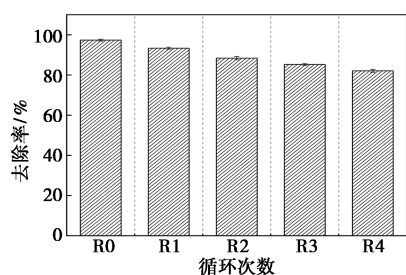


图 10 B-BC₇₀₀₋₁ 的重复使用性能

在进行 4 轮再生后,对 SMX 的去除率仍能达到 80% 以上, R₄ 的去除率相比 R₀ 降低了 15.29%。这可能是由于吸附剂在脱附再生的过程中存在质量损失,且 B-BC₇₀₀₋₁ 表面吸附的 SMX 没有被洗脱液完全去除,再生后 B-BC₇₀₀₋₁ 材料表面活性位点减少,导致 B-BC₇₀₀₋₁ 的吸附能力下降。结果表明 B-BC₇₀₀₋₁ 可能是去除环境中 SMX 有效且经济的吸附剂。

3 结论

以咖啡渣为原料、H₃BO₃ 为活化剂制备生物炭, H₃BO₃ 与咖啡渣的质量比为 1:1 时,生物炭 B-BC₇₀₀₋₁ 孔隙结构改善显著,比表面积和孔体积显著增大,对 SMX 的去除率显著增加。B-BC₇₀₀₋₁ 对 SMX 的吸附动力学过程符合准二级动力学模型 ($R^2 = 0.9977$), 吸附过程快速,主要以化学吸附为主,颗粒内扩散不是唯一限速步骤。吸附等温线符合 Freundlich 模型 ($R^2 = 0.9709$), 吸附以非均质多层吸附为主。B-BC₇₀₀₋₁ 对 SMX 的吸附受多种机制控制,包括孔隙填充、 $\pi-\pi$ 共轭和静电吸附。B-BC₇₀₀₋₁ 具有良好的稳定性,在 4 次循环再生后对 SMX 的去除率仍能达到 80% 以上,这为开发具有稳定性且环保的吸附剂开辟了一条新途径。

参考文献

- [1] 朱珊珊,冯传哲,黄辉,等.磺胺类药物在水中的分布及去除技术研究进展[J].环境科学与技术,2021,44(4):64-71.
- [2] Zhao M, Ma X, Liao X, *et al.* Characteristics of algae-derived biochars and their sorption and remediation performance for sulfamethoxazole in marine environment [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133092.
- [3] Do T C M V, Nguyen D Q, Nguyen T D, *et al.* Development and validation of a LC-MS/MS method for determination of multi-class antibiotic residues in aquaculture and river waters, and photocatalytic degradation of antibiotics by TiO₂ nanomaterials [J]. Catalysts, 2020, 10(3): 356.
- [4] Guo X, Feng C, Gu E, *et al.* Spatial distribution, source apportionment and risk assessment of antibiotics in the surface water and sediments of the yangtze estuary [J]. Science of The Total Environment, 2019, 671: 548-557.
- [5] 刘智,谷俊红,李宁宁,等.新型镓基金属有机凝胶的快速室温制备及吸附四环素性能[J].高等学校化学学报,2024,45(5): 137-147.
- [6] Liu S H, Wei Y S, Lu J S. Visible-light-driven photodegradation of sulfamethoxazole and methylene blue by Cu₂O/rGO photocatalysts [J]. Chemosphere, 2016, 154: 118-123.
- [7] Baaloudj O, Chiron S, Zizzamia A R, *et al.* Efficient biochar regeneration for a circular economy: Removing emerging contaminants for sustainable water treatment [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 705: 135730.
- [8] Ullah F, Ji G, Irfan M, *et al.* Adsorption performance and mechanism of cationic and anionic dyes by KOH activated biochar derived from medical waste pyrolysis [J]. Environmental Pollution, 2022, 314: 120271.
- [9] Haciosmanoğlu G G, Mejías C, Martín J, *et al.* Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317: 115397.
- [10] Wang L, Shi C, Wang L, *et al.* Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review [J]. Nanoscale, 2020, 12(8): 4790-4815.
- [11] Das S K, Ghosh G K, Avasthe R K, *et al.* Compositional heterogeneity of different biochar: Effect of pyrolysis temperature and feedstocks [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 278: 111501.
- [12] Croll H C, Chow S, Ojeda N, *et al.* Adaptation of selected models for describing competitive per- and polyfluoroalkyl substances breakthrough curves in groundwater treated by granular activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 433: 128804.
- [13] Rathnayake D, Schmidt H, Leifeld J, *et al.* Biochar from animal manure: A critical assessment on technical feasibility, economic viability, and ecological impact [J]. GCB Bioenergy, 2023, 15(9): 1078-1104.
- [14] Zhang R, Zheng X, Chen B, *et al.* Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphitized bio-

- char[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120662.
- [15] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 836–851.
- [16] Wang J, Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 227: 1002–1022.
- [17] Li Q, Yu W, Guo L, *et al.* Sorption of sulfamethoxazole on inorganic acid solution-etched biochar derived from alfalfa [J]. *Materials*, 2021, 14(4): 1033.
- [18] Pan F, Wei H, Huang Y, *et al.* Phosphorus adsorption by calcium chloride-modified buckwheat hulls biochar and the potential application as a fertilizer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 444: 141233.
- [19] Cao N, Ji J, Li C, *et al.* Rapid and efficient removal of multiple aqueous pesticides by one-step construction boric acid modified biochar [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(13): 8765–8778.
- [20] Yang F, Sun L, Xie W, *et al.* Nitrogen-functionalization biochars derived from wheat straws via molten salt synthesis: An efficient adsorbent for atrazine removal [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 607/608: 1391–1399.
- [21] Lin L, Zhang X, He N, *et al.* Operando dual beam FT-IR study of hydroxyl groups and Zn species over defective HZSM-5 zeolite supported zinc catalysts [J]. *Catalysts*, 2019, 9(1): 100.
- [22] Romanos J, Beckner M, Stalla D, *et al.* Infrared study of boron-carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon [J]. *Carbon*, 2013, 54: 208–214.
- [23] Shen Y, Xue Y, Xia X, *et al.* Metallic-like boron-modified bio-carbon electrodes for simultaneous electroanalysis for Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺: Theoretical insight into the role of CxBOy (H) [J]. *Carbon*, 2023, 214: 118350.
- [24] Liu B, Guo W, Wang H, *et al.* B-doped graphitic porous biochar with enhanced surface affinity and electron transfer for efficient peroxydisulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125119.
- [25] Ge S, Zhao S, Wang L, *et al.* Exploring adsorption capacity and mechanisms involved in cadmium removal from aqueous solutions by biochar derived from euhalophyte [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 450.
- [26] 余谟鑫, 史文旭, 孙宇航, 等. P 掺杂煤沥青基多孔炭的制备及对废水中广谱抗生素的吸附性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2024, 45(4): 41–52.
- [27] Alsawy T, Rashad E, El-Qelish M, *et al.* A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment [J]. *npj Clean Water*, 2022, 5(1): 29.
- [28] Sun P, Li Y, Meng T, *et al.* Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H₂O₂ in synthetic urine [J]. *Water Research*, 2018, 147: 91–100.
- [29] 魏红, 赵江娟, 景立明, 等. NaHCO₃ 活化荞麦皮生物炭对碘帕醇的吸附 [J]. *环境科学*, 2023, 44(12): 6811–6822.
- [30] Wang J, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127279. ■

(上接第 174 页)

- [6] 吴晓菊, 和文娟, 杨清香, 等. 水蒸气蒸馏法提取神香草精油的工艺研究 [J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(14): 39–41.
- [7] 杨荣华. 柚子果皮油挥发性成分的气相色谱-质谱分析 [J]. *分析化学*, 2001, 29(3): 313–316.
- [8] Yonei Y, Ohinata H, Yoshida R, *et al.* Extraction of ginger flavor with liquid or supercritical carbon dioxide [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1995, 8(3): 156–161.
- [9] 李拥军, 施兆鹏. 吸附法和 SDE 法提取茶叶香气的研究 [J]. *湖南农业大学学报*, 2001, 27(4): 295–299.
- [10] 王林祥, 刘杨岷, 袁身淑, 等. 天津红枣香气成分的分离与鉴定 [J]. *无锡轻工大学学报*, 1995, 14(1): 49–56.
- [11] Coleman III M W, Dube F M. Headspace solid-phase microextraction analysis of artificial flavors [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, 85(15): 2645–2654.
- [12] Filip O V, Tatiana P, Guido A, *et al.* Characterization of novel single-variety oxygenated sesquiterpenoid hop oil fractions via headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(44): 10555–10564.
- [13] Li Y, Pang T, Guo Z M, *et al.* Accelerated solvent extraction for GC-based tobacco fingerprinting and its comparison with simultaneous distillation and extraction [J]. *Talanta*, 2009, 81(1/2): 650–656.
- [14] Zhu Y, Lv H P, Dai W D, *et al.* Separation of aroma components in Xihu Longjing tea using simultaneous distillation extraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 164: 146–154.
- [15] 朱春阳, 李河霖, 任瑞冰, 等. 同时蒸馏萃取法结合气-质联用分析碰碰香精油成分 [J]. *农产品加工*, 2023, (7): 69–73.
- [16] 刘哲, 张凤梅, 刘志华, 等. 朱砂烟叶和普通烟叶香气成分的 HS-SPME-GC/MS 对比分析和感官差异 [J]. *烟草科技*, 2020, 53(7): 54–61.
- [17] 杨君, 蒋健, 王军淋, 等. 超声辅助液液萃取-气相色谱-质谱指纹图谱应用于烟用香精香料的检测 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2012, 48(5): 559–562.
- [18] 王衍彬, 陈雅丹, 秦玉川, 等. 不同萃取方法下绿萼梅花蕾挥发性成分的差异研究 [J]. *浙江林业科技*, 2024, 44(1): 33–41.
- [19] 郭瑞, 李盼盼, 张炜, 等. 基于挥发性成分和多元统计分析法鉴别稻谷新陈度 [J]. *分析化学*, 2024, 52(9): 1244–1253.
- [20] 钟洪祥. 烟草化学中挥发性香味成分的分析研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2004.
- [21] 孙正光, 席高磊, 王泽宁, 等. 加拿大与云南烟叶中性香味成分的差异性分析 [J]. *江苏农业科学*, 2024, 52(10): 197–203.
- [22] 曲国福, 陆舍铭, 孟昭宇, 等. 气相色谱-质谱联用法测定烟用香精成分——烟草用香精前处理方法比较 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2009, 45(1): 79–81, 84.
- [23] 姚小龙, 马亚云, 李媛, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析烟叶挥发性香味成分 [J]. *色谱*, 2025, 43(7): 793–804. ■