

锌改性污泥生物炭/聚乙烯醇小球的制备 及对水中磷的吸附性能

张文博¹, 张泽宇¹, 张宇鹏¹, 张 宏^{1*}, 陈立军^{2*}, 裴 亮^{3*}

(1. 西北民族大学 化工学院 环境友好复合材料国家民委重点实验室, 甘肃 兰州 730030; 2. 甘肃省张掖生态环境监测中心, 甘肃 张掖 734000; 3. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 为了实现市政污泥的减量化、无害化及资源化, 首先, 以市政污泥制备的生物炭 (MSBC) 为骨架, 负载纳米零价锌 (nZVZ) 后得到 nZVZ-MSBC, 再与聚乙烯醇 (PVA) 复合, 最后用钙离子作为交联剂, 制备了 nZVZ-MSBC/PVA 小球, 将其用于水中磷的吸附。利用 SEM、BET、FTIR 和 XPS 对 nZVZ-MSBC/PVA 小球的微观形貌、结构进行了表征, 考察了 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})$ 对 nZVZ-MSBC/PVA 小球吸附水中磷性能的影响, 探究了其吸附过程的动力学和热力学特性, 推测了其吸附机理。结果表明, 以 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA}) = 1 : 1$ 制备的 nZVZ-MSBC/PVA 小球 [nZ-C/PVA(1 : 1)] 对 pH=5 的含磷溶液具有最佳的磷吸附性能, 其形貌为三维多孔结构; nZ-C/PVA(1 : 1) 对磷的吸附是一个吸热过程, 符合伪二级动力学模型和 Langmuir 模型, 在 318 K 下最大吸附量可达 274.30 mg/g, 其对磷的吸附过程中单层化学吸附占主导地位; 吸附机理包括静电相互作用、氢键连接、表面沉积及络合作用等。

关键词: 市政污泥; 生物炭; 聚乙烯醇; 吸附; 磷; 功能材料

中图分类号: TQ424; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 09-1933-08

Preparation and aqueous phosphate adsorption performance of zinc modified sludge biochar/polyvinyl alcohol beads

ZHANG Wenbo¹, ZHANG Zeyu¹, ZHANG Yupeng¹, ZHANG Hong^{1*},
CHEN Lijun^{2*}, PEI Liang^{3*}

(1. Key Laboratory of Environmental-Friendly Composite Materials of the State Ethnic Affairs Commission, College of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, Gansu, China; 2. Ecological Environment Monitoring Center of Zhangye in Gansu Province, Zhangye 734000, Gansu, China; 3. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, Xinjiang, China)

Abstract: In order to achieve the reduction, harmlessness and recycling of the municipal sludge, nZVZ-MSBC was prepared from loading biochar (MSBC) obtained from municipal sludge with nano-zero-valent zinc (nZVZ), then compounded with polyvinyl alcohol (PVA), and finally cross-linked using Ca^{2+} to synthesize nZVZ-MSBC/PVA beads for adsorption of phosphate from water. The micromorphology and structure of nZVZ-MSBC/PVA beads were characterized by SEM, BET, FTIR and XPS. The effect of $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})$ on phosphate adsorption performance of nZVZ-MSBC/PVA beads was evaluated, with the kinetics and thermodynamic process explored and the adsorption mechanism speculated. The results showed that nZVZ-MSBC/PVA beads prepared with $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA}) = 1 : 1$ [nZ-C/PVA(1 : 1)] exhibited a three-dimensional porous structure and the best phosphate adsorption performance from phosphate solution at pH=5. The phosphate adsorption by nZ-C/PVA(1 : 1) beads was an

收稿日期: 2024-08-13; 定用日期: 2024-11-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240638

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22066020); 西北民族大学中央高校基本科研业务费专项资金项目 (31920240073)

作者简介: 张文博 (1982—), 男, 博士, 高级实验师, E-mail: hgxy8080@126.com。联系人: 张 宏 (1971—), 男, 博士, 教授, E-mail: gszhangh@126.com; 陈立军 (1971—), 男, 教授级高级工程师, E-mail: 331674681@qq.com; 裴 亮 (1982—), 男, 博士, 研究员, E-mail: peiliang@igsnr.ac.cn。

endothermic process, and fitted into pseudo-second-order dynamics and Langmuir models. The maximum adsorption amount could reach 274.30 mg/g at 318 K. The adsorption process was dominated by monolayer chemisorption, with the adsorption mechanism attributed to electrostatic interaction, hydrogen bonding, surface deposition, complexation and so on.

Key words: municipal sludge; biochar; polyvinyl alcohol; adsorption; phosphate; functional materials

磷是一种重要的元素和不可再生资源,主要以磷酸盐的形式存在于磷矿石中。磷矿石被广泛应用于制造磷肥和工业产品,但磷的滥用造成大量含磷废水外排,破坏水环境、污染水源,造成水体富营养化,制约着工农业的发展^[1]。因此,水体的磷污染已成为亟待解决的问题之一。在众多处理磷污染水的方法中,因吸附法具有操作简单、效率较高、成本低廉的优点,而备受关注。常用的吸附材料为活性炭、黏土矿物、金属氧化物、生物炭等。其中,生物炭是一种由农林废弃物等生物质高温热解形成的多孔富碳材料,具有原料来源广泛、比表面积大、含氧官能团丰富等特性,近年来成为研究热点^[2-3]。

市政污泥是城市污水处理厂的外排废弃物。随着中国城镇化进程的加快,污水处理厂的数量迅速增加,市政污泥的产量也随之急剧增加。市政污泥大多携带细菌、病原体和有机污染物,若不妥善处理,将对环境造成极大的威胁。市政污泥中丰富的有机质和微生物残体使其成为制备生物炭的潜在原料,将其制备成市政污泥生物炭(MSBC)并用于水环境污染物的吸附处理,不仅能解决污泥的最终处置问题,还能实现“以废治废”^[4]。然而,生物炭在实际应用中多为粉末状,吸附水中污染物后,很难与水分离,且吸附容量有限。因此,如何进一步提高MSBC的吸附能力、改善其与水的分离性能,是拓展其应用的关键。

近年来,纳米零价锌(nZVZ)被用于制备废水吸附材料,其具有高活性和低成本优势,但纳米金属的高表面能和高活性导致其易于团聚,这也限制了其进一步应用^[5]。研究表明,利用碳基载体可有效地改善nZVZ的分散状态,提高其化学稳定性和吸附能力。RANAWEERA等^[6]制备的nZVZ-石墨烯纳米复合材料,对水中甲基橙的吸附率可达99.6%。本课题组^[7]制备了nZVZ改性的污泥生物炭,发现改性后生物炭的比表面积从改性前的71.24 m²/g增加到162.77 m²/g,随着锌加入量的增加,其对水中磷的吸附率最高可达94%。

聚乙烯醇(PVA)是一种可溶性生物相容高分子材料,具有良好的吸水性、机械性能及弹性且安全无毒,被广泛用于制备废水吸附剂。PVA凝胶的网状结构富含羟基等活性基团,有利于对水中污染物的吸附;同时,网状结构可以负载纳米粒子或填

充生物炭,进一步提高其自身的强度及吸附能力^[8]。LI等^[9]制备了多孔PVA/Al₂O₃复合材料,发现其对水中磷酸盐的吸附率最高可达95%,且具有优异的循环使用性能。WI等^[10]采用物理交联法制备了Fe-氨基黏土/PVA复合微球,发现其对水中的Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)和Cr(Ⅵ)均有较好的吸附性能,且易与水分离。

本文拟以MSBC为骨架,通过负载nZVZ,以Ca²⁺交联PVA对其进行包覆,制备nZVZ-MSBC/PVA小球,系统评价其对水中磷的吸附性能,通过SEM、BET、FTIR及XPS分析小球的结构,探究其吸附机理。以期为改性MSBC用于水中磷的吸附研究提供参考。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

市政污泥,取自兰州市某污水处理厂。

KH₂PO₄、PVA(聚合度1750)、ZnCl₂、NaBH₄、CaCl₂、硼酸(H₃BO₄)、KBr、NaOH、HCl等均为市售分析纯;去离子水,自制。

Sigma 300型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国Carl Zeiss公司;ASAP 2020型比表面与孔隙度分析仪,美国Micromeritics公司;VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;UV-1280型紫外-可见分光光度计,日本Shimadzu公司;SHA-BA型恒温水浴振荡箱,常州菲普实验仪器厂;DZG-6050型真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;FD-1A-50型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司。

1.2 方法

取10.00 g经脱水、烘干、粉碎、过筛(100目)的市政污泥置于刚玉舟中,在N₂气氛下以5℃/min升温至700℃保持2 h,自然冷却至室温,经水洗、无水乙醇洗,得到粉末状MSBC 6.80 g。

首先,将1.64 g(12 mmol)ZnCl₂溶于50 mL去离子水中,再加入1.00 g MSBC,通N₂除氧30 min;然后,室温搅拌下逐滴加入50 mL(0.36 mol/L)NaBH₄水溶液,反应24 h后,经离心、水洗、无水乙醇洗,得到粉末状负载nZVZ的MSBC 1.50 g,记为nZVZ-MSBC。

将 1.00 g PVA 溶于 50 mL 质量分数为 2% 的硼酸水溶液中, 得到 PVA 硼酸溶液。然后, 根据 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA}) = 1 : 1$, 在 PVA 硼酸溶液中加入 1.00 g nZVZ-MSBC, 充分搅拌使其分散均匀。用 5 mL 注射器 (针头直径 0.7 mm) 将混合液滴入 200 mL 质量分数为 2% 的 CaCl_2 水溶液中, 缓慢搅拌 2 h, 静置 12 h, 用去离子水、无水乙醇分别洗涤 3 次, 经 -58°C 冷冻干燥 24 h 得到黑色的 nZVZ-MSBC/PVA 小球, 记为 nZ-C/PVA(1:1)。

采用上述相同的方法和步骤, 调整 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA}) = 0 : 1$ 、 $1 : 2$ 、 $2 : 1$, 将制备的 nZVZ-MSBC/PVA 小球分别记为 nZ-C/PVA(0:1)、nZ-C/PVA(1:2)、nZ-C/PVA(2:1)。

1.3 表征与测试

SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 电流 60 pA, 电子加速电压 10 kV, nZVZ-MSBC/PVA 小球烘干 (60°C 真空干燥 12 h) 后, 切取横截面, 喷金后观察拍照。

BET 测试: nZVZ-MSBC/PVA 小球烘干 (60°C 真空干燥 12 h) 后, 以液氮为吸附介质, 77 K 下测试样品的吸附-脱附曲线, 利用 BET 方程计算比表面积, BJH 法计算孔径分布。

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 nZVZ-MSBC/PVA 小球充分研磨后进行测试, 波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

XPS 测试: 能谱范围 $0 \sim 1200 \text{ eV}$, 使用 Advantage 软件对数据进行校正和分峰拟合。

1.4 吸附实验

首先, 将 KH_2PO_4 溶于去离子水中配成质量浓度为 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 然后移取 50 mL 至具塞锥形瓶中, 用浓度均为 0.01 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH, 加入 25 mg nZVZ-MSBC/PVA 小球。然后, 将锥形瓶放入振荡器中, 在一定温度下以 150 r/min 的转速进行吸附实验。吸附一定时间后, 用不锈钢筛网捞出小球, 取上清液, 按 GB 11893—1989 《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》用紫外-可见分光光度计测定其在 700 nm 处的吸光度, 代入吸光度 (y)- KH_2PO_4 质量浓度 (mg/L) 标准曲线方程 $y = 0.8329x + 0.032$ ($R^2 = 0.9991$), 计算溶液中 KH_2PO_4 的质量浓度。吸附实验平行进行 3 组, 取算数平均值。根据公式 (1) 计算 nZVZ-MSBC/PVA 小球对磷的吸附量 (q_t)。

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) \times V / m \quad (1)$$

式中: q_t 为 t 时的吸附量, mg/g ; ρ_0 和 ρ_t 分别为 KH_2PO_4 的初始和 t 时的质量浓度, mg/L ; V 为溶液的体积, mL ; m 为吸附小球的质量, mg ; t 为吸附时间, min 。

在上述条件下, 用浓度均为 0.01 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH ($2 \sim 12$), 考察了不同 pH 对

nZVZ-MSBC/PVA 吸附性能的影响。

1.5 吸附模型

通过伪一级动力学模型 [公式 (2)] 和伪二级动力学模型 [公式 (3)] 拟合 nZVZ-MSBC/PVA 小球对磷的吸附过程。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量和吸附 t 时的吸附量, mg/g ; k_1 为伪一级动力学模型速率常数, min^{-1} ; k_2 为伪二级动力学模型速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

颗粒内表面扩散在吸附剂的吸附过程中对吸附质的传输发挥着关键作用, 通过 Weber-Morris 模型 [公式 (4)] 来拟合此过程^[11]。

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_t 为吸附 t 时的吸附量, mg/g ; k_3 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C 为颗粒内扩散模型的解吸常数, mg/g 。

通过 Langmuir 等温模型、Freundlich 等温模型和 Sips 等温模型 [公式 (5)~(7)] 来拟合等温线实验结果。

$$Q_e = \frac{\rho_e Q_m K_L}{1 + \rho_e K_L} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{Q_m (K_S \rho_e)^m}{1 + (K_S \rho_e)^m} \quad (7)$$

式中: Q_e 为平衡状态下磷的吸附量, mg/g ; ρ_e 为平衡状态下溶液中磷的质量浓度, mg/L ; Q_m 为磷在 24 h 时达到的最大吸附量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg ; K_F 为 Freundlich 常数, $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$; $1/n$ 为非线性常数; K_S 为 Sips 常数, L/mg ; m 为 Sips 常数。

2 结果与讨论

2.1 nZVZ-MSBC/PVA 小球制备条件的优化

按 1.2 节条件, 考察不同 ZnCl_2 添加量 (MSBC 均为 1.00 g) 制备的 nZVZ-MSBC 对磷的吸附性能, 结果见表 1。

表 1 不同 ZnCl_2 添加量制备的 nZVZ-MSBC 小球的吸附量^①
Table 1 Adsorption amount of nZVZ-MSBC beads with different addition of ZnCl_2 ^①

	ZnCl ₂ 添加量/mmol				
	1	2	4	8	12
吸附量/(mg/g)	36.48	57.59	82.57	91.83	93.93

①吸附实验条件为: nZVZ-MSBC 投加量为 50 mg , 50 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 温度 298 K , 吸附时间为 24 h 。

从表 1 可以看出,随着 ZnCl_2 添加量的增加,样品对磷的吸附量增大;当 ZnCl_2 添加量达到 12 mmol 时,吸附量达到 93.93 mg/g。因此,选用 ZnCl_2 添加量为 12 mmol 制备 nZVZ-MSBC。

按 1.2 节条件,考察了不同 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})$ 制备的 nZVZ-MSBC/PVA 小球对磷的吸附性能,结果见表 2。

表 2 不同原料配比制备的 nZVZ-MSBC/PVA 小球对磷的吸附量^①

Table 2 Adsorption amount of nZVZ-MSBC/PVA beads with different ratio of raw material^①

$m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})$	nZVZ-MSBC/PVA 小球	吸附量/(mg/g)
0 : 1	nZ-C/PVA(0 : 1)	10.81
1 : 2	nZ-C/PVA(1 : 2)	70.26
1 : 1	nZ-C/PVA(1 : 1)	122.62
2 : 1	nZ-C/PVA(2 : 1)	108.35

①吸附实验为: nZVZ-MSBC/PVA 投加量为 25 mg, 50 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 温度 298 K, 吸附时间为 24 h。

从表 2 可以看出,纯 PVA 制备的 nZ-C/PVA(0 : 1) 小球对磷的吸附量仅为 10.81 mg/g; 添加 nZVZ-MSBC 的 nZVZ-MSBC/PVA 小球对磷的吸附量明显高于 nZ-C/PVA(0 : 1)。随着 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})$ 的增大,制备的 nZVZ-MSBC/PVA 小球对磷的吸附量呈现先增加后减小的趋势; 当 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})=1 : 1$ 时,制备的 nZ-C/PVA(1 : 1) 对磷的吸附量达到最大,为 122.62 mg/g,是 nZ-C/PVA(0 : 1) 吸附量的 11 倍多。继续增大 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA})$ 至 2 : 1,制备的 nZ-C/PVA(2 : 1) 吸附量 (108.35 mg/g) 开始降低,这可能是由于过量的 nZVZ-MSBC 会影响小球的孔结构。因此,后续将对 nZ-C/PVA(1 : 1) 的性能进行考察。

2.2 表征结果分析

2.2.1 SEM

图 1 为 nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附磷前后的 SEM 图。

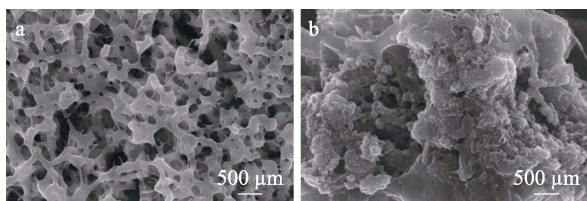


图 1 吸附前 (a) 后 (b) nZ-C/PVA(1 : 1) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of nZ-C/PVA(1 : 1) before (a) and after (b) phosphate adsorption

从图 1a 可以看出, nZ-C/PVA(1 : 1) 表面呈蜂窝状分层纳米多孔结构, 孔隙约为几十到几百纳米;

从图 1b 可以看出, nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附磷后, 原本丰富的孔洞和缝隙大部分已经被纳米颗粒占据, 形成一些多层团聚体, 这可能是由于吸附后形成的磷酸盐沉淀。

2.2.2 BET

表 3 为 nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附磷前后的 BET 测试结果。

表 3 nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附磷前后的比表面积和孔结构参数

Table 3 Specific surface area and pore structure parameters of nZ-C/PVA(1 : 1) before and after phosphate adsorption

nZ-C/PVA(1 : 1)	BET 参数		
	比表面积/(m^2/g)	孔径/nm	孔体积/(cm^3/g)
吸附前	87.44	34.82	0.16
吸附后	107.20	24.80	0.14

从表 3 可以看出, 吸附前的 nZ-C/PVA(1 : 1) 比表面积为 $87.44 \text{ m}^2/\text{g}$, 吸附磷后比表面积增加至 $107.20 \text{ m}^2/\text{g}$, 这是因为, nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附的磷在小球表面形成了纳米颗粒, 增大了其比表面积^[12]; 吸附磷前, nZ-C/PVA(1 : 1) 孔径为 34.82 nm, 孔体积为 $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$, 呈三维多孔结构^[13]; 吸附磷后, nZ-C/PVA(1 : 1) 的孔径、孔体积略有下降, 这可能是由于形成的磷酸盐沉淀占据了小球孔道。

2.2.3 FTIR

图 2 为 nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附磷前后的 FTIR 谱图。

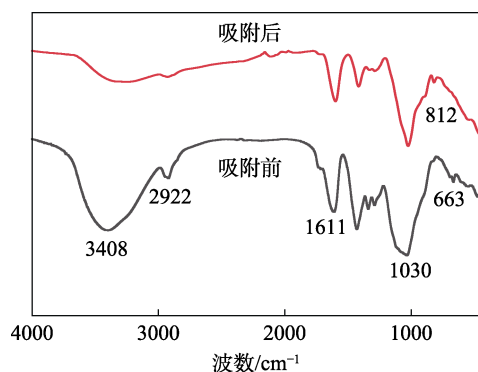


图 2 nZ-C/PVA(1 : 1) 吸附磷前后的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of nZ-C/PVA(1 : 1) before and after phosphate adsorption

从图 2 可以看出, 3408 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; 2922 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}$ 的伸缩振动峰; 1030 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰, 这些峰均为 PVA 典型的特征峰^[14]; 1611 cm^{-1} 处可能是吸附水 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰^[15]; 663 cm^{-1} 处为 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰。吸附磷后, 大多数红外特征峰强度有所降低, 在 812 cm^{-1} 附近出现了新的特征峰, 这可能是

形成的 P—O 键引起的, 说明吸附后形成了磷酸盐沉淀^[16]。

2.3 pH 对吸附性能的影响

将 25 mg nZ-C/PVA(1:1) 加入 50 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 调节溶液 pH, 在 298 K 吸附 24 h, 考察 pH 对 nZ-C/PVA(1:1) 吸附性能的影响, 结果见图 3。

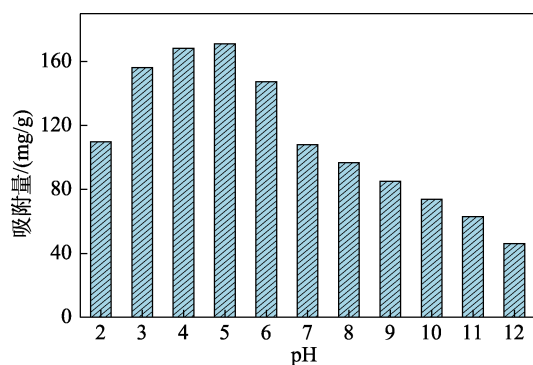


图3 pH 对 nZ-C/PVA(1:1) 吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption property of nZ-C/PVA(1:1)

从图 3 可以看出, 随着 pH 的增大 (2~12), nZ-C/PVA(1:1) 对磷的吸附量呈现先增大后减小的趋势; 当 pH=5 时, 达到最大吸附量, 为 171.12 mg/g。这是因为, nZ-C/PVA(1:1) 的表面电荷与 H_2PO_4^- 在溶液中的电离程度有关。当 pH<5 时, nZ-C/PVA(1:1) 的表面带正电荷, 与带负电荷的 H_2PO_4^- 结合, 静电相互作用促进了吸附; 同时, 磷酸盐溶液对 pH 较敏感, 在 pH<2.30 时, 其在水中主要存在状态为 H_3PO_4 ; pH=2.13~7.20 时, 其主要为 H_2PO_4^- 。因此, 当 pH 过低 (pH<3) 时, 磷主要以 H_3PO_4 的形式存在, 而不被吸附, 只有部分 H_2PO_4^- 参与了吸附过程, 致使吸附量降低^[17]。

当溶液 pH 升高 (>5) 后, 溶液中的 OH^- 增加, 导致小球的表面负电荷增加, 产生静电排斥, 不利于 H_2PO_4^- 的吸附。而且, 由于 H_2PO_4^- 在吸附剂的表面以单分子层吸附为主, 当 pH 升高后, H_2PO_4^- 水解形成更多带负电荷的离子, 吸附需要消耗更多的正电荷和活性位点, 因此, 造成吸附量下降^[18]。

2.4 吸附动力学实验结果分析

分别在 298、308 和 318 K 下, 将 nZ-C/PVA(1:1) 25 mg 加入到 50 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中, 吸附 0~1440 min, 吸附实验数据经伪一级和伪二级模型拟合, 结果见图 4, 拟合的动力学参数见表 2。

从图 4 可以看出, nZ-C/PVA(1:1) 对磷的吸附过程, 开始为快速吸附阶段, 120 min 内即可达到最大吸附量的 80%; 当吸附时间为 240 min 时, 吸附

曲线渐趋平缓, nZ-C/PVA(1:1) 对磷的吸附趋于饱和; 当吸附时间为 24 h 时, 达到吸附平衡。对比不同温度下的吸附曲线可以发现, 升高温度可以促进 nZ-C/PVA(1:1) 对磷的吸附量。

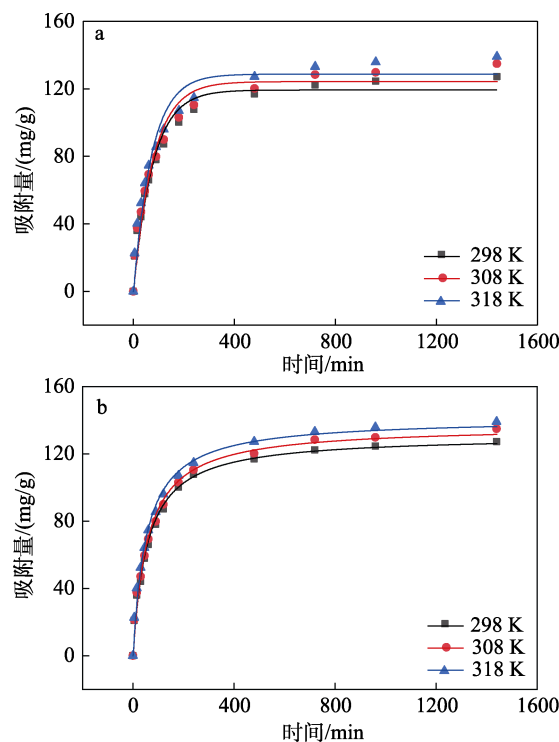


图4 nZ-C/PVA(1:1) 在 298、308 和 318 K 下吸附过程经伪一级模型 (a) 和伪二级模型 (b) 拟合结果

Fig. 4 Fitting results of nZ-C/PVA(1:1) adsorption process using pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) models at 298, 308 and 318 K

开始的快速吸附阶段, 吸附主要依靠溶液中的 H_2PO_4^- 与小球中的功能基团产生静电作用。高活性的 nZVZ 粒子迅速氧化为锌离子, 附着在小球表面的钙离子为溶液中带负电荷的 H_2PO_4^- 提供了大量的正电荷, 促进静电吸附的快速进行。并且, 带有正负电荷的离子之间发生了电子转移, 促进络合反应的发生, 以配位键的形式结合形成新的物质, 此时, 吸附速率较高, 吸附量增加明显^[19]。

从表 4 可以看出, 不同温度下, 伪二级动力学模型的 R^2 均能达到 0.99 以上, 拟合的最大吸附量也与实际实验数据相差很小, 说明小球对磷的吸附符合伪二级动力学模型。这表明化学吸附在吸附过程中占主导地位^[20]。吸附过程不仅包括物理吸附, 如孔隙填充和静电相互作用, 还包括化学吸附, 如表面沉积和离子交换。nZ-C/PVA(1:1) 不仅能提供金属离子与 H_2PO_4^- 发生化学作用促进磷的吸附, 其表面丰富的官能团和孔隙也能提供充足的吸附位点。

表 4 吸附动力学参数

Table 4 Adsorption kinetics parameters

温度/ K	实验值		伪一级模型		伪二级模型		
	q_e / (mg/g)	q_e / (mg/g)	k_1 / (min ⁻¹)	R^2	q_e / (mg/g)	k_2 / [g/(mg·min)]	R^2
298	127.18	119.36	0.01309	0.9677	130.97	1.38×10^{-4}	0.9914
308	134.81	124.35	0.01281	0.9619	136.71	1.29×10^{-4}	0.9904
318	138.99	128.80	0.01382	0.9592	141.17	1.37×10^{-4}	0.9912

图 5 为 nZ-C/PVA(1:1) 在 298、308 和 318 K 下吸附过程经 Weber-Morris 模型拟合的结果。

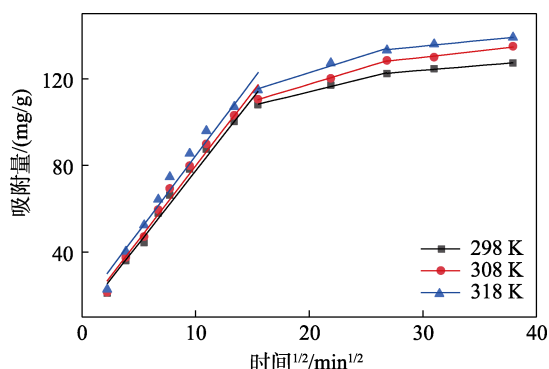


图 5 Weber-Morris 模型拟合结果

Fig. 5 Result of Weber-Morris model fitting

吸附过程通常包括 3 个阶段：膜扩散、颗粒内扩散以及吸附平衡阶段。从图 5 可以看出，吸附过程的拟合有 3 段：最初的一段时间内斜率 k 值较大，298、308、318 K 时 k 值分别为 6.6961、6.8163、6.9770 mg/(g·min^{1/2})，对应快速吸附阶段，这一阶段的初始线性截面说明吸附过程为小球的薄膜边界层扩散或表面吸附；第二阶段的线性吸附斜率有所下降，298、308、318 K 时 k 值分别为 1.2813、1.5803、1.6466 mg/(g·min^{1/2})，此线性段代表颗粒的内扩散阶段^[21]；此时，作为吸附质的 H_2PO_4^- 开始逐渐扩散至小球的内部，经丰富的孔道和缝隙进入材料，并吸附在孔道内部的活性位点上，这被认为是吸附过程中决定吸附速率上限的过程；在颗粒内扩散的过程中，小球内部的活性位点逐渐被完全占据，孔道和缝隙也被吸附质填满，这时进入第三阶段，即吸附的动态平衡阶段，在此阶段，吸附过程达到平衡，延长吸附时间吸附量基本保持不变。

2.5 吸附热力学实验结果分析

图 6 为 nZ-C/PVA(1:1) 在 298、308 和 318 K 下吸附过程使用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温线模型拟合结果，表 5 为拟合的热力学参数。

由图 6 看出，当溶液中 H_2PO_4^- 的初始质量浓度从 50 mg/L 升到 300 mg/L 时，nZ-C/PVA(1:1) 达到吸附平衡时的吸附量明显增加；当初始质量浓度 > 500 mg/L 后，随着初始质量浓度的增加，最大吸附量变化不明显。同时，随着温度的升高，不同初始

质量浓度下最大吸附量都有所增加，表明吸附过程是一个吸热过程。

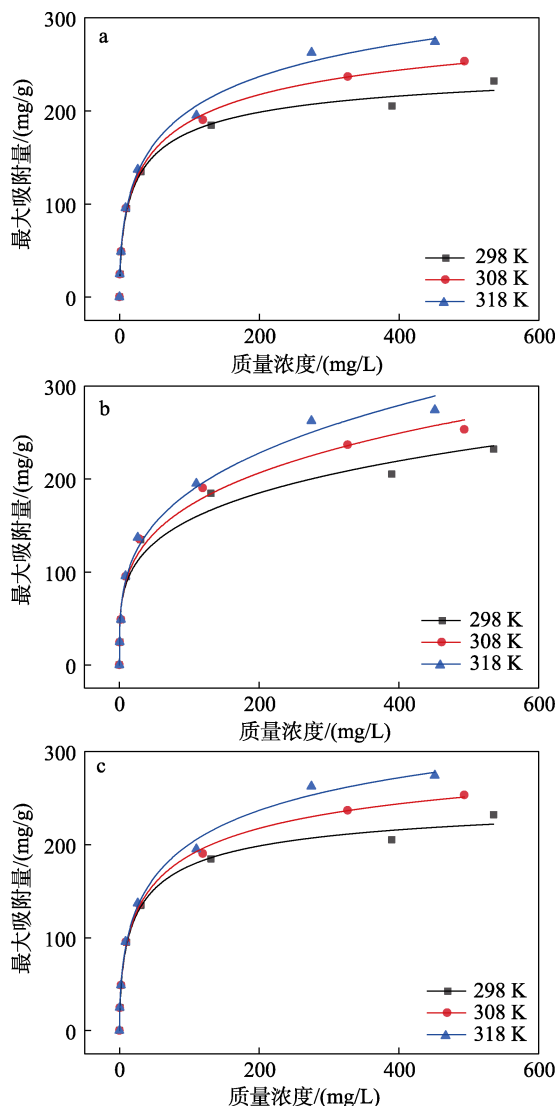


图 6 用 Langmuir (a)、Freundlich (b) 和 Sips (c) 等温线模型对 nZ-C/PVA(1:1) 在 298、308 和 318 K 下吸附过程的拟合结果

Fig. 6 Fitting results of nZ-C/PVA(1:1) adsorption process using Langmuir (a), Freundlich (b) and Sips (c) models at 298, 308 and 318 K

从表 5 可以看出，实验中，298、308、318 K 时 nZ-C/PVA(1:1) 的最大吸附量分别为 232.06、253.18 和 274.30 mg/g。Langmuir 模型的 R^2 (>0.99) 比 Freundlich (0.97~0.99) 更高，说明吸附是以单层均相吸附为主^[22]。Sips 模型的 R^2 (>0.99) 最高。Sips 模型可以看作是 Langmuir 和 Freundlich 模型的整合和推广，具体更靠近哪一种模型与 m 值有关：当 $m < 1$ 时，Sips 模型更偏向于 Langmuir 模型；当 $m > 1$ 时，更偏向于 Freundlich 模型。在拟合实验的过程中，3 种温度下，Sips 模型的 m 值 (0.5929~0.4903) 均 < 1，这说明 nZ-C/PVA(1:1) 在 298、308 和 318 K 下吸附过程更符合 Langmuir 模型。

表 5 吸附热力学参数
Table 5 Adsorption kinetics parameters

温度/ K	实验值	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Sips 模型			
	$Q_m/(mg/g)$	$Q_m/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	$K_F/[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	$1/n$	R^2	$Q_m/(mg/g)$	m	$K_S/(L/mg)$	R^2
298	232.06	260.82	0.1377	0.9939	50.087	0.2465	0.9707	260.85	0.5929	0.0353	0.9957
308	253.18	338.81	0.1160	0.9980	49.202	0.2707	0.9849	338.93	0.5179	0.0154	0.9986
318	274.30	428.40	0.0919	0.9953	48.178	0.2932	0.9876	428.54	0.4903	0.0077	0.9965

2.6 吸附机理推测

图 7 为 nZ-C/PVA(1 : 1)吸附磷前后 XPS 谱图。

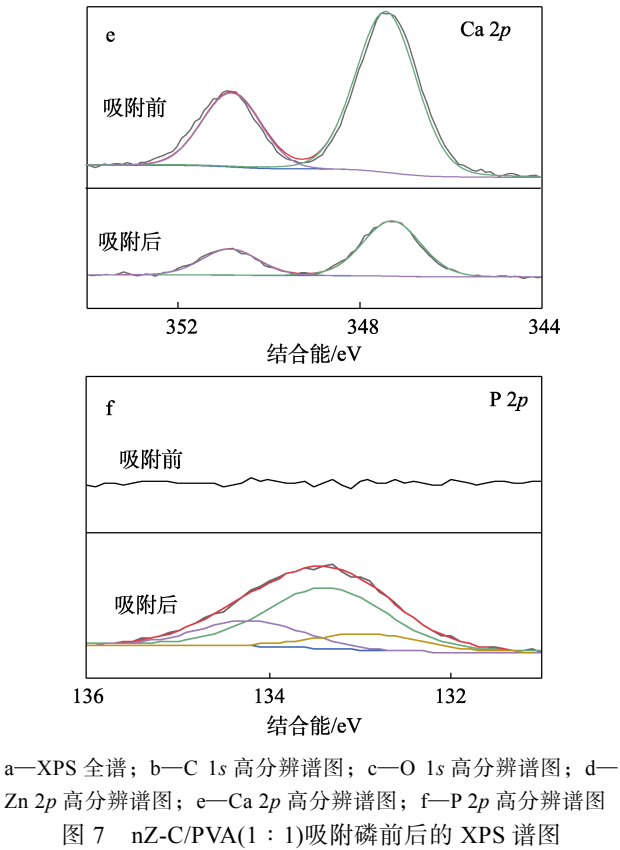
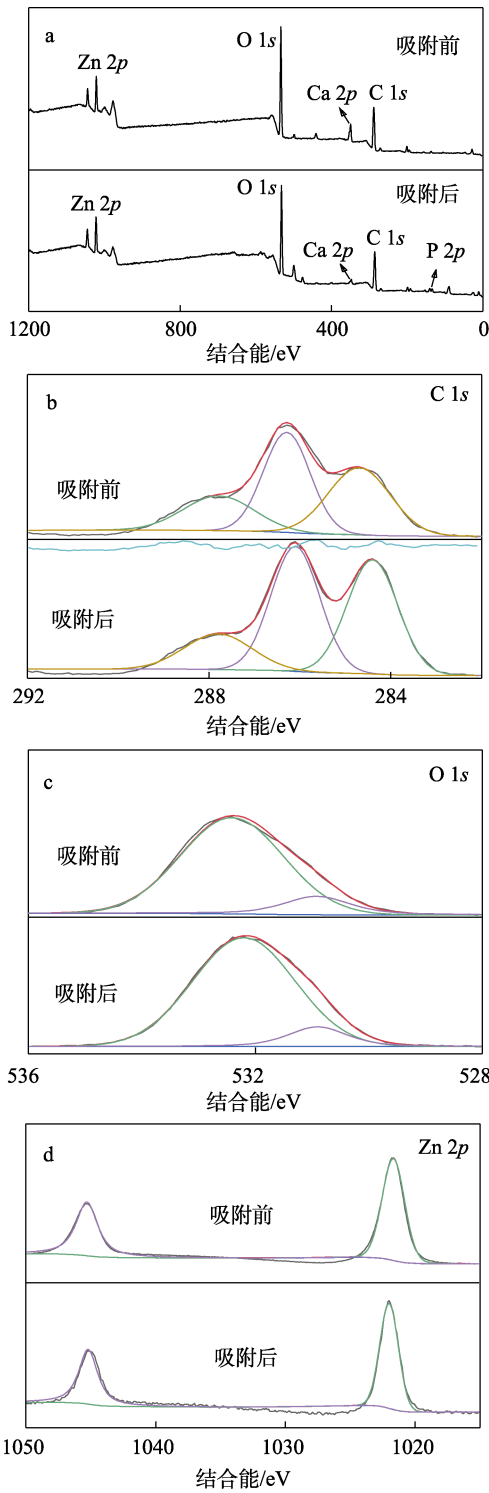


Fig. 7 XPS spectra of nZ-C/PVA(1 : 1) before and after phosphate adsorption

从图 7a 的 XPS 全谱可以看出, 吸附前 nZ-C/PVA(1 : 1)主要包含 C 1s、O 1s、Zn 2p 和 Ca 2p; 吸附后 Ca 2p 的强度明显减弱, 同时出现了 P 2p 特征峰, 这是磷的吸附所致, 表明 $H_2PO_4^-$ 被 nZ-C/PVA(1 : 1)成功吸附。

从图 7b 的 C 1s 高分辨谱图可以看出, 吸附前 3 个 C 1s 峰分别为 C—H (284.7 eV)、C—O (286.3 eV) 和 C=O (287.8 eV), 这可能是由 PVA 和 MSBC 引起的^[23]。从图 7c 的 O 1s 高分辨谱图可以看出, 吸附前 O 1s 在结合能 530.9 和 532.4 eV 处峰对应的是 O—C=O 和 C=O。吸附后 C 1s 的 C—H 和 C—O 以及 O 1s 的 C=O 峰分别偏移到结合能 284.4、286.1 和 532.2 eV, 这可能是氢键连接所致^[24]。

从图 7d 的 Zn 2p 高分辨谱图可以看出, 吸附前后 Zn 2p 的两个峰位于结合能 1021.7 和 1045.4 eV 处, 对应 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 两种状态, 表明锌的成

功掺杂。

从图 7e 的 Ca 2p 高分辨谱图可以看出, Ca 2p 在结合能 347.4 和 350.8 eV 处的峰分别为 Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2}, 这是由于钙离子的交联^[25]。吸附后 Ca 2p 特征峰明显减弱。

从图 7f 的 P 2p 高分辨谱图可以看出, 吸附后, 在结合能 132.9、133.4 和 134.2 eV 处分别出现了 P 2p_{3/2}、P 2p 和 P 2p_{1/2} 的特征峰, 分别对应为 HPO₄²⁻、金属-H₂PO₄⁻和 H₂PO₄⁻。HPO₄²⁻和 H₂PO₄⁻这两种离子为磷酸盐溶液中磷的主要存在形式, 表明 nZ-C/PVA(1:1)对磷的吸附为物理吸附^[26]; 金属-H₂PO₄⁻的存在表明, nZ-C/PVA(1:1)中部分金属离子参与了磷的吸附, 结合吸附后 Ca 2p 特征峰明显减弱和结合能 530.9 eV 处 O 1s 的特征峰可以推测, 吸附后由于络合作用可能形成了磷酸盐的沉淀。

3 结论

以 nZVZ 负载的 MSBC 为骨架、PVA 为基底, 制备了用于吸附水中磷的 nZVZ-MSBC/PVA 小球。

(1) 以 $m(\text{nZVZ-MSBC}) : m(\text{PVA}) = 1 : 1$ 制备的 nZ-C/PVA(1:1)具有最佳的磷吸附性能, 其比表面积为 87.44 m²/g, 孔径为 34.82 nm, 孔体积为 0.16 cm³/g, 呈现三维多孔结构。

(2) 随着 pH 的增大 (2~12), nZ-C/PVA(1:1)对磷的吸附量呈现先增大后减小的趋势, 当 pH=5 时, 吸附量达到最大。

(3) nZ-C/PVA(1:1)对磷的吸附符合伪二级动力学模型和 Langmuir 模型, 在 318 K 下最大吸附量可达 274.30 mg/g, 在吸附过程中单层化学吸附占主导地位。吸附机理包括静电相互作用、氢键连接、表面沉积及络合作用等。

本文制备的 nZVZ-MSBC/PVA 小球不仅实现了固体废弃物的资源化利用, 还能高效处理水中的磷, 易于与水分离, 可以为市政污泥的最终处置提供思路。

参考文献:

- [1] SONG Z W (宋志伟), QING Z L (卿卓霖), QIAN F (钱锋), *et al.* Preparation of sodium alginate/zirconium@calcium hydrogel and its study on phosphorus adsorption[J]. *Journal of Environmental Science (环境科学学报)*, 2022, 42(3): 151-161.
- [2] KRAHN K M, CORNELISSEN G, CASTRO G, *et al.* Sewage sludge biochars as effective PFAS-sorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130449.
- [3] MIAN M M, AO W, DENG S. Sludge-based biochar adsorbent: Pore tuning mechanisms, challenges, and role in carbon sequestration[J]. *Biochar*, 2023, 5(1): 83.
- [4] HE D D (贺丹丹), ZHANG Z Y (张泽宇), LIU J L (刘娟丽), *et al.* Application of municipal sludge biochar in wastewater adsorption treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(7): 1447-1457.
- [5] ZHAO X, LIU W, CAI Z Q, *et al.* An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation[J]. *Water Research*, 2016, 100: 245-266.
- [6] RANAWEERA R W, JAYAWEEERA V, SILVA N D, *et al.* Synthesis of nano zero valent zinc-reduced graphene oxide nanocomposite using a novel electrochemical technique for the adsorptive degradation of methyl orange[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 703: 135250.
- [7] ZHANG Y P, ZHANG W B, ZHANG H, *et al.* Nano-zero-valent zinc-modified municipal sludge biochar for phosphorus removal[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3231.
- [8] ZHANG M, YU X, ZHU M, *et al.* Adsorptive behaviors and mechanisms for removing three organic pollutants from aqueous solutions by polyvinyl alcohol/porous carbon composite hydrogels[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111095.
- [9] LI X H, HU X Y, FU Y Z, *et al.* Removal of phosphate at low concentration from water by porous PVA/Al₂O₃ composites[J]. *Environmental Technology*, 2022, 43(3): 345-354.
- [10] WI E, GO S, PHU N A M M, *et al.* Efficient recovery of Cr(VI), Au(III), and Pd(II) using physically crosslinked aminoclay/polyvinyl alcohol composite microgels generated by microfluidics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344: 127308.
- [11] ZHANG H H, TIAN S C, ZHU Y, *et al.* Insight into the adsorption isotherms and kinetics of Pb(II) on pellet biochar via *in-situ* non-destructive 3D visualization using micro-computed tomography[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 358: 127406.
- [12] JIANG Y H, LI A Y, DENG H, *et al.* Phosphate adsorption from wastewater using ZnAl-LDO-loaded modified banana straw biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 18343-18353.
- [13] ZOU M Y, TIAN W J, CHU M L, *et al.* Magnetically separable laccase-biochar composite enable highly efficient adsorption-degradation of quinolone antibiotics: Immobilization, removal performance and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 163057.
- [14] LIAO Q, RONG H W, ZHAO M H, *et al.* Strong adsorption properties and mechanism of action with regard to tetracycline adsorption of double-network polyvinyl alcohol-copper alginate gel beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126863.
- [15] MUHAMMED A P, THANGARASU S, MANOHARAN R K, *et al.* *Ex-situ* fabrication of engineered green network of multifaceted bacterial cellulose film with enhanced antimicrobial properties for post-harvest preservation of table grapes[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 43: 101284.
- [16] RODRÍGUEZ L E, RODRÍGUEZ-SEVILLA J, HERNÁNDEZ A, *et al.* Factors affecting nitrification with nitrite accumulation in treated wastewater by oxygen injection[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(5): 813-825.
- [17] LIU Y, WANG S Y, HUO J B, *et al.* Adsorption recovery of phosphorus in contaminated water by calcium modified biochar derived from spent coffee grounds[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 909: 168426.
- [18] WANG B, HU X L, ZHOU D, *et al.* Highly selective and sustainable clean-up of phosphate from aqueous phase by eco-friendly lanthanum cross-linked polyvinyl alcohol/alginate/palygorskite composite hydrogel beads[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298: 126878.
- [19] CHE N J, QU J, WANG J Q, *et al.* Adsorption of phosphate onto agricultural waste biochars with ferrite/manganese modified-ball-milled treatment and its reuse in saline soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 915: 169841.
- [20] XI H, ZHANG X J, ZHANG A H, *et al.* Concurrent removal of phosphate and ammonium from wastewater for utilization using Mg-doped biochar/bentonite composite beads[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120399.
- [21] WANG M J, HU S K, WANG Q G, *et al.* Enhanced nitrogen and phosphorus adsorption performance and stabilization by novel panda manure biochar modified by CMC stabilized nZVZ composite in aqueous solution: Mechanisms and application potential[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291: 125221.

(下转第 2037 页)