王顺利,王秀红,周新初,等. 沸石-纳米零价铁的制备及其对溶液中 Cu²⁺的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 583-590. WANG Shun-li, WANG Xiu-hong, ZHOU Xin-chu, et al. The preparation and application for the composite of nanoscale zero valent iron-zeolite adsorption to Cu²⁺ from aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3): 583-590.

沸石-纳米零价铁的制备及其对溶液中 Cu²⁺的吸附研究

王顺利,王秀红,周新初,艾晓杰,邱江平,李银生*

(上海交通大学农业与生物学院,上海 200240)

摘 要:采用液相还原法制备沸石-纳米零价铁复合材料,并通过添加不同质量的沸石得到不同铁与沸石比例的沸石-纳米零价铁 复合材料(Z-nZVI),考查了不同比例复合材料对 Cu²⁺的吸附效果,确定最佳铁与沸石比例为 1:6,并对该比例材料、纳米零价铁与沸 石进行了性状表征(包括:TEM、XRD 及 BET)。该比例复合材料对 Cu²⁺的吸附动力学实验结果表明,其吸附平衡时间约为 1 h;动力 学方程拟合结果表明,该材料的动力学过程更符合准二级动力学方程,且平衡吸附量达到 515.46 mg·g⁻¹ Fe⁰;对等温吸附实验数据 进行 Langmuir 和 Freundlich 拟合结果表明,Langmuir 方程更适用于描述沸石--纳米零价铁对 Cu²⁺的吸附。比较而言,沸石--纳米零价 铁(1:6)对于 Cu²⁺的吸附效果要优于纳米零价铁并远高于沸石。三因素三水平正交试验(溶液温度:25、35、45 °C;pH:3、4、5;ZnZVI 添加量:0.1、0.14、0.21 g·40 mL⁻¹)结果表明,铁沸石比为 1:6 的沸石--纳米零价铁对 Cu²⁺的最优吸附条件为:温度 45 °C,pH 3, Z-nZVI 添加量 0.21 g·40 mL⁻¹。上述结果表明沸石--纳米零价铁可应用于水体中 Cu²⁺的去除。

关键词:沸石-纳米零价铁复合材料;铜离子;吸附能力

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)03-0583-08 doi:10.11654/jaes.2016-1209

The preparation and application for the composite of nanoscale zero valent iron-zeolite adsorption to Cu^{2+} from aqueous solution

WANG Shun-li, WANG Xiu-hong, ZHOU Xin-chu, AI Xiao-jie, QIU Jiang-ping, LI Yin-sheng*

(School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In this study, the composite of zeolite–nanoscale zero valent iron(Z–nZVI) was synthesized by liquid reduction and characterized by transmission electron microscopy(TEM) and X–ray diffraction(XRD). The specific surface area was determined using Brunauer– Emmett–Teller(BET) measurement. The presence of zeolite in the composite resulted in decreased aggregation of iron nanoparticles and improved the surface area. The adsorption efficiency of Cu^{2+} by Z–nZVI with different ratio of Fe and zeolite was investigated. The results showed that the Z–nZVI with 1:6 ratio of Fe to zeolite performed best. The adsorption kinetics of Cu^{2+} fitted better with pseudo–second order kinetics than with pseudo–first order kinetics. The equilibrium data were analyzed against the Langmuir and Freundlich isotherm models, which revealed that the Langmuir isotherm was the most suitable model for describing Cu^{2+} adsorption. The results of the three level orthogo– nal experiment showed that the optimal condition for Cu^{2+} adsorption by Z–nZVI was achieved through adding 0.21 g·40 mL⁻¹ Z–nZVI to the solution with a pH of 3 and at a temperature of 45 °C. Results support the potential use of the Z–nZVI composite for theremoval of Cu^{2+} from aqueous solution.

Keywords: zeolite-nanoscale zero valent iron(Z-nZVI); Cu²⁺; adsorption capacity

收稿日期:2016-09-18

作者简介:王顺利(1992—),女,江苏宿迁人,硕士研究生,研究方向为重金属污染防治。E-mail:907360267@qq.com

^{*}通信作者:李银生 E-mail:yinshengli.@sjtu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41471203)

Project supported : The National Natural Science Foundation of China(41471203)

农业环境科学学报 第36卷第3期

矿冶、机械制造、化工、电子、仪表等工业中许多 生产过程会产生大量含重金属离子的废水,其对水环 境造成了严重的污染,其中铜是污染最广泛的重金属 元素之一。

虽然铜是动植物生长必需的微量元素,但过量的 铜不仅会给动植物生长带来毒害,还会在生物体或土 壤中累积,从而造成其在水/土壤的食物链中富集^{III}。 随着现代工业的迅速发展和含铜物料的大量使用,我 国铜污染的土壤面积逐年扩大。2014年全国土壤污 染调查公报显示,铜污染的点位超标率达到2.1%,在 重金属污染中排名第三位(仅次于镉和汞)^{I2I}。铜污染 的治理具有紧迫性。

针对重金属污染的治理方法有很多,零价铁 (ZVI)因具有强还原性而被用来去除水中的各种污染 物,在处理重金属废水中表现出高效性。纳米零价铁 (nZVI)不仅具有零价铁的性质,其优点在于比普通零 价铁具有更大的比表面积,更高的反应活性以及更好 的吸附性能^[3-5]。然而,纳米零价铁颗粒的表面能较高, 其颗粒为了更稳定的存在而易于发生团聚,形成亚微 米级或者是微米级的较大颗粒,导致零价铁比表面积 和氧化还原电势增加,从而降低污染物去除效率,失 去其作为纳米材料的优势。这就限制了零价纳米铁 在污染修复方面的应用。Wang 等¹⁷首先将纳米零价铁 负载于 NaY 沸石表面以获得一种新型的 Fenton 催化 剂,结果表明新型催化剂不仅催化效果较好,而且相 较于传统的催化剂来说具有更宽的 pH 工作范围 (1.7~5),有望成为一种可应用于环境修复的新型异 质 Fenton 催化剂。Kim 等¹⁸研究表明,沸石的存在可 减少团聚的发生,负载剂的存在可减少纳米零价铁的 团聚,粒子的分散使得其具有更大的比表面积和更高 的反应活性。沸石-纳米零价铁复合物(Z-nZVI)的平 均比表面积为 80.37 m²·g⁻¹, 而单独的纳米零价铁和 沸石的比表面积仅分别为 12.25、1.03 m²·g^{-1[8]}。沸石-纳米零价铁复合物对 Pb(Ⅱ)的吸附容量达到 806 mg Pb(Ⅱ)・g⁻¹Z-nZVI[®]。Sepehri 等[®]将沸石负载纳米零 价铁应用于溶液中硝酸盐的去除,也得到了良好的效 果。天然沸石容易获得且成本较低,已被广泛应用于水 体和土壤中重金属污染物的去除^[10-11]。Zhou 等^[12]研究 了 Z-nZVI 对化学元素锑的去除,从文献报道看,针 对 Z-nZVI 的研究屈指可数,因而需要更多的研究来 关注沸石-纳米零价铁这一新型吸附材料。目前尚无 该材料应用于铜吸附的研究报道。

本文采用液相合成法制备了几种不同铁沸石比

例的沸石-纳米零价铁(Z-nZVI),并通过吸附试验找 到最佳铁与沸石比例,探究该比例的沸石-纳米零价 铁复合物对于水溶液中 Cu²⁺的吸附效果,旨在为其在 污水治理中的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂、材料和仪器

沸石(高温改性)购于河南琪康水处理材料有限 公司;CuSO4·5H2O、FeCl3·6H2O、HNO3、NaBH4、无水乙 醇,均为分析纯,购于国药集团。

恒温水浴振荡器—SHZ-82B,国旺仪器;ICP-OES—Perkin Elmer Optimer 8000,USA;无油隔膜真空 泵—GM-0.33A,天津津腾;全自动快速比表面仪— ASAP 2460,美国 Micromeritics;Bio-TEM—Tecnai G2 Spirit Biotwin,FEI。

1.2 沸石-纳米零价铁复合物的制备

沸石使用前与1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液于室温下振荡 24 h,以除去可溶性杂质,然后用超纯水洗涤 3~5 次。于 80 ℃干燥过夜,研磨、过 100 目筛。

沸石-纳米零价铁制备过程:称取 4.83 g FeCl₃· 6H₂O 溶于 50 mL 30%(V/V)乙醇溶液中,向其中加入 一定质量的沸石(分别为 1、2、4、6、8 g),常温下搅拌 12 h。将 100 mL 0.8 mol·L⁻¹的 NaBH₄溶液通过蠕动 泵滴加到上述混合溶液中,同时通入氮气并剧烈搅 拌,滴加完毕后继续搅拌 30 min(整个还原过程均有 氮气存在)。还原方程如下:

$4Fe^{3\text{+}}+3BH_{4}^{-}+9H_{2}O \longrightarrow 4Fe^{0}+3H_{2}BO_{3}^{-}+12H^{+}+6H_{2}$

反应完成后真空抽滤得到黑色固体(沸石-纳米 零价铁复合物,其中 Fe 与沸石的比例分别为 1:1、1: 2、1:4、1:6、1:8),用超纯水洗涤 3次,最后用无水乙醇 洗涤1次。将得到的黑色固体置于真空干燥箱中 80 ℃干燥过夜,取出后保存于真空干燥器中。

1.3 Cu²⁺吸附实验

1.3.1 不同比例沸石-纳米零价铁复合材料吸附 Cu²⁺ 效果比较

在保证 Fe 添加量相同(0.5 g Fe⁰·L⁻¹)的情况下, 向初始溶液浓度为 100、200、300 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺溶液 中添加相应质量的不同比例(1:1、1:2、1:4、1:6、1:8)沸 石-纳米零价铁复合物。于室温下,180 r·min⁻¹ 振荡 2 h 后取溶液过 0.45 μm 滤膜,采用 ICP-OES 测定 Cu²⁺ 含量。

1.3.2 动力学实验

在保证 Fe 添加量相同 $(0.5 \text{ g Fe}^{0} \cdot L^{-1})$ 的情况下,

向初始溶液浓度为 200 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺溶液中加入相 应质量的沸石、nZVI和 Z-nZVI。沸石的加入量与 ZnZVI 相同。室温下 180 r·min⁻¹ 振荡,分别于 5、10、 15、30、45、60、90、120、150、180 min 时取样过 0.45 µm 滤膜,测定 Cu2+含量。

测定结果运用 Origin 8.0 分别对动力学过程进行 准一级和准二级动力学方程拟合[14]。

准一级动力学方程: $q=q_{e}[1-\exp(-kt)]$

式中: q_e 为平衡吸附量 mg·g⁻¹;k 为一次方程吸附速 率常数;t为反应时间,min。

准二级动力学方程: $t/q=t/q_e+1/kq_e^2=1/v_0+t/q_e$ 式中: q_e 为平衡吸附量 mg·g⁻¹;k 为二次方程吸附速 率常数;t为反应时间,min。

1.3.3 pH影响实验

配制 200 mg·L⁻¹ Cu²⁺溶液,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 1 mol·L⁻¹的 HNO₃调节溶液 pH 为 1、2、3、4、5、6 (正负偏差 0.2)。材料的添加量同上,于室温下、180 r· min⁻¹ 振荡 2 h 后取样过 0.45 μm 滤膜,测定 Cu²⁺含量。 1.3.4 等温吸附实验

配制浓度分为100、200、300、400、500 mg·L⁻¹的 Cu²⁺溶液。分别于 25、45 ℃的温度下,180 r·min⁻¹ 振荡 2h 后取样过 0.45 μm 滤膜,测定 Cu²⁺含量。材料的添 加量同上。

1.3.5 沸石-纳米零价铁复合材料对 Cu²⁺吸附的最优 条件研究

根据预实验配制 300 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺溶液,设置三 因素(温度、pH、材料用量)三水平正交试验 L₀(3³),研 究铁、沸石比为1:6的沸石-纳米零价铁复合材料对 Cu²⁺吸附的最优条件。各因素及水平如表1所示,共 进行9次试验。

1.4 试验材料的性状表征

对纳米零价铁、沸石、沸石-纳米零价铁复合材料 的结构和形貌特征采用生物透射电镜(Bio-TEM, Tecnai G2 Spirit Biotwin, FEI)在 120 kV 加速电压下

表1 沸石-纳米零价铁复合材料对 Cu2+吸附条件优化的 三因素三水平试验

Table 1 The three level orthogonal experiment for the adsorption of Cu^{2+} by zeolite-nanoscale zero valent iron composite

Cu by	zconte nanoscale z	scio vaicini i	ion composite
水平		因素	
	温度/℃	$_{\rm pH}$	材料用量/gFe⁰・L⁻¹
1	25	3	0.36
2	35	4	0.5
3	45	5	0.75

进行扫描测定。分析之前,需将样品超声分散于无水 乙醇溶液内,然后取一滴分散液在碳涂层铜网表面, 多余的溶液用滤纸吸干。

比表面积的测定采用 BET 法, 仪器为'Micromerit ics' ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer。称取 0.1~0.2 g 复合材料, 120 ℃脱气 3 h 以除去水分及其他吸附质。

沸石、纳米零价铁及沸石-纳米零价铁的 XRD 表 征在 Philips-X'Pert Pro MPD(Netherlands)仪器上进 行。分析参数为 Cu Kα 射线, λ=1.540 3Å, 电流 30 mA,电压 40 kV,步长 0.02°,扫描范围 10°~90°,扫描 速度为 12°·min⁻¹。

1.5 数据分析

采用 SPSS 18.0 软件对所测定的数据进行描述性 统计和单因素方差分析(One-way ANOVA),并进行 LSD 检验, P<0.05 为差异显著。用 Excel 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 性状表征

沸石、nZVI及Z-nZVI的TEM图像如图1。nZVI 以链状形式存在,团聚现象非常明显,导致其比表面 积较小,反应活性下降。从 Z-nZVI 的 TEM 图像可知: 虽仍有部分纳米零价铁团聚成链状,而沸石的存在显 著降低了纳米零价铁的团聚程度,使得其分散度增 加,保证了比表面积。图 1d 显示纳米零价铁具有"核 壳结构",其中零价铁(Fe⁰)为核,铁氧化生成的铁氧 化物/氢氧化物为壳,这使得其可以对金属离子同时 进行吸附和还原沉淀[17]。对 nZVI 及 Z-nZVI 的 BET 比表面积测定显示,nZVI比表面积仅为13.71 m²·g⁻¹, 而 Z-nZVI 的比表面积为 42.53 m²·g⁻¹。团聚现象的减 少可能是比表面积增加的主要原因¹⁸。

沸石、nZVI及Z-nZVI的XRD表征如图2。沸石 XRD 图谱中于 20=22.9°、25.9°、28.1°、30.1°处出现的 强峰表明片沸石(Heulandie)在其中占有较大的比 例。纳米零价铁及沸石-纳米零价铁 XRD 图谱中 20= 44.8°、65.1°处出现较强的衍射峰证明了 Fe[®]的存在。 沸石-纳米零价铁仍保有沸石的特征结构,沸石的框 架及晶体结构在 Fe⁰ 加入之后并没有发生显著变化, 表明 Fe^o可能负载干沸石的表面^[9]。

2.2 不同比例沸石-纳米零价铁复合物吸附 Cu²⁺效果 比较

各比例材料对 Cu²⁺的吸附效果如图 3。在一定的 反应条件下随着沸石在材料中添加比例的提高,沸 石-纳米零价铁复合物对 Cu²⁺的去除率逐渐增加;而 当铁与沸石比例达到 1:8 时,Cu²⁺的去除率出现下滑。 在初始浓度为 200、300 mg·L⁻¹ 的溶液吸附中也出现 了相同变化,进一步证明了这一趋势,即随着沸石添 加比例的增大,复合材料对 Cu²⁺的去除率先增加后下 降。三种浓度下,添加沸石的材料对 Cu²⁺的去除率均 显著高于 nZVI 对 Cu²⁺的去除率(*P*<0.05)。由这一现 象可知,增加改性材料的用量能提高 Z-nZVI 对 Cu²⁺ 的去除率。这主要是因为对 nZVI 进行改性可以解决 其自身的不足,保持其反应活性与稳定性。当改性材



a.纳米零价铁(nZVI)





c.沸石
 d.核壳结构
 图 1 纳米零价铁、沸石-纳米零价铁、沸石的透射电镜图像
 Figure 1 The TEM images of nZVI,Z-nZVI,zeolite,
 the core-shell structure



Figure 2 XRD pattern of Z, nZVI and Z-nZVI

农业环境科学学报 第36卷第3期

料用量过多时,去除效率反而降低,其原因可能是过 量的改性材料占据了 nZVI 的表面,抑制 nZVI 表面的 电子向 Cu²⁺转移,从而阻止反应的进行^[15]。Shi 等^[16]针 对这一现象的解释则是过量的沸石添加可能会阻碍 制备过程中 nZVI 的形成。单位质量 Fe⁰ 的吸附量变 化趋势与去除率一样:随着沸石添加比例的增加,单 位质量 Fe⁰ 对 Cu²⁺的吸附量逐渐增加;当铁与沸石比 例为 1:6 时,单位质量 Fe⁰ 对 Cu²⁺的吸附量最大,而后 开始下降。

由于图 3 中 1:4 和 1:6 的 Z-nZVI 对 Cu²⁺去除率 的差别并不明显,为了更具说服力,又分别做了二者 在 400、500 mg·L⁻¹浓度时的吸附实验。由图 4 可见, 两种材料的去除率均随着初始浓度的增加而显著降 低。其主要原因是低浓度时 Z-nZVI 表面的活性位点 足够去除低浓度 Cu²⁺,当溶液中 Cu²⁺的浓度增加到一 定量时,Z-nZVI 则会因为表面的活性位点被完全占 据而导致还原能力下降^[15]。二者在低浓度时的去除率 相当,但随着溶液浓度的增加,1:6 Z-nZVI 的去除率 始终高于 1:4 Z-nZVI,并且下降趋势较缓。综上可知, 1:6 为最佳比例,该比例材料单位质量Fe⁰的利用率最 高。

2.3 动力学实验

由图 5 可知,随着反应时间的延长,溶液中 Cu²⁺浓度均逐渐降低,表明三种材料对溶液中 Cu²⁺均有一定的去除作用。根据溶液中 Cu²⁺浓度下降趋势可知,



图中的统计比较基于同一浓度组进行;标有相同字母的数据 表示无显著差异(P<0.05) Different lowercase letters indicate significant differences(P<0.05) among different treatments

图 3 不同铁与沸石比例的纳米零价铁材料对溶液中 Cu²⁺的去除率比较

Figure 3 The comparison of Cu^{2+} removal efficiency by Z–nZVI with different ratio of Fe/zeolite



2017年3月

Figure 4 The effect of Cu²⁺ concentration on the removal efficiency



图 5 三种材料吸附动力学过程

Figure 5 The adsorption kinetics of zeolite, nZVI and $Z{-}nZVI$

对 nZVI 和 Z-nZVI 而言, 在反应的初始阶段二者对 Cu²⁺的吸附较快,随着时间的延长,溶液中 Cu²⁺浓度的 下降速度逐渐减慢,当吸附时间达到 60 min 之后,溶 液中 Cu²⁺浓度几乎不再变化而维持在一定范围内,此 时吸附反应达到平衡。沸石的吸附动力学过程也遵循 溶液中 Cu²⁺浓度逐渐降低的总体趋势,但中间出现较 大幅度的波动。根据其他文献^[18-20]出现波动应属正常 情况。

分别对三种材料的吸附动力学过程进行准一级 动力学和准二级动力学方程拟合,拟合参数如表 2。 结果表明三种材料的吸附动力学过程均更符合准二 级动力学过程(根据 *R*² 的大小)。Yang 等^[21]对 walnutnZVI的研究结果也显示,该材料对 Cu²⁺的吸附动力 学更符合准二级动力学方程,且由准二级动力学方程 拟合得到的三种材料的平衡吸附量中,nZVI-Z 的平 衡吸附量最大,可达到 515.46 mg·g⁻¹ Fe⁰,约为 nZVI 平衡吸附量(218.34 mg·g⁻¹ Fe⁰)的 2 倍。准一级动力 学方程拟合得到的两种材料平衡吸附量之间也存在 着约 2 倍的关系。这证明沸石的存在显著增强了纳米 零价铁对 Cu²⁺的吸附能力,提高了单位质量纳米零价 铁的利用率。此外,Z-nZVI 的初始反应速率也大于 nZVI。这主要是因为沸石的存在增加了纳米零价铁的 分散度,减少了纳米零价铁的团聚,使其比表面积增 加,因而活性位点数目增加¹⁶。

2.4 pH 影响实验

实验过程中发现,当调节溶液 pH=6 时,溶液中 就会出现蓝色絮状沉淀,说明有 Cu²⁺沉淀析出。因此 本实验中设置 pH 上限为 6,没有涉及到中性及碱性 pH的影响。在偏酸的条件下,铜主要以 Cu²⁺形式存 在^[22]。由图 6 可知,溶液 pH 值在 1~5 之间时,随着 pH 的增加 Z-nZVI 对 Cu²⁺的吸附量逐渐提高,pH=5 时吸 附量达到最大;而当 pH>5 后,Z-nZVI 对Cu²⁺的去除 率出现下降趋势。pH在 3~5 之间时吸附量最高,此时 去除率也最大,均在90%以上。Xu 等四的研究结果也 显示,当 pH 处于 3~5 之间时,蒙脱石负载纳米零价 铁对溶液中铀的去除率最佳。这是因为该材料对于 Cu²⁺的去除主要通过还原作用实现,即Fe⁰失去电子 变为 Fe²⁺,同时 Cu²⁺得到电子被还原成 Cu⁰,在略偏酸 性的条件下溶液中含有适量的H+,可以与Z-nZVI表 面的铁氧/氢氧化物反应将其溶解,即去除nZVI表面 的金属钝化层从而暴露出 Fe^o内核,使得Fe^o与 Cu²⁺ 的反应更加直接快速。由实验所得数据可知:pH=1时 Z-nZVI 对 Cu²⁺的去除率仅为 9.81%, 远小于 pH=5 时的96%;pH=2时去除率已明显下降为77.6%。其原 因可能在于:当 pH 过低(pH≤2)时溶液中 H*含量过 多,将材料中大部分 Fe⁰ 溶解转化成 Fe²⁺,使其失去还 原 Cu²⁺的能力,因而去除率较低(在 pH=1 的实验过 程中发现大部分黑色固体被溶解)。

表 2 准一级及准二级动力学方程拟合参数

Table 2 randielers of Dseudo-first order kinetics and Dseudo-second order kinetics for Cu - adsorb	Table 2	Parameters of	pseudo-first	order kinetics and	pseudo-second	order kinetics	for Cu ²⁺	[•] adsorptio
--	---------	---------------	--------------	--------------------	---------------	----------------	----------------------	------------------------

++ *1	准一级动力学方程			准二级动力学方程			
机科 —	$q_e/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1}\mathrm{Fe}^{0}$	k	R^2	$q_{e}/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1}\mathrm{Fe}^{0}$	k	v_0	R^2
沸石	13.885	0.299	0.425	8.300	-0.009 21	-0.635	0.819
nZVI	214.565	0.069 1	0.978	218.341	0.000 732	34.892	0.991
Z-nZVI	469.277	0.089 4	0.909	515.464	0.000 275	73.153	0.997

农业环境科学学报 第 36 卷第 3 期



Figure 6 The effect of solution pH on the removal of Cu²⁺

虽然 Kim 等¹⁸对溶液中 Pb²⁺的去除研究认为,沸 石-纳米零价铁对 Pb²⁺去除率受 pH 影响很小,但本实 验结果显示 pH 的变化对于溶液中 Cu²⁺去除率有较 大影响。

2.5 吸附等温线

分别于 25、45 ℃的条件下进行 Cu²⁺等温吸附实 验,以其吸附量与 Cu²⁺平衡浓度作图,获得 Cu²⁺在复 合材料上的吸附等温线如图 7,并分别用 Langmuir、 Freundlich 等温吸附模型对其数据进行拟合。

Langmuir 等温方程: $C_{e}/q_{e}=1/q_{m}b + C_{e}/q_{m}$

Freundlich 等温式:ln q_e=ln K_f + 1/n lnC_e

式中: C_e 为平衡浓度, mg·L⁻¹; q_m 为最大吸附量, mg·g⁻¹; b 为吸附平衡常数, L·mg⁻¹; q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; K_f 为 Freundlich 亲和系数, (mg·g⁻¹)/(mg·L⁻¹); n 为 Freundlich 常数。

由图 7 可以看出,随着平衡浓度的增大,平衡吸附量先迅速增加后趋于平缓。对该复合材料吸附 Cu²⁺的数据分别进行 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合得到的参数列于表 3。Freundlich 公式中 n 的大小可以表明吸附的难易情况,通常情况下当 2<n<



图 7 Cu²⁺在沸石-纳米零价铁复合材料上的吸附等温线 Figure 7 The adsorption isotherm of Cu²⁺ on Z-nZVI

1	表 3 Langmuir 及 Freundlich 方程拟合参数	
Table 3	Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm	for

$Cu^{2\tau}$ adsorption							
	Langmuir			Freundlich			
温度/℃	$q_{ m m}$ / $ m mg \cdot g^{-1} \ m Fe^0$	b	R^2	$\frac{K_{\rm f}}{({\rm mg}\!\cdot\!{\rm g}^{-1})/({\rm mg}\!\cdot\!{\rm L}^{-1})}$	n	R^2	
25	793.651	0.348	0.996	344.302	5.576	0.675	
45	909.091	1.20	0.999	491.881	7.395	0.336	

10时,易于吸附;当 1<n<2时,适量吸附;当 n<1时, 几乎没有吸附特性。本实验中两种温度下(25、45 ℃) 的指数 n 分别为 5.576、7.395,表明 Z-nZVI 易于吸附 水溶液中的 Cu^{2+[24]}。两种温度下,Langmuir 方程拟合 的相关系数均大于 Freundlich 方程拟合的,说明 Langmuir 方程描述的等温吸附模型更适用于描述 ZnZVI 对 Cu²⁺的吸附。由 Langmuir 方程拟合得到的最 大吸附量分别为 793.651 mg·g⁻¹ Fe⁰(25 ℃)和 909.091 mg·g⁻¹ Fe⁰(45 ℃),可推知在一定的温度范围内温度 升高对于 Cu²⁺的吸附去除具有促进作用。

2.6 三因素三水平正交试验

由表4可知,Z-nZVI对于Cu²⁺吸附过程的主要影 响因素是添加量,其次为温度,最后为pH,最优组合为 45℃下,pH3,添加量0.21g·40 mL⁻¹。高温可加速吸附 反应的进行并使吸附平衡向右移动,与Shi等^[16]的研 究结果相同,即反应温度升高可提高反应速率。偏酸性 的条件可溶解部分纳米零价铁表面的铁氧/氢氧化物, 使零价铁内核暴露出来,从而加速反应的进行。

参照已有结果及部分文献^[22,25-26]报道,对沸石-纳 米零价铁复合材料对 Cu²⁺的吸附机理可作出如下推 测:沸石-纳米零价铁存在的"核壳结构"使其可以对 金属离子同时进行吸附和还原沉淀,"壳"结构(由铁 氧/氢氧化物组成)与溶液的界面处含有的氢氧基团 通过表面络合作用将 Cu²⁺吸附在材料表面。铜的标准 还原电势高于铁,即:Cu²⁺/Cu⁰=+0.34 V(25 °C),Cu²⁺/ Cu⁺=+0.16 V(25 °C),Fe²⁺/Fe⁰=-0.44 V(25 °C)。因而, 由 Fe⁰组成的"核"可作为电子源失去电子,将 Cu²⁺还 原为 Cu⁰,被还原为零价的铜沉淀附着在沸石-纳米 零价铁的表面。该复合材料吸附去除 Cu²⁺的机理需要 结合其他手段进一步深入研究。

3 结论

(1)当铁含量一定时,随着沸石添加比例的增大,
 沸石-纳米零价铁复合物对 Cu²⁺的去除率先逐渐上升,当铁与沸石之比达到 1:8 时去除率开始下降,铁

表 4 根据预实验结果设置的正交试验因素

Table 4 The parameters and the results of the three level

ortnogonal experiments						
计心口		因素				
瓜娅亏 -	温度/℃	pН	添加量/g·40 mL ⁻¹	去际举/%		
1	1(25)	1(3)	1(0.1)	44		
2	1	2(4)	2(0.14)	49		
3	1	3(5)	3(0.21)	47		
4	2(35)	1	2	62		
5	2	2	3	71		
6	2	3	1	23		
7	3(45)	1	3	92		
8	3	2	1	45		
9	3	3	2	72		
K1	140	198	112			
K2	156	165	183			
K3	209	142	210			
k1	46.67	66	37.33			
k2	52	55	61			
k3	69.67	47.33	70			
极差 R	23	18.67	32.67			
主次顺序		添加量>滥	昰度>pH			
优水平	3	1	3			
优组合	45	3	0.21			

沸石最佳比例为1:6。

(2)Z-nZVI 对于 Cu²⁺的吸附过程的主要影响因 素是添加量,其次为温度,最后为 pH,最优组合为45 ℃,pH 3,添加量 0.21 g·40 mL⁻¹。

(3)沸石的加入可以提高单位质量 Fe⁰ 的利用 率,沸石-纳米零价铁具有经济、高效的优点,可应用 于重金属铜污染治理。

参考文献:

[1] 孙 艳. 不同钝化剂对土壤中 Cu 的钝化能力及其对土壤速效养分 影响的研究[D]. 济南:山东师范大学, 2011.

SUN Yan. A study on the passivation ability of different passivators for Cu and the effects on available nutrient elements[D]. Jinan : Shandong Normal University, 2011.

- [2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染调查公报[R]. 2014.
 Ministry of Environmental Protection and Ministry of Land and Resources. National soil pollution survey bulletin[R]. 2014
- [3] 付丰连. 基于零价铁的重金属废水处理技术[J]. 科学观察, 2015, 10 (6):69-70.

FU Feng-lian. The technology based on the zero valent iron for the restoration of heavy metal contaminated wastewater[J]. *Science Focus*, 2015, 10(6):69-70.

[4] 徐佳丽. 蒙脱石负载纳米零价铁对水溶液中铀去除的研究[D]. 北 京:中国地质大学, 2014.

XU Jia-li. Removal of uranium from aqueous solution using montmorillonite-supported zero-valent iron nanoparticles[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.

- [5] Xi Y F, Mallavarapu M, Naidu R. Reduction and adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by nano-zero-valent iron: A SEM, TEM and XPS study[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(10):1361–1367.
- [6] Zhang X, Lin S, Lu X Q, et al. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3):243–248.
- [7] Wang W, Zhou M H, Mao Q, et al. Novel NaY zeolite –supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(11):937–941.
- [8] Kim S A, Seralathan K K, Lee K J, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217:54–60.
- [9] Sepehri S, Heidarpour M, Jahangir A K. Nitrate removal from aqueous solution using natural zeolite-supported zero-valent iron nanoparticles [J]. Soil & Water Research, 2014, 9(4):224–232.
- [10] Apiratikul R, Pavasant P. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2):245–258.
- [11] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280 (2):309–314.
- [12] Zhou Z, Dai C M, Zhou X F, et al. The removal of antimony by novel Z-nZVI eolite: The role of iron transformation[J]. Water Air & Soil Pollution, 2015, 226(3):76–91.
- [13] Zhang X, Lin S, Chen Z L, et al. Kaolinite-supported nanoscale zerovalent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution; Reactivity, characterization and mechanism[J]. Water Research, 2011, 45(11); 3481– 3488.
- [14] 邓述波. 环境吸附材料及应用原理[M]. 北京:科学出版社, 2012: 19-34.

DENG Shu-bo. Environmental adsorption materials and application principle[M]. Beijing: Science Press, 2012:19-34.

- [15] 苏慧杰,方战强. 纳米零价铁修复 Cr(VI)污染土壤的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6):525-529.
 SU Hui-jie, FANG Zhan-qiang. Research progresses in remediation of hexavalent chromium-contaminated soil by nanoscale zero-valent Iron [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2015, 32(6): 525-529.
- [16] Shi L N, Zhou Y, Chen Z L, et al. Simultaneous adsorption and degradation of Zn²⁺ and Cu²⁺ from wastewaters using nanoscale zero-valent iron impregnated with clays[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(6):3639–3648.
- [17] 朱 岩, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒用于地下水原位修复的研究进展[J]. 现代农业科技, 2015(4):204-208.
 ZHU Yan, ZHANG Ya-lei, DAI Chao-meng, et al. A review on application of nanoscale zero valent iron particles for comtaminated subsur-

590

face site remediation[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2015(4):204–208.

- [18] Doula M, Ioannou A, Dimirkou A. Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na release from clinoptilolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 245(2):237–250.
- [19] Kragovi C M, Dakovi C A, Markovi C M, et al. Characterization of lead sorption by the natural and Fe(Ⅲ)-modified zeolite[J]. Applied Surface Science, 2013, 283:764-774.
- [20] 刘 琳, 吴树彪, 郭建斌, 等. 天然沸石对猪场厌氧发酵液中氨氮吸附作用的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10):2130-2135.

LIU Lin, WU Shu-bin, GUO Jian-bin, et al. Adsorption of ammonia nitrogen in effluent from pig manure biogas plant by zeolite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10):2130–2135.

[21] Yang F, He Y, Sun S, et al. Walnut shell supported nanoscale Fe⁰ for the removal of Cu(II) and Ni(II) ions from water[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(16). doi:10.1002/app.43304.

[22] Üzüm Ç, Shahwan T, Eroğlu A E, et al. Synthesis and characterization

of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43(2):172–181.

- [23] Xu J, Li Y, Jing C, et al. Removal of uranium from aqueous solution using montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal* of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299(1):329–336.
- [24] 郭晶晶.蒙脱石/零价铁纳米复合材料修复水体重金属污染效率及 机理研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2014. GUO Jing-jing. Efficiency and mechanisms of removing heavy metal ions from aqueous solutions using Montmorillonite/zero valent iron nanoparticles[D]. Hohhot:Inner Mongolia University, 2014.
- [25] Shi L N, Zhang X, Chen Z L. Removal of chromium(VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Water Research, 2011, 45(2):886-892.
- [26] Fu R B, Yang Y P, Xu Z, et al. The removal of chromium(VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron(S-NZVI)[J]. *Chemosphere*, 2015, 138:726-734.