



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目： 改性生物炭负载纳米零价铁去除水中 1, 2 - 二氯乙烷
作者： 杨宗政, 刘翔羽, 唐立娜, 吴志国
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240070
收稿日期: 2024-04-05
网络首发日期: 2025-01-15
引用格式: 杨宗政, 刘翔羽, 唐立娜, 吴志国. 改性生物炭负载纳米零价铁去除水中 1, 2 - 二氯乙烷[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20240070>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240070

改性生物炭负载纳米零价铁去除水中 1,2-二氯乙烷

杨宗政^{1,2}, 刘翊羽¹, 唐立娜¹, 吴志国^{1,2}

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457,
2. 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 1,2-二氯乙烷(1,2-DCA)作为一种有机氯化物, 具有潜在毒性和环境危害。为了能更好去除 1,2-DCA, 本研究以槐树枝生物炭为原料, 对其进行硼掺杂改性, 制备了硼酸改性生物炭负载纳米零价铁复合材料(BBC-nZVI)。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、红外光谱等对 BBC-nZVI 进行表征分析, 并考察其对 1,2-DCA 的去除性能。结果表明: 生物炭热解温度为 700 °C 时制备的复合材料对 1,2-DCA 的去除效果最好, 去除率可以达到 63.74%; 随着溶液初始 pH 的升高, 1,2-DCA 去除率整体呈上升趋势; 在共存离子体系中, 加入 SO_4^{2-} 和高浓度 K^+ 对 1,2-DCA 的去除产生明显抑制作用, 而加入 HPO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 可以促进 1,2-DCA 的去除。

关键词: 硼酸改性; 生物炭; 纳米零价铁; 1,2-二氯乙烷

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510 (2024)00-0000-00

Removal of 1,2-Dichloroethane from Water Using Boric Acid-Modified Biochar Supported Nanoscale Zero-Valent Iron

YANG Zongzheng^{1,2}, LIU Huiyu¹, TANG Lina¹, WU Zhiguo^{1,2}

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Industry and Ecological Utilization of Resources, College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: As an organochlorine compound, 1,2-dichloroethane (1,2-DCA) is potentially toxic and hazardous to the environment. In order to remove 1,2-DCA more efficiently, in this study, boron doped modified biochar from acacia branches was used as a raw material to prepare boron doped modified biochar-loaded nano-zero-valent iron composites (BBC-nZVI). Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize and analyze the BBC-nZVI to investigate its removal of 1,2-DCA. The results showed that the composites prepared with biochar at a pyrolysis temperature of 700 °C showed the best removal of 1,2-DCA, and the removal rate could reach 63.74%; The removal rate of 1,2-DCA increased with the increase of the initial pH of the solution on the whole; In the coexisting ionic system, the addition of SO_4^{2-} and a high concentration of K^+ had significantly inhibited the removal of 1,2-DCA, while the addition of HPO_4^{2-} and Mg^{2+} could promote the removal of 1,2-DCA.

Key words: boric acid modified; biochar; nanoscale zero-valent iron; 1,2-dichloroethane

氯代烃是指烃类物质中氢原子被氯原子取代形成的化合物^[1], 它们广泛存在于化工园区和生活废水

收稿日期: 2024-04-05; 修回日期: 2024-06-13

基金项目: 技术开发横向项目(2023120021000787)

作者简介: 杨宗政(1974—), 男, 河北人, 教授, yzz320@tust.edu.cn

中。我国多地的地下水和饮用水中存在氯代烃超标现象,工业区周边环境氯代烃浓度超标更为常见^[2],给生活用水安全带来重大隐患。这些物质通常通过废弃物排放、挥发和泄漏等途径进入环境,具有致畸、致癌和致突变的毒性作用,对生态环境和人体健康产生显著影响^[3]。

为应对这一问题,国家将 10 种卤代烃(如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯等)列入“水中优先控制污染物黑名单^[4]”,其中 1,2-二氯乙烷(1,2-DC A)作为工业中常用的有机合成原料,年产量数千万吨^[5],是石油化工行业废水中的常见成分^[6]。1,2-DC A 具有高毒性,可引发眼睛和呼吸道不适,甚至导致神经系统、消化道和皮肤系统疾病,对生态环境危害巨大。

生物炭负载纳米零价铁是一种环境友好型的污染治理材料,具有诸多优点。首先,生物炭作为载体材料具有高比表面积和复杂的孔隙结构^[7],有助于提高纳米零价铁的分散度和稳定性。其次,生物炭来源广泛、制备简单,具有低成本和可再生的特点^[8]。此外,生物炭表面含有丰富的官能团,能够与污染物发生物理吸附和化学反应,提高污染物的吸附和降解效率^[9]。因此,生物炭负载纳米零价铁在地下水和土壤的重金属、有机污染物修复中具有潜在的广泛应用前景。

本文通过热解法和液相还原法制备了硼酸改性生物炭负载纳米零价铁复合材料(BBC-nZVI),考察不同热解温度、炭铁比对材料性能的影响,并用于去除水体中的 1,2-DCA,研究了材料投加量、溶液初始 pH 和共存离子对 1,2-DCA 去除率的影响,并对生物炭负载纳米零价铁材料的结构和形貌进行表征,以期在实际废水的处理中得到推广应用。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1,2-DCA,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;硼酸、无水硫酸钠、氯化钾、无水乙醇,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;六水合三氯化铁、磷酸氢二钠,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;硼氢化钾,优级纯,天津市江天化工技术有限公司;无水氯化镁,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。槐树枝取自天津科技大学校园中的行道树。实验用水为去离子水。

GC-2014C 型气相色谱仪、HS-10 型顶空进样器、6100 型多晶粉末 X 射线衍射仪,岛津(中国)有

限公司;GSL-1200X-S-LT 型管式炉,杭州蓝天化验仪器厂;Apreo 型场发射高分辨扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克公司;Autosorb iQ MP 型全自动比表面积与孔径分析仪(BET),奥地利安东帕公司。

1.2 生物炭和生物炭负载纳米零价铁的制备

使用热解法制备改性生物炭材料。用去离子水将槐树枝洗涤后在 60 °C 烘箱中烘干 24 h,倒入粉碎机中粉碎,过 100 目筛后备用。将槐树枝粉末放入 1 mol/L 硼酸溶液中,浸渍 2 h 后烘干。随后,将烘干后的样品置于管式炉中,在 N₂ 气氛保护下,以 5 °C/min 的升温速率分别升温至 500、600、700 °C 进行热解,并保持 2 h 得到热解产物。利用蒸馏水将热解产物反复清洗至中性并烘干,最终得到改性生物炭 aBBC(*a* 为热解温度,分别为 500、600、700 °C)。同时,采用同样的热解方式制备不经过硼酸改性的原始生物炭 aBC。

使用液相还原法制备改性生物炭负载纳米零价铁材料。称取一定量的 BBC、FeCl₃·6H₂O,使炭铁质量比分别为 3:1、12:1、21:1、30:1、60:1,并将上述 FeCl₃ 配制为一定浓度溶液。另外称取一定量的 KBH₄,为保证 Fe³⁺ 能被充分还原为 Fe⁰,控制 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{BH}_4^-) > 1:3$ 。当 KBH₄ 反应完成后,使用无水乙醇和去离子水分别进行洗涤,并在真空冷冻干燥箱中干燥 12 h,得到 aBBC-nZVI_{*b*}(*b* 为炭铁质量比,分别为 3:1、12:1、21:1、30:1、60:1);同时,还在类似条件下合成了不加生物炭的单个纳米零价铁(nZVI)颗粒。

1.3 材料的表征

使用 SEM 观测样品的形貌特征,使用 X 射线衍射仪表征样品的晶体结构,使用 FTIR 表征样品的官能团和化学键,使用比表面积与孔径分析仪测定样品的比表面积、孔体积及孔径。

1.4 1,2-DCA 去除及影响因素实验

配制质量浓度为 20 mg/L 的 1,2-DCA 溶液,BBC-nZVI 投加量设定为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L。溶液初始 pH 为 7.0,实验 pH 分别控制为 3、5、7、9、11。上述实验均在摇床上进行,25 °C、180 r/min 反应 3 h。在设定时间使用一次性注射器取样,经 0.45 μm 有机系滤膜过滤,采用顶空进样器-气相色谱仪进行污染物测定,根据标准曲线确定 1,2-DCA 质量浓度,计算 1,2-DCA 去除率。

分别向反应体系中加入 Mg²⁺、K⁺、SO₄²⁻、HPO₄²⁻,实验离子的浓度设定为 20、60、100、140 mmol/L,

其他反应条件同上, 考察不同阴阳离子的存在对1,2-DCA去除率的影响。

1.5 分析方法

样品中1,2-DCA质量浓度参考HJ 620—2011《水质挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》进行测定, 其中色谱柱为RTX-5毛细色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。仪器状态设置条件如下: 进样口温度为200 °C, 火焰离子化检测器温度为280 °C, 进样量为1 μL, 进样口分流比设置为20:1; 柱箱的初始温度在50 °C条件下保持5 min, 再以20 °C/min升温至120 °C, 随即以23 °C/min升温至200 °C, 保持3.5 min。顶空进样器设置条件如下: 设定顶空进样系统中恒温炉的温度为65 °C, 传输线温度为80 °C, 定量管的温度为80 °C; 加压时间1 min, 控制平衡时间10 min, 利用1 min完成进样工作。每批实验检测两组平行样品, 平行样品相对偏差在30%以内。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 BET分析

根据预实验结果, 在温度为700 °C、炭铁质量比为30:1的条件下制备的700BBC-nZVI_{30:1}对1,2-DCA去除率最高, 因此选择700BBC-nZVI_{30:1}(后续简称为BBC-nZVI)、nZVI、700BC和700BBC进行材料表征。不同材料的比表面积、孔容和孔径见表1。硼酸改性槐树枝生物炭后大幅提高了其比表面积和孔容, 增加其吸附位点, 这与盛紫琼等^[10]用酸改性香蒲生物炭后表征的结论一致。nZVI的成功负载显著提升了复合物的比表面积, 这可能是由于负载在700BBC表面的nZVI颗粒贡献了额外的比表面积^[11]。这说明BBC-nZVI复合材料经过改性和负载后具有更优越的表面特性。Hussain等^[12]的研究结果表明, 生物炭的存在有利于nZVI的分散, BBC-nZVI的比表面积随着生物炭的含量增多而增大。

表1 不同材料的比表面积、孔容和孔径

Tab. 1 Specific surface area, pore volume and pore size of different materials

材料	比表面积/(m ² g ⁻¹)	孔容/(cm ³ g ⁻¹)	孔径/(nm)
700BC	9.464	0.025	3.704
700BBC	181.589	0.129	3.41
BBC-nZVI	240.633	0.164	3.413
nZVI	74.431	0.221	3.056

2.1.2 SEM分析

不同样品的扫描电子显微镜图如图1所示。

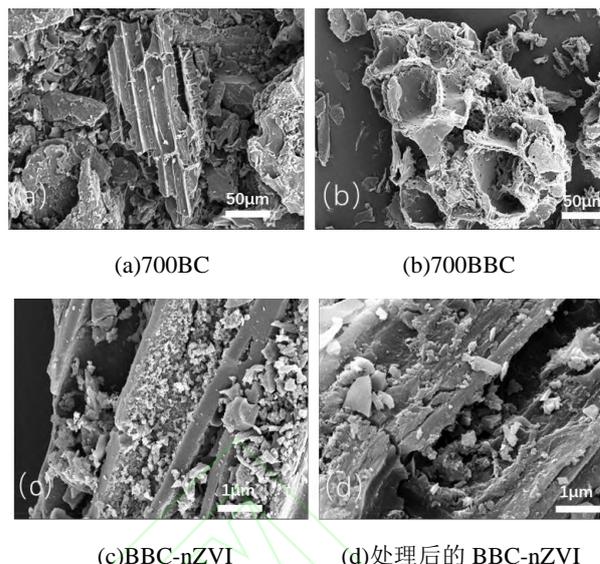


图1 700BC、700BBC、BBC-nZVI和处理后BBC-nZVI的扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM of 700BC, 700BBC, BBC-nZVI and BBC-nZVI after treatment

原始生物炭(图1(a))具有清晰的管状孔隙结构且表面光滑平整; 经过硼酸改性后的生物炭(图1(b))的表面凹凸不平, 褶皱很多, 这也为生物炭提供了更大的比表面积, 而BBC-nZVI(图1(c))表面则可观察到有明显链状或团状颗粒物质, 说明大量的nZVI颗粒附着在生物炭表面, 表明nZVI已成功负载^[13]。BBC-nZVI与1,2-DCA接触后的图像如(图1(d))所示, 生物炭表面附着的颗粒状物质相较于(图1(c))明显变少, 说明nZVI参与了反应。从(图1(d))可以看出生物炭表面较为光滑, 孔隙结构变得不明显, 表面均覆盖有片状物质, 这是由生物炭的吸附作用所致, 推测可能是复合材料中nZVI进行脱氯后产生氯乙烯等脱氯产物^[14]。

2.1.3 FTIR分析

700BC、700BBC、BBC-nZVI的红外光谱如图2所示。在700BC的红外光谱图中, BC在3468 cm⁻¹和1639 cm⁻¹处存在明显吸收峰, 其中在3468 cm⁻¹处的宽峰为生物炭中缔合羟基—OH的伸缩振动引起; 1639 cm⁻¹处的吸收峰归属于芳香炭结构上C=C的振动; 在1130 cm⁻¹和1018 cm⁻¹处的吸收峰归属于生物炭上C—OH、C—O—C的伸缩振动。与BC相比, 经过硼酸改性后的生物炭红外光谱中1130 cm⁻¹、1018 cm⁻¹处的吸收峰增强, 此处的吸收峰归属于硼酸B—OH、C—B的伸缩振动吸收峰与生物炭的C—OH、C—O—C吸收峰的耦合^[15-16]。相比硼酸改性后BBC的红外光谱, BBC-nZVI在1396 cm⁻¹、692

cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 此处的吸收峰由 Fe—O 的伸缩振动引起, 说明材料成功负载了纳米零价铁 [17]。

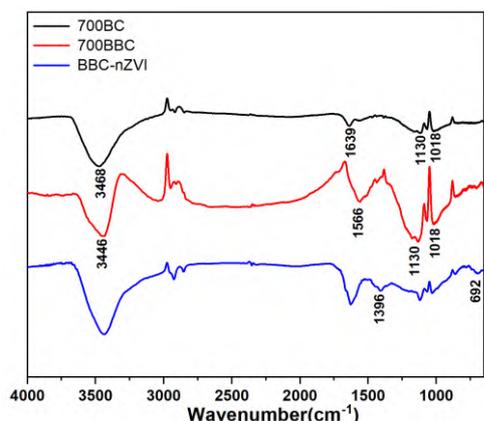


图 2 700BC、700BBC、BBC-nZVI 的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of 700BC, 700BBC and BBC-nZVI

2.1.4 XRD 分析

nZVI、700BBC、BBC-nZVI 的 XRD 图谱如图 3 所示。

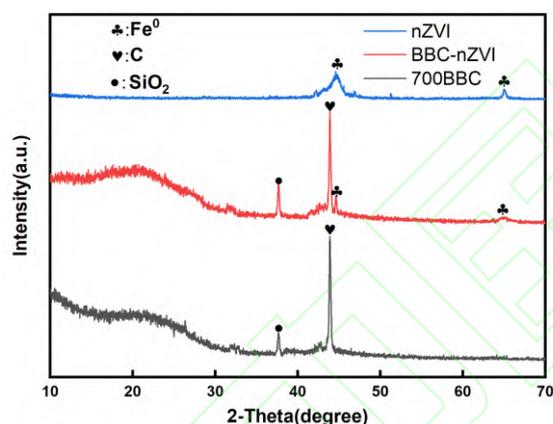


图 3 700BC、700BBC、BBC-nZVI 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of 700BC, 700BBC and BBC-nZVI

在 10~30° 范围内, BC 没有尖峰, 只有宽衍射峰, 这归因于生物炭热解后有机物的芳香化和石墨化。生物炭材料中的矿物相组成主要为 SiO₂ [18], 而出现 C 的衍射峰表明负载并未对生物炭本身的石墨结构有显著影响。BBC-nZVI 在 44.68° 处的衍射峰为铁(Fe⁰)的特征峰。将衍射峰与铁的物相标准卡片 (PDF#06-0696) 和 nZVI 的衍射峰对照, 发现其与单质铁(110)晶面的衍射峰一致, 说明生物炭成功负载纳米零价铁, 该结果也与扫描电子显微镜结果一致, 进一步证明了生物炭表面存在大量的纳米零价铁。

2.2 BBC-nZVI 的制备条件及去除 1,2-DCA 条件的优化

2.2.1 BC 热解温度及炭铁质量比

在生物炭材料用量为 0.2 g/L、反应 pH 为 7 的条件下考察不同温度下不同炭铁质量比的复合材料对 1,2-DCA 的去除效果的影响, 结果如图 4 所示。随着炭含量的增加, BBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效果呈先上升后下降的趋势, 当温度为 700 °C 时, 炭铁质量比为 30:1 时效果最佳, 从炭铁质量比为 3:1 时的 40.26% 上升到 63.74%。这可能是由于在炭铁质量比为 3:1 时, 大量的纳米零价铁占据了生物炭的孔径, 使生物炭的吸附性能大幅下降, 从而减弱 BBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效果; 而当炭铁质量比为 60:1 时, 由于生物炭上负载的纳米零价铁颗粒数量稀少, 过多的生物炭覆盖了 nZVI 的活性位点, 使得复合材料的去除效果降低。

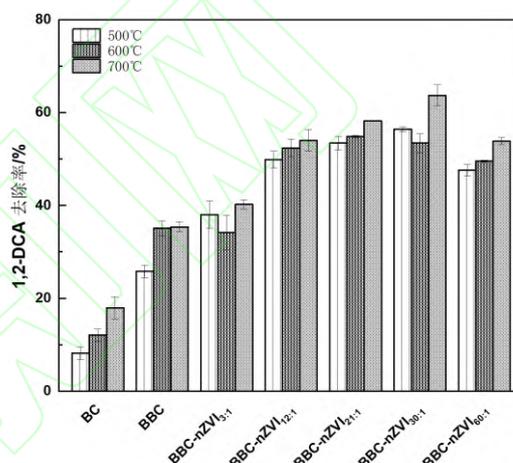


图 4 不同温度下不同炭铁质量比的材料对 1,2-DCA 的去除效果

Fig. 4 Removal effects of 1,2-DCA by composites with different carbon to iron mass ratios at different temperatures

从生物炭制备温度条件来看, 1,2-DCA 去除效果趋势为 700 °C > 600 °C > 500 °C。由徐玉娥等 [19] 的研究可知, 随着热解温度的升高, 生物炭的芳香化程度增高, 产品孔径变大、孔壁变薄且比表面积增大, 说明生物炭对 1,2-DCA 的去除效果可能与生物炭的芳香性、比表面积有关, 也与制备生物炭的原料种类和热解温度有很大关联 [20]。此外, 实验还对比了硼酸改性前后生物炭对 1,2-DCA 的去除效果。结果显示, 相较于 BC 对 1,2-DCA 的去除效果, BBC 对 1,2-DCA 的去除率显著提升。这归因于硼酸改性有效增大了生物炭的比表面积、提升了其表面缺陷度 [21], 并且随着热解温度的提高, 改性生物炭对污染物的吸附能力进一步增强。

2.2.2 BBC-nZVI 投加量

在反应时间为 180 min、反应 pH 为 7 的条件下, 研究 BBC-nZVI 的投加量对 1,2-DCA 去除效果的影

响,结果如图5所示。1,2-DCA 的去除率随 BBC-nZVI 投加量的增大而升高; 在材料的投加量大于 0.2 g/L 后, 去除率并没有发生显著提高, 从投加量为 0.2 g/L 时的 63.04% 增长至投加量为 1.0 g/L 时的 83.58%, 投加量增加 5 倍后 1,2-DCA 去除率仅增加了 20.53%。这说明投加量过大时, 造成了 BBC-nZVI 过剩。因此, 考虑到 1,2-DCA 的实际去除效果及材料的利用率, 后续研究采用 BBC-nZVI 的投加量为 0.2 g/L。

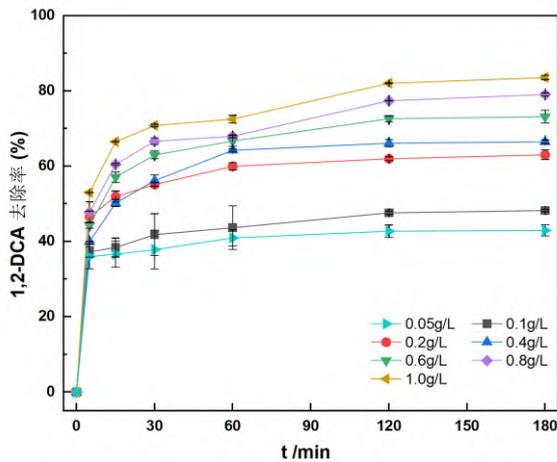


图5 不同投加量的 BBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效果

Fig. 5 Removal effects of different dosages of BBC-nZVI on 1,2-DCA

2.2.3 溶液初始 pH

pH 是影响吸附性能的重要因素之一。pH 会影响吸附质在溶液中的存在状态和吸附剂表面的电荷分布, 从而影响吸附质和吸附剂之间的静电相互作用^[22]。不同 pH 条件下 BBC-nZVI 对 1, 2-DCA 去除的影响如图 6 所示。

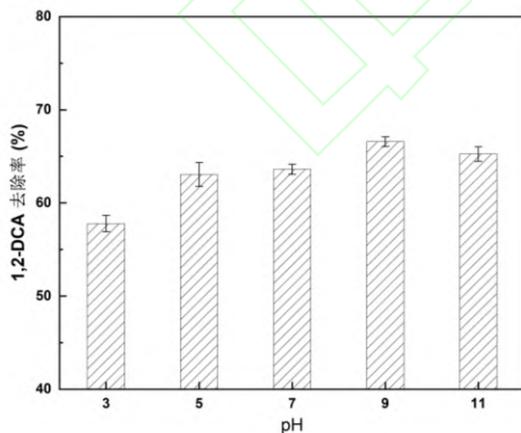


图6 不同 pH 条件下 BBC-nZVI 对 1,2-DCA 去除的影响

Fig. 6 Effect of different pH on the removal of 1,2-DCA by BBC-nZVI

当溶液环境处于碱性条件下时, BBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效果整体好于酸性环境, 其中在 pH

=9 时去除率达到 66.57%。这可能是因为碱性条件下生物炭含氧官能团易发生去质子化, 增强了其提供电子的能力^[23], 进而提高了生物炭材料对 1,2-DCA 的吸附效率。

2.3 共存离子对 1,2-DCA 去除效果的影响

地下水中通常存在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 等无机离子, 这些共存离子可能会对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 产生影响。本研究在 BBC-nZVI 用量为 0.2 g/L、反应 pH 为 7 的条件下考察 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 对 1,2-DCA 去除效果的影响。

2.3.1 K^+ 的影响

不同浓度 K^+ 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响如图 7 所示。低浓度 K^+ 可以促进 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA, 当 K^+ 浓度为 60 mmol/L 时, 去除率达到最高, 为 68.83%; 当 K^+ 浓度升高至 140 mmol/L 时, 1,2-DCA 的去除率降低至 57.55%, 对 1,2-DCA 的去除效果产生抑制作用。这可能是因为高浓度阳离子会与 1,2-DCA 竞争生物炭表面的活性位点, 导致 nZVI 颗粒的聚集^[24], 从而使 1,2-DCA 的去除率下降。

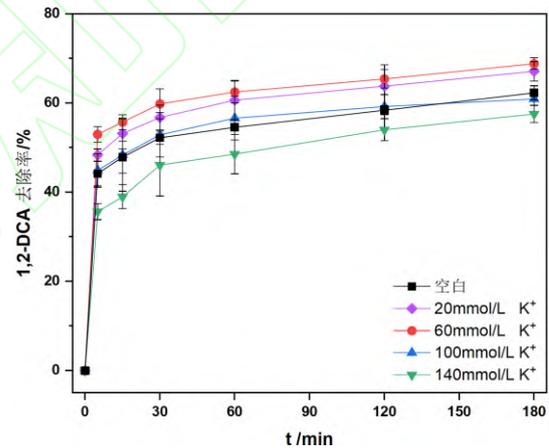


图7 不同浓度 K^+ 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响

Fig. 7 Effect of different concentrations of K^+ on the removal of 1,2-DCA by BBC-nZVI

2.3.2 Mg^{2+} 的影响

不同浓度 Mg^{2+} 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响如图 8 所示。 Mg^{2+} 可以提高 BBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效果, 在添加了 Mg^{2+} 后 1,2-DCA 的去除率最多增加了 3.93%; 且随着 Mg^{2+} 浓度的增加, 促进作用也逐渐增强。这可能是因为 Mg^{2+} 会腐蚀材料表面所产生的氧化铁, 使其暴露出更多的活性位点^[25-26], 从而促进 1,2-DCA 的去除。

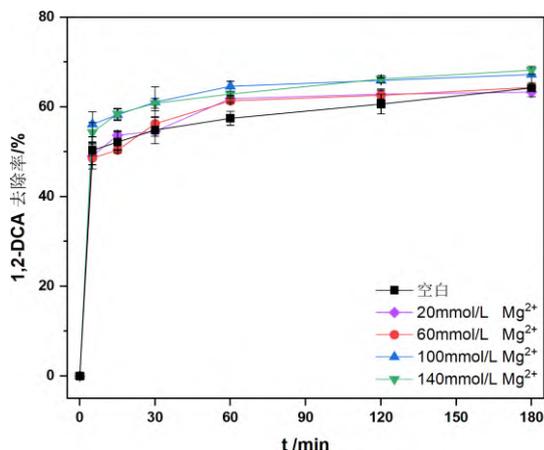


图 8 不同浓度 Mg^{2+} 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响
Fig. 8 Effect of different concentrations of Mg^{2+} on the removal of 1,2-DCA by BBC-nZVI

2.3.3 SO_4^{2-} 的影响

不同浓度 SO_4^{2-} 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响如图 9 所示。 SO_4^{2-} 会抑制 1,2-DCA 的去除。随着 SO_4^{2-} 浓度的增加，其抑制效果越来越明显，当浓度为 140 mmol/L 时抑制效果最严重，1,2-DCA 的去除率仅为 39.36%，比空白条件下减少了 26.52%。这可能是因为 SO_4^{2-} 的存在会增加静电斥力，或与 1,2-DCA 竞争生物炭表面的吸附位点^[27]，导致 1,2-DCA 的去除率下降。

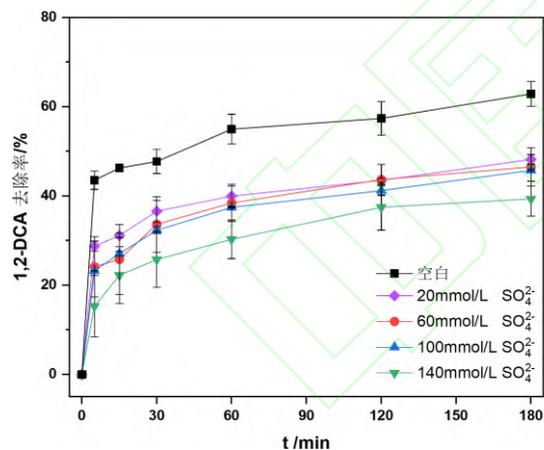


图 9 不同浓度 SO_4^{2-} 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响
Fig. 9 Effect of different concentrations of SO_4^{2-} on the removal of 1,2-DCA by BBC-nZVI

2.3.4 HPO_4^{2-} 的影响

不同浓度 HPO_4^{2-} 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响如图 10 所示。当溶液中存在 HPO_4^{2-} 时会促进 1,2-DCA 的去除，随着 HPO_4^{2-} 浓度的增大，1,2-DCA 的去除效果逐渐提高，去除率最高可达 71.08%。这可能是因为 HPO_4^{2-} 在水中进行水解反应，产生 OH^- ，使溶液的 pH 增大，从而促进了 1,2-DCA 的去除，这也与前面不同 pH 去除实验的结论一致。

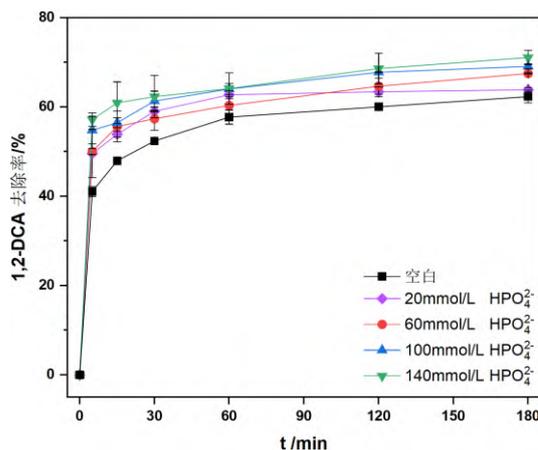


图 10 不同浓度 HPO_4^{2-} 对 BBC-nZVI 去除 1,2-DCA 的影响
Fig. 10 Effects of different concentrations of HPO_4^{2-} on the removal of 1,2-DCA by BBC-nZVI

3 结论

(1) 以硼酸改性的槐树枝生物炭为载体，通过液相还原法制备生物炭负载纳米零价铁复合材料，增大了单纯 nZVI 的比表面积，使复合材料具有更多活性位点，能更好去除 1,2-DCA。

(2) 在热解温度为 700 °C、炭铁质量比为 30:1 条件下制备的 BBC-nZVI，用于处理 1,2-DCA 废水。当投加量为 0.2 g/L、pH 约为 7 (未调整 pH) 的优化条件下，BBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除率可达 63.74%。

(3) 在共存离子体系中，加入 SO_4^{2-} 和高浓度 K^+ 明显抑制 1,2-DCA 的去除；加入 HPO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 促进 1,2-DCA 的去除。

参考文献:

- [1] 刘明洋,李会茹,宋爱民,等. 环境和人体中氯代/溴代多环芳烃的研究进展:污染来源、分析方法和污染特征[J]. 中国环境科学,2021,41(4):1842-1855.
- [2] 万梅,刘锐,汤灵容,等. 工业区域土壤和地下水中挥发性氯代烃的污染现状与防治法规[J]. 环境工程,2011,29(增刊):397-401.
- [3] ZHANG H, JI Y Y, WU Z H, et al. Atmospheric volatile halogenated hydrocarbons in air pollution episodes in an urban area of Beijing: characterization, health risk assessment and sources apportionment[J]. Science of the total environment, 2022, 806: 150283.
- [4] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测,1990,6(4):1-3.
- [5] FIELD J A, SIERRA-ALVAREZ R. Biodegradability of

- chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds[J]. *Reviews in environmental science and bio/technology*, 2004, 3: 185-254.
- [6] 杨丽芝,曲万隆,佟照辉,等. 鲁北平原浅层地下水有机污染特征及污染来源分析[J]. *地球学报*,2014,35(2):149-155.
- [7] 刘霄,杨艺琳,王鹏,等.不同功能性除氟吸附材料在饮用水及含氟废水中的研究进展[J/OL]. *环境化学*,1-14[2024-05-17].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1844.x.20240123.1335.002.html>.
- [8] 臧金秋,杨传玺,王小宁,等.生物炭吸附水中污染物的性能、机理和环境风险[J].*工业水处理*,2023,43(12):1-13.
- [9] 李钰辉,卓桂华,沈凯茜,等.磁改性污泥基生物炭对猪粪堆肥及土霉素降解的影响[J]. *环境科学学报*,2024,44(4):187-197.
- [10] 盛紫琼,左剑悉,毛伟,等.酸/碱改性香蒲生物炭对水中磷的去除及其机制研究[J]. *环境科学学报*,2022,42(4):195-203.
- [11] 祁宝川,赵居芳,陈伟红,等.薰衣草提取液绿色合成生物炭负载纳米零价铁去除水中亚甲基蓝的研究[J].*化工新型材料*,2023,51(4):247-254.
- [12] HUSSAIN I, LI M Y, ZHANG Y Q, et al. Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 311: 163-172.
- [13] PARAMANIK L, REDDY K H, PARIDA K M. An energy band compactable B-rGO/PbTiO₃ p-n junction: a highly dynamic and durable photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(46): 22328-22342.
- [14] GARCIA A N, BOPARAI H K, CHOWDHURY A I A, et al. Sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI) for in situ treatment of chlorinated solvents: a field study[J]. *Water research*, 2020, 174: 115594.
- [15] 周佳伟,施维林,许伟,等. 污泥生物炭硼掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制[J]. *环境科学*,2023,44(5):2671-2680.
- [16] SHAN A L, IDREES A, ZAMAN W Q, et al. Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: trichloroethylene degradation and insight mechanism[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9(1): 104808.
- [17] 张世杰,顾卫华,耿志鑫,等. 污泥炭田间老化对土壤重金属及养分的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*,2023(4):131-139.
- [18] 廖晓数,朱成煜,仇玥,等. 纳米零价铁基生物炭活化过硫酸盐降解土霉素[J]. *环境工程*,2022,40(8):118-124.
- [19] 徐玉娥,邵晓辉,谢军海,等. 不同裂解温度下3种豆科植物生物炭理化特性分析[J]. *热带作物学报*,2023,44(12):2528-2536.
- [20] 姚磊,葛立超,赵灿,等. 木质纤维素类生物质热解转化研究进展[J]. *动力工程学报*,2024,44(5):665-680.
- [21] SUI L, TANG C Y, DU Q, et al. Preparation and characterization of boron-doped corn straw biochar: Fe(II) removal equilibrium and kinetics[J]. *Journal of environmental sciences*,2021,106(8):116-123.
- [22] 陈喆,曹凯,程园园. 硒纳米颗粒的生物合成及其对孔雀石绿吸附性能的研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*,2021,43(3):524-531.
- [23] YI L S, ZUO L Z, WEI C H, et al. Enhanced adsorption of bisphenol A, tylosin, and tetracycline from aqueous solution to nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes via cation- π and π - π electron-donor-acceptor (EDA) interactions[J]. *Science of the total environment*, 2020, 719: 137389.
- [24] 马梦雪,占敬敬. 共存离子对生物沉淀法硫化纳米零价铁降解三氯乙烯的影响[J]. *应用化工*,2023,52(12):3252-3256.
- [25] KIM E J, MURUGESAN K, KIM J H, et al. Remediation of trichloroethylene by FeS-coated iron nanoparticles in simulated and real groundwater: effects of water chemistry[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2013, 52(27): 9343-9350.
- [26] LIU T X, LI X M, WAITE T D. Depassivation of aged Fe⁰ by divalent cations: correlation between contaminant degradation and surface complexation constants[J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48(24): 14564-14571.
- [27] 郑晓青,韦安磊,张一璇,等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性[J]. *环境科学*,2018,39(3):1220-1232.