

改性玉米芯生物炭负载 nZVI 去除土壤中 1,2-二氯乙烷的研究

杨宗政^{1,2,3}, 刘翊羽¹, 王浪¹, 唐立娜¹, 吴志国^{1,2,3*}

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

摘要:针对环境中 1,2-二氯乙烷(1,2-DCA)的污染问题,通过液相还原法制备了丁二酸改性生物炭负载纳米零价铁复合材料(DBC-nZVI),旨在增强其去除 1,2-DCA 的效能。通过 SEM、XRD 及 FT-IR 等技术对复合材料进行表征与分析,确保材料结构与性能的优化。结果表明,在 pH=7、热解温度为 500°C、炭铁质量比为 3:1 条件下,DBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效率最高可达 52%,呈现出较强环境治理潜力。土壤实验表明,pH 与去除效率呈正相关,且温度波动对去除率影响显著,强调了环境因子调控的重要性。

关键词:土壤污染;丁二酸;生物炭;nZVI;1,2-DCA

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0208-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.037

Removal of 1,2-dichloroethane in soil by modified corncob biochar loaded nZVI

YANG Zong-zheng^{1,2,3}, LIU Hui-yu¹, WANG Lang¹, TANG Li-na¹, WU Zhi-guo^{1,2,3*}

(1.School of Ocean and Environment, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2.College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and

Technology Tianjin 300457, China; 3.Tianjin Key Laboratory for Brine Chemical Industry and Ecological Utilization of Brine Resource, Tianjin 300457, China)

Abstract: 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA) represents a significant threat to both the environment and human being due to its persistence, tendency to bioaccumulate, and toxic properties. To address 1,2-DCA contamination in the environment, a succinic acid-modified biochar-supported nano zero-valent iron (DBC-nZVI) composite material is prepared via a liquid-phase reduction process, and characterized and analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and other advanced techniques to optimize its structural integrity and performance. The findings indicate that the removal rate of 1,2-DCA by DBC-nZVI can reach up to 52% at a pH level of 7, a pyrolysis temperature of 500°C, and a carbon-to-iron mass ratio of 3:1, highlighting its potential for effective environmental remediation. Soil tests confirm that pH positively correlates with the removal efficiency, while the fluctuations in temperature significantly influence the removal rate as well. These results underscore the importance of controlling environmental factors to maximize the effectiveness of DBC-nZVI in practical application.

Key words: soil contamination; succinic acid; biochar; nanoscale zero-valent iron; 1,2-DCA

1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane, 1,2-DCA)常作为溶剂、脱脂剂、汽油添加剂及化工原料被广泛应用^[1],但因其不当处置造成地下水和土壤污染^[2-3],对环境和人类健康构成严重威胁。因此,解决土壤中 1,2-DCA 污染、推动高效环保的土壤修复技术发展迫在眉睫。研究人员开发出机械通风法^[4]、原位热脱附法^[5]、气相抽提技术^[6]、生物法^[7]和化学还原法^[8-9]等多种 1,2-DCA 的治理方法,其中,化学还原法因具有去除效率高、操作简便、能稳

定可靠地进行污染物转化等优点而受到广泛地关注。

纳米零价铁(nZVI)作为一种颇具潜力的化学还原材料,展现出优异的还原性能和氧化物转化的能力^[10]。但由于其固有的物理化学特性,使 nZVI 颗粒易发生团聚现象,会减小比表面积和反应效率^[11]。为解决此类问题,研究人员采用独特的多孔构造生物炭为载体负载 nZVI,其孔隙不仅提供了大量的吸附位点,还能促进污染物分子在孔道内的扩

收稿日期:2024-05-14;修回日期:2025-01-08

作者简介:杨宗政(1974-),男,博士,教授,研究方向为污染土壤修复, yzz320@tust.edu.cn;吴志国(1979-),男,博士,副教授,研究方向为环境污染的生物修复及环境微生物,通讯联系人, wzhg@tust.edu.cn。

散与滞留,从而增强对污染物的捕获能力,同时生物炭的稳定性与环境友好性增强了复合材料的耐用性和安全性^[12],有效提升了污染物去除效能和环境修复应用的可靠性。

利用热解法制备了经丁二酸改性的玉米芯生物炭,并通过液相还原法成功研制出一种用于土壤 1,2-DCA 去除的生物炭负载 nZVI 复合材料。分析了不同酸处理的生物炭类型和炭铁质量比对 DBC-nZVI 制备条件的影响,并评估了该材料在土壤环境中对 1,2-DCA 去除效率的作用效果。同时,对复合材料的微观结构与形貌进行了分析。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

玉米芯过筛后 100 目成品,连云港某农产品加工厂采购;1,2-二氯乙烷,上海麦克林生化科技有限公司生产;甲醇,天津康科德科技有限公司生产;丁二酸,上海麦克林生化科技有限公司生产;硼酸,天津市津东天正精细化学试剂厂生产;柠檬酸、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),福晨(天津)化学试剂有限公司生产;无水乙醇,天津市光复精细化工有限公司生产。所有试剂均为分析纯。

1.2 改性生物炭负载 nZVI 材料的制备

使用热解法制备改性生物炭材料^[13]。将玉米芯粉末放入 1 mol/L 的丁二酸溶液、柠檬酸溶液和硼酸溶液中,浸渍 2 h 后在 65℃ 条件下烘干。随后,将烘干后的样品置于管式炉中,在 N_2 气氛保护下,以 5℃/min 的升温速率分别升至 500、600、700℃ 进行热解,并保持 2 h 得到热解产物。利用去离子水将热解产物反复清洗至中性并烘干,最终得到改性玉米芯生物炭,记为丁二酸改性生物炭 tDBC、柠檬酸改性生物炭 tNBC、硼酸改性生物炭 tBBC;采用同样热解方式制备不经过酸改性的原始生物炭,记为 tBC(t 代表热解温度)。

采用液相还原法制备改性生物炭负载 nZVI 材料^[14]。称取一定量的 500DBC、500BC 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,将上述 FeCl_3 配置为一定浓度溶液,使炭铁质量比分别为 1:1、2:1、3:1、5:1。另外称取一定量的 KBH_4 ,为保证 Fe^{3+} 能被充分还原为 Fe^0 ,控制 $n(\text{BH}_4^-):n(\text{Fe}^{3+}) > 3:1$ 。当 KBH_4 反应完成后,用无水乙醇和去离子水依次进行洗涤,并在无氧环境中干燥 12 h,得到 500DBC_m-nZVI 和 500BC_m-nZVI (m 为炭铁质量比,分别为 1、2、3、5);同时,为了比较去除性能,还在类似条件下合成了不加生物炭的

单个 nZVI 颗粒。

1.3 材料的表征

利用日本电子株式会社生产的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品的形貌特征;利用日本岛津公司生产的 6100 型多晶粉末 X 射线衍射仪(XRD)表征样品的晶体结构;利用德国布鲁克公司生产的 TENSOR27 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)表征样品的物理化学特性;利用奥地利安东帕公司生产的 Autosorb iQ MP 型全自动比表面与孔径分析仪(BET)测定样品的比表面积、孔体积及孔径;利用日本岛津公司生产的 AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料表面元素的化学状态和电子结构。

1.4 吸附还原试验

(1)取配置质量浓度为 20 mg/L 的 1,2-DCA 溶液 100 mL 于 250 mL 的盐水瓶内,材料投加质量设定为 0.02 g,溶液初始 pH 为 7.0。改性酸种类实验:添加不同温度制备的 BC、DBC、NBC 和 BBC,溶液初始 pH 为 7.0;炭铁质量比实验:添加不同炭铁质量比的 500DBC_m-nZVI 和 500BC_m-nZVI。上述实验均在摇床内进行,反应条件:反应温度为 25℃,转速为 180 r/min,反应时间为 3 h。

用一次性注射器取样,经 0.45 μm 有机系滤膜过滤,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:

$$R = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:R 为 1,2-DCA 的去除率,%;C₀ 为 1,2-DCA 的初始质量浓度,mg/L;C_e 为 1,2-DCA 的平衡质量浓度,mg/L。

(2)1,2-DCA 污染土壤的制备:将土壤自然风干收集,用 100 目筛子筛分去除石块等大杂质后备用。为模拟 1,2-DCA 污染的土壤样品,通过添加不同质量浓度的 1,2-DCA 溶液得到不同质量浓度 1,2-DCA 污染的含水率为 30% 的土壤,放置老化 3 d 后进行实验。

(3)土壤中 1,2-DCA 的去除及影响因素实验:制备 100 g 含水率为 30% 的 1,2-DCA 污染土壤。污染质量分数实验:将 1,2-DCA 的污染土壤质量分数范围设为 20~110 mg/kg,土壤 pH 调整为 8,实验温度为 30℃;初始土壤 pH 实验:将土壤 pH 调整为 2、4、6、8、10,实验温度设为 30℃,污染物质量分数为 50 mg/kg;土壤温度实验:将土壤 pH 调整为 8,设置温度范围为 5、15、30、45℃,污染物质量分数为

50 mg/kg。上述土壤实验材料投加质量分数均为 1 g/kg,实验周期为 7 d。

土壤实验取样方法:取已配置的 2 g 土放入 10 mL 甲醇中振荡萃取 10 min,取萃取后的溶液 0.1 mL 放入顶空瓶中,再加入 10 mL 饱和氯化钠溶液和 2 g 石英砂,密封震荡 10 min,用顶空进样器-气相色谱仪进行污染物质量分数测定:

$$\omega = (m_0 \times 10 \times f) / [m_1 \times (1 - w_k) \times V_s] \quad (2)$$

式中: ω 为样品中目标物的质量分数,mg/kg; m_0 为根据校准曲线计算目标物的质量, μg ; m_1 为样品质量(湿重),g; V_s 为用于顶空测定的甲醇提取液体积,mL; w_k 为样品的含水率,%; f 为提取液的稀释倍数。

1.5 分析方法

利用配有顶空进样器(HS-10)的岛津 GC-2014 气相色谱仪检测 1,2-DCA 质量浓度,色谱柱为 RTX-5 毛细色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)。仪器状态设置条件如下:进样口温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器(Flame ionization detector,FID)温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,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 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保持 5 min,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,随即升至 280 $^{\circ}\text{C}$,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温度为 65 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,定量管温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。加压时间为 1 min,控制平衡时间为 10 min,利用 1 min 完成进样工作。

2 结果与讨论

2.1 DBC-nZVI 的制备条件及去除 1,2-DCA 的优化

2.1.1 不同酸改性生物炭的影响

通过 3 种酸(丁二酸、柠檬酸、硼酸)改性玉米芯,改性后于不同温度(500、600、700 $^{\circ}\text{C}$)进行热解,探究改性生物炭对 1,2-DCA 去除效果的影响,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,未经改性的生物炭 BC 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时去除效率最高,达 39.54%,这与热解过程增加炭含量和比表面积有关^[15],高温促使孔隙结构复杂化,提高吸附能力^[16]。而有机酸改性生物炭在 500 $^{\circ}\text{C}$ 表现最佳,如 500DBC 去除率为 46.91%,优于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时的去除率,推测有机酸改性通过酯化反应增强了生物炭表面羧基含量^[17],改善了对阳离子和有机物的吸附,且提升了生物炭的亲水性、生物相容性和降解性。特别是在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下丁二酸改性生物炭能有效扩展孔隙、增强物理吸附并催

化反应进行,使得去除效果更优。因此,选择 500DBC 作为负载 nZVI 的优选载体。

表 1 不同酸改性生物炭对去除 1,2-DCA 的影响

材料	1,2-DCA 去除率/%		
	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
BC	8.14	20.43	39.54
DBC	46.91	45.10	38.65
BBC	24.04	27.30	36.15
NBD	42.88	33.24	21.88

2.1.2 炭铁质量比的影响

丁二酸改性与未改性生物炭负载 nZVI 在不同炭铁质量比时对 1,2-DCA 的去除效率如表 2 所示。单独 nZVI 的去除率为 21.12%,从表 2 中可以看出,nZVI 负载于改性生物炭 DBC 上时,随着炭铁质量比的增加,去除效率上升,炭铁质量比为 3:1 时达到最高 52.04%,这归因于改性生物炭增多了活性位点,促进了 nZVI 的有效分散与污染物接触,增强吸附还原反应。但当炭铁质量比继续增至 5:1 时,效率反而下降至 38.54%,表明过量生物炭限制了 nZVI 的有效利用,降低了接触面积和还原活性。因此,优化炭铁质量比是提升负载 nZVI 材料净化效能的关键,需精准选取以达到污染物去除的最佳平衡。

表 2 炭铁质量比对去除 1,2-DCA 的影响

材料	1,2-DCA 去除率/%			
	1:1	2:1	3:1	5:1
DBC-nZVI	35.10	43.34	52.04	38.54
BC-nZVI	24.45	17.58	20.45	29.67

2.2 材料的表征

根据上述优化结果,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下,炭铁质量比 3:1 所制备的丁二酸改性玉米芯生物炭负载 nZVI 材料 500DBC₃-nZVI 在去除 1,2-DCA 方面表现出最优性能,因此,选取了 500DBC₃-nZVI(简称 DBC-nZVI)、500 $^{\circ}\text{C}$ 热解得到的玉米芯生物炭 BC 及 500 $^{\circ}\text{C}$ 热解得到的丁二酸改性后的生物炭 DBC 进行对比研究。

2.2.1 SEM 分析

BC、DBC 和 DBC-nZVI 的微观结构变化如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,BC 表面光滑、结构单一,缺乏复杂性。从图 1(b)中可以看出,经过丁二酸改性后,生物炭表面变得粗糙,推测提升了活性位点和吸附能力,有利于 nZVI 的负载与分散,增强复

合材料性能。从图 1(c)中可以看出,生物炭孔隙中分布着链状或团状颗粒,推断为成功负载的 nZVI,证明液相还原技术成功制备出稳定的生物炭-nZVI 复合材料,不仅验证了合成方法的有效性,也突显出改性生物炭作为 nZVI 载体的优越性。

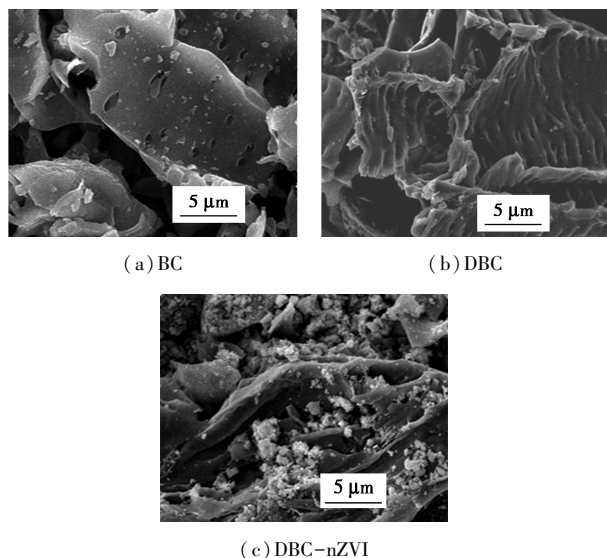


图 1 BC、DBC 和 DBC-nZVI 的微观结构变化

2.2.2 BET 分析

BC、DBC、DBC-nZVI、nZVI 的 BET 测试结果如表 3 所示。从表 3 可知,原始生物炭比表面积仅为 $0.967 \text{ m}^2/\text{g}$,结合电镜图表明其表面平滑、孔隙结构不足。丁二酸改性后形成的 DBC 比表面积提升至 $2.022 \text{ m}^2/\text{g}$,说明表面变得更加粗糙且孔隙增多。尤为重要的是,负载了 nZVI 的 DBC-nZVI 比表面积剧增至 $35.147 \text{ m}^2/\text{g}$,是改性前的 17 倍,这主要得益于 nZVI 在生物炭表面及孔隙内的均匀分布与牢固附着,极大扩展了材料的表面积。尽管 DBC-nZVI 比表面积低于纯 nZVI,但生物炭的多孔性为 nZVI 提供了稳定附着点^[18],有效避免了 nZVI 的聚集,维持其活性,同时生物炭的吸附效应对复合材料整体性能有显著提升,实现了吸附与催化性能的高效结合。

表 3 DBC-nZVI 的结构特征

材料	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔隙/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
BC	0.967	0.0039	16.067
DBC	2.022	0.0054	10.697
DBC-nZVI	35.147	0.1793	20.408
nZVI	74.431	0.2210	3.056

2.2.3 FT-IR 分析

利用红外光谱分析仪对 BC、DBC 和 DBC-nZVI 的表面化学特性进行分析,结果如图 2 所示。从图

2 中可以看出, 3440 cm^{-1} 处的吸收峰揭示了一OH 基团的增强,表明改性增加了生物炭表面的羟基数或活性,提升了亲水性和反应活性^[19]。 2925 cm^{-1} 的双峰证明了一 CH_2 —存在,显示保留有机成分,有利于结构稳定性和吸附性能。 1611 cm^{-1} 处的 COO —伸缩振动表明丁二酸改性后羧基含量增加,增强了对阴离子的吸附和稳定性。 1120 cm^{-1} 的吸收峰代表芳环中— C—O/C—O—C 振动,表明芳环结构在改性中得到保持或优化。 781 cm^{-1} 的峰对应 C—H 伸缩振动,再次证明有机成分的存在。 690 cm^{-1} 的 Fe—O 键特征振动证明 nZVI 成功负载到生物炭孔隙中,形成了稳定的复合材料^[20],对环境净化应用如污染物吸附与催化具有实用价值。

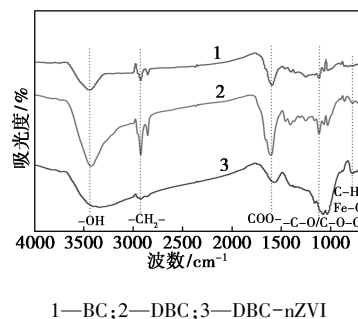


图 2 BC、DBC、DBC-nZVI 的 FT-IR 图

2.2.4 XRD 分析

nZVI、DBC、DBC-nZVI 的 XRD 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 2θ 为 $10 \sim 30^\circ$ 区间内,BC 显示宽峰特性,反映热解导致的芳构化与石墨化,即有机物重组为类石墨结构,形成非晶态碳,造成衍射峰宽化^[21]。DBC-nZVI 图谱中, 44.68° 的尖峰为 Fe^0 的 (110) 面,证明 nZVI 成功负载,但伴随 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 峰的出现,暗示部分 Fe^0 氧化,这是由于制备时密封不足引入氧气所致。生物炭基质以 SiO_2 为主,C 的衍射峰显示石墨结构在负载 nZVI 过程中得以保持,维持了原有吸附性能。该复合材料有效结合生物炭的吸附特性和 nZVI 的催化作用有利于污染物清除。

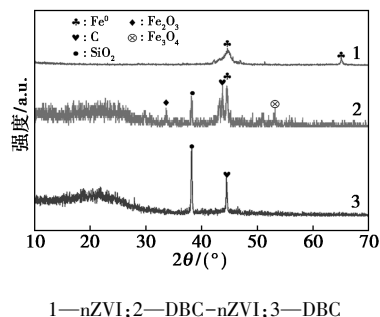
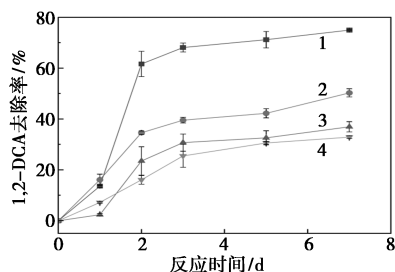


图 3 nZVI、DBC-nZVI、DBC 的 XRD 图

2.3 DBC-nZVI 对土壤中 1,2-DCA 去除性能的研究

2.3.1 土壤污染物质量分数的影响

不同土壤 1,2-DCA 质量分数对 DBC-nZVI 去除率的影响如图 4 所示。



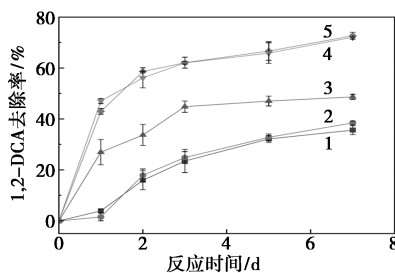
1—20 mg/kg; 2—50 mg/kg; 3—80 mg/kg; 4—110 mg/kg

图 4 不同土壤 1,2-DCA 质量分数对 DBC-nZVI 去除率的影响

从图 4 中可以看出, DBC-nZVI 在土壤中对 1,2-DCA 的去除效果较为显著。在 1,2-DCA 初始质量分数为 20 mg/kg 时, DBC-nZVI 的去除率高达 75%, 随着 1,2-DCA 质量分数的上升, 尽管 DBC-nZVI 的去除率有所下降, 在质量分数达到 110 mg/kg 时仍有 32.92% 的去除率。表明在 1,2-DCA 低质量分数污染土壤条件下, DBC-nZVI 具备卓越的去除效率。然而, 在面对更高质量分数的 1,2-DCA 污染土壤时, 为了维持相似的高效去除效果, 需要适当增加 DBC-nZVI 的投放量以满足需求。

2.3.2 土壤 pH 的影响

DBC-nZVI 材料在不同 pH 条件下对 1,2-DCA 去除效率如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 随着土壤 pH 的升高, DBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除效果也呈现出增大的趋势。特别在 pH 上升至 8 及以上时, DBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除率超过 70%。这是由于碱性环境下, 生物炭表面含氧官能团去质子化形成负电荷, 增强了其电子供体特性^[22], 与 1,2-DCA 的亲合力增强, 加速了污染物的吸附和转化,



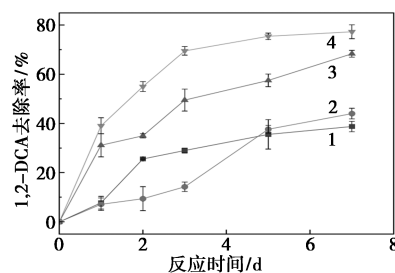
1—pH=2; 2—pH=4; 3—pH=6; 4—pH=8; 5—pH=10

图 5 不同土壤 pH 对 DBC-nZVI 去除率的影响

这与先前周佳伟等^[23]的研究结论相符, 凸显了 pH 调控在提高吸附性能中的重要作用, 表明土壤 pH 的调控对于提高材料去除 1,2-DCA 的能力具有重要作用。

2.3.3 土壤温度的影响

土壤温度对 DBC-nZVI 去除率的影响如图 6 所示。从图 6 可知, 在初始阶段, 当温度处于 5~15℃ 的低温区间时, DBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除率并未表现出明显的温控差异。然而, 随着反应时间的推移, 温度的作用开始显现, 尤其当温度提升至 45℃ 时, DBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除率显著增长, 从 38.80% 大幅提升至 77.33%。这与生物炭负载 nZVI 去除 1,2-DCA 的反应性质有关, 即该反应为吸热反应, 因此在较高温度下, 反应速率加快, 去除效率随之提升。同时, 考虑到 1,2-DCA 作为一种有机物, 在温度升高时其挥发性增强, 更容易在取样过程中发生逸散, 一定程度上增加了去除率的测量值。



1—5℃; 2—15℃; 3—30℃; 4—45℃

图 6 土壤温度对 DBC-nZVI 去除率的影响

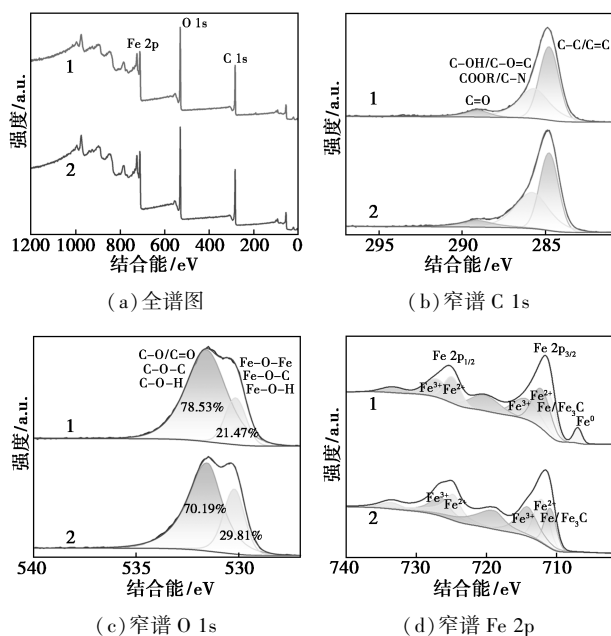
因此, 在实际应用材料对土壤中 1,2-DCA 进行处理时, 可以优先选择在气温较高的季节或利用适当的加热措施来提高反应温度, 以期获得更高的去除效率。

2.4 DBC-nZVI 对 1,2-DCA 去除机理的研究

DBC-nZVI 的 X 射线光电子能谱如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, DBC-nZVI 表面包含 Fe、C、O 元素, 其中 Fe 2p 峰位于 720 eV, O 1s 峰在 530 eV, C 1s 峰约为 284 eV。

由图 7(b) 可知, 对比处理前后 C 1s 谱图发现, 处理后 C—O 键吸收峰减弱, 而 CH_x 官能团峰增强, 提示氢解作用在反应中起关键作用。从图 7(d) 可知, Fe 2p 区域的分析揭示了 nZVI 的存在及部分氧化为 FeO 和 Fe₂O₃, Fe 2p_{3/2} 峰与 Fe 2p_{1/2} 峰之间的结合能差值 13.5 eV 与 Fe₂O₃ 特征相符, 表明 nZVI 表面被氧化^[24-25]。与 1,2-DCA 反应后, Fe 2p

谱中的 Fe^0 峰消失,表明 nZVI 参与反应并被消耗, $\text{Fe}(\text{II})$ 向 $\text{Fe}(\text{III})$ 的转化,特别是 Fe_3O_4 相对质量分数的增加,提示了氧化还原反应的发生以及新铁(氢)氧化物的生成^[26-27],这与图 7(c) O 1s 谱图中氧化物峰增强和 C—O 峰减弱的现象一致,共同证实了在 1,2-DCA 去除过程中,铁的氧化态变化与氢解作用的重要性。



1—DBC-nZVI 反应前;2—DBC-nZVI 反应后

图 7 DBC-nZVI 的 X 射线光电子能谱

XPS 分析揭示了 DBC-nZVI 材料在去除 1,2-DCA 中的多阶段机制。结合生物炭的吸附特性可以推测出,在反应初期,1,2-DCA 通过物理吸附与化学吸附与材料表面发生相互作用,nZVI 增强了吸附力。随后,nZVI 通过化学还原与 1,2-DCA 反应引发脱氯转型,Cl 被除去并转化为无氯产物^[28]。此过程证明改性生物炭负载 nZVI 材料能有效转化并清除污染物,展现出在环境修复中的应用潜力与价值。

3 结论

(1)以丁二酸改良的玉米芯生物炭为载体,通过液相还原法形成高效复合材料,该方法有效缓解了 nZVI 的聚集问题,丰富了材料表面活性位点,显著提升了对 1,2-DCA 的去除能力。在 $\text{pH}=7$ 、热解温度为 500°C 、炭铁质量比为 3:1 的优化条件下,DBC-nZVI 的去除效率可达 52%。

(2)土壤环境实验结果表明,当土壤中 1,2-DCA 的质量分数较低时,复合材料展现出了良好的

效果,去除效率接近 80%;通过调节土壤 pH 至碱性环境时,复合材料对 1,2-DCA 的去除效率可达 70% 以上;当温度达到 45°C 时,能显著增强 DBC-nZVI 对 1,2-DCA 的去除表现,去除率为 77.33%。

(3)结合 XPS 分析结果表明,依靠铁的氧化还原活性、生物炭的吸附效能及形成的铁(氢)氧化物,促使 1,2-DCA 经历脱氯转化变为更易处理的产物,系统展示了 DBC-nZVI 复合材料在环境修复领域的高效应用潜力。

参考文献

- [1] Nobre R C M, Nobre M M M, Campos T M P, *et al.* In-situ biodegradation potential of 1,2-DCA and VC at sites with different hydrogeological settings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 340: 417-426.
- [2] Ohura T, Suhara T, Kamiya Y, *et al.* Distributions and multiple sources of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the air over Japan [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 364-371.
- [3] Tu Z, Zhou Y, Zhou J, *et al.* Identification and risk assessment of priority control organic pollutants in groundwater in the Junggar Basin in Xinjiang, PR China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2023, 20(3): 2051.
- [4] 史怡,李发生,徐竹,等.机械通风法处理土壤中氯代烃的修复效果研究[J].*环境科学与技术*, 2013, 36(12): 78-83, 89.
- [5] Heidrich S, Weiß H, Kaschl A. Attenuation reactions in a multiple contaminated aquifer in Bitterfeld (Germany) [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129(2): 277-288.
- [6] 姚佳斌,张语情,蒋尚,等.气相抽提技术在有机物污染场地中的应用[J].*节能与环保*, 2021, (1): 69-70.
- [7] Olaniran A O, Naicker K, Pillay B. Antibiotic resistance profiles of Escherichia coli isolates from river sources in Durban, South Africa [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2009, 25: 1743-1749.
- [8] Wei Y T, Wu S, Yang S W, *et al.* Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 373-380.
- [9] Huang C C, Lo S L, Tsai S M, *et al.* Catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane using copper nanoparticles under reduction conditions of sodium borohydride [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(9): 2406-2412.
- [10] Ken D S, Sinha A. Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2020, 14: 100344.
- [11] Ambika S, Nambi I M, Senthilnathan J. Low temperature synthesis of highly stable and reusable CMC- Fe^{2+} (-nZVI) catalyst for the elimination of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*,

- 2016, 289: 544-553.
- [12] Sun P, Wang Z, An S, *et al.* Biochar-supported nZVI for the removal of Cr(VI) from soil and water: Advances in experimental research and engineering applications[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115211.
- [13] Cao B, Li M, Zhang T, *et al.* Dynamics and mechanisms of atrazine adsorption on biogas-residue biochar with citric acid modification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126151.
- [14] Hou D, Cui X, Liu M, *et al.* Degradation of trichloroethylene by biochar supported nano zero-valent iron (BC-nZVI): The role of specific surface area and electrochemical properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 908: 168341.
- [15] 韩春风, 桑梓繁, 尚楷林, 等. 不同制备方法对荞麦秸秆生物炭理化性质的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2024, (6): 231-240.
- [16] Onay O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(5): 523-531.
- [17] 袁韵珏, 陈颢明. 草酸改性空气风梨生物炭吸附甲醛的机理研究[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(3): 454-463.
- [18] Choi H, Al-Abed S R, Agarwal S, *et al.* Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3649-3655.
- [19] Zhuang M, Wang H, Qi L, *et al.* Production of activated biochar via a self-blowing strategy-supported sulfidated nanoscale zerovalent iron with enhanced reactivity and stability for Cr(VI) reduction [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 128108.
- [20] Shan A, 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.
- [21] Cai Z, Jiang C, Xiao X F, *et al.* Lignin-based biochar/graphene oxide composites as supercapacitor electrode materials [C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018, 359(1): 012046.
- [22] Yi L, Zuo L, Wei C, *et al.* Enhanced adsorption of bisphenol A, tylosin, and tetracycline from aqueous solution to nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes via cation- π and π - π electron-donor-acceptor (EDA) interactions [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137389.
- [23] 周佳伟, 施维林, 许伟, 等. 污泥生物炭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.
- [24] Lin J, Sun M, Liu X, *et al.* Functional kaolin supported nanoscale zero-valent iron as a Fenton-like catalyst for the degradation of Direct Black G [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 664-672.
- [25] Lv D, Zhou J, Cao Z, *et al.* Mechanism and influence factors of chromium(VI) removal by sulfide-modified nanoscale zerovalent iron [J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 306-315.
- [26] Su S, Cao C, Zhao Y, *et al.* Efficient transformation and elimination of roxarsone and its metabolites by a new α -FeOOH@GCA activating persulfate system under UV irradiation with subsequent As(V) recovery [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 207-219.
- [27] 李然, 纪丽丽, 何前锐, 等. 贻贝壳负载纳米零价铁去除钒(V)的性能与机制 [J]. *工业水处理*, 2024, 44(9): 127-135.
- [28] Sun Y, Zheng K, Du X, *et al.* Insights into the contrasting effects of sulfidation on dechlorination of chlorinated aliphatic hydrocarbons by zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2024, 255: 121494. ■

巴斯夫上海 MDI 扩产项目环评受理

近日,上海市生态环境局发布了上海巴斯夫聚氨酯有限公司(SBPC)MDI 生产扩能项目环境影响报告书受理公示。

目前上海巴斯夫聚氨酯有限公司生产的粗 MDI 产品产能已经不能满足公司在周边市场的销售需求,基于此,上海巴斯夫聚氨酯有限公司拟通过提高生产效率,对影响单位时间产能提高的瓶颈设备进行改造,使得单位时间产能提升,同时增加硝基苯/苯胺装置、MDA/粗 MDI 装置的生产时间,由原先的 7 500 h/a 提升至为 8 000 h/a,从而提升硝酸装置、硝基苯/苯胺装置、MDA/粗 MDI 装置的对应该产能。扩建项目新增硝酸装置产能 9.894 9 万 t/a、

硝基苯/苯胺装置硝基苯产能 8 万 t/a、苯胺产能 5 万 t/a、MDA/粗 MDI 装置 MDA 产能 12.8 万 t/a,粗 MDI 产能 16.176 万 t/a。扩建项目完成后,上海巴斯夫聚氨酯有限公司硝酸装置产能提升至 51.463 5 万 t/a、硝基苯/苯胺装置硝基苯产能提升至 32 万 t/a、苯胺产能提升至 23 万 t/a、MDA/粗 MDI 装置 MDA 产能提升至 32 万 t/a,粗 MDI 产能提升至 40.176 万 t/a。二硝基甲苯装置(DNT 装置,产能 25.990 7 万 t/a)和甲苯二异氰酸酯装置(TDI 装置,产能 22 万 t/a)、二苯基甲烷二异氰酸酯装置(MMDI 装置,产能 30 万 t/a)产能不变。(EPC 工程精英汇)