

# 水热法制备 Fe/C 复合材料及其对地下水中三氯乙烯的降解性能

韩依颀<sup>1</sup>, 张秀娟<sup>1\*</sup>, 魏通<sup>2</sup>, 占敬敬<sup>3\*</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院盘锦分院, 辽宁 盘锦 124221; 2. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042; 3. 大连理工大学 海洋科学与技术学院, 辽宁 盘锦 124221)

**摘要:** 以蔗糖和无水三氯化铁为原料, 以盐酸或氨水调节溶液 pH (pH 为 2、4、6、8、10), 采用水热-炭化法合成了一系列 Fe/C 复合材料 (Fe/C-pH2、Fe/C-pH4、Fe/C-pH6、Fe/C-pH8、Fe/C-pH10), 将 Fe/C-pH10 球磨成粒径在 100~1000 nm 的产物, 记为 Fe/C-pH10-Q。采用 SEM、XRD、TG、N<sub>2</sub> 吸附-脱附对 Fe/C 复合材料进行了表征, 考察了其对于三氯乙烯 (TCE) 的吸附和降解性能。结果表明, Fe/C 复合材料中纳米零价铁 (nZVI) 和生物炭共同存在, nZVI 随机分散在碳球或碳颗粒上, 不发生团聚现象。随着反应液 pH 的增加, Fe/C 复合材料中 nZVI 的含量和粒径从 Fe/C-pH2 的 6.52%、25 nm 增加到 Fe/C-pH10 的 36.35%、50 nm, 比表面积由 Fe/C-pH2 的 369 m<sup>2</sup>/g 减小到 Fe/C-pH10 的 302 m<sup>2</sup>/g。Fe/C 复合材料对 TCE 降解速率由大到小顺序为: Fe/C-pH10>Fe/C-pH8>Fe/C-pH6>Fe/C-pH4>Fe/C-pH2。Fe/C-pH10 对 TCE 的去除率约为 100% (48 h)。球磨不会改变 Fe/C 复合材料中 nZVI 粒径、含量和材料的反应活性。此外, Fe/C-pH10-Q 具有良好的地下传输性能, 其流动性比市售 nZVI 和 Fe/C-pH10 显著提高。

**关键词:** Fe/C 复合材料; 纳米零价铁; 地下水修复; 三氯乙烯; 降解; 水处理技术与环境保护

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0812-08

## Hydrothermal preparation of iron/carbon composites and their degradation for trichloroethylene in groundwater

HAN Yiyang<sup>1</sup>, ZHANG Xiujuan<sup>1\*</sup>, WEI Tong<sup>2</sup>, ZHAN Jingjing<sup>3\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin Campus, Panjin 124221, Liaoning, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecological Environment, Nanjing 210042, Jiangsu, China; 3. School of Ocean Science and Technology, Dalian University of Technology, Panjin 124221, Liaoning, China)

**Abstract:** A series of Fe/C composites (Fe/C-pH2, Fe/C-pH4, Fe/C-pH6, Fe/C-pH8, Fe/C-pH10) were synthesized by hydrothermal-carbonization method using sucrose and anhydrous ferric chloride as raw materials by adjusting the pH (2, 4, 6, 8, 10) of solution with hydrochloric acid or ammonia. Fe/C-pH10 was further ground into a product with a particle size of 100~1000 nm, denoted as Fe/C-pH10-Q. The Fe/C composites were characterized by SEM, XRD, TG and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The adsorption and degradation properties of Fe/C composites for trichloroethylene (TCE) were investigated. The results showed that nano-zero-valent iron (nZVI) and biochar co-existed in Fe/C composites, and nZVI was randomly dispersed on carbon spheres or particles without agglomeration. With the increase of pH of reaction solution, the content and particle size of nZVI in Fe/C composites increased from 6.52% and 25 nm of Fe/C-pH2 to 36.35% and 50 nm of Fe/C-pH10, while the specific surface area decreased from 369 m<sup>2</sup>/g of Fe/C-pH2 to 302 m<sup>2</sup>/g of Fe/C-pH10. The degradation rate of TCE by Fe/C composites was in descending order: Fe/C-pH10>Fe/C-pH8>Fe/C-pH6>Fe/C-pH4>Fe/C-pH2. The removal rate of TCE by Fe/C-pH10 was about 100% (48h). The particle size, content and reactivity of nZVI in Fe/C composites were not changed by ball milling. In addition, Fe/C-pH10-Q had excellent underground transport performance and its

收稿日期: 2021-12-01; 定用日期: 2021-12-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211226

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21876022); 国家重点研发计划 (2019YFC1803803)

作者简介: 韩依颀 (2002—), 女, 本科生。联系人: 张秀娟 (1978—), 女, 博士, 副教授, E-mail: xiujuanzhang@dlut.edu.cn; 占敬敬 (1978—), 男, 博士, 教授, E-mail: jingjingzhan@dlut.edu.cn。

fluidity was significantly higher than that of commercially available nZVI and Fe/C-pH10.

**Key words:** Fe/C composites; nZVI; groundwater remediation; trichloroethylene; degradation; water treatment technology and environmental protection

三氯乙烯 (TCE) 是地下水中广泛存在的污染物之一, 国际癌症研究中心 (IARC) 和美国环境保护署 (EPA) 将 TCE 认定为 I 类致癌物质<sup>[1-2]</sup>。对地下水中 TCE 的降解和去除具有重要意义。地下水处理技术分为异位处理<sup>[3]</sup>和原位处理<sup>[4-7]</sup>两种方法。异位处理包括抽出、气提、污染区域开挖等技术; 原位处理包括微生物修复、植物修复、原位化学氧化、渗透反应格栅、原位反应带修复 (IRZ)<sup>[8-10]</sup>等技术。IRZ 可在地下环境中创造一个反应试剂与污染物相互作用的反应带, 实现对污染物靶向去除<sup>[8]</sup>。相比于其他地下水修复技术, IRZ 具有施工设施简单、操作简便、可实时监测污染物变化、用时短和处理效果好等优点<sup>[9-10]</sup>。

nZVI 是 IRZ 技术中典型的反应试剂, 其具有较强的还原能力, 对 TCE 的降解效果明显, 且地下沉积物中纳米颗粒的渗透性使 nZVI 原位定向注入含水层成为可能<sup>[11]</sup>。但 nZVI 易于氧化、团聚、对 TCE 的识别不具有靶向性、流动性差, 限制了其在地下水修复中的广泛应用<sup>[12-14]</sup>。为了提高 nZVI 的地下传输性和保持反应活性。研究人员通过表面改性和载体负载 nZVI 的方法提高 nZVI 的分散稳定性。利用高分子聚合物或聚合电解质对 nZVI 进行表面改性<sup>[15-16]</sup>会覆盖 nZVI 的反应位点, 导致产物活性下降; 利用黏土、硅藻土、二氧化硅等载体对 nZVI 进行负载<sup>[17-19]</sup>时, 这些材料本身不适合地下传输或与 TCE 类污染物没有很强的吸附力, 使处理效果欠佳。与其他载体相比<sup>[20-21]</sup>, 生物质炭具有价廉、可降解等优点<sup>[22]</sup>。目前, 鲜见以蔗糖为碳源通过水热法负载 nZVI 用于降解地下水中 TCE 的报道。

为了提高 nZVI 传输性和分散稳定性, 考察了不同 pH 对制得蔗糖生物炭负载 nZVI 形貌和性能的影响。本研究以蔗糖为碳源, 采用水热法与 FeCl<sub>3</sub> 反应, 在不同溶液 pH 下合成了系列 Fe/C 复合材料 (Fe/C)。通过 SEM、XRD、TG、N<sub>2</sub> 吸附-脱附对不同 pH 下制备的产物形态和组成进行了表征。通过产物 (主要为乙烷和少量乙烯)、氯离子定量检测评价了不同 pH 下制备的 Fe/C 对 TCE 的降解能力。通过砂柱模型评价了球磨后 Fe/C-pH10-Q 的迁移率。以期对地下水中 TCE 的处理提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

蔗糖、氨水溶液 (质量分数 25%), 天津市科密

欧化学试剂有限公司; 无水 FeCl<sub>3</sub> (AR)、TCE (AR)、活性炭粉、氯化钠 (AR)、无水乙醇 (AR)、石英砂 (粒径 125~300 μm), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水自制。其他试剂均为市售分析纯, 使用时未经进一步处理。

GC7900 型气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司; GSL-1100X 型真空管式高温炉, 合肥科晶材料技术有限公司; YXQM 型球磨机, 长沙米琪仪器设备有限公司; ICS-600 型离子色谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; XRD-7000S 型 X 射线衍射仪, 日本岛津公司; TGA/DSC1 型热分析仪, 美国梅特勒-托利多公司; Autosorb-iQ-C 型物理吸附仪, 美国 Quantachrome 公司。

### 1.2 Fe/C 复合材料的制备

将 16.6 g 蔗糖和 4.5 g 无水 FeCl<sub>3</sub> 溶解在 100 mL 去离子水中, 在 300 r/min 下搅拌 30 min, 用质量分数 25% 的氨水或 1 mol/L 盐酸将混合物的 pH 调整到 pH=2、4、6、8 和 10。将获得的混合物转移到 100 mL 有聚四氟乙烯内衬的反应器中, 180 °C 下反应 6 h。将反应器自然冷却至室温, 离心分离固体产物, 用去离子水洗涤 3 次, 去除水溶性有机残留物。产物在 50 °C 下 12 h, 得到黑棕色粉末。pH=2、4、6、8 和 10 下制备的中间产物分别命名为 IP-pH2、IP-pH4、IP-pH6、IP-pH8、IP-pH10。

将中间产物进一步转移到真空管式高温炉进行炭化。氮气保护下, 炭化温度为 720 °C, 炭化时间为 360 min。在此过程中, 炭还充当还原剂, 将水热得到的中间产物中的铁化合物进行还原, 得到零价铁。将反应体系自然冷却到室温后, 得到最终产物 Fe/C 复合材料。pH=2、4、6、8 和 10 下制备的 Fe/C 复合材料分别命名为 Fe/C-pH2、Fe/C-pH4、Fe/C-pH6、Fe/C-pH8、Fe/C-pH10。

### 1.3 结构表征与性能测试

利用扫描电子显微镜表征产物的微观形貌。利用 X 射线衍射仪 ( $\lambda=0.154$  nm) 对样品的组成及晶相结构进行分析。利用拜德-谢勒方程  $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$  [其中:  $D$  为平均晶体直径, nm;  $\beta$  为修正峰宽;  $K$  为与晶体形状相关的常数;  $\lambda$  为所采用的 X 射线波长, nm;  $\theta$  为衍射角, (°)] 估算产物中 nZVI 的平均晶体尺寸。在空气条件下, 加热速率为 10 °C/min, 利用热重分析仪测试产物中 nZVI 的含量。采用物理吸附仪测定产物的比表面积 (BET 法) 和孔径大小。

### 1.4 TCE 降解实验方法

常温下, 采用 40 mL 样品瓶作为反应器, 加入 20 mL 质量浓度为 1.1 g/L 的 TCE 溶液, 再分别加入适量不同 pH 下制得的 Fe/C 复合材料, 用聚四氟乙烯带密封并迅速盖紧盖子, 振荡 60 min 后静置一段时间后对反应体系做定量检测。

### 1.5 分析方法

采用气相色谱仪对 TCE 及反应产物(主要为乙烷和少量乙烯)进行定量分析(外标法)。色谱柱为 MD10008 型大口径毛细管柱(30 m×0.53 mm×25 μm), FID 检测器, 温度为 250 °C。进样口温度为 180 °C, 分流比为 40:1, 载气为高纯氮气, 载气流量为 1 mL/min, 氢气和空气流速分别为 30 和 300 mL/min。初始柱温 50 °C 下维持 2 min, 以 30 °C/min 的速度升温至 200 °C, 维持 11 min。

采用离子色谱对氯离子进行定量检测。色谱条件: 流动相, NaCO<sub>3</sub> (4.5 mmol/L)/NaHCO<sub>3</sub> (0.8 mmol/L); 流速为 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 进样量 25 μL。以氯化钠(质量浓度 25、50、75、100、150、200 mg/L)为标准溶液。测得氯离子标准曲线方程为  $y = 0.076484x - 0.52458$ ,  $R^2 = 0.99911$ 。

### 1.6 Fe/C 复合材料的流动性实验

根据 T-E 理论模型<sup>[23]</sup>可知, 尺寸在 100~1000 nm 的不易团聚的粒子适于地下传输<sup>[24]</sup>, 由于 Fe/C-pH10 的粒径为微米级别, 所以需要产物 Fe/C-pH10 进行球磨处理。将 Fe/C-pH10 在 300 r/min 下球磨 6 h, 得到最终产物 Fe/C-pH10-Q。

通过填充了标准石英砂的 50 mL 玻璃滴定管来模拟地下水环境。填料体积为 10 mL, 通过比较干柱和水饱和柱的质量测得填料的孔隙率为 0.32<sup>[25]</sup>。首先, 用适量的去离子水冲洗砂管柱, 然后将 Fe/C-pH10-Q 悬浮混合物 10 mL (3 g/L) 装入填充柱中。最后, 用 60 mL 去离子水以 18 mL/min 的速率冲洗

砂管柱。用浊度计测定玻璃滴定管出口的洗脱液, 并建立被测材料的流动曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe/C 的结构表征

#### 2.1.1 XRD 表征

不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料和 Fe/C-pH10-Q 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在  $2\theta = 44.7^\circ$ 、 $65.0^\circ$  和  $82.4^\circ$  处存在零价铁 ( $Fe^0$ ) 的特征峰 (PDF#06-0696), 在  $2\theta = 26^\circ$  左右出现的弥散峰归属于蔗糖炭化后形成的无定型炭<sup>[26]</sup>。说明球磨前后 Fe/C 复合材料中同时存在  $Fe^0$  和无定型炭, 球磨不会改变  $Fe^0$  晶型和无定型炭的形态。随着水热反应 pH 的增大, 归属于  $Fe^0$  的特征峰强度逐渐增强, 归属于无定型炭的特征峰强度逐渐减弱。表明随着 pH 增大, 产物中  $Fe^0$  逐渐增多。从图 1 还看到, 铁氧化物的杂峰, 这是因为 nZVI 的结构为核壳双层,  $Fe^0$  周围覆盖了一层氢氧化氧铁 ( $FeOOH$ ) 壳(厚度为 2~4 nm)<sup>[27]</sup>。

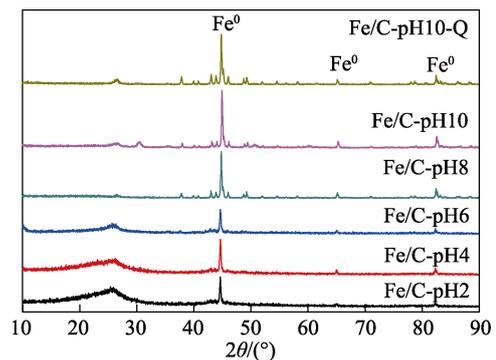
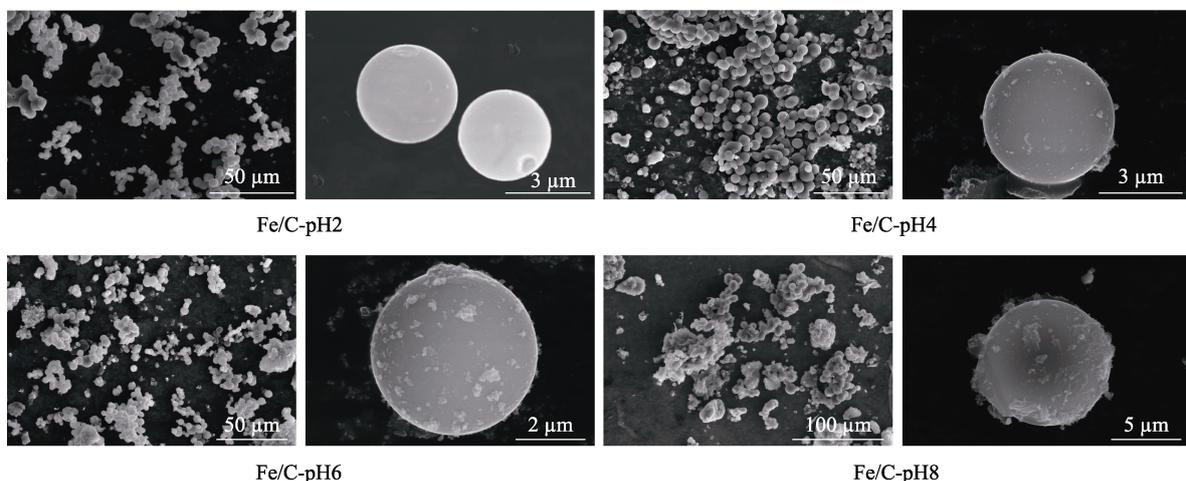


图 1 Fe/C 复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Fe/C composites

#### 2.1.2 SEM 表征

图 2 为不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料和 Fe/C-pH10-Q 的 SEM 图。



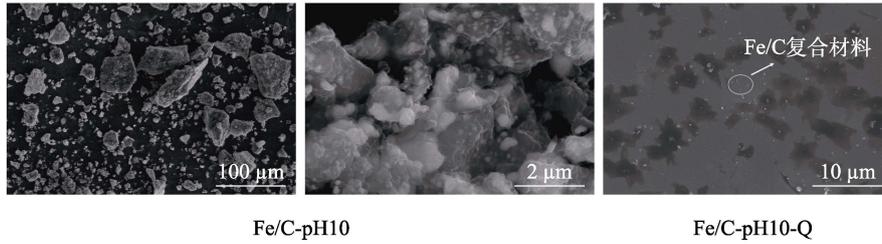
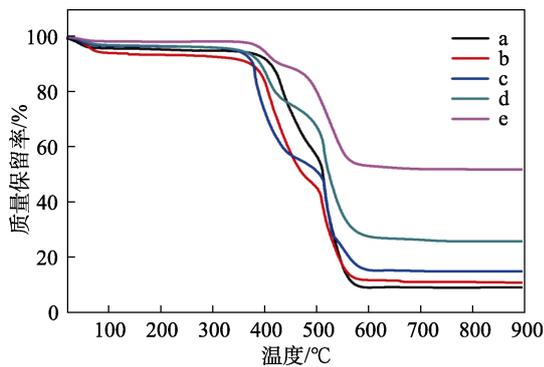


图 2 Fe/C-pH2、Fe/C-pH4、Fe/C-pH6、Fe/C-pH8、Fe/C-pH10 和 Fe/C-pH10-Q 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of Fe/C-pH2, Fe/C-pH4, Fe/C-pH6, Fe/C-pH8, Fe/C-pH10 and Fe/C-pH10-Q

由图 2 可知, 低 pH 时 (pH 2、4), Fe/C 复合材料大多为呈分散状态的球形颗粒, 但生物炭上 nZVI 负载量较少; 高 pH (pH 10) 时, Fe/C 复合材料发生团聚, 形成了粒径分布范围宽、形状不规则的颗粒, 粒径在 2~5 μm 内, nZVI 的负载量也明显增加。表明低 pH 制备的 Fe/C 复合材料比高 pH 制备的产物更分散。通过更大放大倍数的 SEM 图观察到, 不同 pH 下制得产物中 nZVI 均匀分散在碳球或碳颗粒上, 没有团聚现象发生, 表明由蔗糖炭化制得的生物炭是 nZVI 的优良载体。由球磨后产物 Fe/C-pH10-Q 的 SEM 图看出, 球磨后, Fe/C 复合材料的粒径在 100~1000 nm 内, 为分散性良好、不团聚的不规则颗粒。表明球磨后 nZVI 同样很好地分散在生物炭上。

2.1.3 TG 测试

由于生物炭只提供吸附位点, 对 TCE 起降解作用的是 nZVI, 为了确定不同 pH 对 Fe/C 复合材料降解 TCE 速率的影响, 通过热重分析对 Fe/C 复合材料中 nZVI 含量进行了测定。不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料的 TG 曲线如图 3 所示。



a—Fe/C-pH2; b—Fe/C-pH4; c—Fe/C-pH6; d—Fe/C-pH8; e—Fe/C-pH10

图 3 Fe/C 复合材料的 TG 曲线  
Fig. 3 TG curves of Fe/C composites

由图 3 可知, 在温度 >600 °C 后, 各个产物的质量基本恒定, 根据文献[28]可知, 最终产物为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。通过换算得出, pH 为 2、4、6、8、10 时, 产物中 nZVI 的质量分数分别为 6.52%、7.69%、10.58%、

18.19%、36.35%。可知, 随着水热反应 pH 的增大, 复合材料中 nZVI 的含量逐渐增多。这可能是因为, 随着溶液 pH 增大, 铁的氢氧化物胶体变多, 且均富集在生物炭表面, 所以复合材料中 nZVI 含量增多。另外, 球磨后产物 Fe/C-pH10-Q 中 nZVI 的质量分数为 37.12%, 表明球磨基本不会对 Fe/C 复合材料中 nZVI 的含量造成影响。

2.1.4 氮气吸附-脱附测试

Fe/C-pH2 和 Fe/C-pH10 的氮气吸附-脱附曲线见图 4。

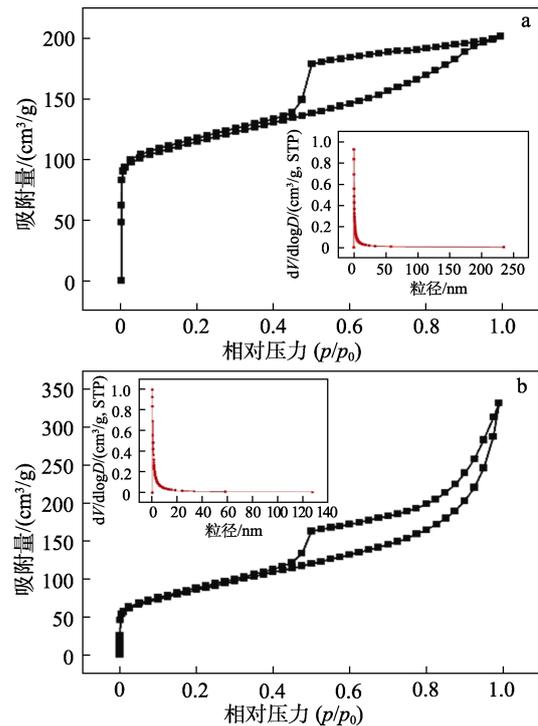


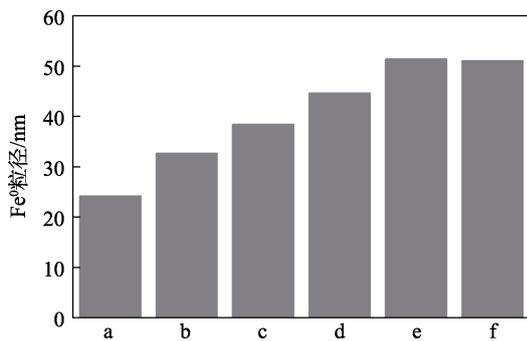
图 4 Fe/C-pH2 (a) 和 Fe/C-pH10 (b) 的氮气吸附-脱附曲线和粒径分布  
Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves and particle size distribution of Fe/C-pH2 (a) and Fe/C-pH10 (b)

由图 4 可知, Fe/C-pH2 和 Fe/C-pH10 的孔径分布在 2~20 nm, 属于介孔炭。Fe/C-pH2 和 Fe/C-pH10 的比表面积分别为 369 和 302 m<sup>2</sup>/g, 是商业活性炭比表面积 (114.96 m<sup>2</sup>/g) 的 3 倍左右。Fe/C-pH2 和 Fe/C-pH10 的总孔容分别为 0.996 和 0.701 cm<sup>3</sup>/g, 均远大于市售活性炭的总孔容 (0.180 cm<sup>3</sup>/g)。表明本

文制得产物的吸附能力更强,有助于提高对 TCE 的降解速率和去除效果。另外,与 Fe/C-pH2 相比,Fe/C-pH10 的比表面积和总孔容均减小。这是因为 pH 为 10 时,制得 Fe/C 复合材料中的 nZVI 含量增加,有可能阻塞介孔所致。

### 2.1.5 粒径分析

根据 2.1.1 节的 XRD 谱图数据,使用拜德-谢勒方程估计不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料中 Fe<sup>0</sup> 的平均粒径,结果见图 5。如图 5 所示,Fe<sup>0</sup> 粒径随 pH 的增大而增大。从 pH 2 时的 25 nm 左右增加到 pH 10 时的 50 nm 左右。这是因为,随着 pH 的增大,产物中 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体越来越多,蔗糖所占比例减少,蔗糖具有抑制颗粒生长的特性<sup>[29]</sup>,所以,pH 越大,产物中 Fe<sup>0</sup> 粒径越大。另外,球磨后 Fe/C-pH10-Q 中 Fe<sup>0</sup> 粒径约为 50 nm,与 Fe/C-pH10 中 Fe<sup>0</sup> 粒径相似。表明球磨对 Fe<sup>0</sup> 粒径几乎没有影响。考虑到 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体倾向于沉淀,因此还研究了结晶反应初始溶液的稳定性,结果证实,初始溶液在至少 6 h 的反应时间内是稳定的。



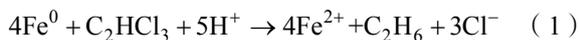
a—Fe/C-pH2; b—Fe/C-pH4; c—Fe/C-pH6; d—Fe/C-pH8; e—Fe/C-pH10; f—Fe/C-pH10-Q

图 5 Fe/C 复合材料中 nZVI 粒径比较

Fig. 5 Comparison of particle sizes of nZVI in Fe/C composites

## 2.2 Fe/C 复合材料对 TCE 的降解性能

nZVI 的强还原性可导致 TCE 脱氯,反应式如下所示:

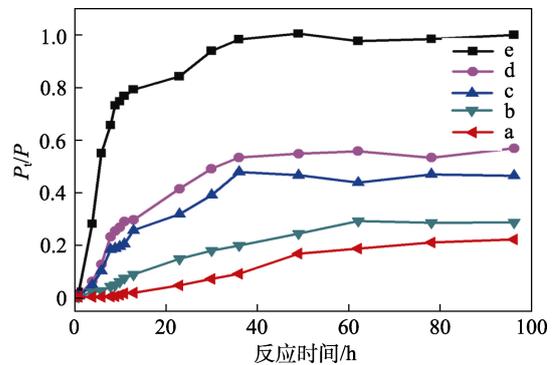


在复合材料对 TCE 的降解过程中,为了分别考察生物炭的吸附作用和 nZVI 的反应活性,在确保 nZVI 质量 (80 mg) 相同的情况下进行降解实验,对 Fe/C 复合材料的吸附性能和反应性能进行了综合评价。

### 2.2.1 产物 (乙烷、乙烯) 的定量检测

对不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料降解 TCE 生成的气相产物进行顶空进样分析,气相产物生成总量随反应时间变化情况如图 6 所示。正如 1.5 节所述,产物以乙烷为主。尽管产物中有少量乙烯,但在现有气相色谱条件下,两者的峰很难分开,故将乙烷

与乙烷合并计算。图 6 中纵坐标  $P_t$  为 Fe/C 复合材料处理 TCE 96 h 所得的最终产物量, $P$  为反应过程中的即时产物量。



a—Fe/C-pH2; b—Fe/C-pH4; c—Fe/C-pH6; d—Fe/C-pH8; e—Fe/C-pH10

图 6 产物生成总量随时间的变化

Fig. 6 Change of formation total amount of products with time

从图 6 可以看出,随着 pH 的增大,产物的总生成速率逐渐增大,生成总量也逐渐增多。产物生成总量逐渐增大的原因为,在保证加入反应体系中的 nZVI 质量相同的情况下,随着 pH 的增大,产物中生物炭含量逐渐减小。又由于产物比表面积的大小顺序为 Fe/C-pH2>Fe/C-pH4>Fe/C-pH6>Fe/C-pH8>Fe/C-pH10,所以随着 pH 的增大,复合材料提供的吸附位点逐渐减少,吸附能力减小,导致检测到的乙烷和乙烯总量增大。

乙烷和乙烯总生成速率逐渐增大的原因为:(1)不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料的粒径可能会对 TCE 的降解产生影响;(2)在降解体系中 nZVI 质量相同的情况下,pH 越小制得产物的比表面积越大,吸附位点越多,导致被吸附的 TCE 可能接触不到 nZVI;(3)在降解体系中 nZVI 质量相同的情况下,pH 越小制得产物中生物炭的含量越多,吸附乙烷和乙烯的能力越强,所以检测到的乙烷和乙烯的生成速率越小。

另外,对气相产物进行分析发现,具有剧毒性的副产物二氯乙烷和氯乙烯没有被检测到。这可能是由于副产物极少,而且具有强吸附能力的生物炭将微量副产物封存在介孔碳中<sup>[30]</sup>。

### 2.2.2 氯离子的定量分析

经测试得出,所制备的 Fe/C 复合材料尽管对 TCE 有很强的吸附能力,但对溶液中的氯离子没有吸附能力。因此,本文通过检测氯离子的生成量来判断降解反应进行的程度。

氯离子浓度随反应时间的变化情况如图 7 所示。由反应方程式 (1) 可知,根据 1.4 节中 TCE 的加入量,氯离子的理论生成量为 891 mg/L。

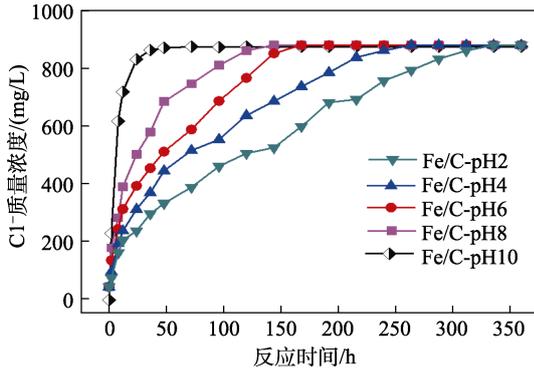


图 7 氯离子质量浓度与反应时间的关系

Fig. 7 Relationship between mass concentration of chloride ion and reaction time

由图 7 可知, 不同 pH 下制得 Fe/C 复合材料在 350 h 内对 TCE 的降解率均可以接近 100%。随着 pH 的增大, 制得 Fe/C 复合材料降解 TCE 时, 氯离子的生成速率大小顺序为: Fe/C-pH2 < Fe/C-pH4 < Fe/C-pH6 < Fe/C-pH8 < Fe/C-pH10, 表明复合材料对 TCE 降解速率的大小顺序为: Fe/C-pH2 < Fe/C-pH4 < Fe/C-pH6 < Fe/C-pH8 < Fe/C-pH10。Fe/C-pH10 在 48 h 内对 TCE 的降解率可达 100%, 所以 pH 10 时制得的 Fe/C 复合材料对 TCE 的降解效率更高。这可能是由于低 pH 时制得 Fe/C 复合材料中 nZVI 的含量较少, 所以吸附的较多 TCE 不能与 nZVI 充分接触。因此, 选择反应活性最高的 Fe/C-pH10 进行后续球磨和地下传输实验。

### 2.3 地下传输性能考察

市售 nZVI、Fe/C-pH10 和 Fe/C-pH10-Q 在填砂柱上的流动性实验定性观察结果见图 8。

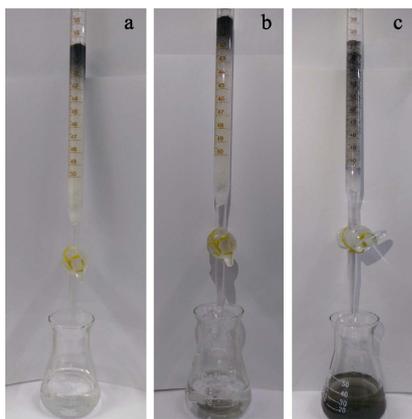


图 8 砂管柱实验: 市售 nZVI (a); Fe/C-pH10 (b); Fe/C-pH10-Q (c)

Fig. 8 Column tests: Commercially nZVI (a); Fe/C-pH10 (b); Fe/C-pH10-Q (c)

由图 8 可知, 经过 60 mL 的去离子水冲洗后, 市售 nZVI 大多停留在砂管柱的上端, 传输效果较差 (图 8a); 由于 Fe/C-pH10 的粒径较大, 所以也大多停留在砂管柱的上端, 传输效果也较差 (图 8b);

Fe/C-pH10-Q 大部分穿过了砂管柱, 传输性能较好 (图 8c)。进一步地, 使用浊度计检测洗脱液的浊度 (图 9) 可知, 有约 85% 的 Fe/C-pH10-Q 通过了石英砂柱, 而 Fe/C-pH10 只有不到 10% 通过了石英砂柱, 说明 Fe/C-pH10-Q 具有较好的迁移率和地下传输性能。

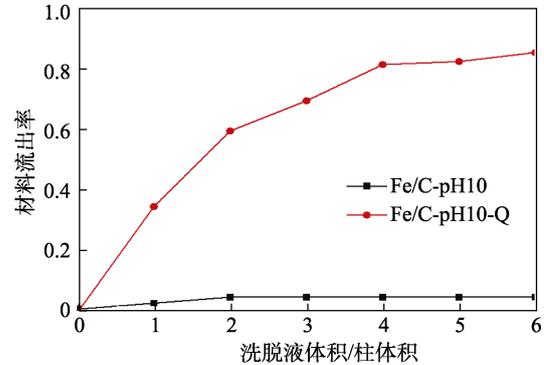


图 9 填砂柱上不同材料的流动性

Fig. 9 Fluidity of different materials on sand filled column

### 2.4 Fe/C-pH10-Q 降解 TCE 性能考察

为了对 Fe/C-pH10-Q 降解 TCE 的性能进行考察, 对比了球磨前后 Fe/C-pH10 和 Fe/C-pH10-Q 降解 TCE 反应中气相组成的变化, 结果见图 10。

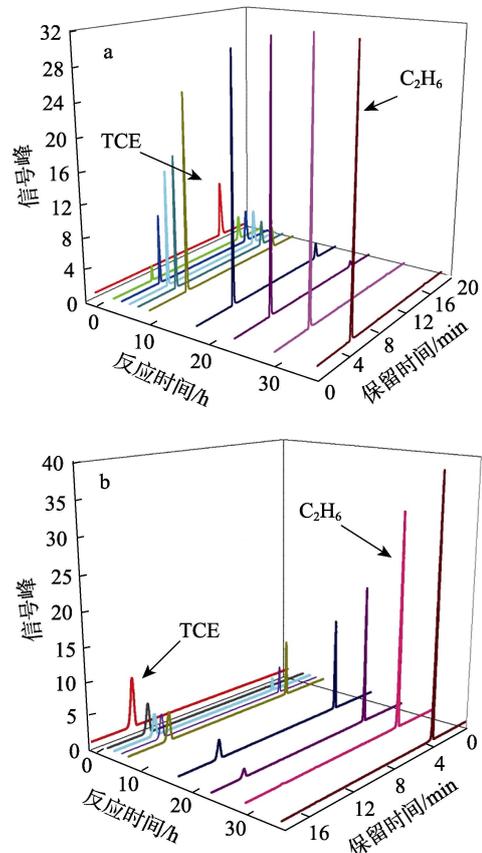


图 10 Fe/C-pH10 (a) 和 Fe/C-pH10-Q (b) 降解 TCE 反应中气相组成的变化

Fig. 10 Change of gas phase composition in TCE degradation reaction by Fe/C-pH10 (a) and Fe/C-pH10-Q (b)

由图 10 可知,随着反应的进行,在 Fe/C-pH10 和 Fe/C-pH10-Q 降解 TCE 的反应中,TCE 的含量均逐渐减小直至完全去除,产物乙烯和乙烷的总含量逐渐增加直至达到平衡。结果表明,球磨几乎不会对产物 Fe/C-pH10-Q 降解 TCE 的性能产生影响。

综合 Fe/C-pH10-Q 的地下传输性能和降解 TCE 活性结果可知,其具备在地下水环境中对 TCE 进行降解的能力,具有一定的应用前景。

### 3 结论

通过改变水热反应体系的 pH 制得 5 种 Fe/C 复合材料(Fe/C-pH2、Fe/C-pH4、Fe/C-pH6、Fe/C-pH8、Fe/C-pH10),得到如下结论:

(1) XRD、SEM、TG 和氮气吸附-脱附结果表明,nZVI 被均匀分布在生物炭表面,不发生团聚现象,生物炭可使吸附的 TCE 与 nZVI 实现靶向去除,提高反应活性。通过调控溶液 pH,可以制得不同粒径、比表面积和 nZVI 含量的 Fe/C 复合材料。粒径和 nZVI 含量的大小顺序为: Fe/C-pH2<Fe/C-pH4<Fe/C-pH6<Fe/C-pH8<Fe/C-pH10。比表面积的大小顺序为: Fe/C-pH2>Fe/C-pH4>Fe/C-pH6>Fe/C-pH8>Fe/C-pH10。

(2) 通过对生成的氯离子进行离子色谱检测可知,Fe/C 复合材料对 TCE 的降解速率大小顺序为: Fe/C-pH10>Fe/C-pH8>Fe/C-pH6>Fe/C-pH4>Fe/C-pH2。在反应 48 h 时,Fe/C-pH10 对 TCE 的去除率可达 100%。

(3) 对 Fe/C-pH10 进行球磨处理后发现,球磨后产物 Fe/C-pH10-Q 具有和 Fe/C-pH10 相似的 nZVI 分散性、粒径、含量和降解 TCE 活性,且 Fe/C-pH10-Q 具有良好的地下传输性能,适用于对地下水中 TCE 的去除,具有一定的实用价值。

### 参考文献

[1] SUN R L (孙瑞玲), YUE Y L (岳永丽), ZHANG G Z (张国祯), *et al.* Study on the chlorinated hydrocarbon of PM2.5 samples with the aid of principal component analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(5): 88-93.

[2] REN F (任斐), JIN H M (金红梅), WANG R T (王茹婷), *et al.* Carcinogenicity of trichloroethylene[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine (环境与职业医学)*, 2018, 35(1): 1-4.

[3] MCLAREN R G, SUDICKY E A, PARK Y, *et al.* Numerical simulation of DNAPL emissions and remediation in a fractured dolomitic aquifer[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 136/137: 56-71.

[4] LI Z (李哲). Study on remediation mechanism of trichloroethylene and typical antibiotics in groundwater by advanced oxidation technology[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) [中国地质大学(北京)], 2019.

[5] CHEN F (陈帆). Study on the efficiency and mechanism of cathode biological dechlorination promoted by sulfur autotrophic denitrification process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2020.

[6] HAN Y T (韩奕彤). Study on the reactivity, toxicity and migration of

trichloroethylene in groundwater by nano iron sulfide[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) [中国地质大学(北京)], 2020.

[7] JING L X (井柳新), CHENG L (程丽). Progress and status of *in situ* remediation technology of groundwater[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2010, 36(7): 6-9.

[8] ZHAO L Z (赵玲子). Study on remediation of Cr(VI) polluted groundwater by CMC modified nanoscale zero-valent iron *in-situ* reaction belt[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2020.

[9] ZHU Y Y (朱颖一), WANG C C (王城晨), WANG M X (王明新), *et al.* Remediation of nitrobenzene contaminated groundwater by S-NZVI reaction zone[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2020, 40(2): 670-680.

[10] FU X R (傅晓日). Study on Fe catalyzed sodium percarbonate technology for remediation of benzene contaminated groundwater[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2018.

[11] VARANASI P, FULLANA A, SIDHU S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(6): 1031-1038.

[12] RODRÍGUEZ-MAROTO J M, GARCÍA-HERRUZO F, GARCÍA-RUBIO A, *et al.* Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(6): 804-809.

[13] HWANG Y H, KIM D G, AHN Y T, *et al.* Fate of nitrogen species in nitrate reduction by nanoscale zero valent iron and characterization of the reaction kinetics[J]. *Water Science & Technology*, 2010, 61(3): 705-712.

[14] PHENRAT T, FAGERLUND F, ILLANGASEKARE T, *et al.* Polymer-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles target entrapped NAPL in two dimensional porous media: Effect of particle concentration, NAPL saturation, and injection strategy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14): 6102-6109.

[15] HE F, ZHAO D Y, PAUL C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for *in situ* destruction of chlorinated solvents in source zones[J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2360-2370.

[16] SU C, PULS R W, KRUG T A, *et al.* A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5071-5084.

[17] MASCIANGIOLI T, ZHANG W X. Environmental technologies at the nanoscale[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 102A-108A.

[18] LI F, VIPULANANDAN C, MOHANTY K K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2003, 223(1): 103-112.

[19] SHERMAN P, DARAB J G, MALLOUK T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12): 2564-2569.

[20] LI S P, LIU P, DU X M. A field pilot test for chlorohydrocarbon contaminated groundwater by using ZVI and controlled releasing carbon material[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 19: 134-138.

[21] WU X, YANG Q, XU D, *et al.* Simultaneous adsorption/reduction of bromate by nanoscale zerovalent iron supported on modified activated carbon[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(35): 12574-12581.

[22] SANG W X (桑伟璇), CHEN R (陈蓉), LI X Y (李小燕), *et al.* Study on removal of U(VI) from aqueous solution by cornstarch-loaded nanoscale zero-valent iron[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) (有色金属: 冶炼部分)*, 2020, (8): 92-98.