硫化纳米零价铁处理 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染体系

田耀宇,肖艳琳,孙浩欣,吴子钰,闫 彤,汤 波*,王 蒙
(陕西理工大学化学与环境科学学院,陕西 汉中 723001)

摘要:为提高纳米零价铁(nZVI)对有机-重金属复合污染物的去除性能,制备不同质量负载比的硫化纳米零价铁(nZVI/S),对其去除对氯苯胺(PCA)和Pb(Ⅱ)的效果及机制进行了研究。采用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)和N_2吸附—脱附表征材料结构,并考察pH、投加量、吸附动力学、吸附等温线、热力学及老化稳定性对去除过程的影响。结果表明,硫化改性改变了nZVI的晶相组成、表面官能团和孔结构,1nZVI/1S比表面积为37.69 m^2/g。随投加量增加,PCA和Pb(Ⅱ)去除率均升高;当投加量为0.30 g/L及以上时,1nZVI/1S对PCA的去除率超过90%,对Pb(Ⅱ)接近完全去除。吸附过程以化学吸附和单分子层吸附为主,且具有自发吸热特征。机理分析表明,PCA主要通过表面富集、氢键和弱配位作用去除,Pb(Ⅱ)主要通过含硫位点结合、表面络合及PbS沉淀固定。老化15 d后,1nZVI/1S仍保持较高去除效率,表明其具有较好的稳定性和抗老化性能。

关键词:硫化纳米零价铁;对氯苯胺;Pb(Ⅱ);复合污染;去除机制
中图分类号:TQ424;X703.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0136-09
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.023

Sulfidated nanoscale zero-valent iron for PCA-Pb(Ⅱ) combined pollution treatment

TIAN Yao-yu, XIAO Yan-lin, SUN Hao-xin, WU Zi-yu, YAN Tong, TANG Bo, WANG Meng*
(School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: To improve the removal performance of nanoscale zero-valent iron (nZVI) for organic-heavy metal combined pollutants, sulfidated nanoscale zero-valent iron (nZVI/S) with different mass loading ratios was prepared, and its removal effects and mechanisms for p-chloroaniline (PCA) and Pb(Ⅱ) were studied. The materials were characterized by XRD, FT-IR, XPS and N_2 adsorption-desorption, and the effects of pH, dosage, adsorption kinetics, isotherms, thermodynamics and aging stability were investigated. The results show that sulfidation modification changed the crystalline phase composition, surface functional groups and pore structure of nZVI, and the specific surface area of 1nZVI/1S was 37.69 m^2/g. With increasing dosage, the removal efficiencies of PCA and Pb(Ⅱ) increased. When the dosage was 0.30 g/L or above, 1nZVI/1S removed more than 90% of PCA and achieved near-complete Pb(Ⅱ) removal. The adsorption process was dominated by chemisorption and monolayer adsorption, with spontaneous and endothermic characteristics. Mechanism analysis indicates that PCA was mainly removed through surface enrichment, hydrogen bonding and weak coordination, whereas Pb(Ⅱ) was immobilized through sulfur-containing site binding, surface complexation and PbS precipitation. After 15 d of aging, 1nZVI/1S still maintained high removal efficiency, indicating that it has good stability and anti-aging performance.

Key words: sulfidated nanoscale zero-valent iron; p-chloroaniline; Pb(Ⅱ); combined pollution; removal mechanism

对氯苯胺(PCA)是染料、农药、医药及精细化工生产中常见的氯代芳香胺中间体,具有毒性和持久性,进入水环境后可引发生态风险[1]。PCA含苯环、氯取代基,常规生物处理周期长、效率有限,难以实现风险削减;因此,零价铁还原和高级氧化过程被用于PCA去除研究[2]。实际工业废水中,有机污染物常与重金属离子共存,Pb(Ⅱ)具有不可降解性和累积性,可通过吸附、络合和沉淀等过程迁移转化[3]。PCA与Pb(Ⅱ)共存时,二者可能通过络合、竞争吸附或氧化还原作用改变赋存形态和反应活性,使去除过程更复杂[4]。

纳米零价铁(nZVI)粒径小、比表面积大、还原活性强,已用于卤代有机物降解和重金属固定[5-6]。nZVI的Fe^0核可提供电子,表面氧化物壳层可提供吸附、络合和共沉淀位点;Pb(Ⅱ)去除通常涉及吸附、壳层固定、共沉淀和还原等过程[7]。但未改性nZVI易团聚和氧化钝化,导致活性位点减少、电子利用率降低,限制持续反应能力[8]。硫化改性可在nZVI表面形成FeSx等含硫结构,调节表面电性和电子传递路径,减少无效耗铁反应,提高选择性和稳

收稿日期:2026-06-09;**修回日期**:2026-08-16
基金项目:陕西省教育厅产业化培育项目(25JC035)
作者简介:田耀宇(2001-),男,硕士生,研究方向为水污染控制,1511976645@qq.com;汤波(1980-),女,博士,教授,研究方向为土壤污染与修复,通讯联系人,czhatb@163.com。

定性[9-10]。对有机污染物,硫化层可促进电子转移,并增强部分卤代或疏水性有机物的表面富集[11];对重金属离子,低价硫物种可通过络合和金属硫化物沉淀强化固定,Pb(Ⅱ)易与含硫位点形成稳定硫化物[12]。

目前 S-nZVI 去除氯代有机物、硝基芳香化合物和重金属的研究已有报道,但多集中于单一污染物体系[13]。Fe/S 比、硫形态和反应条件会影响材料晶相、官能团、孔结构和反应路径[14]。在 PCA 与 Pb(Ⅱ)共存体系中,表面富集、含硫位点固定、表面电荷变化和 Fe^0 电子传递可能同时发生,协同去除规律及界面机制仍需明确[15]。基于此,制备不同负载比 nZVI/S,考察其对 PCA 和 Pb(Ⅱ)复合污染体系的去除效果,并结合动力学、等温吸附、热力学及材料表征分析作用机制。

1　材料与方法

1.1　实验试剂及仪器

实验所用对氯苯胺(PCA)、硝酸铅,均为分析纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;实验用水为去离子水。PCA 和 Pb(Ⅱ)浓度分别采用双束紫外-可见分光光度计和火焰原子吸收分光光度计测定。

1.2　材料制备

采用液相还原法制备硫化纳米零价铁(S-nZVI)。称取 5.56 g $FeSO_4·7H_2O$ 和 1 g PVP,溶于 60 mL 无水乙醇和 140 mL 纯水的混合溶液中,转移至 500 mL 三颈烧瓶,持续通入 N_2 保护,并以 250 r/min 搅拌 15 min。随后称取一定量 $Na_2S_2O_4$ 加入 200 mL $NaBH_4$ 溶液中,混匀后逐滴加入三颈烧瓶,反应 30 min。反应结束后,用外置磁铁分离黑色固体,弃去上清液,并用超纯水和无水乙醇各洗涤 3 次。所得固体于 60℃ 真空干燥后密封保存。按上述方法制备 $n(Fe):n(S)$ 分别为 1∶1、1∶2和 2∶1的 S-nZVI。

1.3　材料表征

采用傅里叶红外光谱仪表征 nZVI 和 nZVI/S 的表面官能团。采用 X 射线衍射仪分析材料晶相结构。采用 X 射线光电子能谱仪分析材料表面元素组成及化学价态。采用比表面积及孔径分析仪测定材料比表面积、孔容和平均孔径等孔结构参数。

1.4　实验方法

按各实验设置配制 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染溶液,加入制备的 nZVI/S 材料,使材料与溶液充分接触反应。于设定时间取样,经 0.45 μm 滤膜过滤后,分别测定 PCA 和 Pb(Ⅱ)的残余质量浓度。PCA 和 Pb(Ⅱ)的吸附量和去除率分别按式(1)和式(2)计算。

$$Q_{t,i} = [(C_{0,i} - C_{t,i}) \times V]/m \tag{1}$$

$$\eta_i = [(C_{0,i} - C_{t,i})/C_{0,i}] \times 100\% \tag{2}$$

式中:$Q_{t,i}$为 t 时间 PCA 或 Pb(Ⅱ)的吸附量,mg/g;$C_{0,i}$、$C_{t,i}$、$C_{e,i}$分别为 PCA 或 Pb(Ⅱ)的初始浓度、t 时间浓度和平衡浓度,mg/L;m 和 V 分别为吸附剂质量(g)和溶液体积(L)。

吸附动力学实验:在最佳 pH 条件下,按优化投加量向 100 mL PCA-Pb(Ⅱ)复合污染溶液中加入 nZVI/S,室温振荡反应 12 h,并于 30~720 min 取样,测定 PCA 和 Pb(Ⅱ)残余质量浓度,计算吸附量。动力学数据采用准一级、准二级和颗粒内扩散模型进行拟合,如式(3)~(5)所示。

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

$$t/Q_t = (1/Q_e)t + 1/(k_2 Q_e^2) \tag{4}$$

$$Q_t = k_3 t^{0.5} + C \tag{5}$$

式中:t 为吸附时间,min;Q_t 和 Q_e 分别为 t 时间和平衡时 PCA 或 Pb(Ⅱ)的吸附量,mg/g;k_1 和 k_2 分别为准一级动力学和准二级动力学模型的吸附速率常数;k_3 为颗粒内扩散模型的扩散系数;C 为颗粒内扩散模型常数。

等温吸附实验:设置 PCA 初始质量浓度为 10、20、30、40、50 mg/L,Pb(Ⅱ)初始质量浓度为 5、10、15、20 mg/L。取 10 mL 复合污染溶液于 20 mL 螺口瓶中,调至最佳 pH 后按优化投加量加入材料,分别在 25、35、45℃下振荡 2 h。反应后过滤取上清液,测定 PCA 和 Pb(Ⅱ)质量浓度,计算平衡吸附量和去除率,如式(6)、(7)所示。

$$Q_e = (Q_m K_L C_e)/(1 + K_L C_e) \tag{6}$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{7}$$

式中:Q_e 和 Q_m 分别为 PCA 或 Pb(Ⅱ)的平衡吸附量和最大理论吸附量,mg/g;C_e 为平衡质量浓度,mg/L;K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数,L/mg;K_F 为 Freundlich 吸附系数;n 为吸附剂非线性因子。

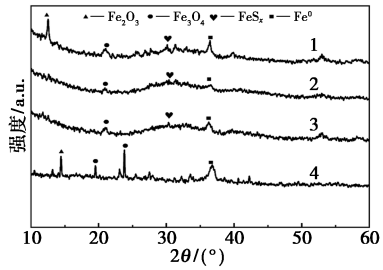
2　结果与讨论

2.1　材料表征

2.1.1　XRD 表征结果分析

图 1 为 nZVI 及不同质量负载比 nZVI/S 复合材料的 X 射线衍射(XRD)图谱。未改性 nZVI 中可观察到 Fe^0、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等相关衍射信号,说明材料中除金属铁活性组分外,还存在一定铁氧化物,这与 nZVI 表面易氧化有关。硫化改性后,各 nZVI/S

材料的 Fe^0 衍射峰减弱，并在 $2\theta \approx 30°$ 附近出现 FeS 相关衍射峰，表明 S 成功引入 nZVI 体系并形成铁硫相结构[16]。不同负载比材料的晶相特征存在差异，其中 1nZVI/1S 的 FeS 信号较明显，同时仍保留一定 Fe^0 和铁氧化物信号，说明该比例下铁基活性组分与含硫组分共存特征较突出，有利于兼顾 Fe^0 活性保持和硫化结构形成。

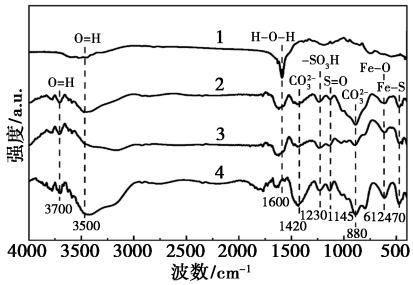


1—1nZVI/1S；2—1nZVI/2S；3—2nZVI/1S；4—nZVI

图 1　nZVI 及不同质量负载比 nZVI/S 复合材料的 XRD 图谱

2.1.2　FT-IR 表征结果分析

图 2 为 nZVI 及不同质量负载比 nZVI/S 复合材料的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)图谱。各材料在 3 500~3 700 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 附近分别出现—OH 伸缩振动峰和 H—O—H 弯曲振动峰，说明材料表面存在羟基及吸附水。硫化改性后，nZVI/S 的峰位和峰强较 nZVI 发生变化，表明 S 的引入改变了材料表面官能团组成。1 420、880 cm^{-1} 附近峰可归属于 CO_3^{2-} 振动，可能与碳酸盐结构有关；1 230、1 145 cm^{-1} 附近峰对应含硫官能团振动，说明材料表面形成一定含硫结构。低波数区 612 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 附近峰分别对应 Fe—O 和 Fe—S 振动，表明硫化改性后铁氧化物和铁硫键共存[17]。不同 nZVI/S 样品的峰强存在差异，说明硫负载比例会影响材料表面含硫官能团、Fe—S 结构及化学组成。FT-IR 结果证明硫化改性改变了 nZVI 表面官能团分布，并促进铁硫相关结构形成。

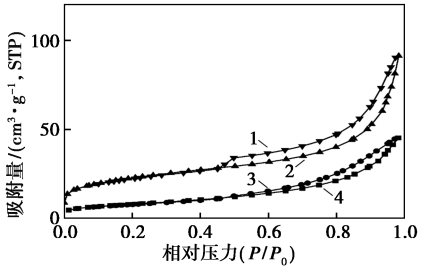


1—nZVI；2—1nZVI/2S；3—1nZVI/1S；4—2nZVI/1S

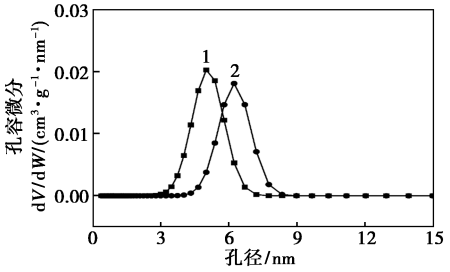
图 2　nZVI 及不同质量负载比 nZVI/S 复合材料的 FT-IR 图谱

2.1.3　比表面积及孔径结构分析

图 3 为 nZVI 和 1nZVI/1S 的 N_2 吸附—脱附等温线及孔径分布曲线。由图 3(a)可见，2 种材料的 N_2 吸附量均随相对压力 P/P_0 升高而增加，并在高相对压力区上升较明显，吸附—脱附曲线存在滞后环，呈现介孔材料特征，其孔隙主要来源于纳米铁颗粒堆积形成的粒间孔。与 nZVI 相比，1nZVI/1S 的 N_2 吸附量整体较高，表明硫化改性后材料孔隙结构发生改变。BET 测试结果显示，1nZVI/1S 的比表面积为 37.69 m^2/g，具有一定表面暴露程度和孔隙发育特征。由图 3(b)可知，两种材料孔径主要分布于介孔范围，其中 nZVI 的孔径分布峰集中在 4~5 nm，1nZVI/1S 的孔径分布峰向较大孔径方向移动，主要集中在 6~7 nm，且分布范围相对较宽。硫化改性改变了 nZVI 的颗粒堆积状态和孔径分布，使 1nZVI/1S 形成较明显的介孔结构，有利于提高材料表面接触面积和传质条件。



1—1nZVI/1S 吸附；2—1nZVI/1S 脱附；
3—nZVI 吸附；4—nZVI 脱附
(a)N_2 吸附-脱附等温线



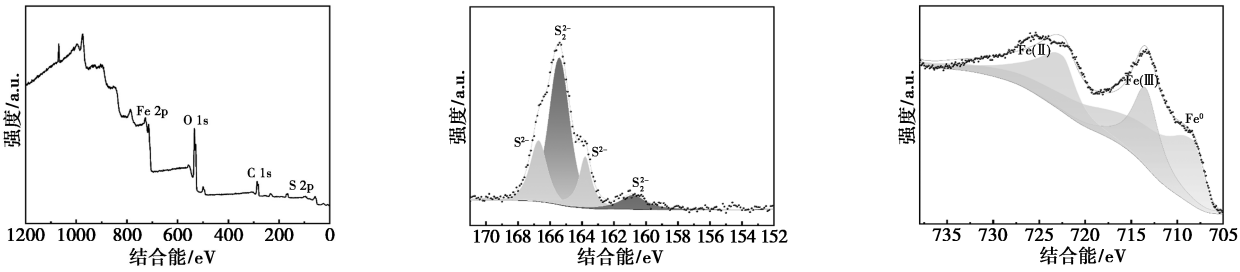
1—nZVI；2—1nZVI/1S
(b)孔径分布曲线

图 3　nZVI 和 1nZVI/1S 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

2.1.4　XPS 表征结果分析

图 4 为 1nZVI/1S 的 X 射线光电子能谱(XPS)全谱及 S 2p、Fe 2p 高分辨谱。由图 4(a)可知，材料表面主要含 Fe、O、C 和 S 元素，其中 Fe 2p 和 S 2p 信号表明 1nZVI/1S 表面存在铁、硫组分。图 4(b)显示，S 2p 谱峰可分解为多种含硫物种，其中低结

合能峰主要对应 S^{2-} 等低价硫物种,说明材料表面形成硫化物或铁硫相关结构;较高结合能峰可能与部分氧化态硫有关[18]。由图 4(c)可知,Fe 2p 谱中 Fe^0、Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)共存,表明材料表面既保留一定金属铁活性组分,又存在铁氧化物或羟基氧化铁等氧化产物。综合来看,1nZVI/1S 表面形成了金属铁、铁氧化物和含硫组分共存的复合结构,说明硫化改性改变了 nZVI 的表面元素组成和价态分布。

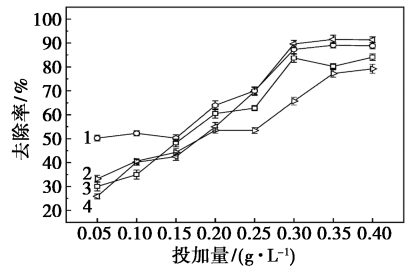


(a)XPS 全谱　(b)S 2p 高分辨 XPS 谱　(c)Fe 2p 高分辨 XPS 谱

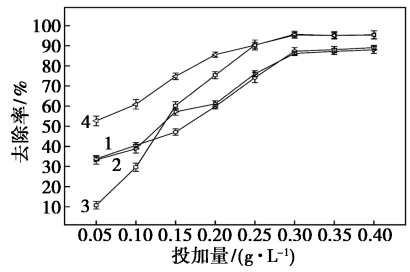
图 4　1nZVI/1S 的 XPS 全谱及 S 2p、Fe 2p 高分辨谱

2.2　投加量的影响

图 5 为材料投加量对 PCA 和 Pb(Ⅱ)去除率的影响。随投加量增加,nZVI 及各 nZVI/S 材料对 2 种污染物的去除率整体升高,表明增加材料用量可提高体系有效反应位点数量。不同材料中,1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)均表现出较优去除效果。当投加量达到 0.30 g/L 及以上时,1nZVI/1S 对 PCA 的去除率超过 90%,对 Pb(Ⅱ)接近完全去除,明显优于未改性 nZVI。Pb(Ⅱ)去除率在较低投加量下即快速升高,说明其较 PCA 更易通过表面络合、沉淀固定及还原作用被去除。1nZVI/1S 的较高去除性能可能与硫化改性改善颗粒分散性、缓解表面钝化、促进 Fe^0 电子传递及提供含硫结合位点有关[19]。因此,选取 1nZVI/1S 作为后续机理研究材料。



(a)各材料不同投加量对 PCA 去除率的影响



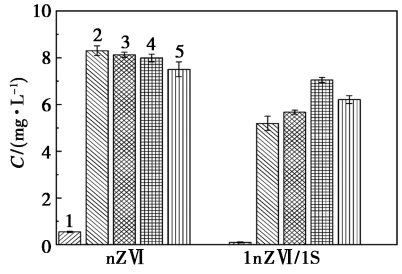
(b)各材料不同投加量对 Pb(Ⅱ)去除率的影响

1—1nZVI/2S;2—2nZVI/1S;3—nZVI;4—1nZVI/1S

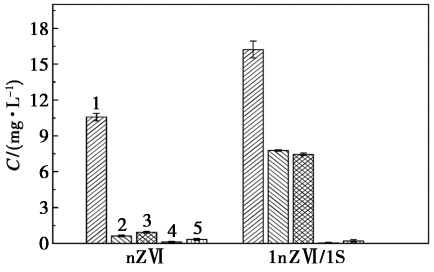
图 5　不同投加量下各材料对 PCA 和 Pb(Ⅱ)去除率的影响

2.3　pH 的影响

图 6 为初始 pH 对 nZVI 和 1nZVI/1S 去除 PCA 与 Pb(Ⅱ)的影响。由图可知,PCA 和 Pb(Ⅱ)对 pH 的响应存在明显差异。PCA 在酸性条件下残余质量浓度较低,随 pH 升高去除效果下降;Pb(Ⅱ)则在中性至碱性条件下残余质量浓度明显降低。PCA 的去除差异主要与其存在形态、材料表面电荷及 Fe^0 反应活性有关,酸性条件有利于 Fe^0 电子释放并减缓表面钝化,从而促进 PCA 在材料表面的富集和



(a)pH 对不同材料去除 PCA 的影响



(b)pH 对不同材料去除 Pb(Ⅱ)的影响

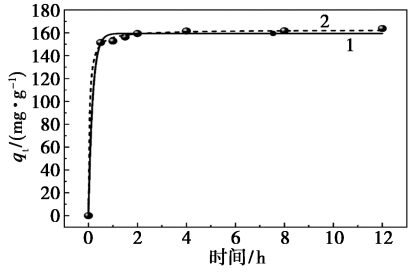
1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

图 6　pH 对不同材料去除 PCA 和 Pb(Ⅱ)的影响

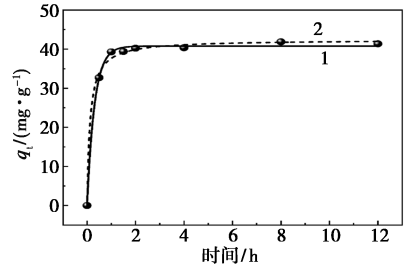
反应[20]。对于 Pb(Ⅱ),酸性条件下 H^+ 与 Pb(Ⅱ)竞争表面活性位点,不利于其吸附、络合和共沉淀固定;随 pH 升高,材料表面负电性增强,Pb(Ⅱ)更易发生表面络合和沉淀反应,因此去除效果提高[21]。1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的去除效果优于 nZVI,说明硫化改性可通过调控表面结构、增加含硫活性位点并促进电子传递,提高材料在复合污染体系中的反应性能。

2.4 吸附动力学

图 7 和表 1 为 1nZVI/1S 去除 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染体系的动力学拟合结果。2 种污染物的准二级动力学模型拟合相关系数均高于准一级动力学模型,说明 PCA 和 Pb(Ⅱ)在 1nZVI/1S 表面的去除过程以化学吸附为主[22]。吸附过程可分为快速反应和缓慢平衡两个阶段:反应初期,材料表面未占据活性位点较多,Fe^0 供电子能力较强,PCA 和 Pb(Ⅱ)吸附量迅速增加;反应延长后,表面位点逐渐减少,污染物向颗粒内部扩散或向稳定结合形态转化,吸附速率降低并趋于平衡。由表 1 可知,1nZVI/1S 对 PCA 的平衡吸附量高于 Pb(Ⅱ),可能与硫化改性增强材料对 PCA 的表面富集及后续还原转化作用有关。



(a)PCA 吸附动力学拟合

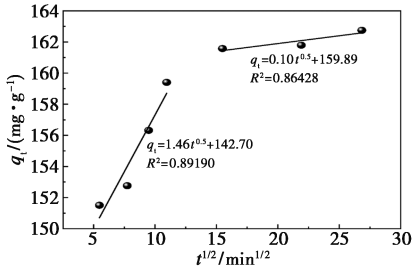


(b)Pb(Ⅱ)吸附动力学拟合

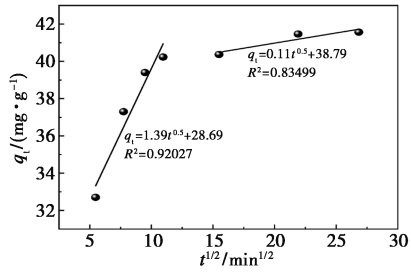
1—准一级动力学模型;2—准二级动力学模型

图 7 1nZVI/1S 去除复合污染体系中 PCA 和 Pb(Ⅱ)的动力学模型拟合

图 8 为颗粒内扩散模型拟合结果。拟合曲线呈双线性特征且未通过坐标原点,表明 PCA 和 Pb(Ⅱ)的去除过程包括快速表面传质和缓慢颗粒内扩散 2 个阶段,颗粒内扩散并非唯一限速步骤。液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散共同影响污染物在 1nZVI/1S 上的传质与固定过程[23]。



(a)1nZVI/1S 对 PCA 的颗粒内扩散模型拟合



(b)1nZVI/1S 对 Pb(Ⅱ)的颗粒内扩散模型拟合

图 8 1nZVI/1S 去除复合污染体系中 PCA 和 Pb(Ⅱ)的颗粒内扩散模型拟合

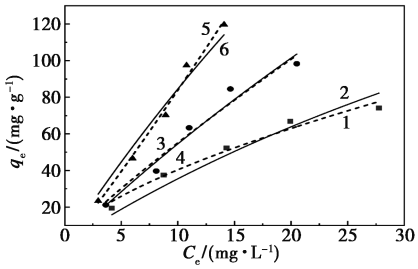
表 1 1nZVI/1S 去除 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染体系中 PCA、Pb(Ⅱ)的动力学模型拟合参数

	参数	1nZVI/1S	
		PCA	Pb(Ⅱ)
准一级动力学模型	q_e/(mg·g^{-1})	159.46	40.77
	R^2	0.99590	0.99572
	K_1/min^{-1}	5.82	3.22
准二级动力学模型	q_e/(mg·g^{-1})	162.64	42.41
	R^2	0.99897	0.99746
	K_2/min^{-1}	0.14	0.19
颗粒内扩散模型	K_1/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	1.46	1.39
	C_1	142.70	28.96
	R_1^2	0.89190	0.92027
	K_2/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	0.10	0.11
	C_2	159.89	38.79
	R_2^2	0.86428	0.83499

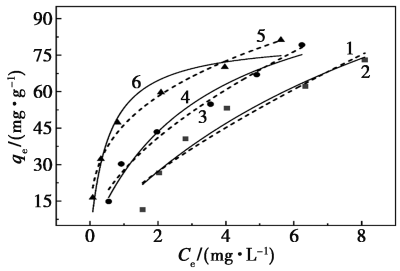
2.5 吸附等温线

图 9 和表 2 为 1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的等温吸附拟合结果。随着温度由 298 K 升高至 318 K,PCA 和 Pb(Ⅱ)的最大吸附量均增加,其中 PCA 由 68.35 mg/g 增至 92.32 mg/g,Pb(Ⅱ)由 81.93 mg/g 增至 171.56 mg/g,说明升温有利于提高 1nZVI/1S 对两种污染物的吸附容量,且对 Pb(Ⅱ)的促进作用更明显。多数温度条件下,

Langmuir 模型拟合相关系数高于 Freundlich 模型,表明 PCA 和 Pb(Ⅱ)在 1nZVI/1S 表面的吸附整体以单分子层吸附为主[24]。PCA 在 308 K 条件下 Freundlich 模型拟合效果略优,说明该条件下其吸附过程可能存在一定表面非均质性。总体来看,1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)均具有较好的等温吸附性能,升温可促进污染物向材料表面迁移,并增强 Pb(Ⅱ)的表面络合、沉淀固定等作用。



(a)1nZVI/1S 对 PCA 的等温模型拟合



(b)1nZVI/1S 对 Pb(Ⅱ)的等温模型拟合

1—298 K Freundlich 模型;2—298 K Langmuir 模型;
3—308 K Freundlich 模型;4—308 K Langmuir 模型;
5—318 K Freundlich 模型;6—318 K Langmuir 模型

图 9　1nZVI/1S 去除复合污染体系中 PCA 和 Pb(Ⅱ)的等温模型拟合

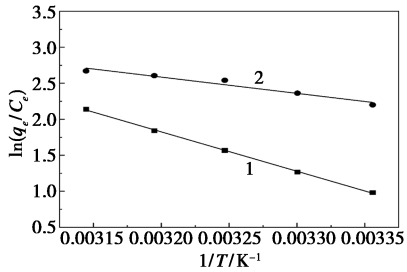
表 2　1nZVI/1S 去除复合污染体系中 PCA 与 Pb(Ⅱ)的等温吸附参数

吸附质	T/K	q_m/(mg·g^{-1})	R^2(Lang.)	K_L	1/n	R^2(Freund.)	K_F
PCA	298	68.35	0.98533	0.64	0.17	0.94043	32.05
PCA	308	74.10	0.95527	0.87	0.26	0.95898	72.22
PCA	318	92.32	0.98355	1.08	0.33	0.96112	80.98
Pb(Ⅱ)	298	81.93	0.95014	1.86	0.32	0.89283	16.31
Pb(Ⅱ)	308	114.68	0.97648	0.31	0.57	0.96824	27.74
Pb(Ⅱ)	318	171.56	0.98338	0.10	0.74	0.91822	46.33

2.6　吸附热力学

图 10 和表 3 为 1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的吸附热力学拟合结果。在 298~318 K 范围内,PCA 和 Pb(Ⅱ)的 ΔG^0 均为负值,且随温度升高逐渐降低,其中 PCA 由-2.434 kJ/mol 降至-5.658 kJ/mol,Pb(Ⅱ)由-5.451 kJ/mol 降至-7.063 kJ/mol,说明两种污染物在 1nZVI/1S 表面的吸附均可自发进行,升温有利于增强吸附驱动力[25]。PCA 和 Pb(Ⅱ)的 ΔH^0 分别为 45.581、18.642 kJ/mol,均为正值,表明吸附过程具有吸热特征;其中 PCA 的 ΔH^0 较高,说明其吸附过程对温度变化更敏感。两种污染物的 ΔS^0 也均为正值,分别为 0.161、0.081 kJ/(mol·K),表明吸附过程中固液界面无序度增加。

升温有利于 1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的吸附去除,其中 Pb(Ⅱ)的 ΔG^0 整体更低,说明其在材料表面的自发固定趋势更强;PCA 的 ΔH^0 和 ΔS^0 较高,表明其吸附过程受温度影响更明显。



1—PCA;2—Pb(Ⅱ)

图 10　1nZVI/1S 对 PCA 与 Pb(Ⅱ)的吸附热力学模型拟合

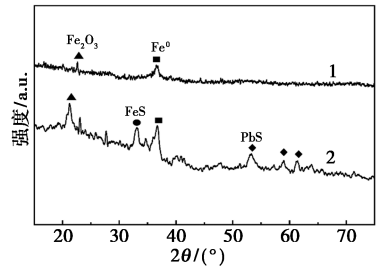
表 3　1nZVI/1S 对 PCA 与 Pb(Ⅱ)的吸附热力学参数

		T/K	ΔG^0/(kJ·mol^{-1})	ΔH^0/(kJ·mol^{-1})	ΔS^0/(kJ·mol^{-1}·K^{-1})	R^2
1nZVI/1S	Pb(Ⅱ)	298	-5.451	18.642	0.081	0.94179
		303	-5.950			
		308	-6.506			
		313	-6.781			
		318	-7.063			
1nZVI/1S	PCA	298	-2.434	45.581	0.161	0.99969
		303	-3.189			
		308	-4.014			
		313	-4.790			
		318	-5.658			

2.7　去除机理

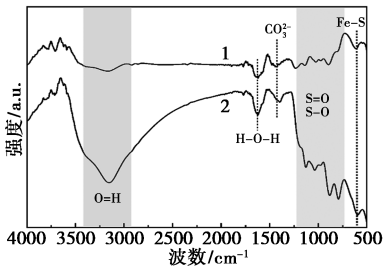
图 11 为 1nZVI/1S 吸附 PCA 和 Pb(Ⅱ)前后的 XRD、FT-IR 及 Zeta 电位表征结果。由图 11(a)可知,吸附前材料中存在 Fe_2O_3 和 Fe^0 衍射信号,说明 1nZVI/1S 表面形成一定氧化层,同时仍保留金属铁活性组分。吸附后,图谱中出现 FeS 相关衍射峰,并在 $2\theta \approx 52 \sim 62°$ 范围内观察到 PbS 特征峰,表明 Pb(Ⅱ)可与材料表面含硫组分反应,并以 PbS 沉淀形式固定[26]。由图 11(b)可知,吸附后—OH、H—

O—H、S═O 和 Fe—S 等特征峰发生位移或强度变化，说明表面羟基、吸附水及含硫位点参与了污染物结合过程。其中，PCA 主要通过表面富集、氢键作用和弱配位作用去除，Pb(Ⅱ)则更易与 Fe—S 结构及含硫活性位点结合。图 11(c)显示，1nZVI/1S 表面电位随 pH 变化明显，且污染物加入后体系电位发生改变，表明静电作用参与污染物与材料表面的相互作用，但并非唯一控制因素。综上，1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的去除由表面吸附、氢键/弱配位、含硫位点结合、表面络合及 PbS 沉淀等作用共同控制；硫化改性提供的含硫活性位点和表面电荷调节作用是促进复合污染物协同去除的重要原因。



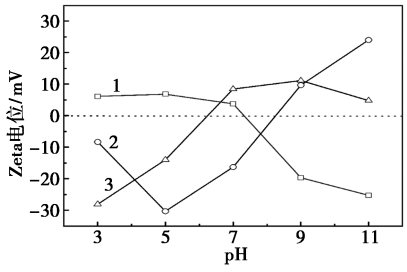
1—1nZVI/1S；2—吸附后 1nZVI/1S

(a)吸附前后 XRD 图谱



1—1nZVI/1S；2—吸附后 1nZVI/1S

(b)吸附前后 FT-IR 图谱



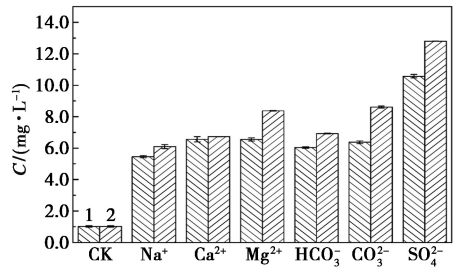
1—nZVI；2—1nZVI/1S；3—吸附后 1nZVI/1S

(c)不同 pH 下的 Zeta 电位

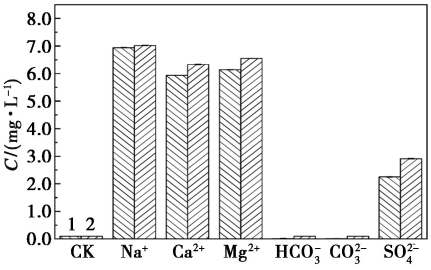
图 11 1nZVI/1S 吸附 PCA 和 Pb(Ⅱ)前后的结构表征及 Zeta 电位

2.8 共存离子影响

图 12 为共存离子对 1nZVI/1S 去除 PCA 和 Pb(Ⅱ)的影响。由图 12(a)可知，Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-、CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 均不同程度提高了 PCA 残余质量浓度，说明共存离子对 PCA 去除具有抑制作用，且 0.10 mol/L 条件下抑制作用整体强于 0.05 mol/L。其中，SO_4^{2-} 对 PCA 去除影响最明显，可能与其竞争材料表面活性位点、形成表面沉积层或影响铁硫结构电子传递有关[27]。由图 12(b)可知，Pb(Ⅱ)去除主要受 Na^+、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 影响，残余质量浓度明显升高，表明阳离子竞争吸附和络合位点会削弱 Pb(Ⅱ)的表面固定；SO_4^{2-} 也表现出一定抑制作用，而 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对 Pb(Ⅱ)去除影响较小。共存离子主要通过竞争吸附、表面络合、沉积钝化和电荷调控等途径影响 1nZVI/1S 的反应活性；其中，高浓度条件下影响更为明显，说明实际水体中离子组成可能削弱 1nZVI/1S 对 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染物的协同去除效果。



(a)不同阴阳离子对 1nZVI/1S 去除复合污染体系中 PCA 的影响



(b)不同阴阳离子对 1nZVI/1S 去除复合污染体系中 Pb(Ⅱ)的影响

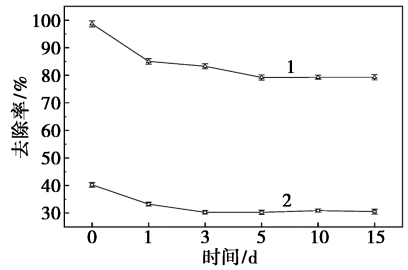
1—0.05 mol/L；2—0.10 mol/L

图 12 不同阴阳离子对 1nZVI/1S 去除复合污染体系中 PCA 和 Pb(Ⅱ)效率的影响

2.9 材料稳定性探究

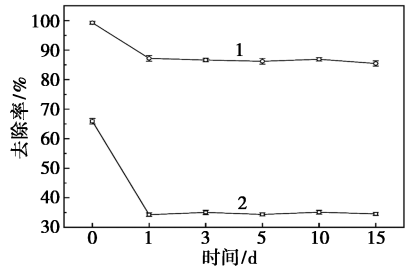
图 13 为老化时间对 nZVI 和 1nZVI/1S 去除 PCA、Pb(Ⅱ)效率及解吸行为的影响。由图 13(a)、(b)可知，随老化时间延长，2 种材料对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的去除率均呈下降趋势，但 1nZVI/1S 的活性保持能力明显优于 nZVI。老化 15 d 后，nZVI 对 PCA 的去除率由约 40%降至不足 30%，对 Pb(Ⅱ)的去除率由约 60%降至不足 40%；而 1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的去除率仍分别保持在约 70%～

80%和 75%以上,说明硫化改性可减缓 nZVI 表面氧化钝化,提高材料的抗老化性能和持续反应能力。由图 13(c)、(d)可知,1nZVI/1S 对 PCA 和 Pb(Ⅱ)的解吸量分别为 0.99 mg 和 1.59 mg,高于 nZVI 的 0.75 mg 和 1.50 mg,这与其较高污染物吸附/固定量有关;但其解吸率分别仅为 1.33%和 0.98%,整体处于较低水平,表明污染物在材料表面具有较好的固定稳定性。



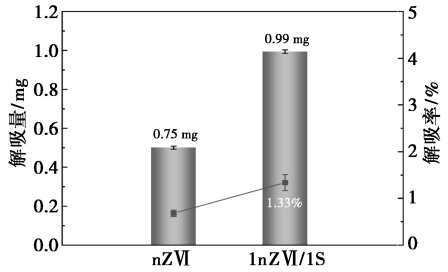
1—1nZVI/1S;2—nZVI

(a)老化时间对复合体系中 PCA 去除率的影响

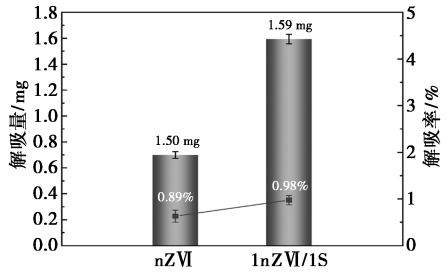


1—1nZVI/1S;2—nZVI

(b)老化时间对复合体系中 Pb(Ⅱ)去除率的影响



(c)复合体系中 PCA 的解吸量和解吸率



(d)复合体系中 Pb(Ⅱ)的解吸量和解吸率

图 13　老化时间对复合体系中 PCA 和 Pb(Ⅱ)去除率及解吸性能的影响

老化会削弱材料反应活性,但 1nZVI/1S 仍能保持较高去除效率和较低解吸率,说明其具有较好的结构稳定性、抗老化性能和污染物固定能力,在 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染修复中具有一定应用潜力。

3　结论

(1)硫化改性改变了 nZVI 的晶相组成、表面官能团、价态分布和孔结构,使材料表面形成 FeS、Fe-S 键及低价硫物种。其中,1nZVI/1S 同时保留 Fe^0 活性组分和含硫结构,比表面积为 37.69 m^2/g,为 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染物去除提供了较好的反应基础。

(2)1nZVI/1S 对 PCA-Pb(Ⅱ)复合污染体系表现出较优去除性能。当投加量≥0.30 g/L 时,PCA 去除率超过 90%,Pb(Ⅱ)接近完全去除。动力学、等温吸附和热力学结果表明,该过程以化学吸附和单分子层吸附为主,并具有自发、吸热特征。

(3)1nZVI/1S 对 PCA 的去除主要依赖表面富集、氢键作用和弱配位作用,Pb(Ⅱ)主要通过含硫位点结合、表面络合及 PbS 沉淀实现固定。老化 15 d 后,1nZVI/1S 仍保持较高去除效率,PCA 和 Pb(Ⅱ)解吸率分别为 1.33%和 0.98%,说明其具有较好的抗老化性能和污染物固定稳定性。

参考文献

[1] Wu M,Miao J J,Li Y H,*et al*.Impact of *p*-chloroaniline on oxidative stress and biomacromolecules damage in the clam Ruditapes philippinarum:A simulate toxicity test of spill incident[J].International Journal of Environmental Research and Public Health,2022,19(9):5092.

[2] Hussain I,Zhang Y Q,Huang S B,*et al*.Degradation of *p*-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron[J].Chemical Engineering Journal,2012,203:269-276.

[3] Aziz K H H,Mustafa F S,Omer K M,*et al*.Heavy metal pollution in the aquatic environment:Efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity.A review[J].RSC Advances,2023,13(26):17595-17610.

[4] Ye S,Zeng G M,Wu H P,*et al*.Co-occurrence and interactions of pollutants,and their impacts on soil remediation—A review[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2017,47(16):1528-1553.

[5] Jiang D N,Zeng G M,Huang D L,*et al*.Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron[J].Environmental Research,2018,163:217-227.

[6] Li X Q,Elliott D W,Zhang W X.Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants:Materials and engineering aspects[J].Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences,2006,31(4):111-122.

[7] Zhang Y,Su Y,Zhou X,*et al*.A new insight on the core-shell structure of zerovalent iron nanoparticles and its application for Pb(Ⅱ)sequestration[J].Journal of Hazardous Materials,2013,263:685-693.

[8] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267: 194-205.
[9] Fan D M, O'Brien J G, Tratnyek P G, *et al*. Sulfidation of nano zerovalent iron for improved selectivity during in-situ chemical reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 9558-9565.
[10] Fan D M, Lan Y, Tratnyek P G, *et al*. Sulfidation of iron-based materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(22): 13070-13085.
[11] Xu J, Wang Y, Weng C H, *et al*. Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 5936-5945.
[12] 张守秋, 岑洁, 吕德义, 等. 纳米零价铁去除水中重金属铅、铬离子的研究[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(3): 524-532.
[13] Garcia A N, Zhang Y, Ghoshal S, *et al*. Recent advances in sulfidated zerovalent iron for contaminant transformation[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(13): 8464-8483.
[14] 汤晶, 汤琳, 冯浩朋, 等. 硫化纳米零价铁去除水体污染物的研究进展[J]. 化学学报, 2017, 75(6): 575-582.
[15] 梁莉, 李伟英, 周淑云. 硫化纳米零价铁去除重(类)金属研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(11): 13-20.
[16] 洪梅, 韩旭, 王蔷, 等. 硫化纳米铁对模拟地下水中 Cr(Ⅵ)的去除效果及影响因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2018, 48(6): 1821-1830.
[17] 杨思明, 刘爱荣, 刘静, 等. 硫化纳米零价铁研究进展: 合成、性质及环境应用[J]. 化学学报, 2022, 80(11): 1536-1554.
[18] 白子昂, 陈瑞兴, 庞宏伟, 等. 硫化纳米零价铁对水中 U(Ⅵ)的高效去除研究[J]. 化学学报, 2021, 79(10): 1265-1272.
[19] Liang L, Li X, Guo Y, *et al*. The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124057.
[20] 郝慧茹, 张倩, 李孟, 等. 改性生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解活性蓝 19 的机理及老化研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(2): 477-485.
[21] 李华夏, 林毅, 周小斌, 等. 生物炭负载纳米零价铁去除废水中重金属的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(3): 787-793.
[22] Tarekegn M M, Hiruy A M, Dekebo A H. Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd^{2+}, Cu^{2+} and Pb^{2+}) from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2021, 11(30): 18539-18551.
[23] Tang K, Zhang S Q, Ren D J, *et al*. Study on the removal of Pb(Ⅱ) from water by coated sulfur-modified nanoscale zero-valent iron[J]. Water Science and Technology, 2023, 87(5): 1096-1111.
[24] Shi L Q, Deng Q, Guo L, *et al*. Efficient removal of Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), and Pb(Ⅱ) in aqueous solutions by exhausted copper slag supported sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123483.
[25] Sepehri S, Kanani E, Abdoli S, *et al*. Pb(Ⅱ) removal from aqueous solutions by adsorption on stabilized zero-valent iron nanoparticles-a green approach[J]. Water, 2023, 15(2): 222.
[26] Wei X P, Guo Z Y, Yin H, *et al*. Removal of heavy metal ions and polybrominated biphenyl ethers by sulfurized nanoscale zerovalent iron: Compound effects and removal mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125555.
[27] 乔华艺, 赵勇胜, 胡晶. 生物炭负载纳米零价铁对地下水中六价铬的修复效果和影响因素研究[J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(1): 190-200.■

(上接第 135 页)

[8] Yunusov M P, Gulomov S, Nasullayev K A, *et al*. Hydrodesulfurization catalysts from aluminium-containing waste[J]. Catalysis Letters, 2024, 154: 4409-4421.
[9] Wang B, Zheng P, Fan H, *et al*. Insights into the effect of solvent on dibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. Fuel, 2021, 287: 119459.
[10] 李晓倩, 任申勇, 刘璐, 等. Fe 物种对 NiMo 基催化剂的调控及加氢脱硫性能的影响[J]. 化工进展, 2025, 44: 867-878.
[11] 邹洁, 李翔, 盛强, 等. Al_2O_3 基材作载体制备 MoP 加氢脱硫催化剂的研究[J]. 现代化工, 2024, 44: 101-106.
[12] Madani N, Shayanmehr M, Hemmati A. A comprehensive review on desulfurization from liquid fuels by Mil-125[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13: 118872.
[13] Xu L, Tong Q, Hu B. Silicotungstate@ ZIF-67 as an effective catalyst for an extraction and oxidative desulfurization system[J]. RSC Advances, 2024, 14: 36622-36632.
[14] Saha B, Vedachalam S, Dalai A K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 106685.
[15] Ibrahim M H, Hayyan M, Hashim M A, *et al*. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 1534-1549.
[16] Chen C, Mao S, Tan C, *et al*. General synthesis of ordered mesoporous carbonaceous hybrid nanostructures with molecularly dispersed polyoxometallates[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 15556-15562.
[17] Zhao D, Liu Q, Lü H, *et al*. Photocatalytic oxidative desulfurization with Anderson-type polyoxometalates nanoclusters doped carbon nitride[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 699: 134677.
[18] Huang S Y, Zhou Q H, Song Y J, *et al*. Electronic modulation of Mo=O sites in Anderson POMs: A molecular platform for rational catalyst design in oxidation desulfurization[J]. Applied Surface Science, 2026, 718: 164988.
[19] Julião D, Gomes A C, Cunha-Silva L, *et al*. A sustainable peroxophosphomolybdate/H_2O_2 system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated and real high-sulfur diesels[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 589: 117154.
[20] Xu J, Li H, Wang S, *et al*. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on peroxophosphomolybdate/agarose hybrids[J]. Chemosphere, 2014, 111: 631-637.
[21] He L, Li H, Zhu W, *et al*. Deep oxidative desulfurization of fuels using peroxophosphomolybdate catalysts in ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 6890-6895.
[22] Samaniyan M, Mirzaei M, Khajavian R, *et al*. Heterogeneous catalysis by polyoxometalates in metal-organic frameworks[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 10174-10191.■