李晓源,邓一荣,王贺丽,等.硫化时间对硫化氢硫化纳米零价铁颗粒表面性质及其脱氯效果的研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5471-5479.
Li X Y, Deng Y R, Wang H L, et al. Study on the effect of sulfidation time on the surface properties and the dechlorination performance of ethanol-phase H_2S sulfidated nanoscale zero-valent iron [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5471-5479.

硫化时间对硫化氢硫化纳米零价铁颗粒表面性质及其脱氯效果的研究

李晓源,邓一荣*,王贺丽,吴 俭,陆海建 (广东省环境科学研究院,粤港澳地球关键带(土壤)污染归趋与风险防控实验室,广东省污染场地环境管理与修复重点实验室,广东 广州 510045)

摘要：以乙醇相硫化氢为硫化试剂,通过液相化学还原法制备了硫化纳米零价铁(S-nZVI-H_2S-Ethanol),并系统研究了硫化时间对其表面性质、电化学性能、抑氢性能及脱氯效果.结果表明,随着硫化处理时间的增加,表面生成鳞片状铁硫化合物(FeSx),颗粒比表面积显著增加,XPS 分析表明,硫化处理处理时间的增加,颗粒表面 Fe-S 含量呈现先增加后降低的趋势,Fe-O 含量则相反.电化学分析结果显示,S12h 的 S-nZVI-H_2S-Ethanol 的电荷转移阻抗最小,腐蚀电位(-0.923V)最低,说明不同硫化时间的颗粒呈现不同的电子传输效率和还原能力.析氢实验表明,硫化处理显著抑制了析氢反应,析氢速率随硫化时间延长先降低后趋于稳定.三氯乙烯(TCE)脱氯实验表明,nZVI 和 S-nZVI-H_2S-Ethanol 的脱氯反应均符合伪一级动力学模型,S2h、S12h 和 S24h 的表观动力学常数(k_{obs})分别为 1.4/h、0.81/h 和 0.48/h,显著高于 nZVI(0.025/h).通过β-消除反应和氢化反应影响降解过程中产物分布,降解产物主要为乙炔、乙烯、乙烷和长链烃(C_3-C_6).综上,乙醇相硫化氢硫化处理显著提升了 nZVI 的降解性能,不同硫化时间的 S-nZVI-H_2S-Ethanol 的颗粒表面性质及其脱氯效果研究为优化材料在环境修复中的性能提供了重要依据.

关键词：纳米零价铁；乙醇相硫化氢；硫化时间；三氯乙烯；脱氯
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5471-09

Effect of sulfidation time on the surface properties and the dechlorination performance of ethanol-phase H_2S sulfidated nanoscale zero-valent iron. LI Xiao-yuan, DENG Yi-rong*, WANG He-li, WU Jian, LU Hai-jian (Guangdong-Hong Kong-Macau Laboratory of Soil Pollution Fate and Risk Management in Earth's Critical Zone, Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangdong Key Laboratory of Contaminated Site Environmental Management and Remediation, Guangzhou 510045, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5471~5479

Abstract：This study employed H_2S in an ethanol-phase as a sulfidation reagent to synthesize sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI-H_2S-Ethanol) through a liquid-phase chemical reduction approach. A systematic investigation was conducted to examine the effects of sulfidation time duration on the material's surface characteristics, electrochemical properties, hydrogen suppression capability, and dechlorination performance. The results revealed that prolonged sulfidation treatment led to the formation of flake-like iron-sulfur compounds(FeSx) on the particle surfaces, accompanied by a significant increase in specific surface area. XPS analysis demonstrated a non-monotonic relationship between sulfidation time and surface composition: Fe-S content initially increased before decreasing, while Fe-O content exhibited the inverse trend. Electrochemical characterization indentified the S-nZVI-H_2S-Ethanol(S12h) exhibited optimal performance, with the lowest charge transfer impedance and the lowest corrosion potential (-0.923V), suggesting enhanced electron transfer efficiency and reductive capacity. Hydrogen evolution experiments confirmed that sulfidation effectively suppressed the hydrogen evolution reaction, with the hydrogen generation rate decreasing initially before stabilizing with extended treatment time. In TCE dechlorination experiments, both nZVI and S-nZVI-H_2S-Ethanol followed pseudo-first-order kinetics, demonstrating markedly higher apparent rate constants (kb: 1.4/h, 0.81/h, and 0.48/h for S2h, S12h, and S24h, respectively) compared to pristine nZVI (0.025/h). The degradation product distribution of trichloroethylene revealed that the degradation pathways were governed by competing β-elimination and hydrogenation reactions, yielding primarily acetylene, ethylene, ethane, and long-chain hydrocarbons (C_3-C_6). These results collectively demonstrated that ethanol-phase H_2S sulfidation significantly enhances nZVI's degradation performance. The comprehensive examination of S-nZVI-H_2S-Ethanol's surface properties and dechlorination efficiency across varying sulfidation durations provides crucial insights for optimizing material design in environmental remediation applications.

Key words：nanoscale zero-valent iron；ethanol-phase H_2S；sulfidation time；trichloroethylene；dechlorination

收稿日期：2025-02-28
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFC3703105,2023YFC3709700);广东省环保专项资金项目(粤财预〔2024〕4 号)

* 责任作者, 正高级工程师, ecoyrdeng@163.com

纳米零价铁(nZVI)因其高比表面积和强还原性,在土壤与地下水污染治理领域展现出显著的应用潜力,尤其在卤代烃、四溴双酚 A 等有机污染物的降解方面表现突出[1-4].然而,nZVI 在实际应用中仍面临诸多挑战:纳米颗粒易发生团聚,形成微米级颗粒,导致比表面积和流动性显著降低;其次,表面形成的钝化层会阻碍电子传递,削弱其反应活性;此外,铁氧化物的亲水性与有机污染物的亲脂性之间存在不匹配问题,进而影响降解效率[5-9].为克服这些缺陷,研究者通过改性手段开发了双金属复合型、负载型、稳定型和硫化型纳米零价铁.其中,硫化纳米零价铁(S-nZVI)通过在表面生成疏水性 FeSx,显著提高了颗粒的分散性、反应活性和电子传递效率,同时有效抑制了析氢反应[10].

目前,S-nZVI 的制备方法主要包括球磨法[11]和化学合成法[12-20].研究表明,S-nZVI 在降解四溴双酚 A 等污染物时表现出更高的效率和稳定性,且受环境因素(如离子强度、腐殖酸)影响较小[15,21].在水硫化体系中,Fe(0)与水在硫化过程中的反应是不可避免的.这个过程不但会消耗 Fe(0),还会在颗粒表面形成表面铁(氢)氧化物,从而降低 S-nZVI 对氯化有机污染物的反应性和选择性.目前研究发现,相较于传统的硫化体系,乙醇相溶剂体系合成的 S-nZVI 能显著抑制颗粒表面钝化,提升还原性能,进一步提升反应活性[22-23].但乙醇相硫化体系研究尚处起步阶段,其硫化工艺对 S-nZVI 理化性质及还原性能的影响机制尚未明确.特别是前期探索研究发现硫化时间对颗粒性能具有显著影响.但相关微观作用机理仍不清晰.这直接制约了该技术在土壤与地下水修复工程中的应用:由于缺乏相关工艺参数支撑,其在修复效果可靠性、成本可控性及工程稳定性等方面存在不确定性,可能导致技术方案制定困难、预算偏差及校服效果波动等问题.

因此,本文基于前期研究,以乙醇相硫化氢作为硫化试剂合成 S-nZVI-H_2S-Ethanol,以三氯乙烯(TCE)重非水相有机污染物为目标污染物,重点探讨硫化时间对 S-nZVI-H_2S-Ethanol 颗粒表面性质及其脱氯效果的影响,为制备性能优良的化学还原材料提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$)、硫化亚铁(FeS)、硫化钠($Na_2S·9H_2O$)、TCE(C_2HCl_3)、二甲基对苯二胺($C_8H_{12}N_2$)、硫酸铁铵($NH_4Fe(SO_4)_2·12H_2O$)、硫化钠($Na_2S·9H_2O$)、铁氰化钾($K_3FeC_6N_6$)和亚铁氰化钾($K_4FeC_6N_6·9H_2O$)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度为分析纯;硼氢化钠($NaBH_4$)、无水乙醇(C_2H_5OH)、浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、丙酮(C_3H_6O)、乙酸锌($C_4H_6O_4Zn$)、乙酸钠($C_4H_6O_4Na_2$)、浓硝酸(HNO_3)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、氯化钾(KCl)购于广州化学试剂厂,纯度为分析纯;正己烷(C_6H_{14})和甲醇(CH_3OH)购于广州化学试剂厂,纯度为色谱纯.

1.2 nZVI 和 S-nZVI-H_2S-Ethanol 的制备

1.2.1 nZVI 的制备 采用液相化学还原法,在厌氧手套箱中进行.实验过程中使用的 30%乙醇水溶液和无水乙醇在使用前均通过氮气曝气 30min[12].具体操作步骤如下:将 2.7802g$FeSO_4·7H_2O$ 加入装有 100mL 30%乙醇水溶液的 250mL 锥形瓶中,在 220r/min 的转速下搅拌促进溶解.随后,逐滴加入溶解在 100mL 30%乙醇水溶液中的 $NaBH_4$ 溶液.待 $NaBH_4$ 溶液完全加入后,继续保持 220r/min 的转速搅拌 15min 以确保反应充分进行.反应结束后,所得颗粒依次用 30%乙醇水溶液和无水乙醇各清洗 3 遍.最后将清洗后的颗粒保存于无水乙醇中,待使用时用高纯氮气吹干[23].

1.2.2 硫化试剂的制备 制备过程中所使用的去离子水和无水乙醇均在使用前通过氮气曝气30min.将 100mL 1mol/L 稀硫酸缓慢加入硫化亚铁中,反应生成的 H_2S 气体收集于无水乙醇中.

1.2.3 S-nZVI-H_2S-Ethanol 的制备 按照 1.2.1 所述制备得到 nZVI 颗粒.随后,根据实验需求,向 nZVI 中加入一定量的硫化试剂(乙醇相 H_2S),并立即加盖密封.将密封的反应体系移出厌氧手套箱,置于 25℃、180r/min 的恒温摇床中振荡一定时间(2,12,24h).反应结束后,将反应体系重新转移回厌氧手套箱,用无水乙醇清洗 3 次,最后将颗粒保存在无水乙醇中,待使用时用高纯氮气吹干.

1.3 颗粒表征

使用全自动比表面与孔隙度分析仪(BET,Autosorb-IQ)测定不同硫化时间下 S-nZVI 的比表

面积;利用扫描电子显微镜配合高性能 X 射线能谱仪(SEM−EDS,Hitachi 4700)观察材料表面形貌及元素分布;采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)分析材料表面 Fe 和 S 元素的化学组成,并通过 XPS Peak4.1 软件进行分峰拟合处理[21]. 通过电化学工作站对材料进行电化学阻抗谱(EIS)和 Tafel 曲线测试,评估材料电子传输性能及电化学行为[21,24-26].

1.4　析氢实验和 TCE 降解实验

析氢实验和 TCE 降解实验在参考文献[27]的基础上进行微调后开展,每种材料设置 3 组平行进行析氢反应实验和 TCE 脱氯降解实验,所得数据在分析前使用 Q 检验法剔除可疑值.

析氢实验:在装 30mL 水溶液并用内衬聚四氟乙烯的微型惰性阀封盖的 40mL EPA VOA 瓶中进行.nZVI/S−nZVI 的浓度为 5.0g/L.将密封后的反应瓶置于恒温摇床中,在(25±1)℃温度下以 180r/min 条件下振动反应.用气密性 Hamilton 注射器定期取样 50μL 顶空气体进行测定.

TCE 降解实验:基于析氢实验的步骤,在反应瓶放入摇床之前,用微量注射器加入 TCE 溶液(初始浓度 25.0mg/L),其余步骤与析氢反应实验保持一致.

1.5　检测分析方法

1.5.1　TCE 的检测方法　使用 GC−FID 系统(Agilent 6890)测定 TCE、乙炔、乙烯、乙烷和 C_3−C_6 的浓度,参数如下:色谱柱:Agilent PoraPlot Q column (25m×0.32mm);载气:氮气;升温程序:35 ℃下维持 5min,然后以 12℃/min 升温至 220℃,然后在 220℃维持 5min[26].

1.5.2　乙醇相 H_2S 浓度　采用亚甲基蓝分光光度法(GB/T16489−1996)在 665nm 下测量吸光度,并根据标准曲线(y=0.0011x+0.0456,R^2=0.9993)计算浓度,方法检出限为 0.005~0.7mg/L.

1.5.3　H_2 的检测方法　使用 GC−TCD 系统(GC9500,上海爱华气相色谱仪)进行 H_2 分析,参数如下:柱子:TDX−01;载气:氩气;检测器温度:220℃;H_2 出峰时间:1.7min.

1.5.4　统计分析　采用 Excel 软件进行数据处理,采用 GraphPad Prism 软件对试验数据进行统计分析并绘制图表.

2　结果与讨论

2.1　S−nZVI−H_2S−Ethanol 和 nZVI 的理化性质表征

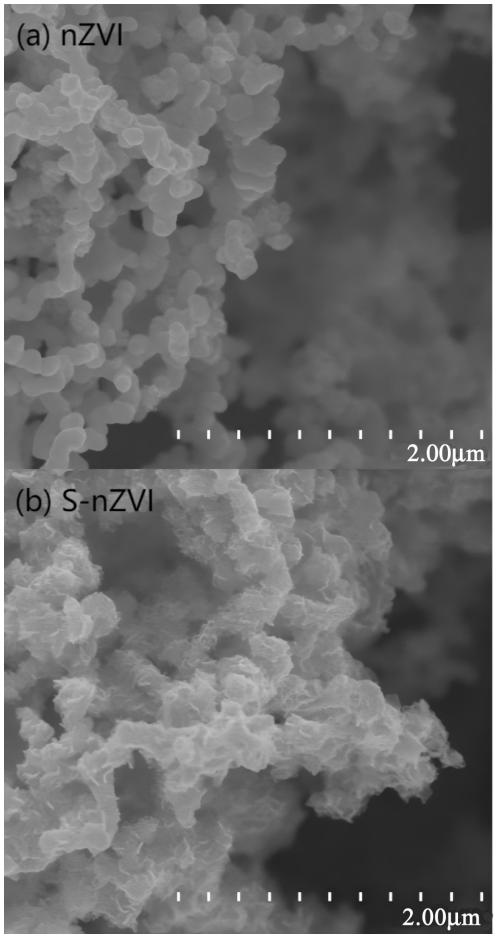


图 1　nZVI 和 S−nZVI 颗粒的 SEM 图

Fig.1　SEM images of nZVI before and S−nZVI

如图 1 所示,S−nZVI−H_2S−Ethanol(S12h)颗粒呈纳米级,表面呈现鳞片状结构,而 nZVI 颗粒同样为纳米级,但表面光滑呈链状排列.nZVI、S2h、S12h 和 S24h 颗粒比表面积分别为 23.368,54.548,65.582,69.583m^2/g,结果表明,随着硫化时间的延长,颗粒表面 FeSx 逐渐增加,其比表面积不断增大.这种比表面积和形貌差异可能与硫化过程中 FeSx 的生成及其对颗粒表面结果的修饰作用有关,相比其他水相硫化钠、连二亚硫酸钠等硫化体系,乙醇相硫化氢硫化体系比所得到的颗粒具有更高的比表面积[28-29].图 2 显示,S−nZVI−H_2S−Ethanol 和 nZVI 表面均检测到 Fe、O 两种元素,S−nZVI−H_2S−Ethanol (S12h)表面还检测到 S 元素,该结果证实,在乙醇相硫化氢溶液中,颗粒通过反应(1)~(4)在表面生成 FeSx.

$$Fe(s)+2H_2O\rightarrow Fe(OH)_2(s)+H_2\uparrow \quad (1)$$

$$Fe(s)+H_2S\rightarrow FeS+H_2 \quad (2)$$

$$Fe(OH)_2(s)+H_2S\rightarrow FeS(s)+2H^+ \quad (3)$$

$$FeS(s)+H_2S\rightarrow FeS_2(s)+2H^+ \quad (4)$$

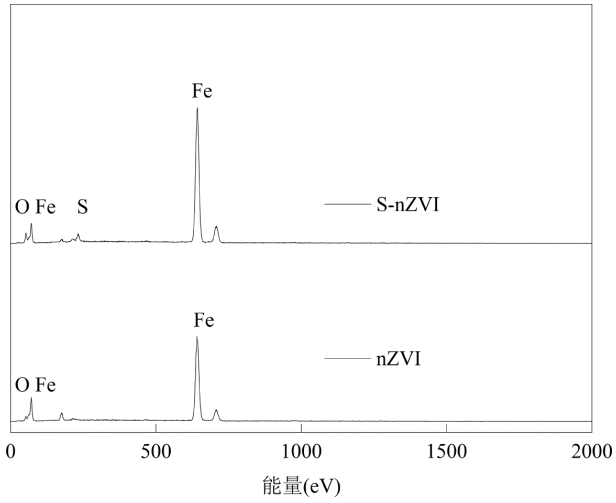


图 2 nZVI 和 S−nZVI 颗粒的 EDS 谱图

Fig.2 EDS spectrum of nZVI and S−nZVI

2.2 XPS 的分析

XPS 图谱与 EDS 表征一致,证实 S2h、S12h 和 S24h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 材料表面除 Fe、O 元素外还存在 S 元素.

图 3(f)~(h)中 S 2p 结合能在(161.5±0.2)eV 和(162.7±0.2)eV 处的特征峰分别对应 S^{2-}和 S_2^{2-},而图 3(e)中 nZVI 的 XPS 谱图未检测到 S 元素,这进一步证实了硫化处理后材料表面硫化物的生成[30-32].图 4 中 S 元素分峰拟合分析发现,nZVI、S2h、S12h 和 S24h 样品表面 S^{2-}的相对含量分别为 0%、42.87%、62.85%和 76.12%,S_2^{2-}的相对含量分别为 0%、57.13%、37.15%和 21.67%.这一结果表明,硫化时间对颗粒表面硫化物物种的组成分布具有显著影响.值得注意的是,当硫化时间延长至 S24h 时,S−nZVI−H_2S−Ethanol 颗粒表面部分 S^{2-}和 S_2^{2-}发生氧化形成 SO_4^{2-},这与 XPS 结果中 Fe−O 组分含量的同步升高相吻合[30-32].

图 3(a)~(d)显示,Fe $2p_{3/2}$ 轨道的结合能在 706.6,708.9,和 712eV 附近出现特征峰,分别对应 Fe(0)、Fe(II)−O 和 Fe(III)−O 三种组分[33-34],表明 S−nZVI−H_2S−Ethanol 和 nZVI 颗粒表面均存在氧化现象.值得注意的是 S2h、S12h 和 S24h 样品的 Fe 2p3/2 (b)~(d)谱图在 707.5eV 和 710eV 处还出现两个特征峰,分别代表 Fe(II)−S 和 Fe(III)−S[35-38],这证实了材料表面 FeSx 的形成.

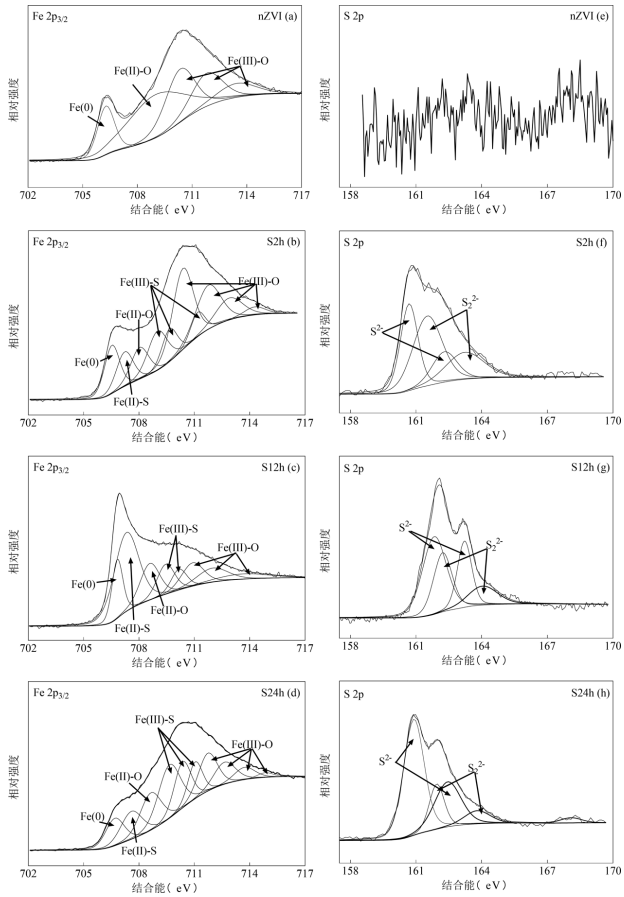


图 3 nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS Spectra of nZVI and S−nZVI−H_2S−Ethanol

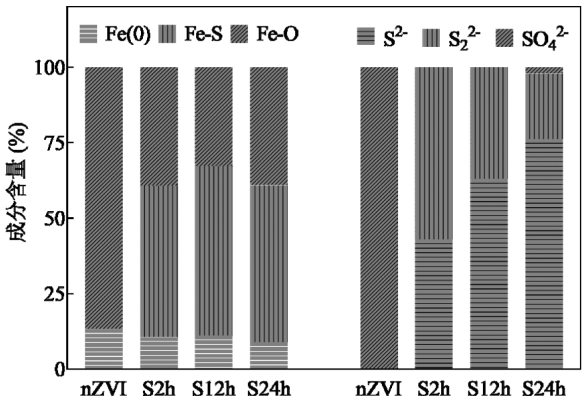


图 4 nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 颗粒表面 Fe、S 成分分布

Fig.4 Distribution of Fe and S components on the surface of nZVI and S−nZVI−H_2S−Ethanol

表 1　nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的 Tafel 曲线性能参数

Table 1　Tafel curve performance parameter of nZVI and S−nZVI−H_2S−Ethanol

硫化时长	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA/cm^2)	Bc (V/dec)	ba (V/dec)	Rp (kΩ·cm^2)
nZVI	−0.362	0.432	6.472	6.482	3.254
S2h	−0.913	54.89	4.351	4.367	0.017
S12h	−0.923	35.3	4.461	4.562	0.028
S24h	−0.627	0.367	6.541	6.53	3.869

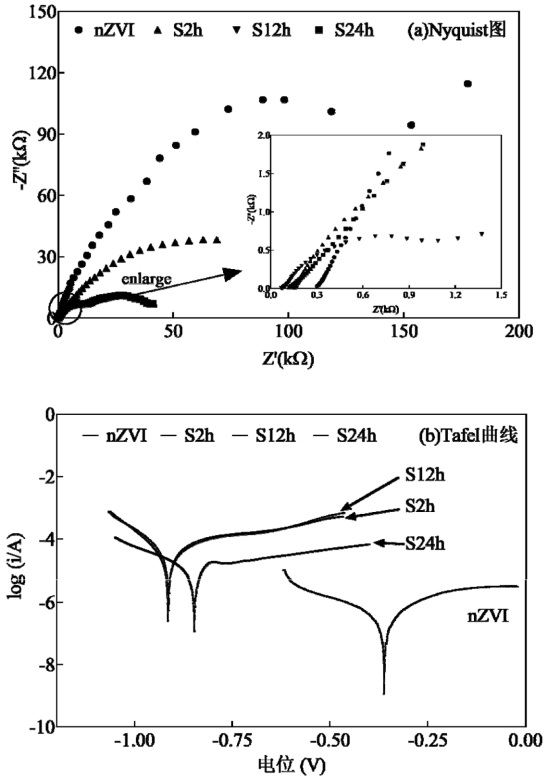


图 5　nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的电化学阻抗谱 Nyquist 图和 Tafel 曲线

Fig.5　Nyquist plot of Electrochemical impedance spectroscopy and Tafel curve of nZVI and S−nZVI−H_2S−Ethanol

通过图 4 的 Fe 元素分峰拟合结果可知,nZVI、S2h、S12h 和 S24h 样品表面的 Fe(0)含量分别为 13.10%、10.45%、10.97%和 8.70%,呈现持续下降的趋势;Fe−S 含量分别为 0%、50.19%、56.22%和 52.14%,表现为先增后减;Fe−O 含量分别为 86.90%、39.36%、32.80%和 39.17%,呈先降后升趋势.这一现象是由于前期硫化阶段(0~12h)新合成的 nZVI 在酸性环境中与 H_2S 快速反应生成 Fe−S(式(2)和式(3)),导致 Fe−S 含量上升,Fe(0)和 Fe−O 含量下降;后期氧化阶段(12~24h)由于硫化试剂按 S/Fe=0.25 的比例投加,随着反应进行,H_2S 逐渐消耗,Fe(0)和 Fe−S 与体系中微量 H_2O/O_2 发生副反应,引发 Fe−S 向 Fe−O 转化.2.5 节的 TCE 降解动力学结果表明,S2h 样品的表观动力学常数最高,随后逐渐降低,这与 Fe−S 含量的变化趋势一致,说明 Fe−S 是 TCE 脱氯的活性位点,过长的硫化时间会导致材料表面钝化,降低还原性能.

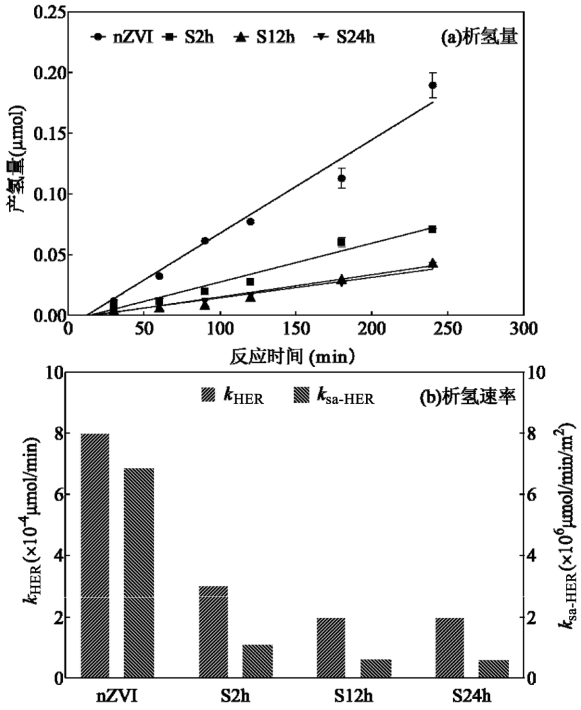


图 6　nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 析氢量及析氢速率

Fig.6　Hydrogen production and hydrogen production rate of nZVI and S−nZVI−H_2S−Ethanol

2.3　电化学的分析

Nyquist 图中圆弧半径与电荷转移电阻(R_{ct})呈正相关,半径越大,R_{ct} 越大,电子传输能力就越弱[39].如图 5(a)所示,颗粒圆弧半径从小到大依次为 S12h、S24h、S2h 和 nZVI,对应 R_{ct} 从顺序为 S12h、S24h、S2h 和 nZVI.这一结果显示 S12h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 具有最优的电子传输能力,S24h 的次之,nZVI 的电子传输能力最弱.结合图 3 和图 4 的 XPS 组分分析,适中的硫化时间(12h)使材料表面形成足量 FeS^-导电相(62.85% S^{2-}),同时避免过度氧化,从而显著降低 R_{ct};过长的硫化时间(24h)导致部分 FeS_x 被氧化为绝缘性铁氧化物(Fe−O 含量回升至 39.17%),增大了电子传递阻力;硫化时间不足(2h)使 FeS_x 覆盖率仅 50.19%,未能充分构建电子传输网络;未硫化

样品表面存在 86.90%的 Fe−O 钝化层,且完全缺失 FeS_x 导电相,导致 R_{ct} 显著升高.

通过 Tafel 曲线测定材料的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流(i_{corr}),系统研究了硫化时间对 S−nZVI 电化学性能影响.如图 7(b)所示,S2h(−0.913V)、S12h(−0.923V)的 E_{corr} 显著低于 nZVI(−0.362V)和 S24h(−0.627V),表明适度的硫化处理(2−12h)可以明显提高颗粒的还原电位,从而增强其还原能力.表 1 结果显示 nZVI、S2h、S12h 和 S24h 的 i_{corr} 分别为 0.432, 54.89,35.3 和 0.367μA/cm^2,极化电阻 R_p 分别为 3.254, 0.017,0.028 和 3.869kΩ·cm^2.这表明,S2h 和 S12h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 材料具有较高的腐蚀电流密度和较低的极化电阻,更易于通过腐蚀过程释放电子,表现出优异的反应活性.

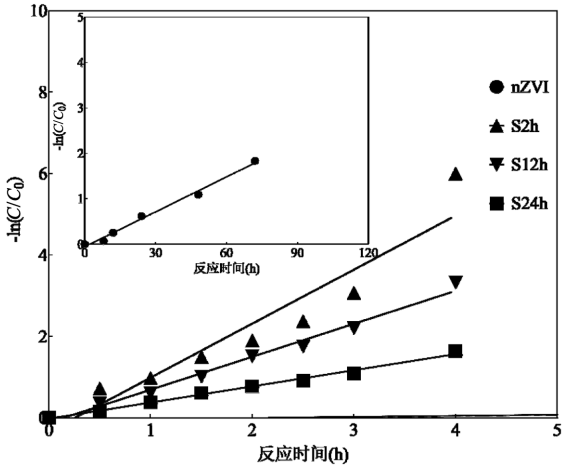


图 7 nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 对 TCE 的降解动力学

Fig.7 Ddegradation rate of TCE treated by nZVI and S−nZVI−H_2S−Ethanol

电化学分析结果与 XPS 表征结果一致,共同证实了在适宜的硫化时间(2~12h)内,材料表面 Fe−O 组分可有效转化为 Fe−S,从而显著提升 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的还原电位和电子传递效率.然而,当硫化时间过长(如 24h)时,颗粒表面 FeS_x 的氧化会导致材料反应活性下降.因此,优化硫化时间是调控 S−nZVI−H_2S−Ethanol 电化学性能的关键因素,该研究结果为硫化工艺的优化提供了重要依据.

2.4 析氢反应(HER)

图 6 揭示了 nZVI 和不同硫化时间 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的析氢行为.图 6 表明,所有材料的 HER 均符合一级反应动力学模型.nZVI、S2h、S12h 和 S24h 的析氢速率常数(kHER)分别为 0.0008、0.0003、0.0002 和 0.0002μmol/min,呈现随硫化时间延长而递减的趋势,其中 S12h 和 S24h 的 kHER 趋于一致.nZVI、S2h、S12h 和 S24h 的单位面积析氢速率(ksa−HER)分别为 6.8470,1.0999,0.6099,0.5749μmol/(min·m^2),表明硫化处理显著抑制 HER 活性,且 ksa−HER 与 FeS_x 含量呈负相关,FeS_x 提供大量 H·吸附位点,促进 H·参与 TCE 脱氯而非 H2 析出,从而呈现 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的抑氢性能随硫化时间的延长而增强[27-28,40].结合 Tafel 曲线(i_{corr})与 HER 结果,证实 S12h 和 S24h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 颗粒表面生成的 H·优先用于 TCE 还原,提高电子选择性.该结果为设计高效 S−nZVI 修复材料提供理论依据.

2.5 TCE 脱氯性能及降解产物分析

综合物理化学表征、电化学分析及析氢实验结果,硫化时间通过调控比表面积、表面组分、电子转移以及抑氢性能等因素显著影响 S−nZVI−H_2S− Ethanol 的降解性能.图 11 显示,4 种材料对 TCE 的脱氯反应均符合伪一级动力学模型.S2h、S12h 和 S24h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的表观动力学常数(k_{obs})分别为 1.4/h、0.81/h 和 0.48/h,远高于 nZVI 的 0.025/h.值得注意的是,S2h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 降解 TCE 的速率明显高于 S12h 和 S24h,这是由于 S2h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 的 I_{corr} 为 54.89μA/cm^2,远大于 S12h 和 S24h,其具有更高的电子传递速率.图 8 中 4h 降解实验表明,nZVI 与 TCE 反应 4h 时, TCE 几乎未发生降解;而 S2h、S12h、S24h 的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 对 TCE 的降解率分别为 100%,96%和 80%,S−nZVI 的降解率较 nZVI 提升 16~40 倍.短时间(S2h)硫化快速形成的鳞片状 FeS_x 使比表面积增加 135%,电荷转移电阻降低 2 个数量级,H·吸附位点富集,促进 TCE 直接还原;长时间(24h)硫化会带来 FeS_x 氧化导致 Fe−O 含量增加,电荷转移电阻增大,阻碍 TCE 还原降解.

图 8 展示了 nZVI 和 S−nZVI−H_2S−Ethanol 对 TCE 还原脱氯过程中的产物分布.从图中可以看出,硫化处理显著改变了 TCE 降解产物的分布.nZVI 及不同硫化时间作用下的 S−nZVI−H_2S−Ethanol 在降解 TCE 过程中生成的主要产物主要是乙炔、乙烯、乙烷和 C_3−C_6.nZVI 降解 TCE 初期检测到微量乙炔,但其积累并不明显,后期主要产物为乙烷、乙烯,同时伴随少量 C_3−C_6 生成.S−nZVI−H_2S−Ethanol 降解

TCE 的主要产物为乙炔,其次为乙烯、C_3–C_6 和乙烷.与 S24h 相比,S2h 和 S12h 的 S–nZVI–H_2S–Ethanol 更易于将乙炔进一步转化为乙烯,这可能是由于颗粒表面活性较高,生成过量的 H·促进氢化反应.nZVI 和 S–nZVI–H_2S–Ethanol 降解 TCE 的过程主要通过 β–消除反应生成反应性较强的中间产物乙炔,随后氢化生成乙烯、乙烷或聚合形成 C_3–C_6[26-27,41].适中的硫化时间(如 S2h 和 S12h)能够促进乙炔向乙烯的转化,而过长的硫化时间(如 S24h)则可能因颗粒表面活性降低而影响产物分布.这些结果为深入理解 S–nZVI–H_2S–Ethanol 的降解机制及其在污染修复中的应用提供了重要依据.

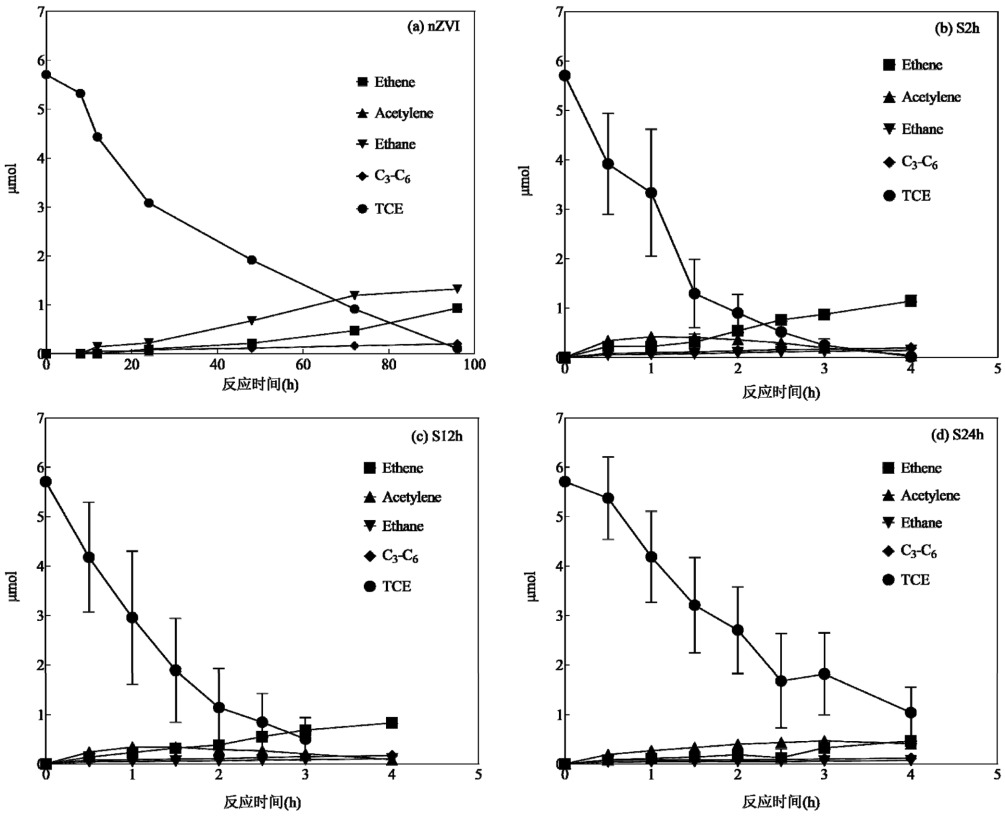


图 8　nZVI 和 S–nZVI–H_2S–Ethanol 降解 TCE 的产物分布

Fig.8　Product Distribution of Degradation of TCE by nZVI and S–nZVI–H_2S–Ethanol

3　结论

3.1　以乙醇相硫化氢为硫化试剂对 nZVI 进行硫化处理,可在颗粒表面形成鳞片状 FeS_x,显著提高比表面积,降低表面铁氧化合物含量,减少颗粒电荷转移阻抗,并增强其腐蚀能力和抑氢性能.

3.2　XPS 分析表明,乙醇相硫化氢硫化处理能够提高颗粒表层的 Fe–S 含量,同时降低 Fe–O 含量.随着硫化时间的延长,颗粒表层的 Fe–S 含量呈现先增加后降低的趋势,而 Fe–O 含量则呈现相反的变化规律.

3.3　电化学分析结果表明,硫化处理显著改变了颗粒的电化学性质.电荷转移阻抗从小到大的顺序为 S12h、S24h、S2h 和 nZVI.nZVI 和 S2h、S12h、S24h 的 S–nZVI–H_2S–Ethanol 颗粒的 E_{corr} 分别为–0.362,–0.913,–0.923,–0.627V,还原能力呈现先显著增加后略微降低.

3.4　析氢实验结果表明,析氢反应符合一级动力学模型,H_2S 硫化处理显著改善纳米颗粒的抑氢性能,随硫化时间的延长,析氢速率呈现先降低后趋于稳定的趋势.

3.5　nZVI 及 S2h、S12h、S24h 的 S–nZVI–H_2S–Ethanol 对 TCE 的脱氯降解反应均符合伪一级动力学模型,其表观动力学常数 k_{obs} 分别为 0.025/h、1.4/h、0.81/h 和 0.48/h.反应 4h 后,nZVI 对 TCE 的降解率几乎为零,而 S2h、S12h、S24h 的 S–nZVI– H_2S–Ethanol 对 TCE 的降解率分别为 100%,96%和 80%.

降解产物主要包括乙炔、乙烯、乙烷和 C_3−C_6.

参考文献：

[1] Amir A, Lee W J. Enhanced reductive dechlorination of tetrachloroethene by nano−sized zero valent iron with vitamin B12 [J]. Chemical Engineering Journal, 2011,170(2):492−497.

[2] Tang J J, Su W Z, Liu J, et al. Reductive dechlorination of trichloroethene by sulfided microscale zero−valent iron in fresh and saline groundwater: Reactivity, pathways, and selectivity [J]. Chemosphere, 2023,340:139900.

[3] Qian L B, Li H Y, Wei Z F, et al. Enhanced removal of cis−1,2−dichloroethene and vinyl chloride in groundwater using ball−milled sulfur− and biochar−modified zero−valent iron: From the laboratory to the field [J]. Environmental Pollution, 2023,336:122424.

[4] 侯思颖,邓一荣,陆海建,等.铁活化过硫酸盐原位修复有机污染土壤研究进展 [J]. 环境工程, 2021,39(4):195−200.
Hou S Y, Deng Y R, Lu H J, et al. Research progress on iron activated persulfate in situ remediation of organic contaminated soil [J]. Environmental Engineering, 2021,39(4):195−200.

[5] Dong H R, Xie Y K, Zeng G M, et al. The dual effects of carboxymethyl cellulose on the colloidal stability and toxicity of nanoscale zero−valent iron [J]. Chemosphere, 2016,144:1682−1689.

[6] Dong H R, He Q, Zeng G M, et al. Chromate removal by surface−modified nanoscale zero−valent iron: Effect of different surface coatings and water chemistry [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016,471:7−13.

[7] Greenlee L F, Torrey J D, Amaro R L, et al. Kinetics of zero valent iron nanoparticle oxidation in oxygenated water [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(23):12913−12920.

[8] 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.

[9] Zhang M, He F, Zhao D Y, et al. Degradation of soil−sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter [J]. Water Research, 2011,45(7):2401−2414.

[10] Kim E J, Kim J H, Azad A M, et al. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011,3(5):1457−1462.

[11] Gu Y W, Wang B B, He F, et al. Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: Pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(21):12653−12662.

[12] Rajajayavel S R C, Ghoshal S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron [J]. Water Research, 2015,78:144−153.

[13] Nunez Garcia A, Boparai H K, O Carroll D M. Enhanced dechlorination of 1,2−dichloroethane by coupled nano iron−dithionite treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(10):5243−5251.

[14] Su Y M, Adeleye A S, Keller A A, et al. Magnetic sulfide−modified nanoscale zerovalent iron (S−nZVI) for dissolved metal ion removal [J]. Water Research, 2015,74:47−57.

[15] 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.

[16] 张苑芳,吴宏海,寇卓瑶,等.硫化纳米零价铁对五氯苯酚的脱氯及其增强反应 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019,51(6):42−50.
Zhang Y F, Wu H H, Kou Z Y, et al. The dechlorination activity of sulfide−modified nanoscale zero−valent iron for pentachlorophenol and its enhanced reaction [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2019,51(6):42−50.

[17] Song S K, Su Y M, Adeleye A S, et al. Optimal design and characterization of sulfide−modified nanoscale zerovalent iron for diclofenac removal [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,201:211−220.

[18] Du J K, Bao J G, Lu C H, et al. Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS@Fe0 particles [J]. Water Research, 2016,102:73−81.

[19] 王戊婵,王一鹏,李莉莉,等.S−nZVI 复合材料修复 Cr(Ⅵ)和 TCE 复合污染地下水的效能 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):841−853.
Wang X C, Wang Y P, Li L L,et al. Performance of S−nZVI composite material for remediation of Cr(VI) and TCE co−contaminated groundwater [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):841−853.

[20] 陈宗定,孔祥科,许春雪,等.硫化纳米零价铁在地下水修复中的研究进展 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3682−3697.
Chen Z D, Kong X K, Xu C X, et al. Research advances in groundwater remediation by sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):3682−3697.

[21] Li D, Mao Z, Zhong Y, et al. Reductive transformation of tetrabromobisphenol A by sulfidated nano zerovalent iron [J]. Water Research, 2016,103:1−9.

[22] Wang H L, Zhong Y, Zhu X F, et al. Enhanced tetrabromobisphenol A debromination by nanoscale zero valent iron particles sulfidated with S0dissolved in ethanol [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2021,23(1):86−97.

[23] Li X Y, Zeng L L, Wen N H, et al. Critical roles of sulfidation solvent in controlling surface properties and the dechlorination reactivity of S−nZVI [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,417:126014.

[24] Kim E J, Kim J S, Chang Y S, et al. Effects of metal ions on the reactivity and corrosion electrochemistry of Fe/FeS nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(7):4002−4011.

[25] Farrell J, Melitas N, Kason M, et al. Electrochemical and column investigation of iron−mediated reductive dechlorination of trichloroethylene and perchloroethylene [J]. Environmental Science & Technology, 2000,34:2549−2556.

[26] He F, Li Z J, Shi S S, et al. Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero−valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(15):8627−8637.

[27] Han Y L, Yan W L. Reductive Dechlorination of trichloroethene by zero−valent iron nanoparticles: Reactivity enhancement through sulfidation treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(23):12992−13001.

[28] Li J X, Zhang X Y, Sun Y K, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(23):13533−13544.

[29] Fan D, O Brien Johnson G, Tratnyek P G, et al. Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in−situ chemical reduction (ISCR) [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(17):9558−9565.

[30] Pratt A R, Nesbitt H W, Muir I J. Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H_2SO_4 solutions at pH 3.0 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994,58(23):5147−5159.

[31] Pratt A R, Nesbitt H W, Mycroft J R. The increased reactivity of pyrrhotite and magnetite phases in sulphide mine tailings [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1996,56(1):1−11.

[32] Pratt A R, Muir I J, Nesbitt H W. X−ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994,58(2):827−841.

[33] Sun Y, Li X Q, Cao J S, et al. Characterization of zero−valent iron nanoparticles [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 120(1):47−56.

[34] Zhang S H, Wu M F, Tang T, et al. Mechanism investigation of anoxic Cr(VI) removal by nano zero−valent iron based on XPS analysis in time scale [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,335:945−953.

[35] Renock D, Gallegos T, Utsunomiya S, et al. Chemical and structural characterization of As immobilization by nanoparticles of mackinawite (FeSm) [J]. Chemical Geology, 2009,268(1):116−125.

[36] Mullet M, Boursiquot S, Abdelmoula M, et al. Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(5):829−836.

[37] Thomas J E, Jones C F, Skinner W M, et al. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998,62(9):1555−1565.

[38] Nesbitt H W, Muir I J. X−ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994,58(21):4667−4679.

[39] Liao Y P, Pan K, Wang L, et al. Facile synthesis of high−crystallinity graphitic carbon/Fe_3C nanocomposites as counter electrodes for high−efficiency dye−sensitized solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013,5(9):3663−3670.

[40] 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.

[41] Liu Y Q, Lowry G V. Effect of particle age (Fe0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H2 evolution and TCE dechlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(19):6085−6090.

作者简介：李晓源(1995−),女,广东茂名人,工程师,硕士,主要从事土壤与地下水环境管理与修复.发表论文 8 篇.ecoxyli@163.com.