

孟 越,陈新富,张 旭,等.硅化改性微米零价铁去除水体中镍离子 [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):2874~2880.

Meng Y, Chen X F, Zhang X, et al. Removal of of Ni(II) from water using silicified micron zero-valent iron [J]. China Environmental Science, 2023,43(6):2874~2880.

硅化改性微米零价铁去除水体中镍离子

孟 越^{1,2},陈新富²,张 旭^{1,2},郑明霞²,虞敏达^{2*},胡 翔^{1**} (1.北京化工大学化学工程学院,北京 100029; 2.中国环境科学研究院,国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室,北京 100012)

摘要: 以可溶性硅酸盐为前驱体,通过机械化学方法制备了一种新型硅化改性微米零价铁(Si-mZVI^{BM}),并将其用于含镍废水处理。结果表明,硅化改性可显著提升微米零价铁的除镍效能,相比于未改性微米零价铁,镍去除率提高了8倍,且在多种实际镍污染水体中修复效能优异。基于解析样品微观形貌、表面电负性及元素组成等特征发现,Si-mZVI^{BM} 的优异除镍效能主要源于机械硅化加速微米零价铁颗粒细化;样品比表面积与分散性的提升促进了镍从溶液到材料表面的传质。同时,硅化还加速微米零价铁界面电子传输速率,促进表面吸附镍的快速还原与沉淀分离,进而实现镍的高效去除。

关键词: 微米零价铁; 可溶性硅酸盐; 机械化学方法; Ni(II)

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)06-2874-07

Removal of of Ni(II) from water using silicified micron zero-valent iron. MENG Yue^{1,2}, CHEN Xin-fu², ZHANG Xu^{1,2}, ZHENG Ming-xia², YU Min-da^{2*}, HU Xiang^{1**} (1.College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.State Environmental Protection Key laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2023,43(6): 2874~2880

Abstract: A novel silicified micron zero-valent iron (Si-mZVI^{BM}) was prepared by mechanochemical method using soluble silicate as the precursor and the Si-mZVI^{BM} was applied to treat the nickel-containing wastewater. The results showed that the silicon modification can significantly enhance the nickel removal efficiency of micron zero-valent iron. Compared with the unmodified micron zero-valent iron, the nickel removal efficiency was increased by 8times. Furthermore, the Si-mZVI^{BM} showed excellent performances in a variety of actual nickel-polluted water bodies. Based on the microstructure, surface electronegativity and elemental composition analyses of the Si-mZVI^{BM}, it was found that the excellent nickel removal performance of Si-mZVI^{BM} was mainly due to the accelerated refinement of micron zero-valent iron particles by mechanical siliconization. The increase of specific surface area and dispersibility of the Si-mZVI^{BM} promoted the mass transfer of nickel from solution to material surface. At the same time, the silicification also could accelerate the electron transport rate at the interface of micron zero-valent iron, which resulted in rapid reduction and precipitate separation of nickel adsorbed on the surface, and eventually realized the efficient removal of nickel.

Key words: micron zero-valent iron; soluble silicate; mechanochemical method; nickel

金属镍(Ni)的广泛应用导致镍泄露到环境中,造成土壤、地表水及地下水污染^[1-3].据国内外报道显示,因地质背景或人为排放影响污染河水、地下水中的镍离子浓度约 0~2mg/L^[4-6],镍在水体中大部分以 Ni(II)的形式存在,并具有易积累、毒性大、代谢缓慢及难生物降解的特性^[7-8].目前,水体中镍的去除方法主要有离子交换^[9]、吸附^[10]、膜分离^[11]等技术,但是存在成本高,吸附剂易饱和及膜污染等方面的不足而仍待改进.近年来,来源广泛、绿色廉价的零价铁(ZVI)用于含镍废水的处理越来越受到重视^[12].研究显示,ZVI 不仅具有良好的镍离子分离性能,还可以将毒性较高的 Ni(II)还原成低毒的零价镍,降低毒性和环境风险^[13-14].近来广泛报道的纳米零价

铁(nZVI)虽然具有较好的反应活性,但是面临成本高、运输过程易钝化、长效性差及可能存在生态风险等问题,而微米零价铁(mZVI)相对价格较低,并且几乎不存在纳米生态毒性,是相对更好的选择.ZVI 在制备、储运及使用过程产生的铁(氢)氧化物会覆盖在 ZVI 表面并形成致密氧化层^[15];ZVI 的表面氧化层不仅阻碍了亚铁和污染物的扩散传质,也抑制了 ZVI 电子向外转移,进而降低了 ZVI 反应活性,限制其广泛应用^[16-17].

收稿日期: 2022-11-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(42107070);中国博士后科学基金会特别资助(站中)项目(2021T140636)

* 责任作者, 博士后, yminda@sina.com; **, 教授, huxiang@mail.buct.edu.cn

国内外学者采用了多种改进策略来消除氧化层的负面影响,提升其还原活性。一种思路是通过氢气预处理、酸洗及液氮冷冻方式破坏表面氧化层进而提升 ZVI 的反应活性^[18-19]。另外一种思路是通过双金属改性^[20]、硫化改性^[21-23]及含氧酸根功能化^[24-25]等表面改性来提升 ZVI 地下传输性和还原修复效能。ZVI 表面性质的优化不仅能提高其分散稳定性,还可以强化 ZVI 吸附目标污染物,加速传质过程^[26]。同时,ZVI 表面氧化层结构的调控也可以提升其电子传递能力和电子选择性,进而强化还原效率^[27]。

硅酸根作为一种单体表面配合物和铁离子配体,易与铁离子或铁氧化物发生吸附、络合或离子交换作用,铁氧化物颗粒与硅酸根结合后它的稳定性、吸附特性及氧化还原活性将发生改变^[28-31]。近来,本课题组利用可溶性硅酸盐前驱体(层状二硅酸钠)对 mZVI 进行机械球磨改性处理,所获取的 Si-mZVI^{BM},具备高效电子转移活性与催化过氧化物效能^[32]。此种界面硅化改性对 AVI 电子传输性能和持续亚铁溶出效率的提升,将有望提高重金属离子的还原脱毒与沉淀分离效率,而机械化学过程导致的颗粒细化也将促进界面多组分传质过程。因此,Si-mZVI^{BM} 将有望对含镍污水净化具备优异效能。

鉴于此,本研究考察 Si-mZVI^{BM} 对水体中重金属镍的去除活性与不同反应条件下 Si-mZVI^{BM} 对镍去除的影响,基于解析硅化改性对 mZVI 微观结构与界面性质的影响,探究 Si-mZVI^{BM} 强化除镍的机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

六水合氯化镍(分析纯)、商用微米铁粉(100 目,纯度>99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;商用纳米铁粉(nZVI)、氢氧化钠(分析纯)购自上海麦克林生化科技有限公司,层状二硅酸钠(Na₂Si₂O₅,纯度>95%)购自山东优索化工科技有限公司;河水取自北京市清河,地下水取自北京市顺义区赵全营镇,渗滤液取自北京市阿苏卫垃圾填埋场,采回后将水样稀释 3 倍,其他所有实验均采用去离子水。

1.2 Si-mZVI^{BM} 的制备

Si-mZVI^{BM} 的制备方法同本文前期研究采用的

制备方法^[32]:按照硅铁物质的量比为 0.08、0.04、0.02 均匀混合 mZVI 和层状二硅酸钠,然后放入 100mL 球磨罐中,并按照 35.7:1 的质量比例加入球磨钢珠,抽真空,然后使用行星式球磨机以 550r/min 球磨 4h^[32]。在同样的条件下,不加层状二硅酸钠仅球磨 mZVI 获取未改性球磨微米零价铁(mZVIBM),进行对比实验。

1.3 材料表征与测试

采用场发射扫描电子显微镜(Gemini SEM 300)在 15.0KV 电压条件下分析改性前后材料微观形貌与表面元素组成与分布。采用美国 Micromeritics ASAP-2460 物理吸附仪分析材料比表面积,并使用 BJH 模型计算孔容和孔径。材料表面元素及价态采用美国 Thermo Fisher Escalab-250xi 光电子能谱进行分析,并用氩离子分别溅射 20s,200s, 400s 分析反应后材料壳层镍分布。材料表面 Zeta 电位采用 Zetasizer Nano ZS90,Malvern 进行分析,分别在 pH 值为 4,6,8,10,12 条件下测定。使用 CHI-760E 型电化学工作站测试材料 Tafel 曲线;使用 HYDRO 2000MU 型激光粒度仪测量材料粒径分布;采用丁二酮肟分光光度法测试镍的浓度。

1.4 批次除镍实验及因素影响分析

除镍批实验:向 10mg/L Ni(II)溶液中分别加入 Si-mZVI^{BM}(Si/Fe=0.02、0.04、0.08)、mZVI^{BM} 和 nZVI,在室温(25±5)℃ 条件下放入回旋式振荡器内,分别在反应 0,10,20,40,60,80min 时取样,过 0.45μm 滤膜后测定溶液中 Ni(II)的浓度。样品最大去除容量采用 4g/L 的 Si-mZVI^{BM} (Si/Fe=0.04) 和 mZVI^{BM} 来去除 50mg/L 的 Ni(II),在室温(25±5)℃ 条件下放入回旋式振荡器内,分别在反应 0,3,5,8,12,20,24,30,36,48h 时取样过 0.45μm 滤膜测定溶液中 Ni(II)的浓度,并计算最大去除容量。

反应参数影响分析:控制铁初始浓度 4g/L,设置 Ni(II)浓度梯度 5,10,20,40mg/L;控制 Ni(II)初始浓度 10mg/L,设置铁浓度梯度 1,2,4,6g/L;控制铁初始浓度 4g/L,Ni(II)初始浓度 10mg/L,设置反应初始 pH 值分别为 3,4,5,6,在室温(25±5)℃ 条件下放入回旋式振荡器内,分别在反应 0,10,20,40,60,80min 时取样,过 0.45μm 滤膜后测定溶液中 Ni(II)的浓度。

实际含镍水体的修复实验:分别配置 10mg/L 的含 Ni(II)河水,地下水,垃圾渗滤液,然后加入 4g/L 的

$\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ ($\text{Si}/\text{Fe}=0.04$)、 mZVI^{BM} ,在室温(25 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 条件下放入回旋式振荡器内,反应 80min 后取样,过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜后测定溶液中 $\text{Ni}(\text{II})$ 的浓度.

$\text{Ni}(\text{II})$ 去除率 η 计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0}$$

式中: C_0 是反应初始 $\text{Ni}(\text{II})$ 浓度, C_e 是反应结束 $\text{Ni}(\text{II})$ 浓度.

2 结果与讨论

2.1 硅化改性对 mZVI 除镍效能影响

如图 1(a)所示,反应 80min 后 nZVI 、 mZVI^{BM} 、 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}(\text{Si}/\text{Fe}=0.02)$ 、 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}(\text{Si}/\text{Fe}=0.04)$ 、 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}(\text{Si}/\text{Fe}=0.08)$ 对 10mg/L 镍的去除率分别为 7%、11%、20%、90%、100%.与 mZVI^{BM} 相比, Si/Fe 为 0.02 时, $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 除镍效率提高了 1.8 倍,随硅化程度提高($\text{Si}/\text{Fe}=0.04$), $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 对镍去除率提升至 8.1 倍.当 Si/Fe 提高到 0.08,反应 20min 后可将 10mg/L

的镍全部去除,对镍去除率也提升至 9 倍,这种硅铁比提升进而提升 mZVI 除镍能力的原因主要为层状二硅酸钠与 mZVI 共球磨过程,导致的界面氧化层硅掺杂,改变氧化层的电子结构性能,加速铁核电子向外传输速率^[32];此外更多层状二硅酸钠的加入也可能贡献一定的离子交换吸附作用,促进镍的去除,与商业 nZVI 相比, $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}(\text{Si}/\text{Fe}=0.04)$ 对镍的去除率提高了 13 倍.进一步通过 48h 除镍实验结果显示(图 1(b)), $\text{Si}/\text{Fe}=0.04$ 条件下制备的 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 的除镍容量为 9.38mg/g,显著高于未改性的 mZVI^{BM} (1.11mg/g),去除容量提高了 8.5 倍.将去除容量比表面积归一化后与其他铁基材料进行了对比,结果见表 1,表明去除容量比表面积归一化后硅化铁的去除性能非常优异,虽然进一步增加比表面积必会带来去除效率提升,但也导致制备成本剧增、样品的长效性差的问题,综上所述机械硅化改性可显著增强 mZVI 除镍效能,考虑经济效益和镍离子去除性能,后续均采用 $\text{Si}/\text{Fe}=0.04$ 的 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 开展实验.

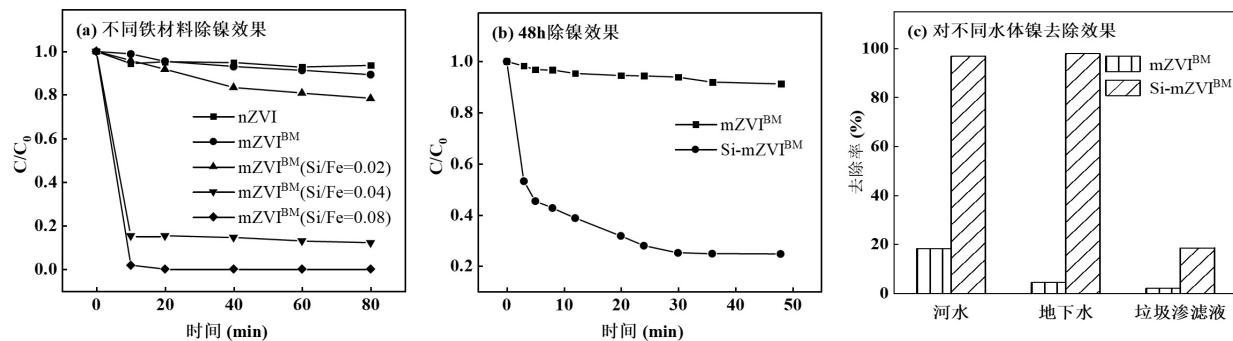


图 1 mZVI^{BM} 和 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 的除镍效果
Fig.1 Nickel removal ability of mZVI^{BM} and $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$

表 1 不同铁基材料比表面积归一化后去除容量

Table 1 Removal capacity of different iron-based materials after normalization of specific surface area

材料	反应条件	去除容量(比表面积归一化)(mg/m^2)	参考文献
mZVI^{BM}	$\text{Fe}(4\text{g}/\text{L}), \text{Ni}(10\text{mg}/\text{L})$ 150mL 时间:48h	2.75	本研究
$\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$	$\text{Fe}(4\text{g}/\text{L}), \text{Ni}(10\text{mg}/\text{L})$ 150mL 时间:48h	10.46	本研究
nZVI	$\text{Fe}(2.5\text{g}/\text{L}), \text{Ni}(500\text{mg}/\text{L})$ 10mL 时间:4h	5.71	[33]
65.5Fe/C(石墨化碳负载纳米铁)	$\text{Fe}(10\text{g}/\text{L}), \text{Ni}(100\text{mg}/\text{L})$ 50mL 时间:120min	0.031	[34]
10Fe/g-C(泡沫碳碳负载纳米铁)	$\text{Fe}(10\text{g}/\text{L}), \text{Ni}(20\text{mg}/\text{L})$ 50mL 时间:210min	0.0048	[34]
P-nZVI	$\text{Fe}(1\text{g}/\text{L}), \text{Ni}(1000\text{mg}/\text{L})$ 50mL 时间:24h	3.05	[35]
NZVI-NPs(橄榄叶提取物绿色合成)	-	6.34	[36]

由图 1(c)可知,反应 80min 后 mZVI^{BM} 对多种实际水体中镍的去除率仅为 18.4%(河水),4.7%(地下水),2.2%(垃圾渗滤液),而 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 除镍性能显著

提升,去除率分别为 96.9%(河水),97.9%(地下水),18.6%(垃圾渗滤液).对比 $\text{mZVI}^{\text{BM}}, \text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 对各水体中的镍均有较好的处理效果,表明 $\text{Si}-$

mZVI^{BM} 在修复被镍污染的河水及地下水工程中有良好的应用前景.

2.2 不同反应条件下 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 的除镍性能

如图 2(a)所示, $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 可在 80min 内实现对 5mg/L 含镍水体的净化,而对 10,20,40mg/L 的镍去除率分别为 88%、58%、37%.对高浓度镍去除率降低是由于反应体系中 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 的含量固定,材料的总表面积一致,所提供的活性位点有限,当镍的浓度较高时,会导致部分镍无法与活性位点接触,从而导致去除率下降.

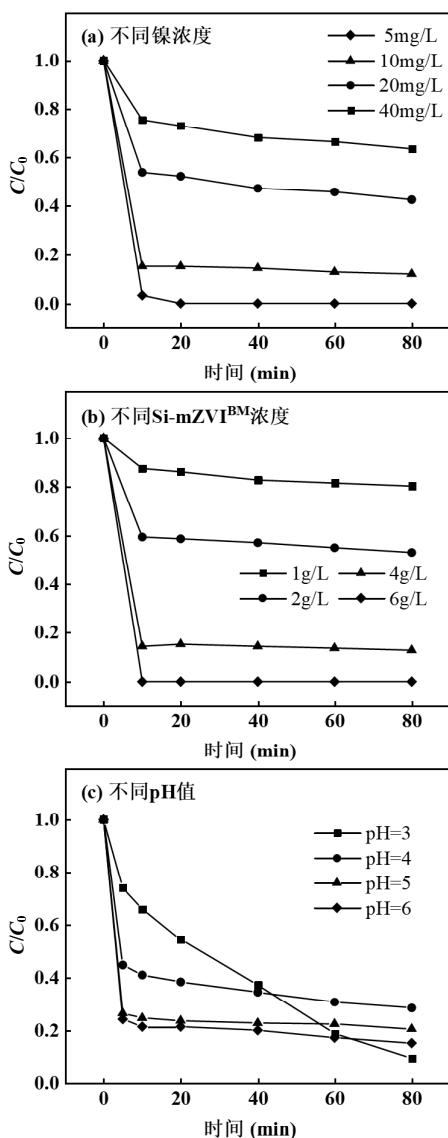


图 2 不同反应条件下 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 除镍效果

Fig.2 Effect of Nickel removal by $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ under different reaction conditions

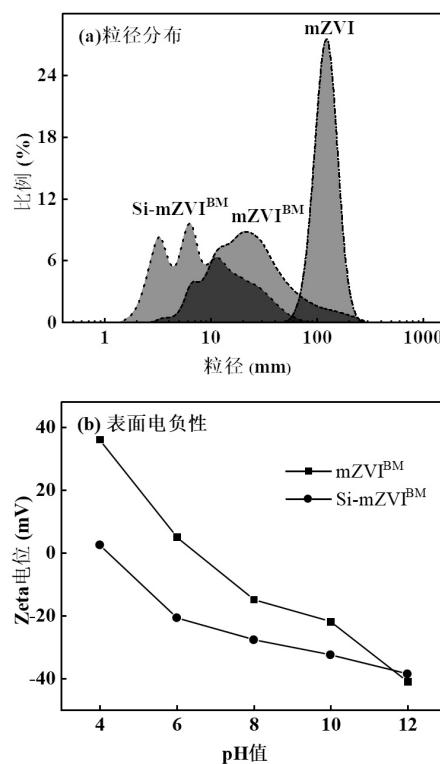
由图 2(b)可知,在 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 投加量为 1,2,4,

6g/L 的反应条件下,反应 80min 后对 10mg/L 镍的去除率分别为 20%、47%、88%、100%.随着 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 投加浓度的增加,对镍的去除率也随之增加.

由图 2(c)可知,反应 80min 后,镍的去除率分别为 90%(pH=3)、72%(pH=4)、80%(pH=5)、85%(pH=6),结果表明 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 对所有 pH 值范围的镍均有较好的去除效果.在初始 pH 值为 4,5,6 的反应体系中反应 20min 后开始达到平衡,并且前 20min 的去除率高于初始 pH=3 反应体系下的去除率,这主要归因于强酸条件下硅化改性后材料表面的氧化层腐蚀的更严重,表面吸附位点减少,对镍的吸附能力减弱,反应初期无法快速将溶液的镍吸附到表面.但是表面氧化层的腐蚀可以使铁核向外传递更多电子将镍还原,因此对比其他反应体系,反应 80min 后对 Ni(II) 的去除率最高.

2.3 $\text{Si-mZVI}^{\text{BM}}$ 强化去除 Ni(II) 机理分析

研究表明,吸附、氧化还原、表面絮凝及共沉淀过程被认为是 ZVI 去除重金属的控制步骤^[37].首先,重金属离子在 ZVI 表面的吸附受其比表面积和结构影响;其次,吸附在表面的重金属离子的氧化还原取决于 ZVI 电子传输特性,而发生氧化还原反应后伴随生成的铁(氢)氧化物与重金属离子的表面絮凝和共沉淀过程则是实现重金属分离的关键.



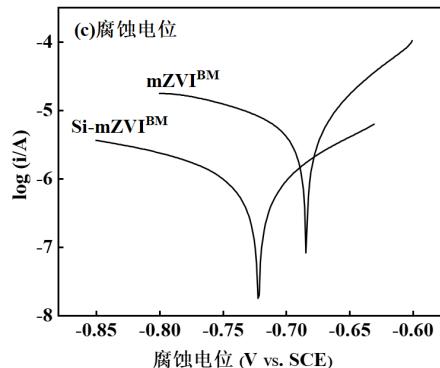


图3 硅化改性对mZVI界面性质的影响

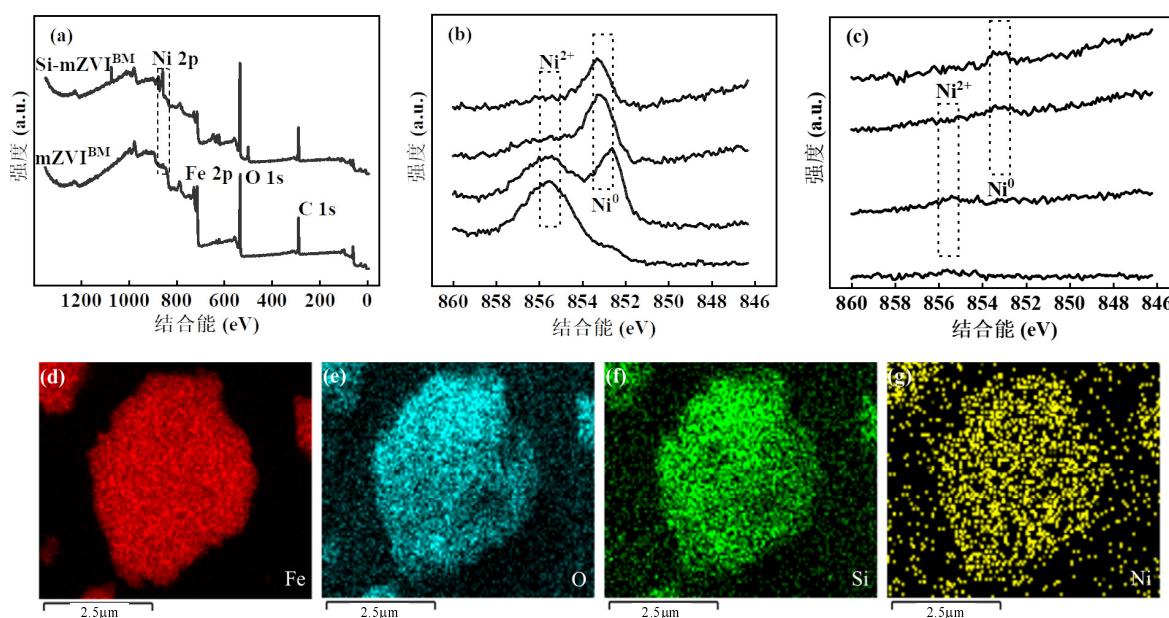
Fig.3 The influence of silicification on interfacial properties of mZVI

由图3(a)可知,硅化改性加速了材料细化,提高了材料的比表面积,增加材料与镍的接触面积,提高了材料对镍的吸附效果。根据图3(b)Zeta电位测试结果,Si-mZVI^{BM}和mZVI^{BM}的等电点分别为4.5、6.2。硅化改性后材料的等电点明显降低,改性后材料

表面负电荷变多,材料之间的静电斥力增强,在水中不容易团聚。同时,材料与阳离子Ni(II)之间的静电作用力增强,更有利子镍吸附到材料表面。通过电化学Tafel扫描技术对材料自腐蚀电位检测(如图3(c)),mZVI^{BM}和Si-mZVI^{BM}的自腐蚀电位分别为-0.685V和-0.725V。硅化改性后材料存在40mV的负偏移,表明Si-mZVI^{BM}具有更强的电子转移能力,铁核内部的电子更容易传递出来将镍还原,反应过程中产生的铁(氢)氧化物可以吸附共沉淀表面的镍。

表2 mZVI^{BM}和Si-mZVI^{BM}的粒径、孔径及比表面积Table 2 Particle size, pore size and surface area of mZVI^{BM} and Si-mZVI^{BM}

项目	孔尺寸 (nm)	孔体积 (cm ³ /g)	比表面积 (m ² /g)
mZVI ^{BM}	14.085	0.00167	0.4034
Si-mZVI ^{BM} (Si/Fe=0.04)	22.354	0.00317	0.8966

图4 反应后mZVI^{BM}和Si-mZVI^{BM}的XPS和SEM-MAPPING图Fig.4 XPS spectrums and SEM-MAPPING maps of reacted mZVI^{BM} and Si-mZVI^{BM}

(a):除镍反应后Si-mZVI^{BM}和mZVI^{BM}XPS全谱图,(b):反应后Si-mZVI^{BM}Ni 2p刻蚀XPS图,(c):反应后mZVI^{BM}Ni 2p刻蚀XPS图,(d-g):反应后Si-mZVI^{BM}的SEM-MAPPING图

为探明反应后镍离子在零价铁表面分布及价态组成,对比分析反应后Si-mZVI^{BM}、mZVI^{BM}元素组成及分布。由图4可知,反应后mZVI^{BM}表面几乎没有Ni存在,Si-mZVI^{BM}表面的Ni丰度较高,证明了Si-mZVI^{BM}对比mZVI^{BM}具有更高的Ni(II)去除

效能,与实验结果相符合。通过图4(c)反应后mZVI^{BM}的XPS谱的Ni 2p深度分布可以发现,在mZVI^{BM}的表面几乎不存在Ni(II),仅仅在mZVI^{BM}的内部检测到微量的还原态镍,研究表明这是由于吸附在表面的Ni(II)由于Kirkendall现象进入氧化层内部获得

电子被还原^[38-39],这证明 mZVI^{BM} 主要通过还原作用去除溶液中的 Ni(II),通过图 4(b)反应后 Si-mZVI^{BM} 的 XPS 谱的 Ni 2p 深度分布可以发现, Si-mZVI^{BM} 表面的 Ni 元素主要以 2 价形式存在, 证明表面吸附的 Ni(II) 及其沉淀物的存在, 随着刻蚀深度的增加, 在铁核的内部出现了比 mZVI^{BM} 更多的还原态, 这证实了 Si-mZVI^{BM} 对镍离子更强的还原能力。

综合分析 Si-mZVI^{BM} 强化去除 Ni(II) 机制为: 硅化改性后材料比表面积和表面电负性的提高增强其对 Ni(II) 的吸附能力, 加快了 Ni(II) 从溶液到材料表面的传质过程。硅化改性后更强的电子传输能力有利于吸附在表面的 Ni(II) 进入氧化层内部被铁核还原, 反应过程生成的铁(氢)氧化物可以吸附共沉淀表面的镍。结果证明硅化改性对 mZVI 在 Ni(II) 去除的全过程(吸附、还原、沉淀)均得到了增强。

3 结论

3.1 通过机械球磨法制备了硅化改性零价铁, 随着硅铁比升高对 Ni(II) 去除率升高, 当硅铁比为 0.08 时去除率达到 100%, 对比 mZVI^{BM}, Si-mZVI^{BM}(Si/Fe=0.02、0.04、0.08) 对 Ni(II) 的去除率分别提高 1.8 倍、8.1 倍、9 倍, 对比 nZVI, Si-mZVI^{BM}(Si/Fe=0.04) 对 Ni(II) 的去除率提高 13 倍, 对比 mZVI^{BM}, Si-mZVI^{BM}(Si/Fe=0.04) 对 Ni(II) 的去除容量提高了 8.5 倍, 硅化改性后显著提高材料对 Ni(II) 的去除效果, 并对河水、地下水中的 Ni(II) 具有良好的去除效果。

3.2 采用 4g/L 的 Si-mZVI^{BM} 去除 10mg/L 的 Ni(II), 反应 80min 后去除率达到 88%, 增加材料投加量可以提高去除率, 并在较宽的 pH 值范围内均有较好的 Ni(II) 去除效果。

3.3 硅化改性后材料的粒径减小, 比表面积更大, 表面电负性增强, 更有利于材料对 Ni(II) 的吸附, 改性后材料具备更高的电子传输能力使吸附在表面的 Ni(II) 进入氧化层内部被还原, 反应过程中产生的铁(氢)氧化物吸附、共沉淀表面吸附的 Ni(II)。

参考文献:

- [1] Zhang Y H, Liu F Q, Zhu C Q, et al. Multifold enhanced synergistic removal of nickel and phosphate by a (N,Fe)-dual-functional bio-sorbent: mechanism and application [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,329:290-298.
- [2] Kumar A, Jigyasu D K, Subrahmanyam G, et al. Nickel in terrestrial biota: comprehensive review on contamination, toxicity, tolerance and its remediation approaches [J]. Chemosphere, 2021,275:129996.
- [3] Suresh G, Ramasamy V, Sundarraj M, et al. Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015,91(1):389-400.
- [4] Zhou Q Q, Yang N, Li Y Z, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017 [J]. Global Ecology and Conservation, 2020,22(C): e00925.
- [5] Ogbonnaya I, Uche O C. Integrated physicochemical and hydrogeochemical assessment to groundwater quality in Obosi and Onitsha provinces, South-eastern Nigeria [J]. Environmental Earth Sciences, 2018,77(1):85-101.
- [6] Karunanidhi D, Aravindhasamy P, Subramani T, et al. Provincial and seasonal influences on heavy metals in the Noyyal River of South India and their human health hazards [J]. Environmental Research, 2021,204:111998.
- [7] Roy R N. Nickel essentiality, toxicity and the mechanism of toxicity in animal [J]. Pollution Research Paper, 2021,40(1):121-128.
- [8] 何珊, 郭渊, 王琛, 等. 镍的环境生物地球化学与毒性效应研究进展 [J]. 中国环境科学, 2022,42(5):2339-2351.
- He S, Guo Y, Wang C, et al. A comprehensive review on environmental biogeochemistry and toxic effects of nickel [J]. China Environmental Science, 2022,42(5):2339-2351.
- [9] 王志学, 王彩丽, 王斌, 等. Mg(OH)₂@粉煤灰复合材料对重金属离子的去除研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(12):5713-5724.
- Wang Z X, Wang C L, Wang B, et al. Study on removal of heavy metal ions by Mg(OH)₂ @ fly ash composite [J]. China Environmental Science, 2022,42(12):5713-5724.
- [10] Noman E, AlGheethi A, Saphira R M R M, et al. Sustainable approaches for nickel removal from wastewater using bacterial biomass and nanocomposite adsorbents: a review [J]. Chemosphere, 2021,291(1):132862.
- [11] 包汉峰, 杨维薇, 张立秋, 等. 污泥基活性炭去除水中重金属离子效能与动力学研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(1):69-74.
- Bao H F, Yang W W, Zhang L Q, et al. Efficiency and kinetics of heavy metal removal from water by sludge-based activated carbon [J]. China Environmental Science, 2013,33(1):69-74.
- [12] Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(19):5208-5216.
- [13] Ling L, Zhang W X. Reactions of nanoscale zero-valent iron with Ni(II): three-dimensional tomography of the “hollow out” effect in a single nanoparticle [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2014,1(3):209-213.
- [14] Li X Q, Zhang W X. Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration [J]. Langmuir, 2006,22(10): 4638-4642.
- [15] Wang C M, Baer D R, Amonette J E, et al. Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009,131(25):8824-8832.

- [16] Guan X H, Sun Y K, Qin H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014) [J]. *Water Research*, 2015, 75:224–248.
- [17] Mu Y, Jia F L, Ai Z H, et al. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1):27–45.
- [18] Lai K C, Lo I M. Removal of chromium (VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4):1238–1244.
- [19] Hu Y, Peng X, Ai Z H, et al. Liquid nitrogen activation of zero-valent iron and its enhanced Cr(VI) removal performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14):8333–8341.
- [20] 朱雪强, 韩宝平. 铁基双金属强化降解地下水四氯化碳 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8):3358–3364.
Zhu X Q, Han B P. Enhanced degradation of carbon tetrachloride with iron-based bimetallic particles in groundwater [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(8):3358–3364.
- [21] 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.
- [22] 牛梦凡, 张雪莹, 蔡祖明, 等. 硫化零价铁去除水中钼酸盐的效能与机理 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(4):1620–1627.
Niu M F, Zhang X Y, Cai Z M, et al. Insights into the performance of sulfidated zero-valent iron toward molybdenum removal [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(4):1620–1627.
- [23] Xu W Q, Li Z J, Shi S S, et al. Carboxymethyl cellulose stabilized and sulfidated nanoscale zero-valent iron: characterization and trichloroethene dechlorination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262:118306.
- [24] Li M Q, Mu Y, Shang H, et al. Phosphate modification enables high efficiency and electron selectivity of nZVI toward Cr(VI) removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263:118364.
- [25] Hu Y, Zhan G M, Peng X, et al. Enhanced Cr(VI) removal of zero-valent iron with high proton conductive $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ shell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389:124414.
- [26] Hammed A K, Dewantoro N, Du D Y, et al. Novel modified ZSM-5 as an efficient adsorbent for methylene blue removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3):2607–2616.
- [27] Zhang D J, Li Y, Tong S Q, et al. Biochar supported sulfide-modified nanoscale zero-valent iron for the reduction of nitrobenzene [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(39):22161–22168.
- [28] Cui J X, Wang X, Zhang J, et al. Disilicate-assisted iron electrolysis for sequential fenton-oxidation and coagulation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14):8077–8084.
- [29] Kinsela A S, Jones A M, Bligh M W, et al. Influence of dissolved silicate on rates of Fe(II) oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21):11663–11671.
- [30] Yu M D, Jia J H, Liu X Y, et al. *p*-Arsanilic acid degradation and arsenic immobilization by a disilicate-assisted iron/aluminum electrolysis process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368:428–437.
- [31] GobernaFerrón S, Asta M P, Zareeipolgardani B, et al. Influence of silica coatings on magnetite-catalyzed selenium reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(5):3021–3031.
- [32] Yu M D, Mao X H, He X S, et al. Efficient degradation of sulfamethazine in a silicified microscale zero-valent iron activated persulfate process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 312:121418.
- [33] Nazzli E, Talal S, Ahmet E E, et al. Characterization of the uptake of aqueous Ni^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI) [J]. *Desalination*, 2009, 249(3):1048–1054.
- [34] 李丹. 纳米零价铁/生物质碳复合材料的制备及在镍废水处理中的应用 [D]. 太原: 山西大学, 2017.
Li D. Synthesis of biomass carbon supported nanoscale zerovalent iron composites and the application in nickel wastewater treatment [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
- [35] Li M Q, Shang H, Li H, et al. Kirkendall effects boosts phosphorylated nZVI for efficient heavy metal wastewater treatment [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(31):17115–17122.
- [36] Essien E A, Kavaz D, Solomon M M. Olive leaves extract mediated zero-valent iron nanoparticles: synthesis, characterization, and assessment as adsorbent for nickel (II) ions in aqueous medium [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2018, 205(11):1568–1582.
- [37] 黄潇月, 王伟, 凌岚, 等. 纳米零价铁与重金属的反应: “核-壳”结构在重金属去除中的作用 [J]. *化学学报*, 2017, 75(6):529–537.
Huang X Y, Wang W, Ling L, et al. Heavy metal-nZVI reactions: the core-shell structure and applications for heavy metal treatment [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, 75(6):529–537.
- [38] Fan H J, Gösele U, Zacharias M. Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on Kirkendall and diffusion processes: a review [J]. *Small*, 2007, 3(10):1660–1671.
- [39] Yin Y D, Rioux R M, Erdonmez C K, et al. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect [J]. *Science*, 2004, 304(5671):711–714.

作者简介: 孟越(1999-),男,内蒙古敖汉人,北京化工大学硕士研究生,主要研究方向为环境功能材料与地下水污染修复.884143168@qq.com.