



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202102127

中图分类号 X703

文献标识码 A

侯嫔, 杨晓瑜, 霍燕龙, 等. 超声氧化多壁碳纳米管对水中 Ni(II) 的吸附效能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2256-2265.
HOU Pin, YANG Xiaoyu, HUO Yanlong, et al. Adsorption efficiency of Ni(II) in water by ultrasonically oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2256-2265.

超声氧化多壁碳纳米管对水中 Ni(II) 的吸附效能

侯嫔^{1,*}, 杨晓瑜¹, 霍燕龙², 张南南¹, 刘昊¹, 郭建辉¹, 董慧峪³, 强志民³

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

3. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

第一作者: 侯嫔(1985—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 功能化活性炭材料的制备等。E-mail: phou.beijing@cumt.edu.cn

*通信作者

摘要 针对地下水中微量致癌物——Ni(II) 的超标问题, 开发了一种超声氧化多壁碳纳米管(MWCNTs-Mn) 吸附剂, 并将其用于去除水中 Ni(II)。通过单因素变量法优化了 MWCNTs-Mn 的制备条件, 基于动力学和等温吸附实验考察了 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附效能, 最后基于表面物化特性分析了 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附机理。结果表明: 在 KMnO₄ 投量为 2.1 g、超声氧化时间为 2.5 h、温度为 35 ℃ 时, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 吸附效能最佳, MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的最大吸附量可达 22.37 mg·g⁻¹, 比氧化前提高了 16.61 倍; MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附可用 Langmuir 等温吸附模型 ($R^2=0.9962$) 和准二阶动力学吸附模型 ($R^2=0.9971$) 拟合, 说明该吸附为单分子层吸附和化学吸附; 与超声氧化前相比, MWCNTs-Mn 的中孔孔容降低了 72.25%, O 含量增加了 12.68%, 这说明超声氧化增加了 MWCNTs-Mn 表面的亲水性含氧官能基团(羟基和羧基) 含量, 并通过与水中 Ni(II) 的表面络合进而提高其吸附效能。此吸附材料的优化合成可为地下水中 Ni(II) 的有效去除提供技术支持。

关键词 超声氧化; 多壁碳纳米管; 吸附; Ni(II)

含镍废渣和废水的排放会污染地下水。受镍污染的地下水作为饮用水源时会危害人体健康^[1], 主要是对皮肤、神经和心脑血管系统等造成损害^[2], 1990 年国际癌症研究所确定 Ni(II) 及其化合物对人体具有致癌性^[3]。因此, 我国对水中 Ni(II) 的标准也越来越严格, 《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 中规定, I 类水中 Ni(II) 含量不能超过 2 μg·L⁻¹^[4]。有研究者发现, Ni(II) 在长江水体中暴露的质量浓度均值为 168.14 μg·L⁻¹, 其中采样点最高检出质量浓度为 480 μg·L⁻¹, 在海河和珠江流域平均暴露质量浓度也超标, 分别为 11.11 μg·L⁻¹ 和 15.87 μg·L⁻¹^[5]。目前, 去除水中 Ni(II) 的方法包括化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离法和吸附法等^[6-10]。其中, 吸附法操作简单、成本低且不易造成二次污染, 是目前去除水中 Ni(II) 的主要方法之一。

目前, 用于去除水中 Ni(II) 的吸附剂主要有活性炭^[11]、多壁碳纳米管^[12]、石墨烯^[13] 和沸石^[14] 等。其中, 多壁碳纳米管(MWCNTs) 是一种表面分布均匀, 具有独特中空多层结构和高化学稳定

收稿日期: 2021-02-25; 录用日期: 2021-05-12

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0406404-5); 中央高校越崎青年学者资助项目(2020QN09); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2020YQH03)

性的新型碳纳米材料，被广泛应用于水中重金属的吸附研究^[15]。但MWCNTs作为纳米材料在溶液中易团聚^[16]，从而导致其对水中Ni(II)的吸附效能有限。因此，为了提高MWCNTs在水中的分散性和吸附效果，有必要对MWCNTs进行改性。有研究者发现，改性MWCNTs的最常用方法为表面氧化法^[17]。LI等^[12]用H₂O₂、HNO₃和KMnO₄氧化处理后的MWCNTs去吸附去除水中Cd²⁺，结果表明，氧化处理后MWCNTs的孔容和比表面增加，吸附能力增强，且经KMnO₄氧化后的MWCNTs对水中Cd²⁺的吸附量最大，为11.0 mg·g⁻¹。FARGHALI等^[17]用H₂O₂和HNO₃混合物制备氧化MWCNT，对Ni(II)的去除率可达83%。这主要是由于H₂O₂和HNO₃氧化作用可以破坏MWCNT的内管空间，甚至部分打开尖端并将MWCNT分解成较小的碎片，改善了MWCNT的分散性，并且氧化处理后MWCNT表面上的含氧官能团(例如—COOH，—OH和—C=O)的数量大大增加，可以提供更多化学吸附位点。不难看出，氧化改性MWCNTs主要是通过常用的氧化剂，使原本疏水的MWCNTs表面产生大量的亲水性含氧官能基团(羧基、羟基和酯类)^[18]。亲水性含氧官能基团一方面能在溶液中发生解离从而降低MWCNTs表面的Zeta电位值，进而增强其对带正电金属离子(Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺和Ni²⁺等)的静电吸引力^[19]；另一方面可降低MWCNTs颗粒之间的范德华力，从而提高MWCNTs在水中的分散性^[20]。同时，为了进一步提高氧化MWCNTs在水中的分散性，有研究人员采用超声的方法，主要通过在水中生成的微小气泡瞬间爆破，产生大的能量冲击波使通过范德华力粘结在一起的MWCNTs团簇分离^[21]。

鉴于上述原因，本研究旨在通过超声氧化的方法研制出一种水中Ni(II)的高效吸附剂——超声氧化多壁碳纳米管(MWCNTs-Mn)，该方法一方面可提高其在水中的分散性，另一方面可增强其对水中Ni(II)的吸附效能。首先，通过单因素变量法优化MWCNTs-Mn的制备条件；然后采用动力学和等温吸附考察了MWCNTs-Mn对水中Ni(II)的吸附效能；最后基于表面物化特性表征探究了MWCNTs-Mn对水中Ni(II)的吸附机理，以期为水中Ni(II)的有效去除方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究选用的MWCNTs购自深圳市纳米港有限公司，管径为50 nm，使用前需要在60℃干燥箱中干燥24 h待用。本研究所用化学试剂有高锰酸钾、硝酸、过氧化氢、六水合硫酸镍、柠檬酸铵、丁二酮肟、EDTA、氨水、碘和碘化钾，均购自北京蓝弋化工产品有限责任公司。

1.2 超声氧化MWCNTs的制备与优化

本研究分别采用H₂O₂、HNO₃和KMnO₄对MWCNTs进行氧化改性。首先，将1.5 g的MWCNTs加入到250 mL一定浓度的氧化剂中，将混合液封口后，在恒温水浴超声仪中超声分散，设置水浴温度为15~35℃、超声时间为1.5~2.5 h，然后将混合液抽滤，得到固相的超声氧化MWCNTs，用去离子水洗净后置于60℃恒温干燥箱中干燥24 h，固体样品研磨待用。

为了进一步提高超声氧化MWCNTs对水中Ni(II)的吸附量，本研究优化了其制备条件，主要包括氧化剂种类(H₂O₂、HNO₃和KMnO₄)、氧化剂投加量(2.10、1.43、0.75 g)、超声氧化时间(0.5、1.5、2.5 h)和超声氧化温度(15、25、35℃)。

1.3 Ni(II)的吸附

本研究中动力学和等温吸附实验均参照HOU等^[22]研究中使用的方法。其中，动力学吸附实验中Ni(II)的初始质量浓度为150 mg·L⁻¹，等温吸附实验中Ni(II)的初始质量浓度依次为1、5、10、20、50、100和150 mg·L⁻¹，吸附温度为25℃。本研究水中Ni(II)的检测方法采用丁二酮肟分光光度法(GB 11910-1989)。每次实验都设置平行样，且实验误差控制在1%~3%。

1.4 MWCNTs 的表征

本研究分别采用 Autosorb-iQ 仪器 (美国 Quanta-chrome 公司)、场发射扫描电子显微镜 (SEM)、vario MACRO cube 元素分析仪和傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet IS10 美国尼高力公司) 对超声氧化前后的 MWCNTs 进行表观形貌分析、BET 比表面积和孔容孔径测定、元素分析以及表面含氧官能团分析。

2 结果与讨论

2.1 超声氧化 MWCNTs 的制备条件优化

分别考察了不同氧化剂种类、氧化剂投加量、超声氧化时间和超声氧化温度对超声氧化 MWCNTs 吸附水中 Ni(II) 的效能影响。由图 1(a) 可知, 当氧化剂投加量为 1.43 g、超声氧化时间为 1.5 h 和超声氧化温度为 25 °C 时, 在 3 种氧化剂中, 经 KMnO_4 氧化后的 MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量最大 ($17.27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 是 H_2O_2 氧化后 MWCNTs-H 的 8.15 倍, 是 HNO_3 氧化后 MWCNTs-N 的 9.39 倍, 是 MWCNTs 的 13.59 倍。这可能是由于: 一方面, 与 H_2O_2 和 HNO_3 相比, 经 KMnO_4 氧化后 MWCNTs 表面的含氧官能基团含量更多, 可提高其对 Ni(II) 的吸附强度; 另一方面, KMnO_4 氧化过程中产生了少量的 MnO_2 , 而 MnO_2 本身就具有较大的比表面积和良好的吸附性能, 可进一步增强 MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附作用。这与 LI 等^[12] 的研究结果是一致的, 即当采用 H_2O_2 、 HNO_3 和 KMnO_4 分别氧化处理 MWCNTs 时, 经 KMnO_4 氧化后的 MWCNTs 对 Cd^{2+} 的吸附量最大, 为 $11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 Ni^{2+} 与 Cd^{2+} 具有相似的吸附特性。

由图 1(b) 可知, 当氧化剂为 KMnO_4 、超声氧化时间为 1.5 h 和超声氧化温度为 25 °C 时, 在氧化剂投加量从 0 g 增大到 2.10 g 的过程中, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量逐渐增加; 且当氧化剂投加量为 2.10 g 时, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量达到最大值 ($19.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 明显高于氧化剂投加量为 1.43 g 和 0.75 g 时的吸附量 ($17.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $12.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。这说明, 当 KMnO_4 的投加量增加时, MWCNTs 的氧化程度提高, 使其表面产生的含氧官能基团含量增加, 从而可增加其对水中 Ni(II) 的吸附量。

由图 1(c) 可知, 当氧化剂为 KMnO_4 、氧化剂投加量为 2.10 g 和超声氧化温度为 25 °C 时, 在超声氧化时间为 2.5 h 时, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量最大 ($17.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 当超声氧化时间分别减少到 1.5 h 和 0.5 h 时, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量逐渐减小, 分别为 17.23 和 $7.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以上结果说明, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量随着氧化时间的增加而增加。这与叶智新等^[23] 的研究结果是一致的, 即在使用酰胺化/氧化碳纳米管去除三价砷时, 当氧化时间从 2 h 增加到 4 h 时, 吸附量从 $4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到了 $13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由图 1(d) 可以看出, 当氧化剂为 KMnO_4 、氧化剂投加量为 2.10 g 和超声氧化时间为 2.5 h 时, 在超声氧化温度由 15 °C 升高到 35 °C 的过程中, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量逐渐增加, 且吸附速率逐渐升高, 说明 MWCNTs-Mn 吸附去除水中 Ni(II) 的反应属于吸热反应。当超声氧化温度为 35 °C 时, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量达到最大, 为 $22.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要是由于温度升高可以提高分子的活化能, 分子扩散速率升高, 从而促进反应进行。

综合以上结果可知, MWCNTs-Mn 的最佳制备条件为: 氧化剂 KMnO_4 投加量为 2.1 g, 氧化时间为 2.5 h, 氧化温度为 35 °C, 此时, MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附量最大为 $22.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($C_0=150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 比氧化前提高了 16.61 倍。对比 4 种不同的制备条件可以看出, 氧化剂种类对氧化效果影响最大, 其次是氧化时间。这主要是由于 MWCNTs-Mn 的氧化程度越高, 其表面的亲水性官能基团越多, 分散性能越好, 对水中 Ni(II) 的吸附效果越好^[20]; 此外, 超声也可提高 MWCNTs-Mn 在水中的分散性, 有利于 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附。

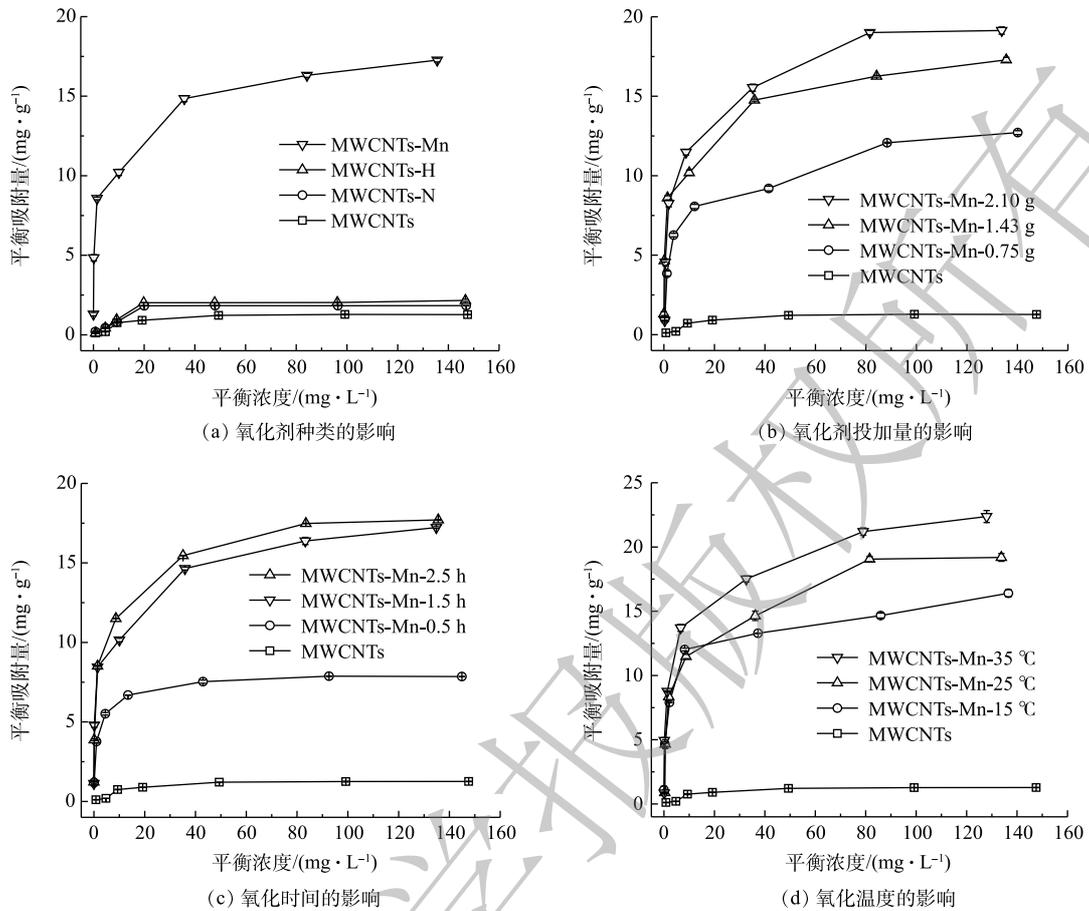


图 1 不同制备条件对超声氧化 MWCNTs 吸附水中 Ni(II) 的效能影响

Fig. 1 Effect of different preparation conditions on the adsorption performance of ultrasonically oxidized MWCNTs toward Ni(II) in water

2.2 MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附效能

1) 动力学吸附效能。为了进一步考察 MWCNTs-Mn 在超声氧化前后对水中 Ni(II) 的吸附效能，本研究分析了 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的动力学吸附变化规律，如图 2 所示。由图 2 可以看出，当水中 Ni(II) 的初始质量浓度为 150 mg·L⁻¹ 时，MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附速率均高于 MWCNTs；且随着吸附时间的增加，MWCNTs-Mn 在超声氧化前后对水中 Ni(II) 的吸附速率均逐渐降低。尤其需要关注的是，当吸附时间小于等于 5 min 时，超声氧化前后的 MWCNTs 对 Ni(II) 的吸附速率最快；而当吸附时间大于 5 min 时，超声氧化前后的 MWCNTs 对 Ni(II) 的吸附速率逐渐减慢。同时，MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的去除率明显提高，吸附平衡时去除率从超声氧化前的 7.39% 提高到 14.77%。

为了进一步研究 MWCNTs 超声氧化前后

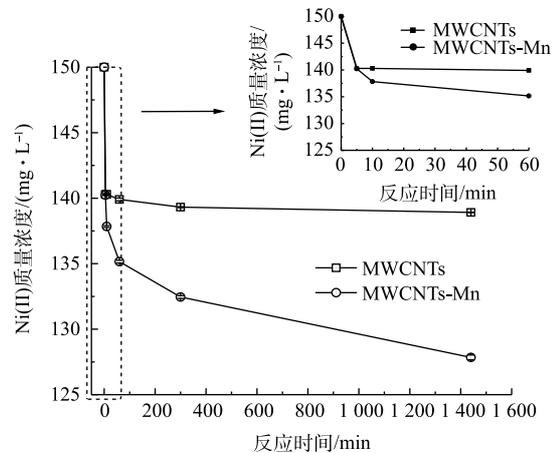


图 2 MWCNTs-Mn 在超声氧化前后对水中 Ni(II) 的动力学吸附曲线

Fig. 2 Kinetic adsorption curve of Ni(II) in water for MWCNTs-Mn before and after ultrasonic oxidation

的动力学吸附过程,通过准一阶动力学和准二阶动力学方程进行拟合^[24],拟合结果如表1所示。由表1可以看出,准二阶动力学吸附模型可以更好地描述MWCNTs-Mn对Ni(II)的吸附过程($R^2=0.9971$),说明MWCNTs-Mn对水中的Ni(II)主要以化学吸附为主。此外,超声氧化后的MWCNTs-Mn对Ni(II)的吸附速率常数 $k_2(0.5339)$ 比超声氧化前(0.0467)大幅提高,说明MWCNTs-Mn对Ni(II)的吸附速率明显增加。这可能是由于化学吸附过程会涉及离子交换过程,或者MWCNTs-Mn上的含氧官能基团与Ni(II)形成了化学键,这均有利于MWCNTs-Mn对水中Ni(II)的吸附^[25]。

2) 等温吸附效能。图3为超声氧化前后的MWCNTs对水中Ni(II)的等温吸附曲线。由图3可以看出,MWCNTs-Mn对Ni(II)的吸附量随着Ni(II)的平衡浓度的增加而增加。当水中Ni(II)平衡浓度低于 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量呈直线上升趋势,吸附速率较快;当平衡浓度高于 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量随平衡浓度的增加而增加缓慢;当吸附达到平衡时,MWCNTs-Mn的吸附量($22.37\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)明显高于MWCNTs的吸附量($1.32\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

为考察超声氧化前后MWCNTs吸附水中Ni(II)的热力学机理,本研究分别采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对等温吸附过程进行拟合^[24],结果见表2。由表2可以看出,Langmuir等温吸附模型能较好地描述MWCNTs-Mn对水中Ni(II)的吸附过程(R^2 为0.9962),说明MWCNTs-Mn表面均一,各处吸附性能相同,对Ni(II)的吸附属于单分子层吸附。同时,拟合参数 $n>1$,说明MWCNTs-Mn对水中Ni(II)的吸附属于易吸附过程^[26]。此外,Langmuir模型也可以较好地描述MWCNTs对Ni(II)的吸附过程(R^2 为0.9823),说明其对Ni(II)的吸附也属于单分子层吸附。

以上结果表明,超声氧化MWCNTs-Mn能有效提高其对水中Ni(II)的吸附效能,其最大吸附量可达到 $22.37\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (表2),比超声氧化前增加了 $21.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,亦高于其他研究中改性MWCNTs对水中Ni(II)的吸附量^[27-29]。CHEN等^[27]制备的MWCNT/Fe₂O₃复合材料对水中Ni(II)的吸附量为 $9.18\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;AHMADI等^[28]使用H₂O₂氧化改性MWCNT,其对水中Ni(II)的吸附量为 $14.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;SHIN等^[29]制备的氮掺杂磁性MWCNT对水中Ni(II)的吸附量为 $8.06\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3 超声氧化MWCNTs对Ni(II)的吸附机理

1) SEM分析。为了进一步研究MWCNTs在超声氧化前后的表面形态分布情况,本研究对比分析了超声氧化前后的MWCNTs的扫描电镜图像,如图4所示。如图4可知,超声氧化处理后的

表1 超声氧化前后MWCNTs的动力学吸附模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic adsorption model of MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

材料类型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一阶动力学参数		准二阶动力学参数	
		$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{min}^{-1})$	R^2
MWCNTs	1.270 0	0.001 8	0.982 4	0.046 7	0.653 2
MWCNTs-Mn	22.370 0	0.004 8	0.979 8	0.533 9	0.997 1

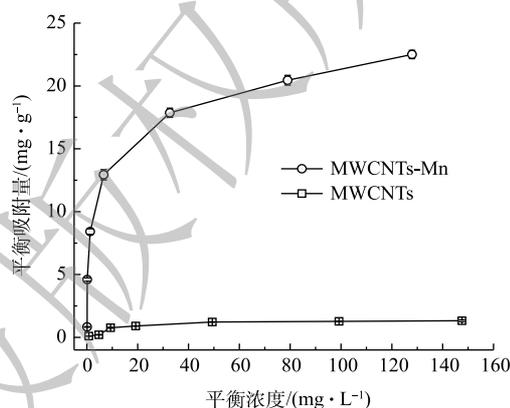


图3 超声氧化前后MWCNTs对Ni(II)的等温吸附曲线
Fig. 3 Adsorption isotherms of Ni(II) for MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

表2 超声氧化前后MWCNTs的等温吸附模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of isotherm adsorption model for MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

类型	Langmuir模型参数			Freundlich模型参数		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	K_F	R^2
MWCNTs	1.270 0	0.080 5	0.982 3	1.934 2	0.135 3	0.868 7
MWCNTs-Mn	22.370 0	0.264 1	0.996 2	2.798 0	5.004 3	0.775 3

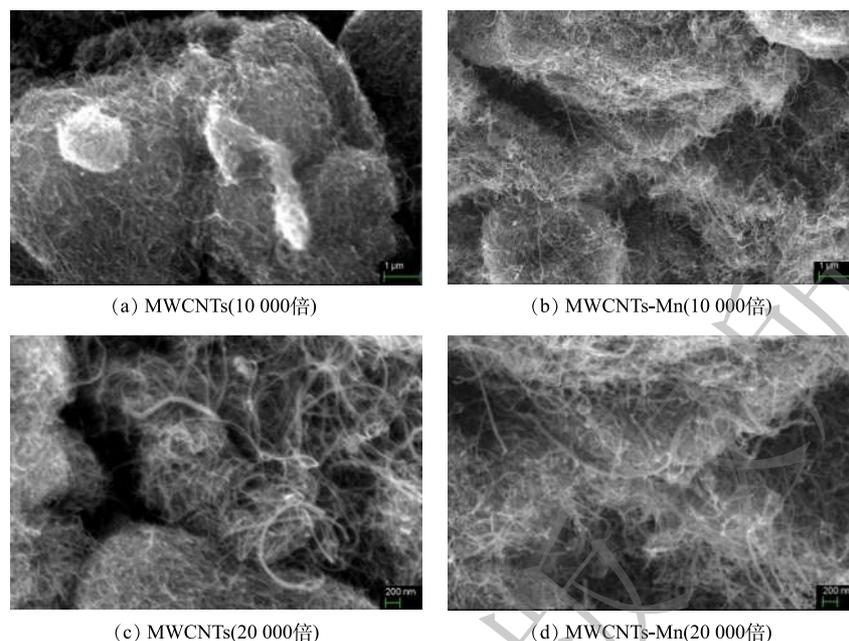


图 4 超声氧化前后 MWCNTs 的 SEM 分析

Fig. 4 SEM analysis of MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

MWCNTs-Mn 表面较为分散，呈层状分布，每层的厚度在 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ (图 4(b), 图 4(d))；而超声氧化前的 MWCNTs 则相互聚集且缠绕在一起，呈团状分布，团体的直径为 $4\sim 6\ \mu\text{m}$ ，明显大于超声氧化后。这一结果说明超声氧化增强了 MWCNTs-Mn 的分散性，这可能是由于超声产生的微小气泡瞬间爆破，该能量冲击波对周围的碳纳米管簇起作用，从而使得通过范德华力粘结在一起的团簇分散^[30-31]。

2) BET 比表面积及孔容孔径分布。表 3 为超声氧化前后 MWCNTs 的比表面积及孔容孔径分布情况。由表 3 可以看出，MWCNTs-Mn 的总孔容量比超声氧化前减少了 $1.969\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，其中中孔孔容减少最多，为 $1.965\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。这可能是由于含氧官能基团占据了空位，或者氧化过程中生成的 MnO_2 负载到 MWCNTs 表面，从而造成其部分孔道在反应过程中被堵塞。这与 DAIFULLAH 等^[32]和 LI 等^[12]研究结果是一致的。DAIFULLAH 等^[32]发现，经过 KMnO_4 改性后的活性炭会有一些 MnO_2 附着在其表面。LI 等^[12]使用 H_2O_2 、 HNO_3 和 KMnO_4 氧化处理的碳纳米管 (CNT) 去吸附去除水中 Cd^{2+} ，对 Cd^{2+} 的吸附量分别为 2.6 、 5.1 和 $11.0\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其中 KMnO_4 氧化的 CNT 的吸附容量突然增加，这可能是由于负载在 CNT 上的残留 MnO_2 颗粒的吸附作用所致，由此可以推测，本实验中 MWCNT-Mn 表面有 MnO_2 沉积。

表 3 超声氧化前后 MWCNTs 的比表面积及孔容孔径分布

Table 3 Specific surface area and pore volume distribution of MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

类型	微孔/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	中孔/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	总孔/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
MWCNTs	0.021	2.690	2.711	161.190	67.260
MWCNTs-Mn	0.017	0.725	0.742	181.280	33.097

3) 元素分析。表 4 为超声氧化前后 MWCNTs 的元素分析情况。由表 4 可以看出，在超声氧化后，MWCNTs-Mn 表面的 O 含量明显增加，由超声氧化前的 1.40% 增加到 14.08% ，这说明超声氧化后 MWCNTs-Mn 表面的含氧官能基团增加，这与图 5 的结果一致。

4) 傅里叶变换红外光谱分析。图 5 为超声氧化前后 MWCNTs 的红外吸收光谱图。其中，波数

3 200~3 600 cm^{-1} 为 C—OH(羟基) 的伸缩振动峰, 波数 1 650~1 750 cm^{-1} 为—COOH(羧基) 的伸缩振动峰, 波数 1 690~1 590 cm^{-1} 为 C—N(氰基) 的伸缩振动峰。由图 5 可以看出, 经过超声氧化处理, MWCNTs-Mn 表面引入了大量的亲水性官能基团(羟基、羧基)。这一方面可提高 MWCNTs-Mn 在水中的分散性; 另一方面, 可提高 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附效能。这与 CHEN 等^[33] 的研究结果一致, 即通过 X 射线吸收光谱证实了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 与 MWCNTs 表面的羧基或者羟基能够形成内层配合物, 且 MWCNTs 对金属离子的吸附能力随其表面含氧官能团(羧基、羟基和内酯基等)数量的增加而增强。

综上所述, 通过对 MWCNTs-Mn 的扫描电镜分析、比表面积、孔容孔径分布、元素分析和红外光谱分析发现, MWCNTs-Mn 的总孔容量减少了 72.64%, O 元素含量提高了 12.68%, 说明亲水性官能基团填充在 MWCNTs-Mn 表面孔隙内。亲水性含氧官能基团一方面能在溶液中发生解离从而降低 MWCNTs 表面的 Zeta 电位值, 进而增强其对 Ni(II) 的静电吸引力; 另一方面可降低 MWCNTs 颗粒之间的范德华力, 从而提高 MWCNTs 在水中的分散性^[19]。同时, 本研究采用超声的方法, 通过在溶液中生成的微小气泡瞬间爆破, 产生大的能量冲击波使通过范德华力粘结在一起的 MWCNTs 团簇分离^[20], 从而可提高 MWCNTs-Mn 在水中的分散性, 这些均有利于提高 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附能力。

3 结论

1) 本实验获得了 MWCNTs-Mn 的最佳制备条件, 即 KMnO_4 为氧化剂、氧化剂投加量为 2.1 g、超声氧化时间为 2.5 h、超声氧化温度为 35 $^{\circ}\text{C}$; 此时 MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附量最大, 为 22.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 比超声氧化前提高了 16.61 倍, 且优于其他常见的吸附剂。

2) MWCNTs-Mn 对水中 Ni(II) 的吸附过程符合准二阶动力学模型 ($R^2=0.997\ 1$) 和 Langmuir 模型 ($R^2=0.996\ 2$), 说明超声氧化后 MWCNTs-Mn 表面均一, 对 Ni(II) 的吸附属于单分子层吸附和化学吸附。

3) 超声氧化后 MWCNTs-Mn 的总孔容量降低了 72.64%, O 元素含量提高了 12.68%, 亲水性含氧官能基团(羟基和羧基)含量增加, 推测可能是这些含氧官能团和超声的综合作用提高了 MWCNTs-Mn 对 Ni(II) 的吸附效能。

参考文献

- [1] 杨悦锁, 朱一丹, 张文卿, 等. 地下水系统中镍污染和天然胶体共迁移特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2020, 50(1): 226-233.
- [2] MENDE M, SCHWARZ D, STEINBACH C, et al. The influence of salt anions on heavy metal ion adsorption on the example of nickel[J]. *Materials*, 2018, 11(3): 373-388.
- [3] DOLL R, ANDERSEN A, COOPER W, et al. Report of the international committee on nickel carcinogenesis in man[J].

表 4 超声氧化前后 MWCNTs 的元素分析

Table 4 Elemental analysis of MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

类型	元素含量/%				
	N	C	S	H	O
MWCNTs	0.474	93.960	0.118	0.049	1.399
MWCNTs-Mn	0.334	84.060	0.163	0.364	14.079

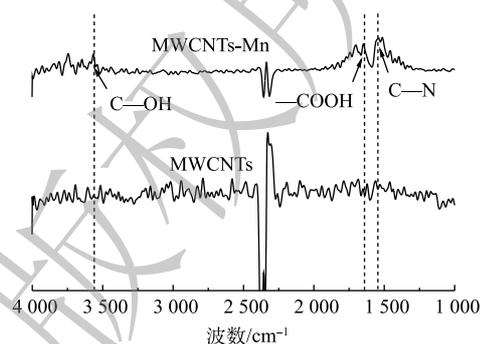


图 5 超声氧化前后 MWCNTs 的红外吸收光谱图

Fig. 5 FTIR of MWCNTs before and after ultrasonic oxidation

- Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, 1990, 16(1): 1-82.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 何佳, 时迪, 王贝贝, 等. 10种典型重金属在八大流域的生态风险及水质标准评价[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(7): 2970-2982.
- [6] 唐朝春, 许荣明. 电化学法除镍研究进展[J]. *工业水处理*, 2018, 38(12): 10-14.
- [7] 赵欣, 吴忆宁, 靳敏. 单室微生物电解池处理含镍模拟废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 2792-2796.
- [8] 张耀辉, 高柳, 徐军, 等. 臭氧催化氧化处理化学镀镍废水[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 342-348.
- [9] MA J, QIN G, ZHANG Y, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182: 776-782.
- [10] WANG J, ZHANG L, ZHANG T, et al. Selective removal of heavy metal ions in aqueous solutions by sulfide-selector intercalated layered double hydroxide adsorbent[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(9): 1809-1816.
- [11] ZHANG X, HAO Y, WANG X, et al. Adsorption of iron(III), cobalt(II), and nickel(II) on activated carbon derived from xanthoceras sorbifolia bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(8): 1849-1861.
- [12] LI Y, WANG S, LUAN Z, et al. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2003, 41(5): 1057-1062.
- [13] ZHAO J, HE M. Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(001) surface[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 718-723.
- [14] 孙帅, 李明玉, 任刚, 等. 改性沸石粉吸附去除微污染水中Ni(II)的实验研究[J]. *生态科学*, 2013, 32(3): 351-354.
- [15] YANG X, DONG J, YAO M, et al. Diamond-graphite nanocomposite synthesized from multi-walled carbon nanotubes fibers[J]. *Carbon*, 2021, 172: 138-143.
- [16] GUPTA A, VIDYARTH S R, SANKARARAMAKRISHNAN N. Enhanced sorption of mercury from compact fluorescent bulbs and contaminated water streams using functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 132-144.
- [17] FARGHALI A A, ABDEL TAWAB H A, ABDEL MOATY S A, et al. Functionalization of acidified multi-walled carbon nanotubes for removal of heavy metals in aqueous solutions[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017, 7(2): 101-111.
- [18] 于飞. 改性碳纳米管的制备及其对苯系物和重金属吸附特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [19] 曾超. 改性多壁碳纳米管对水中Sb(III)的去除效能及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [20] YU X Y, LUO T, ZHANG Y X, et al. Adsorption of lead(II) on O₂-plasma-oxidized multiwalled carbon nanotubes: Thermodynamics, kinetics, and desorption[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2011, 3(7): 2585-2593.
- [21] 王宝民, 韩瑜, 葛树奎, 等. 碳纳米管在水性体系中的分散性能及机理[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2014, 35(10): 1206-1211.
- [22] HOU P, CANNON F S, NIETO-DELGADO C, et al. Effect of preparation protocol on anchoring quaternary ammonium/epoxide-forming compound into granular activated carbon for perchlorate adsorption: Enhancement by response surface methodology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223(3): 309-317.
- [23] 叶智新, 任刚. 酰胺化/氧化碳纳米管-聚苯胺吸附三价砷[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(12): 2798-2807.
- [24] TAN L, LIU Q, JING X, et al. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 307-315.
- [25] 郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 等. 氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用[J]. *环境科学*, 2013, 34(11): 4325-4332.
- [26] HONGLAY C P, CHENG-FENG H, DAH-WEI T D, et al. Adsorption of mercury from water by modified multi-walled carbon nanotubes: Adsorption behaviour and interference resistance by coexisting anions[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(13-16): 1935-1944.
- [27] CHEN C, HU J, SHAO D, et al. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II)

- and Sr(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 923-928.
- [28] AHMADI S, IAWEGBE C A, RAHDAR S, et al. The survey of application of the linear and nonlinear kinetic models for the adsorption of nickel(II) by modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Water Science*, 2019, 9(4): 98-105.
- [29] SHIN K, HONG J, JANG J. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: Isotherms and kinetic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 36-44.
- [30] 乔畅. 多壁碳纳米管分散性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [31] YU F, WU Y, MA J, et al. Adsorption of lead on multi-walled carbon nanotubes with different outer diameters and oxygen contents: Kinetics, isotherms and thermodynamics[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(1): 195-203.
- [32] DAIFULLAH A A M, YAKOUT S M, ELREEFY S A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO_4 -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 633-643.
- [33] CHEN G, SHAN X, WANG Y, et al. Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II)[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2409-2418.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption efficiency of Ni(II) in water by ultrasonically oxidized multi-walled carbon nanotubes

HOU Pin^{1,*}, YANG Xiaoyu¹, HUO Yanlong², ZHANG Nannan¹, LIU Hao¹, GUO Jianhui¹, DONG Huiyu³, QIANG Zhimin³

1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China

2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: phou.beijing@cumtb.edu.cn

Abstract In order to solve the problem of excessive Ni(II), a kind of trace carcinogen in ground water, we herein developed an efficient adsorbent for Ni(II) in this study, which was called ultrasonically oxidized multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs-Mn). Firstly, the preparation conditions of MWCNTs-Mn was optimized by single factor variable method, and the adsorption efficiency of MWCNTs-Mn toward Ni(II) in water was investigated through kinetics and isothermal adsorption, and then the adsorption mechanism was explored based on the surface physicochemical characterization. The results showed that the highest adsorption efficiency of MWCNTs-Mn toward Ni(II) occurred at the KMnO_4 dosage of 2.1 g, ultrasonic oxidation time of 2.5 h and temperature of 35 °C, and the maximum adsorption capacity of MWCNTs-Mn toward Ni(II) in water was 22.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which was 16.61 times higher than that before oxidation; the adsorption of Ni(II) in water by MWCNTs-Mn could be fitted with Langmuir($R^2=0.996\ 2$) and quasi-second-order kinetic adsorption model($R^2=0.997\ 1$), indicating that the adsorption was a monolayer and chemical adsorption; compared with that before ultrasonic oxidation, the mesopore volume of MWCNTs-Mn decreased by 72.25%, the oxygen amount increased by 12.68%, which suggested that the ultrasonic oxidation improved the amount of hydrophilic oxygen-containing functional group(hydroxyl and carboxyl) on the surface of MWCNTs-Mn. The improved adsorption performance was accomplished by the surface complexation with Ni(II) in water. The optimized synthesis of the adsorbent material can provide a good theoretical basis and technical support for the effective removal of Ni(II) from groundwater.

Keywords ultrasonic oxidation; multi-walled carbon nanotubes; adsorption; Ni(II)