

秦庆东, 马军, 傅大放. 2011. 甲基化 MCM-41 吸附水中硝基苯类化合物的研究[J]. 环境科学学报, 31(11): 2387-2393

Qin Q D, Ma J, Fu D F. 2011. Uptake of nitroaromatic compounds from aqueous solution by methylated MCM-41 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(11): 2387-2393

甲基化 MCM-41 吸附水中硝基苯类化合物的研究

秦庆东¹, 马军^{2,*}, 傅大放¹

1. 东南大学土木工程学院, 南京 210096

2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090

收稿日期: 2011-02-15

修回日期: 2011-03-25

录用日期: 2011-03-30

摘要: 利用三甲氯硅烷对 MCM-41 进行表面修饰制得甲基化 MCM-41, 采用 X-射线衍射分析仪(XRD)、透射电镜(TEM)、N₂ 吸附-脱附和红外光谱(FTIR) 对样品进行表征, 并考察其对水中硝基苯类化合物(NACs) 的吸附性能. 结果表明, 甲基化 MCM-41 对 NACs 的吸附速率较快, 吸附为放热过程, 吸附等温线可以用线性模型拟合. 当苯环上存在供电子取代基时, 甲基化 MCM-41 的吸附能力下降, 当苯环上存在吸电子取代基时, 甲基化 MCM-41 的吸附能力增加. 随着 pH 值的升高, 甲基化 MCM-41 对分子态 NACs 的吸附能力保持不变, 对电离态 NACs 的吸附能力逐渐降低. 经过分析, 推测甲基化 MCM-41 吸附 NACs 的机理为吸附剂表面硅氧烷中的氧原子与苯环发生了电子供体/受体配位作用. 再生实验表明, 甲基化 MCM-41 可以循环使用.

关键词: 甲基化 MCM-41; 吸附; 硝基苯类化合物; 等温线

文章编号: 0253-2468(2011) 11-2387-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

Uptake of nitroaromatic compounds from aqueous solution by methylated MCM-41

QIN Qingdong¹, MA Jun^{2,*}, FU Dafang¹

1. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

Received 15 February 2011;

received in revised form 25 March 2011;

accepted 30 March 2011

Abstract: Surface silylation of MCM-41 with trimethylchlorosilane was carried out to adsorb nitroaromatic compounds (NACs) from aqueous solution based on batch adsorption tests. The methylated MCM-41 was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption-desorption and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results demonstrated that the adsorption rate of NACs was very fast and the adsorption process was exothermic. The linear model could fit the adsorption isotherm of NACs over the methylated MCM-41 well. Substituents with electron donating groups on the aromatic rings decreased the methylated MCM-41 adsorption, whereas substituents with electron withdrawing groups on the aromatic rings strengthened the methylated MCM-41 adsorption. The increase of pH had no noticeable effect on non-ionized NACs adsorption. However, for ionized NACs, the amount of adsorption decreased with the increase of pH. Evidenced from the results given above, the formation of an electron donor-acceptor complex between electron donor functions at the siloxane surface and the aromatic ring system of the NACs may be postulated as a plausible mechanism of the methylated MCM-41 adsorption. The regeneration results showed the suitability of methylated MCM-41 as a reusable adsorbent.

Keywords: methylated MCM-41; adsorption; nitroaromatic compounds; isotherm

1 引言(Introduction)

硝基苯类化合物(NACs) 目前已广泛应用于染料、塑料、农药、炸药和医药等化工行业. 这类化合物产生的化工废水排放到水体中, 会引起水质感官

性状严重恶化, 并给地表水净化过程造成困难, 甚至严重危害人们的身体健康. 目前, 国内外对 NACs 的主要处理方法有吸附法(Rajagopal *et al.*, 2001; Nevskiaia *et al.*, 2004)、氧化法(Beltrán *et al.*, 1998)、还原法(Huang *et al.*, 2006) 和生物降解法

基金项目: 教育部知识创新工程重大项目培育基金项目(No. 705013)

Supported by the Foundation for the Major Program in Innovation Engineering from the Ministry of Education of China (No. 705013)

作者简介: 秦庆东(1980—), 男, E-mail: qinqingdong@yahoo.com.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: majun@hit.edu.cn

Biography: QIN Qingdong(1980—), male, E-mail: qinqingdong@yahoo.com.cn; * Corresponding author, E-mail: majun@hit.edu.cn

(滕少香等, 2009) 等. 其中, 吸附法是一种较为简单、方便和有效的方法, 而且理想的吸附剂应具有适用范围广、吸附容量大、吸附时间短、再生性能好和价格低廉等特点. 介孔硅材料由于具有较大的比表面积、较窄的孔径分布、有序的六角圆柱型孔径和较强的抗孔堵塞能力等特点引起了人们的广泛关注 (Zhao *et al.*, 1996; Selvam *et al.*, 2001; Walcarius *et al.*, 2010). 研究发现, 介孔硅材料可有效地去除水中的染料、柠檬酸、氯酚和苯酚等 (Wang *et al.*, 2005; Gokulakrishnan *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2007; Mangrulkar *et al.*, 2008), 然而有关利用介孔硅材料吸附水中 NACs 的研究至今还鲜见文献报道.

前期研究表明, 介孔硅材料 MCM-41 可快速吸附水中的硝基苯 (Qin *et al.*, 2007), 但 MCM-41 表面 Si—O—Si 键在水中容易发生水解, 导致结构坍塌, 孔容和比表面积减小, 从而减少吸附点位. 因此, 对 MCM-41 进行表面改性显得尤为重要. 研究发现, 通过表面改性, MCM-41 可以维持有序的介孔结

构, 同时也可以提高其水热稳定性 (Zhao *et al.*, 1996; Selvam *et al.*, 2001). 因此, 本文使用三甲基氯硅烷对 MCM-41 进行表面改性, 并考察其在不同条件下吸附 NACs 的效果, 同时探讨改性后 MCM-41 吸附 NACs 的机理, 以期利用介孔硅材料处理含 NACs 工业废水提供理论指导和技术支持.

2 材料及方法 (Materials and methods)

2.1 实验试剂

三甲基氯硅烷 (TMSC, 化学纯), 盐酸 (分析纯), 氢氧化钠 (分析纯), 硝基苯 (NB, 分析纯), 2-氯硝基苯 (2-Cl-NB, 纯度 > 99%), 3-氯硝基苯 (3-Cl-NB, 纯度 > 98%), 4-氯硝基苯 (4-Cl-NB, 纯度 > 99%), 邻硝基酚 (2NP, 分析纯), 间硝基酚 (3NP, 分析纯), 对硝基酚 (4NP, 分析纯), 1, 3-二硝基苯 (3-NO₂-NB, 分析纯), 1, 4-二硝基苯 (4-NO₂-NB, 纯度 > 98%), 对硝基苯胺 (4-NH₂-NB, 分析纯), 1, 3, 5-三硝基苯 (1, 3, 5-TNB, 纯度 > 99.9%), 实验用水为超纯水. NACs 的主要物理化学性质参数见表 1.

表 1 NACs 的主要性质和线性吸附等温线模型参数

Table 1 Summary of NACs properties and linear model coefficients obtained from adsorption data fitting results

名称	简写	$\log K_{ow}$	λ_{max} /nm	S /(g·L ⁻¹)	pK_a	K_d /(L·g ⁻¹)	线性模型参数	
							$K_d/(L·g^{-1})$	R^2
硝基苯	NB	1.85	267	2.00	—	0.004	1.700	0.988
2-氯硝基苯	2-Cl-NB	2.45	259	0.32	—	0.006	3.550	0.990
3-氯硝基苯	3-Cl-NB	2.48	263	0.29	—	0.024	5.060	0.966
4-氯硝基苯	4-Cl-NB	2.50	274	0.19	—	0.044	4.540	0.989
邻硝基酚	2NP	1.78	278	1.30	7.15	0.035	0.960	0.950
间硝基酚	3NP	2.00	226	13.00	8.36	0.023	0.027	0.959
对硝基酚	4NP	1.96	226	14.60	7.06	0.034	0.029	0.864
1, 3-二硝基苯	3-NO ₂ -NB	1.49	242	0.48	—	1.800	0.900	0.980
1, 4-二硝基苯	4-NO ₂ -NB	1.48	264	0.069	—	4.000	1.030	0.996
对硝基苯胺	4-NH ₂ -NB	1.39	380	0.73	1.02	0.014	0.054	0.997
1, 3, 5-三硝基苯	1, 3, 5-TNB	1.18	227	0.33	—	60.000	0.140	0.989

注: K_{ow} 为正辛醇/水分分配系数, λ_{max} 为最大吸收波长, S 为溶解度, pK_a 为电离常数, K_d 为 NACs 在粘土上分配系数 (Haderlein *et al.*, 1993; 1996), 线性模型参数指本试验中的线性模型参数.

2.2 甲基化 MCM-41 的制备

甲基化 MCM-41 的制备方法如下 (Zhao *et al.*, 1996): 在碱性条件下, 利用水热法合成 MCM-41 (Broyer *et al.*, 2002), 然后称取 1 g 煅烧后的 MCM-41 加入到含有 12 mL TMSC 的 100 mL 甲苯溶液中, 在 45 °C 水浴锅中 N₂ 保护下回流 24 h. 反应完毕后待溶液冷却至室温, 分别用甲苯和 70% 丙酮溶液离心洗涤 3 次, 在 120 °C 下真空干燥 12 h, 得到白色固

体, 记作 CH₃-MCM-41.

2.3 样品表征

样品晶相分析在 Philips PW1710 型 X 射线衍射仪上进行测定, Cu 靶, K α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描步长 0.02°, 扫描速度 1.2°·min⁻¹, 扫描范围 2 θ = 1.0 ~ 10°. 样品的 TEM 采用 H-8100 透射电子显微镜进行表征, 电子加速电压为 200 kV. 样品的 BET 比表面积采用 ASAP2020 比表面分

析仪进行分析. 此外, 采用 KBr 压片法, 在 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪上测定样品骨架振动和负载有机官能团的红外光谱, 扫描波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

2.4 吸附实验

2.4.1 吸附动力学 称量 10 mg $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 10 mL 初始浓度为 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3-Cl-NB、NB 和 2NP 溶液 ($\text{pH} = 5.8$), 样品在 25°C 下恒温振荡 ($150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 不同时间后, 经过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 测定 3-Cl-NB、NB 和 2NP 的浓度.

2.4.2 吸附等温线 准确称量 10 mg $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 于 50 mL 具塞锥形瓶中, 加入 10 mL 系列初始浓度的 NACs 溶液 ($\text{pH} = 5.8$), 恒温振荡 ($150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 2 h 后, 样品经过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 测定滤液中剩余 NACs 的浓度, 并由公式: $q_e = (C_0 - C_e) V/M$ 计算平衡吸附量, 其中, q_e 是平衡吸附量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 是初始 NACs 浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e 是吸附平衡后剩余 NACs 浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), V 是溶液体积 (mL), M 是吸附剂投量 (mg). 改变温度可以得到不同的吸附等温线.

2.4.3 pH 值的影响 在每个锥形瓶中放置 20 mL $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NACs 溶液, 采用 HCl 和 NaOH 调节 pH 至 3 ~ 10, 然后加入 20 mg 的 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$, 将上述锥形瓶室温下振荡 2 h 后, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 测定剩余 NACs 的浓度.

2.5 吸附再生实验

在多个锥形瓶中分别放置 10 mL ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 3-Cl-NB 和 NB 溶液 ($\text{pH} = 5.8$), 然后加入 10 mg 的 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$, 将上述锥形瓶室温下振荡 2 h 后, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜分离固体并测定滤液中 NB 和 3-Cl-NB 的浓度, 得到的 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 采用甲苯和 70% 丙酮溶液洗涤后, 在 120°C 下真空干燥 12 h, 然后重复上述实验.

2.6 检测方法

采用高效液相色谱法 (Waters 2478, 美国) 测定 NACs 浓度, 分离柱为 symmetry C-18 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 紫外检测器, 检测波长为 NACs 的最大吸收波长, 进样量 $20 \mu\text{L}$, 流动相为甲醇和水的混合液 (体积比范围 1:1 ~ 4:1), 当检测可电离的 NACs 时, 加入一定量的磷酸抑制 NACs 电离.

3 结果 (Results)

3.1 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的表征

$\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的小角 XRD 和 TEM 结果如图 1 所示. 从图 1a 可以看出, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 在 $2\theta = 2.18^\circ$ 对应于 (100) 晶面有较强的衍射峰, 该峰是介孔材料的特征峰, 证明该材料具有介孔结构. 在 (110)、(200) 和 (210) 晶面也有衍射峰, 说明改性后 MCM-41 保持良好的长程有序六方形介孔特征. 图 1b 是 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的 TEM 图, 可以看出, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 具有良好的六方形介孔结构, 孔径分布均匀, 孔径大小在 $3.0 \sim 4.0 \text{ nm}$ 之间.

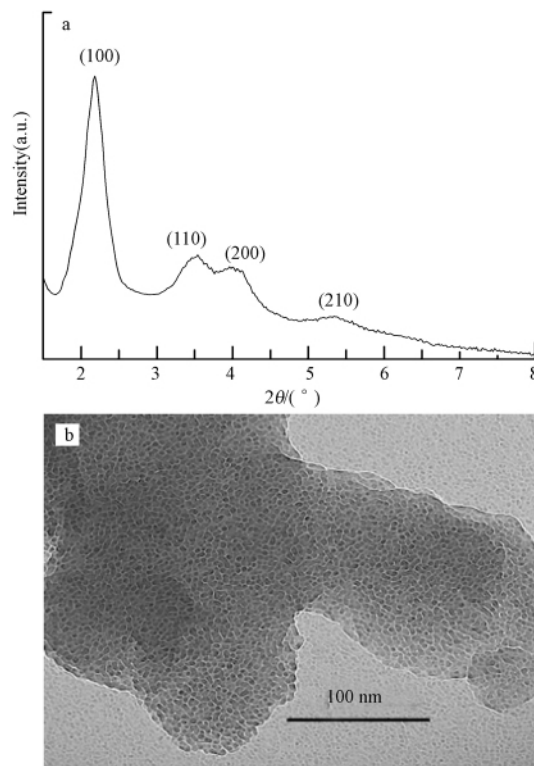


图 1 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的 XRD (a) 和 TEM (b) 结果

Fig.1 XRD (a) and TEM (b) of $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$

由 N_2 吸附-脱附等温线可得出, MCM-41 和 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的 BET 比表面积分别为 $942 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $700 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容分别为 $0.88 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.55 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径分别为 2.91 nm 和 2.54 nm , 说明甲基化后 MCM-41 的比表面积、孔容和孔径均减小.

图 2 显示了 MCM-41 甲基化前后的红外光谱图, 从图中可以看出, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 在 2900 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—H 键的伸缩振动峰, 在 850 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Si—C 键的伸缩振动峰 (Patel

et al., 2011) 说明甲基已成功修饰到介孔硅骨架上. 相比于 MCM-41, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 在 3470 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近的羟基吸收峰强度降低, 并且 960 cm^{-1} 处的羟基弯曲振动峰消失, 这表明改性后 MCM-41 表面的羟基大部分被甲基取代.

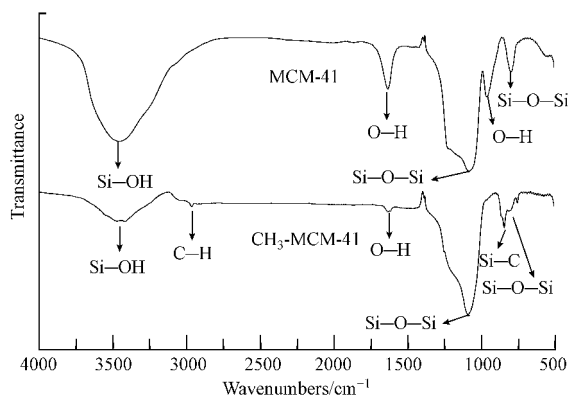


图2 MCM-41 和 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of MCM-41 and $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$

3.2 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 对 NACs 的吸附性能

3.2.1 吸附动力学 从图 3 可以看出, 在 5 min 内, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 即达到吸附平衡, 对 3-Cl-NB、NB 和 2NP 的平均吸附量分别为 8.25 、 6.13 和 $4.58\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 这种较快的吸附动力学主要是由于 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 具有有序介孔结构, 该结构使得 NACs 在吸附过程中有较快的传质速度, 从而加快了吸附速度 (Walcarius *et al.*, 2010).

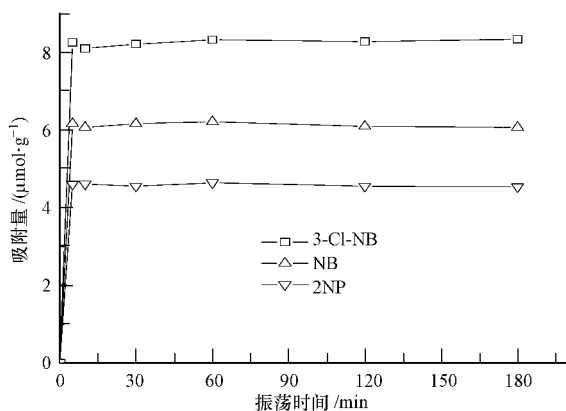


图3 振荡时间对 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 吸附 NACs 的影响

Fig. 3 Effect of oscillation time on NACs adsorption by $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$

3.2.2 吸附等温线 从图 4 可以看出, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 对氯取代基的 NACs 吸附效果最好, 而对间位和对位羟基取代的 NACs 吸附效果最差. 为了描述吸

附等温线, 可以用线性模型拟合, 即用分配系数 K_d ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 来描述 NACs 在 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 上的吸附强弱. 结果如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 线性模型可较好地拟合吸附等温线, 大部分 NACs 的分配系数高于在粘土上的分配系数, 而 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ 、4- $\text{NO}_2\text{-NB}$ 和 1,3,5-TNB 的分配系数低于在粘土上的分配系数. 这可能是粘土上的钾离子与硝基发生了强的配位作用, 从而提高粘土对多硝基化合物的吸附 (Boyd *et al.*, 2001). 同时, 多硝基化合物在吸附到 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 上时降低了 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的孔径, 阻碍多硝基化合物的吸附.

从表 1 中还可以看出, 3-Cl-NB 的分配系数最大 ($5.06\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$), 3NP 的分配系数最小 ($0.027\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$). 3-Cl-NB 的分配系数是 3NP 的 187 倍, 说明 3-Cl-NB 与 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的结合能力最强. 另外, 当芳香环上存在供电子取代基时, 如 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 官能团, NACs 的分配系数均降低.

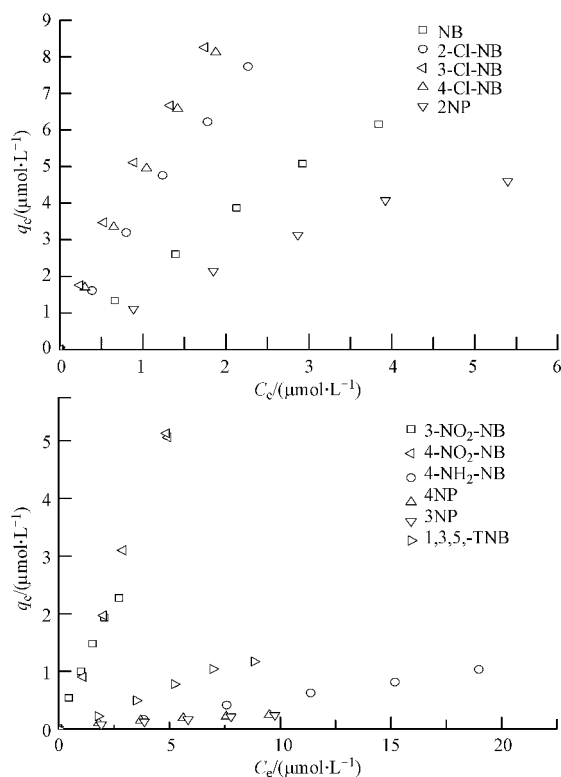


图4 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 对 NACs 的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of NACs on $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$

3.2.3 pH 值的影响 图 5 显示了 pH 对 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 吸附分子态有机物 (3-Cl-NB) 和电离态有机物 (2NP) 的影响. 从图 5 可以看出, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 对 3-Cl-NB 的吸附量在 $\text{pH} = 3.0 \sim 9.5$ 范围内保持

不变, 平均吸附量为 $8.43 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ (去除率 84.3%); 对 2NP 的吸附量在 $\text{pH} = 3.0 \sim 6.0$ 范围内保持不变, 平均吸附量为 $5.12 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ (去除率 51.2%), 而在 pH 从 6.0 升高到 9.5 时, 吸附量从 $4.93 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.02 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 2NP 是可电离有机物 ($\text{p}K_{\text{a}} = 7.15$), 在 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}$ 时, 离子态的 2NP 带负电, 而 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 的表面也带负电 (Lee *et al.*, 2007), 由于静电排斥作用, 导致 2NP 在 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 上吸附量逐渐减少。Haderlein 等 (1993; 1996) 研究了 NACs 在粘土上的吸附, 也观测到相同的规律。

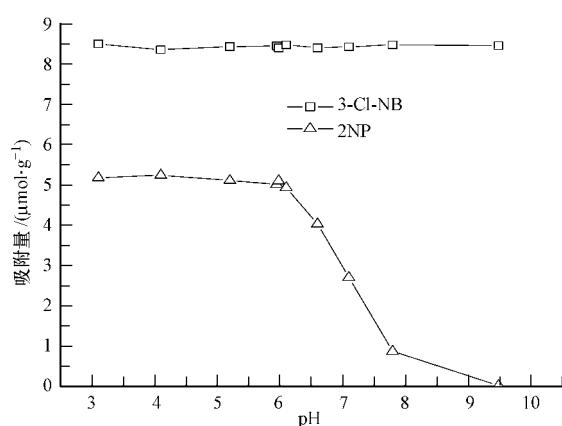


图 5 pH 对 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 吸附 NACs 的影响

Fig. 5 Effect of pH on NACs adsorption by $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$

3.2.4 温度的影响 图 6 显示了温度对 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 吸附 NB、3-Cl-NB 和 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ 的影响。从图 6 可以看出, 随着温度的升高, $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 对 NB、3-Cl-NB 和 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ 的吸附量逐渐降低, 说明在低温下有利于 NACs 的吸附。

在各个温度下 3 种 NACs 的分配系数如表 2 所示。从表 2 可以看出, 随着温度的升高 3 种 NACs 的分配系数均减小。当温度从 5°C 升高到 35°C 时, NB 的分配系数从 $3.21 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $1.08 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, 3-Cl-NB 的分配系数从 $12.12 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $3.79 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ 的分配系数从 $1.61 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.66 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为了考察吸附热, 单位摩尔吸附热可以用 van't Hoff 公式计算, 方程式如下:

$$\frac{d(\ln K_d)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{\text{ad}}}{R} \quad (1)$$

式中 ΔH_{ad} 是吸附质的吸附热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为气体常数, 取值为 $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, K_d 是吸附分配系

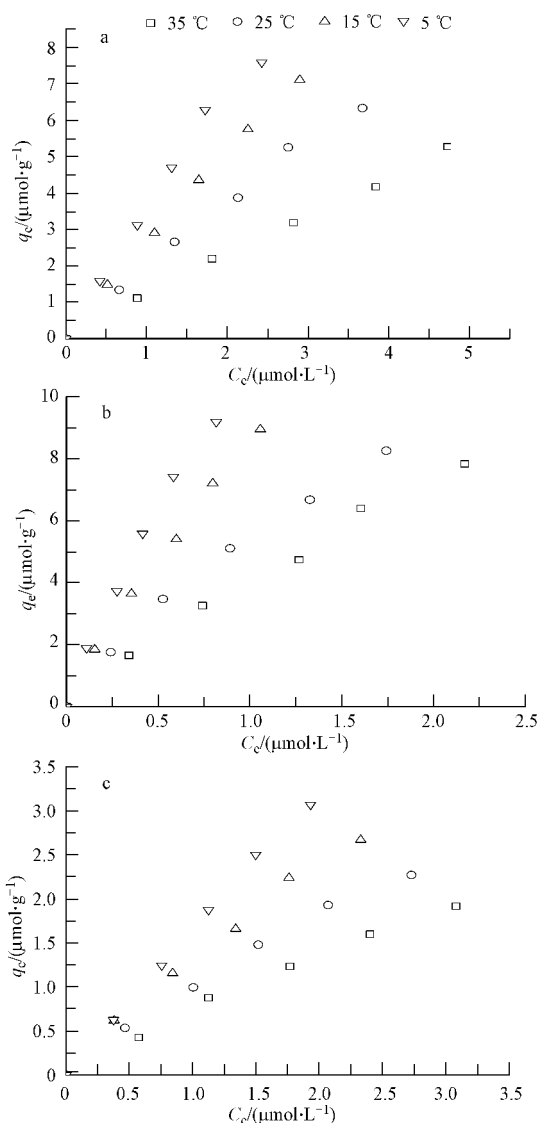


图 6 温度对 $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$ 吸附 NB (a), 3-Cl-NB (b) 和 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ (c) 的影响

Fig. 6 Effect of temperature on NB (a), 3-Cl-NB (b) and 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ (c) adsorption by $\text{CH}_3\text{-MCM-41}$

数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)。根据式 (1) 计算得出的 ΔH_{ad} 如表 2 所示 3 种 NACs 的吸附热为负值, 说明吸附是放热过程, 吸附热的绝对值大小依次为: 3-Cl-NB > NB > 3- $\text{NO}_2\text{-NB}$ 。一般来说, 吸附热越大, 吸附能力就越大。从表 2 可以看出 3 种 NACs 的吸附能力大小与焓变的顺序一致。吸附过程中的熵变 ΔS^0 可用式 (2) 计算, 计算得出的 ΔS^0 如表 2 所示, 可以看出, ΔS^0 为负值, 说明吸附过程中熵减小。

$$RT \ln K_d = T \Delta S^0 - \Delta H_{\text{ad}} \quad (2)$$

表2 不同温度下3种NACs的 K_d 和计算所得的 ΔH_{ad} 和 ΔS^0 Table 2 K_d of three NACs at different temperature and the calculated ΔH_{ad} and ΔS^0

化合物	$K_d / (L \cdot g^{-1})$				ΔH_{ad}	ΔS^0
	5 °C	15 °C	25 °C	35 °C	/(kJ·mol ⁻¹)	/(J·mol ⁻¹)
NB	3.21	2.45	1.70	1.08	-25.7	-82.7
3-Cl-NB	12.12	8.85	5.06	3.79	-28.8	-82.8
3-NO ₂ -NB	1.61	1.22	0.90	0.66	-21.2	-72.3

3.3 CH₃-MCM-41 的吸附再生实验

经过5次重复试验后,CH₃-MCM-41对3-Cl-NB和NB的吸附量变化如表3所示.从表3可以看出,随着使用次数的增加,CH₃-MCM-41对3-Cl-NB和NB的吸附有一定的减少,但CH₃-MCM-41再生后对3-Cl-NB和NB的吸附量仍然达到初次使用时的90%以上,表明CH₃-MCM-41的吸附性能稳定,具有良好的应用前景.

表3 CH₃-MCM-41 吸附再生实验Table 3 The adsorption capacity of the regenerated CH₃-MCM-41

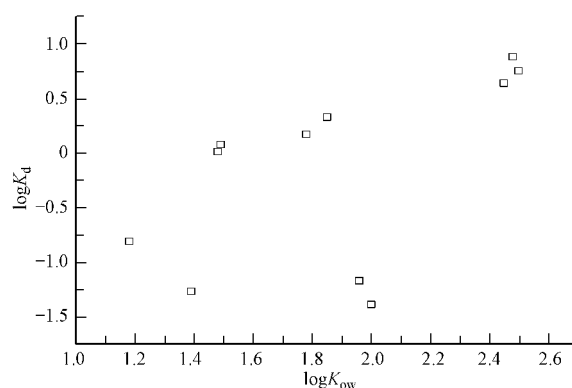
使用次数	吸附量/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	3-Cl-NB	NB
1	8.25	6.16
2	8.10	6.06
3	8.01	6.01
4	7.62	5.88
5	7.39	5.67

3.4 CH₃-MCM-41 吸附 NACs 的机理探讨

一般认为物理吸附的焓变不大于20 kJ·mol⁻¹,化学吸附的焓变大约为100 kJ·mol⁻¹(Faust *et al.*, 1987).从NB、3-Cl-NB和3-NO₂-NB的吸附焓变可以推测,NACs在CH₃-MCM-41上的吸附为物理吸附.

NACs在无机材料上的吸附作用主要有氢键作用、疏水作用和电子供体/受体配位作用(Haderlein *et al.*, 1996; Boyd *et al.*, 2001; Qin *et al.*, 2007).前期研究表明,氢键作用不是NB在MCM-41上的吸附机理,因此对于CH₃-MCM-41的吸附,氢键作用也可以忽略不计.对于疏水有机物,疏水作用可能是NACs在CH₃-MCM-41上的吸附机理,即吸附过程中的主要驱动力是所谓的“疏水键力”.疏水有机物的“疏水键力”的大小与有机物的 K_{ow} 有直接关系, K_{ow} 越大,“疏水键力”越大,吸附能力就越大;相反 K_{ow} 越小,“疏水键力”越小,吸附能力就越小(Wang *et al.*, 2010).图7为 $\log K_d$ 与 $\log K_{ow}$ 的关系,可以看出, $\log K_d$ 与 $\log K_{ow}$ 没有明显的关系,说明

NACs的疏水作用不是CH₃-MCM-41吸附的主要机理.

图7 $\log K_d$ 与 $\log K_{ow}$ 的关系Fig. 7 Plot of $\log K_d$ versus $\log K_{ow}$

从表1可以看出,当苯环上存在吸电子取代基时,CH₃-MCM-41的吸附能力增强,当苯环上存在供电子取代基时,CH₃-MCM-41的吸附能力减弱,如4-Cl-NB的分配系数是4-NH₂-NB的84倍.这可能是由于含有吸电子取代基的NACs,苯环带正电,而CH₃-MCM-41表面硅氧烷上存在多余电子,当NACs吸附到CH₃-MCM-41上,苯环将与CH₃-MCM-41表面硅氧烷形成电子供体/受体作用,即硅氧烷中的氧作为电子供体,NACs中的苯环作为电子受体(Haderlein *et al.*, 1993; 1996).此外,2NP的 K_d 是3NP和4NP的36倍和33倍,这是因为—OH与邻位的—NO₂形成氢键,降低了供电子基团的供电效应(Haderlein *et al.*, 1996).

从上述分析可得出,NACs在CH₃-MCM-41上的吸附主要属于电子供体/受体配位作用,其吸附能力的大小不仅与苯环上的取代基有关,也与NACs的 K_{ow} 有关,对于含有吸电子取代基的NACs吸附, K_{ow} 越大,吸附能力越大.如CH₃-MCM-41对4-Cl-NB和4-NO₂-NB的吸附,虽然—NO₂的吸电子能力大于—Cl,但4-Cl-NB的吸附分配系数是4-NO₂-NB的4.4倍.

4 结论(Conclusions)

1) 三甲基氯硅烷修饰 MCM-41 后,有序介孔结构保持不变,比表面积、孔容和孔径均变小。

2) CH_3 -MCM-41 对 NACs 的吸附速率较快,吸附为放热过程,吸附等温线可以用线性模型拟合。

3) 当硝基苯苯环上存在供电子取代基时, CH_3 -MCM-41 的吸附能力下降;当硝基苯苯环上存在吸电子取代基时, CH_3 -MCM-41 的吸附能力增加。当硝基苯的邻位上存在可与硝基形成氢键的供电子取代基时, CH_3 -MCM-41 的吸附能力比其在间位和对位上强。对于分子态有机物,pH 的变化不影响 CH_3 -MCM-41 对 NACs 的吸附;而对于可电离有机物, CH_3 -MCM-41 对 NACs 的吸附随着 pH 的升高而降低。

4) 再生实验表明,该吸附剂吸附性能稳定,将 CH_3 -MCM-41 应用于 NACs 的吸附去除具有一定的应用前景。

5) CH_3 -MCM-41 吸附 NACs 的机理主要为 CH_3 -MCM-41 表面硅氧烷中的氧原子与苯环形成电子供体/受体配位作用。

责任作者简介: 马军(1962—),男,教授、博士生导师,教育部长江学者奖励计划特聘教授,国家级有突出贡献的中青年专家。主要研究方向水处理工艺理论与技术。E-mail: majun@hit.edu.cn.

参考文献(References):

- Beltrán F J, Encinar J M, Alonso M A. 1998. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. single ozonation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 37(1): 25-31
- Boyd S A, Sheng G, Teppen B J. 2001. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by semitic calys [J]. *Environ Sci Technol*, 35(21): 4227-4234
- Broyer M, Valange S, Bellat J P, *et al.* 2002. Influence of aging, thermal, hydrothermal, and mechanical treatments on the porosity of MCM-41 mesoporous silica [J]. *Langmuir*, 18: 5083-5091
- Faust S D, Aly O M. 1987. *Adsorption Processes for Water Treatment* [M]. USA: Butterworths Publishers. 1-7
- Gokulakrishnan N, Pandurangan A, Sinha P K. 2006. Effective uptake of decontaminating agent (citric acid) from aqueous solution by mesoporous and microporous materials: an adsorption process [J]. *Chemosphere*, 63: 458-468
- Haderlein S B, Schwarzenbach R P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces [J]. *Environ Sci Technol*, 27(2): 316-326
- Haderlein S B, Weissmahr K W, Schwarzenbach R P. 1996. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals [J]. *Environ Sci Technol*, 30(2): 612-622
- Huang Y H, Zhang T C. 2006. Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems [J]. *Water Res*, 40: 3075-3082
- Lee C K, Liu S S, Juang L C, *et al.* 2007. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 147: 997-1005
- Mangrulkar P A, Kamble S P, Meshram J, *et al.* 2008. Adsorption of phenol and *o*-chlorophenol by mesoporous MCM-41 [J]. *J Hazard Mater*, 160: 414-421
- Nevskaia D M, Castillejos-Lopez E, Muñoz V. 2004. Adsorption of aromatic compounds from water by treated carbon materials [J]. *Environ Sci Technol*, 38: 5786-5796
- Patel D B, Singh S, Bandyopadhyaya R. 2011. Enrichment of benzene from benzene-water mixture by adsorption in silylated mesoporous silica [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 137: 49-55
- Qin Q, Ma J, Liu K. 2007. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41 [J]. *J Colloid Interface Sci*, 315: 80-86
- Rajagopal C, Kapoor J C. 2001. Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon [J]. *J Hazard Mater*, B87(1/3): 73-98
- Selvam P, Bhatia S K, Sonwane C G. 2001. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves [J]. *Ind Eng Chem Res*, 40(15): 3237-3261
- 滕少香,盛国平,刘贤伟,等. 2009. 芳香族硝基化合物的微生物降解[J]. *化学进展*, 21: 534-539
- Teng S X, Sheng G P, Liu X W, *et al.* 2009. Microbial degradation of nitroaromatic compounds [J]. *Progress in Chemistry*, 21: 534-539 (in Chinese)
- Wang S, Li H, Xu L. 2006. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater [J]. *J Colloid Interface Sci*, 295(1): 71-78
- Wang F, Yao J, Sun K, *et al.* 2010. Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes [J]. *Environ Sci Technol*, 44: 6985-6991
- Walcarius A, Mercier L. 2010. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants [J]. *J Mater Chem*, 20: 4478-4511
- Zhao X S, Lu G Q, Millar G J. 1996. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41 [J]. *Ind Eng Chem Res*, 35(7): 2075-2090
- Zhao X S, Lu G Q. 1998. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study [J]. *J Phys Chem B*, 102: 1556-1561