

东南土木
青年教师
科研论丛

介孔硅材料吸附水中污染物 技术与原理

秦庆东 著

Technology and Principle for
Pollutant Adsorption
by Mesoporous Silica-based Materials

东南大学出版社

东南土木·青年教师·科研论丛

中央高校基本科研

介孔硅材料吸附水中 污染物技术与原理

秦庆东 著



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

· 南京 ·

内 容 提 要

本书共分八章,分别是绪论、MCM-41 对水中硝基苯的吸附、甲基化 MCM-41 对水中硝基苯类化合物的吸附、SBA-15 对水中氯酚的吸附、SBA-15 对水中磺胺类药物的吸附、氨基化 MCM-41 对水中染料的吸附、巯基化 MCM-41 对水中 Hg(II) 的吸附、结论与展望。

本书可供市政工程、环境工程、环境科学以及相关专业的研究人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

介孔硅材料吸附水中污染物技术与原理/秦庆东著.

—南京:东南大学出版社,2015.9

(东南土木青年教师科研论丛)

ISBN 978-7-5641-5881-1

I. ①介… II. ①秦… III. ①硅—多孔性材料—水
污染物—吸附法—研究 IV. ①X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 144125 号



介孔硅材料吸附水中污染物技术与原理

著 者 秦庆东

责任编辑 丁 丁

编辑邮箱 d. d. 00@163. com

出版发行 东南大学出版社

社 址 南京市四牌楼 2 号 邮编:210096

出 版 人 江建中

网 址 <http://www.seupress.com>

电子邮箱 press@seupress.com

经 销 全国各地新华书店

印 刷 南京玉河印刷厂

版 次 2015 年 9 月第 1 版

印 次 2015 年 9 月第 1 次印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 8

字 数 195 千

书 号 ISBN 978-7-5641-5881-1

定 价 38.00 元

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系。电话(传真):025-83791830

序

作为社会经济发展的支柱性产业,土木工程是我国提升人居环境、改善交通条件、发展公共事业、扩大生产规模、促进商业发展、提升城市竞争力、开发和改造自然的基础性行业。随着社会的发展和科技的进步,基础设施的规模、功能、造型和相应的建筑技术越来越大型化、复杂化和多样化,对土木工程结构设计理论与建造技术提出了新的挑战。尤其经过三十多年的改革开放和创新发展,在土木工程基础理论、设计方法、建造技术及工程应用方面,均取得了卓越成就,特别是进入 21 世纪以来,在高层、大跨、超长、重载等建筑结构方面成绩尤其惊人,国家体育场馆、人民日报社新楼以及京沪高铁、东海大桥、珠港澳桥隧工程等高难度项目的建设更把技术革新推到了科研工作的前沿。未来,土木工程领域中仍将有许多课题和难题出现,需要我们探讨和攻克。

另一方面,环境问题特别是气候变异的影响将越来越受到重视,全球性的人口增长以及城镇化建设要求广泛采用可持续发展理念来实现节能减排。在可持续发展的国际大背景下,“高能耗”“短寿命”的行业性弊病成为国内土木界面临的最严峻的问题,土木工程行业的技术进步已成为建设资源节约型、环境友好型社会的迫切需求。以利用预应力技术来实现节能减排为例,预应力的实现是以使用高强高性能材料为基础的,其中,高强预应力钢筋的强度是建筑用普通钢筋的 3~4 倍以上,而单位能耗只是略有增加;高性能混凝土比普通混凝土的强度高 1 倍以上甚至更多,而单位能耗相差不大;使用预应力技术,则可以节省混凝土和钢材 20%~30%,随着高强钢筋、高强等级混凝土使用比例的增加,碳排放量将相应减少。

东南大学土木工程学科于 1923 年由时任国立东南大学首任工科主任的茅以升先生等人首倡成立。在茅以升、金宝楨、徐百川、梁治明、刘树勋、方福森、胡乾善、唐念慈、鲍恩湛、丁大钧、蒋永生等著名专家学者为代表的历代东大土木人的不懈努力下,土木工程系迅速壮大。如今,东南大学的土木工程学科以土木工程学院为主,交通学院、材料科学与工程学院以及能源与环境学院参与共同建设,目前拥有 4 位院士、6 位国家千人计划特聘专家和 4 位国家青年千人计划入选者、7 位长江学者和国家杰出青年基金获得者、2 位国家级教学名师;科研成果获国家技术发明奖 4 项,国家科技进步奖 20 余项,在教育部学位与研究生教育发展中心主持的 2012 年全国学科评估排名中,土木工程位列全国第三。

近年来,东南大学土木工程学院特别注重青年教师的培养和发展,吸引了一批海外知名大学博士毕业青年才俊的加入,8 人入选教育部新世纪优秀人才,8 人在 35 岁前晋升教授或博导,有 12 位 40 岁以下年轻教师在近 5 年内留学海外 1 年以上。不久的将来,这些青年学

者们将会成为我国土木工程行业的中坚力量。

时逢东南大学土木工程学科创建暨土木工程系(学院)成立 90 周年,东南大学土木工程学院组织出版《东南土木青年教师科研论丛》,将本学院青年教师在工程结构基本理论、新材料、新型结构体系、结构防灾减灾性能、工程管理等方面的最新研究成果及时整理出版。本丛书的出版,得益于东南大学出版社的大力支持,尤其是丁丁编辑的帮助,我们很感谢他们对出版年轻学者学术著作的热心扶持。最后,我们希望本丛书的出版对我国土木工程行业的发展与技术进步起到一定的推动作用,同时,希望丛书的编写者们继续努力,并挑起东大土木未来发展的重担。

东南大学土木工程学院领导让我为本丛书作序,我在《东南土木青年教师科研论丛》中写了上面这些话,算作序。

中国工程院院士: 吴志涛

2013.12.23

前 言

随着水污染问题的日益严重和水质标准要求的进一步提高,常规水处理技术对水中污染物的去除能力明显不足。因此,开发高效、经济、简便的除污染技术尤为必要。吸附是去除水中污染物的有效方法之一,但常规的吸附材料大多存在吸附速率慢、吸附容量低和选择性差等缺点。介孔硅材料是一种新颖的纳米结构材料,由于它是在分子水平上通过自组装方式合成,具有规则可调的孔径分布,是一种理想的吸附材料和催化剂载体。本书从介孔硅材料 MCM-41 和 SBA-15 着手,根据水中不同污染物的特性,探讨其在水处理领域中的应用前景及其与水中污染物的作用机制,以期为水质安全提供有效的技术保障。

本书介绍了介孔硅材料 MCM-41 对水中硝基苯的吸附,并针对介孔硅材料 MCM-41 水热稳定性差的缺点,采用三甲基氯硅烷对 MCM-41 进行表面改性,研究甲基化 MCM-41 对硝基苯类化合物的吸附性能,并探讨吸附机理。同时,根据阴离子染料和重金属汞离子的物理化学特征,分别对 MCM-41 进行氨基化和巯基化改性,探讨改性后 MCM-41 对污染物的吸附机理。此外,与 MCM-41 相比,SBA-15 具有较宽的孔径和较厚的孔壁,从而使 SBA-15 具有较高的水热稳定性。因此,本书选择氯酚类有机物和磺胺类药物作为典型有机污染物,探讨 SBA-15 吸附氯酚类有机物的机理,揭示 SBA-15 吸附磺胺类药物的吸附规律,丰富发展了介孔硅材料吸附有机物的理论。

介孔氧化硅材料具有较大的比表面积,且孔径分布规则可调,是一种理想的选择性吸附材料。本书仅选择两种介孔硅材料吸附水中不同类型的污染物以起到抛砖引玉的作用。由于作者的学术见识有限,本书的许多观点、论证还不够严密,书中难免有疏忽,甚至不免有错误之处,敬请各位读者、同行批评指正,对此作者不胜感激。

本书是在作者博士论文的基础上进一步完善而来的,导师马军教授以及傅大放教授在本书的整个完成过程中一直给予关心并提供了重要的指导,在此一并表示深深的谢意!

在本书的写作过程中,参考了许多国内外相关专家学者的论文和著作,在参考文献中列出,向他们表示深深的谢意!但是难免仍会有遗漏的文献,在此向各位作者表示歉意。

秦庆东

2015 年 5 月于东南大学

目 录

前 言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外研究现状	3
1.2.1 介孔硅材料的合成	3
1.2.2 介孔硅材料吸附水中污染物的研究	4
1.2.3 介孔硅材料对水中污染物的吸附机理	7
1.2.4 功能化介孔硅材料的合成	8
1.2.5 功能化介孔硅材料对水中有机物的吸附	9
1.2.6 功能化介孔硅材料对水中无机阴离子的吸附	10
1.2.7 功能化介孔硅材料对水中重金属的吸附	11
1.3 课题研究的目的、意义和主要内容	13
1.3.1 研究的目的和意义	13
1.3.2 研究的主要内容	14
第 2 章 MCM-41 对水中硝基苯的吸附	15
2.1 MCM-41 的表征	16
2.2 MCM-41 对硝基苯的吸附效果	18
2.2.1 MCM-41 选择性吸附硝基苯的效果	18
2.2.2 时间对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	19
2.2.3 平衡时间对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	20
2.2.4 MCM-41 吸附硝基苯的等温线	20
2.2.5 pH 对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	22
2.2.6 离子强度、阳离子和腐殖酸对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	23
2.2.7 有机溶剂对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	25
2.2.8 脱附等温线	26
2.2.9 再生对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	27
2.3 本章小结	27

第3章 甲基化 MCM-41 对水中硝基苯类化合物的吸附	29
3.1 CH ₃ -MCM-41 的表征	30
3.2 不同改性方法对 MCM-41 吸附硝基苯的影响	34
3.3 CH ₃ -MCM-41 对硝基苯类化合物的吸附效果	35
3.3.1 吸附等温线	35
3.3.2 pH 对 CH ₃ -MCM-41 吸附的影响	37
3.3.3 离子强度对 CH ₃ -MCM-41 吸附的影响	38
3.3.4 温度对 CH ₃ -MCM-41 吸附的影响	38
3.3.5 竞争吸附对 CH ₃ -MCM-41 吸附的影响	41
3.3.6 天然水体对 CH ₃ -MCM-41 吸附硝基苯的影响	42
3.4 CH ₃ -MCM-41 吸附硝基苯类化合物的机理探讨	43
3.5 CH ₃ -MCM-41 对硝基苯的吸附穿透曲线	45
3.6 本章小结	47
第4章 SBA-15 对水中氯酚的吸附	48
4.1 SBA-15 的表征	49
4.2 SBA-15 对氯酚的吸附效果	50
4.2.1 时间对 SBA-15 吸附氯酚的影响	50
4.2.2 SBA-15 吸附氯酚的等温线	51
4.2.3 pH 对 SBA-15 吸附氯酚的影响	53
4.2.4 离子强度对 SBA-15 吸附氯酚的影响	54
4.2.5 腐殖酸对 SBA-15 吸附氯酚的影响	55
4.2.6 混合溶液中的氯酚吸附	56
4.2.7 脱附实验	56
4.2.8 吸附机理	57
4.3 本章小结	58
第5章 SBA-15 对水中磺胺类药物的吸附	60
5.1 SBA-15 对磺胺的吸附效果	61
5.1.1 接触时间对 SBA-15 吸附磺胺的影响	61
5.1.2 吸附等温线	62
5.1.3 pH 对 SBA-15 吸附磺胺的影响	64
5.1.4 离子强度对 SBA-15 吸附磺胺的影响	65
5.1.5 阳离子种类对 SBA-15 吸附磺胺的影响	65
5.1.6 混合溶液中的磺胺吸附	66
5.1.7 再生对 SBA-15 吸附磺胺的影响	67

5.2 本章小结	67
第 6 章 氨基化 MCM-41 对水中染料的吸附	69
6.1 改性 MCM-41 的表征	70
6.2 不同改性方法对 MO 的去除效果	75
6.3 NH_3^+ -MCM-41 对染料的去除效果	76
6.3.1 吸附动力学	76
6.3.2 吸附等温线	80
6.3.3 温度对 NH_3^+ -MCM-41 吸附 MO 的影响	81
6.3.4 pH 对 NH_3^+ -MCM-41 的吸附影响	83
6.3.5 阴离子对 NH_3^+ -MCM-41 的吸附影响	84
6.3.6 离子强度对 NH_3^+ -MCM-41 吸附 MO 的影响	85
6.4 本章小结	86
第 7 章 巯基化 MCM-41 对水中 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附	88
7.1 巯基化 MCM-41 的表征	89
7.2 SH-MCM-41 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的效果	93
7.2.1 SH-MCM-41 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的动力学研究	93
7.2.2 SH-MCM-41 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的等温线	94
7.2.3 pH 对 SH-MCM-41 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响	96
7.2.4 NaCl 对 SH-MCM-41 吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响	98
7.2.5 SH-MCM-41 选择性吸附 $\text{Hg}(\text{II})$	100
7.2.6 脱附实验	101
7.3 本章小结	102
第 8 章 结论与展望	103
参考文献	105

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景

随着人类社会的不断发展,环境污染问题在全球范围内日益严重,其中水污染问题已成为人类经济可持续发展的重要制约因素。有机污染物、无机污染物和病毒在人类和大自然的作用下,不断地引入水环境中,对人类和水中生物的基本生存条件构成严重的危害^[1]。为了控制水体污染、满足人类身体健康和水体环境的风险要求,多种水体污染控制技术的发展也日臻完善,包括空气吹脱和曝气、混凝和絮凝、沉和浮选、过滤、离子交换、化学沉淀、膜过滤、化学氧化、吸附和消毒等^[2, 3]。其中吸附技术由于工艺简单,成本较低,操作方便,已成为水污染控制的主流方法之一^[4]。

吸附是化学物质在两个毗邻相界面之间的富集过程。被吸附的物质称为吸附质。根据吸附质与吸收剂表面分子间结合力的性质,可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附由吸附质与吸附剂分子间引力所引起,结合力较弱,吸附热较小,容易脱附。化学吸附则由吸附质与吸附剂间的化学键所引起,犹如化学反应,吸附质分子不能在表面自由移动,吸附通常是不可逆的,吸附热较大^[5]。

水处理过程中常用的吸附剂有活性炭、 Al_2O_3 、离子交换树脂、黏土、沸石和硅胶等。由于水中污染物具有不同的化学性质和不同的存在形态,单一的吸附剂不能完全去除水中的污染物,并且对吸附性能产生影响的主要因素有吸附剂的性质、吸附质的性质和吸附过程的操作条件。

吸附剂的性质包括吸附剂的种类、颗粒大小、比表面积、颗粒的孔构造与分布、吸附剂是否是极性分子等。吸附剂的粒径越小,或者微孔越发达,其比表面积越大。吸附剂的比表面积越大,吸附点位越多,则吸附能力就越强。对于一些大分子吸附质,吸附剂的比表面积越大,则微孔提供的表面积难以起吸附作用。吸附剂内孔的大小和分布对吸附性能的影响很大。孔径越大,比表面积越小,吸附能力差;而孔径太小,则不利于吸附质扩散,并对分子直径较大的吸附质起位阻作用。吸附剂中内孔一般是不规则的,孔径范围为 0.1~100 nm,通常将孔半径大于 50 nm 的称为大孔,2~50 nm 的称为中孔,而小于 2 nm 的称为微孔。大孔的表面对于吸附贡献不大,仅提供吸附质和溶剂扩散通道。中孔能吸附较大分子,并帮助小分子溶质通向微孔。大部分吸附表面积由微孔提供。因此吸附量主要受微孔支配。采用不同

的原料和活化工艺制备的吸附剂其孔径分布是不同的。再生情况也影响孔的结构。分子筛因其孔径分布十分均匀,而对某些特定大小的分子具有很高的选择性^[6]。

一些吸附剂在制备过程中会在表面形成一定量的不均匀氧化物,其成分和数量随制备原料和活化工艺不同而异。一般把表面氧化物分成酸性和碱性两大类,并按这种分类来解释其吸附机理。经常指的酸性氧化物基团有:羧基、酚羟基、醌型羰基、正内酯基以及环式过氧基等。其中羧酸基、酯基及酚羟基为主要酸性氧化物,对碱金属氢氧化物有很好的吸附能力。对于碱性氧化物的说法尚有分歧,有的认为是如氧氮的结构,有的则认为类似吡喃酮的结构,碱性氧化物在高温(800~1 000℃)活化时形成,在溶液中吸附酸性物^[7-9]。另外,根据不同的吸附质,可以对吸附剂进行改性,从而得到吸附性能不同的吸附剂。

吸附剂是决定高效能吸附处理过程的关键因素,吸附剂应具有吸附能力强、吸附选择性好、速度快、化学性质稳定、成本低、易回收、易再生、重复使用性能良好等特点。一般工业吸附剂很难同时满足这几个方面的要求,因此,在吸附处理过程中应根据不同的需求选用不同的吸附剂。

吸附质的性质对于一定的吸附剂,由于吸附质性质的差异,吸附效果也不一样。通常对于一些溶解度较小的有机物,活性炭的吸附容量随着有机物在水中溶解度的减小而增加。如活性炭对有机酸的吸附容量按甲酸<乙酸<丙酸<丁酸的次序而增加^[4]。一些吸附质在水体中可以降低溶液的表面张力,也能使吸附质更容易被吸附剂吸附^[10]。溶质吸附量的大小同样也和溶质与溶剂之间以及溶质与吸附剂固体之间的相对亲和力大小有关。如果溶质与溶剂的亲和力大于溶质与吸附剂之间的亲和力,则溶质的吸附量小。反之,则溶质将从溶液向吸附剂表面迁移,吸附量就大。所以极性吸附剂易吸附极性的吸附质,非极性吸附剂易吸附非极性的吸附质^[4]。吸附质分子的大小和不饱和度对吸附也有一定的影响,如活性炭易吸附分子直径较大的饱和化合物,合成沸石易吸附分子直径小的不饱和化合物。因此,应根据水体中吸附质的性质选择吸附剂。

吸附操作条件是影响吸附的一个外在因素。吸附是一个吸放热过程,对于吸热反应来说,高温有利于吸附;对于放热反应来说,低温有利于吸附。溶液的 pH 值影响到溶质的存在状态(分子、离子或络合物),也影响到吸附剂表面的电荷特性和化学特性,进而影响到吸附效果。在吸附操作过程中,应保证吸附剂与吸附质有足够的接触时间,使吸附达到平衡。溶液中存在的其他物质也对吸附产生一定的影响。对于物理吸附,共存多种物质时的吸附效果较单一物质时的吸附效果差。

多孔材料由于具有较大的比表面积,长期以来广泛应用于吸附、催化和分离等领域。国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)按照孔径大小,将多孔材料分为三类:微孔材料(<2 nm)、介孔材料(2~50 nm)和大孔材料(>50 nm)。有序介孔材料是近十年来的新材料,由于其重要的潜在应用价值,成为材料与化学科学的一个研究热点,如 M41S 系列。M41S 系列介孔硅材料由 Mobil 公司于 1992 年合成,主要有 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50,结构如图 1.1。该系列材料主要特点:长程有序;具有较大的比表面积(>700 m²/g);孔径大小均匀(1.5~10 nm)、规则排列有序;孔隙率高;孔径在 2~20 nm 范围内可以连续调节;表面富

含弱酸性硅端羟基等,已被广泛地应用于工业催化,吸附分离,环境污染等领域^[11-13]。



图 1.1 M41S 系列介孔材料的结构示意图^[12]

本研究选择介孔硅材料作为研究对象,利用其较大的表面积和较窄的孔径分布,研究其对水中典型有机污染物吸附情况;并根据水体中污染物的种类和来源,针对一些特定的污染物,在介孔硅材料表面上嫁接官能团,使其具有选择性吸附作用,考察改性后介孔硅材料对这些特定污染物的吸附性能,从理论上得出改性方法与污染物特性之间的联系,为用于突发性污染和专属性吸附等问题提供技术支持作用。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 介孔硅材料的合成

有序介孔硅材料主要由水热法合成,一般是在酸性条件或碱性条件下以表面活性剂形成的超分子结构为模板,利用溶胶-凝胶工艺,温度为 70~150℃,通过有机物和无机物之间的界面定向引导作用组装成孔径为 1.5~10 nm 具有窄孔径分布和规则孔道结构的无机介孔材料。

MCM-41 介孔分子筛的合成机理有液晶模板机理(Liquid Crystal Templating Mechanism, LCT),如图 1.2(A)所示^[12]。液晶模板机理认为合成产物与表面活性剂在水中溶致液晶的现象非常相似,其原理是具有两性(亲水和疏水)基团的表面活性剂首先随着表面活性剂浓度的不断增加在水中形成球形胶团,然后再由胶团形成胶束,进而堆积成六方相。当加入无机硅源后,溶解在溶剂中的无机硅源与表面活性剂的亲水端存在相互作用力,使硅源发生水解并沉淀在表面活性剂的柱状胶团上,最后通过焙烧除去有机物种就得到了 M41S 介孔分子筛。LCT 机理认为表面活性剂形成的胶团是在加入无机硅源之前就已形成,以此作为合成 MCM-41 介孔材料的模板。由于 MCM-41 介孔材料在合成过程中,模板剂的浓度一般都大大低于形成液晶所需的最低浓度,故 LCT 机理的解释与此实验现象相矛盾^[14-16]。

MCM-41 的合成机理还有协同模板机理(Cooperative Templating Mechanism, CTM),如图 1.2(B)所示^[12]。协同模板机理认为表面活性剂形成的液晶相是形成 MCM-41

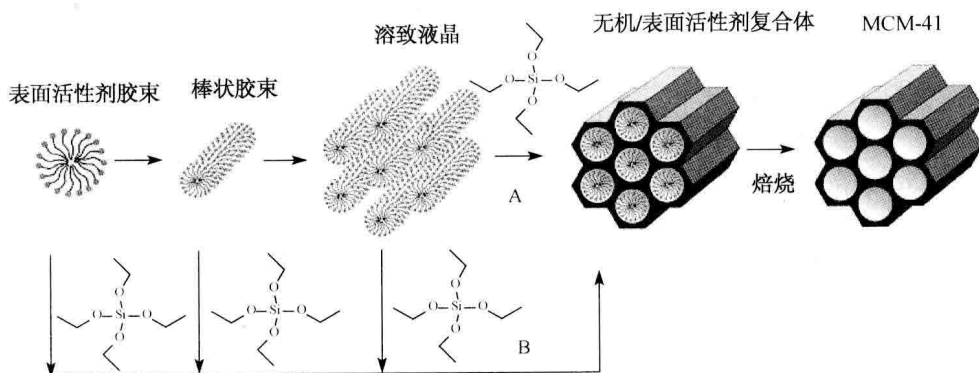


图 1.2 MCM-41 介孔分子筛的合成机理示意图(A—液晶模板机理, B—协同模板机理)^[12]

结构的模板剂,但表面活性剂的液晶相是在无机硅源加入后形成的,通过表面活性剂胶束与无机物种相互作用,按照自组装方式形成六方有序结构。胶束加速无机物种的缩聚反应过程主要是由于两相界面之间的相互作用(如静电引力、氢键或配位键等)导致无机物种在界面的浓缩而产生。协同模板机理较好地解释了介孔分子筛合成中的诸多 LCT 机理无法解释的实验现象,如低表面活性剂浓度下介孔分子筛的合成,以及合成过程中的相转变现象等^[17, 18]。

1.2.2 介孔硅材料吸附水中污染物的研究

无机介孔硅材料不仅比表面积大,而且表面含有大量的羟基,并且等电点较低和具有一定的憎水性质,因此,利用介孔硅材料的结构特性和表面特性,将其应用于水处理过程中得到了一定的关注。

Cooper 和 Burch^[19]用四种不同方法合成的介孔硅材料(M41S)吸附去除水中氰尿酸和对氯苯酚,最大吸附量均达到 150 mg/g 以上,四种介孔硅材料对对氯苯酚的吸附容量最大,作者认为对氯苯酚比氰尿酸的憎水性强,易于与吸附剂表面的强吸附位作用。利用该介孔材料催化臭氧氧化去除水中对氯苯酚时,发现吸附上的对氯苯酚被氧化去除并使介孔材料达到了再生。

Wang 等人^[20]用 MCM-22 吸附废水中的碱性染料(亚甲基蓝、结晶紫和罗丹明 B),吸附等温线可以用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,吸附容量分别为 1.8×10^{-4} mol/g、 1.2×10^{-4} mol/g 和 1.1×10^{-4} mol/g,吸附动力学符合假二级模型,膜扩散是吸附的主要控制步骤。通过热力学计算,吸附为吸热过程。此外,作者也考察了用热和芬顿试剂氧化再生天然沸石和 MCM-22 吸附亚甲基蓝的情况。发现热再生可以使 MCM-22 达到或者超过原 MCM-22 的吸附能力,但是初始的吸附速率较原 MCM-22 有所降低。增加再生的温度和时间可以使 MCM-22 结构发生坍塌,导致再生后吸附能力降低,因此用热再生存在一个最优值。而芬顿试剂氧化仅恢复了 60% 的吸附能力,这是由于铁离子与 MCM-22 发生了交换作用降低了亚甲基蓝的吸附。两种方法使天然沸石再生吸附能力恢复 60%^[21]。

O'Connor 等人^[22]在酸性条件下合成 MCM-41 吸附去除水中的赖氨酸,吸附符合 Langmuir 等温线,随着溶液 pH 的升高(pH3~6),赖氨酸带正电,MCM-41 表面带负电,由于静电吸附的作用,吸附量逐渐增大,在 pH 为 6 时的最大吸附量为 0.21 mmol/g。然而,当溶液中的离子强度增加时,由于竞争吸附的原因,吸附量显著降低。吸附机理为静电吸附和离子交换作用。

Gokulakrishnan 等人^[23]用介孔硅材料吸附去除水中的柠檬酸,考察了接触时间、柠檬酸浓度、不同吸附剂和 pH 对吸附的影响,发现柠檬酸的初始浓度分别为 100 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L 和 700 mg/L 时,吸附 90min 就达到平衡,并且吸附量随着初始浓度的升高而升高,各个吸附剂的吸附顺序为:Al-MCM-41 (Si/Al=30) > Al-MCM-41 (Si/Al=51) > Al-MCM-41 (Si/Al=72) > Al-MCM-41 (Si/Al=97) > Si-MCM-41 > H 型 β 沸石。在低 pH 时,各个吸附剂对柠檬酸的吸附效果最好,作者认为在低 pH 时,柠檬酸与吸附剂表面的羟基发生氢键作用,因此铝含量高的 MCM-41 吸附能力最好。而在高 pH 时,带负电的柠檬酸与吸附剂产生静电排斥作用。动力学分析认为吸附符合一级动力学,孔扩散为吸附的主要控制步骤。Gokulakrishnan 研究的结果与 Khalid^[24]研究的结果不一致,后者得出 Si/Al 比越大对有机物(苯酚)的吸附越有利,这可能是由于不同的有机物具有不同的吸附机理造成的。

Zhao 等人^[25]用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和十六烷基溴化吡啶(CPB)合成的 MCM-41 吸附水中离子型有机物(氯乙酸,二氯乙酸、三氯乙酸)和非离子型有机物(甲苯、萘、甲基橙),发现含有表面活性剂的 MCM-41 对各种有机物均有很好的吸附,而煅烧后的 MCM-41 仅对非离子有机物存在少量吸附。由于离子间的静电作用,离子型有机物在 CTAB 合成的 MCM-41 上的吸附量大于 CPB 合成的 MCM-41。相反,由于 π - π 电子作用,非离子型有机物在 CPB 合成的 MCM-41 上的吸附量大于 CTAB 合成的 MCM-41。

Mangrulkar 等人^[26]在碱性条件下合成 MCM-41 吸附去除水中的苯酚和间氯苯酚,发现煅烧前 MCM-41 比煅烧后 MCM-41 能更好地吸附苯酚和间氯苯酚,由于煅烧前 MCM-41 含有表面活性剂提高了 MCM-41 表面的憎水性。另外,煅烧前 MCM-41 对间氯苯酚的吸附效果比苯酚好,因为,在较高 pH 下,苯酚容易发生电离,不利于吸附;同时,间氯苯酚的憎水性能比苯酚高,更有利于 MCM-41 的吸附。

Wei 等人^[27]发现 MCM-41 能有效地吸附烟草萃取液中的亚硝胺,并且去除效果比活性炭好。当在 MCM-41 骨架中引入铝原子时,能促进亚硝胺的吸附。作者认为吸附亚硝胺的原因有 MCM-41 孔径几何维数的限制作用,表面阳离子的静电作用和吸附剂的酸性作用。

用 MCM-41 作为载体去除水中有机物也得到了一些研究,如利用 MCM-41 具有较大的比表面积负载 TiO_2 进行光催化降解有机物^[28, 29]或者负载还原性金属使有机物还原^[30]。Hsien 等人在 MCM-41 上负载 TiO_2 光催化氧化降解水中的苯、氯苯、二氯苯和苯酚。结果表明有机物的降解与有机物的挥发性和亲核性有很大关系,挥发性越大的有机物降解产生的 CO_2 越少,而亲核试剂苯酚的降解则最易。另外, TiO_2 的负载量存在一个最佳值。Li 等

人在 MCM-41 上负载 TiO_2 光催化降解 Orange II 也取得了较好的结果。Schüth 等人则在分子筛上负载钡去除水中的二氯苯,发现在去离子水中,Y 型沸石,MCM-41 以及氧化铝上负载钡的去除效果较好,而在 ZSM-5 上的去除效果不明显,由于 ZSM-5 沸石孔径较小,二氯苯不能进入孔道内进行反应。当水中存在亚硫酸盐时,只有 Y 型沸石($\text{Si}/\text{Al}=200$)负载钡效果较好,其他负载型沸石效果均明显减少,这是由于 MCM-41 的孔径较大使得亚硫酸盐能进入孔道中使钡中毒。

由于介孔硅材料表面含有大量的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团,对重金属离子也有较强的亲和力,因此,能用作吸附剂处理含重金属离子的废水^[31-33]。靳昕等人以 MCM-41 处理含铬废水,在 pH 为 6~6.8 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始浓度为 10 mg/g,可使水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率达 92.70%,饱和吸附量为 86.56 mg/g,吸附符合 Langmuir 型吸附等温线。由再生实验可以得出,MCM-41 在酸中浸泡 24 h 以上,再生效果较好,可重复使用。杨静等人以气相氧化硅为硅源,十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,分别在碱性(氢氧化钠和四乙基氢氧化铵)和酸性介质条件(盐酸)下水热合成了 MCM-41 有序介孔材料 MCM-41-N, MCM-41-T 和 MCM-41-H。用 X 射线衍射、氮气吸附-脱附等手段对比分析了合成的 3 种 MCM-41 介孔材料的物相、比表面积、孔径、孔体积等,发现酸性介质中合成介孔材料的孔径最大。在此基础上,利用 MCM-41 介孔材料对比研究了处理含镉离子(Cd^{2+})废水的效果和机理,确定了不同介孔材料用量、不同初始 pH 条件下 MCM-41 介孔材料对水中 Cd^{2+} 的吸附率和吸附量。结果表明:介孔材料用量相同时,溶液 pH 的增大有利于提高 3 种 MCM-41 介孔材料对水中 Cd^{2+} 的处理效果。在 pH 从 7.0 到 8.0 的过程中,其吸附率有 1 个突变,MCM-41-T 对 Cd^{2+} 吸附率从 35.65% 提高到 62.15%;MCM-41-N 的从 38.80% 提高到 69.40%;MCM-41-H 的从 50.22% 提高到 73.47%。孔径最大的 MCM-41-H 对 Cd^{2+} 的吸附效果最佳,最大吸附率为 89.56%,最大吸附容量为 8.57 mg/g。吸附溶液 pH 的大小和介孔材料的孔径尺寸是决定吸附量大小的关键因素,因此,重点应通过优化合成工艺提高介孔材料的孔径。Terdkiatburana 等人用 MCM-22 吸附水中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,最大吸附量分别为 33 mg/g 和 78 mg/g,当水中存在腐殖酸时,由于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 与腐殖酸发生络合作用,吸附量明显降低。

M41S 系列介孔硅材料在水处理中的应用研究才刚刚开始,对于该材料实际应用于水处理中,还需要详细的研究。例如 MCM-41 虽然具有很高热稳定性,但是在水溶液中结构容易发生坍塌。其中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键在水中容易发生水解,导致孔容和比表面积减小。因此一些水热稳定性高的硅介孔材料已被制备并应用于水处理过程中。Fujita 等人^[34, 35]用高硅沸石吸附臭氧去除水中的三氯乙烯时,发现高硅沸石既能吸附臭氧也能吸附三氯乙烯,并且反应速率较单纯臭氧有明显的提高。Sagehashi 等人^[36]用高硅沸石吸附臭氧降解水中的 MIB 并能很好地控制溴酸盐产量。Guo 等人^[37]的研究结果表明用 H-ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}=48$)可以有效地吸附水中的对氯硝基苯和间氯硝基苯,对对氯硝基苯的最大吸附量可以达到 120 mg/g,而对间氯硝基苯的最大吸附量为 20 mg/g,并且对氯硝基苯的扩散系数是间氯硝基苯的 100 倍,因此,作者认为可以用 H-ZSM-5 分离对氯硝基苯和间氯硝基苯混合溶液。

1.2.3 介孔硅材料对水中污染物的吸附机理

无机离子在介孔硅材料上的吸附主要是静电吸引和表面络合作用^[38],而水中有机物在介孔硅材料表面上的吸附过程可能有多种途径。阳离子有机物的吸附主要基于异种电荷之间的相互吸引作用、离子交换作用和表面络合作用^[39, 40]。而介孔硅材料对水中非离子有机物吸附一般认为存在三种作用。(1)非极性和弱极性化合物在介孔硅材料表面附近区域的分配作用,这种作用的驱动力是有机物的疏水性。在水体中,非离子型有机物在吸附到亲水性介孔硅材料表面之前,有机物需要替代早已吸附在表面上的水分子,由于非极性和弱极性有机物与介孔硅材料表面没有氢键结合作用,这些有机物不会像水分子那样与无机表面进行有效的相互作用。因此,从水相到水覆盖的亲水性固体的表面吸附可能不能解释非极性或弱极性有机物在介孔硅材料表面吸附过程。这存在两种推测的机理。首先,中等极性介孔硅材料的部分表面(—Si—O—Si—)可以允许极性水分子和非极性有机物存在某种程度的交换;其次,水体中的有机物可以很快扩散到与固体表面邻近的“特殊”水中或填充到固体的纳米级孔隙中,固体表面具有一层有序表面的水膜即微层水,当有机物在固体表面发生吸附时,微层水中的水分子发生脱附,这一层水分子与水分子之间的相互作用的破裂,就为整个有机物的吸附过程提供了额外的能量^[41-44]。(2)络合与电子供体/受体配位作用。这两种作用是硝基苯类化合物在黏土上的吸附机理。由于芳香环上硝基取代物具有很强的吸电子特性,许多硝基化合物都有很强的吸引电子供体能力,靠近芳香环上 π 电子云(即硝基化合物是电子受体)。黏土表面的硅氧烷上存在多余电子,只要这些硅氧烷表面氧没有被大量的水合阳离子所阻挡,硝基化合物就能与其构成一个电子供体/受体的复合物。Haderlein 和 Schwarzenbach^[45]研究了硝基苯类化合物在高岭土上的吸附情况,发现硝基苯类化合物可逆地吸附到高岭土中的硅氧烷表面上,并且在几分钟内吸附就达到平衡,其吸附量随着硝基苯上的吸电子取代基增多而增大。当高岭土可交换阳离子是强水合阳离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+})时,硝基苯类化合物基本不发生吸附,作者认为吸附机理是硅氧烷中的氧原子与苯环发生了电子供体/受体配位作用。这种电子供体与电子受体配位程度也取决于单位质量黏土中硅氧烷丰度,硅氧烷越多,吸附量就越大^[46]。Weissmahr 等人^[47]利用原位光谱技术(^{13}C -NMR、ATR-FTIR、UV/VIS、XRD)认为硝基苯类化合物在黏土上的吸附主要是电子供体/受体配位作用,即硅氧烷中的氧是电子供体,硝基化合物为电子受体,吸附上的硝基苯类化合物与硅氧烷形成共平面的复合体,而强水合阳离子只是阻碍了有机物到达黏土表面点位。然而,Boyd 等人^[48]利用 FTIR 光谱、量子化学计算和分子动力学模型认为硝基苯类化合物在钾蒙脱石上的吸附是通过硝基与钾离子的络合作用,因为作者观察到了吸附在钾蒙脱石上的硝基化合物中的硝基在 FTIR 光谱上发生了迁移。Li 等人^[49]通过计算硝基苯类化合物在钾蒙脱石上的吸附焓变,也认为硝基苯类化合物是与蒙脱石上的钾离子发生络合作用而被去除的。(3)氢键作用。氢键是两个原子间由氢原子生成的键,氢原子的配位数不超过 2,另外,只有电负性最强的原子才能生成氢键,而且两个成键原子的电负性越大,氢键的强度就越大,例如氟、氧和氮都会具有生成氢键的能力^[50]。介孔

硅材料表面含有大量的硅羟基,能与非离子有机物生成氢键。Lu 等人^[51]证明了敌敌畏在 TiO_2 上的吸附机理为氢键作用。Park 等人^[52]也证明了在低 pH 下,分子态吡啶甲酸中的 N 原子能与硅胶表面的羟基形成氢键。在 $\text{pH} > 5$ 时,吡啶甲酸中的羧基官能团发生电离,其羧酸官能团也能与硅胶表面的羟基形成氢键。

1.2.4 功能化介孔硅材料的合成

水体中污染物包括有机污染物(极性、弱极性和非极性有机物)和无机污染物(重金属和阴离子)。不同的污染物在吸附剂上的吸附方式不同,有分配机制、静电作用、氢键作用和络合作用等。为了有效地去除水中污染物,对于不同的污染物,吸附剂表面必须具备与之相匹配的吸附点位。因此,通过合成不同表面官能化的介孔硅材料,可以选择性地吸附去除水中的污染物。

由于介孔硅材料具有大的比表面积和孔容、均一可调的介孔孔径和吸附容量大,可以作为催化剂、吸附剂或催化剂载体。但介孔硅材料的表面官能团种类较少,对一些特定的污染物不能产生吸附作用,因此研究人员开始对介孔硅材料进行改性。改性的方法有均相嫁接方法^[53]和异相嫁接方法^[54-57]。均相嫁接方法是在制备介孔硅材料的过程中加入改性剂,当混合液反应一定时间后,放入高压反应釜反应一段时间,得到的固体用有机溶剂洗涤,其中的表面活性剂用萃取的方法去除。异相嫁接方法是在合成后的介孔硅材料表面上嫁接官能团。在介孔硅材料表面上有三种硅羟基:孤立的、氢键的、成对的,硅烷化时只有那些自由的 $-\text{SiOH}$ 和 $-\text{Si}(\text{OH})_2$ 参加硅烷化反应,氢键的硅羟基形成亲水网络,很难被硅烷化。常见的有表面硅烷化、引入巯基、氨基、羧基、磺酸基等。由于介孔硅材料的表面只有硅羟基(40%~60%),并且改性剂只与硅羟基反应,因此,介孔硅材料的改性一般都在氮气氛围下的有机溶剂中进行。常见的有机溶剂有甲苯、二甲基甲酰胺、1-4 二氧六环。改性剂有三甲基氯硅烷、环式糊精、嘧啶、2-巯基嘧啶、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。改性温度 70~180℃,回流 24 h,最后得到的改性 MCM-41 介孔材料用有机溶剂(甲苯、异丙醇、乙醇、丙酮和乙醚)和水洗涤去除剩余的改性剂并在一定温度下真空干燥约 100℃。嫁接后的介孔材料,由于有机官能团接枝在介孔硅材料的内表面,占据了孔道内部空间,使其比表面积、孔容和孔径都减小。硅烷化后的介孔材料也改变了表面极性和水热稳定性。

Park 和 Komarneni^[58]将 MCM-41 用不同的烷基化试剂处理 6 h,脱除模板剂后,改性的介孔材料除孔径变化外,孔容、比表面积保持不变。将 MCM-41 用癸基(Decyl Groups)和甲基(Methyl Groups)进行双功能化处理,癸基修饰孔的边缘,甲基修饰孔的内部,修饰后的介孔材料显示出疏水性。Igarashi 等^[59]用异相嫁接方法利用有机硅烷(甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷)改性 MCM-41 提高材料的憎水性从而提高结构的水热稳定性,有利于该材料作为吸附剂和催化剂使用。Zhao 和 Lu^[54]用三甲基氯硅烷改性 MCM-41,发现自由硅羟基和偕硅羟基是硅烷化的主要作用点。硅烷化的处理程度可以通过前期的热处理得到提高。通过研究水蒸气吸附等温线可以得出,改性的 MCM-41 表面憎水性很强并且没有发现小孔堵塞和毛细管凝聚情况。而在研究苯蒸气吸附过程中,