



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209074 中图分类号 X523 文献标识码 A

魏晨军, 孟宪荣, 许伟, 等. 氨基改性 MCM-41 对水中 1,2-二氯乙烷的吸附[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 13-23. [WEI Chenjun, MENG Xianrong, XU Wei, et al. Adsorption of 1,2-dichloroethane in water by amino modified MCM-41[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(1): 13-23.]

氨基改性 MCM-41 对水中 1,2-二氯乙烷的吸附

魏晨军^{1,2}, 孟宪荣², 许伟², 周佳伟^{1,2}, 吴建生², 施维林^{1,✉}

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州市环境科学研究所, 苏州 215009

摘要 为治理地下水中氯代烃污染, 以 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为改性试剂, 采用共聚法制备 NH₂-MCM-41。利用 XRD、SEM、TEM、BET 和 FT-IR 对材料结构进行表征, 并研究材料对水中 1,2-二氯乙烷 (1,2-DCA) 的吸附行为。结果表明: 氨基取代部分硅羟基, 造成孔道毛糙, 未改变材料的六方堆积结构; 改性后材料比表面积、孔容、孔径分别减小了约 10%、25% 和 26%。氨基的引入增强了材料对 1,2-DCA 的亲力和吸附能力, 吸附容量由 11.75 mg·g⁻¹ 增加到 15.59 mg·g⁻¹, 提升 32.68%; NH₂-MCM-41 对 1,2-DCA 吸附初始阶段受物理吸附控制, 后续过程主要受化学吸附控制; 颗粒内扩散拟合表明颗粒内扩散过程是主要控速步骤; 等温吸附拟合说明材料吸附位点分布均匀, 吸附过程中单层与多层吸附共存; 在温度为 20 ℃, pH 为 7 时 NH₂-MCM-41 对 1,2-DCA 的吸附效果最佳; 腐殖酸 (HA) 和共存阴离子对 NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 起抑制作用。由此可知, NH₂-MCM-41 能够有效地吸附水中 1,2-DCA。该研究成果可为地下水氯代烃污染治理提供相关参考。

关键词 MCM-41; 氨基; 功能化; 吸附; 1,2-二氯乙烷

近年来, 随着“退二进三”“退城进园”等政策的实施, 产生大量的遗留地块, 土壤和地下水污染严重, 其中不乏 1,2-二氯乙烷 (1,2-DCA) 污染地块^[1]。1,2-DCA 是一种重要的有机溶剂和产品中间体, 属于典型的“三致”化合物^[2-3]。此外, 1,2-DCA 具有迁移性强、不易自然降解等特点, 能长久地存在于地下水环境中, 有较大的生态环境风险^[4]。因此, 如何高效去除 1,2-DCA 等氯代烃类污染物成为地下水污染治理领域亟待解决的问题。

地下水常用的修复技术包括抽出-处理、原位化学氧化/还原、可渗透性反应墙等技术 (PRB)^[5-8]。可渗透性反应墙技术作为一种原位地下水修复技术, 在国内外氯代烃污染地下水修复中得到广泛应用^[9-10]。传统的 PRB 介质主要为零价铁材料, 但零价铁存在易团聚、易氧化等问题^[11]。因此, 寻找一种环境友好、结构稳定和性能优异的介质材料对提升 PRB 性能具有重要意义。

介孔硅材料是一类通过自组装形成的孔道规则的无机多孔材料^[12], 孔径为 2~50 nm。相较于传统多孔材料, 介孔硅材料具有比表面积较大、孔道结构规则、可调、表面易修饰等特点^[13-14]。MCM-41 具有六方堆积结构, 易于污染物扩散^[15]。已有研究^[12]表明, MCM-41 对重金属、小分子有机物及染料等污染物具有良好的吸附效果。但 MCM-41 存在表面基团单一、内部晶格缺陷较少的弊端^[16]。目前, 常采用有机改性和金属掺杂等方式增加 MCM-41 表面基团和内部活性位点, 进而

收稿日期: 2022-09-14; 录用日期: 2022-12-05

基金项目: 苏州市科技局项目 (SS202036, SS2019005); 2020 年度第五期“333 高层次人才培养工程”项目 (BRA2020130)

第一作者: 魏晨军 (1997—), 男, 硕士研究生, 1490515586@qq.com; ✉通信作者: 施维林 (1965—), 男, 博士, 教授, weilinshi@163.com

提升其吸附和催化性能^[16-17]。已有研究^[18]表明,氨基的引入会增加MCM-41的活性位点。目前MCM-41材料的应用研究集中于工业废水中重金属和染料的去除^[18-19],而在地下水修复中的应用研究鲜有报道。利用介孔硅材料比表面积大、孔道规则可调、表面易修饰等优点,研发高效介孔硅材料,将其作为PRB吸附介质或载体材料,对提升PRB传统介质材料吸附性差、易团聚失效等问题具有重要意义。

本研究采用共聚法制备氨基改性MCM-41材料,采用多种表征技术对材料微观形貌和结构进行表征;以NH₂-MCM-41为1,2-DCA吸附剂,模拟地下水环境,探究其吸机理及影响因素,阐明NH₂-MCM-41结构与吸附行为之间的关系,为改性MCM-41材料作为可渗透性反应墙介质提供基础参数,为介孔硅材料在氯代烃污染地下水修复中的应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1) 实验试剂。1,2-二氯乙烷(1,2-DCA),购自上海凌峰化学试剂有限公司;盐酸和氢氧化钠,购自国药集团化学试剂有限公司;乙醇、正硅酸乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水和3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),购自上海麦克林生化科技有限公司。以上试剂均为分析纯。实验用水为超纯水,电导率为0.055 μS·cm⁻¹。

2) 实验仪器。7890B-5977A型气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司);BSA124S型电子分析天平(德国赛多利斯公司);SX₂-2.5-10箱式电炉(上海苏达实验仪器有限公司);DHG-9023A电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);THZ-82A数显水浴恒温振荡器(常州普天仪器制造有限公司);85-2A恒温磁力搅拌器(江苏科析仪器有限公司);HWCL-3集热式恒温磁力搅拌浴(郑州长城科工贸有限公司)。

1.2 MCM-41和NH₂-MCM-41的合成

称取1 g CTAB溶于130 mL去离子水中,加入90 mL浓氨水,60 °C下搅拌至混合均匀;再缓慢滴加5 mL TEOS,持续搅拌3 h后,室温晶化48 h,所得产物经抽滤洗涤后于60 °C烘干;最后在马弗炉中550 °C煅烧6 h,得纯MCM-41。

称取1 g CTAB溶于130 mL去离子水中,60 °C下搅拌至澄清,加入90 mL浓氨水,60 °C下搅拌至混合均匀,缓慢滴加5 mL TEOS,搅拌1 h后,加入1 mL APTES;继续搅拌6 h后,室温晶化48 h,所得产物经抽滤洗涤后于60 °C下烘干;最后经无水乙醇萃取6 h后,烘干得NH₂-MCM-41。

1.3 材料表征

利用X射线衍射仪(Bruker D8 Advance)分析材料的晶格结构(扫描范围为2°~5°,扫描速度为0.5(°)·min⁻¹);利用扫描电子显微镜(德国ZEISS GeminiSEM 300)分析材料表面形貌;利用透射电子显微镜(FEI Talos F200s)分析材料微观形貌;利用全自动比表面及孔隙度分析仪(康塔Autosorb-IQ-MP)测定材料的比表面积和孔径分布(吸附气体N₂,脱气温度200 °C,脱气时间8 h);利用傅里叶红外光谱(Thermo Scientific Nicolet iS5)分析材料表面基团(波数为400~4 000 cm⁻¹)。

1.4 吸附实验

1) 批量吸附实验。配制若干份20 mg·L⁻¹ 1,2-DCA溶液于250 mL锥形瓶中,分别投加0.1 g材料并置于恒温水浴振荡器中,在10、20、30和40 °C下,以250 r·min⁻¹的转速振荡120 min后,取样,过0.22 μm有机滤膜,利用气相色谱质谱联用仪测定1,2-DCA浓度,并计算吸附容量。初始pH、阴离子浓度、腐殖酸浓度的探究方法与之类似。

2) 吸附动力学实验。配制2份20 mg·L⁻¹ 1,2-DCA溶液于250 mL锥形瓶中,分别投加0.1 g MCM-41和NH₂-MCM-41,于20 °C恒温振荡器中以250 r·min⁻¹的转速振荡,在设定的时间(0、5、

10、15、30、60、90 和 120 min) 取样, 检测方法同上。

3) 吸附等温线实验。配制若干份 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 1,2-DCA 溶液于 250 mL 锥形瓶中, 分别投加 0.1 g MCM-41 和 NH_2 -MCM-41, 于 20°C 恒温振荡器中以 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡, 于 120 min 后取样, 检测方法同上。

吸附量计算方法见式 (1)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为 1,2-DCA 初始浓度和吸附平衡时质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为 MCM-41 和 NH_2 -MCM-41 的小角度 XRD 谱图。可以看出, MCM-41 材料在 2θ 为 2.2° 、 4.1° 、 4.4° 和 6.3° 存在 4 个强度不一的衍射峰, 分别对应于材料晶胞的 (100)、(110)、(200) 和 (210) 晶面, 说明 MCM-41 呈现有序的六方堆积结构, 与已有研究结果^[20-21]一致, 属于典型的介孔二氧化硅结构。 NH_2 -MCM-41 材料 (100)、(110) 和 (200) 晶面所产生的衍射峰仍然存在, 强度有所降低, (210) 晶面的衍射峰消失。说明氨基的引入使得材料结晶度和有序度略有下降, 但并未改变基本晶格结构, 仍保持规则的六方堆积结构, 与 ENSHIRAH 等^[14]的研究结果一致。

图 2 为 MCM-41 和 NH_2 -MCM-41 在波数为 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 的 FT-IR 谱图。可以看出, MCM-41 在 $3\,440 \text{ cm}^{-1}$ 处存在一个宽吸收峰, 该峰由 Si—OH 的伸缩振动及吸附水分子所产生^[18,22]; $1\,090 \text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰, 800 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 伸缩振动峰; 460 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的弯曲振动峰, 上述均为介孔 SiO_2 的典型特征峰。 NH_2 -MCM-41 在 $3\,340 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度较 MCM-41 处的有明显下降, 这归因于 Si—OH 与 APTES 反应后羟基数量减少^[23-24]。此外, 相较于 MCM-41, NH_2 -MCM-41 在 $1\,480$ 、 $1\,560$ 、 $2\,850$ 和 $2\,930 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰, 其中 $1\,480 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,560 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{NH}_2$ 的变形振动峰; $2\,850 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,930 \text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰。该结果表明, 材料表面的 Si—OH 与 APTES 成功发生反应, 氨基成功引入至材料中^[24-26]。

图 3 为 MCM-41 和 NH_2 -MCM-41 的 SEM 图。图 3(a) 和图 3(c) 显示 MCM-41 和 NH_2 -MCM-41 由大量六边形颗粒堆积而成, 晶粒结晶度好, 未出现明显的团聚现象, 颗粒直径介于 $200\sim 700 \text{ nm}$,

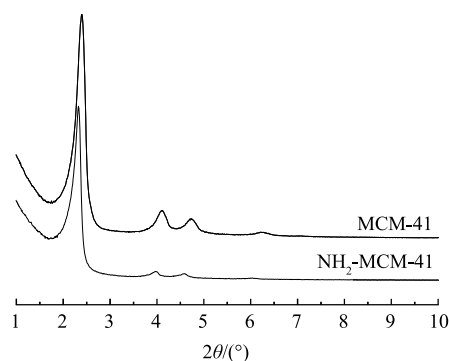


图 1 MCM-41 和 NH_2 -MCM-41 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of MCM-41 and NH_2 -MCM-41

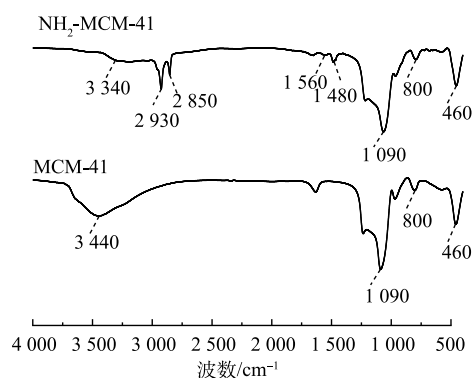


图 2 MCM-41 和 NH_2 -MCM-41 的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of MCM-41 and NH_2 -MCM-41

这与已有研究结果^[27]一致,表明氨基的引入未破坏材料的颗粒形态。此外,大量六边形颗粒具有良好的分散性,有利于污染物分子的扩散^[20]。图 3(d)显示 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 颗粒周围存在絮状物,推断是改性后接入的氨基。部分氨基附着在颗粒附近,对材料颗粒形态造成一定的影响^[28]。已有研究^[20,28]表明,氨基的引入会使材料表面活性位点增多,有利于材料对污染物分子的吸附。

图 4 为 MCM-41 和 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 的 TEM 图。图 4(a)和图 4(c)显示改性前后材料的微观切面均为六边形,形状规整,氨基的引入使材料表面毛糙。图 4(b)和图 4(d)为 MCM-41 和 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 孔道横截面。可以看出,两者均具有规整的孔道结构,孔径为 3~4 nm,孔道连通性好,未出现孔道堵塞情况,该结构有利于污染物分子的扩散。但 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 材料孔道壁变得模糊,原因是氨基引入孔道内部,影响了孔道连通性。由两者 TEM 图的对比结果可知,氨基并未改变材料的基本结构,这进一步验证了 XRD 及 SEM 的分析结果。

图 5 为 MCM-41 和 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图,表 1 为 MCM-41 和 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 的比表面积及孔的相关参数。由图 5(a)和图 5(b)可知,改性前后材料的 N_2 吸附脱附曲线均属于 IUPAC 分类中的 IV 型吸附等温线,存在明显的滞后环,说明 2 种材料均具有明显的介孔特性^[29],该结果与 XRD 分析结果相吻合。MCM-41 属于 H4 型回滞环,说明材料含有狭窄裂隙。 $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ 属

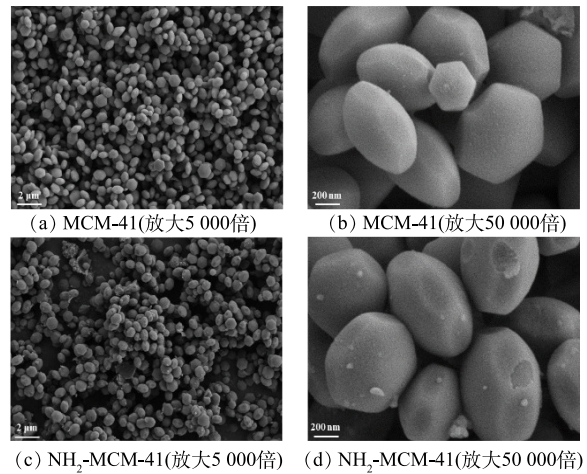


图 3 不同材料的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of different samples

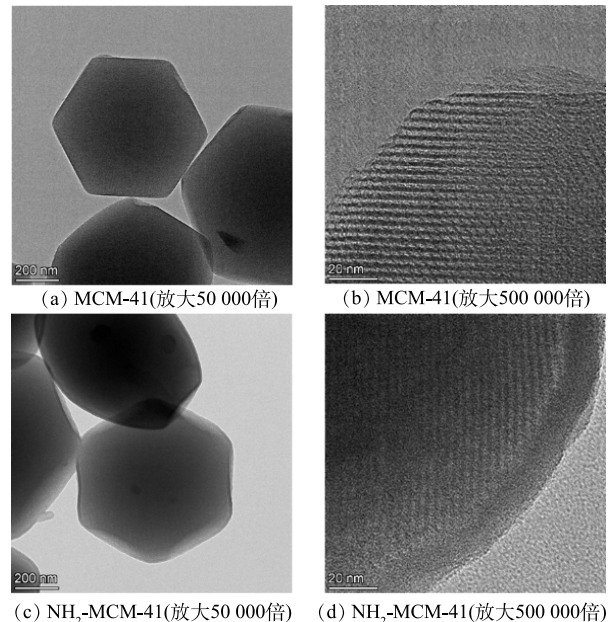


图 4 不同材料的透射电镜图

Fig. 4 TEM images of different samples

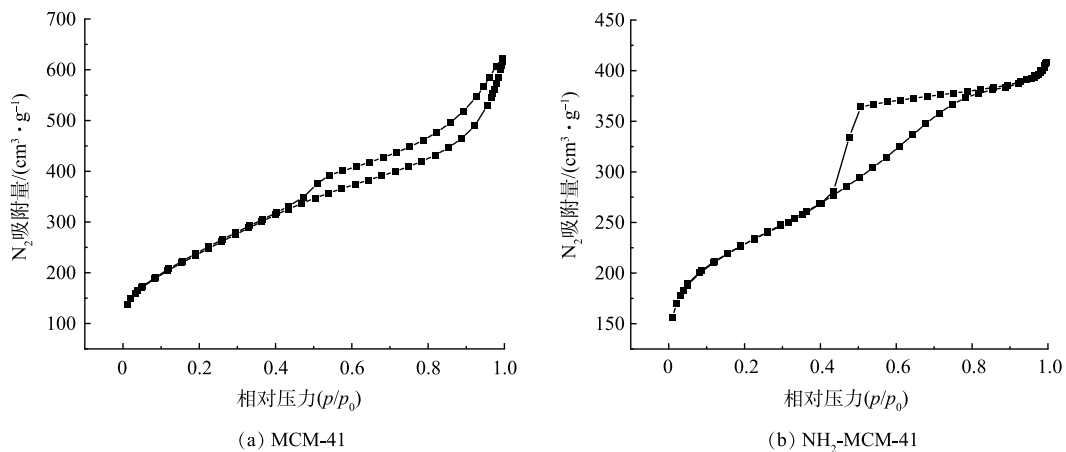


图 5 不同材料 N_2 吸附脱附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of different materials

于H2型回滞环,说明材料存在密堆积球形颗粒间隙孔。其原因是氨基的引入,使孔道连通性下降,导致脱附支较为陡峭^[18,20]。

表1显示NH₂-MCM-41比表面积、孔容以及孔径较MCM-41分别减小了约10%、25%和26%。这说明氨基的引入使材料孔道变粗糙、变窄,孔径变小,降低了孔道有序度^[27],进而使其比表面积、孔容减小。NH₂-MCM-41比表面积达到776.37 m²·g⁻¹,优于已有研究结果(597.83 m²·g⁻¹)^[30]。

2.2 pH对吸附过程的影响

在材料投加量为0.4 g·L⁻¹, 1,2-DCA质量浓度为20 mg·L⁻¹, 实验温度为20 °C, 溶液pH分别为3、5、7、9和11的条件下, 探究pH对吸附过程的影响, 实验结果见图6。可以看出, 酸性条件下pH的变化对MCM-41吸附1,2-DCA无显著影响, 碱性条件下, 随着pH的升高, 吸附量逐渐降低。这是因为MCM-41在碱性条件会发生水解^[31], 材料Si—O—Si键断裂^[32], 结构受到破坏。强碱性(pH>11)条件下, MCM-41的XRD图见图6(b)。可以看出, MCM-41(100)晶面所产生的主峰强度大幅下降, 说明强碱性环境会破坏MCM-41系列材料基本结构。对于NH₂-MCM-41而言, 酸性条件下, pH的变化对吸附过程的影响较大。pH越低, NH₂-MCM-41对1,2-DCA的吸附容量越低。其原因是, 在酸性环境下, 溶液中存在的H⁺易接受N的孤电子对^[33]。此外, H⁺浓度过高, NH₂-MCM-41表面氨基质子化, 降低材料表面π电子云密度, 削弱NH₂-MCM-41与1,2-DCA间的色散力和偶极-偶极作用等分子间作用力^[23,31]。在碱性条件下, 吸附量随pH的增加而逐渐降低, 这是因为NH₂-MCM-41属于MCM-41系列材料, 在强碱性条件下易发生水解^[34]。综上, pH对材料吸附1,2-DCA有较大影响。酸性条件下, H⁺浓度影响NH₂-MCM-41对1,2-DCA的吸附过程; 碱性条件下, MCM-41和NH₂-MCM-41结构发生分解, 吸附能力降低。

表1 MCM-41和NH₂-MCM-41的比表面积以及孔的相关参数

Table 1 Specific surface area of MCM-41 and NH₂-MCM-41 and related parameters of pores

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
MCM-41	860.17	0.85	4.78
NH ₂ -MCM-41	776.37	0.64	3.53

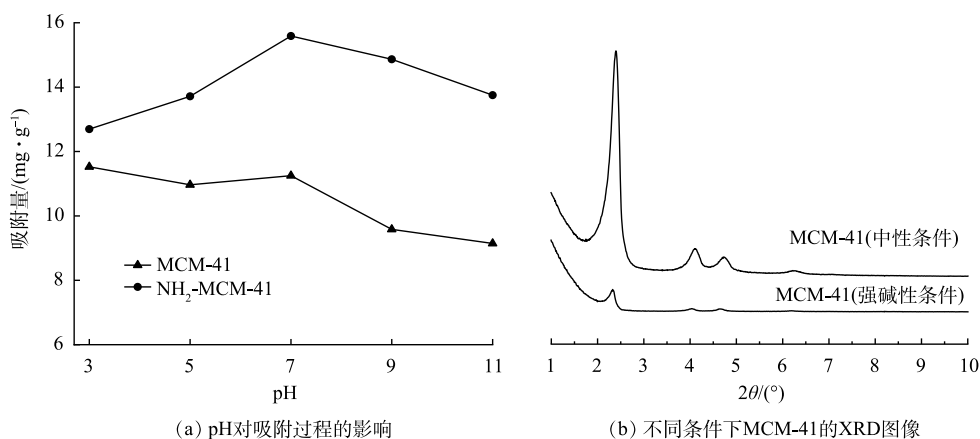


图6 pH对1,2-DCA吸附过程的影响及不同条件下MCM-41的XRD图

Fig. 6 Effect of pH on 1,2-DCA adsorption process and XRD patterns of MCM-41 under different conditions

2.3 温度对吸附过程的影响

在材料投加量为0.4 g·L⁻¹, 1,2-DCA质量浓度为20 mg·L⁻¹, 实验温度分别为10、20、30和40 °C的条件下, 探究温度对吸附过程的影响, 实验结果见图7。可以看出, 不同温度下NH₂-MCM-41对1,2-DCA的平衡吸附量均高于MCM-41。随着温度的升高, 2种材料对1,2-DCA的吸附量均呈现波动的趋势, 即平衡吸附量在10~20 °C略有升高, 20 °C之后吸附量逐渐降低。由变化量看出, 温度对于2种材料吸附水中1,2-DCA能力的影响较小, 归因于水中吸附热较小^[31]。10 °C时, 温度

限制了1,2-DCA分子在水中的扩散速率,影响材料与吸附剂表面活性位点的接触,导致材料吸附容量低。温度高于20℃时,吸附容量逐渐下降。这是因为高温会导致1,2-DCA的挥发及解吸量增加,该现象在已有研究中^[35-36]也有类似的报道。

2.4 吸附动力学分析

图8为MCM-41和NH₂-MCM-41吸附1,2-DCA的动力学拟合结果。准一级动力学和准二级动力学拟合结果见图8(a)。可以看出,前10 min属于快速吸附阶段,2种材料对于1,2-DCA的吸附量迅速达到9.11 mg·g⁻¹和12.07 mg·g⁻¹,

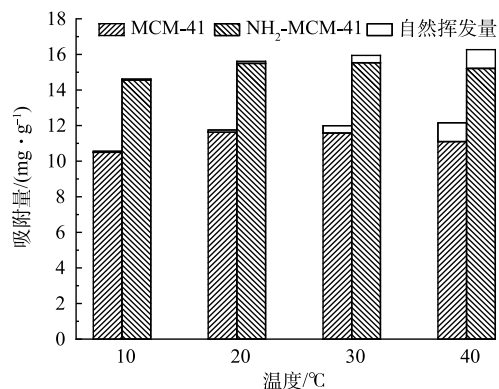


图7 不同温度对材料吸附1,2-DCA的影响

Fig. 7 Effect of different temperatures on the adsorption of 1,2-DCA on the material

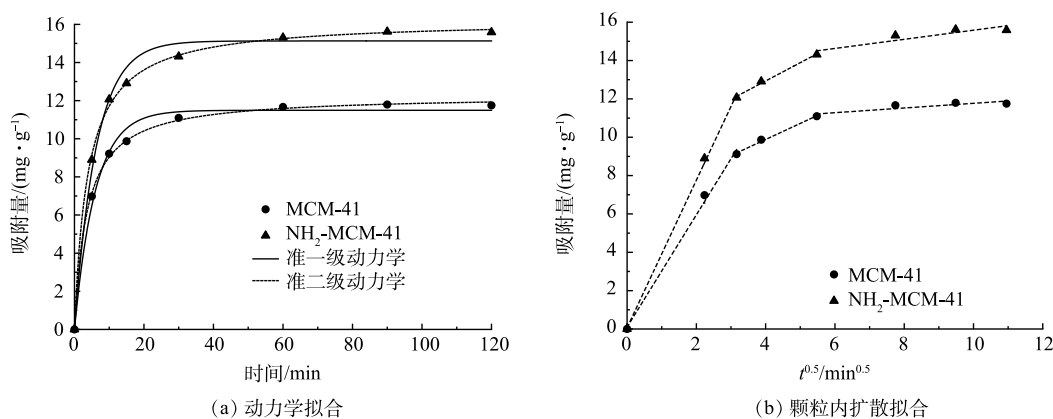


图8 不同材料吸附1,2-DCA的动力学拟合

Fig. 8 Kinetic fitting of 1,2-DCA adsorption on different materials

说明两者对1,2-DCA具有较强的亲和力^[23]。随后,进入缓慢吸附阶段和吸附平衡阶段。这是因为吸附初始阶段,污染物分子迅速占据材料的活性位点,随着活性位点的减少,吸附速率逐渐减缓并趋于平衡。此外,NH₂-MCM-41初期吸附速率明显大于MCM-41,说明氨基的引入增强了材料对1,2-DCA的亲和力。

为探究MCM-41和NH₂-MCM-41的吸附机制,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附数据进行拟合,准一级动力学方程见式(2),准二级动力学方程见式(3)。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

式中: t 为时间, min; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻、吸附平衡时的吸附量, mg·g⁻¹; k_1 和 k_2 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型吸附速率常数。

动力学相关拟合参数见表2。可以看出,2种模型均能较好地拟合吸附过程,但2种材料准二级动力学模型拟合系数均略大于准一级动力学模型拟合系数。这说明吸附过程更符合准二级动力学模型,该结果与已有研究结果^[26,33]一致。准一级动力学模型仅能拟合吸附的初始阶段,此阶段是污染物分子向吸附剂表面扩散的过程^[34,37],后续过程符合准二级动力学模型。说明吸附过程初始阶段受物理吸附控制,后续过程主要受化学吸附控制,推测材料与污染物之间存在电子供给

表 2 MCM-41 和 NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 的动力学拟合参数Table 2 Kinetic model parameters for the adsorption of 1,2-DCA on MCM-41 and NH₂-MCM-41

样品	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
		k_1	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	k_2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
MCM-41	11.75	0.17	11.37	0.989	0.023	11.79	0.997
NH ₂ -MCM-41	15.59	0.16	15.13	0.988	0.016	15.73	0.998

关系^[23,38]。

为进一步探究 1,2-DCA 分子在材料中的扩散过程及吸附过程的主要限速步骤, 采用颗粒内扩散模型对吸附数据进行拟合, 颗粒内扩散方程见式 (4)。

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

式中: t 为时间, min; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_p 为颗粒内扩散模型吸附速率常数; C 为吸附剂边界层数的常数。

颗粒内扩散拟合结果见图 8(b), 相关拟合参数见表 3。可以看出, NH₂-MCM-41 和 MCM-41 对 1,2-DCA 的吸附过程均分为 3 个阶段: 在表面吸附阶段, 1,2-DCA 迅速扩散并吸附到材料外表面; 在孔道内吸附阶段, 1,2-DCA 逐步由材料表面向孔道内部扩散; 在吸附-解吸阶段, 同时存在 1,2-DCA 的吸附和解吸, 并逐渐达到吸附-解吸平衡^[39]。第 1 阶段拟合曲线斜率最大, 说明该阶段是吸附过程的次要限速阶段; 第 2 阶段斜率变小, 吸附量稳步增加, 表明该阶段是吸附过程的主要控速步骤^[23]。由 MCM-41 和 NH₂-MCM-41 不同阶段 k_p 对比结果可以看出, NH₂-MCM-41 在各个阶段吸附速度更快, 说明氨基的引入增强了材料对 1,2-DCA 的亲合力, 这与动力学分析结果一致。

表 3 MCM-41 和 NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 的颗粒内扩散模型拟合参数Table 3 Intra-particle diffusion model parameters for 1,2-DCA adsorption on MCM-41 and NH₂-MCM-41

样品	第1阶段			第2阶段			第3阶段		
	k_{p1}	C_1	R^2	k_{p2}	C_2	R^2	k_{p3}	C_3	R^2
MCM-41	2.93	0.098	0.992	0.84	6.533	0.986	0.12	10.547	0.667
NH ₂ -MCM-41	3.85	0.067	0.998	0.95	9.116	0.989	0.24	13.205	0.762

由此可知, 氨基的引入使材料孔容、孔径和比表面积分别减少了约 10%、25% 和 26%, 而吸附容量却提升了 32.68%。这是因为: 一方面, 氨基属碱基基团, 其中 N 原子含有孤电子对, 可分配 π 电子, 使得材料表面的 π 电子云密度增加, 增强了 NH₂-MCM-41 与 1,2-DCA 之间的作用力^[40]; 另一方面, 1,2-DCA 属于非极性分子, 氨基取代了材料表面部分硅羟基, 降低了 NH₂-MCM-41 的极性, 进而提高了材料对 1,2-DCA 的亲合力。

2.5 等温吸附分析

为进一步探究 MCM-41 以及 NH₂-MCM-41 吸附水中 1,2-DCA 的行为, 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合, Langmuir 方程见式 (5), Freundlich 方程见式 (6)。

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中: C_e 为平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 和 q_m 为平衡吸附量和理论最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 、 k_f 和

n 分别为 Langmuir 吸附常数、Freundlich 吸附常数和 Freundlich 经验常数。

由图 9 可以看出, 2 种材料对于 1,2-DCA 的等温吸附趋势一致, 吸附量随着平衡浓度的增加而增加, 吸附量增长速度随平衡浓度的增加逐渐降低, 均一定程度符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 说明吸附过程中单层与多层吸附共存^[41]。MCM-41 和 NH₂-MCM-41 对 1,2-DCA 等温吸附 Langmuir 拟合 R^2 分别为 0.936 和 0.956, Freundlich 拟合 R^2 分别为 0.894 和 0.909。实测值分布于拟合曲线两侧, 当吸附接近饱和时, 最大吸附量实测值小于拟合值, 说明 2 种模型拟合程度均不是很理想。这是因为实际吸附过程为单层吸附和多层吸附共存, 不是只存在理想单层吸附或多层吸附, 故实测值与拟合值略有差距。

由表 4 可以看出, NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 的 Langmuir 拟合常数 b 大于 MCM-41, 说明 NH₂-MCM-41 对 1,2-DCA 有更强的亲和力^[42], 与颗粒内扩散拟合一致。此外, 2 种材料吸附 1,2-DCA 的 Freundlich 方程拟合指数 n 均大于 1, 说明改性前后材料对于 1,2-DCA 的吸附是易发生的。

2.6 HA 对吸附过程的影响

天然地下水环境中普遍存在着溶解性有机质, 腐殖酸 (HA) 占 50%~90%, 腐殖酸分子结构复杂, 对地下水中污染物的去除有一定的影响^[43]。通过改变水中 HA 质量浓度, 探究其对材料吸附 1,2-DCA 的影响, 实验结果见图 10。可以看出, 低质量浓度 HA 对于 MCM-41 吸附 1,2-DCA 有一定的促进作用。这可能是 HA 分子分散在材料表面, 其表面存在的活性基团促进了 MCM-41 对于 1,2-DCA 的吸附^[44]。随着 HA 质量浓度的增加, 促进作用逐渐减弱, 抑制作用逐渐加强。这是因为大

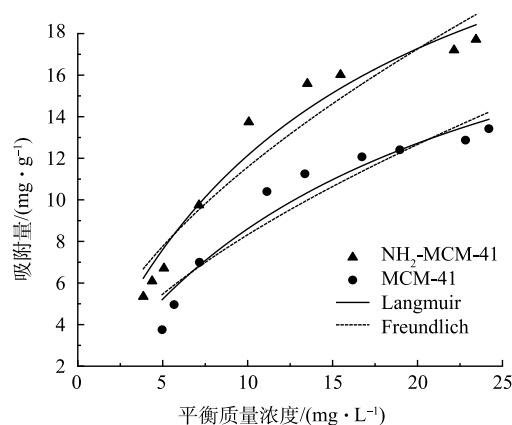


图 9 MCM-41 及 NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 的等温拟合曲线

Fig. 9 Isothermal fitting curves of MCM-41 and NH₂-MCM-41 absorbing 1,2-DCA

表 4 MCM-41 和 NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 的等温拟合曲线参数

Table 4 Parameters of isothermal fitting curves for the adsorption of 1,2-DCA on MCM-41 and NH₂-MCM-41

样品	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	b	R^2	k_f	n	R^2
MCM-41	24.38	0.055	0.936	2.06	1.65	0.894
NH ₂ -MCM-41	29.97	0.069	0.956	3.07	1.74	0.909

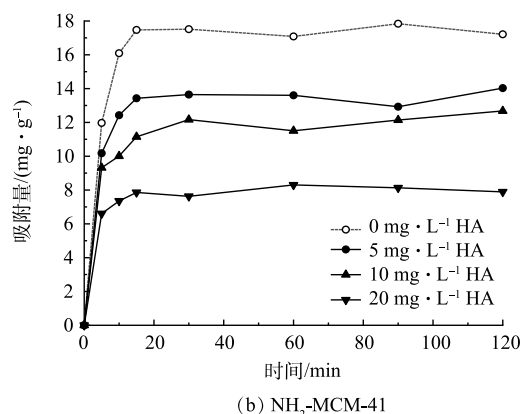
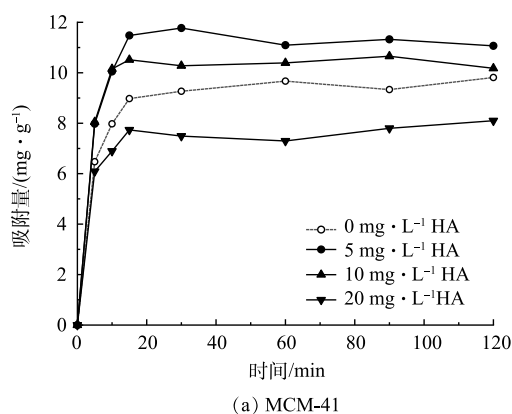


图 10 不同浓度 HA 对材料吸附 1,2-DCA 的影响

Fig. 10 Effect of different density HA on 1,2-DCA adsorption onto materials

量 HA 分子的存在堵塞孔道, 覆盖材料表面吸附位点, 不利于 1,2-DCA 分子的扩散与吸附^[43]。对于 NH₂-MCM-41 而言, 不同质量浓度的 HA 均表现出很强的抑制作用, 且随着质量浓度的增加, 抑制作用不断增强。吸附 120 min 后, 3 个体系中 HA 的质量浓度均降低到 0.5 mg·g⁻¹ 以下, 说明 NH₂-MCM-41 对于 HA 分子具有较强的吸附能力。一方面 HA 分子会使得材料表面氨基质子化, 削弱其给电子能力, 不利于其对 1,2-DCA 的吸附; 另一方面 HA 分子通过含氧官能团与氨基反应, 与 1,2-DCA 分子产生竞争吸附, 导致材料对 1,2-DCA 的吸附量减少^[45]。地下水环境中 HA 浓度普遍为 0~5 mg·L⁻¹, 处于低质量浓度水平, NH₂-MCM-41 在该环境下表现出优于 MCM-41 的吸附性能, 故在地下水环境中有一定的优势。

2.7 共存阴离子对吸附过程的影响

天然地下水成分复杂, 存在大量的阴离子, 会对材料吸附 1,2-DCA 造成一定的影响。故配制多种典型阴离子 (Cl⁻、NO₃²⁻ 和 SO₄²⁻) 溶液, 以探究共存阴离子对于吸附过程的影响, 实验结果见图 11。可以看出, 3 种典型阴离子对吸附过程均存在明显的抑制作用。这是因为共存阴离子进入材料孔道内部, 占据吸附位点, 导致吸附量有所降低^[46]。对于 MCM-41 而言, 抑制能力大小顺序为 Cl⁻<NO₃²⁻<SO₄²⁻, 与离子半径大小成正相关。说明离子半径较大的 SO₄²⁻ 离子更易进入材料孔道, 与 1,2-DCA 分子形成竞争关系, 导致抑制作用大^[47]。而对于 NH₂-MCM-41 而言, Cl⁻ 和 NO₃²⁻ 的抑制能力相近, SO₄²⁻ 抑制能力最大。且 SO₄²⁻ 对 NH₂-MCM-41 的抑制作用明显低于 MCM-41, 这是因为氨基的引入增强了材料与 1,2-DCA 间的 π - π 电子供体-受体相互作用, 进而减少了 SO₄²⁻ 竞争影响^[48]。综上, 氨基的引入增强了材料对共存阴离子的抗干扰能力。

3 结论

1) 以共聚法成功制备 NH₂-MCM-41, 改性后材料比表面积、孔容和孔径略有下降。氨基取代表面部分硅羟基, 造成孔道毛糙, 未破坏材料的基本结构, 仍保持规则的六方堆积结构。

2) 温度对 NH₂-MCM-41 吸附 1,2-DCA 影响较小, 温度升高会加快 1,2-DCA 的挥发和解吸。酸性条件下, 氨基质子化影响其给电子能力; 碱性条件下, 材料结构易分解; 两者均不利于材料对 1,2-DCA 的吸附。

3) 氨基的引入提高了材料表面 π 电子云密度, 降低了材料极性, 提升了材料对于 1,2-DCA 的亲合力和吸附能力。动力学拟合结果显示, NH₂-MCM-41 对 1,2-DCA 的吸附初始阶段为物理吸附, 后续阶段则以化学吸附为主; 等温吸附模型拟合结果表明, 材料表面吸附位点分布均匀, 吸附过程中单层与多层吸附共存; 颗粒内扩散模型拟合结果表明内扩散过程是吸附的主要控速步骤。

4) 低质量浓度的 HA 对 MCM-41 吸附 1,2-DCA 有一定的促进作用; 而不同质量浓度的 HA 均会抑制 NH₂-MCM-41 对于 1,2-DCA 的吸附。共存阴离子均会对吸附过程表现出抑制作用, SO₄²⁻ 抑制作用最强, 氨基引入增强了材料对于共存阴离子的抗干扰能力。

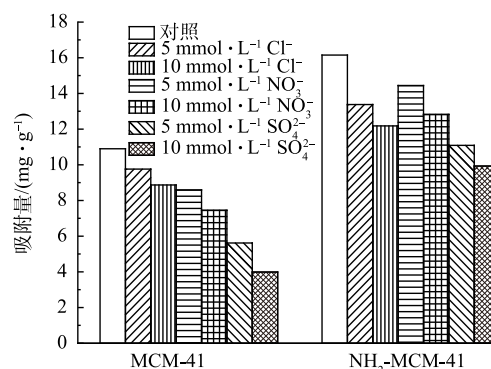


图 11 共存阴离子对材料吸附 1,2-DCA 的影响

Fig. 11 Effect of coexisting anions on 1,2-DCA adsorption onto materials

参考文献

- [1] 范婷婷, 夏菲洋, 孔令雅, 等. 场地地下水中氯代甲烷烃自然衰减机制[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(12): 3934-3945.
- [2] CHEN S, BEDIA J, LI H, et al. Nanoscale zero-valent iron@mesoporous hydrated silica core-shell particles with enhanced dispersibility, transportability and degradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 619-628.
- [3] 张凤君, 刘哲华, 苏小四, 等. 土壤类型及组分对热活化过硫酸盐氧化降解土壤中挥发性氯代烃的影响[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2018, 48(4): 1212-1220.
- [4] JEONG W G, KIM J G, BAEK K. Removal of 1, 2-dichloroethane in groundwater using Fenton oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128253.
- [5] 孙军亮, 官志强, 李璐, 等. 某氯代烃污染场地地下水抽出方案优化[J]. *环境工程*, 2021, 39(11): 172-178.
- [6] SANTOSH P G, SAROHA A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents: Application of mesoporous materials: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 83-102.
- [7] 王泓泉. 污染地下水可渗透反应墙(PRB)技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 251-259.
- [8] 孟宪荣, 葛松, 许伟, 等. 原位电阻热脱附修复氯代烃污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 669-676.
- [9] ANNE W, AKI S R, RICHARD T A. Investigating dominant processes in ZVI permeable reactive barriers using reactive transport modeling[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 151: 68-82.
- [10] 崔海炜, 孙继朝, 张英, 等. 可渗透反应墙原位修复垃圾渗滤液污染地下水[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2698-2704.
- [11] 张永祥, 王晋昊, 井琦, 等. 地下水修复中纳米零价铁材料制备及应用综述[J]. *化工进展*, 2021, 40(8): 4486-4496.
- [12] COSTA J A S, JESUS R A, SANTOS D O, et al. Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(3): 105259.
- [13] 李美元, 白金, 杨丽娜, 等. 金属改性硅基介孔材料及其加氢脱硫研究进展[J]. *化学通报*, 2017, 80(5): 448-453.
- [14] ENSHIRAH D N. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 145-157.
- [15] ALARDHI S M, ALBAYATI T M, ALRUBAYE J M. Adsorption of the methyl green dye pollutant from aqueous solution using mesoporous materials MCM-41 in a fixed-bed column[J]. *Heliyon*, 2020, 6(1): e03253.
- [16] 旦辉. 硅基介孔材料的控制合成及其核素吸附性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- [17] GETKESH E M, YOUNESI H, SHAHBAZI A. Nitrate removal from aqueous solution using nanoporous MCM-41 silica adsorbent functionalized with diamine group[J]. *Journal of Water and Wastewater*, 2014, 25: 69-76.
- [18] RUMMAN G A, MUSAWI T J, SILLANPAA M, et al. Adsorption performance of an amine-functionalized MCM-41 mesoporous silica nanoparticle system for ciprofloxacin removal[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, 16: 100536.
- [19] 周丽枫, 王韧, 冯伟, 等. 巯基改性磁性介孔二氧化硅的制备及其对重金属Cd²⁺的吸附研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2018, 37(10): 1035-1041.
- [20] OTALVARO J O, AVENA M, BRIGANTE M. Adsorption of organic pollutants by amine functionalized mesoporous silica in aqueous solution. Effects of pH, ionic strength and some consequences of APTES stability[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103325.
- [21] ILIADE P, MILETTO I, COLUCCIA S, et al. Functionalization of mesoporous MCM-41 with aminopropyl groups by co-condensation and grafting: A physico-chemical characterization[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2012, 38: 785-794.
- [22] 刘佳, 隋铭皓, 盛力. Mn-MCM-41介孔分子筛的制备、表征及催化性能研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 93-97.
- [23] LU D W, XU S, QIU W, et al. Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 264: 121644.
- [24] WONG T C, WONG N B, TANNER P A. A Fourier transform IR study of the phase transitions and molecular order in the hexadecyltrimethylammonium sulfate/water system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 186(2): 325-331.
- [25] 曹渊, 王晓, 白英豪, 等. 氨基修饰MCM-41的制备及载药释药性能研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(5): 833-836.
- [26] NICOLAS F, FRANCISCO J P A, MARTIN P P, et al. Chromium (VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 138-146.
- [27] 徐彦芹, 秦钊, 王焯, 等. NH₂-MCM-41的改性及其pH响应性释药的研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(10): 4783-4791.
- [28] SOUZA A P N, LICEA Y E, COLACA M V, et al. Green iron oxides/amino-functionalized MCM-41 composites as adsorbent for anionic azo dye: Kinetic and isotherm studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105062.
- [29] YOKOI T, KUBOTA Y, TATSUMI T. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2012, 421-422: 14-37.
- [30] ZHANG B, WU T, SUN D J, et al. NH₂-MCM-41 supported on nitrogen-doped graphene as bifunctional composites for removing phenol compounds: Synergistic effect between catalytic degradation and adsorption[J]. *Carbon*, 2019, 147: 312-322.
- [31] QIN Q D, XU Y. Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 232: 143-150.
- [32] BROYER M, VALANGE S, BELLAT J P, et al. Influence of aging, thermal, hydrothermal, and mechanical treatments on the porosity of MCM-41 mesoporous silica[J]. *Langmuir*, 2002, 18(13): 5083-5091.
- [33] 王英. 功能化MCM-41介孔材料的制备及其吸附稀土离子的性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017.
- [34] EDER S, MULLER K, AZZARI P, et al. Mass transfer mechanism and equilibrium modelling of hydroxytyrosol adsorption on olive pit-derived

- activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126519.
- [35] PASTI L, MARTUCCI A, NASSI M, et al. The role of water in DCE adsorption from aqueous solutions onto hydrophobic zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 160(36): 182-193.
- [36] 史琳. 多孔吸附材料对水中氯代烃的吸附性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [37] GIRISH C R, RAMACHANDRA M V. Mass transfer studies on adsorption of phenol from wastewater using lantana camara, forest waste[J]. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 2: 1-11.
- [38] 陈星, 王小丽, 冉谷, 等. 氨基改性的MCM-41吸附水溶液中亚甲基蓝的研究[J]. *精细化工*, 2016, 33(2): 188-194.
- [39] 秦庆东. 功能化介孔材料MCM-41选择性吸附水中污染物的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [40] ALMAZAN M C, MENDOZA M P, GARCIA M D, et al. The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1, 2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage[J]. *Carbon*, 2007, 45(9): 1777-1785.
- [41] 梁志杰. 功能化介孔硅吸附剂的制备及其选择吸附特性与作用机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [42] LIN R Y, LIANG Z J, YANG C, et al. Selective and enhanced adsorption of the monosubstituted benzenes on the Fe-modified MCM-41: Contribution of the substituent groups[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124546.
- [43] 袁放. 腐殖酸和硝酸盐对铁屑去除地下水中六价铬的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [44] PAN B, ZHANG D, LI H, et al. Increased adsorption of sulfamethoxazole on suspended carbon nanotubes by dissolved humic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7722-7728.
- [45] 梁喜花. 腐殖酸对零价铁处理地下水中三氯乙烯影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [46] 刘华秋, 付融冰, 温东东, 等. 颗粒活性炭对尾渣污染地下水中氯化物的吸附去除效能[J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3531-3541.
- [47] 朱立超, 刘元元, 李伟民, 等. 施氏矿物的化学合成及其对含Cr(VI)地下水吸附修复[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 629-639.
- [48] ZHANG X T, LIU M Y, HAN R P. Adsorption of phosphate on UiO-66-NH₂ prepared by a green synthesis method[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106672.

(责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)

Adsorption of 1,2-dichloroethane in water by amino modified MCM-41

WEI Chenjun^{1,2}, MENG Xianrong², XU Wei², ZHOU Jiawei^{1,2}, WU Jiansheng², SHI Weilin^{1,*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Institute of Environmental Sciences, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: weilin-shi@163.com

Abstract In order to control the pollution of chlorinated hydrocarbons in groundwater, NH₂-MCM-41 was prepared by copolymerization with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as the modifier. The structure of NH₂-MCM-41 was characterized by XRD, SEM, TEM, BET and FT-IR, and its adsorption behavior towards 1,2-DCA in water was studied. The results showed that amino groups substituted part of silicon hydroxyl groups, resulting in the rough pores, while slight change on the hexagonal stacking structure of NH₂-MCM-41 occurred. After modification, the specific surface area, pore volume and pore diameter decreased by about 10%, 25% and 26%, respectively. The introduction of amino groups enhanced the affinity and adsorption capacity of NH₂-MCM-41 toward 1,2-DCA, and the adsorption capacity increased from 11.75 mg·g⁻¹ to 15.59 mg·g⁻¹ with an increase rate of 32.68%. The kinetic fitting showed that at the initial stage, NH₂-MCM-41 adsorbing 1,2-DCA was controlled by physical adsorption, and it was mainly controlled by chemical adsorption during the subsequent process. The fitting of particle internal diffusion showed that the particle internal diffusion process was the main speed control step. Isothermal adsorption fitting showed that the adsorption sites of NH₂-MCM-41 were evenly distributed, and monolayer and multilayer adsorption coexisted in the adsorption process. At 20 °C and pH 7, NH₂-MCM-41 presented the best adsorption toward 1,2-DCA. Humic acid (HA) and coexisting anions inhibited the adsorption of 1,2-DCA on NH₂-MCM-41. Thus, NH₂-MCM-41 could effectively adsorb 1,2-DCA in water. The research results can provide a relevant reference for the treatment of polluted groundwater by chlorinated hydrocarbon.

Keywords MCM-41; amino; functionalization; adsorption; 1,2-dichloroethane