第 48 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 4
2020 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190315

含石灰水热条件下硅藻土微结构演化及其对亚甲基蓝吸附性能的影响

李铭哲，郑水林，孙志明，刘碧璇，李春全

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083)

摘　要：以煅烧硅藻土和熟石灰为原料，通过水热反应制备了硅钙多孔矿物材料，研究了石灰水热条件下硅藻土微结构的演化；以亚甲基蓝为吸附对象考察了硅藻土微结构改变对其吸附性能的影响，并对吸附机理进行了分析。结果表明：在含石灰水热条件下，煅烧的硅藻土中 SiO_2 与 $Ca(OH)_2$ 反应生成单斜脱贝莫来石晶体；硅藻土中硅藻圆盘结构消失，生成的片状单斜脱贝莫来石相互堆积形成硅钙多孔矿物材料；多孔材料孔体积较煅烧硅藻土增加了 10 倍，且材料表面活性羟基数量增多。硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝有良好的吸附效果和循环使用性能，相同条件下吸附量是煅烧硅藻土的 6.5 倍，饱和吸附量可达 384.51 mg/g；吸附动力学模型可由准二级动力学方程描述，吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程，是吸热的自发反应。在 pH＞4 时，硅钙多孔矿物材料表面带负电，材料表面活性羟基与溶液中的季铵盐阳离子 MB^+通过静电吸引形成氢键，从而完成吸附，同时硅钙多孔矿物材料较大的比表面积也为亚甲基蓝提供了更多的吸附位点，利于吸附进行。

关键词：煅烧硅藻土；硅钙多孔矿物材料；亚甲基蓝；吸附
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0567–10
网络出版时间：2019–12–25



Microstructure of Diatomite under Lime-Containing Hydrothermal Condition and Its Effect on Adsorption Performance of Methylene Blue

LI Mingzhe, *ZHENG Shuilin*, *SUN Zhiming*, *LIU Bixuan*, *LI Chunquan*
(School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Si–Ca porous mineral material was prepared with calcine diatomite and slaked lime *via* a hydrothermal reaction method. The microstructure of diatomite under lime-containing hydrothermal conditions was characterized. The effect of microstructure change of diatomite on its adsorption performance was investigated with methylene blue as an adsorbent, and the mechanism of Si–Ca porous mineral material was analyzed. The results show that SiO_2 in calcined diatomite reacts with $Ca(OH)_2$ to generate clinotobermorite under the lime-containing hydrothermal conditions. The diatoms disk structure disappears and the flaky clinotobermorite stacks up into Si–Ca porous mineral. The volume of porous material is 10 times greater than that of calcined diatomite, and the amount of hydroxyl on the surface of the material increases. Si–Ca porous mineral material exhibits good methylene blue adsorption and recycling performance. The adsorption capacity of Si–Ca porous mineral is 6.5 times greater than that of calcined diatomite, and its saturated adsorption capacity can reach 384.51 mg/g. The adsorption process of diatomite board towards methylene blue can be described by the pseudo-second-order kinetic model. Its adsorption isotherms can be fitted by the Langmuir model, and the adsorption is a spontaneous endothermic process. When pH value>4, the surface of Si–Ca porous mineral is negatively charged, the adsorption is completed by the active hydroxyl group of the mineral surface and the quaternary ammonium salt cationic in the solution form the hydrogen bond through electrostatic attraction, Also, the large specific surface area of Si–Ca porous mineral can provide the more adsorption sites for methylene blue, which is conducive to the adsorption.

Keywords: calcine diatomite; silicon-calcium porous mineral material; methylene blue; adsorption

收稿日期：2019–08–05。　修订日期：2019–11–12。
基金项目：吉林省科技发展计划资助项目(20180201078GX)。
第一作者：李铭哲(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：郑水林(1956—)，男，教授。

Received date: 2019–08–05.　**Revised date:** 2019–11–12.
First author: LI Mingzhe (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 13240007661@163.com
Correspondent author: ZHENG Shuilin (1956–), male, Professor.
E-mail: shuilinzh@sina.com

染料废水直接排放，会对环境和人体造成很大危害[1–2]。目前，染料废水的处理方法主要有物理吸附法、光催化氧化法、絮凝沉淀法、电化学法、生物法[3–4]等，其中物理吸附法以处理容量大、操作简便、脱除效率高等优点，受到广泛重视[5]。

硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩，由古代硅藻遗骸经长期的地质作用形成，其化学成分主要为 SiO_2[6]。硅藻土具有吸附性好、孔隙度高及化学性质稳定等特点，被广泛应用于化工、环境工程、纳米复合材料等领域，是一种天然的环境友好型材料[7–8]。很多学者对硅藻土吸附亚甲基蓝进行了研究：何龙等[9]研究了酸浸硅藻土对亚甲基蓝的吸附性能，发现酸浸提纯后的硅藻土对亚甲基蓝的去除率可达 96.32%。杨宇翔等[10]用炉灰渣-硅藻土复合物处理含有亚甲基蓝的废水，在 pH 值为 8.5 条件下，水样中化学需氧量(COD)由 346mg/L 降至 48.4 mg/L，达到排放标准。本工作以煅烧硅藻土和熟石灰为原料，通过水热反应制备了硅钙多孔矿物材料，对含石灰水热条件下硅藻土微结构的演化进行了研究；以亚甲基蓝为吸附对象考察了硅藻土微结构演化对其亚甲基蓝吸附性能的影响，并分析了吸附机理。为硅钙多孔矿物材料用于处理染料废水提供理论依据和应用基础。

1 实验

1.1 原料及试剂

实验用煅烧硅藻土(200 目)产自临江北峰硅藻土有限公司，熟石灰产自常熟市三禾钙化物有限公司，主要化学成分见表 1。亚甲基蓝($C_{16}H_{18}ClN_3S·3H_2O$，分析纯)，产自天津市津科精细化工研究所。

表 1 煅烧硅藻土和熟石灰的化学组成

Table 1 Chemical composition of the calcine diatomite and slaked lime *w*/%

Material	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Al_2O_3	L.O.I
Calcine diatomite	88.97	1.97	3.23	0.91	0.36	3.75	0.32
Slaked lime		96.21	0.07	0.50		0.40	

w is mass fraction.

1.2 样品制备

称取煅烧硅藻土和熟石灰各 10 g，加入适量去离子水搅拌混匀，所得浆体进行真空抽滤后放入蒸养釜内，在 180 ℃水热蒸养 18 h，取出后将样品研磨至 75 μm，洗涤、烘干得到硅钙多孔矿物材料，放入干燥器中待用。

1.3 样品表征

采用荷兰帕纳科 Xpert 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析，Cu 靶，扫描步长为 0.02°，步速为 10 (°)/min，扫描范围 2θ=5°～80°。用 KBr 固体压片法在美国 Thermo Fisher Scientific NICOLET iS10 型红外透射光谱仪测定样品的红外光谱，测量范围为 4 000～500 cm^{-1}。用日本日立公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和日本电子株式会所的 JEM 1200EX 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构。用北京精微高博技术有限公司的 JW-BK 型静态氮吸附仪测定样品的比表面积、孔径及孔体积。用英国 Malvern 公司的 ZEN 3600 型 Zeta 电位测试仪测试样品在不同 pH 值下的 Zeta 电位，使用 HCl 和 NaOH 溶液调节悬浮液 pH 值。采用美国 Agilent 公司的 ICP-OES 730 型电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪对水热反应后溶液进行 ICP 分析。

1.4 亚甲基蓝吸附性能测试

取 15 mg 硅钙多孔矿物材料置于离心管中，加入一定质量浓度(150、200 和 250 mg/L 等)亚甲基蓝溶液 10 mL，在一定温度(293、308 和 318K)下恒温振荡 48 h，振荡结束后以 8 000 r/min 的转速离心分离 5 min。取离心液用去离子水稀释 20 倍，采用分光光度计在 664 nm 处测量吸光度，根据标准曲线计算吸附前后亚甲基蓝浓度，并计算平衡吸附量 q_e(mg/g)和亚甲基蓝去除率 D(%)，公式如下：

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

$$D = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中：V 为亚甲基蓝溶液的体积(L)；m 为吸附剂材料的用量(g)；c_0 为亚甲基蓝溶液初始质量浓度(mg/L)；c_e 为吸附平衡时亚甲基蓝溶液质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 XRD 分析 图 1 为煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的 XRD 谱。由图 1 可见，煅烧硅藻土的 XRD 谱中出现了方石英(2θ=21.97°、35.99°，JCPDS 39-1425)的特征衍射峰，且未出现其他物质的特征峰，说明实验所用硅藻土 SiO_2 含量较高，杂质较少；硅钙多孔矿物材料的 XRD 谱中，方石英的特征衍射峰强度明显降低，并出现了单斜托贝莫来石晶体(2θ=29.06°、29.43°、39.15°、43.49°、49.62°，JCPDS

70-3656)的特征衍射峰，表明在水热条件下，煅烧硅藻土中的 SiO_2 和 $Ca(OH)_2$ 反应生成了单斜托贝莫来石晶体($Ca_5Si_6O_{17}·5H_2O$)，其反应式如下：

$$6SiO_2+5Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_5Si_6O_{17}·5H_2O$$

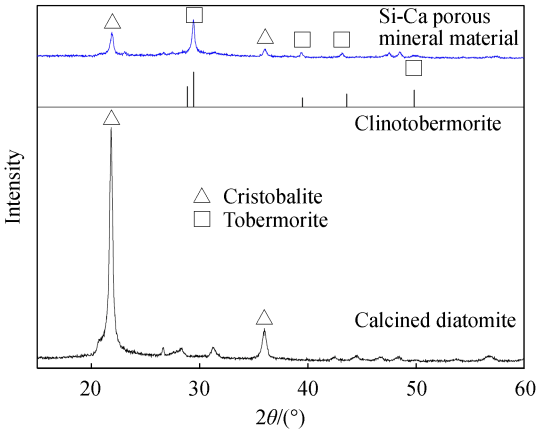
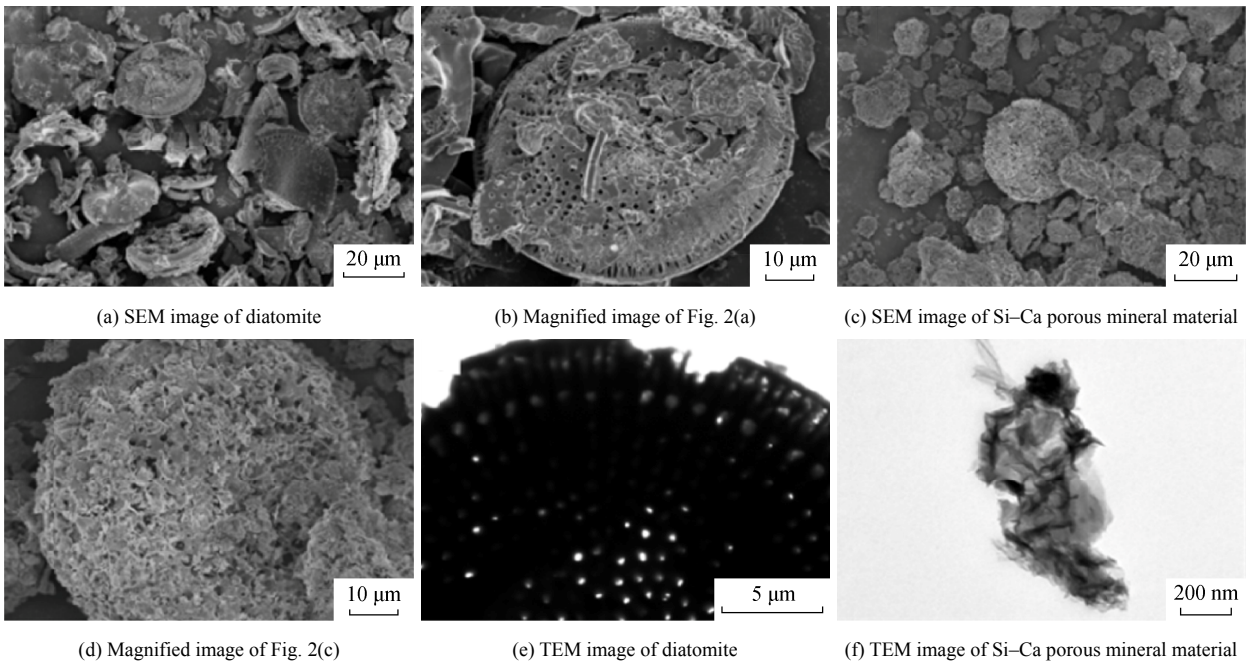


图 1　煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of calcined diatomite and Si–Ca porous mineral material

2.1.2　SEM 与 TEM 分析　　图 2 为煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的 SEM 及 TEM 照片，由图 2a 和图 2b 可以看出，煅烧硅藻土主要由圆盘状硅藻及部分硅藻碎屑组成，无明显杂质，纯度较高。由图 2c 和图 2d 可以看出，硅钙多孔矿物材料为球状或不规则团状颗粒，表面较为粗糙；另外，多孔材料还保留了少部分硅藻土原有的孔隙结构，使其比表面积进一步提高；这种结构增加了硅钙多孔矿物材料与溶液中亚甲基蓝分子的接触位点，有利于吸附反应的进行。由图 2e 和图 2f 可见，由于硅藻土经过煅烧处理，表面部分微孔熔结在一起，发生堵塞现象，同时高温还导致少量硅藻圆盘在大孔处断裂，圆盘周边结构残缺；硅钙多孔矿物材料则主要由片状的单斜托贝莫来石晶体堆叠而成，材料内部孔道十分丰富，导致吸附性能有所增强。综上所述，在含石灰水热条件下，硅藻土中硅藻圆盘及碎屑消失，在保留部分骨架结构基础上，生成的片状单斜脱贝莫来石相互堆积，形成了孔隙结构丰富的硅钙多孔矿物材料。



(a) SEM image of diatomite　(b) Magnified image of Fig. 2(a)　(c) SEM image of Si–Ca porous mineral material

(d) Magnified image of Fig. 2(c)　(e) TEM image of diatomite　(f) TEM image of Si–Ca porous mineral material

图 2　煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的 SEM 及 TEM 照片

Fig. 2　SEM and TEM images of calcined diatomite and Si–Ca porous mineral material

2.1.3　BET 分析　　采用低温氮吸附法对煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的孔结构特性进行了测试，并通过 BJH 模型分析了 2 种样品的介孔分布。得到煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的氮气吸附–脱附等温线及孔容孔径微分分布曲线(图 3)和孔结构参数(表 2)。由图 3 和表 2 可以看出，煅烧硅藻土在低压区(0～0.1)范围内吸附量增长极小，在中压(0.2～0.8)和高压区(0.9～1.0)吸附量有所增长但十分有限，说明煅烧硅藻土主要为介孔(孔径介于 2～50 nm)结构，微孔(孔径在 2 nm 以下)及大孔(孔径在 50 nm 以上)较少。这是由于实验所用硅藻土在生产过程中经过高温煅烧或助熔煅烧使其原矿中大部分

微孔堵塞、大孔发生坍塌所致；硅钙多孔矿物材料的等温吸附–脱附曲线属于Ⅳ型等温线，存在 H3 型滞后环[11]，具有典型的介孔结构，在低压区和高压区范围内，吸附量增长迅速，表明样品中还含有一定量的微孔和大孔。硅钙多孔矿物材料的吸附–脱附等温曲线的饱和吸附量大于煅烧硅藻土，表明硅钙多孔矿物材料的比表面积(82.77 m^2/g)高于煅烧硅藻土的比表面积(4.69 m^2/g)；由图 3 的 BJH 脱附孔径分布曲线可知，煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的介孔孔径均主要分布在 3～4 nm 之间，但由于硅钙多孔矿物材料的大孔数量较多，导致多孔材料的平均孔径(6.72 nm)大于煅烧硅藻土的平均孔径(3.04 nm)。

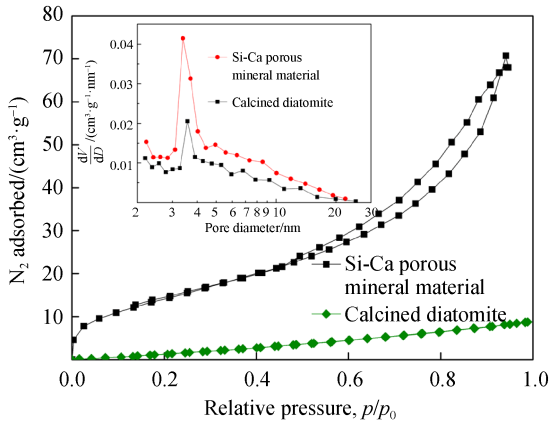


图 3 煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的氮气吸附–脱附等温线及孔容–孔径微分分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption–desorption isotherms and pore volumes and pore sizes distribution curves of calcined diatomite and Si–Ca porous mineral material

表 2 煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of calcined diatomite and Si–Ca porous mineral material

Sample	Specific surface area/($m^2·g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3·g^{-1}$)	Pore diameter/nm
Diatomite	4.7	0.018	3.04
Si–Ca porous mineral material	82.8	0.198	6.72

孔结构特性分析表明：硅钙多孔矿物材料具有较高的比表面积和孔体积(0.198 cm^3/g)，为亚甲基蓝分子提供了更多的吸附位点；另外，多孔材料的平均孔径大于煅烧硅藻土，在吸附反应进行时，溶液中亚甲基蓝分子更容易通过扩散作用进入孔道内部。综上所述，通过水热反应将煅烧硅藻土等原料转化为硅钙多孔矿物材料，有利于亚甲基蓝吸附过程的进行。

2.1.4 红外(FT-IR)分析 图 4 为煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的红外光谱，由图 4 可见，煅烧硅藻土在 620、792、1094 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是样品中硅氧四面体形成的 Si—O—Si 伸缩振动所致，其中 620 cm^{-1} 附近吸收带为 Si—O—Si 对称伸缩振动，792 cm^{-1} 附近吸收带为 Si—O 对称伸缩振动，1 094 cm^{-1} 附近吸收带为 Si—O—Si 非对称伸缩振动[12]；在 1631 和 3 449 cm^{-1} 附近出现的吸收峰与煅烧硅藻土表面羟基(M—OH)有关，为 M—OH 的弯曲振动所致。与煅烧硅藻土相比，硅钙多孔矿物材料的红外光谱在 620、792、1 094 cm^{-1} 附近的吸收峰强度减弱，在 873、996、1 424 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰，其中 996 cm^{-1} 附近吸收峰为单斜托贝莫来石晶体中 Si—O 伸缩振动吸收峰，873 和 1 424 cm^{-1} 附近吸收峰为方解石晶体的特征吸收峰，证明煅烧硅藻土中的 SiO_2 参与水热反应，与 $Ca(OH)_2$ 反应生成了单斜托贝莫来石晶体，出现方解石特征吸收峰是因为体系中部分氢氧化钙未充分反应，形成的胶凝产物与空气中的 CO_2 作用生成了 $CaCO_3$[13]；另外，多孔材料在 3 449 和 1 631 cm^{-1} 附近出现的吸收峰强度增加，表明材料表面羟基(M—OH)数量增多，由于亚甲基蓝分子在溶液中多以一价季铵盐离子基团 MB^+形式存在，基团里带正电的 N 原子能与硅钙多孔矿物材料表面的羟基之间形成氢键，从而使亚甲基蓝吸附在材料表面，故羟基数量的增加有利于二者之间形成氢键，从而提升硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝的吸附性能。

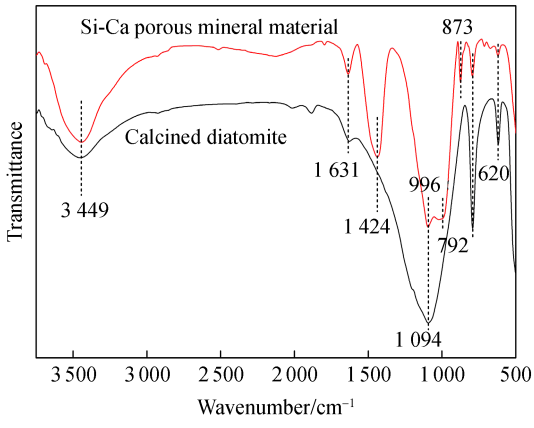


图 4 煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料的红外吸收光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectra of calcined diatomite and Si-Ca porous mineral material

2.1.5 ICP 分析 表 3 为水热反应后溶液中部分元素含量分析及 GB 5749－2006《生活饮用水卫生标准》对指定元素的限值要求，由表 3 可见，水热

反应后溶液中 Fe、Al、Ca 元素浓度均低于 GB 5749－2006 中限值规定。另外，溶液中 Ca 元素含量远高于 Si 元素，表明水热蒸养过程中，石灰中的部分 $Ca(OH)_2$ 随水蒸气进入溶液中，导致溶液呈弱碱性，而只有少量 Si 进入溶液，其他未参与反应的 Si 则以 SiO_2 的形式留存于反应产物中，这与 XRD 的分析结果一致。溶液 pH 值为 8.0，在限定范围(6.5~8.5)之内。

表 3　水热反应后溶液成分分析

Table 3　Analysis of solution composition after hydrothermal reaction

Solution composition and pH value	Concentration/ ($mg·L^{-1}$)	Limiting value/ ($mg·L^{-1}$)
Ca	18.68	450.00
Si	1.72	
Fe	0.01	0.30
Mg	0.70	
Al	0.01	0.20

2.2　吸附性能与吸附机理

2.2.1　煅烧硅藻土与硅钙多孔矿物材料吸附性能对比　　分别取 15 mg 煅烧硅藻土和硅钙多孔矿物材料置于离心管内，各加入 10 mL 亚甲基蓝溶液(50 mg/L)在 20 ℃恒温振荡 48 h 后离心分离，取上清液稀释后测其吸光度，计算得到亚甲基蓝吸附率，结果如图 5 所示。由图 5 可见，煅烧硅藻土 48 h 亚甲基蓝吸附率仅为 14.96%，而经过水热反应合成的硅钙多孔矿物材料 48 h 亚甲基蓝吸附率为 96.98%，是煅烧硅藻土的 6.5 倍。这是因为煅烧硅藻土表面活性羟基数量较少[14]，对阳离子型染料亚甲基蓝的吸附力小，而煅烧硅藻土与熟石灰经过水热反应生成单斜托贝莫来石成分，使硅钙多孔矿物材料表面羟基数量增多，孔隙结构更加丰富，因此对亚甲基蓝有着更高的吸附能力[15]。

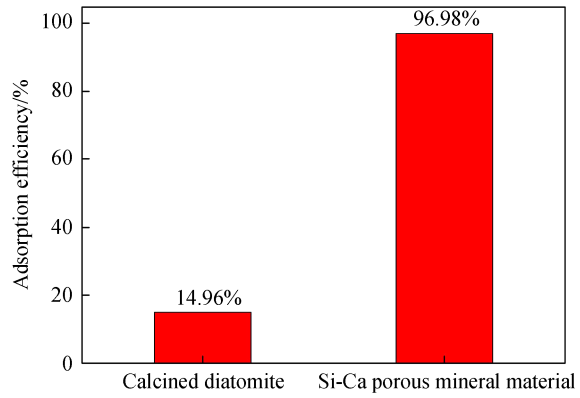


图 5　煅烧硅藻土与硅钙多孔矿物材料吸附性能对比

Fig. 5　Comparison of adsorption properties between calcined diatomite and Si–Ca porous mineral material

2.2.2　吸附时间对硅钙多孔矿物材料吸附性能的影响　　图 6 为不同吸附时间下硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝的吸附量。由图 6 可见，在吸附开始的 12h 内，随着吸附时间的增加，亚甲基蓝吸附量快速上升，这是由于吸附初期硅钙多孔矿物材料表面吸附位点充足，传质动力较大。随着吸附的进行，亚甲基蓝分子需要通过内部扩散向硅钙多孔矿物材料孔隙内移动，这一过程存在阻力并逐渐增大，孔内扩散速率缓慢降低，导致亚甲基蓝吸附量增长变缓，48 h 后，吸附过程与解析过程达到动态平衡，此时认为吸附达到饱和。综上，本实验优化吸附时间为 48 h。

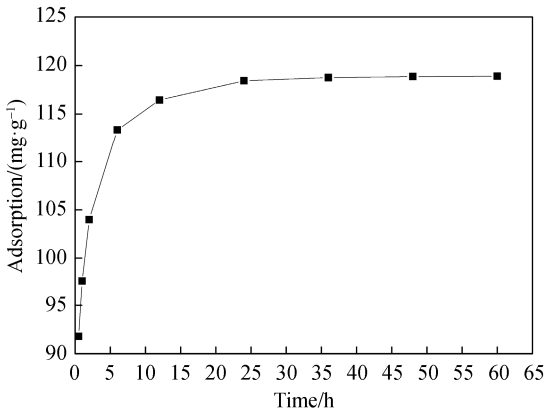


图 6　吸附时间对硅钙多孔矿物材料吸附性能的影响

Fig. 6　Effect of adsorption time on adsorption performance of Si–Ca porous mineral material

2.2.3　吸附动力学分析　　采用准一级和准二级动力学模型对不同染料初始浓度下硅钙多孔矿物材料亚甲基蓝吸附量与时间之间的动力学关系进行拟合，准一级(1)和准二级(2)动力学方程[16]如式(3)和式(4)。

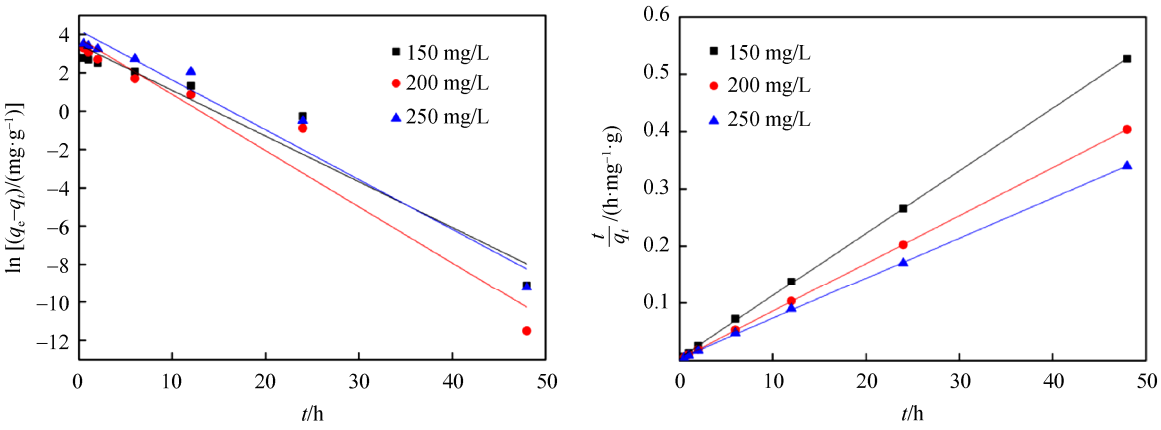
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tag{4}$$

式中：K_1 为准一级动力学模型吸附速率常数，h^{-1}，K_2 为准二级动力学模型吸附速率常数，mg/(min·g)；q_e 为亚甲基蓝平衡吸附量，mg/g；q_t 为吸附 t 时间的亚甲基蓝吸附量，mg/g；t 为吸附时间，h。

通过对线性拟合的截距和斜率进行计算，得到速率参数 K_1、K_2 和计算平衡吸附量 $q_{e,cal}$，拟合结果如图 7 所示，其相应的动力学参数如表 4。由图 7 和表 4 可见，利用准二级动力学模型拟合的相关度(R^2)均高于准一级动力学模型，且准二级动力学方程计算所得出的硅钙多孔矿物材料的平衡吸附

量($q_{e,cal}$)与其实验所得的平衡吸附量($q_{e,exp}$)非常接近，表明准二级动力学模型更能准确描述硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝的吸附过程。这也说明该吸附过程存在化学吸附过程或电子共享/电子得失的过程[17]。另外，随着亚甲基蓝溶液初始浓度从 150 mg/L 增加到 250 mg/L，准二级动力学模型吸附速率常数从 0.010 9 g/(mg^{-1}·h^{-1})减小到 0.007 0 g/ (mg^{-1}·h^{-1})，这是因为溶液中亚甲基蓝初始浓度的增加增大了亚甲基蓝分子向硅钙多孔矿物材料内部扩散的难度。



(a) Pseudo-first-order　(b) Pseudo-second-order

q_e is equilibrium adsorption amount of methylene blue (MB); q_t is adsorption amount of MB at the time of adsorption t; t is adsorption time.

图 7　准一级和准二级吸附动力学模型拟合曲线

Fig. 7　Pseudo-first order and pseudo-second order adsorption kinetics model fitting curves

表 4　动力学模型拟合参数

Table 4　Fitted parameters of adsorption kinetics models

Concentration/(mg·g^{-1})	$q_{e,exp}$/(mg·g^{-1})	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		R^2	$q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	K_f/h^{-1}	R^2	$q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	K_s/(g· mg^{-1}·h^{-1})
150	91.07	0.939	10.25	0.238 4	0.999	90.34	0.010 9
200	118.85	0.951	13.06	0.293 4	0.999	118.43	0.008 4
250	141.20	0.961	25.92	0.259 7	0.998	140.16	0.007 0

K_f and K_s represent the pseudo-first-order rate constant and the pseudo-second-order rate constant, respectively; $q_{e,exp}$ and $q_{e,cal}$ represent the actual and calculated equilibrium adsorption capacity, respectively; R^2 represents correlation coefficient.

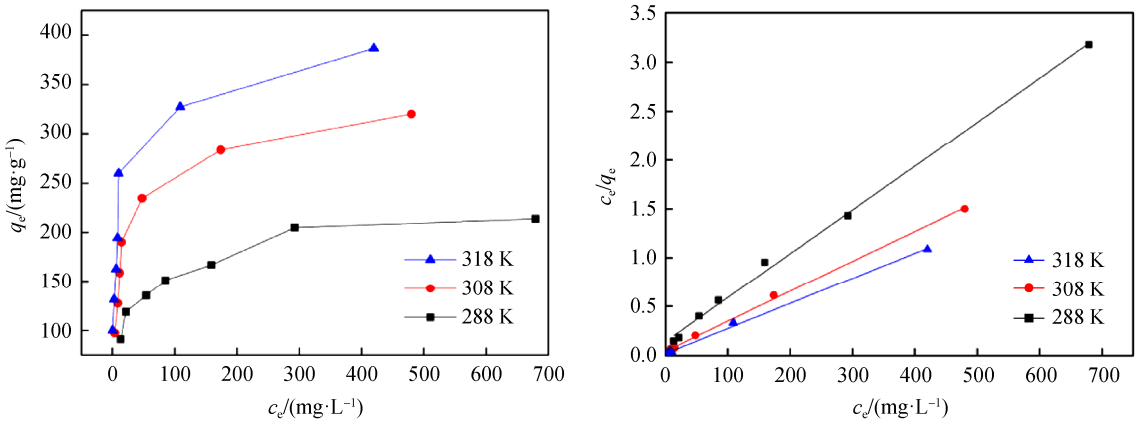
2.2.4　等温吸附线　为了进一步描述硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝(MB)吸附过程中的吸附平衡关系，采用 Langmuir 等温吸附模型对亚甲基蓝的吸附过程进行拟合[18]，Langmuir 等温吸附模型公式及含义如下[19]：

$$\frac{c_e}{q_e}=\frac{1}{K_L q_{max}}+\frac{c_e}{q_{max}} \tag{5}$$

式中：q_e 为平衡吸附量，mg/g；q_{max} 为单层饱和吸附量，mg/g；c_e 为吸附平衡时溶液中亚甲基蓝的浓度，mg/L；K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数。

硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝的吸附等温线如图 8a 所示。由图 8a 可见，亚甲基蓝平衡浓度(c_e)较低时，平衡吸附量(q_e)随着平衡浓度的增大迅速增加；随着平衡浓度的继续增大，吸附量的增加趋势逐渐变缓，吸附趋于饱和。另外，亚甲基蓝的吸附量均随着温度的升高有所增加，说明提高温度有利于吸附反应的进行。进一步对试验数据按照 Langmuir 等温吸附模型进行线性拟合，拟合结果如图 8b 和表 5 所示。

由表 5 可见，Langmuir 等温吸附模型能很好地描述硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝的吸附过程，拟合系数均高于 0.995，表明硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝的吸附行为更接近于单分子层吸附理论，材料表面各吸附位点的吸附能力相同。另外，硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝的最大吸附能力为 384.15 mg/g。表 6 为文献[20–23]中其他几种吸附材料对亚甲基蓝吸附能力的对比，其中硅钙多孔矿物材料的吸附性能最好。



(a) Adsorption isotherm　　(b) Fitted curves of isothermal adsorption Langmuir model

Q_e is equilibrium adsorption amount; c_e is concentration of MB in the solution at adsorption equilibrium.

图 8　吸附等温线和等温吸附 Langmuir 模型曲线

Fig. 8　Adsorption isotherm and Fitted curves of isothermal adsorption Langmuir models

表 5　等温吸附模型拟合参数

Table 5　Fitted parameters of adsorption isotherms

Adsorption temperature/K	Langmuir model		
	K_L/(L·mg^{-1})	q_{max}/(mg·g^{-1})	R^2
288	0.031 9	222.22	0.997
308	0.070 3	322.58	0.998
318	0.134 0	384.51	0.998

K_L represents the Langmuir equilibrium constant, q_{max} represents the maximum adsorption capacity of the adsorbent.

表 6　不同吸附材料对亚甲基蓝吸附能力对比

Table 6　Comparison of adsorption capacities of various adsorbents for MB

Material	Synthetic method	Adsorption capacity/(mg·g^{-1})	Reference
Uio-66 MOFs	Hydrothermal method	90.48	[20]
VO_2(D)-HCSMs	Hydrothermal method	97.50	[21]
$CoFe_2O_4$/Graphene oxide	Polymerized complex method	80.60	[22]
$NiFe_2O_4$/ Graphene oxide	Polymerized complex method	78.10	[22]
Poly(imide-ether)s	Solution molycondenzation reaction	166.80	[23]
Si–Ca porous mineral material	Hydrothermal method	384.51	This work

MOFs is metal organic frameworks; HCSMs is hollow core-shell microspheres.

2.2.5　吸附热力学分析　　硅钙多孔矿物材料吸附溶液中亚甲基蓝过程的热力学参数可用下式计算[24]：

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

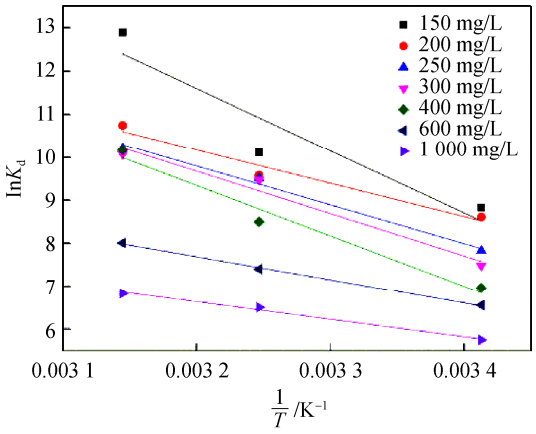
$$\ln K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (7)$$

$$K_d = q_e/c_e \quad (8)$$

式中：ΔG^0 为标准 Gibbs 吸附自由能，kJ/mol；ΔH^0 为标准吸附焓变，kJ/mol；ΔS^0 为标准吸附熵变，kJ/mol；K_d 为分配系数；q_e 为平衡吸附量，mg/g；c_e 为吸附平衡时溶液中亚甲基蓝的浓度，mg/L；R 为理想气体常数，8.314J/(mol·K)；T 为绝对温度，K。将 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 进行线性拟合，拟合结果如图 9 所示。吸附过程中 ΔH^0 和 ΔS^0 可由拟合直线的斜率和截距计算得到。

表 7 为硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝吸附过程的热力学参数，由表 7 可以看出，吸附过程中 ΔH^0 均为正值，说明硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝的吸附反应为吸热反应。吸附过程中 ΔS^0 均为正值，说明吸附反应是熵增的过程，由于固液界面间分子无序性的增加导致硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝的亲和力有所提升。吸附过程中 ΔG^0 均为

负值，证明了吸附反应为自发进行的，在相同亚甲基蓝初始质量浓度下，随着温度的升高，ΔG^0 减小，再一次证明提高温度有利于吸附反应的进行；另外，在同一温度下，随着溶液中亚甲基蓝初始浓度的提高，吸附过程 ΔG^0 逐渐增大，这与 $MnFe_2O_4$/diatomite 纳米复合材料[25]和活性炭纤维[26]对亚甲基蓝的吸附实验中所得到的研究结果一致。



K_d represents partition coefficient(q_e/c_e).

图 9 硅钙多孔矿物材料 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 9 Relationship between $\ln K_d$ and $1/T$ of Si–Ca porous mineral material

表 7 硅钙多孔矿物材料吸附溶液中亚甲基蓝热力学参数

Table 7 Thermodynamic parameters of methylene blue adsorption with Si–Ca porous mineral material

Concentration/ (mg·L^{-1})	ΔH^0/ (kJ·mol^{-1})	ΔS^0/ (kJ·mol^{-1})	ΔG^0/(kJ·mol^{-1})		
			293 K	308 K	318 K
150	120.14	0.48	–20.75	–27.96	–32.78
200	64.51	0.29	–20.75	–25.11	–28.02
250	75.12	0.32	–19.18	–24.01	–27.23
300	82.01	0.34	–18.45	–23.60	–27.03
400	97.62	0.39	–16.67	–22.52	–26.42
600	44.86	0.21	–15.92	–19.04	–21.11
1000	33.68	0.17	–14.06	–16.51	–18.14

ΔH^0 represents the enthalpy change; ΔS^0 represents the entropy change during adsorption; ΔG^0 represents the standard free energy change.

2.2.6 初始 pH 值对硅钙多孔矿物材料吸附性能的影响 图 10 为初始 pH 值对 MB 溶液浓度及硅钙多孔矿物材料吸附性能的影响，由图 10 可见，随着 pH 值从 2 升高到 10，亚甲基蓝溶液浓度仅下降 2%，表明初始 pH 对亚甲基蓝溶液浓度影响不大。在酸性环境下，硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝的吸附效果较差，这是因为在吸附位点上存在过量的 H^+ 与阳离子染料竞争所致；随着 pH 值升高，硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝的去除率先逐渐升高，在 pH 值达到 8 后增长变缓，趋于稳定，说明硅钙多孔矿物材料在弱碱性环境下对亚甲基蓝的吸附效果较好。

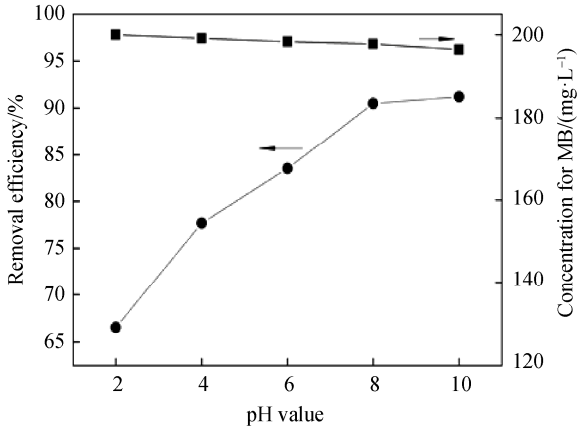


图 10 初始 pH 值对 MB 溶液浓度及硅钙多孔矿物材料吸附性能的影响

Fig. 10 Effect of initial pH value on the concentration of MB and adsorption capacity of the Si–Ca porous mineral material for MB

为了进一步了解吸附机理，测定了不同 pH 值下硅钙多孔矿物材料的 Zeta 电位值，结果如图 11 所示，由图 11 可见，多孔硅钙矿物材料的 Zeta 电位值随着 pH 值的增加而降低，且在 4 到 10 的 pH 值范围内均为负值，此时硅钙多孔矿物材料的负电性表面能够与溶液中的阳离子染料通过静电吸引互相结合，碱性环境下，随着 pH 值升高，材料表面负电性增强，更易于亚甲基蓝在溶液中形成的一价季铵盐离子基团 MB^+ 相结合，促进吸附反应进行。

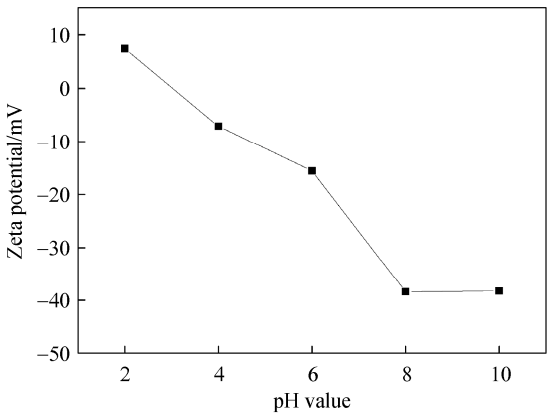


图 11 硅钙多孔矿物材料的 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 11 Rlationship between zeta potential and pH values of the Si–Ca porous mineral material

2.2.7　循环使用性能　　将吸附平衡后的硅钙多孔矿物材料置于马弗炉中，400 ℃煅烧 3 h，使被吸附的亚甲基蓝分解后再进行吸附实验，考察其循环使用性能，结果如图 12 所示，由图 12 可见，多孔材料经过再生循环使用 5 次后，亚甲基蓝去除率仍可达 80.59%，证明其具有良好的循环使用性能。

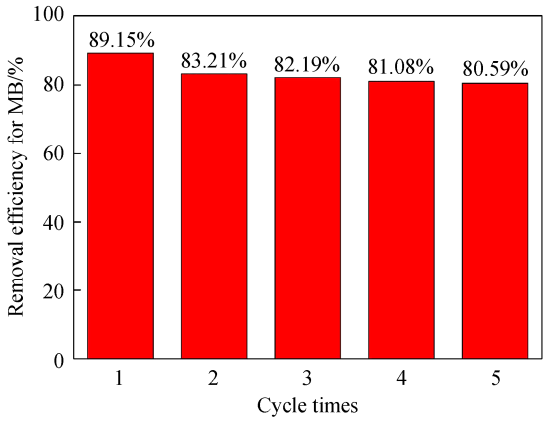


图 12　硅钙多孔矿物循环使用次数对亚甲基蓝去除率的影响

Fig. 12　Effect of the recycle times of porous Si-Ca mineral on the removal rate of MB

2.3　吸附机理

结合硅钙多孔矿物材料的 XRD、SEM、红外光谱和孔结构分析可知，硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝分子的吸附为单分子层的化学吸附，溶液中的亚甲基蓝与硅钙多孔矿物材料表面羟基之间通过静电作用形成氢键，从而完成吸附；同时，硅钙多孔矿物材料较大的比表面积为吸附反应提供了大量表面活性位点，能够增加亚甲基蓝分子与多孔材料的碰撞吸附概率，增强其吸附性能。

3　结论

1) 在含石灰水热条件下，煅烧硅藻土中 SiO_2 与 $Ca(OH)_2$ 反应生成单斜脱贝莫来石晶体；反应完成后硅藻土中硅藻圆盘及碎屑消失，在保留部分原有骨架结构基础上，生成的片状单斜脱贝莫来石相互堆积，形成了孔隙结构丰富的硅钙多孔矿物材料，孔体积较煅烧硅藻土增加了 10 倍，且材料表面活性羟基(M—OH)数量增多。

2) 硅钙多孔矿物材料对溶液中亚甲基蓝分子有着良好的吸附效果，相同条件下的吸附量是煅烧硅藻土的 6.5 倍，饱和吸附量可达 384.51 mg/g；硅钙多孔矿物材料对亚甲基蓝吸附动力学符合准二级动力学模型，说明吸附过程存在化学吸附过程；吸附过程可由 Langmuir 等温吸附方程描述，为单分子层吸附，是一个吸热的自发反应过程。

3) 当 pH＞4 时，硅钙多孔矿物材料表面带负电，材料表面羟基与溶液中的季铵盐阳离子 MB^+通过静电吸引形成氢键，从而完成吸附；较大的比表面积为亚甲基蓝分子提供了更多的吸附位点，有利于吸附反应的进行。

4) 硅钙多孔矿物材料具有良好的循环使用性能，经再生循环使用 5 次后，亚甲基蓝去除率仍可达 80.59%。

参考文献:

[1] RAVIKUMAR K, DEEBIKA B, BALU K. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis[J]. J Hazard Material, 2005, 122(1/2): 75–83.

[2] 李洁, 姚超, 张珊, 等. δ型二氧化锰/埃洛石的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(2): 241–247.
LI Ji, YAO Chao, ZHANG Shan, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(2): 241–247.

[3] 刘建红, 贾志刚, 李圣标, 等. 锰氧化物修饰铁酸钴纳米棒对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 678–684.
LIU Jianhong, JIA Zhigang, LI Shengbiao, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(5): 678–684.

[4] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1): 14–18.
ZHANG Linsheng, JIANG Lanlan. Chem Environ (in Chinese), 2000, 20(1): 14–18.

[5] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 1012–1017.
PENG Shuchuan, WANG Shisheng, CHEN Tianhu, et.al. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(8): 1012–1017.

[6] 郑水林. 非金属矿加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 162–163.

[7] YUAN P, LIU D, TAN D Y, et al. Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu(II) adsorption: The effects of heating pretreatment[J]. Micropor Mesopor Mater, 2013, 170(8): 9–19.

[8] 郑水林, 孙志明, 胡志波, 等. 中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 274–280.
ZHENG Shuilin, SUN Zhiming, HU Zhibo, et al. Earth Sci Fron (in Chinese), 2014, 21(5): 274–280.

[9] 何龙, 张健, 平清伟, 等. 碱浸硅藻土提纯工艺探讨及其对亚甲基蓝吸附的热力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1593–1616.
HE Long, ZHANG Jian, PING Qingwei, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2012, 31(6): 1593–1616.

[10] 杨宇翔, 张亚匡, 吴介达, 等. 硅藻土脱色机理及其在印染废水中应用的研究[J]. 工业水处理, 1999, 19(1): 15–46.
YANG Yuxiang, ZHANG Yakuang, WU Jieda, et al. Ind Water Treat (in Chinese), 1999, 19(1): 15–46.

[11] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution(IUPAC Technical Report)[J]. Chem Int, 2011, 38(1): 25–25.

[12] 王辅亚, 张惠芬. 雷州半岛硅藻土煅烧中的结构变化[J]. 矿物学报, 1995, 15(1): 40–46.
WANG Fuya, ZHANG Huifen. J Miner, 1995, 15(1): 40–46. Acta Mineral Sin (in Chinese), 1995, 15(1): 40–46.

[13] 曹永丹, 李彦鑫, 张金山, 等. 硅钙基固废原料配比及蒸养条件对硅酸钙板力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(1): 122–128.
CAO Yongdan, LI Yanxin, ZHANG Jinshan, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(1): 122–128.

[14] KHRAISHEH M A M, AL-GHOUTI M A, ALLEN S J, et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite[J]. Water Res, 2005, 39(5): 922–932.

[15] ZHANG Y, JING Z, LI Y, et al. Hydrothermal synthesis of tobermorite from diatomite and its adsorption performance for methylene blue[J]. Mater Res Innovations, 2015, 19(S2): 63–69.

[16] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 733–738.
PENG Shuchuan, WANG Shisheng, CHEN Tianhu, el at. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(6): 733–738.

[17] 李聪, 解庆林, 陈南春, 等. 硅烷偶联剂改性硅藻土及其去除水中As (Ⅴ)的研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(4): 1160–1166.
LI Cong, JIE Qinglin, CHEN Nanchun, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(4): 1160–1166.

[18] 倪涛, 贾志刚, 李紫宇. CaMgAl-层状双氢氧化物的制备及其对刚果红的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 572–579.
NI Tao, JIA Zhigang, LI Zhiyu. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 572–579.

[19] 李青翠, 韦美彩, 黄以军. 低成本制备MCM-41介孔分子筛及其对镉离子的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 117–124.
LI Qingcui, WEI Meicai, HUANG Yijun. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 117–124.

[20] MOHAMMADI A A, ALINEJAD A, KAMAREHIE B, et al. Metal-organic framework Uio-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions[J]. Int J Environ Sci Technol, 2017, 14(9): 1–10.

[21] ZHANG L, YAO J, FANG X, et al. VO_2(D) hollow core–shell microspheres: Synthesis, methylene blue dye adsorption and their transformation into C/VO_x nanoparticles[J]. Inorg Chem Frontiers, 2018, 5(3): 555–558

[22] Bach L G, TRAN T V, NGUYEN T D, et al. Enhanced adsorption of methylene blue onto graphene oxide-doped XFe_2O_4 (X=Co, Mn, Ni) nanocomposites: Kinetic, isothermal, thermodynamic and recyclability studies[J]. Res Chem Int, 2018, 44(3): 1661–1687.

[23] MURUGESAN A, DIVAKARAN M, RAVEENDRAN P, et al. An eco-friendly porous poly (imide-ether)s for the efficient removal of methylene blue: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics and reuse performances[J]. J Polym Environ, 2019, 27(5): 1007–1024.

[24] 杨明平, 胡忠于. 铝交联累托石对水溶液中钍(Ⅳ)的吸附性能及吸附热力学[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 562–567.
YANG Mingping, HU Zhongyu. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(4): 562–567.

[25] SUN Z, YAO G, LIU M, et al. *In situ* synthesis of magnetic $MnFe_2O_4$/diatomite nanocomposite adsorbent and its efficient removal of cationic dyes[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2017, 71: 501–509.

[26] TSENG R L, TSENG S K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 287: 428–437.