第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190828

水热法制备分子筛/硅藻土复合材料及其吸附性能

戴时雨，张　林，齐鹏远，王　岭，马伟民

(营口理工学院材料科学与工程系，辽宁 营口 115014)

摘　要：利用酸性水热处理工艺制备具有分子筛结构的硅藻土复合材料，并通过对溶液中亚甲基蓝的饱和吸附率来评价其吸附性能。结果表明：水热处理能够生成具有分子筛结构的新相 Variscite 10，当反应时间为 2 h 时，生成的分子筛/硅藻土复合材料性能达到最佳，其比表面积为 96.02 m^2/g，饱和吸附量为 98.60 mg/g，比硅藻土原矿增加 298.79 倍；随着水热反应时间的增加，新相分子筛颗粒变大、结晶度提高，且原有的硅藻壳体管状结构被破坏、比表面积变小，导致对亚甲基蓝的吸附性能降低。水热处理的最佳工艺参数为混合酸质量分数为 10%、反应温度 180 ℃、反应时长 2 h。

关键词：水热法；分子筛；比表面积；吸附性能
中图分类号：TB383；TQ422　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)07–1122–06
网络出版时间：2020–04–13



Preparation of Molecular Sieve and Diatomite Composite by Hydrothermal Method and Its Adsorption Performance

DAI Shiyu, *ZHANG Lin*, *QI Pengyuan*, *WANG Ling*, *MA Weimin*
(Department of Materials Science and Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract: A diatomite composite with a molecular sieve structure was prepared *via* acid hydrothermal treatment, and its adsorption performance was evaluated by a saturated adsorption rate of methylene blue in solution. The results show that a phase Variscite 10 with a molecular sieve structure can be formed by hydrothermal treatment. The saturated adsorption capacity of the composite with the specific surface area of 96.02 m^2/g is 98.60 mg/g, which is 298.79 times greater than that of the raw diatomite. The size and crystallinity of the molecular sieve particles increase and the diatomite shell with tubular structure destroys as the reaction time increases, leading to the decrease of the adsorption performance of methylene blue. The optimum parameters for hydrothermal treatment are mixed acid of 10%(in mass fraction), reaction temperature of 180 ℃ and reaction time of 2 h.

Keywords: hydrothermal treatment; molecular sieve; specific surface area; adsorption performance

作为无机矿物原料的硅藻土，具有耐酸碱、比表面积大、吸附能力强等特点。硅藻土壳体结构主要是 A 型蛋白石及其变种，化学成分为非晶态 SiO_2，杂质成分包括有机物，水云母、高岭石等黏土矿物及石英等矿物碎屑。杂质成分与硅藻壳体相互包裹、夹杂，使硅藻土的提纯难度增加。我国硅藻土资源储量居世界第二位，但多为低品位硅藻土，而且提纯技术相对落后[1]。当硅藻土作为吸附剂、载体、助滤剂等产品使用时，要求硅藻土具有多孔结构和很强的吸附性能，常规使用的擦洗法、焙烧法、酸浸法、碱浸法、水热法等处理工艺已经不能满足高端产品要求，常采用几种方法组合对硅藻土进行提纯[2–5]。

分子筛具有较高的稳定性、高的比表面积及吸附特性，已被广泛应用于吸附分离、离子交换等新

收稿日期：2019–12–18。　修订日期：2020–01–17。
基金项目：辽宁省自然科学基金资助项目(20180550516)；辽宁省教育厅科学研究资助项目(L2019005)。
第一作者：戴时雨(1975—)，男，博士研究生，讲师。
通信作者：齐鹏远(1981—)，男，硕士，副教授。

Received date: 2019–12–18.　**Revised date:** 2020–01–17.
First author: DAI Shiyu (1975–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 1622320852@qq.com
Correspondent author: QI Pengyuan (1981–), male, Associate Professor.
E-mail: qipengyuan@126.com

兴领域。由于藻土中所含硅元素为无定形 SiO_2，无需进行活化处理就可以直接合成沸石分子筛，这大大降低了能耗，同时简化了工艺流程。Ghosh 等[6]最早利用硅藻土合成出了 A 型沸石分子筛，并详细考察了合成体系中硅铝比、硅钠比等反应条件对产物分子筛的影响。雷晶晶等[7]以硅藻土作为原料，通过水热合成法合成了 X 型分子筛。但是这些研究都以硅藻土作为制备分子筛的原料，在制备过程中破坏了硅藻土固有的孔结构。

为了充分利用硅藻土的形貌特点和分子筛的高比表面积，Anderso 等[8]采用表面沸石化的方法，对硅藻土进行改性。Yu 等[9]在保持硅藻土大孔骨架的同时，在其表面“生长”出一层微孔 MFI 型沸石膜，制备硅藻蛋白石/MFI 型沸石复合材料。硅藻土/分子筛复合材料与改性前的硅藻土相比，比表面积和吸附能力都有很大提升，但是仍存在制备工艺复杂，加工过程不易控制等问题。

针对内蒙古产天然低品位硅藻土比表面积小、吸附能力差的问题，首先采用擦洗–焙烧–碱浸提纯硅藻土，使其作为水热处理的前期处理工艺，然后利用酸性水热处理制备具有分子筛结构的硅藻土复合材料。利用硅藻土对亚甲基蓝的饱和吸附量，评价分子筛/硅藻土复合材料的吸附性能。

1　实验

1.1　原料及设备

实验原料包括磷酸、氢氟酸、氢氧化钠、氯化镁、氨水、亚甲基蓝(以上皆为分析纯)；硅藻土为内蒙古自治区商都县境内原矿，成分如表 1 所示。

表 1　硅藻土原矿的主要成分

Table 1　Main compositions of diatomite raw mine　*w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Other
60.2	12.9	8.0	1.8	3.6

w is mass fraction.

设备及表征仪器分别是上海鼎科科学仪器有限公司生产的 SX2-4-10T 型电阻炉、美国珀金埃尔默公司生产的 LAMBDA35 型紫外–可见分光光度计、日本日立公司生产的 S–3500N 型扫描电镜(SEM)、荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)。

1.2　实验方法

1.2.1　擦洗处理　　将硅藻原土用 3～5 倍质量的水分散、闷浸 30 min，在 25～75 ℃擦洗 15～45 min，擦洗后过 120 目筛子，然后超声 1～10 min，调整固液质量比为 1:20，搅拌 5 min 使其充分分散，取上层悬浊液提纯干燥。采用四因素三水平正交法，考查了固液比、擦洗时间、超声时间及反应温度 4 个因素对亚甲基蓝饱和吸附量的影响，正交因素水平如表 2 所示。

表 2　擦洗正交因素水平表

Table 2　Scrubbing orthogonal factor level

Level	*m*(solid):*m*(liquid)	Scrubbing time/min	Ultrasonic time/min	Reaction temperature/℃
1	1:3	15	1	25
2	1:4	30	5	50
3	1:5	45	10	75

1.2.2　焙烧处理　　取干燥的水选提纯硅藻土，分别在 400～1 000 ℃范围内空气中进行焙烧处理，达到指定温度后，保温 2 h，之后随炉冷却制得硅藻土。

1.2.3　碱浸处理　　把焙烧后的硅藻土浸渍在质量分数为 5～15%的碱溶液中(氢氧化钠、氢氧化镁和氨水)，按照固液比 1:3 混合均匀。在 40～80 ℃反应 0.5～2.0 h。将反应后的溶液冲洗直至中性，然后干燥备用。采用四因素三水平正交法，考查了碱的种类、反应时间、反应温度和碱浓度 4 个因素对亚甲基蓝饱和吸附量的影响，正交因素水平如表 3 所示。

表 3　碱浸处理正交因素水平表

Table 3　Orthogonal factors for alkaline leaching

Level	Mass fraction of alkali/%	Alkali leaching temperature/℃	Alkali leaching time/h	Types of alkali
1	5	40	0.5	NaOH
2	10	60	1.0	MgOH
3	15	80	2.0	$NH_3·H_2O$

1.2.4　酸性水热处理　　后期的酸性水热处理工艺，取焙烧提纯硅藻土，与混合酸[*n*(磷酸):*n*(氢氟酸)=8:2]溶液按固液比 1:4 混合，将混合物封入内衬聚四氟乙烯套的高压釜中，在 180 ℃反应 1～18 h，反应后水洗至中性，干燥得到水热处理硅藻土。

1.2.5　硅藻土的吸附能力　　将硅藻土样品加入一定浓度的亚甲基蓝溶液中，在 25 ℃恒温震荡 30 min，取上层清液，利用可见分光光度计测定其溶液吸附前后吸光度值(*A*)，根据公式(1)得到硅藻土的吸附量 *Q*，评价其吸附性能[10]：

$$Q = (c_0 - c_e)V / m \tag{1}$$

式中：*Q* 为吸附量(mg/g)；c_0 为亚甲基蓝的初始浓度(mg/L)；c_e 为吸附后亚甲基蓝的浓度(mg/L)；*V* 为亚甲基蓝溶液的体积(L)；*m* 为硅藻土的质量(g)。

当吸附时间小于 20 min 时，吸附量随着吸附时间的增加而增加；当吸附时间超过 20 min 时，硅藻

土对亚甲基蓝的吸附量几乎保持不变，说明 20 min 后吸附基本达到饱和状态。为了避免实验误差，本实验选用的吸附时间定为 30 min，称其吸附量为饱和吸附量。

2 结果与分析

2.1 擦洗处理对硅藻土吸附特性的影响

从表 4 正交实验结果可见，在擦洗提纯过程中，硅藻土对亚甲基蓝的饱和吸附量影响最大的因素是固液比，其次是超声时间和搅拌时间，最后是反应温度。擦洗提纯的最佳工艺参数为：固液比为 1:3，擦洗时间为 15 min，超声处理时间 5 min，处理温度 75 ℃。利用最佳工艺条件提纯硅藻土，测得其对亚甲基蓝的饱和吸附量为 0.56 mg/g，只比硅藻土原土的 0.33 mg/g 增加 1.69 倍。擦洗处理中颗粒的相互碰撞、摩擦，使硅藻土原矿粒径减小，但是不能疏通其微孔通道，其吸附特性的变大得益于颗粒变小及均匀性的增加。

表 4 擦洗处理正交实验结果

Table 4 Orthogonal experimental results of scrubbing treatment

No.	*m*(solid):*m*(liquid)	Scrubbing time/min	Ultrasonic time/min	Reaction temperature/℃	Saturated adsorption capacity/(mg·g^{-1})
1	1:3	15	1	25	0.466
2	1:3	30	5	50	0.501
3	1:3	45	10	75	0.477
4	1:4	15	5	75	0.463
5	1:4	30	10	25	0.407
6	1:4	45	1	50	0.387
7	1:5	15	10	50	0.469
8	1:5	30	1	75	0.438
9	1:5	45	5	25	0.431
x_{1j}	0.481	0.466	0.430	0.435	
x_{2j}	0.419	0.449	0.465	0.452	
x_{3j}	0.446	0.432	0.451	0.459	
Range	0.062	0.034	0.035	0.024	

x_{1j} is average value of level 1 test results; x_{2j} is average value of level 2 test results; x_{3j} is average value of level 3 test results; Range is measurement variation.

2.2 焙烧提纯处理对硅藻土吸附特性的影响

由图 1 可见，硅藻壳体多为管状结构，焙烧处理使硅藻土的孔结构开始显现，其壳体上微孔呈规则排列。图 1a 为 500 ℃焙烧硅藻土的 SEM 照片，此时硅藻壳体的孔结构清晰完整，孔径大约为 200～500 nm；当焙烧温度高于 800 ℃，硅藻壳体的主体结构开始损坏，当焙烧温度为 1 000 ℃时，硅藻结构被烧塌并且发生了明显的烧结团聚现象(如图 1b)。测定焙烧提纯处理后硅藻土的亚甲基蓝饱和吸附量，500 ℃焙烧使硅藻土的饱和吸附量达到 52.59 mg/g，硅藻土原土增加 159.36 倍；而 1 000 ℃时焙烧硅藻土的饱和吸附量只有 2.21 mg/g。

2.3 碱浸处理对硅藻土吸附特性的影响

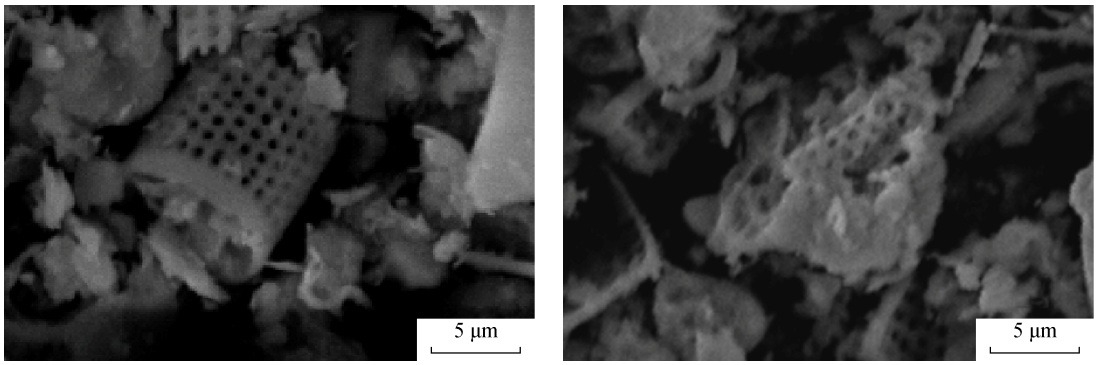
从表 5 正交实验结果可见，硅藻土碱浸处理工艺中，对亚甲基蓝去除率影响最大的因素是反应时间和反应温度，其次是碱种类，再次是碱的质量分数。碱浸提纯的最佳工艺参数为：质量分数 5%的氢氧化镁、反应温度为 80 ℃、反应时间 1 h。氢氧化镁浸渍硅藻土的吸附性能最佳，一方面是因为氢氧化镁会与硅藻土中的金属氧化物反应，使金属氧化物含量降低，导致 SiO_2 的含量增加；另一方面氢氧化镁沉淀为较小的颗粒，能够填充在硅藻土的大孔中，与硅藻土复合，将硅藻土表面的大孔分割成更多的微孔，提高了硅藻土的比表面积及孔容，增加了改性后的硅藻土对亚甲基蓝的吸附性能[11]。利用最佳工艺条件重新提纯硅藻土，测得其对亚甲基蓝的饱和吸附量为 59.98 mg/g，是硅藻土原矿的 181.67 倍。

图 2 为最佳条件下碱渍硅藻土样品的 SEM 照片。由图 2 可见，碱浸后硅藻壳体形貌与焙烧后差别不大，壳体表面有较小的颗粒沉积，分析为碱浸处理中沉积的氢氧化镁沉淀。

2.4 酸性水热处理对硅藻土吸附特性的影响

图 3 为酸质量分数 10%、反应温度 180 ℃，酸性水热处理不同时间后硅藻土样品的形貌及能谱(EDS)。由图 3a 可见，经过 2 h 酸性水热处理，被黏土包覆的硅藻土显露出来，硅藻壳体增多，比表面积增大。与此同时，可以观察到有新的结构生成，其形貌似盛开的花朵，此结构为合成分子筛形貌。如图 3b 所示，当反应时间达到 4 h，硅藻土的管状结构变少，花瓣状结构增多。当反应时间达到 18 h 时，硅藻土的管状结构基本被破坏，只有少量硅藻

土壳体碎片散落，取而代之的是花瓣状磷酸铝分子筛结构(如图 3c)。图 3d 是图 3c 中花瓣状部分的放大 SEM 照片和 EDS 谱，EDS 分析证实“花瓣”主要成分是 Al、P、O 三种元素。结合磷酸铝分子筛形成机理可知，此反应是以硅藻土中残留的炭和有机物为模板剂，形成了磷酸铝分子筛[12−13]。而且处理液中氢氟酸的加入，使硅藻土壳体的分解速率加快，导致反应时间的缩短，以至于在反应进行 18 h 时硅藻土壳体的管状结构基本被分解，只残留一些碎片。



(a) 500 ℃　　(b) 1 000 ℃

图 1　不同温度焙烧处理后硅藻土样品的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of diatomite treated at different calcination temperature

表 5　碱浸处理正交实验数据表

Table 5　Orthogonal experiment data table of alkali leaching treatment

No.	Mass fraction of alkali/%	Alkali leaching temperature/℃	Alkali leaching time/h	Types of alkali	Saturated adsorption capacity/(mg·g^{-1})
1	5	40	0.5	NaOH	51.02
2	5	60	1.0	MgOH	57.46
3	5	80	2.0	$NH_3·H_2O$	50.12
4	10	40	1.0	$NH_3·H_2O$	47.62
5	10	60	2.0	NaOH	46.15
6	10	80	0.5	MgOH	57.01
7	15	40	2.0	MgOH	48.67
8	15	60	0.5	$NH_3·H_2O$	50.98
9	15	80	1.0	NaOH	56.82
x_{1j}	52.87	49.10	53.00	51.33	
x_{2j}	50.26	51.53	53.97	54.38	
x_{3j}	52.16	54.65	48.14	49.52	
Range	2.61	5.55	5.83	4.86	

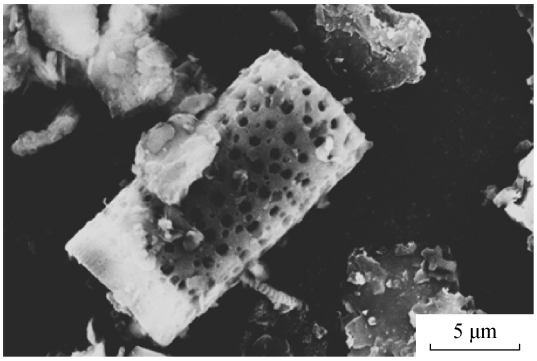


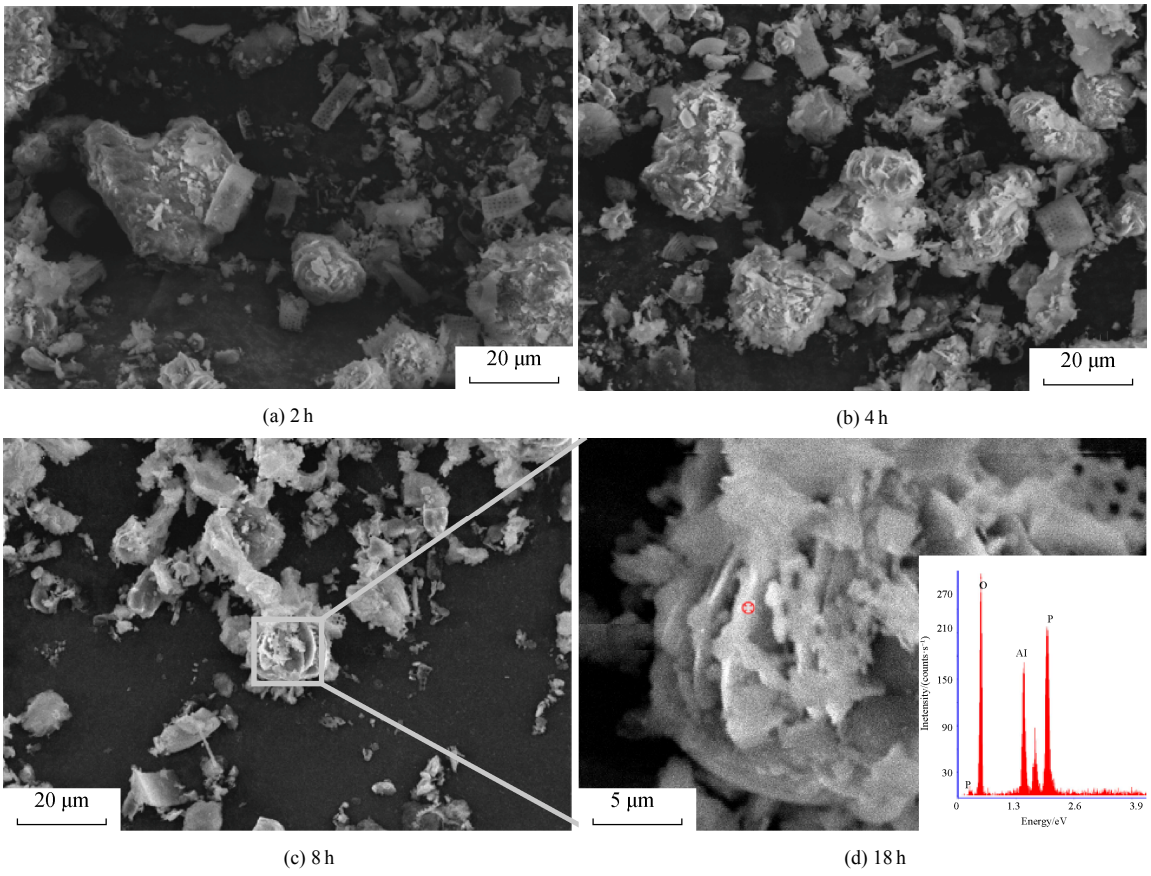
图 2　碱浸处理后硅藻土样品的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of diatomite sample after alkali leaching

图 4 为不同处理时间下硅藻土样品的 XRD 谱。由图 4 可见，当没有进行水热处理时(碱浸处理后样品)，在 2θ=19°～30°处出现了硅藻蛋白石(壳体结构)弥散峰和 26.6°处出现了结晶 SiO_2 杂质特征峰。当水热反应时间为 2 h 时，在 2θ=16.4°、18.3°、20.7°、22.6°、24.4°、29.2°等处出现了新的衍射峰，这些衍射峰隶属于 Variscite 10 (JCPDS 70-0310)结构，属于正交晶系，空间群为 Pbca(61)，这种物质是具有微孔结构的分子筛结构，它在结构上有许多孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴[14]。这一结论与 SEM 观察一致。当水热反应时间为 18 h 时，隶属于硅藻壳体的弥散峰消失不见，新出现的衍射峰变强，说明硅藻壳体结构被破坏，多孔新相 Variscite 10 结晶度增加。利用 Jade 分析可以得到水热处理 3 和 18 h 时的晶胞参数和晶粒大小如表 6 所示。由表 6 可见，

随着反应时间的增加，Variscite 10 晶粒发育完全，晶粒变大。

图 5 为不同水热处理时间下硅藻土对亚甲基蓝饱和吸附量。图 6 为不同水热处理时间下硅藻土的比表面积。由图 5 和图 6 可见，硅藻土的饱和吸附量和比表面积都呈现先增加再减小的趋势，其中水热反应时间为 2 h 时，硅藻土的饱和吸附量和比表面积均达到最大值，饱和吸附量为 98.06 mg/g，比表面积为 96.02 m^2/g；随着反应进行，吸附性能和比表面积持续下降。随着水热处理时间的增加，分子筛颗粒变大、结晶度提高，且原有的硅藻壳体结构被破坏、比表面积降低，导致吸附特性持续下降。故通过优选水热处理条件，可使复合材料的比表面积和吸附性能达到最优。



(a) 2 h (b) 4 h

(c) 8 h (d) 18 h

图 3 不同酸性水热处理时间后硅藻土样品的 SEM 照片及 EDS 谱

Fig. 3 SEM and EDS of diatomite after hydrothermal treatment

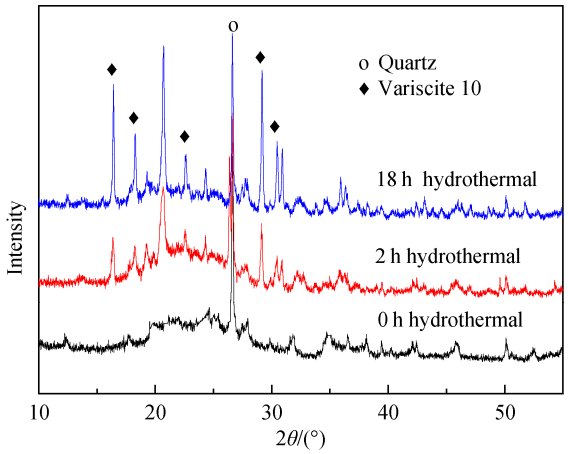


图 4 不同水热处理时间下硅藻土样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of diatomite at different hydrothermal treatment time

表 6 水热处理时间对 variscite 10 晶格参数和晶粒大小的影响

Table 6 Effect of hydrothermal treatment time on lattice parameters and grain size of variscite 10

Sample	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	*α*/(°)	*β*/(°)	*γ*/(°)	Grain size/nm
Standard variscite 10	0.982 2	0.856 1	0.963 0	90	90	90	
Hydrothermal treatment for 3 h	1.030 5	0.840 7	0.962 5	90	90	90	21.9
Hydrothermal treatment for 18 h	1.012 6	0.963 0	0.960 7	90	90	90	43.9

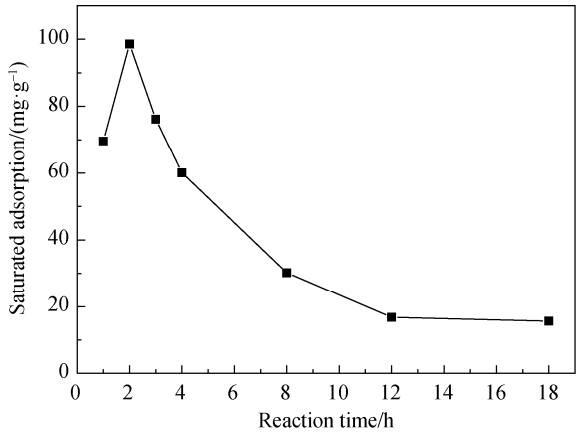


图 5　水热处理时间与硅藻土的饱和吸附量的关系

Fig. 5　Relationship between hydrothermal treatment time and saturated adsorption capacity of diatomite

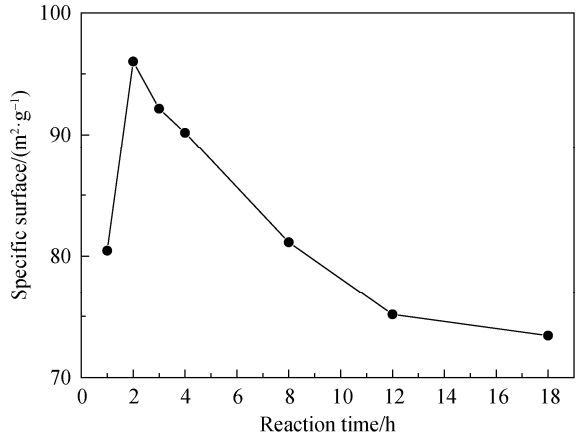


图 6　水热处理时间与硅藻土比表面积的关系

Fig. 6　Relationship between hydrothermal treatment time and specific surface area of diatomite

3　结论

1) 擦洗处理中颗粒的相互碰撞、摩擦，使硅藻土原矿粒径减小，但是不能疏通其微孔通道，比表面积增加不大，其饱和吸附量为 0.56 mg/g，只比硅藻土原土增加 1.69 倍。

2) 焙烧处理可以使包裹和堵塞硅藻土孔结构的有机物氧化分解，令硅藻壳体和孔结构显现，比表面积和吸附特性得到大幅度提升。

3) 利用氢氧化镁碱浸硅藻土，可以使 SiO_2 的含量增加，硅藻土的比表面积及孔容增大，其饱和吸量增加到为 59.98 mg/g，是原硅藻土的 181.67 倍。

4) 水热处理能够生成具有分子筛结构的新相 Variscite 10。当水热处理的工艺参数为混合酸质量分数 10%、反应温度 180 ℃、反应时长 2 h 时，复合材料的比表面积和饱和吸附量达到最大；随着反应时间进一步增加，新相分子筛颗粒变大、结晶度提高，且原有的硅藻壳体管状结构被破坏、比表面积变小，导致对亚甲基蓝的吸附性能降低。

参考文献:

[1] 杨小平, 孙志明, 郑水林, 等. 硅藻土湿法物理提纯工艺研究[J]. 中国矿业, 2015, 24(12): 121–125.
YANG Xiaoping, SUN Zhiming, ZHENG Shuilin, et al. Chin Min Magazine (in Chinese), 2015, 24(12): 121–125.

[2] DENG Y, LI J H, QIAN T T, et al. Preparation and characterization of KNO_3/diatomite shape-stabilized composite phase change material for high temperature thermal energy storage[J]. J Mater Sci Technol, 2017, 33(2): 198–203.

[3] WANG B, GODOI F C, SUN Z, et al. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles[J]. J Colloid Interf Sci, 2015, 438: 204–211.

[4] FU X W, LIU Z M, WU B, et al. Preparation and thermal properties of stearic acid/diatomite composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage *via* direct impregnation method[J]. J Therm Anal Calorim, 2016, 123(2): 1173–1181.

[5] ZHANG G X, DONG X B, ZHENG S L. Photocatalytic performance of nano-TiO_2/diatomite composite[J]. J Inorg Mater, 2016, 31(4): 407–412.

[6] GHOSH B, AGRAWAL D C, BHATIA S. Synthesis of zeolite A from calcined diatomaceous clay: Optimization studies[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(9): 2107–2110.

[7] 雷晶晶, 张晓雨, 郑水林, 等. 硅藻土水热合成X型分子筛[J]. 非金属矿, 2018, 41(3): 20–23.
LEI Jingjing, ZHANG Xiaoyu, ZHENG Shuilin, et al. Non-Metal Min (in Chinese), 2018, 41(3): 20–23.

[8] ANDERSON M W, HOLMES S M, HANIF N, et al. Hierarchical pore structures through diatom zeolitization[J]. Angewandte Chem Int Ed, 2000, 39: 2707–2710.

[9] YU W B, YUAN P, DENG L L, et al. Facile preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance of benzene adsorption: The effects of NaOH etching pretreatment[J]. J Hazard Mater, 2015, 285: 173–181.

[10] 李铭哲, 郑水林, 孙志明, 等. 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[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 567–576.
LI Mingzhe, ZHENG Shuilin, SUN Zhiming, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 567–576.

[11] 郭效军, 李静, 张力, 等. 氢氧化镁改性硅藻土对酸性品红的吸附[J]. 水处理技术, 2012, 38(11): 30–34.
GUO Xiaojun, LI Jing, ZHANG Li, et al. Technol Water Reat (in Chinese), 2012, 38(11): 30–34.

[12] EGEBLAD K, KUSTOVA M, KLITGAARD S K, et al. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media[J]. Micropor Mesopor Mater, 2007, 101(1–2): 214–223.

[13] YANG X M, LU T L, CHEN C, et al. Synthesis of hierarchical AlPO-n molecular sieves templated by saccharides[J]. Micropor Mesopor Mater, 2011, 144(1–3): 176–182.

[14] ILYUSHIN G D, BLATOV V A. Symmetry and topology code of the cluster self-assembly of framework MT structures of alumophosphates $AlPO_4(H_2O)_2$(metavariscite and variscite) and $Al_2(PO_4)_2(H_2O)_3$(APC)[J]. Crystallogr Rep, 2017, 62(2): 174–184.