第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200792

托贝莫来石改性及其对亚甲基蓝的吸附性能

王志增[1]，李 通[1]，赵秦仪[1]，王冬云[1]，崔晓昱[2]，崔 崇[1]

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院，南京 210094；2. 浙江中劲环保科技有限公司，浙江 宁波 315105)

摘 要：对托贝莫来石(TOB)进行加热与酸化复合改性，成功制备出比表面积为 570 m^2/g 的酸化改性托贝莫来石(AHTOB)，并用 X 射线衍射、N_2 吸附-脱附对改性托贝莫来石进行了结构表征和表面积及孔径分析。通过静态吸附实验探讨了 3 种吸附剂对亚甲基蓝溶液(MB)的吸附性能，分析改性 TOB 对 MB 的吸附机制。考察了不同吸附剂及其加入量、溶液 pH 值、MB 初始浓度、吸附时间及温度对吸附行为的影响，研究了 AHTOB 对 MB 溶液吸附的热力学和动力学行为。结果表明：对 50 mL，浓度为 10 mg/L 的 MB 进行吸附，未改性 TOB、热改性 HTOB 以及酸化改性 AHTOB 对 MB 的吸附率分别达到 50、53.72%和 97.35%。对于不同初始浓度的 MB，TOB 和 HTOB 的最大吸附量可达 102.36 mg/g 和 113.80 mg/g，AHTOB 的吸附量达到 248.01 mg/g，经过加热与酸化复合改性的 AHTOB 对 MB 的吸附效率有了明显的提升，得到了吸附 MB 溶液的最佳外界条件：pH 值为 5～7，震荡时间为 30 min，温度为 20～25 ℃。

关键词：托贝莫来石；亚甲基蓝；废水；改性；吸附

中图分类号：TQ170.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1185–10

网络出版时间：2021–04–06

Adsorption of Methylene Blue by Modified Tobermorite

WANG Zhizeng, LI Tong[1], *ZHAO Qinyi*[1], *WANG Dongyun*[1], *CUI Xiaoyu*[2], *CUI Chong*[1]

(1. School of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;
2. Zhejiang Zhong Jin Environmental Protection Technology Co., Ltd Ningbo 315105, Zhejiang, China)

Abstract: Modified tobermorillonite (AHTOB) with a specific surface area of 570 m^2/g was prepared by heating and acidification of tobermorillonite (TOB). The structure and specific surface area and pore size of the modified tobermorillonite were characterized by X-ray diffraction and N_2 adsorption–desorption. The adsorption properties of three adsorbents on methylene blue solution (MB) were investigated by static adsorption experiments, and the adsorption mechanism of modified TOB on MB was analyzed. The effects of adsorbents, solution pH value, initial MB concentration, adsorption time, and temperature on the adsorption behavior were investigated, and the thermodynamic and kinetic behaviors of AHTOB adsorbed on MB solution were investigated. The adsorption of MB was analyzed in 50 mL of MB at a concentration of 10 mg/L. The results show that the adsorption rates of unmodified TOB, HTOB, and AHTOB on MB are 50.00%, 53.72%, and 97.35%, respectively. At different initial concentrations of MB, the maximum adsorption capacities of TOB and HTOB are 102.36 mg/g and 113.80 mg/g, and the adsorption capacity of AHTOB on MB is 248.01 mg/g. The adsorption efficiency of AHTOB modified by heating and acidification compound is improved. The optimal conditions for adsorption are pH value of 5–7, shaking time of 30 min, and temperature of 20–25 °C.

Keywords: tobermorite; methylene blue; waste water; modification; adsorption

染料废水是有害工业污水之一，主要来源于染料及染料中间体生产行业，由各种产品和中间体结晶的母液、生产过程中流失的物料及冲刷地面的污水等组成[1]。随着染料工业的发展，其生产废水已成为重要的水体污染源[2]，其中有机染料废水占极大比重。有机染料大都具有一定的生物毒性，会威胁水体中生物的健康，甚至造成其死亡。目前用吸附法处理染料废水成为研究热点，一方面可以改善

收稿日期：2020–10–21。　修订日期：2020–11–03。

基金项目：国家自然科学基金面上项目(51772153)；浙江清华长三角研究院宁波分院鄞州区专项(2019-12-18)。

第一作者：王志增(1993—)，男，博士研究生。

通信作者：崔崇(1957—)，男，硕士，教授。

Received date: 2020–10–21.　**Revised date:** 2020–11–03.

First author: WANG Zhizeng (1993–), male, Doctoral candidate.

E-mail: 775717646@qq.com

Correspondent author: CUI Chong (1957–), male, Master, Professor.

E-mail: cuichong@njust.edu.cn

环境，创造良好的生活环境，另一方面能够得到净化后的水资源，实现节约用水，因而意义深远。

硅酸钙材料因其具有优良的多孔、隔热性能[3]，被广泛应用于保温材料[4]、建筑材料等领域。硅酸钙制品的主要物相通常为托贝莫来石[5](Tobermorite)、水化硅酸钙[6]、硬硅钙石[7]等。TOB 属正交晶系，其(002)晶面 d 值为 1.13 nm[8]，具有硅氧四面体 8 节环双链结构并沿 b 轴延伸，钙与氧(羟基)在硅链层间形成钙氧八面体，钙离子在硅链与 8 节环内部具有稳定结构。理想结构为钙氧多面体连接的硅灰石型硅链在垂直硅链方向上层状堆积[9–11]。Biagioni 等[12]研究了 1.13 nm TOB 由室温加热至 960 ℃的热行为，发现 TOB 的物相变化是逐渐发生的，300 ℃时转变为 0.9 nm TOB，700 ℃时依然维持 0.9 nm TOB 结构，但是其 X 射线衍射(XRD)峰强度变弱，750 ℃出现硅灰石。赵秦仪等[13]对托贝莫来石的结构研究现状进行了综述，分析了托贝莫来石(TOB)各同质异像体的结构和热行为，为托贝莫来石的合成与应用机理研究提供理论参考。胡彪等[14]在 TOB 煅烧活化试验中发现了 TOB 随煅烧温度的增加出现的酸不溶性，酸不溶物主要成分是多孔 SiO_2。Zhao 等[15]通过选择性酸浸预煅烧的托贝莫来石制备出了比表面积最大为 555 m^2/g 的多孔氧化硅材料，并分析了 Ca 离子煅烧活化及选择性酸浸原理。

目前硅酸钙材料在吸附领域的利用主要应用于除磷[16]及重金属离子，而硅酸钙制品中的 TOB 具有廉价、来源广泛、制备程序简单等特点，亟需开发利用。亚甲基蓝(MB)作为一种常见的有机染料[17–19]，广泛应用于生产生活以及科学研究之中，研究 TOB 对于 MB 等有机废液的吸附，可以为水污染处理提供一种经济、有效的有机印染废水处理方法。研究了 3 种不同吸附剂对模拟印染废水 MB 的吸附特性，探讨了吸附机理，为吸附法处理 MB 有机废水提供试验依据。同时硅酸盐蒸压制品(加气混凝土、蒸压粉煤灰砖、蒸压灰砂砖)[20–21]的主要矿物相为托贝莫来石，但是其强度不高，造成生产过程中大量的砌块破损，产生大量的废弃硅酸盐蒸压制品。通过对托贝莫来石的研究结果，可以将这项技术应用到废弃硅酸盐蒸压制品的资源再利用中，利用废弃硅酸盐蒸压制品进行吸附印染有机废水可以实现经济和环境双重效益。

1 实验

1.1 样品制备

托贝莫来石合成采用高纯石英为原料，其 SiO_2 含量为 99.85%，颗粒直径分布于 1～10 μm 之间；所用的生石灰(分析纯)由上海市奉贤奉城试剂厂生产。TOB 及改性 TOB 的制备过程如下：1) 以石英粉为硅源，分析纯生石灰为钙源，以 0.83 的钙硅摩尔比混合原料，于蒸压釜中通过水热合成法合成未改性的托贝莫来石(TOB)；2) 将 TOB 热处理改性，在电阻炉控制箱中 300 ℃高温热处理 2 h，制备出热改性的托贝莫来石(HTOB)；3) 将 HTOB 用 0.5 mol/L 稀盐酸进行酸化处理改性(固液比为 1:20)，将得到的白色粉末用蒸馏水洗涤、抽滤 3 次后置于烘箱中干燥 24 h，得到热处理与酸化处理复合改性的托贝莫来石(AHTOB)。实验模拟的废水采用山东西亚化学工业有限公司生产的亚甲基蓝(分析纯)与去离子水进行配置。

1.2 表征

用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 TOB 及其改性产物的物相，测试条件：Cu 靶(K_α，λ＝0.154 18 nm)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 5°～60°，扫描速度 6 (°)/min。用北京金埃谱科技有限公司生产的 V-Sorb 2800P 比表面积及孔径分析测试仪分析产物的比表面积及孔径，用 JS94H2 非水体系微电泳仪分析样品的 Zeta 电位。

1.3 吸附实验

分别用原状 TOB、热改性托贝莫来石(HTOB)、酸化热改性托贝莫来石(AHTOB)作为吸附剂，在不同条件下对亚甲基蓝(MB)进行吸附研究，在波长为 664 nm 下，用 Shimadzu UV-2550 紫外–可见分光光度计测量吸附后吸光度，再通过标准曲线计算得出亚甲基蓝(MB)浓度，进而分析影响吸附的因素。

MB 的吸附率 R 的计算公式如下：

$$R=\frac{c_0-c_e}{c_0}\times 100\% \tag{1}$$

吸附量 Q_e 的计算公式如下：

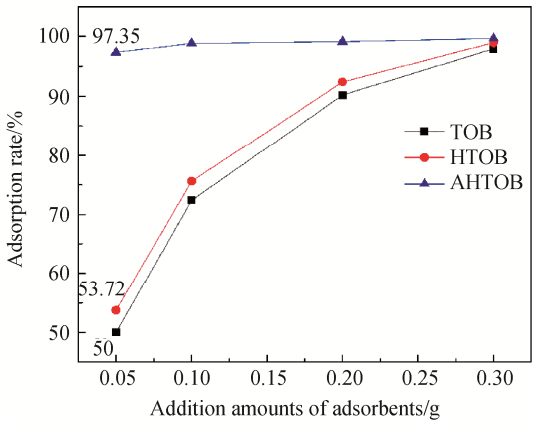
$$Q_e=\frac{(c_0-c_e)V}{m} \tag{2}$$

式中：c_0 为吸附前 MB 的初始浓度，mg /L；c_e 为吸附后水中 MB 的剩余浓度，mg /L；V 为 MB 溶液的体积，L；m 为吸附剂的质量，g。

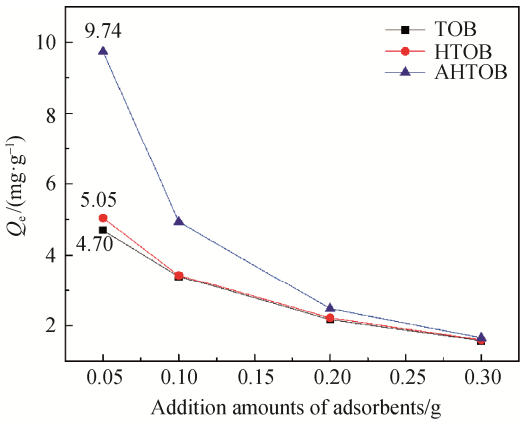
2　结果与讨论

2.1　不同吸附剂及其加入量对吸附 MB 的影响

在温度为 298 K、pH 值为 7 时、吸附时间为 60 min，分别用 TOB，HTOB 和 AHTOB 作为吸附剂对 50 mL、10 mg/L 的 MB 溶液进行吸附时，吸附剂的加入量对 MB 吸附率变化规律见图 1。



(a) Effect of the adsorption rate



(b) Effect of the adsorption amount(Q_e)

图 1　吸附剂的加入量对 MB 吸附率的影响

Fig. 1　Effect of the amounts of adsorbents on MB adsorption rate

根据图 1 分析，随着吸附剂加入量的逐渐增加，TOB 和 HTOB 的吸附效率逐渐上升，当加入量为 0.3 g 时，TOB 和 HTOB 的吸附率达到了 97%，二者吸附率的差别较小，而 AHTOB 在加入量为 0.05 g 时，吸附率达到了 97.35%，当加入量为 0.3 g 时，吸附率达到了 99%以上，相对于 TOB 和 HTOB，AHTOB 吸附率有极大的提升。在吸附剂质量均为 0.05 g 时，TOB 和 HTOB 吸附量分别为 4.70 mg/g 和 5.05 mg/g。而 AHTOB 吸附量为 9.74 mg/g，可见，AHTOB 相比于前两者，吸附量更大。AHTOB 在添加 0.1 g 之后，MB 吸附率随 AHTOB 加入量的增加变化很小，而平衡吸附量的降低较为明显。这是由于：被吸附的溶质的量以及单位质量吸附剂上的吸附活性位是一定的，因此，当吸附剂用量增加时，总的吸附活性位也随之增加，使得 MB 的吸附速率加快，同时也导致单位质量吸附剂上的吸附活性位利用率下降，表现为吸附量的下降[22]。综合考虑，选择吸附剂加入量为 1 g/L。

对 TOB、HTOB、AHTOB 进行 XRD 物相分析，测试结果见图 2。TOB 的 XRD 谱中在 2θ=7.88°处有尖锐衍射峰(002)，晶面间距为 1.13 nm，说明托贝莫来石结晶良好；HTOB 在晶面(002)、(220)、(221)处的衍射峰宽化，其他晶面的特征峰弱化，基本消失，说明热处理使得晶体结晶度下降；AHTOB 在晶面(002)、(220)、(222)处的衍射峰消失，在 2θ 为 20°~25°之间有弥散峰出现，失去原本的晶体结构特征，为无定型结构。

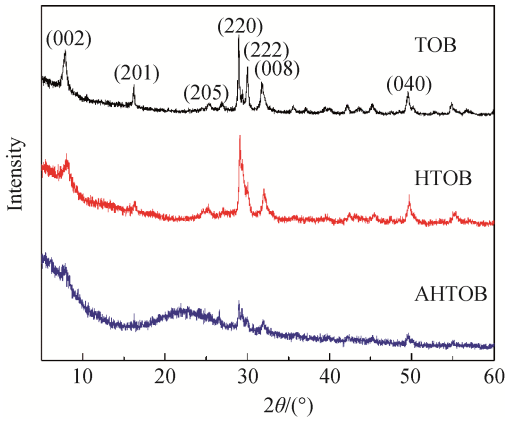


图 2　不同吸附剂的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of adsorbents

对 TOB、HTOB、AHTOB 进行 BET 比表面积和孔结构分析，TOB、HTOB、AHTOB 的 BET 测试相关孔隙参数见表 1；吸附剂的介孔、微孔孔径分布见图 3a 和图 3b。

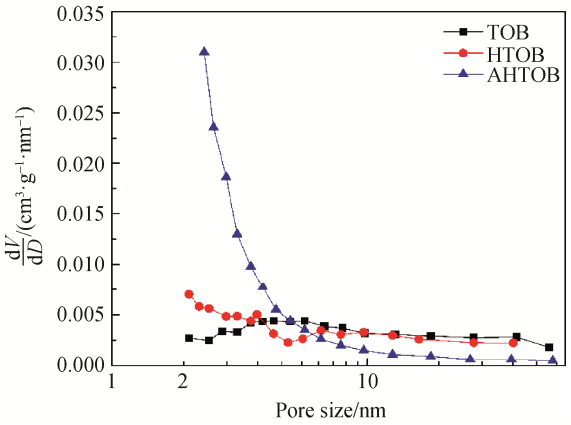
表 1　三种吸附剂相关孔隙性质参数

Table 1　Porosity parameters of three adsorbents

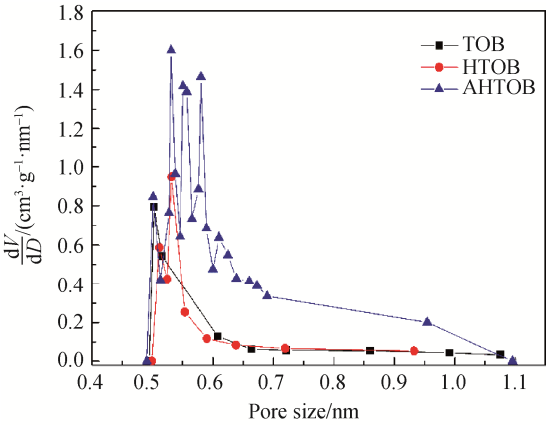
Sample	S_{BET} /(m^2·g^{-1})	S_{meso} /(m^2·g^{-1})	S_{micro} /(m^2·g^{-1})	$D_{average}$ /nm	V_t /(cm^3·g^{-1})
TOB	152.1	128.1	28.3	18.9	0.61
HTOB	168.7	141.4	33.3	16.8	0.60
AHTOB	570.3	365.3	132.4	7.1	0.75

S is specific area; D is diameter; V_t is total volume of pores.

由表 1 可知，原状 TOB 比表面积(S_{BET})为 152.1 m^2/g，介孔比表面积(S_{meso})为 128.1 m^2/g，微孔比表面积(S_{micro})为 28.3 m^2/g，总孔容(V_t)为 0.61 cm^3/g，平均孔直径($D_{average}$)为 18.9 nm。而 HTOB 经过高温煅烧处理，晶体间结构可能发生变化，使其平均孔直径及总孔容均有所降低，比表面积略有增加；AHTOB 是经过酸化之后，将托贝莫来石中的钙离子溶出，破坏其晶体结构，总比表面积达到 570.3 m^2/g，微孔比表面积达到 132.4 m^2/g，微孔显著增多，使其平均孔直径下降为 7.1 nm，总孔容也有提高，达到 0.75 cm^3/g，热活化与酸化协同作用可以极大提高了托贝莫来石的孔结构与比表面积。



(a) Mesopore pore size distribution (2~50 nm)



(b) Microporous pore size distribution (0~2 nm)

图 3 TOB、HTOB、AHTOB 的孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution of TOB, HTOB and AHTOB

图 3a 是介孔孔径分布图，可以发现，TOB 和 HTOB 的最可几分布峰不明显，孔微分分布随孔径的变化率较小，表明在 TOB 和 HTOB 样品中介孔含量较少。AHTOB 的介孔微分分布随孔径变化率较大，随着孔径变小孔分布呈指数形式上升，最可几分布峰出现在 2 nm。结果表明，酸处理后的 TOB 具有介孔孔道，是一种介孔材料。图 3b 是微孔孔径分布图，由图可见，TOB 和 HTOB 的微孔含量较少；而 AHTOB 的微孔含量较多，微孔孔径最可几分布峰出现在 0.5～0.7 nm。

通过化学滴定分析方法测得 3 种样品的主要化学成分，其中氧化硅含量采用氟硅酸钾容量法，氧化钙含量采用 EDTA 络合滴定法。结果如表 2，TOB 中 SiO_2 质量分数为 49.31%，CaO 的质量分数为 38.36%；HTOB 中 SiO_2 质量分数 54.71%，CaO 的质量分数为 42.56%；AHTOB 中 SiO_2 质量分数 90.11%，CaO 的质量分数为 0。

表 2 TOB、HTOB、AHTOB 的化学成分

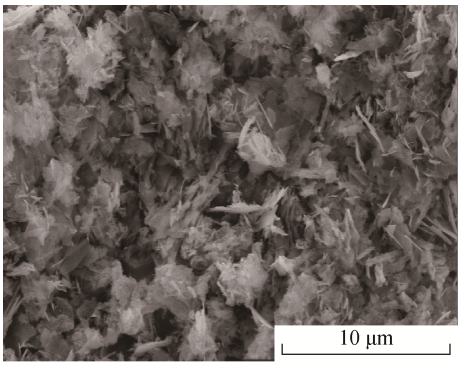
Table 2 Chemical composition of TOB, H-TOB, AH-TOB

Sample	Mass fraction/%		
	SiO_2	CaO	Others
TOB	49.31	38.36	12.33
HTOB	54.71	42.56	2.73
AHTOB	90.11	0	9.89

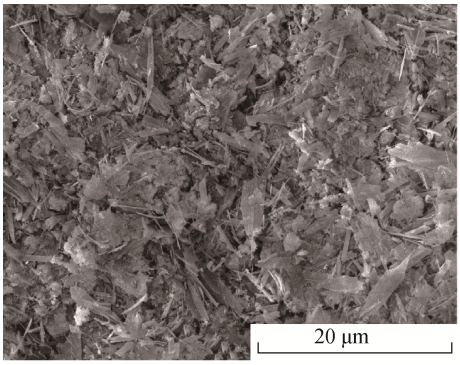
图 4 为 TOB、HTOB 和 AHTOB 的 SEM 照片，TOB 原样呈薄片状或针片状形貌特征，长度为 5～8 μm，同时存在一部分针状的晶体散落在长片状的托贝莫来石中间。经过 300 ℃高温改性之后，如图 4b 所示，HTOB 的微观形貌仍呈针片状特征，且与未煅烧的 TOB(图 4a)相比并没有明显变化。由此可以推断，TOB 虽然经过高温煅烧后，其内部晶体结构遭到了破坏，因为失去结晶水的化学过程为原位化学反应，300 ℃的高温并不会对其微观形貌造成严重破坏。图 4c 为酸处理改性 AHTOB 样品的 SEM 照片，AHTOB 与原样 TOB 和 HTOB 形貌不同，其形貌以碎片状为主。经过盐酸溶液处理后，托贝莫来石中钙离子溶出，晶体结构遭到破坏，部分长双链硅酸盐断开，但形貌上仍呈现细小针片状的特征。

根据 XRD 物相分析、比表面积和孔径分析、化学成分分析及 SEM 形貌分析结果，可得托贝莫来石经过 300 ℃煅烧后其成分中的 CaO 被热活化，在后续酸处理过程中，其成分中的活化 CaO 被选择性酸溶出，AHTOB 晶体结构破坏，在托贝莫来石的针片状结构上形成许多微孔及由微孔拓展而来的 2 nm 的介孔孔道，从而得到最可几孔径为 2 nm 且含有较多微孔的高比表面积介孔二氧化硅材料。经过改性

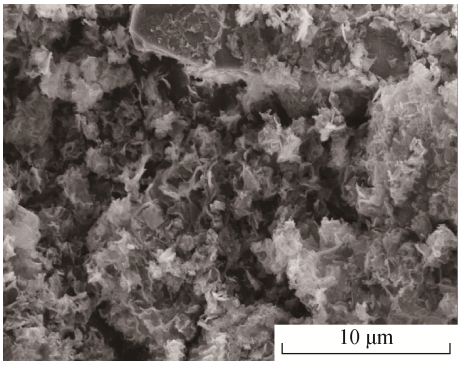
后的吸附剂的比表面积增大，对于 MB 的吸附位点增多，因此 AHTOB 相对于 TOB 及 HTOB 对吸附 MB 的效率有了极大的提高。



(a) TOB



(b) HTOB



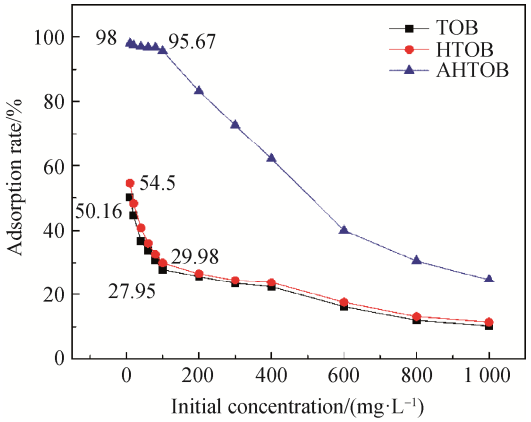
(c) AHTOB

图 4　TOB、HTOB 和 AHTOB 的 SEM 照片

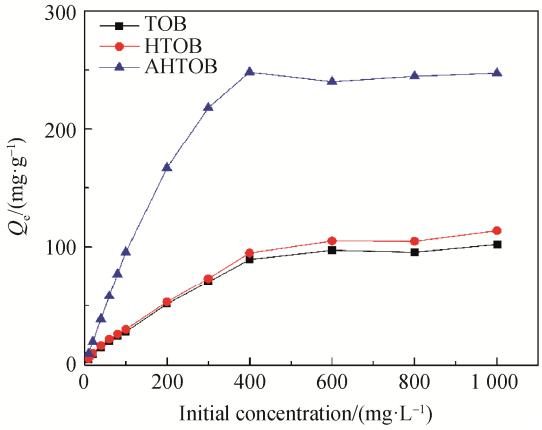
Fig. 4　SEM micrographs of TOB、HTOB and AHTOB

2.2　外界条件对吸附剂吸附 MB 的影响

2.2.1　不同初始浓度对 3 种样品吸附 MB 的影响　分别用 0.05 g 的 TOB、HTOB、AHTOB 对 50 mL 不同初始浓度的 MB 进行吸附效果的研究，实验结果见图 5。由图 5a、5b 可见，MB 初始浓度从 10 mg/L 到 1 000 mg/L 逐步提高，三种吸附剂因表面积的限制无法吸收更多的 MB，从而吸附率随着 MB 的浓度的升高而下降。TOB 与 HTOB 的吸附率相差较小，吸附率从 50%左右逐渐降低至 10%左右，AHTOB 与前两者吸附率相差较大，吸附率从 98%开始逐渐下降至 20%左右。由图 5b 可见，初始浓度增加，三者的吸附量逐步上升，对于 TOB 和 HTOB，吸附量最大可以达到 102.36 mg/g 和 113.80 mg/g，而 ATOB 的吸附量可以达到 248.01 mg/g，通过对比可以看出，具有大比表面积的 AHTOB 吸附效果最好。



(a) Effect of the adsorption rate



(b) Effect of the adsorption amount

图 5　不同初始浓度的 MB 对吸附剂吸附率及吸附量的影响

Fig. 5　Effect of different initial concentrations of MB on the adsorption rate and the adsorption capacity of adsorbents

2.2.2　温度对 3 种样品吸附 MB 的影响　在 pH 值为 7，震荡时间为 90 min 的条件下，控制不同的环境温度研究 0.05 g 不同吸附剂对 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 进行吸附效果的研究，实验结果见图 6。

由图 6 可见，TOB 与 HTOB 在各个温度点的吸附量变化较小，HTOB 与 TOB 的吸附率相差很小，

二者吸附能力比较接近，吸附量在 5 mg/g 上下浮动，AHTOB 的吸附量在各个温度点均控制在 9 mg/g 以上，AHTOB 在不同温度点对 MB 仍然保持者极高的吸附效率，但从整体趋势分析，温度对三种不同吸附剂吸附 MB 的影响较小。

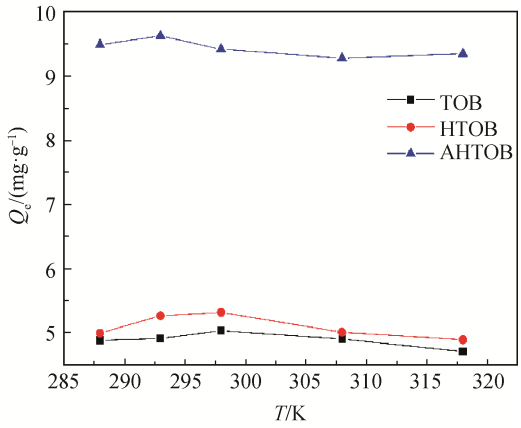


图 6 温度对吸附 MB 的影响

Fig. 6 Effect of temperature on adsorption of MB

2.2.3 pH 对 3 种样品吸附 MB 的影响 在温度 298 K，震荡时间为 60 min 的条件下，控制溶液不同的 pH 值研究 0.05 g 不同吸附剂对 50 mL、浓度为 10 mg/L 的 MB 进行吸附效果的研究，结果见图 7。

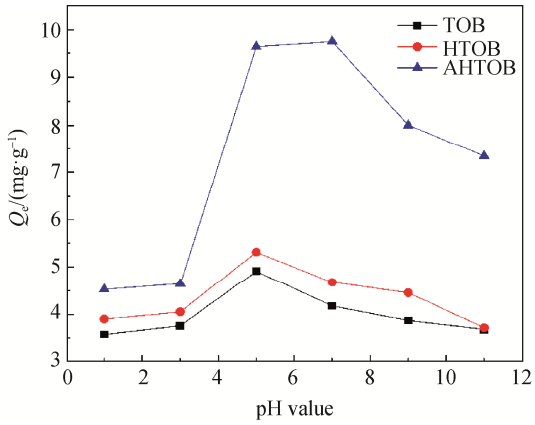


图 7 pH 值对吸附 MB 的影响

Fig. 7 Effect of pH value on adsorption of MB

由图 7 可见，当 pH<3 时，3 种吸附剂吸附率较低，随着 pH 值的上升，三种吸附剂的吸附量先逐渐升高，当 pH 值为 6 左右时，达到最佳吸附效果，随着 pH 值继续升高，吸附效率下降，TOB 和 HTOB 二者的吸附量变化趋势相近，且吸附效率较低，当 pH 值为 5 时，吸附效率为 5 mg/g 左右，而 AHTOB 的在 pH 值为 5~7 时，吸附率为 9.5 mg/g 以上，相比于 TOB 和 HTOB，在最佳 pH 值下 AHTOB 对 MB 溶液有较高的吸附量。

粒子电动力学现象都与粒子/电解质界面双电层的形成有关[23]，根据 Stern 提出的扩散双电层模型(Stern 模型)，研究界面双电层的结构，对 3 种吸附剂在不同 pH 值下的 Zeta 电位的测量，结果见图 8。

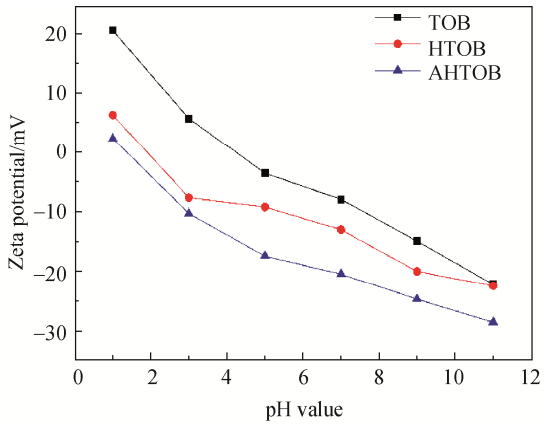


图 8 pH 值对 Zeta 电位的影响

Fig. 8 Effect of pH value on Zeta potential

根据 pH 值与 Zeta 电位值关系可知，当 pH 值较低时，3 种吸附剂 Zeta 电位为正值，而 MB 为阳离子染料，颗粒表面带正电的吸附剂对溶液中的 MB 阳离子存在一定的斥力作用，对 MB 的吸附能力也相对较弱；此外溶液中游离 H^+还可能会与染料阳离子在吸附剂表面发生竞争吸附反应，不利于 TOB 及改性 TOB 对 MB 溶液的吸附[24]；当溶液 pH 值升高时，吸附剂表面 Zeta 电位变为负值(如图 8 所示)，且随着 pH 值升高吸附剂的 Zeta 电位绝对值随之增大，对 MB 染料阳离子的静电吸引能力增强，TOB 及改性 TOB 对 MB 的吸附量也随之显著增大(如图 7 所示)。酸化处理后的托贝莫来石(AHTOB)由于 Ca^{2+}离子的活化和浸出[25]，相对于 TOB 和 HTOB，AHTOB 的 Zeta 电位值绝对值更大，所以 AHTOB 对阳离子 MB 印染废水的静电引力增大，表现为对 MB 溶液吸附能力更强。

2.2.4 时间对 3 种样品吸附 MB 的影响 在 3 种吸附剂加入量为 1 g/L、吸附温度为 298 K、溶液 pH 值为 7、初始 MB 质量浓度为 10 mg/L 的条件下，震荡时间对 MB 吸附率的影响见图 9。由图 9 可见，随着震荡时间的增加，TOB 和 HTOB、AHTOB 吸附量均有所提升，其中 TOB 与 HTOB 的吸附量相差不大，最大分别达到 5.10 mg/g、5.29 mg/g；AHTOB 的吸附量初始时就保持较高值，并随着震荡时间的增加，

震荡达到 30 min 时吸附量已达到 9.33 mg/g，震荡时间为 90 min 时，吸附量达到 9.74 mg/g。总体上，对 AHTOB 来说，震荡时间为 30 min 时吸附基本达到平衡，此后的吸附量提升较为缓慢。

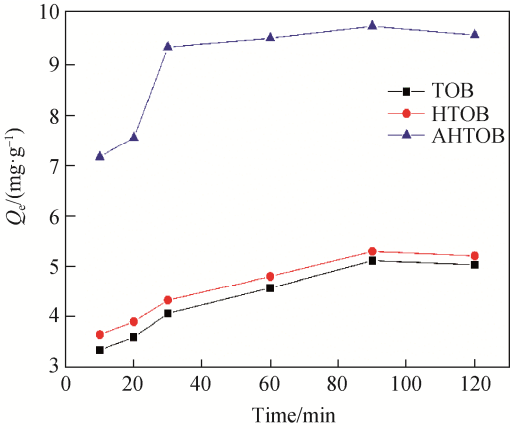


图 9　震荡时间对吸附剂吸附 MB 的影响

Fig. 9　Effect of oscillating time on adsorption of MB by adsorbents

2.3　AHTOB 对 MB 等温吸附研究

为了分析吸附机制，研究吸附剂对吸附质的最大吸附容量，评估吸附剂吸附 MB 的相关程度，通常用 Langmuir[26]、Freundlich[27]等温吸附模型来分析吸附剂吸附不同初始浓度的 MB 溶液。

Langmuir 吸附等温方程：

$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m}+\left(\frac{1}{bq_m}\right)\left(\frac{1}{c_e}\right) \tag{3}$$

Freundlich 等温吸附方程：

$$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln c \tag{4}$$

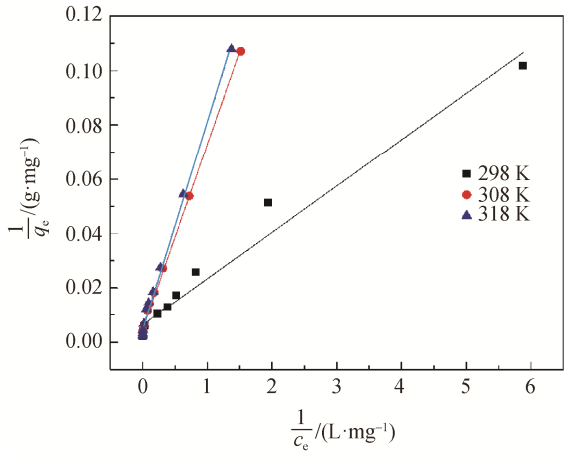
式中：c_e 为吸附平衡时吸附质的浓度，mg/L；q_e 为平衡吸附量，mg/g；q_m 为静态饱和吸附量，mg/g；b 为吸附强度，L/mg，也是 Langmuir 吸附平衡常数；K_F 和 n 均为 Freundlieh 吸附模型平衡常数。

将 0.05 g AHTOB 分别对不同浓度的亚甲基蓝溶液在 298、308、318 K 温度下进行吸附，得到 AHTOB 的等温曲线(图 10a 和图 10b)，并对吸附数据根据等温吸附方程[式(3)、式(4)]进行拟合，得到表 3。

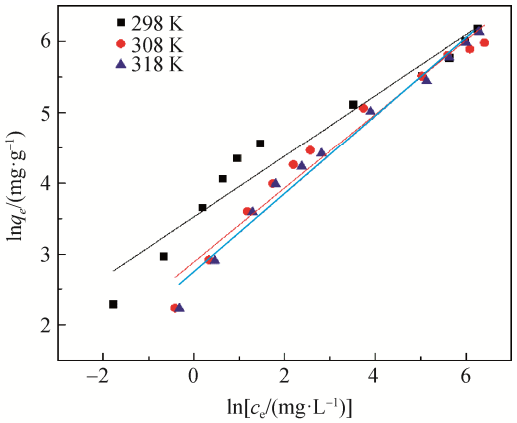
表 3　等温吸附方程参数

Table 3　Isothermal adsorption equation parameters

T/K	Freundlich			Langmuir		
	K_F	1/n	R^2	b/ (L·mg^{-1})	q_m/(mg·g^{-1})	R^2
298	20.09	0.350 87	0.864	0.227	221.24	0.989
308	20.74	0.424 32	0.880	0.070	212.77	0.999
318	18.58	0.442 71	0.911	0.065	204.08	0.998



(a) Langmuir



(b) Freundlich

图 10　等温吸附方程

Fig. 10　Isotherm adsorption equation

由图 10 可见，用 Freundlich 等温吸附式和 Langmuir 等温吸附式对 AHTOB 在不同温度下的吸附数据进行拟合，两种等温吸附式都有较好的拟合度，但 Langmuir 等温吸附式拟合的效果更佳。结合表 3 分析，用 Freundlich 等温吸附式拟合时，相关系数 R^2 分别为 0.864、0.880 和 0.911；用 Langmuir 等温吸附式拟合时，相关系数 R^2 分别为 0.989、0.999 和 0.998，Langmuir 等温吸附线的相关系数比 Freundlich 等温吸附线高，说明 Langmuir 等温吸附线更能准确的描述 AHTOB 对 MB 的吸附这一过程，该吸附过程以单分子层吸附为主。

根据方程，计算出 AHTOB 对 MB 的最大吸附量 q_m 在 298 K 温度下，其值为 221.24 mg/g，而活性炭的 Langmuir 等温吸附式[28]计算出来的最大吸附量为 217.39 mg/g，由于 AHTOB 廉价易得制备简单，AHTOB 在吸附领域具有巨大的潜在应用前景。

2.4　AHTOB 对 MB 热力学研究

热力学曲线[29]的研究可以了解吸附的自发程

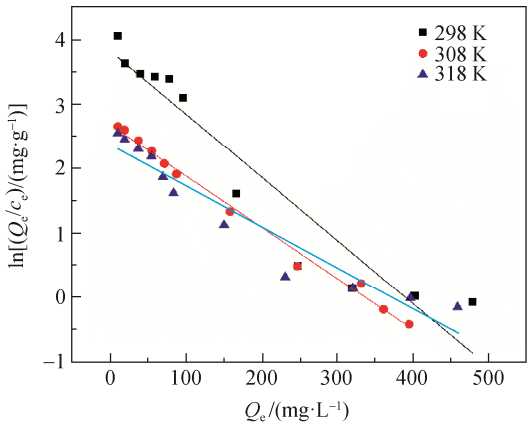
度和驱动力，探究吸附过程的吸热[30]或者放热过程。以实验数据 $\ln(Q_e/c_e)$对 Qe 作图，得到的拟合图的截距为 K_L，再以 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图，再根据得到的拟合图的斜率与截距即可进一步得到 ΔH^θ、ΔS^θ再通过热力学公式得 ΔG^θ值：

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \tag{5}$$

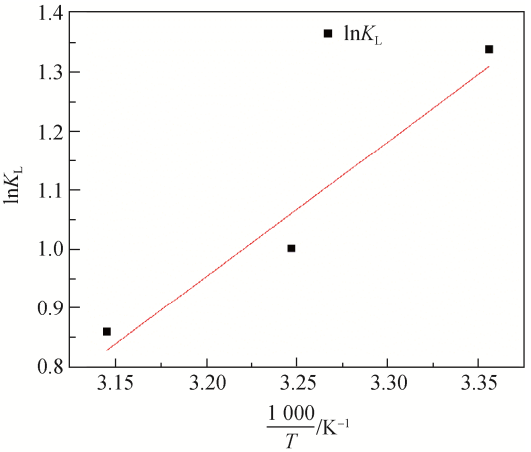
$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - \Delta S^\theta \cdot T \tag{6}$$

式中：ΔH^θ (kJ/mol)、ΔS^θ [kJ/(mol·K)]、ΔG^θ (kJ·mol^{-1})分别为标准反应焓变、熵变和 Gibbs 自由能变；T(K)为绝对温度；R 为理想气体常数，取 8.314 J/(mol·K)。

用 AHTOB 吸附结果对热力学方程[式(5)、式(6)]进行拟合，拟合结果见图 11a 和图 11b，相关参数见表 4。



(a) Relationship of $\ln(Q_e/c_e)$ and Q_e



(b) Relationship of $\ln K_L$ and $1/T$

图 11 AHTOB 的热力学方程

Fig. 11 Thermodynamic equations of AHTOB

AHTOB 吸附 MB 过程的焓变(ΔH^θ)与 Gibbs 自由能 ΔG^θ在不同温度下的计算结果如表 4 所示，AHTOB 对 MB 的吸附过程是放热过程。随温度升高，ΔG^θ的绝对值变化很小，说明温度对吸附过程的影响较小。由 ΔH^θ和 ΔS^θ可得 308 K 下的吸附自由能变为–16.961、–45.379 kJ/mol，均为负值，说明 AHTOB 吸附 MB 的过程是自发进行的。

表 4 AHTOB 对亚甲基蓝的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of MB adsorption on AHTOB.

Temperature/K	Thermodynamic parameters		
	ΔG^θ/(kJ·mol^{-1})	ΔH^θ/(kJ·mol^{-1})	ΔS^θ/(J·mol^{-1}·K^{-1})
298	–3.438		
308	–2.984	–16.961	–45.379
318	–2.530		

2.5 AHTOB 对 MB 吸附动力学研究

吸附动力学[31–33]的研究是为了描述吸附速率的变化过程，通过拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型[34]将实验数据进行拟合，进而研究吸附机理。

拟一级动力学方程：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{7}$$

拟二级动力学方程：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{8}$$

颗粒内扩散方程：

$$q_t = K_3 t^{0.5} + c \tag{9}$$

式中：q_e 和 q_t 分别为吸附剂对溶液吸附平衡时和 t 时间的吸附量，mg/g；t 为吸附作用时间，min；c 为常数；K_1 为拟一级动力学速率常数，min^{-1}；K_2 为拟二级动力学速率常数，g /(mg·min)；K_3 为颗粒内扩散速率常数，mg /(g·min$^{0.5}$)。

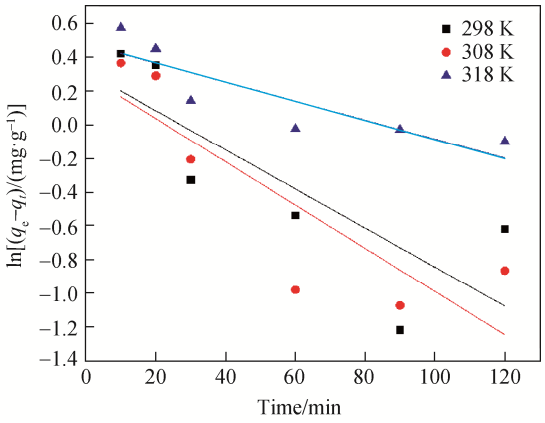
用拟一级动力学模型[式(7)]、拟二级动力学模型[式(8)]和颗粒扩散模型[式(9)]研究 AHTOB 的吸附动力学过程，拟合结果见图 12a～图 12c，相关参数见表 5。

图 12a～图 12c 分别是用拟一级反应方程、拟二级反应方程和颗粒扩散模型拟合的 AHTOB 吸附 50 mL，浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝的动力学直线方程，相比较下，拟二级反应方程的拟合效果最佳。从表 5 相关参数可以看出，3 种温度下拟二级反应模型的相关系数 R^2 均优于其他两种反应模型。从得到的方程计算出的理论平衡吸附量，与实际吸附量的差别来判断拟合效果。用拟一级反应模型计算出的平衡吸附量明显小于实际吸附量，而用拟二级反应模型计算出的平衡吸附量符合实际吸附量。拟二级反应动力学模型包含吸附的外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等过程[35]，所以拟二级反应模型更适合描述 AHTOB 吸附 MB 的过程。

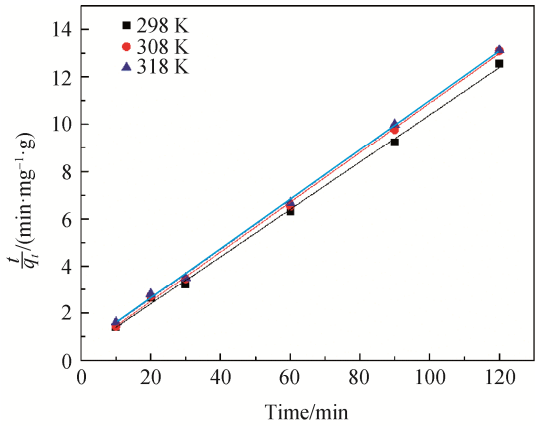
表 5　AHTOB 对亚甲基蓝的吸附动力学方程参数

Table 5　Adsorption kinetic equation parameters of AHTOB for methylene blue

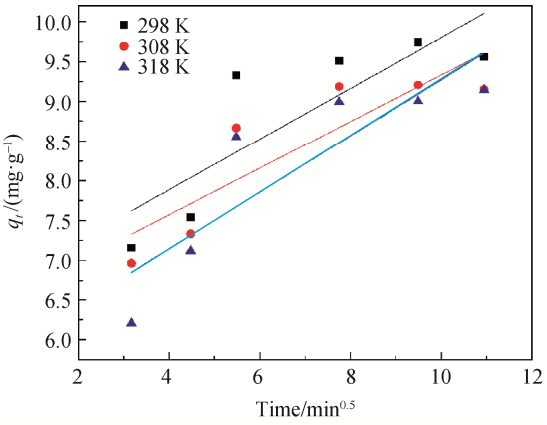
T/K	Pseudo-first-order constants			Pseudo-second-order constants			Intra-particle diffusion constants	
	K_1/min^{-1}	Q_e/(mg·g^{-1})	R^2	K_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	Q_e/(mg·g^{-1})	R^2	K_3/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2
298	0.004 72	3.086	0.846	0.114 9	21.55	0.999	0.318 31	0.638
308	0.006 88	2.267	0.904	0.090 7	21.05	0.999	0.292 89	0.710
318	0.004 01	2.239	0.722	0.072 7	21.04	0.999	0.353 17	0.710



(a) Pseudo-second order model



(b) Pseudo-second order model



(c) Intra-particle diffusion model

图 12　AHTOB 的动力学模型

Fig. 12　Dynamics model of AHTOB

3　结论

1) 利用水热合成方法制备出了托贝莫来石(TOB)，通过热改性和热-酸复合改性分别得到 HTOB 和 AHTOB 样品，并将其作为吸附剂用于去除水溶液中的亚甲基蓝(MB)。通过 XRD 和 SEM 分析，改性后的 AHTOB 为无定形 SiO_2 材料，具有较高的比表面积(570.3 m^2/g)，呈介孔和微孔结构，其比表面积远远大于 TOB(152.1 m^2/g)和 HTOB(168.7 m^2/g)

2) 采用 0.05 g AHTOB 对 50 mL、10 mg/L 的 MB 溶液进行吸附，吸附效率可达 97.35%，相对于 TOB 和 HTOB，吸附效率提高了 40%以上。由于 AHTOB 具有较大的比表面积和 Zeta 电位值，AHTOB 对 MB 具有更高的吸附能力。AHTOB 对 MB 溶液吸附的最佳外界条件为: pH 值 5～7，温度在 20～25 ℃，震荡时间为 30 min 时达到吸附平衡。

3) Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学能较好的拟合 AHTOB 对 MB 的吸附过程，温度在 298 K 下拟合的理论饱和吸附量最大为 221.24 mg/g，主要是表面单分子层吸附。从热力学角度分析，AHTOB 吸附 MB 的焓变值(ΔH^θ)与 Gibbs 自由能(ΔG^θ)在不同温度下为负值，吸附过程是放热且可自发进行的。

参考文献:

[1] 程迪, 马文静, 付丹丹, 等. 染料及中间体生产废水治理[J].染料与染色, 2016, 53(1): 56–62.
CEHNG Di, MA Wenjing, FU Dandan, et al. Dyest Color (in Chinese), 2016, 53(1): 56–62.

[2] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J].化工学报, 2013, 64(1): 84–94.
REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanxi, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2013, 64(1): 84–94.

[3] 李懋强, 陈玉峰. 微孔硅酸钙绝热材料的密度和导热系数的关系[J].硅酸盐学报, 2005, 33(11): 1414–1417.
LI Maoqiang, CHEN Yufeng. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(11): 1414–1417.

[4] EBERT H P, HEMBERGER F. Intercomparison of thermal conductivity measurements on a calcium silicate insulation material [J]. Int J Thermal Sci, 2011, 50(10): 1838–1844.

[5] YANG J, SUN H, YUE H, et al. Hydrothermal preparation of Al-substituted 1.1 nm tobermorite from dealuminated coal fly ash[J].

J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1699–1706.

[6] 张文生, 王宏霞, 叶家元. 水化硅酸钙的结构及其变化[J].硅酸盐学报, 2005, 33(1): 63–68.
ZHANG Wensheng, WANG Hongxia, YE Jiayuan. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(1): 63–68.

[7] 曾令可, 曹建新, 王慧, 等. 硬硅钙石–SiO_2 复合纳米孔超级绝热材料[J].陶瓷学报, 2004, 25(2): 75–80.
ZENG Linke, CAO Jianxin, WANG Hui, et al. J Ceram (in Chinese), 2004, 25(2): 75–80.

[8] BONACCORSI E，MERLINO S，KAMPF A R. The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite)，a C–S–H phase[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(3): 505–512.

[9] MEGAW H D，KELSEY C H. Crystal structure of tobermorite[J]. Nature, 1956, 177(4504): 390–391.

[10] MERLINO S，BONACCORSI E，ARMBRUSTER T. Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character[J]. Am Mineral, 1999, 84(10): 1613–1621.

[11] MERLINO S，BONACCORSI E，ARMBRUSTER T. The real structure of tobermorite 11A: normal and anomalous forms，OD character and polytypic modifications[J]. Eur J Mineral, 2001, 13(3): 65–80.

[12] BIAGIONI C, BONACCORSI E, MERLINO S, et al. New data on the thermal behavior of 14 Å tobermorite[J]. Cem Cconcr Res, 2013, 49: 48–54.

[13] 赵秦仪, 王志增, 许欣, 等. 托贝莫来石晶体结构、热行为与合成研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1−16.
ZHAO Qinyi, WANG Zhizeng, XU Xin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1−16.

[14] 胡彪, 崔崇, 崔晓昱, 等. 725℃煅烧后托贝莫来石的结构和表面形貌变化[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2): 237–240.
HU Biao, CUI Chong, CUI Xiaoyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(2): 237–240.

[15] ZHAO Q, LI T, CUI C, et al. Preparation of porous silica powder via selective acid leaching of calcined tobermorite[J]. Powder Technol, 2020, 375: 420–432.

[16] 张千, 刘向阳, 陈旺, 等. 新型除磷填料的制备及除磷吸附床运行参数的优化[J].化工学报, 2019,70(3): 1099–1110.
ZHANG Qian, LIU Xiangyang, CHENG Wang, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2019, 70(3): 1099–1110.

[17] 田勇, 钟国英, 王秀芳, 等. 高比表面磁性有序介孔炭的合成及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 化工学报, 2012, 63(12): 4082-4088.
TIAN Yong, ZHONG Guoying, WANG Xiufang, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2012, 63(12): 4082–4088.

[18] 王泉珺, 孙红娟, 彭同江, 等. 氧化程度对氧化石墨烯吸附亚甲基蓝性能的影响[J].化工学报, 2017, 68(4): 1712–1720.
WANG Quanjun, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2017,68(4): 1712–1720.

[19] 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 Jie, YAO Chao, ZHANG Shan, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(2): 241–247.

[20] 胡彪. 利用废弃加气混凝土制备硅酸钙绝热材料[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
HU Biao. Preparation of calcium silicate insulation by waste AAC (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.

[21] 杨秀丽. 废弃加气混凝土活化及壳层硅酸盐陶粒的制备与应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
YANG Xiuli. Study on activation of waste aerated concrete and preparation and application of shell silicate ceramsite (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.

[22] 张建民, 吴喜勇, 李红玑, 等. 多级孔 ZSM-5 分子筛对亚甲基蓝的吸附性能[J].化工环保, 2017, 37(1): 74–78.
ZHANG Jianmin, WU Xiyong, LI Hongji, et al. Environ Protec Chem Ind (in Chinese), 2017, 37(1): 74–78.

[23] 吴旭冉, 贾志军, 马洪运, 等. 电化学基础(III)—双电层模型及其发展[J].储能科学与技术, 2013, 2(02): 152–156.
WU Xuran, JIA Zhijun, MA Hongyun, et al. Ene Sto Sci Technol (in Chinese), 2013, 2(2): 152–156.

[24] 张蕊, 葛滢. 表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2233–2238.
ZHANG Rui, GE Ying. Chin J Envi Engin (in Chinese), 2013, 7(6): 2233–2238.

[25] HOU D, LI Z. Molecular dynamics study of water and ions transport in nano-pore of layered structure: A case study of tobermorite[J]. Micropor Mesopor Mater, 2014, 195:9–20.

[26] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids[J]. J Am Chem Soc, 1916, 38(11): 2221–2295.

[27] FREUNDLICH H M F. Over the adsorption in solution[J]. J Phys Chem, 1906, 57(385471): 1100-1107.

[28] 雷晓玲, 黄芳, 陈垚, 等. 活性炭对典型染料的吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(5): 57–60.
LEI Xiaoling, HUANG Fang, CHEN Yao, et al. Ind Water Treat (in Chinese), 2013, 33(5): 57–60.

[29] SALARI K, HASHEMIAN S, BAEI M T. Sb (V) removal from copper electrorefining electrolyte: Comparative study by different sorbents[J]. Transact Nonferrous Metals Soc Chin, 2017, 27(2): 440–449.

[30] SUN K, PENG W, ZHANG T, et al. Recovery of Au (CN) 2− by adsorption using reduced graphene oxide/ascorbic acid hydrogel[J]. Mineral Proce Extr Metallu, 2018, 127(3): 140–145.

[31] BOUHAMIDI Y, KAOUAH F, NOURI L, et al. Kinetic, thermodynamic, and isosteric heat of dibutyl and diethyl phthalate removal onto activated carbon from Albizzia julibrissin pods[J]. Particulate Sci Technol, 2018, 36(2): 235–243.

[32] ASLAM Z, HUSSEIN I A, SHAWABKEH R A, et al. Adsorption kinetics and modeling of H2S by treated waste oil fly ash[J]. J Air Waste Manag Assoc, 2019, 69(2): 246–257.

[33] MENDES E, ANGIOLETTO E, MENDES E, et al. Kinetics modelling of the adsorption process of zinc ions by glass microparticles[J]. Mater Sci Forum, 2018, 930: 556–561.

[34] SALEH T A, SIDDIQUI M N, Al-ARFAJ A A. Kinetic and intraparticle diffusion studies of carbon nanotubes-titania for desulfurization of fuels[J]. Petroleum Sci Technol, 2016, 34(16): 1468–1474.

[35] CHANG M Y, JUANG R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 278(1): 18–25.