第 49 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210128

以有机硅废渣为原料制备介孔二氧化硅 MCM-41 及其吸附性能

蔡　悦[1]，郑斯尹[1]，胡　艳[2]，张凌杰[1]，朱衷榜[1]，章　萍[1]

(1. 南昌大学资源环境与化工学院，鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室，南昌 330047；
2. 赣州市畜牧研究所，江西 赣州 341401)

摘　要：以有机硅废渣作为硅源，利用碱熔与水热合成相结合的方法制备介孔二氧化硅 MCM-41，研究了碱熔时间及液固比对硅源提取率的影响，CTAB/SiO_2 摩尔比对合成二氧化硅形貌的影响，并考察了 MCM-41 对水体罗丹明 B(RhB)的吸附性能。结果表明：在碱熔时间 2 h、液固比 50:1 mL/g、CTAB/SiO_2 摩尔比 1:0.3 条件下合成的介孔二氧化硅 MCM-41 的介孔结构有序性好，比表面积为 783.23 m^2/g，孔径和孔容分别为 2.529 nm 和 0.747 9 cm^3/g。MCM-41 对 RhB 具有较强吸附能力，最大吸附容量为 295.23 mL/g，吸附过程符合准二级动力学模型，吸附等温线符合 Langmuir 单分子层吸附，属自发的放热反应。此外，MCM-41 具有良好的吸附再生能力。

关键词：有机硅废渣；MCM-41；水热合成；吸附
中图分类号：X783　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1412–08
网络出版时间：2021–06–25



Preparation and Adsorption Behavior of Mesoporous Silica MCM-41 Derived from Organo-silicone Waste Residue

CAI Yue[1], *ZHENG Siyin*[1], *HU Yan*[2], *ZHANG Lingjie*[1], *ZHU Zhongbang*[1], *ZHANG Ping*[1]
(1. Key Laboratory of Environment and Resource Utilization of Poyang Lake and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Resource Environment and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China;
2. Ganzhou Institute of Animal Science, Ganzhou, 341401, Jiangxi, China)

Abstract: Organic silicon waste residue was used as silicon source to prepare MCM-41 mesoporous silica by using alkali fusion and hydrothermal reaction method. The effect of alkali fusion time and liquid-solid ratio on extraction rate of the silicon source was evaluated, while the effect of CTAB/SiO_2 molar ratio on structure of the mesoporous silica was detailly explored. Besides, adsorption performance of the MCM-41 toward Rhodamine B (RhB) was comprehensively studied. It was found that the MCM-41 possessed highest degree of ordered mesoporous structure, after calcining for 2 h, with the liquid-solid ratio of 50:1 mL/g, and CTAB/SiO_2 molar ratio of 1:0.3. Accordingly, the specific surface area, pore size and pore volume of the sample were 783.23 m^2/g, 2.529 nm and 0.7479 cm^3/g, respectively. In addition, the RhB could be effectively removed with MCM-41, with the maximum efficiency to be 295.23 mg/g. Isotherm and kinetic studies revealed that the RhB removal process could be well fitted with Langmuir and pseudo-second-order kinetic models. Meanwhile, owing to its spontaneous and exothermic adsorption, MCM-41 exhibited a high recyclability.

Keywords: silicone waste residue; MCM-41; hydrothermal; adsorption

有机硅废渣是有机硅单体生产过程中产生的固体废弃物，富含硅等元素。近年来，随着我国对有机硅单体需求的日益增加，有机硅废渣大量堆积。通常，有机硅废渣的处理方式为填埋处置，这不仅

收稿日期：2021–02–15。　修订日期：2021–03–07。
基金项目：国家自然科学基金(21767018)；江西省主要学科学术带头人培养项目(20194BCJ22002)；江西省重点研发计划项目(20192BBG70054)；江西省自然科学基金面上项目(2020BAB203013)资助。
第一作者：蔡　悦(1998—)，女，硕士研究生。
通信作者：章　萍(1981—)，女，博士，副研究员。

Received date: 2021–02–15.　**Revised date:** 2021–03–07.
First author: CAI Yue (1998–), female, Master.
E-mail: caiyue@email.ncu.edu.cn
Correspondent author: ZHANG Ping (1981–), female, Ph.D., Associate professor.
E-mail: zhangping@ncu.edu.cn

占用有限的土地资源、对人体健康及自然环境产生潜在危害，而且极大地浪费了资源。目前，多数企业通过将其用于水泥及空心砖的制备的方式对有机硅废渣进行处置，但处理量较小、处理成本高且附加值不高[1]。因此，如何高效、低成本地高附加值回收有机硅废渣，已成为有机硅工业发展的关键问题之一。

M41 系介孔二氧化硅材料由 Mobile 公司于 1992 年首次成功研发，其中以 MCM-41 介孔二氧化硅(简称 MCM-41)最为典型。MCM-41 具有比表面积高、孔径均匀可调控和热稳定性良好等特性，目前已被广泛应用于吸附、催化剂载体、医学、新能源等领域[2]。制备 MCM-41 的传统硅源主要是无机硅酸盐(水玻璃)或有机硅酸盐(正硅酸乙酯)，但因成本高而限制了其实际应用[3]。近年来，利用工业含硅固体废弃物制备 MCM-41 已被广泛关注，Fu 等[4]以铜矿尾矿作为原料，通过优化水热合成条件，制得典型的 MCM-41 材料。Liu 等[5]以城市垃圾焚烧底灰作为硅原料，碱熔法提取硅源后水热合成 MCM-41 材料，其对重金属铬的去除率为 51%。可见，工业含硅废弃物可作为制备 MCM-41 材料的原料。有机硅废渣产生量大、硅含量高，反应活性较强，且价格低廉，将其作为制备 MCM-41 的硅源，既能解决有机硅废渣的处理问题，同时又达到了变废为宝的目的。

选取江西蓝星星火有机硅有限公司的有机硅废渣(硅渣)为原料，重点探讨碱熔时间、固液比对硅渣中提取硅酸根的影响及不同 CTAB/SiO_2 摩尔比对 MCM-41 合成影响，利用 X 射线衍射(XRD)确定了最优制备条件，采用 Fourier 红外光谱(FTIR)、氮气吸附-脱附(BET)、场发射扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)表征了最优制备条件下的 MCM-41 结构和形貌。此外，以水体罗丹明 B(RhB)为代表，通过吸附投加量、等温、动力学和热力学等研究考察所制备的 MCM-41 对其去除性能，以期为实际有机硅废渣制备介孔二氧化硅及其高附加值资源化利用于水环境污染控制提供理论依据和技术支持。

1　实验

1.1　原料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB，分析纯)、硫酸(H_2SO_4，分析纯)、氢氧化钠(NaOH，分析纯)、硅渣。利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定硅渣的化学组成及含量，结果见表 1。由表 1 可知，硅渣中主要成分是 Si，占硅渣总质量的 97%。除此之外，硅渣中还有少量的 Fe、Mg、K、Ca、Al 和 Cr。图 1 为硅渣的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 1 可见，在 2θ=28.46°、47.33°、56.13°、69.11°、76.36°和 88.36°处出现硅单质的特征峰，表明硅渣中硅主要以硅单质的形态存在。

表 1　硅渣的主要化学组成

Table 1　Chemical composition of silicon slag　　*w*/%

Si	Fe	Mg	K	Ca	Al	Cr
97.96	0.66	0.33	0.11	0.55	0.37	0.01

w is mass fraction.

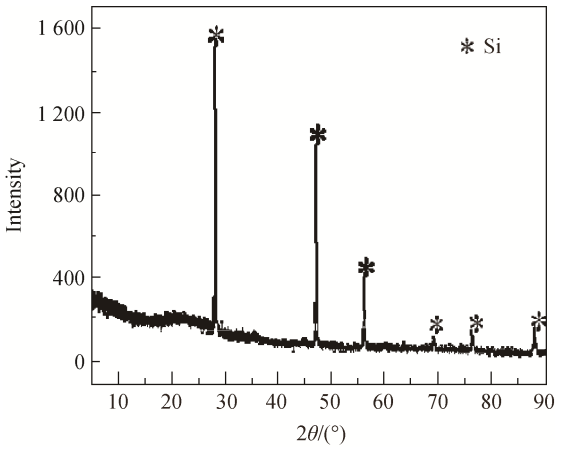


图 1　硅渣的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of silicon slag

1.2　样品制备

1.2.1　硅源的制备　　将硅渣和 NaOH 按照 1:1.2 的质量比混合，均匀搅拌后放入镍坩埚置于马弗炉中 550 ℃煅烧 0.5~4.0 h，将煅烧后硅渣与去离子水以 20:1~100:1 的液固比混合，磁力搅拌 6 h 后，离心提取上清液(硅液)，并采用美国 PerkinElmer 公司的 DV 2000 型电感耦合等离子体发射光谱分析仪(ICP-OES)测定其 Si 含量。

1.2.2　MCM-41 的合成　　按照 n(Na_2SiO_3):n(CTAB):n(H_2O)摩尔比=1.0:0.2:100.0~1.0:0.4:100.0，将模板剂 CTAB 加入到水溶液中，搅拌直至其全部溶解，后加入硅液，并通过 H_2SO_4 调节混合液 pH 值至中性，随后放置在磁力搅拌器中搅拌 2 h 后装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中，120 ℃下晶化 12 h，反应完成后低温陈化 48 h，将产物离心分离，用去离子水洗涤 3 次后烘干，置于马弗炉中 550 ℃下煅烧 6 h 去除模板剂，最后将煅烧后产物研磨得到 MCM-41。

1.3 吸附实验

为了测定 MCM-41 对 RhB 的吸附性能，称取 0.01 g MCM-41，分别置于 10 mL 一定浓度的 RhB 溶液中，在气浴振荡器中以 150 r/min 振速恒温振荡，在特定时间点取样，采用紫外分光光度计测定反应后 RhB 的吸光度。通过下式计算其吸附量 q_e(mg/g)及去除率 R(%)：

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

$$R = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中：V 为 RhB 溶液的体积(mL)，m 为 MCM-41 的质量(g)；c_0 和 c 分别为原始溶液和吸附后溶液中 RhB 的浓度(mg/L)。

1.4 样品表征

采用日本岛津 A-005X 射线荧光光谱仪(XRF)测定原料化学组成。采用德国 BRUKER 公司的 X 射线衍射(XRD)仪研究产物的化学组成和晶体结构，使用 Cu 钯射线(40 kV，40 mA)扫描。采用日本电子株式会社的场发射扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察产物的表面形貌。采用美国 Themo 公司的 Fourier 红外光谱分析仪测定产物的红外吸收光谱。采用 ASAP2460 型比表面积分析仪测定产物的比表面积和孔径。

2 结果与讨论

2.1 碱熔时间对硅提取率的影响

图 2 为在煅烧温度 550 ℃，硅渣和 NaOH 碱配比 1:1.2，不同碱熔时间下碱熔产物的 XRD 谱。由图 2 可见，当碱熔时间小于 2 h，产物的 XRD 谱中除了 Na_2SiO_3 的特征峰外，还存在硅单质的特征峰，表明硅渣中硅单质未碱熔完全。当碱熔时间升高至 2h 和 4 h 时，硅单质的特征峰完全消失，表明硅渣中硅单质全部转化为 Na_2SiO_3。此外，不同碱熔时间下的硅提取率情况如表 2 所示。由表 2 可知，2 h 时的硅提取率最高，这与 XRD 结果一致。综合考虑高硅提取率及经济成本等，后续实验中碱熔时间确定为 2 h。

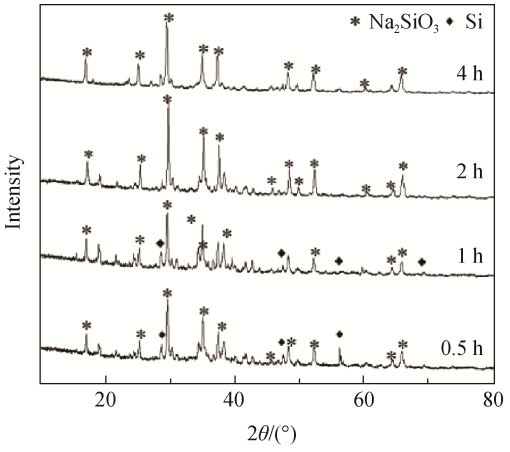


图 2 不同碱熔时间下碱熔产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of product at different alkali fusion time Preparing conditions are: calcination temperature is 550 ℃, the ratio value of silicon slag to alkali is 1.0:1.2.

表 2 不同碱熔时间下的硅提取率

Table 2 Extraction rate of silicon at different alkali fusion time

Alkaline fusion time/h	$\frac{m(\text{dissolved Si})}{m(\text{original Si in ash})}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
0.5	385.9
1.0	387.4
2.0	398.5
4.0	311.1

2.2 液固比对硅提取率的影响

将碱熔后硅渣以不同液固比(20:1、50:1、100:1)溶于水溶液中，搅拌后提取上清液测定硅提取率，结果如表 3 所示。由表 3 可知，硅提取率在 50:1 时最高(330 mg/g)，因此后续实验选取 50:1 作为碱熔硅渣的液固比。

表 3 不同液固比下的硅提取率

Table 3 Extraction rate of silicon at different liquid/solid

Liquid/solid ratio	$\frac{m(\text{dissolved Si})}{m(\text{original Si in ash})}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
20:1	317
50:1	330
100:1	294

2.3 CTAB/SiO_2 摩尔比对合成产物的影响

水热法合成介孔二氧化硅反应中，硅源和表面活性剂的组装过程对材料形貌和有序性起关键作用，适宜的 CTAB/SiO_2 摩尔比有利于形成孔径分布均匀、比表面积大的介孔二氧化硅材料[6]。

图 3 为不同 CTAB/SiO_2 的摩尔比下制得的 MCM-41 产物的 XRD 谱。图 3a 是产物的小角 XRD 谱，由图 3a 可见，所有样品均在 2θ=2.2°处出现 1 个明显的特征衍射峰，对应二维六边形介孔结构的(100)晶面的特征峰[7]。随着 CTAB/SiO_2 摩尔比的增加，(100)晶面特征峰强度先增加，在摩尔比为 1:0.3 时，(100)晶面衍射峰强度最高，且在 3.8°和 4.70°处出现对应于(110)和(200)晶面的新的特征峰，这些结果表明摩尔比为 1:0.3 时制得的 MCM-41 具有良

好的介孔有序性[8]。然而，当 CTAB/SiO_2 摩尔比进一步增加，(110)晶面特征峰强度显著降低，同时(110)和(200)特征峰消失，表明其有序性减小。可见，适宜的 CTAB/SiO_2 摩尔比有利于形成有序性良好的结构，而过高或过低的摩尔比都会影响所制备材料介孔结构的有序性。当 CTAB/SiO_2 的摩尔比过低时，硅源离子浓度小于临界胶束浓度，很难形成有序性良好的 MCM-41 材料[9]。而当 CTAB/SiO_2 的摩尔比过高时，会导致体系硅基质团聚，硅源和表面活性剂电荷匹配失衡，降低孔径有序性[10]。

图 3b 是所得产物的广角 XRD 谱。由图 3b 可见，所有样品均在 2θ=22°处出现鼓包型衍射峰，表明其骨架由无定形二氧化硅组成[11]。综上所述，当 CTAB/SiO_2 摩尔比为 1:0.3 时，所得样品具有高度有序的介孔结构，是典型的 MCM-41 介孔材料。

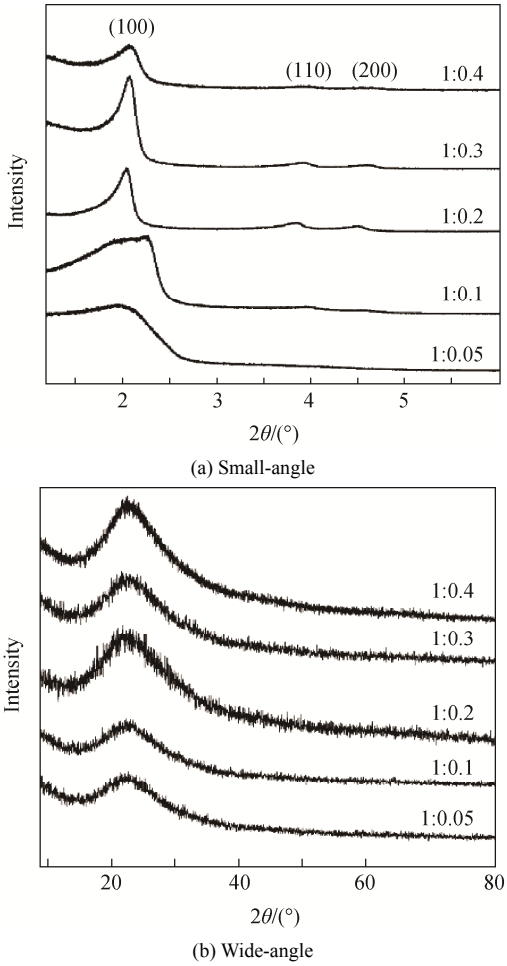


图3　不同CTAB/SiO_2摩尔比下合成的MCM-41的小角和广角 XRD 谱

Fig. 3　Small-angle and wide-angle XRD patterns of the synthesized MCM-41samples at different CTAB/SiO_2 molar ratios

2.4　MCM-41 物化表征

2.4.1　FTIR 表征　　图 4 是在碱熔时间 2 h、液固比 50:1 mL/g、CTAB/SiO_2 摩尔比 1:0.3 条件下制备的 MCM-41 的 FTIR 谱。如图 4 所示，MCM-41 在 3 448 cm^{-1} 和 1 635 cm^{-1} 处出现 Si—OH 的羟基振动和吸湿水分子的特征峰。在 800 cm^{-1} 和 1 093 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 的对称和非对称伸缩振动峰。在 466 cm^{-1} 处出现 Si—O 键的弯曲振动峰。上述结果与前人报道的 MCM-41 红外谱高度吻合[12]，表明在该制备条件下硅渣可成功转化为 MCM-41 材料。

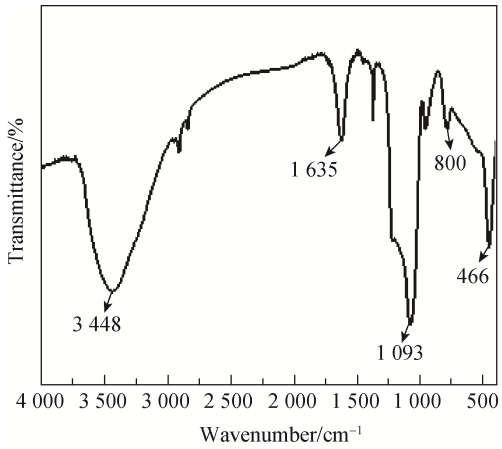


图 4　合成 MCM-41 的 FTIR 谱

Fig. 4　FTIR spectra of the synthesized MCM-41

2.4.2　孔结构表征　　图 5 是 MCM-41 样品的氮气吸附–脱附谱图和孔径分布图。由图 5 可以看出，样品呈现 IUPAC 分类中典型的第Ⅳ型等温线，且伴有由毛细凝聚引起的 H1 型迟滞回环，表明样品具有典型的介孔结构[13]。相对压力 p/p_0 在 0.2～0.4 区间内，吸附量迅速增加，说明样品的孔隙分布均匀。此外，由孔径分布图(图 5 内插图)可以看出样品的孔径主要集中分布在 2.529 nm 附近，进一步证实了制得的材料孔径分布均匀。通过计算可得样品的比表面积

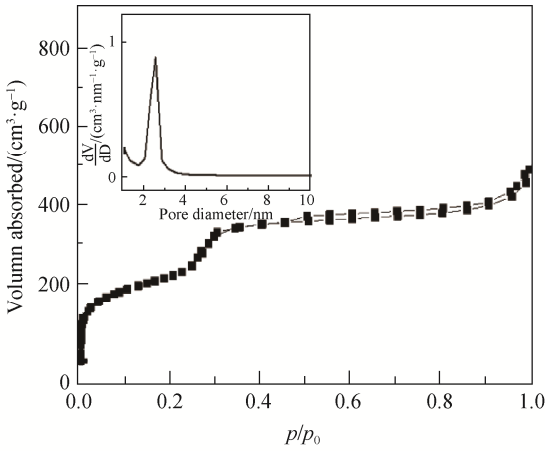
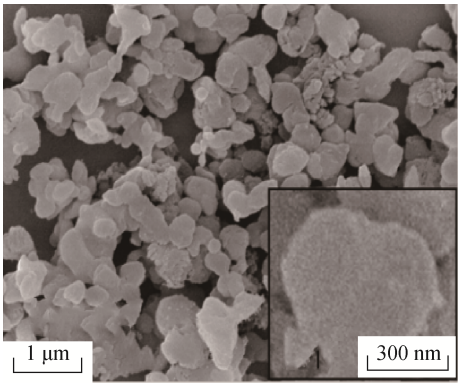


图 5　合成 MCM-41 的氮气吸附解吸等温线和孔径分布图

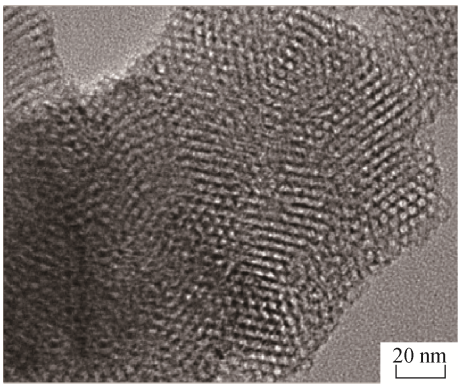
Fig. 5　N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curve of the synthesized MCM-41

约为 783.23 m^2/g，孔径约为 2.529 nm，孔容约为 0.747 9 cm^3/g。

2.4.3 形貌分析 图 6 是 MCM-41 样品的 SEM 和 TEM 照片。由图 6a 可见，样品均呈现细小的球状分布，粒度较均匀，分散性较好，粒径分布在 300～800 nm 之间。由图 6b 可见，样品孔道分布均匀，规则排列，呈现高度有序的介孔结构。



(a) SEM image of the synthesized MCM-41



(b) TEM image of the synthesized MCM-41

图 6 合成 MCM-41 的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 6 SEM and TEM image of the synthesized MCM-41

2.5 吸附性能分析

2.5.1 MCM-41 用量的影响 图 7 为 25 ℃下，MCM-41 对初始浓度为 100 $mg·L^{-1}$ 的 RhB 吸附性能随吸附剂用量的变化关系曲线。由图 7 可以看出，随着 MCM-41 用量的增加，RhB 吸附量呈下降趋势，而去除率先迅速升高后在投加量为 1 g/L 时趋于稳定。在此投加量范围，去除率变化是由于在初始阶段吸附剂用量增加，吸附位点数量增加，而随着吸附量用量进一步增加，吸附位点饱和。考虑到经济可行及 RhB 去除性能，后续实验选取 1.0 g/L 为最佳投加量。

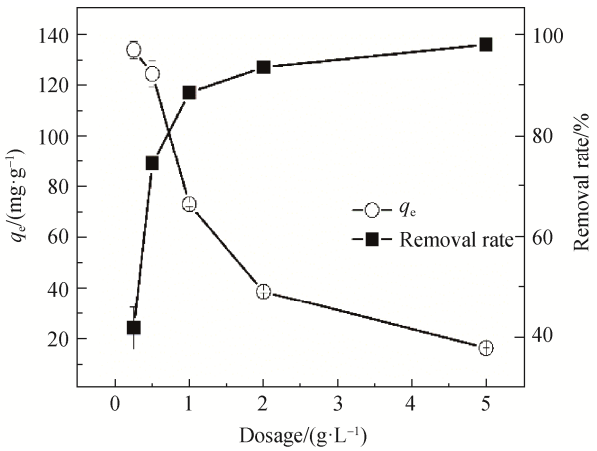


图 7 MCM-41 用量对 RhB 吸附的影响

Fig. 7 Effects of adsorption time on adsorption of RhB by MCM-41

2.5.2 吸附动力学研究 图 8 为 25 ℃下，吸附剂投加量为 1.0 g/L 时 MCM-41 对初始浓度为 100 mg/L 的 RhB 吸附量随时间的变化关系曲线。由图 8 可见，MCM-41 对 RhB 的吸附量随时间增加先迅速增加，随后趋于稳定，并在 30 min 达到平衡，平衡吸附量为 219.87 mg/g。在吸附初期，介孔二氧化硅表面有大量的吸附位点，吸附速率快，随着吸附时间的增加，介孔二氧化硅的活性位点逐渐被占据，吸附速率降低并最终趋于饱和。为进一步研究 MCM-41 对 RhB 的吸附机理，采用准一级动力学模型[式(3)]和准二级动力学模型[式(4)]对吸附数据进行线性拟合[14]：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中：q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和平衡时的吸附量(mg/g)；k_1 是准一级吸附速率常数(min^{-1})；k_2 是准二级吸附模型的平衡速率常数($mg·g^{-1}·min^{-1}$))。

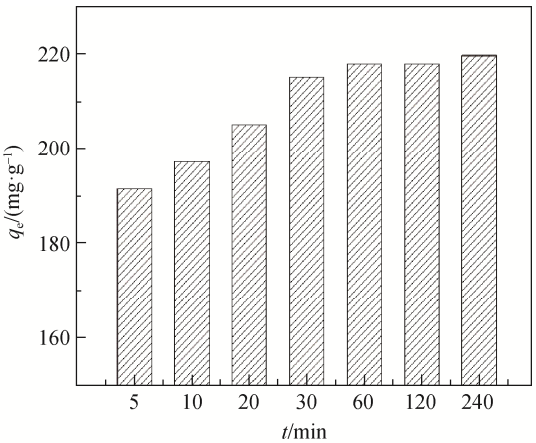
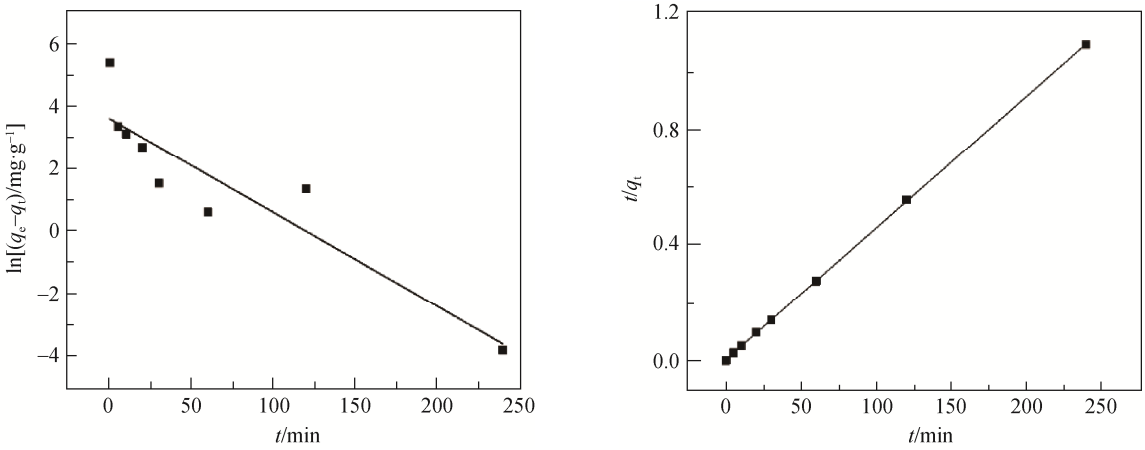


图 8 吸附时间对 MCM-41 吸附 RhB 的影响

Fig. 8 Effects of adsorption time on adsorption of RhB by MCM-41

MCM-41 对 RhB 的动力学拟合结果见图 9，相关的拟合动力学参数见表 4。由图 9 和表 4 可知，准二级动力学模型具有更高的相关系数(R^2>0.99)，且拟合得到的最大吸附量(222.22 mg/g)与实验所得的吸附量(219.88 mg/g)最为接近，表明 MCM-41 对 RhB 的吸附更符合准二级动力学模型，吸附过程主要受化学吸附控制[15]。



(a) The pseudo first-order kinetic　　(b) The pseudo second-order kinetic

图 9　MCM-41 吸附 RhB 的准一级和准二级动力学模型

Fig. 9　Pseudo first-order kinetic and pseudo second-order kinetic for adsorption of RhB on MCM-41

表 4　MCM-41 吸附 RhB 的准一级动力学和准二级动力学拟合参数

Table 4　Pore structural characteristics of the synthesized MCM-41

Pseudo first-order kinetic			Pseudo second-order kinetic			
k_1/(min^{-1})	$q_{c.cal}$/(mg·g^{-1})	R^2	k_2/(mg·g^{-1}·min^{-1})	$q_{c.cal}$/(mg·g^{-1})	R^2	$q_{e.exp}$/(mg·g^{-1})
0.03	36.34	0.816 0	0.005 1	222.22	0.999 9	219.88

$q_{c.cal}$ is theoretical equilibrium adsorption capacity; k_1 is equilibrium rate constant of the first order equation; k_2 is equilibrium rate constant the second order equation; R^2 is correlation coefficient; $q_{e.exp}$ is experimental equilibrium adsorption capacity.

2.5.3　吸附等温研究　　图 10 为不同温度(25、35 ℃和 45 ℃)条件下，吸附剂投加量为 1.0 g/L 时 MCM-41 对初始浓度为 10~800 mg/L 的 RhB 的吸附量变化曲线。由图 10 可见，在初始浓度低于 200 mg/L 时，RhB 的吸附量随着初始浓度的增加迅速增加；在 200~ 400 mg/L 时，吸附量增速变缓；当初始浓度增加至 400 mg/L 时，吸附达到平衡，平衡吸附量为 295.23 mg/g。此外，随着温度的升高，RhB 的平衡吸附量呈下降趋势，表明 MCM-41 对 RhB 的吸附属于放热过程。

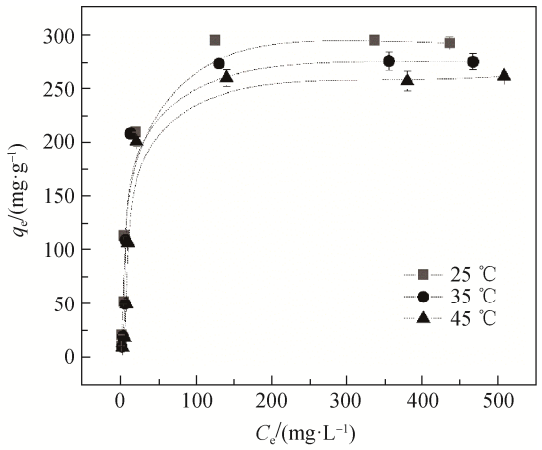


图 10　不同温度下 MCM-41 对 RhB 等温吸附曲线

Fig. 10　Adsorption isotherm of RhB removal by MCM-41 with different temperatures

为进一步研究 MCM-41 对 RhB 的吸附行为，利用 Langmuir[式(5)]和 Freundlich[式(6)]吸附等温模型对 RhB 吸附数据进行拟合[16]，

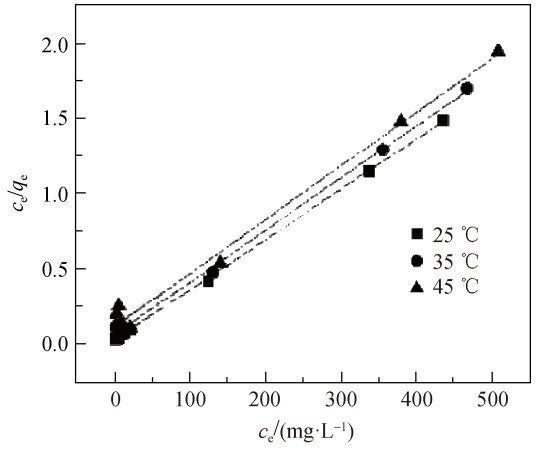
$$\frac{c_e}{q_e}=\frac{1}{K_L q_m}+\frac{c_e}{q_m} \tag{5}$$

$$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln c_e \tag{6}$$

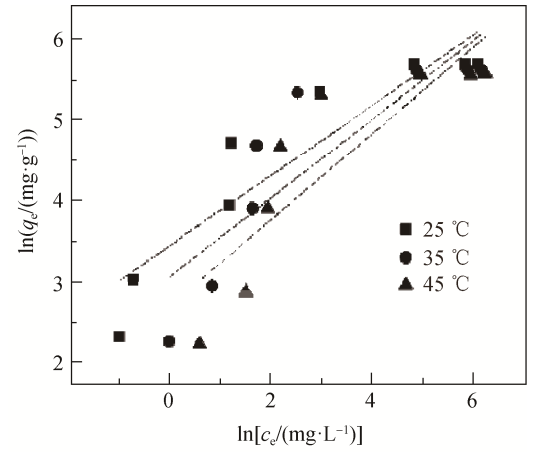
式中：c_e 是溶液中吸附质的平衡浓度(mg/L)；q_e 是饱和吸附量(mg/g)；q_m 是最大吸附量(mg/g)；K_L 是 Langmuir 等温常数(L/mg)；K_F 和 n 为 Freundlich 等温常数(L/mg)；

模型拟合结果和参数分别如图 11 和表 5 所示。与 Freundlich 模型相比，在不同温度下 Langmuir 模型均具有更高的相关系数 R^2，吸附数据更符合 Langmuir 模型，表明 MCM-41 对 RhB 的吸附过程

属于均相介质表面的单分子层吸附[17]。



(a) Langmuir



(b) Freundlich

图 11 MCM-41 吸附 RhB 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线

Fig. 11 Langmuir and Freundlich isotherms of RhB adsorption on MCM-41

表 5 MCM-41 吸附 RhB 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 5 Adsorption parameters of RhB by MCM-41 for Langmuir and Freundlich isotherm models

Temperature/℃	Langmuir			Freundlich		
	q_m / (mg·g^{-1})	K_L / (L·mg^{-1})	R^2	N / (L·mg^{-1})	K_F / (L·mg^{-1})	R^2
25	333.33	0.027	0.999	2.309	31.469	0.835
35	333.33	0.048	0.996	2.058	21.477	0.716
45	333.33	0.026	0.995	1.875	14.924	0.706

q_m is theoretical saturated adsorption capacity; K_L is the Langmuir isothermal constant; K_F is the Freundlich empirical constants; N is the heterogeneity factor.

2.5.4 吸附热力学 吸附过程通常伴随着热力学状态的变化，通过吸附热力学分析可进一步明晰 MCM-41 对 RhB 的吸附过程。吸附过程中的热力学参数焓变ΔH(kJ/mol)，熵变ΔS(J/(mol·K))，吸附的吉布斯自由能ΔG(kJ·mol^{-1})的计算公式如下[18]：

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \tag{7}$$

$$\Delta G = -RT\ln K_d \tag{8}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{9}$$

式中：K_d 为拟合速率常数(L/g)；T 为反应温度(℃)；R 为理想气体常数[8.314 J/(mol·K)]。

图 12 为 MCM-41 吸附 RhB 的 ln K_d~1/T 曲线。通过图 12 求得吸附过程的热力学参数，如表 6 所示。由表 6 可知，MCM-41 对 RhB 的吸附 ΔH<0，表明吸附过程为放热反应，这与等温所得结果相一致。在 25~45 ℃温度条件下，ΔG<0，ΔS<0，表明 MCM-41 对 RhB 的吸附为自发、熵减的反应[19]。

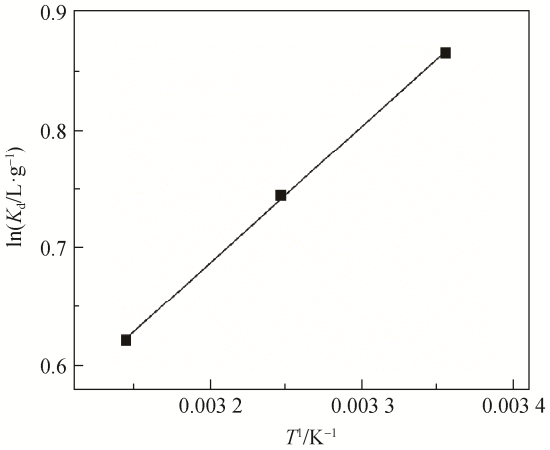


图 12 MCM-41 吸附 RhB 的 ln K_d~1/T 曲线

Fig. 12 Curves of lnK_d–1/T of MCM-41

表 6 MCM-41 吸附 RhB 的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of RhB removal by MCM-41.

T/℃	lnK_d / (L·g^{-1})	ΔG / (kJ·mol^{-1})	ΔH / (kJ·mol^{-1})	ΔS / J·(mol^{-1}·K^{-1})	R^2
25	0.865 6	−2.144			
35	0.744 1	−1.905	−9.632	−25.108	0.998
45	0.621 0	−1.642			

ΔG is adsorption free energy; ΔH is adsorption enthalpy change; ΔS is adsorption entropy change; lnK_d is equilibrium constant.

2.5.5 吸附剂再生性 吸附剂的循环再生性也是评价吸附剂吸附性能的重要指标之一，利用乙醇对吸附饱和 RhB 溶液的 MCM-41 进行洗脱再生，结果如图 13 所示。由图 13 可见，随着循环次数的增加，MCM-41 对 RhB 的吸附量逐渐降低，经过 5 次循环后，MCM-41 对 RhB 的吸附量仍可达 62.75 mg/g，

说明制备的 MCM-41 具有一定的吸附再生能力，可被多次重复利用。

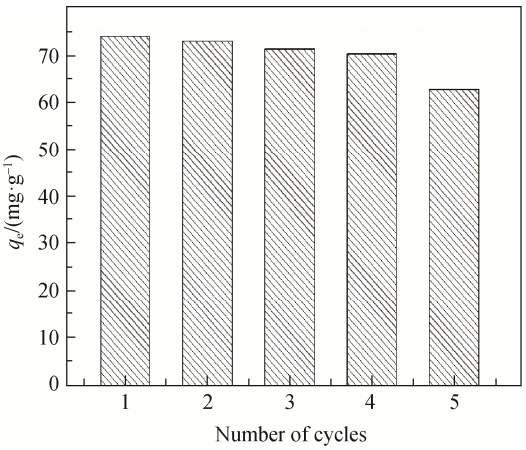


图 13　MCM-41 的吸附再生性能

Fig. 13　Adsorption-regeneration performance of MCM-41

3　结论

1) 以工业废弃物有机硅废渣为硅源，通过 NaOH 碱熔和水热合成法成功制备了介孔二氧化硅 MCM-41。XRD、FTIR、SEM、TEM 和 BET 结果表明，合成的 MCM-41 孔径有序性良好、比表面积较大。

2) MCM-41 制备的最佳条件为：碱熔时间 2 h，液固比 50:1，CTAB/SiO_2 的摩尔比为 1:0.3。在此条件下合成的 MCM-41 比表面积为 783.23 m^2/g，孔径和孔容分别为 2.52 9 nm 和 0.747 9 cm^3/g。

3) MCM-41 对 RhB 的吸附容量为 295.23 mg/g，吸附行为符合 Langmuir 模型和准二级动力学模型，表明该吸附为化学作用控制的单分子层吸附，经热力学分析表明此为自发的放热过程。同时通过吸附再生性研究可得 MCM-41 具有良好的吸附剂再生性能。

参考文献:

[1] 方伟, 陈华涛, 孔建安, 等. 甲基氯硅烷单体合成中"三废"综合利用研究进展[J]. 杭州化工, 2014, 44(3): 17–19.
FANG Wei, CHEN Huatao, KONG Jian'an, et al. Hangzhou Chem Ind (in Chinese), 2014, 44(3): 17–19.

[2] 陈平, 王晨, 王瑶, 等. MCM-41 介孔分子筛合成与改性的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3024–3029.
CHEN Ping, WANG Chen, WANG Yao, et al. Bull Chin Ceram (in Chinese), 2017, 36(9): 3024–3029.

[3] KIM S, HAN Y, PARK J, et al. Adsorption characteristics of mesoporous silica SBA-15 synthesized from mine tailing [J]. Int J Mineral Proc, 2015, 140: 88–94.

[4] FU P, YANG T, FENG J, et al. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method [J]. J Ind Eng Chem, 2015, 29: 338–343.

[5] LIU Z S, LI W K, HUANG C Y. Synthesis of mesoporous silica materials from municipal solid waste incinerator bottom ash [J]. Waste Manag, 2014, 34: 893–900.

[6] KHOEINI M, NAJAFI A, RASTEGAR H, et al. Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant [J]. Ceram Int, 2019, 45: 12700–12707.

[7] WANG Z, GUO J, MA J, et al. Highly regenerable alkali-resistant magnetic nanoparticles inspired by mussels for rapid selective dye removal offer high-efficiency environmental remediation [J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 19960–19968.

[8] GUAN Y, WANG S, WANG X, et al. Preparation of mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite and its adsorption performance for hazardous aniline dye-basic fuchsin [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 265: 266–274.

[9] YU Z, WANG Y, LIU X, et al. A novel pathway for the synthesis of ordered mesoporous silica from diatomite [J]. Mater Lett, 2014, 119: 150–153.

[10] YANG G, DENG Y, DING H, et al. A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: Influence of the synthesis conditions on the structural properties [J]. Appl Clay Sci, 2015, 111: 61–66.

[11] ZHOU C, GAO Q, LUO W, et al. Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash [J]. J Taiwan Instit Chem Eng, 2015, 52: 147–157.

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

[13] ZHANG X, LI Z, LIN S, et al. Fibrous Materials Based on Polymeric Salicyl Active Esters as Efficient Adsorbents for Selective Removal of Anionic Dye [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 21100–21113.

[14] LI M, WU G, LIU Z, et al. Uniformly coating ZnAl layered double oxide nanosheets with ultra-thin carbon by ligand and phase transformation for enhanced adsorption of anionic pollutants [J]. J Hazard Mater, 2020, 397: 122766.

[15] HUANG S, SONG S, ZHANG R, et al. Construction of Layered Double Hydroxides/Hollow Carbon Microsphere Composites and Its Applications for Mutual Removal of Pb(II) and Humic Acid from Aqueous Solutions [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5: 11268–11279.

[16] 王诗生, 盛广宏, 宋西珍, 等. 氨基化碳化凹凸棒石的水热制备及对水中 Cr(Ⅵ)的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(350): 95-102.
WANG Shisheng, SHENG Guanghong, SONG Xizhen, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(350): 95–102.

[17] HOU T, YAN L, LI J, ET al., Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent [J]. Chem Eng J, 2020, 384: 123331.

[18] 庹必阳, 龙森, 赵徐霞, 等. Zr/Ti 柱撑蒙脱石的制备及对硝基苯的吸附[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 451–457.
TUO Biyang, LONG Sen, ZHAO Xuxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(4): 451–457.

[19] GUO L, XU Y, ZHUO M, et al. Highly efficient removal of Gd(III) using hybrid hydrosols of carbon nanotubes/graphene oxide in dialysis bags and synergistic enhancement effect [J]. Chem Eng J, 2018, 348: 535–545.