

硅藻基水化硅酸钙的表面改性 与次甲基蓝吸附性能

佟钰¹,何欣然²,罗超³,王晴¹

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 辽宁师范大学海华学院管理系,辽宁 沈阳 110167;3. 中铁九局集团工程检测试验有限公司,辽宁 沈阳 110025)

摘要 目的 优化低品位硅藻土的孔结构与表面性质,改善其染料脱除性能. 方法 采用水热处理方法,使硅藻土与适当质量比的氢氧化钙在90℃不饱和水蒸气环境中反应24 h,所得低结晶度水化硅酸钙(CSH(B))不仅充分保留了硅藻土原有的规则多孔结构,同时引入丰富的微小孔隙;经进一步表面改性,硅藻基CSH(B)对水溶液中次甲基蓝染料表现出明显的脱色作用. 结果 40℃、染料初始质量浓度25 mg/L条件下的120 min吸附量达3.033 9 mg/g,且吸附容量随染料初始质量浓度及环境温度的提高而进一步增大;动力学分析发现,水溶液中硅藻基CSH(B)对次甲基蓝的静态吸附属自发进行的吸热过程,可采用伪二次动力学方程加以描述. 结论 经孔结构调整并表面改性后,低品位硅藻土的染料吸附能力明显提高.

关键词 硅藻土;表面改性;吸附;次甲基蓝

中图分类号 TU521;TD985 文献标志码 A

Surface Modification of Diatomite-Based Calcium Silicate Hydrate for Adsorption of Methylene Blue

TONG Yu¹, HE Xinran², LUO Chao³, WANG Qing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Liaoning Normal University Haihua College, Shenyang, China, 110167; 3. China Railway No. 9 Group Engineering Testing Co. Ltd., Shenyang, China, 110025)

Abstract: In order to adjust the pore structure of diatomaceous earth and to upgrade the corresponding capacity of dye removal, diatomaceous earth and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in appreciable proportion were employed as the starting materials to hydrothermally synthesize calcium silicate hydrate (CSH) under the atmosphere of unsaturated H_2O vapor, i. e., the temperature was 90 °C and the time 24 h. Microstructural characterizations revealed a crystal phase of CSH(B) in the obtained products, which is relative poor in crystallinity but abundant in micro- and meso-scaled pores. After

收稿日期:2018-12-20

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2016YFC0700807);辽宁省高等学校基本科研项目(LJZ2018037)

作者简介:佟钰(1972—),男,副教授,博士,主要从事建筑功能材料方面研究.

a process of surface modification, the CSH(B) powders were used to remove methylene blue (MB) from its aqueous solution. MB adsorption capacity of 3.033 9 mg/g was obtained from the CSH(B) powders working at 40 °C for 120 min in the MB solution with an initial concentration of 25 mg/L. The adsorption capacity was found to increase evidently with the increasing temperature and initial concentration of MB. On the base of dynamic analysis, the static adsorption of MB molecules onto CSH(B) powders is demonstrated to be a spontaneous and endothermic process, which can be effectively predicted by the pseudo-second-order model.

Key words: diatomite; surface modification; adsorption; methylene blue (MB)

硅藻土是远古单细胞硅藻生物遗骸沉积、矿化所形成的一种硅质岩石,孔结构丰富,适合作为吸附剂、过滤助剂、催化剂载体等^[1-2].近年来,以硅藻土为功能组分的硅藻泥、硅藻涂料、内墙壁材等建筑功能材料蓬勃发展,在保温隔热^[3-4]、湿度调节^[5-7]、甲醛脱除^[8-9]等方面具有良好的技术经济效果.我国的硅藻土资源丰富,分布遍及吉林、浙江、云南、山东、四川、内蒙古等地区,总储量达3.9亿t,但优质土比例较少,仅集中于吉林长白地区^[10].此外,硅藻土资源的质量不同,特别是比表面积指标波动很大,部分硅藻土样本的比表面积甚至不足2 m²/g,对硅藻土及其制品的应用性能产生明显影响.

水热法是实验室常用的合成方法之一,具有反应速度快、产物形貌容易控制、工艺成本较低等优点.笔者曾以硅藻土作为硅质材料、氢氧化钙为钙质原料,在反应釜内化合成高结晶性水化硅酸钙晶体特别是托贝莫来石,所得样品表现出可观的力学强度^[11]以及湿度调节^[6]等性能.为尽量保留硅藻土本征的有序多孔结构,以一定的无机盐饱和溶液控制周围环境的相对湿度(Relative Humidity, RH),使水热合成反应局限在硅藻土的表面吸附水膜内进行,从而控制反应产物生成、沉积在硅藻土固体周边.

为进一步改善硅藻土的孔隙结构和表面性质、拓展低品位硅藻土的资源化利用技术途径,笔者采用水热合成工艺将硅藻土中的活性组分特别是无定形SiO₂原位转化为水化硅酸钙,最大程度保留硅藻土多孔结构特征的同时,增大样品的比表面积、引入更多细小孔隙,经适当的表面改性处理后用于水溶液中次甲基蓝人造染料的吸附与脱除,为低品位硅藻土的资源化利用以及硅藻基吸附材料的研发提供技术支持.

1 实验

1.1 原材料

硅藻土来自吉林临江,依序进行擦洗、沉降、筛分(湿法,80 μm方孔筛)、烘干和研磨处理,其主要化学成分如表1所示. BET法测试表明,样品的比表面积为2.72 m²/g,平均孔径7.82 nm.

化学试剂:氢氧化钙,分析纯,沈阳力程试剂厂生产;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;水,蒸馏水;次甲基蓝,又称亚甲基蓝,化学式为C₁₆H₁₈ClN₃S,分子量319.86,外观为深绿色青铜光泽结晶,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

表1 硅藻土的化学组成

Table 1 Chemical composition of diatomaceous earth

w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)	w(K ₂ O)	w(Na ₂ O)	w(CaO)	烧失量
71.85	8.40	3.22	1.47	1.48	1.28	0.98	11.32

1.2 水化硅酸钙的水热合成与表面改性

水化硅酸钙具体制备步骤:①按照物质

的量比1:1分别称取一定质量的硅藻土和氢氧化钙,放于研钵内充分研磨混合;②水热

反应釜内首先注入 NaCl 饱和水溶液,控制相对湿度在 75%;③将盛有反应混合物的敞口容器小心转移到水热反应釜中,严禁反应混合物与无机盐溶液的直接接触,加盖密封后,将水热反应釜放入恒定温度 90 °C 的电热鼓风干燥箱内,保温 24 h 后取出自然冷却,将混合料取出并用蒸馏水过滤、洗涤数次,在 100 °C 下烘干至恒重,放于干燥器内备用。

表面改性过程在恒温水浴条件下进行,十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为改性剂,质量分数 3%;原料混合固液比 1:100,反应条件控制为 70 °C、4 h,改性后样品漂洗、过滤数次后烘干备用。

1.3 染料吸附性能测定

精确配制质量浓度为 5 ~ 25 mg/L 的次甲基蓝水溶液,以蒸馏水为参比液,用紫外-可见分光光度计确定次甲基蓝水溶液在波长 619 nm 处(最大吸光波长)的吸光度,以溶液质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线,其线性拟合的相关系数 $R^2 = 0.9981$,符合实验要求。调制质量浓度分别为 25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L、40 mg/L 次甲基蓝水溶液,置于 40 °C 恒温水浴中,待温度稳定后投入准确称重的硅藻基水化硅酸钙粉末 150 mg,每隔 10 min 取出部分液体测试其吸光度。调整恒温水浴温度至 60 °C,重复吸附实验过程。根据不同温度条件下的质量浓度-时间曲线,从动力学角度分析硅藻土基水化硅酸钙的染料吸附性能。

1.4 微观结构表征

样品的微观形貌表征采用日本日立 S-4800 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM);物相结构分析采用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线分析仪 (X-ray Diffraction, XRD), Cu 靶, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描速度 0.04°/s;孔结构分析采用美国麦克瑞恩 ASAP 2020M 型氮吸附仪;表面基团测定采用傅里叶红外光谱 (Infrared Spectroscopy, IR), 美国赛默飞 FTS-20000 型。

2 结果与分析

2.1 微观结构表征

临江产硅藻土的结构单元——硅藻壳呈典型的圆盘状,由上、下两部分扣合而成,但在外力作用下可以彼此分离。壳体表面分布有规则有序的孔隙结构,也可直接找到孔径 20 nm 左右的介孔(中孔)所组成的莲蓬状结构。

采用氮吸附法对硅藻土的孔隙结构进行了定量表征(见图 1)。图 1(a)为氮吸附法得出的样品孔径分布特征曲线。可以看出,硅藻土原料在 2 ~ 10 nm 存在较明显的孔径分布峰,最可几孔径处于 8.66 nm 位置,但微孔(孔径不大于 2 nm)含量极少,最终 BET 比表面积仅为 2.72 m²/g。在晶体结构上,研究用硅藻土的基本矿物组成为蛋白石,特点是 2 θ 为 22.28°附近出现的丘状衍射峰,此外还含有石英、针铁矿等晶相杂质(见图 1(b))。

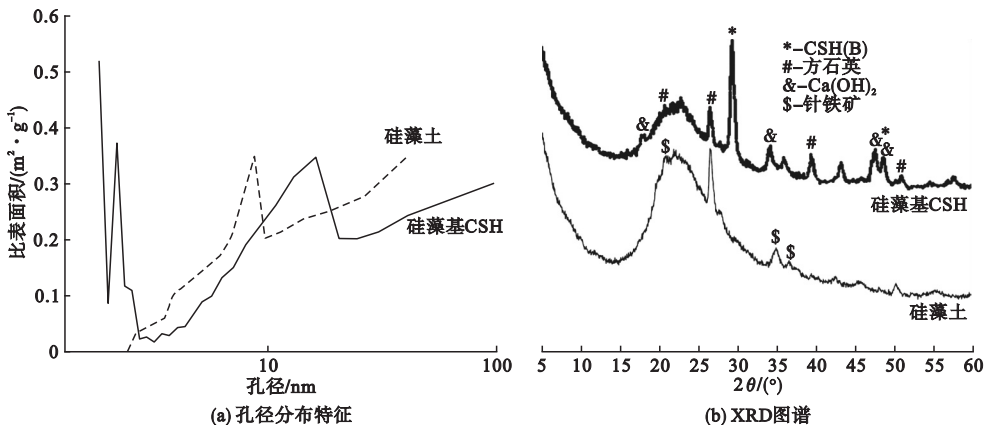


图 1 硅藻原土与表面改性硅藻基水化硅酸钙的微观结构表征

Fig. 1 Microscopic characterization of diatomite and diatomite-based CSH

在水热条件下,硅藻土中的 SiO_2 组分可以与氢氧化钙、水发生化合反应,得到水化硅酸钙类晶体. 由于具有本征的层状结构,水化硅酸钙类晶体产物通常含有大量的微孔;细小晶体彼此搭接、堆聚也会形成一定量的更大尺寸孔隙如介孔(中孔)甚至大孔,适合用做吸附或离子交换材料^[12-13],再经十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性后,可望对水溶液中人造染料分子实现明显的脱色作用. 从图1(a)可以看到,表面改性后的硅藻基水化硅酸钙的孔隙结构更为发达,微孔含量显著增大,同时10 nm左右的中孔分布峰变宽并向大孔方向移动. 数据解析发现,硅藻基水化硅酸钙的 BET 比表面积达到 $4.18 \text{ m}^2/\text{g}$,较原料硅藻土提高了 53.68%; XRD 物相分

析表明,结合水热合成与表面改性工艺得到的水化硅酸钙是以结晶度相对较差的 CSH(B)形式存在(见图1)(b). 笔者的 CSH(B)水热合成是以硅藻土为硅质原料,同时降低反应环境相对湿度,目的使产物晶体的生长过程控制在硅藻土的吸附水膜内进行,从而有效保留硅藻土的有序多孔结构.

图2为表面改性硅藻基 CSH(B)样品的 SEM 照片. 从图2可以看到,对比硅藻土原料,最终产物仍在很大程度上留存了硅藻壳的孔结构特征,但硅藻壳受到明显的化学反应腐蚀,光滑表面变得斑驳不清,且伴随有细小颗粒的沉积,同时微米孔内原有的精细结构(提供中孔)受到明显破坏.

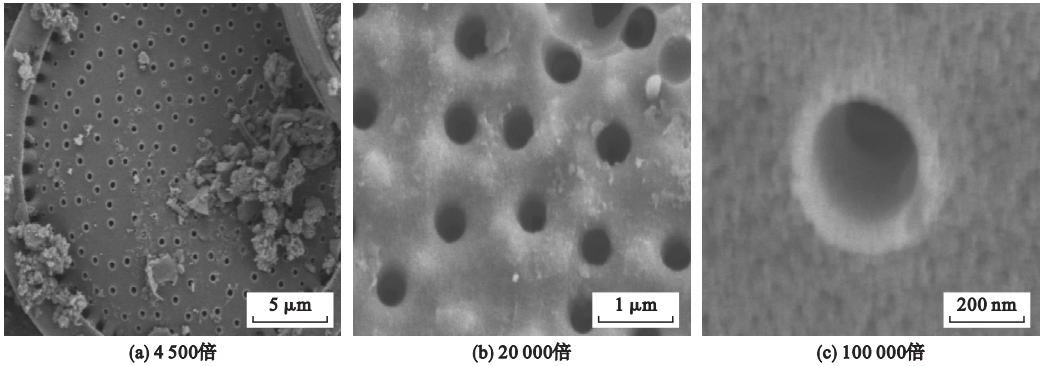


图2 表面改性后硅藻基 CSH(B)的扫描电镜微观形貌

Fig. 2 Microstructural morphologies of the diatomite-based CSH(B) under SEM observation

图3为表面改性前后水化硅酸钙粉体的红外光谱曲线.

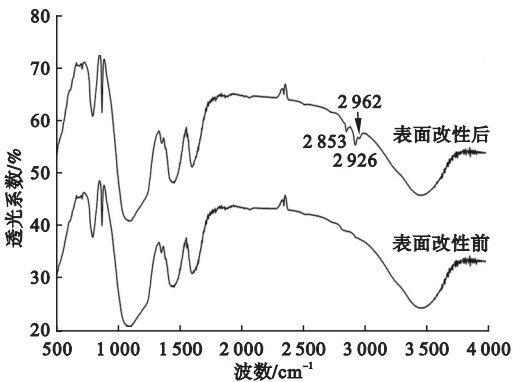


图3 表面改性前后硅藻基 CSH(B)的红外光谱
Fig. 3 IR spectra of the diatomite-based CSH(B) before and after the surface modification

从图3可以看出,改性后水化硅酸钙粉体在波数 2926 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 位置出现了次甲基 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,同时在 2962 cm^{-1} 也存在对应于甲基 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动的弱吸收峰^[14-15],其他特征吸收峰的位置和强度则基本保持不变,显示表面改性过程不会明显改变水化硅酸钙的整体结构.

2.2 硅藻基 CSH(B)的次甲基蓝吸附性能

硅藻基 CSH(B)型水化硅酸钙具有发达的孔隙结构,特别是微孔、中孔含量丰富,在吸附/分离等领域的应用潜力巨大. 为具体表征硅藻基 CSH(B)的染料吸附性能、探讨其

对染料分子的吸附/分离机制,研究以次甲基蓝为吸附质,考察了染料初始质量浓度、环境

温度等因素对硅藻基 CSH(B) 吸附能力包括吸附容量和吸附速度的影响规律(见图4)。

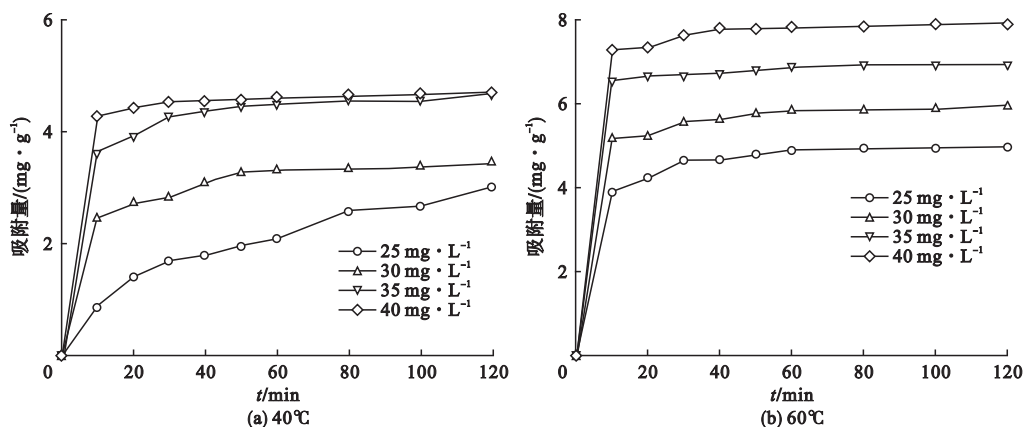


图4 表面改性硅藻基 CSH(B) 对水溶液中次甲基蓝分子吸附性能

Fig. 4 Adsorption properties of MB molecules upon diatomite-based CSH(B) after surface modification

从图4(a)可以看出,硅藻基 CSH(B) 的吸附过程先快后慢,吸附量在实验起始的10~30 min内增长显著,而后吸附速度的增长有所减缓,吸附量趋于饱和。吸附过程在实验前期的作用速率较高,因为在吸附的初始阶段有较多的吸附活性位;随着吸附过程的进行,可用的活性吸附位逐渐减少,加上已吸附在固体表面的分子所产生的静电排斥作用,进一步阻碍了吸附进程的进行;两种趋势共同作用,导致吸附速率的降低^[16]。另一方面,对比次甲基蓝溶液初始质量浓度不同情况下硅藻基 CSH(B) 的染料吸附性能,可以发现,随着染料溶液初始质量浓度25 mg/L逐步提高40 mg/L,样品在相同时刻的吸附量也随之增大,其原因在于固体表面与溶液内次甲基蓝染料分子之间存在吸附-脱附平衡,溶液浓度的提高,使得固体表面可吸附的染料分子增多,吸附速度也有所增大,这一作用效应随染料质量浓度的提高会变得更加明显^[16-17]。

吸附过程中的环境温度对染料吸附效果也有较大影响。为考察温度对吸附能力的作用,实验将环境温度由40℃提高至60℃(见图4(b))。从60℃条件下表面改性硅藻基 CSH(B) 的次甲基蓝吸附性能曲线可以看

出,测试温度的升高不会显著影响吸附量随时间 t 的变化规律,吸附速度还是先快后慢,但60℃下的吸附量明显高于40℃,而且趋近平衡所需时间也明显缩短,特别是染料初始质量浓度相对较低的25 mg/L的情况下。随着环境温度的升高,染料分子的热振动频率明显增大,导致单位时间内与硅藻土表面活性位发生碰撞并相互作用的染料分子数量也随之增加;另一方面,温度的提高也会引起溶液黏度的降低,有利于染料分子的扩散过程。两种趋势共同作用,使得吸附量因温度的升高而增大,吸附速度加快^[18]。

为进一步增强对硅藻基 CSH(B) 吸附次甲基蓝吸附过程的理解,研究针对水化硅酸钙的染料吸附过程进行了吸附动力学分析,得到了吸附剂对水溶液中次甲基蓝染料吸附过程的特征参数包括饱和吸附量、吸附速率等的变化。分析过程中分别采用伪动力学一次模型(Pseudo-first-order model)、伪动力学二次模型(Pseudo-second-order model)和粒子间扩散模型(Intraparticle diffusion model)3种模型,结果如表2所示,对比可以发现,伪动力学二次模型的分析结果适合用于描述水溶液中硅藻基 CSH(B) 对次甲基蓝分子的吸附过程,具体表现为相关系数 R^2 均达到0.96以上,且平

衡吸附量计算值 $q_{e,cal}$ 也是稍高于 120 min 时间点的实验吸附量 $q_{e,2h}$, 更符合吸附进程特征。根据表 2 吸附过程动力学分析结果, 随着次甲基蓝溶液初始质量浓度或吸附环境温度的提高, 平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 值明显增大, 说明染

料初始质量浓度及环境温度的提高对于硅藻基 CSH(B) 的吸附过程是有利的, 也暗示了水溶液中 CSH(B) 对次甲基蓝的吸附属可自发进行的吸热反应过程。

表 2 硅藻基 CSH(B) 在不同质量浓度次甲基蓝溶液中吸附过程的动力学分析

Table 2 Dynamic analysis of the MB adsorption by diatomite-based CSH(B) with different initial MB concentration

温度/ ℃	染料初始 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	$q_{e,2h}$ / (mg·g ⁻¹)	伪动力学一次模型			伪动力学二次模型			粒子间扩散模型		
			k_1 / (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ / (mg·g ⁻¹)	R^2	k_2 / (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ / (mg·g ⁻¹)	R^2	k_p / (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	C / (mg·g ⁻¹)	R^2
40	25	3.034 4	0.029 1	2.788 8	0.920 7	0.010 1	3.336 0	0.962 8	0.259 0	0.179 7	0.983 1
	30	3.449 2	0.087 4	3.302 9	0.874 1	0.045 1	3.617 0	0.999 2	0.127 5	2.194 6	0.881 6
	35	4.676 9	0.155 6	4.307 1	0.886 4	0.0571	4.774 2	0.999 7	0.118 8	3.483 7	0.831 7
	40	4.711 4	0.241 8	4.531 3	0.953 8	0.138 5	4.752 4	0.999 9	0.049 1	4.211 2	0.892 5
60	25	4.965 4	0.149 8	4.688 6	0.968 7	0.058 3	5.120 3	0.999 8	0.128 2	3.757 2	0.801 4
	30	5.958 1	0.173 4	5.625 5	0.925 2	0.106 4	6.065 0	0.999 8	0.104 6	4.911 4	0.878 0
	35	6.945 4	0.345 9	6.694 1	0.959 7	0.119 4	7.013 6	0.999 9	0.051 7	6.427 2	0.948 1
	40	7.923 5	0.233 8	7.664 5	0.893 2	0.093 7	8.009 0	0.999 9	0.081 6	7.133 3	0.818 6

注: k_1 、 k_2 、 k_p 分别为动力学分析用伪动力学一次模型、伪动力学二次模型、粒子间扩散模型的速度常数; C 为粒子间扩散模型的另一常数。

对于 60 ℃ 环境温度条件下工作的硅藻基 CSH(B), 其吸附过程的伪二次动力学模型拟合所得出的平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 小幅超过其理论最大值, 例如次甲基蓝溶液初始质量浓度 25 mg/L 时的理论最高吸附量应为 5.000 0 mg/g, 而伪动力学二次模型拟合出的平衡吸附量则是 5.120 3 mg/g。笔者所采用的硅藻基 CSH(B) 样品为粉末状, 在水溶液中完全沉降需耗费一定时间, 而处于悬浮状态的细小颗粒对体系吸光度测试值会产生一定影响, 进而导致吸附动力学分析结果出现些许失真。

3 结 论

(1) 通过环境湿度、原料配比以及水热条件的调整控制, 将硅藻土与氢氧化钙的水热反应限制于固体表面附近, 使硅藻土中无定形 SiO₂ 原位转化为水化硅酸钙 CSH(B), 同时明显保留硅藻壳规则、有序的孔结构, 介孔含量大。

(2) 经十六烷基三甲基溴化铵 CTAB 表

面改性后, 孔结构丰富的硅藻基 CSH(B) 对水溶液中次甲基蓝分子表现出较好的吸附性能, 40 ℃、120 min 吸附量达 3.039 9 mg/g; 随染料初始质量浓度及环境温度的提高, CSH(B) 的染料吸附能力可进一步增大。

(3) 动力学分析表明, 硅藻基 CSH(B) 对次甲基蓝的吸附为自发进行的吸热过程, 应采用伪动力学二次模型加以描述。

参考文献

- [1] 肖力光, 赵壮, 于万增. 硅藻土国内外发展现状 & 展望[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2010, 27(2): 26-30.
(XIAO Liguang, ZHAO Zhuang, YU Wanzeng. The development status and prospects of diatomite[J]. Journal of Jilin institute of architecture and civil engineering, 2010, 27(2): 26-30.)
- [2] 赵恒, 何雪华, 童东绅, 等. 硅藻土的改性及深加工利用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(2): 55-59.
(ZHAO Heng, HE Xuehua, TONG Dongshen, et al. Modification and deep progressing of diatomite and its application[J]. China non-metallic minerals industry, 2012(2): 55-59.)
- [3] 佟钰, 夏枫, 高见, 等. 孔径分布特征对水热固化硅藻土使用性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(6): 1309-1313.

- (TONG Yu, XIA Feng, GAO Jian, et al. Effect of pore width distribution on the working properties of hydrothermally solidified diatomite [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2014, 33(6):1309-1313.)
- [4] 梁兴荣, 张英英, 向兴, 等. 硅藻土制备硅酸钙板的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(5):15-17.
(LIANG Xingrong, ZHANG Yingying, XIANG Xing, et al. Preparation of calcium silicate board by using diatomite [J]. China non-metallic mineral industry, 2014(5):15-17.)
- [5] 孔伟, 杜玉成, 卜仓友, 等. 硅藻土基调湿材料的制备与性能研究[J]. 非金属矿, 2011, 22(1):57-59.
(KONG Wei, DU Yucheng, BU Cangyou, et al. Study on preparation and performance of diatomite-based humidity controlling material [J]. Non-metallic mines, 2011, 22(1):57-59.)
- [6] 佟钰, 张君男, 王琳, 等. 硅藻土的水热固化及其湿度调节性能研究[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(4):14-16.
(TONG Yu, ZHANG Junnan, WANG Lin, et al. Hydrothermal solidification of diatomite and its humidity controlling property [J]. New building materials, 2015, 42(4):14-16.)
- [7] VU D H, WANG K S, BAC B H, et al. Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash [J]. Construct and build materials, 2013, 38(1):1066-1072.
- [8] 王佼, 郑水林. 酸浸和焙烧对硅藻土吸附甲醛性能的影响[J]. 非金属矿, 2011, 34(6):72-74.
(WANG Jiao, ZHENG Shuilin. The influence of acid-treating and calcination on adsorption properties to formaldehyde of Diatomite [J]. Non-metallic mines, 2011, 34(6):72-74.)
- [9] IM D H, CHU Y S, SONG H, et al. Formaldehyde adsorption and physical characteristics of hydrothermal reacted panel with porous materials [J]. Journal of Korean ceramic society, 2009, 46(6):627-632.
- [10] 王宝民, 宋凯, 韩喻. 硅藻土资源的综合利用研究[J]. 材料导报, 2011, 25(18):468-469.
(WANG Baomin, SONG Kai, HAN Yu. Research on the comprehensive utilization of diatomite [J]. Materials review, 2011, 25(18):468-469.)
- [11] 佟钰, 朱长军, 刘俊秀, 等. 低品位硅藻土的水热固化与力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(3):379-383.
(TONG Yu, ZHU Changjun, LIU Junxiu, et al. Hydrothermal solidification of low-grade diatomite and its mechanical property [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2013, 32(3):379-383.)
- [12] 赵越, 郑欣, 徐畅, 等. 改性硅酸钙(CSH)对重金属废水中 Ni^{2+} 的吸附特性研究[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(5):1904-1908.
(ZHAO Yue, ZHENG Xin, XU Chang, et al. On the adsorption behaviors of calcium silicate hydrate(CSH) to Ni^{2+} [J]. Journal of safety and environment, 2017, 17(5):1904-1908.)
- [13] 关伟, 吉芳英, 陈晴空, 等. 水化硅酸钙的制备及磷回收特性[J]. 功能材料, 2012, 43(23):3286-3290.
(GUAN Wei, JI Fangying, CHEN Qingkong, et al. Preparation and phosphorus recovery performance of calcium silicate hydrate [J]. Functional materials, 2012, 43(23):3286-3290.)
- [14] 张国珍, 高小波, 武福平, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性沸石对腐殖酸的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(5):12-17.
(ZHANG Guozhen, GAO Xiaobo, WU Fuping, et al. Research on adsorption properties of cetyltrimethylammonium bromide modified zeolite on humic acid [J]. Environmental pollution and control, 2016, 38(5):12-17.)
- [15] 张增志, 渠永平, 马丹丹, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱土的制备及其保水性能[J]. 功能材料, 2015, 46(7):67-71.
(ZHANG Zengzhi, QU Yongping, MA Dandan, et al. Preparation and water retention characteristics of modified montmorillonite with hexadecyl trimethyl ammonium bromide [J]. Functional materials, 2015, 46(7):67-71.)
- [16] NAJAR-SOUISSI S, OUEDERNI A, RATEL A. Adsorption of dyes onto activated carbon prepared from olive stones [J]. Journal of environmental science, 2005, 17(6):998-1003.
- [17] HAMEED B H, DAUD F B M. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste; Hevea brasiliensis seed coat [J]. Chemical engineering journal, 2008, 139(1):48-55.
- [18] WU C H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes; equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Journal of hazardous materials, 2007, 144(9):93-100.

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)