

介孔硅酸钙的合成及其对 Pb(II) 的吸附性能

刘立华^{1,2}, 李童¹, 杨刚刚¹, 王易峰¹, 唐安平^{1,2}

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201;

2. 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘 要:以硝酸钙和硅酸钠为原料、十二烷基磺酸钠为模板剂,通过共沉淀法制备了介孔硅酸钙;采用 X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)和孔容与比表面积分析仪(BET)等对其结构和形貌进行了表征;考察了其含 Pb²⁺ 模拟重金属废水的吸附及解吸再生性能.结果表明,合成的硅酸钙具有介孔结构,为狭缝孔,孔径介于 4-50 nm,比表面积为 250.12 m² · g⁻¹;在 298 K 下,介孔硅酸钙对 Pb²⁺ 的饱和吸附量为 613.42 mg · g⁻¹,远比比表面积为 847.47 mg · g⁻¹ 的活性炭大;吸附反应为吸热反应,吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型;经 5 次洗脱再生后,介孔硅酸钙对 Pb²⁺ 的饱和吸附量和去除率仅分别降低 37.64 mg · g⁻¹ 和 5.88%,表明其具有较好的吸附/再生性能.

关键词:介孔硅酸钙;共沉淀法;Pb²⁺;吸附

中图分类号:TQ450

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2017)03-0096-07

Synthesis of mesoporous calcium silicate and its adsorption properties for Pb (II)

Liu Lihua^{1,2}, Li Tong¹, Yang Ganggang¹, Wang Yifeng¹, Tang Anping^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Mesoporous calcium silicate was prepared from calcium nitrate and sodium silicate using sodium dodecyl sulfonate as a template by means of co-precipitation. The calcium silicate synthesized was characterized by the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectrum (FT-IR) and Brunauer-emmett-teller (BET). The adsorption performance of mesoporous calcium silicate synthesized for Pb²⁺, and its desorption regeneration performance was also studied. The results show that, the mesoporous calcium silicate synthesized has mesoporous slit-pore structure, with a specific surface area of 250.12 m² · g⁻¹, and 4-50 nm pore size; the adsorption capacities of mesoporous calcium silicate for Pb²⁺ is 613.42 mg · g⁻¹ at 298 K, which is far greater than that by activated carbon with a specific surface area of 847.47 m² · g⁻¹. The adsorption between heavy metal ions and mesoporous calcium silicate synthesized is an endothermic reaction and in line with the theory of Langmuir isothermal adsorption. The adsorption capacity and removal rate for Pb²⁺ have only decreased 37.64 mg · g⁻¹ and 5.88% after 5 times elution-regeneration, respectively, indicating that the mesoporous calcium silicate synthesized is of excellent adsorption and regeneration performance.

Keywords: Mesoporous calcium silicate; co-precipitation; Pb²⁺; adsorption

重金属元素毒性大、难降解,进入水体之后可以直接通过饮用水或生活用水作用于人体,也能为水生

收稿日期:2016-02-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51378201);湖南省教育厅科学研究重点项目(16A069)

通信作者:刘立华(1969-),男,湖南隆回人,博士,教授,主要从事功能高分子和污染治理技术等领域的研究.E-mail:llh213@

163.com,liulihualj@sina.com.cn

动植物富集吸收,进入食物链进而危害人畜安全^[1-2]。因此,亟需找到有效解决重金属污染的方法^[3]。迄今已研发的重金属废水处理方法主要有化学沉淀法、铁氧体法、离子交换法、膜分离法、电化学方法和吸附法等^[4-6]。其中,吸附法是利用吸附剂表面活性基团或高表面能对重金属离子产生吸附的方法,因吸附工艺简单,材料易得,被广泛应用于处理各种重金属废水,特别是低浓度废水和废水的深度处理^[7],因此,是一种经济、有效和最具推广应用价值的重金属废水处理方法^[8]。吸附法处理重金属废水效果的好坏主要取决于吸附材料的性能。目前已研发出多种吸附材料,但都存在一定的缺点,如活性炭主要依靠其高比表面能来吸附重金属离子,处理水质很难达到要求,通常需对其进行改性来提高吸附能力^[9],但无论是改性还是不改性的活性炭都存在成本较高、再生困难、使用寿命短等问题^[4];通过微波改性的膨润土虽比原膨润土的吸附效果有所提高,但仍存在对重金属离子的吸附容量低,吸附效果不佳,达不到排放标准的问题^[10];以 MCM-41^[11], MCM-48^[12] 和 SBA-15^[13] 为代表的硅基介孔材料也存在对水中重金属的饱和吸附容量小,制备成本高等问题。虽然研究者们对其进行了各种改性,如接枝巯基^[14-15]、氨基和巯基^[16]、咪唑^[17]、硫醚^[18]等,提高了对重金属离子的吸附容量,但这类改性硅基多孔材料的制备难度较大,离规模化应用尚有较大距离。多孔硅酸钙材料是一种外观呈白色、多孔的无机材料,具有密度小、强度高、耐高温、耐腐蚀和较高表面积等优点,在电力、冶金、石化、纺织、轻工建材和化工等领域获得了广泛应用^[19]。多孔硅酸钙用作吸附材料主要用于含磷废水和水中氨氮等的吸附处理^[20-21],用作重金属离子吸附的报道尚不多见,主要有 Zhao et al^[22] 先以白炭黑和碱石灰合成介孔硅酸钙,再用壳聚糖改性制备改性介孔硅酸钙,用于重金属离子的吸附,取得了较好的吸附效果;Qi et al^[23] 以火力发电废渣为原料合成介孔硅酸钙,用于 Co^{2+} 离子的吸附,吸附量达 $109.6 \sim 154.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;秦泽敏等^[24] 在硅酸钙上负载纳米零价铁用于 Cr(VI) 的吸附,去除率可达 98.9%。

本研究以硝酸钙和硅酸钠为原料、十二烷基磺酸钠为模板剂,通过共沉淀法合成介孔硅酸钙;采用 X-射线衍射、红外光谱、扫描电镜和孔容与比表面积分析等对其结构和形貌进行了表征;考察了其含 Pb^{2+} 废水的吸附性能,以及解吸再生性能。结果表明,合成的介孔硅酸钙不仅比表面积大,对 Pb^{2+} 的饱和吸附量高,远远高于具有高比表面积的活性炭,而且具有优异的洗脱再生性能,因此,是一种性能优良的重金属吸附材料。

1 实验方法

1.1 试剂和仪器

四水硝酸钙(天津市风船化学试剂科技有限公司)、九水硅酸钠(西陇化工股份有限公司)、十二烷基磺酸钠(SDS,天津市科密欧化学试剂有限公司)、无水乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司)、三乙烯四胺(天津市福晨化学试剂厂)和九水硝酸铝(湘中地质实验研究所)等试剂均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

DZF-3 型真空干燥器(上海福玛实验设备有限公司),DF-101 型磁力搅拌器(巩义市予博仪器设备有限公司),KYC-111 型恒温水浴摇床(上海福玛实验设备有限公司),TGL-16G 型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 介孔硅酸钙的制备

准确称量 17.04 g 的九水硅酸钠,溶于 100 mL 蒸馏水中,按质量比 $m(\text{十二烷基磺酸钠}) : m(\text{硅酸钠}) = 0.05 : 1.00$ 加入 0.73 g 十二烷基磺酸钠,在常温下以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 1 h,随着十二烷基磺酸钠的溶解,逐渐形成白色凝胶,继续搅拌 1 h;按摩尔比 $n(\text{Ca}) : n(\text{Si}) = 1 : 1$ 称取 14.16 g 四水硝酸钙,溶解在 30 mL 的蒸馏水中,然后将此溶液缓慢滴加到硅酸钠溶液中,逐渐出现白色絮状物,反应 4 h,再在常温下陈化 24 h;然后用蒸馏水洗涤至没有泡沫产生,再用无水乙醇抽提 24 h 去除模板剂,置于真空干燥箱中在 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h,即得到介孔硅酸钙。

1.3 投加量对吸附性能的影响

准确称量一定量的介孔硅酸钙于 100 mL 的三角烧瓶中,加入 $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Pb^{2+} 溶液,置于 298 K 的恒温水浴摇床中,在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下振荡 12 h,吸附 $\text{pH} = 5.43$ (即为 Pb^{2+} 溶液的 pH 值,未调节);取上层液用高速台式离心机离心 30 min;抽取上层离心液,用原子吸收光谱仪测定残余 Pb^{2+} 浓度。

1.4 温度对吸附性能的影响

准确称量 10 mg 介孔硅酸钙于 100 mL 三角烧瓶中,依次加入 50, 75, 100, 125, 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Pb^{2+} 溶液(即溶液 pH 值, 5.79~5.39, 未调节),分别置于 298, 308 和 318 K 下的恒温水浴摇床中,在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下振荡 12 h,然后置于高速离心机上离心 30 min;取上层液用原子吸收测定 Pb^{2+} 浓度.根据残余浓度和平衡吸附量绘制吸附等温线,分别用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合。

1.5 再生性能研究

准确称量 100 mg 的介孔硅酸钙于 100 mL 的三角烧瓶中,加入 50 mL 离子浓度为 $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液,在 298 K 下于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下振荡吸附 12 h;静置,过滤,取滤液测定残余 Pb^{2+} 浓度,计算吸附量;将滤出的介孔硅酸钙置于 250 mL 的烧杯中,加入 100 mL 浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三乙烯四胺溶液,搅拌 6 h 以洗脱 Pb^{2+} ,抽滤,用去离子水洗涤 3 次,置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥至恒重使介孔硅酸钙再生.然后将再生的介孔硅酸钙按上述方法重复进行吸附/洗脱实验,反复 5 次,测定其对 Pb^{2+} 吸附性能的变化。

1.6 分析方法

样品物相采用 D8 advance 型 X-射线粉末衍射仪(XRD,德国布鲁克公司)测定;FT-IR 光谱图采用 KBr 压片在 Spectrum One (B) FTIR 红外光谱仪(美国 PE 公司)测定;比表面积和孔径采用 BEL SORP II 型比表面积及孔容分析仪(日本 BELSOKP 公司)在 77 K 下测定,比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller (BET)方法计算得到;样品形貌采用 S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)测定;重金属离子浓度采用 A-Analyst 300 型原子吸收光谱仪(美国 PE 公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 介孔硅酸钙的结构表征

图 1~图 4 分别给出了介孔硅酸钙的 X-粉末衍射图谱、红外光谱、扫描电镜和氮气吸附脱附曲线。

从图 1 可以看出,合成样品的衍射峰在 $2\theta = 29^\circ$ 有较弱的衍射峰,其它地方出现的衍射峰都比较弥散,说明样品为无定形态,结晶度较低.经检索发现,此 XRD 图谱与 JCPDS 卡片 No.33-0303 水化硅酸钙的衍射峰吻合,表明合成的样品为水化硅酸钙,与 Chang^[25]报道的水化硅酸钙的 XRD 特征峰也一致,因此,合成的样品为水化硅酸钙。

图 2 中各吸收峰可归属如下^[25-27]: 3430.8 cm^{-1} 处为吸附水分子和表面的 -OH 的不对称伸缩振动吸收峰, 1630.5 cm^{-1} 处的吸收峰为吸附水分子和表面 -OH 的弯曲振动峰,说明样品表明具有丰富的活性基团 -OH; 964.3 cm^{-1} 为 Si-OH 的伸缩振动峰,属于 SiO_4 四面体的特征峰; 946.1 cm^{-1} 为 Si-OH 中 O-H 的弯曲振动峰, 741.3 cm^{-1} 和 466.7 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的伸缩振动峰.此外,在 1484.7 cm^{-1} 还出现了 SiO_3^{2-} 的特征吸收峰^[28].IR 图谱进一步证实了合成样品为硅酸钙。

从图 3 可以看出,采用 SDS 为模板合成的硅酸钙形貌是不规则的颗粒堆积物,介孔的形成是由颗粒堆积而成.而一般以硝酸钙和硅酸钠为原料,采用溶液反应法合成的水化硅酸钙大多是针/柱状结构^[28],表明 SDS 的存在可有效阻碍针/柱状结构的生成,而有利于促进颗粒状结构的形成.这些颗粒堆积形成较多孔道,为重金属离子的吸附提供了更多吸附场所.此外,SEM 照片中未出现明显的晶状结构,表明合成的硅酸钙结晶度较低,这和 XRD 测试结果一致。

根据 IUPAC 定义的 6 种吸附曲线类型,可以明显看出,图 4 给出的合成硅酸钙的氮气吸附脱附曲线属于第 V 类吸附曲线,带 H3 型回滞环.表明孔道的形成是由颗粒堆积而成的狭缝孔道,同时也说明合成的

硅酸钙是无定形态,这与与 XRD 和 SEM 的分析一致.按照 BET 算法计算出介孔硅酸钙的比表面积为 $250.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径分布为 $4 \sim 50 \text{ nm}$,因此,合成的硅酸钙为介孔硅酸钙.

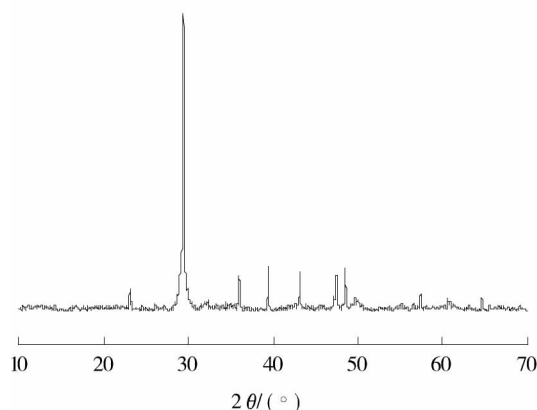


图1 样品的XRD图谱

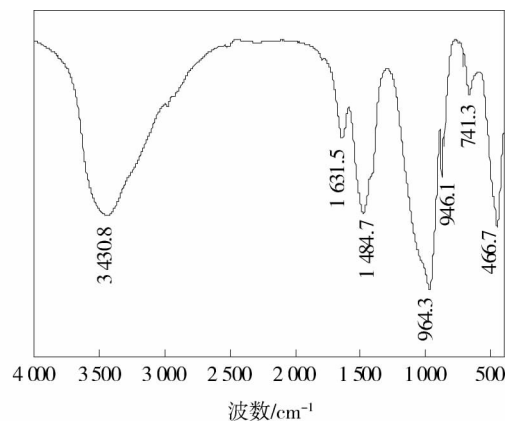


图2 样品的红外光谱

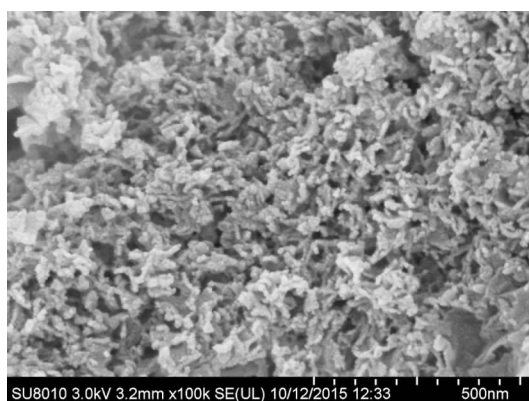


图3 样品的SEM照片

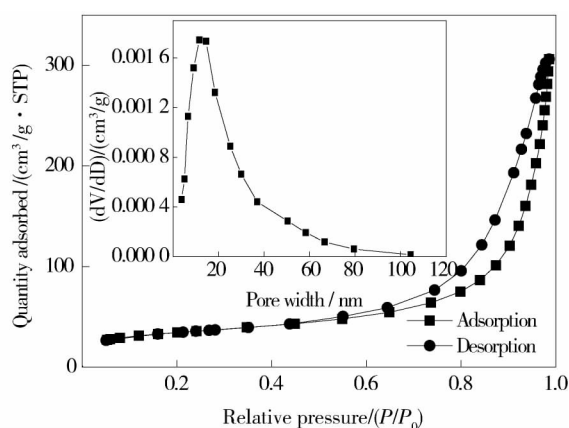


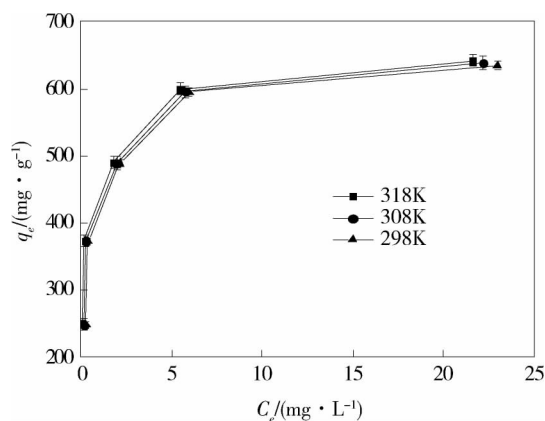
图4 样品的氮气吸附脱附等温线和孔径分布

2.2 介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 的吸附性能研究

2.2.1 温度对介孔硅酸钙吸附 Pb^{2+} 的影响

图5给出了在298,308和318K下,合成的介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 的吸附量和平衡离子浓度关系曲线.从图5中可以看出,在相同温度下,随着吸附的重金属离子浓度增加,达到吸附平衡时,残余重金属离子的浓度(即平衡浓度 C_e)越高,平衡吸附量越大;但当重金属离子浓度由 $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,平衡吸附量增加缓慢,表明吸附趋于饱和.吸附温度升高, $q_e - C_e$ 曲线上移,吸附量增加,说明介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 的吸附是吸热反应.

采用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型分别对 298 K 的等温吸附曲线进行拟合,结果如图6所示.从图6拟合结果看,介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 吸附模型,在 298 K 时,介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 $613.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而比表面积为

图5 介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 吸附等温线

$847.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭在此温度下对 Pb^{2+} 吸附 48 h 的吸附量却只有 $46.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [29].这不仅因为合成的介孔硅酸钙因具有较大的比表面积而具有较高的表面能,更由于介孔硅酸钙表面含有大量的能与 Pb^{2+}

配位的羟基,因而大大提高了对 Pb^{2+} 的吸附作用.因此,虽然合成的介孔硅酸钙的比表面积远比活性炭小,但其对 Pb^{2+} 的吸附量却远远大于活性炭.因此,合成的介孔硅酸钙是一种性能优良的吸附剂.

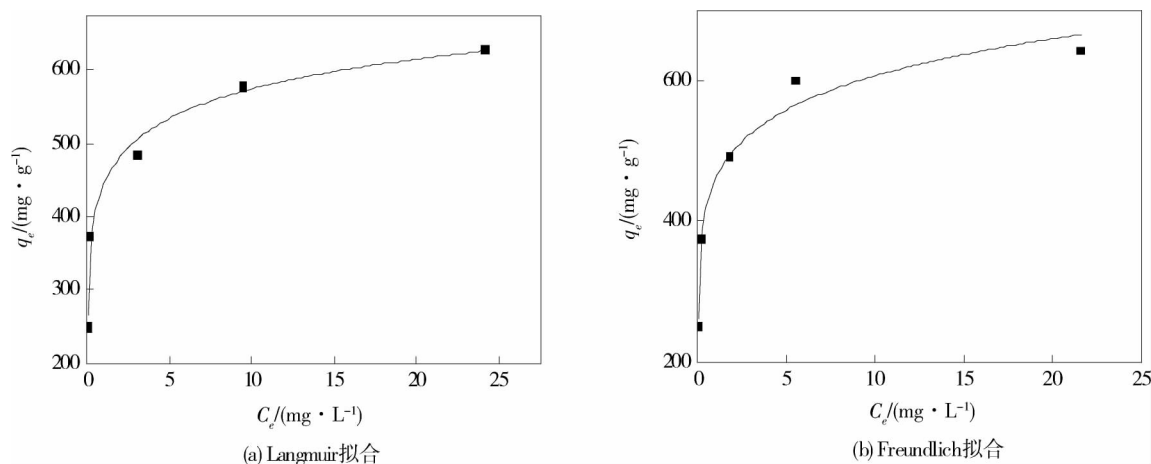


图6 介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 的等温吸附拟合曲线

2.2.2 介孔硅酸钙的投加量对 Pb^{2+} 去除率的影响

图7给出了介孔硅酸钙的用量对 Pb^{2+} 去除率的影响.从图7可以看出,随着介孔硅酸钙用量增加, Pb^{2+} 的去除率逐渐增大;当吸附剂用量超过 10 mg 时,去除率增加缓慢,并逐渐趋向平衡;继续增加用量, Pb^{2+} 的去除率增加很小.这是因为当介孔硅酸钙的用量达到 10 mg 时,其上所具有的活性位点足以满足结合 Pb^{2+} 的需要;况且吸附过程还存在吸附与解吸的平衡,此时由增加用量引起的吸附量增加与由于解吸引起的吸附量减少基本上持平,因此,吸附量基本上不再变化.可见,适宜的介孔硅酸钙用量为 10 mg.在此用量下,介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 离子的去除率为 98.19%.

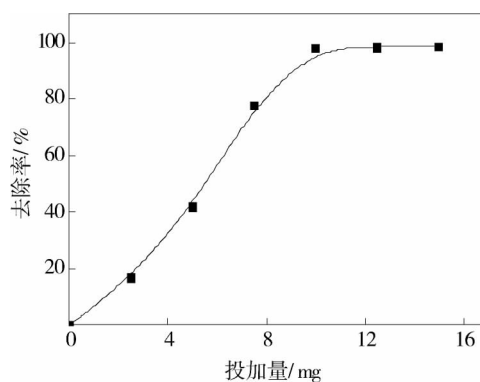


图7 介孔硅酸钙的投加量对 Pb^{2+} 去除率影响

2.3 介孔硅酸钙的再生性能

表1给出了合成的介孔硅酸钙吸附 Pb^{2+} 离子后,用 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三乙烯四胺溶液进行脱附再生情况.由表1可见,经过 5 次洗脱再生,介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 仍有较好的吸附效果,在相同投加量时,其最大吸附量和去除率仅分别降低了 $37.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 5.88%,因此,合成的介孔硅酸钙具有优良的吸附/再生性能.

表1 吸附 Pb^{2+} 的介孔硅酸钙的再生情况

再生次数	饱和吸附量 $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	去除率 / %
0	613.42	98.14
1	602.56	96.40
2	596.37	95.42
3	590.08	94.42
4	584.63	93.54
5	576.68	92.26

3 结论

1) 以硅酸钠和硝酸钙为原料、十二烷基磺酸钠为模板剂,采用共沉淀法能够合成介孔硅酸钙,孔为狭缝孔,孔径介于 4~50 nm,比表面积为 $250.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2)合成的介孔硅酸钙对 Pb^{2+} 有优异的吸附效果,在 298 K 时,对 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 $613.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远比比表面积为 $847.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭大;吸附反应为吸热反应,吸附等温线符合 Langmuir 单分子层吸附模型。

3)合成的介孔硅酸钙具有优良的吸附/再生性能,经过 5 次洗脱再生,在相同加入量时,对 Pb^{2+} 的饱和吸附量和去除率仅分别降低了 $37.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 5.88%。

参考文献:

- [1] 陈程, 陈明. 环境重金属污染的危害与修复 [J]. 环境保护, 2010, (3): 55-57.
- [2] 刘立华, 李鑫, 曾荣今, 等. 乙二胺多(二硫代甲酸钠)的合成及对含铜废水的去除性能 [J]. 湖南科技大学学报, 2012, 27(2): 96-100.
- [3] He B, Yun Z J, Shi J B, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(2): 134-140.
- [4] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [5] Liu L H, Wu J, Li X, et al. Synthesis of poly(dimethyldiallylammonium chloride-co-acrylamide)-graft-triethylenetetramine-dithiocarbamate and its removal performance and mechanism of action towards heavy metal ions [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103: 92-100.
- [6] Pośpiech B, Kujawski W. Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2015, 31(2): 179-191.
- [7] 吴胜举, 李凤亭, 张冰如. 介孔吸附剂在水处理中的应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 1-4, 8.
- [8] Sheikhsosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals [J]. Geoderma, 2013, 192: 249-253.
- [9] Yin C Y, Aroua M K, Daud W M A W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 52(3): 403-415.
- [10] 莫晓余, 程培夏, 许银, 等. 微波改性膨润土吸附-PAM 混凝联用技术处理冶炼废水中的重金属 [J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 84-88.
- [11] Cai Q, Luo Z S, Pang W Q, et al. Dilute solution routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(2): 258-263.
- [12] Kim T W, Chung P W, Lin V S Y. Facile synthesis of monodisperse spherical MCM-48 mesoporous silica nanoparticles with controlled particle size [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(17): 5093-5104.
- [13] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [14] Mercier L, Pinnavaia T J. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(18): 2749-2754.
- [15] Kang T, Park Y, Yi J. Highly selective adsorption of Pt^{2+} and Pd^{2+} using thiol-functionalized mesoporous silica [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2004, 43(6): 1478-1484.
- [16] Walcarius A, Etienne M, Lebeau B. Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 2. Ordered mesoporous silicas grafted with amine or thiol groups [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(11): 2161-2173.
- [17] Kang J, Park Y, Choi K, et al. Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazole-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(6): 1043-1049.
- [18] Zhang L, Zhang W, Shi J, et al. A new thioether functionalized organic-inorganic mesoporous composite as a highly selective and capacious adsorbent [J]. Chemical Communications, 2003, 9(2): 210-211.
- [19] Zhang J H, Zhu Y F. Synthesis and characterization of CeO_2 -incorporated mesoporous calcium-silicate materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 197: 244-251.

- [20] Gupta V K, Carrott P J M, Ribeiro Carrott M M L, et al. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39(10): 783–842.
- [21] 韩剑宏, 杨冬梅, 刘派. 硅酸钙处理富营养化湖水中氨氮的实验研究 [J]. *生态环境学报*, 2013, 22(3): 490–493.
- [22] Zhao J, Zhu Y J, Wu J, et al. Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate: environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2014, 418: 208–215.
- [23] Qi G, Lei X, Li L, et al. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co (II) from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 777–787.
- [24] 秦泽敏, 董黎明, 赖花, 等. 硅酸钙负载零价纳米铁吸附去除水中六价铬 [J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(8): 2376–2381.
- [25] Zhang M L, Chang J. Urfactant-assisted sonochemical synthesis of hollow calcium silicate (CSH) microspheres for drug delivery [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(5): 789–792.
- [26] 于世林, 李寅蔚, 夏心泉. 波谱分析法(第二版) [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996: 233–240.
- [27] Juenger M C G, Jennings H M. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(2): 289–296.
- [28] 王红霞. 掺杂有机大分子水化硅酸钙的结构及键合原理 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2005.
- [29] 杨洁扬, 黄张根, 韩小金, 等. 孔结构对活性炭吸附水溶液中铅离子的影响 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(10): 1956–1962.