

硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料的制备及表征

胡志波, 演 阳, 郑水林, 孙 青, 尹胜男

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 调湿材料是一种重要的健康环保材料。本工作以硅藻土(DE)和重质碳酸钙(GCC)为原料, 用焙烧法制备了硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料(DE/GCC)。采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、场发射扫描电子显微镜和低温氮吸附法对样品的物相、表面官能团、微观形貌、表面元素组成和孔结构特性进行了表征, 在恒温高湿度环境($RH=70\%$ 、 80% 、 90% ; 30°C)下测试了样品的吸湿性能, 并进行吸湿动力学和吸湿机理分析。结果表明, 焙烧法制备的 DE/GCC 中生成了硅酸钙和氢氧化钙, DE/GCC 的介孔含量增多, 易于形成毛细管凝聚。在相对湿度为 70% 、 80% 和 90% 恒温高湿度环境下, DE/GCC 的 36 h 吸湿量分别达到 7.213% 、 11.159% 和 14.701% , 分别提高到 DE 的 2.1、2.9 和 3.0 倍。吸湿过程动力学符合准二级动力学模型。

关 键 词: 硅藻土; 重质碳酸钙; 调湿材料; 硅酸钙; 氢氧化钙

中图分类号: TD98 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Humidity Control Material Based on Diatomite/Ground Calcium Carbonate Composite

HU Zhi-Bo, YAN Yang, ZHENG Shui-Lin, SUN Qin, YIN Sheng-Nan

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Humidity control material is a kind of healthy environmental friendly material. The diatomite/ground calcium carbonate composite humidity control material (DE/GCC) was prepared by calcinations using diatomite (DE) and ground calcium carbonate (GCC) as raw materials. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and low-temperature nitrogen adsorption method to determine the mineral compositions, functional groups, microstructure, surface element compositions and pore structure, respectively. The moisture absorption performance of samples were tested under high relative humidity conditions ($RH=70\%$, 80% , 90%) and the constant temperature of 30°C . The moisture absorption dynamics and humidity control mechanism were analyzed. It is indicated that the calcium silicate and calcium hydroxide are formed in the DE/GCC during the calcinations process. Compared with the raw materials, the content of mesopore increases in the DE/GCC sample, which is in favor of the capillary condensation. After 36 h test in the environment with relative humidity of 70% , 80% and 90% , the moisture contents of DE/GCC reach 7.213% , 11.159% and 14.701% , which are about 2.1, 2.9 and 3.0 fold as those of DE, respectively. The moisture absorption kinetics follows the pseudo-second-order model.

Key words: diatomite; ground calcium carbonate; humidity control material; calcium silicate; calcium hydroxide

湿度是评价室内环境舒适程度的一项重要指标, Arundel 等^[1]研究发现相对湿度在 40%~60% 范围内时, 微生物数量最少、空气清新, 适宜人类生存。相比较于干燥环境, 潮湿的环境对人体健康影响更大。此外, 在高湿度的环境下, 仪器设备的损耗加快, 皮革织物的霉变现象加剧, 文物古迹的保护难度加大。我国南方特别是沿海沿江地区, 平均相对湿度常年在 70% 以上, 室内常需要借助空调和除湿机等设备进行除湿。传统的机械调湿需要消耗大量的能量^[2-4], 天然的无机多孔矿物材料孔结构较发达, 比表面积大、吸附能力强且环保无毒, 可以依靠自身的孔结构特性和界面特性进行调湿, 因而受到室内环境学者们的关注^[5-6]。

硅藻土(DE)是一种生物成因的无机多孔矿物, 高纯度的 DE 具有三维孔结构, 具有良好的吸附性能, 且 DE 主要成分为非晶质含水二氧化硅, 化学稳定性好, 属于环境友好型生态材料^[7-8]。但是, 硅藻土原矿的杂质含量较高, 虽然通过煅烧可以对 DE 进行除杂, 但由于煅烧温度较高, 煅烧硅藻土的比表面积和孔体积变小、孔径变大^[9], 吸附水蒸气的性能下降, 均难以满足高湿度地区对调湿材料高吸湿性能的要求。重质碳酸钙(GCC)是一种高白度廉价的非金属矿物填料^[10-11], 是目前市场上硅藻泥的主要组分之一^[12-13]。GCC 本身不具备调湿性能, 只是利用其高白度和较好的遮盖力, 在硅藻泥等室内装饰材料中作为普通填料使用。

复合调湿材料可以克服单一调湿材料湿容量低和吸附易达到平衡等不足, 是近年来的研究热点^[14-16], 但迄今未见硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料制备与应用的报道。本工作以 DE 和 GCC 为原料, 采用焙烧法制备硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料(DE/GCC), 对 DE、GCC 及 DE/GCC 的物相组成、表面官能团、微观形貌、表面元素组成和孔结构特性进行表征, 并在恒温高湿度空气环境(RH=70%、80%、90%; 30℃)下, 对比了 DE、GCC 与 DE/GCC 的吸湿性能, 且对吸湿动力学和吸湿机理进行了分析。

1 实验方法

1.1 原料

DE 来自于吉林省临江北峰硅藻土有限公司低品位硅藻土物理分选后的精矿, 其主要化学成分及含量为 SiO₂ 86.97wt%, Al₂O₃ 3.76wt%, Fe₂O₃ 2.13wt%, 75 μm 标准筛筛余 ≤ 3.0%, D₉₇ ≤ 75 μm。

GCC 来自于张家界恒亮新材料科技有限公司, CaCO₃ 含量 98.26wt%, 45 μm 标准筛筛余 ≤ 3.0%, D₅₀ 为 13.51 μm, D₉₇ 为 58.58 μm。

1.2 DE/GCC 的制备

将 DE 湿筛后, 烘干打散, 除去原矿中团聚的大颗粒。将处理好的 DE 与 GCC 按 1:1 的质量比放入打散机中均匀混合, 称取混合矿样 30 g 盛于坩埚, 放入电阻炉中, 在 700℃ 下焙烧 3 h, 即得到 DE/GCC。

1.3 检测与表征

将 DE、GCC 与制备的 DE/GCC 放入恒温恒湿箱(KW-TH-225Z 型, 东莞市科文试验设备有限公司)中, 在不同相对湿度(RH=90%, RH=80%和 RH=70%)下吸湿 36 h, 箱内温度控制在 30℃。采用 X 射线衍射仪(TTR 型, 日本理学)进行物相分析; 采用傅里叶变换红外光谱仪(NICOLETiS10 型, 美国尼高公司)进行红外光谱(FTIR)分析; 采用场发射扫描电子显微镜(S-4800 型, 日本日立公司)进行微观形貌和能谱分析; 采用静态氮吸附仪(JW-BK 型, 北京精微高博科学技术有限公司)进行孔结构特性分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 DE、GCC 及 DE/GCC 的 XRD 分析结果。由图 1 可见, DE 样品中出现了明显的非晶衍射峰($2\theta=15^\circ\sim 30^\circ$)及石英的特征衍射峰($2\theta=20.86^\circ$ 、 26.64°); GCC 的物相为方解石, 未发现其他矿物成分; 而在 DE/GCC 的 X 射线衍射图中, 非晶二氧化硅及石英的特征峰变弱, 并出现了硅酸钙($2\theta=34.11^\circ$ 、 47.70°)及氢氧化钙($2\theta=18.00^\circ$ 、 47.12° 、

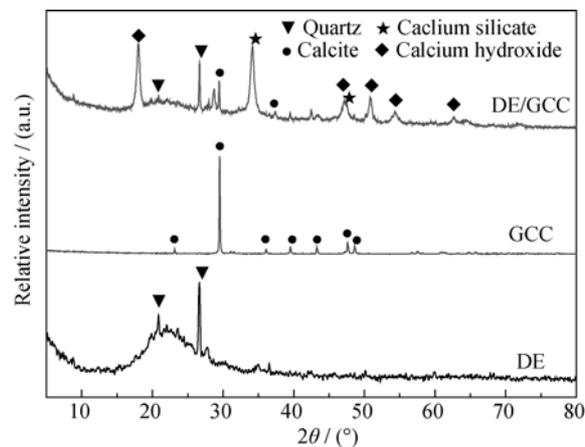


图 1 DE、GCC 及 DE/GCC 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of DE, GCC and DE/GCC

50.81°、54.36°、62.63°)的特征峰,这是由于在制备 DE/GCC 过程中发生了以下反应:

- (1) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g})$
- (2) $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{硅藻土}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{脱水硅藻土}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (3) $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3(\text{s})$
- (4) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$
- (5) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

在焙烧法制备 DE/GCC 时, GCC 微粉在高温下分解生成氧化钙和二氧化碳; DE 在高温下脱水生成非晶二氧化硅,即脱水硅藻土。因为 GCC 过量, DE 中部分非晶二氧化硅与部分氧化钙反应生成硅酸钙, DE 中脱出的水与部分氧化钙生成氢氧化钙,即氢氧化钙;少量氢氧化钙与 GCC 分解产生的二氧化碳反应重新生成碳酸钙,故在 DE/GCC 的 X 射线衍射图中出现了方解石的衍射峰。

2.2 FTIR 分析

图 2 为 DE、GCC 及 DE/GCC 的红外测试结果。由图 2 可见, GCC 在 1425、877 和 714 cm^{-1} 出现碳酸钙的特征吸收峰。DE 和 DE/GCC 均在 3430 与 1635 cm^{-1} 附近有两个较强的吸收峰,分别归属于物理吸附水的羟基伸缩与弯曲振动峰;在 1100 与 800 cm^{-1} 附近出现的两个特征峰,其中 1098 cm^{-1} 对应 Si-O 不对称强吸收宽带,796 和 808 cm^{-1} 吸收带对应 Si-O 对称伸缩振动,且在 1200 cm^{-1} 处有一肩状吸收,对应 Si-O 反对称伸缩振动,与非晶 SiO_2 相一致,反映出非晶样品 SiO_4 四面体基本振动特征^[17]。与 DE 相比, DE/GCC 中存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 -OH 非对称伸展振动吸收峰(3645 cm^{-1});在 1400 cm^{-1} 附近的 CO_3^{2-} 吸收峰强于 DE,这是由于 DE/GCC 中少量的

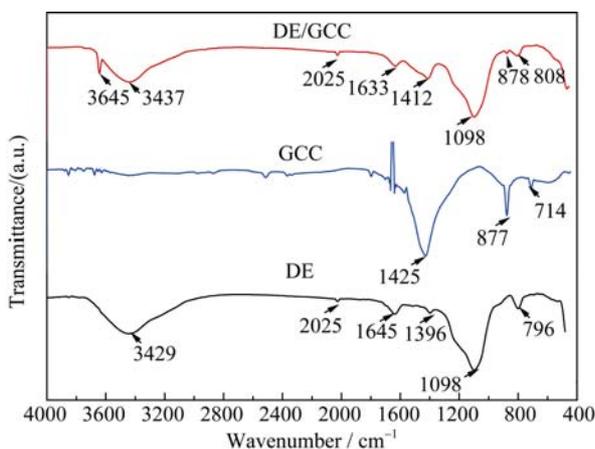


图 2 DE、GCC 及 DE/GCC 的 FTIR 光谱图

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of DE, GCC and DE/GCC

氢氧化钙与 GCC 分解生成的 CO_2 反应重新生成碳酸钙;而在 878 cm^{-1} 处出现了对应于 O-Si-O 的非对称伸缩振动吸收峰^[18]。对比分析 DE、GCC 及 DE/GCC 的 FTIR 谱图,焙烧制备 DE/GCC 时发生化学反应生成了硅酸钙和氢氧化钙,符合之前 XRD 的分析结果。

2.3 SEM 与 EDS 分析

图 3 为 DE、GCC 和 DE/GCC 的 SEM 照片和 EDS 分析结果。由图 3(c)和(d)可以看出, GCC 没有明显的孔状结构; DE/GCC(图 3(e))的表面形貌较 DE(图 3(a))更加清晰,孔的形状较 DE 更加规则,在 DE 的硅藻圆盘上有较多碎屑状矿物,而在 DE/GCC 上的碎屑矿物的含量明显减少,并且 DE/GCC(图 3(e))的部分微孔被堵塞。DE 与 GCC 均混焙烧,硅藻微孔中的有机质和结构水得以去除,部分 GCC 在高温下与硅藻进行反应,生成硅酸钙与氢氧化钙等包覆在硅藻表面,使得硅藻表面的部分微孔消失。对比图 3(a)与(e)可以看出, DE 颗粒上存在一部分孔结构不规则的大孔,而 DE/GCC 颗粒上的孔基本为圆形孔,未发现不规则的大孔,表明 GCC 在高温下与 DE 反应,对 DE 的孔道进行了修饰,使其更加规则。对图 3(a)A 区域和图 3(e)B 区域进行能谱分析,发现 DE/GCC 中的元素 Si、O 和 Al 的含量较 DE 均有一定程度的下降,在 DE/GCC 中检测出 Ca 元素,进一步表明 GCC 与 DE 在焙烧过程中发生化学反应生成了硅酸钙和氢氧化钙。

2.4 孔结构分析

由 SEM 分析结果可知, DE/GCC 的微孔和大孔较 DE 减少,采用低温氮吸附法测试两种样品的孔结构特性,并通过 BJH 模型分析介孔分布。图 4 为 DE 与 DE/GCC 的氮气吸附-脱附等温曲线与 BJH 吸附孔径分布曲线。由图 4 可知,两种样品在低压区(0~0.1)及高压区(0.9~1.0)范围内,吸附量急剧增大,说明样品中含有一定量的微孔(孔径小于 2 nm)与大孔(孔径大于 50 nm)。DE 与 DE/GCC 的等温吸附-脱附曲线属于 IV 型等温线,存在 H3 型滞后环,具有典型的介孔结构(孔径介于 2~50 nm)。在中压区(0.2~0.8), DE 的滞后环明显大于 DE/GCC 的滞后环,说明 DE 的介孔孔径分布范围比 DE/GCC 的广, DE/GCC 在 0.8~0.9 压力区的滞后环较为明显,表明 DE/GCC 内部介孔分布较为集中。DE 的吸附-脱附等温曲线的饱和吸附量大于 DE/GCC,表明 DE 的比表面积(16.371 m^2/g)大于 DE/GCC 的比表面积(9.936 m^2/g),这是由于 DE/GCC 部分微孔在焙烧下被堵塞,使其比表面积减小^[19]。由图 4 的 BJH 吸附孔径分布曲线可知, DE 的孔径在 3~4 nm 之间有一个

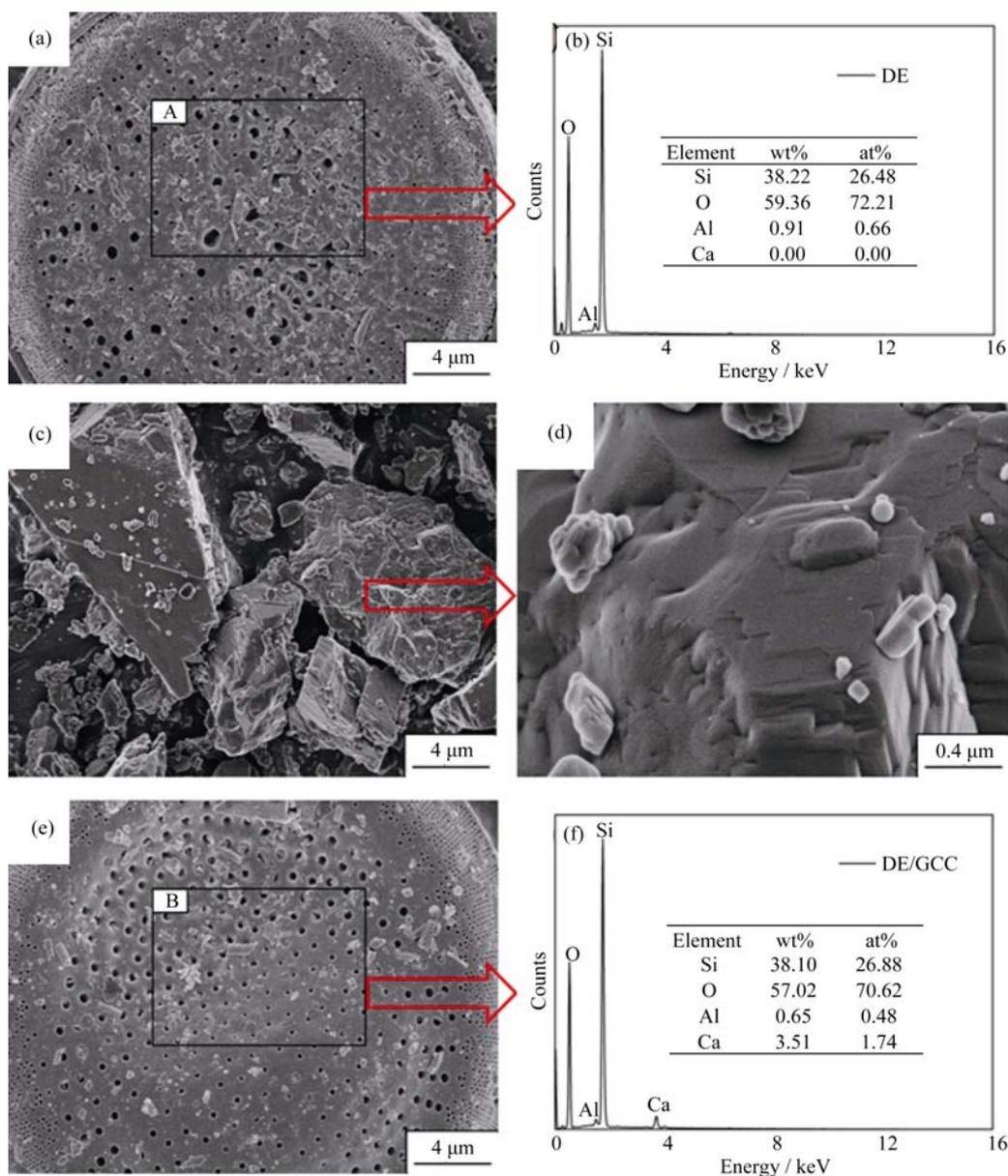


图 3 DE 的 SEM 照片(a)及其 EDS 图谱(b), GCC 低倍 SEM 照片(c)和高倍 SEM 照片(d), DE/GCC 的 SEM 照片(e)与 EDS 图谱(f)
Fig. 3 SEM image (a) of DE and corresponding EDS pattern (b), low magnification (c) and high magnification (d) SEM images of GCC, as well as SEM image (e) of DE/GCC and corresponding EDS pattern (f)

峰, 表明 DE 的介孔孔径主要分布在 3~4 nm 之间; 而 DE/GCC 的吸附孔径分布曲线呈单调递增趋势, 在孔径为 30 nm 时达到一个极值, 峰值高于 DE 吸附孔径分布曲线的峰值, 表明 DE/GCC 的介孔比例高于 DE, 主要分布在 30 nm 左右, 当介孔孔径大于 13 nm 时, DE/GCC 的介孔体积大于 DE 的介孔体积。DE 的 BJH 吸附平均孔径(5.817 nm)小于 DE/GCC 的吸附平均孔径(7.845 nm), 符合介孔孔径分布分析结果; DE/GCC 的孔体积(0.024 m³/g)较 DE(0.031 m³/g)减小。孔结构特性分析表明, 部分 GCC 在焙烧过程中进入 DE 的孔隙, 对 DE 的孔隙进行修饰, DE 中部分微孔被堵塞、大孔的孔体积减小, 部分大孔向介

孔转变, 使得 DE/GCC 的比表面积和孔体积减小, 介孔平均孔径增大。

2.5 吸湿性能与机理分析

在温度为 30℃、相对湿度分别为 70%、80%和 90%的条件下, 对 DE、GCC 及 DE/GCC 样品进行吸湿性能检测, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, GCC 的 36 h 平衡吸湿量分别为 0.188%、0.237%和 0.544%, 基本上不具有吸湿能力。DE 的吸湿曲线在 2 h 内增长较快, 当测试时间超过 2 h 时, 其吸湿曲线趋势变得平缓, 说明样品吸湿量的增加量减小, 并在测试时间 14 h 左右样品的吸湿量基本达到饱和, 其最大吸湿量分别为 3.455%、3.858%和 4.958%。

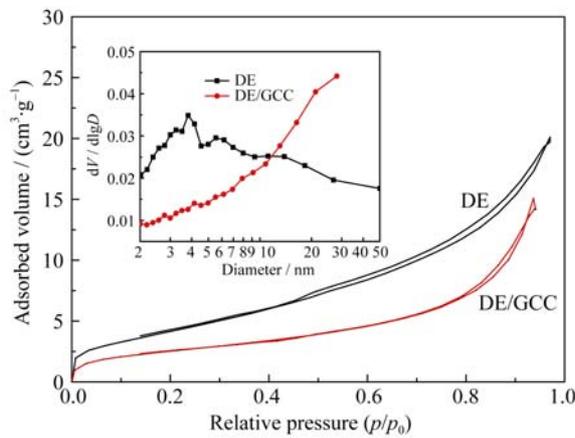


图 4 DE 与 DE/GCC 的氮气吸附-脱附等温曲线与 BJH 吸附孔径分布曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and BJH adsorption pore diameter curve of DE and DE/GCC

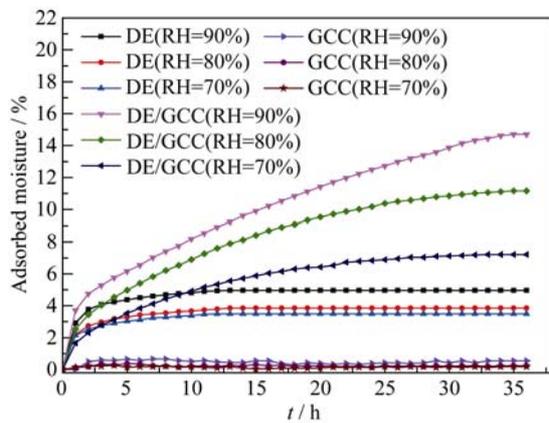


图 5 DE、GCC 及 DE/GCC 的吸湿曲线

Fig. 5 Moisture absorption isotherm of DE, GCC and DE/GCC

DE/GCC 随着测试时间的延长, 其吸湿量稳定上升, 当测试时间大于 32 h 时, 其吸湿量曲线趋于平稳, 在测试时间 36 h 时 DE/GCC 的吸湿量分别达到 7.213%、11.159%和 14.701%, 为相同温湿度条件下 DE 36h 吸湿量的 2.1、2.9 和 3.0 倍。

DE 和 DE/GCC 在一定温湿度环境下, 水分子与其表面碰撞并吸附在表面, 形成单层水分子膜, 水分子与 DE 和 DE/GCC 表面之间的作用力为范德华力。随着吸湿时间的增加, 由于吸附在表面上的水分子膜对再碰撞上去的水分子, 仍然存在范德华力和氢键, 进而在表面形成多层水分子膜。随着吸湿时间的延长, 水分子逐渐进入到 DE 和 DE/GCC 的孔道中, 在其孔道表面形成单层水分子膜, 之后逐渐变为多层水分子吸附, 当多分子膜进一步发展出现毛细管被水阻塞, 在孔隙中开始出现弯月水面, 产生了毛细管凝聚。当水蒸气分子碰撞到 DE 和

DE/GCC 表面并被截留的速率与 DE 和 DE/GCC 表面截留的水蒸气分子脱离其表面的速率达到平衡时, DE 和 DE/GCC 的吸湿量达到稳定值。DE 和 GCC 经焙烧制备的 DE/GCC 的表面和孔隙中覆盖了一层硅酸钙和氢氧化钙, 由于硅酸钙结构中 Si-O 的氧和氢氧化钙的-OH 具有较强的负电性, 能与水分子形成较稳定的氢键, DE/GCC 表面吸附水分子的能力增强; 同时焙烧制备的 DE/GCC 中部分大孔转变为介孔, 介孔较 DE 增多, 相比较于大孔, 介孔能在较低的蒸气压下发生毛细管凝聚, 且不易解吸, 形成毛细管凝聚的能力增强^[20-23]。故相对于 DE, 被 DE/GCC 表面吸附的水分子更易进入孔隙中, 从而表现出更强的吸湿性能。

2.6 动力学分析

吸湿过程动力学分析描述了材料的吸湿量与吸湿时间的关系。准二级动力学模型包含了吸附时外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散, 故采用该模型拟合吸湿过程, 描述不同湿度下材料的吸湿量与时间之间动力学关系^[24-26]。

准二级动力学方程如公式(1)所示。

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

对公式(1)积分可得动力学方程(2)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2)$$

式中:

K — 准二级动力学模型吸附速率常数, 单位 $g/(h \cdot g)$;

q_e — 最大吸湿量, 单位 %;

q_t — 吸湿 t 时间的吸湿量, 单位 %;

t — 吸湿时间, 单位 h。

因 GCC 不具有调湿性能, 采用准二级动力学模型对不同湿度下 DE 及 DE/GCC 吸湿动力学过程进行线性拟合, 通过对 t/q_t 和 t 之间对应点的线性拟合的截距和斜率即可求出速率参数 K 和 q_e 。拟合结果见图 6。由图 6 可知, 准二级动力学模型可较好地描述 DE 及 DE/GCC 在不同湿度下的吸湿过程, 其相应的动力学参数见表 1。由表 1 可得, DE 的吸湿速率大于 DE/GCC, 吸湿易达到饱和, 但 DE 的吸湿量小于 DE/GCC 的吸湿量。从拟合度 R^2 可知, 在不同湿度下, DE 的拟合度均大于 0.99, DE/GCC 的拟合度大于 0.96, 拟合效果较好; 准二级动力学模型计算所得 36 h 吸湿量与实验测试的 36 h 吸湿量基本一致, 说明准二级动力学模型可真实反映 DE 和 DE/GCC 在高湿度下吸湿过程的动力学机制。

表 1 DE 与 DE/GCC 吸湿过程的准二级动力学参数

Table 1 Parameters of pseudo-second-order kinetic model for moisture absorption process of DE and DE/GCC

Material	RH/%	Kinetic parameters			$q_{36h, exp}/\%$	$q_{36h, cal}/\%$
		$K/(\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e/\%$	R^2		
DE	90	0.3679	5.0581	0.9998	4.958	4.984
	80	0.3425	3.9640	0.9996	3.858	3.885
	70	0.4751	3.5662	0.9997	3.488	3.509
DE/GCC	90	0.0051	18.2983	0.9610	14.701	14.101
	80	0.0083	13.8274	0.9885	11.159	11.133
	70	0.0166	8.7017	0.9958	7.213	7.289

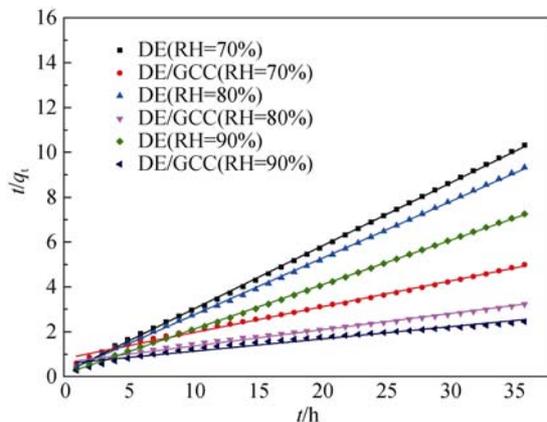


图 6 DE 及 DE/GCC 吸湿过程的准二级动力学拟合结果

Fig. 6 Fitting results of pseudo-second-order kinetic model for moisture absorption process of DE and DE/GCC

3 结论

1) 实验在 DE 与 GCC 质量配比为 1:1、焙烧温度 700℃、焙烧时间 3 h 的条件下制备了 DE/GCC。在温度为 30℃、相对湿度为 70%、80%和 90%的条件下 DE/GCC 的 36 h 吸湿量分别达到 7.213%、11.159%和 14.701%，相对 DE 提高了 2.1、2.9 和 3.0 倍，动力学分析表明 DE 及 DE/GCC 在高湿度条件下其吸湿过程动力学符合准二级动力学模型。

2) DE/GCC 的 X 射线衍射、红外光谱、微观形貌及能谱、孔结构分析表明，DE 与 GCC 均混焙烧生成了硅酸钙及氢氧化钙，硅酸钙结构中 Si-O 氧和氢氧化钙的-OH 具有较强的负电性，能与水分子形成较稳定的氢键，DE/GCC 表面吸附水分子能力增强，部分 GCC 在焙烧过程进入 DE 的孔隙中，对 DE 的孔隙进行修饰，有利于 DE 中的大孔向介孔转变，焙烧制备的 DE/GCC 介孔较 DE 增多，形成毛细管凝聚的能力增强，被 DE/GCC 表面吸附的水分子更易进入孔隙中，使得 DE/GCC 具有更强的吸湿性能。

参考文献:

- [1] ANTHONY V ARUNDEL, ELIA M STERLING, JUDITH H BIGGIN, *et al.* Indirect health effects of relative humidity in indoor environments. *Environment Health Perspectives*, 1986, **65**: 351-361.
- [2] NIKOLAIDIS YIANNIS, PILAVACHI PETROS A, CHLETISIS ALEXANDROS. Economic evaluation of energy saving measures in a common type of Greek building. *Applied Energy*, 2009, **86**(12): 2550-2559.
- [3] RAO ZHONG-HAO, WANG SHUANG-FENG, ZHANG ZHENG-GUO. Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(5): 3136-3145.
- [4] ZHANG TAO, LIU XIAO-HUA, JIANG YI. Development of temperature and humidity independent control (THIC) air-conditioning systems in China-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **29**: 793-803.
- [5] ZHENG JIA-YI, CHEN ZHEN-QIAN. Application analogue simulation of diatomite-based humidity control building material. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2013, **43**(4): 840-844.
- [6] LI GUO-SHENG, LIANG JIN-SHENG, DING YAN, *et al.* Influence of microstructure of sepiolite on its water vapor adsorption properties. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, **33**(5): 604-608.
- [7] YUAN PENG, LIU DONG, TAN DAO-YONG, *et al.* Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu(II) adsorption: the effects of heating pretreatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **170**: 9-19.
- [8] XIONG WEN-HUI, PENG JIAN. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. *Water Research*, 2008, **42**: 4869-4877.
- [9] ZHENG SHUI-LIN, WANG LI-JIAN, SHU FENG, *et al.* Effect of

- calcining and sulfuric acid treatment on properties of diatomite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, **34(11)**: 1382–1386.
- [10] HU XIAO-BO, LIU BAO-SHU, HU QING-FU. Present situation and development of heavy calcium carbonate. *China Powder Science and Technology*, 2001, **7(1)**: 26–30.
- [11] WU CHENG-BAO, GAI GUO-SHENG, REN XIAO-LING, *et al.* Application of different varieties of heavy calcium carbonate powders in exterior wall coating. *China Powder Science and Technology*, 2011, **17(2)**: 16–19.
- [12] 郑爱民. 一种内墙饰面材料及其制备方法. 中国, C04B26/02, CN1948212A, 2007.04.18.
- [13] 徐连福. 一种海贝泥、硅藻泥墙面装饰壁材及其生产施工方法. 中国, C04B28/00, CN101746997A, 2010.06.23.
- [14] CAO LI-YUN, HUANG JIAN-FENG. Preparation of bentonite/PAM humidity-controlling membrane by coordinating intercalation polymerization method. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2004, **22(1)**: 1–5.
- [15] DINH-HIEU VU, KUEN-SHENG WANG, BUI HOANG BAC. Humidity control porous ceramics prepared from waste and porous materials. *Materials Letters*, 2011, **65(6)**: 940–943.
- [16] CATURLA F, MOLINA-SBAIO M, RODRIGUEZ-REINOSO F. Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air. *Applied Clay Science*, 1999, **15(3/4)**: 367–380.
- [17] XIAO WAN-SHENG, PENG WEN-SHI, WANG GUAN-XIN, *et al.* Infrared spectroscopic study of Changbaishan diatomite. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 2004, **24(6)**: 690–693.
- [18] WANG CAI-LI, ZHENG SHUI-LIN, LIU GUI-HUA, *et al.* Preparation of aluminium silicate-wollastonite composite powder and its application in PP. *Acta Material Compositae Sinica*, 2009, **26(3)**: 35–38.
- [19] SUN TAO, CHEN JIE-YU, ZHOU CHUN-YU, *et al.* Specific surface area and oil adsorption of calcinated kaolin clay. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, **41(5)**: 685–690.
- [20] JI ZHI-JIANG, HOU GUO-YAN, WANG JING, *et al.* The effect of the specific surface area and pore radius distribution of inorganic materials on the capacity of absorbing and desorbing moisture in the air. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2009, **28(6)**: 653–660.
- [21] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京, 科学出版社, 2004: 146–147, 153.
- [22] 陈永. 多孔材料的制备与表征. 合肥, 中国科学技术大学出版社, 2010, 6: 33–34.
- [23] YU DE-LEI, ZHANG SHUANG-QUAN, WANG REN-FENG, *et al.* Study on relationship between pore size distribution of activated carbon and CO₂ adsorption capacity. *Coal Conversion*. 2014, **37(3)**: 68–71.
- [24] JIA ZHI-GANG, PENG KUAN-KUAN, WANG QIU-ZHE, *et al.* Preparation of iron-nickel composite oxides by carboxylate coordination precursor method and their adsorption property of Cr(VI). *Journal of the Chinese Ceramic Society*. 2013, **41(4)**: 540–546.
- [25] REYAD A SHAWABKEH, MAHA F TUTUNJI. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Applied Clay Science*, 2003, **24(1/2)**: 111–120.
- [26] HO Y S, MCKAY G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 1998, **76(4)**: 332–340.