

分光光度法用于硅藻土的甲醛吸附性能评价

佟 钰¹,张君男¹,马秀梅¹,孙仁孟²

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168;

2. 中国建筑东北设计研究院有限公司,辽宁 沈阳 110006)

摘 要 目的 解析硅藻土对甲醛分子的吸附能力,阐释其作用机理. 方法 采用乙酰丙酮分光光度法,测试分析硅藻土吸附剂对溶液和蒸汽中所存在甲醛分子的吸附作用,考察对比蒸汽环境中甲醛初始浓度和相对湿度对甲醛吸附量的影响规律. 结果 硅藻土的引入导致甲醛溶液浓度不降反升,而在蒸汽环境中,硅藻土对甲醛的吸附量随时间延长而缓慢增长,与甲醛溶液初始浓度大致呈正比关系;相对湿度对硅藻土的甲醛吸附能力影响显著,在相对湿度11%条件下,硅藻土的24 h 甲醛吸附量达到最高值. 结论 溶液环境中硅藻土对甲醛分子并不具有明显的选择性吸附,而在蒸汽环境中,硅藻土对甲醛的吸附过程首先是水蒸气在样品表面的物理吸附,而甲醛分子则溶解于样品表面的外层吸附水中.

关键词 硅藻土;甲醛;吸附;分光光度

中图分类号 TU56⁺4.5;O647

文献标志码 A

A Spectrophotometry Method to Quantitatively Evaluate the Adsorption of Formaldehyde upon Diatomite

TONG Yu¹,ZHANG Junnan¹,MA Xiumei¹,SUN Renmeng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. China Northeast Architectural Design and Research Institute Co., Ltd., Shenyang, China, 110006)

Abstract: With a purpose of revealing the efficiency and working mechanism of diatomite in the removal of formaldehyde, a spectrophotometry method by making use of diacetylmethane as the chromogenic agent was employed in this work to determine the adsorption capacity of diatomite to formaldehyde under the atmosphere of formaldehyde aqueous solution and formaldehyde vapor, respectively, following by a detailed investigation on the influence of initial formaldehyde concentration and atmosphere relative humidity (*RH*). The results show that the diatomite did not behave evident efficiency to remove formaldehyde from its aqueous solution. Under the atmosphere of formaldehyde vapor, the adsorption of formaldehyde molecular onto diatomite must started from the gradually increasing adsorption of water vapor onto the surface of diatomite, after which formalde-

收稿日期:2018-01-12

基金项目:国家十三五国家重点研发计划项目(2016YFC0700807);辽宁省教育厅科学技术研究项目(LZJ2016015)

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

hyde molecules subsequently dissolved into the adsorbed water film. As an evidence, the concentration of formaldehyde increased slowly with the testing time and the initial concentration of formaldehyde. In the meanwhile, it has been found that the relative humidity (RH) of the surrounding atmosphere played an important role in the adsorption process of formaldehyde onto diatomite, resulting in a maximum capacity of formaldehyde adsorption at a RH value of about 11%.

Key words: diatomite; formaldehyde; adsorption; spectrophotometry

甲醛作为一种挥发性有害气体,无色无味但具有强烈的刺激性,在空气中超过一定浓度就会引起眼、鼻、咽喉、气管等部位的明显不适,还可通过甲酰化反应,造成人体肺部、免疫系统、中枢神经等的功能性损伤甚至危及生命^[1-3]. 此外,甲醛也被世界卫生组织确认为强致癌物质之一. 目前常用的甲醛脱除方法主要包括植物净化^[4-5]、等离子处理^[6]、光催化氧化^[7-8]、金属/金属氧化物氧化^[9]、吸附法^[10]等,其中吸附法具有成本低廉、操作简便、再生成本低等优点,应用最为广泛,常用吸附材料有硅藻土^[11-12]、沸石^[13]、活性炭^[14]、白炭黑^[15]等.

硅藻土具有发达、有序的孔隙结构,比表面积大、吸附能力强、化学性质稳定,适用于研发硅藻泥、硅藻涂料、硅藻功能壁材等建材产品,在保温绝热、湿度调节、甲醛脱除、抑菌防霉等方面均可发挥重要作用. 但应指出的是,针对硅藻土的甲醛吸附真实能力及其作用机制目前仍存在较大争议,原因之一就是现有的甲醛脱除能力评价手段主要采用了间接法,其工作原理是监测硅藻土所处空间内的甲醛气体浓度变化,指代样品的甲醛吸附量,由此产生了一定的误差,同时也忽视了吸附过程中水分与甲醛的相互作用.

为探究硅藻土的甲醛吸附能力及其作用机制,笔者将吸附甲醛后的硅藻土直接浸渍于蒸馏水中,所形成的浸渍液采用乙酰丙酮分光光度法测定硅藻土的甲醛吸附真实容量,研究吸附作用时间、甲醛溶液初始浓度、环境湿度等因素对硅藻土的甲醛吸附容量的影响,分析探讨硅藻土的甲醛吸附机理.

1 实验

1.1 原料

硅藻土由辽宁省东奥非金属材料开发有限公司提供,物料呈浅灰色粉状,80 μm 方孔筛通过, SiO_2 质量分数为 61.38%, 基本矿物组成为蛋白石, 杂质矿物主要以蒙脱石或石英形式存在. 为消除吸附水对实验结果的影响,将硅藻土料样置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 恒温的鼓风干燥箱中烘干至恒重,再置于干燥器内冷却至室温,备用.

化学试剂:乙酰丙酮、乙酸铵、乙酸、硫代硫酸钠、碘化钾、重铬酸钾、碘、硫酸、氢氧化钠、可溶性淀粉、甲醛溶液(质量分数37%)、氢氧化钠、氯化锂、醋酸钾、氯化镁、碳酸钾、硝酸镁、碘化钾、氯化钾、氯化钠、硫酸钾,分析纯,产自国药集团.

1.2 实验设备

自制密闭环境舱,用于蒸气环境下的甲醛吸附性能测试,由钠铝硅玻璃制成,有效体积分约 0.05 m^3 ,环境温度恒定为 20 $^{\circ}\text{C}$,内置无机盐饱和溶液以控制环境湿度;分析天平最大量程 200 g、精度 0.000 1 g.

微观结构表征:扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM),日本日立 S-4800,样品表面喷金;可见光-紫外分光光度计,日本日立 U-2800 型;孔结构表征,氮等温吸附法,美国 Micromeritics ASAP 2010M.

1.3 硅藻土的甲醛吸附性能测试

1.3.1 溶液环境

为考察硅藻土自水溶液中吸取甲醛的能力,称取 2.0 g 干燥硅藻土投入至 50 mL、质量浓度 10.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醛水溶液中,每隔

30 min提取少量溶液,采用乙酰丙酮分光光度法测定水溶液中甲醛浓度的变化情况。

1.3.2 蒸汽环境

为测定硅藻土对甲醛的真实吸附容量,在环境舱内放入 10 mL 甲醛溶液及 4 份各为 10 g 左右的干燥状态硅藻土样品,分别于 1 d、3 d、10 d、30 d后快速采样、称重,吸附前后的质量之差 Δm 可视作甲醛吸附量与水蒸气吸附量之和,即:

$$\Delta m = m_1 - m_0 = m_{\text{HCHO}} + m_{\text{H}_2\text{O}}.$$
 (1)

式中: m_0 、 m_1 分别为样品吸附前后的质量,g; m_{HCHO} 、 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为样品所吸附甲醛和水蒸气的质量,g。

吸附后硅藻土样品迅速移入至1 000 mL的去离子水中浸泡 24 h,使硅藻土所吸附的甲醛充分溶出、稀释;提取溶出液 25 mL,继续稀释至 250 mL,取出 5 mL 稀释液,加入 5 mL乙酰丙酮显色后,采用分光光度法确定溶液中甲醛质量浓度 C_t ,并根据工作曲线得到样品所吸附甲醛和水蒸气的质量 m_{HCHO} 、 $m_{\text{H}_2\text{O}}$,进而计算出样品对甲醛和水蒸气的实际吸附量 q_{HCHO} 与 $q_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$C_t = m_{\text{HCHO}} / (1\,000 + m_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \times 10^7,$$
 (2)

$$q_{\text{HCHO}} = m_{\text{HCHO}} / m_0 \times 1\,000,$$
 (3)

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / m_0 \times 1000.$$
 (4)

式中: C_t 为分光光度法确定的甲醛溶液质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的密度; q_{HCHO} 和 $q_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为甲醛和水蒸气的实际吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

改变测试舱内甲醛溶液的浓度或利用饱和盐溶液调节环境舱内的相对湿度 RH (见表 1),测定不同湿度条件下硅藻土样品的甲醛吸附真实容量。

2 结果与分析

2.1 溶液环境中硅藻土对甲醛的吸附作用

研究中首先对硅藻土自水溶液中吸取甲醛的能力进行了确认,采用分光光度法测定硅藻土投入一定时间后甲醛溶液质量浓度的

变化,结果见图 1。

表 1 特定无机盐饱和溶液上方空气的相对湿度
Table 1 Relative humidity of the air above the saturated solution of a certain compound

化合物	<i>RH</i> / <i>%</i>
NaOH	8.91
LiCl	11.31
KAc	23.11
MgCl ₂	33.07
K ₂ CO ₃	43.16
Mg(NO ₃) ₂	54.38
KI	69.90
NaCl	75.47
KCl	85.11

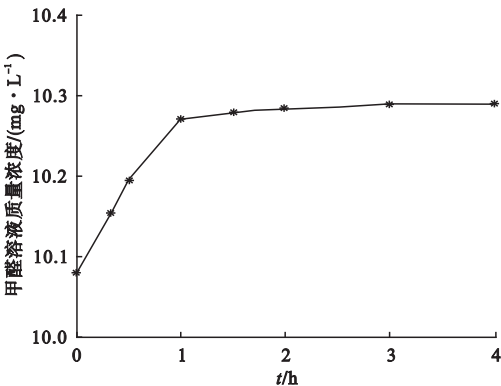


图 1 硅藻土存在情况下甲醛溶液质量浓度与时间的关系曲线

Fig. 1 Relationship between formaldehyde (HCHO) concentration and testing time with diatomite adsorbent in the aqueous solution

从图中可以看出,随着时间的延长,甲醛溶液的质量浓度不仅没有降低,反而略呈提高趋势.初始质量浓度为 $10.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醛溶液,在实验开始的 1 h 内快速上升,而后增长速度变缓,在 3 ~ 4 h 后趋于平衡 ($10.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),测试期间内质量浓度增幅达 2.08%。

甲醛溶液环境中的吸附试验表明,硅藻土对体系中所溶解甲醛并不具备选择吸附性.根据实验结果推断,硅藻土的蛋白石质(羟基 SiO_2)表面与甲醛分子的亲和作用弱于水分子,因此在甲醛溶液中会首先吸附水分子形成单质水吸附膜,甲醛分子被排斥在外,而只能存在于更外层的吸附水中,结果导

致甲醛溶液浓度有所升高。

2.2 蒸汽环境中硅藻土对甲醛的吸附作用

为检测硅藻土对甲醛的真实吸附容量,研究中将吸附甲醛后的硅藻土浸入纯净的蒸馏水中,测试所形成甲醛溶液的质量浓度,并由此推算硅藻土所吸附甲醛及水分子的质量。

2.2.1 硅藻土的甲醛吸附过程

图2给出了蒸汽环境中硅藻土的甲醛吸附过程,可以看到,随着时间的延长,硅藻土的甲醛吸附量逐渐增大,但增长幅度随时间延长而变缓,1 d、3 d、10 d、30 d 的吸附量分别为 $12.16\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $29.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $61.51\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $75.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;另一方面,硅藻土还会吸附大量的水分,吸附量随时间的变化规律与甲醛类似。如将硅藻土所吸附物质视为甲醛与水的均匀混合体系,则甲醛的质量分数在1 d、3 d、10 d、30 d 分别达到 10.87%、15.61%、23.86%、26.19%,逐渐向甲醛溶液的初始质量分数 37% 靠近。

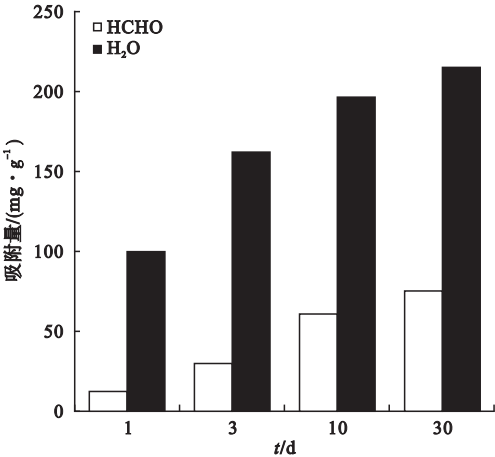


图2 甲醛蒸汽环境中硅藻土吸附容量与时间的关系
Fig. 2 Relationship between the adsorption capacity and testing time obtained from the diatomite working under the atmosphere of formaldehyde vapor

2.2.2 甲醛溶液初始浓度影响

为考察甲醛溶液初始浓度对硅藻土的甲醛吸附过程的影响,在环境舱内先后放入初始质量分数不同、体积同为 10 mL 的甲醛溶

液,24 h 后采样测定硅藻土的甲醛吸附容量,结果见图3。从图中可以看出,随着溶液中甲醛初始质量分数的提高,硅藻土 24 h 甲醛吸附量明显增大,吸附量与甲醛初始质量分数之间大体呈线性关系;另一方面,硅藻土同期所吸附水蒸气的量则呈下降趋势。值得指出的是,尽管甲醛溶液初始质量分数不同,但经过相同的 24 h 吸附过程,硅藻土的吸附总量($\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$)却保持在 $97\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。可以认为,随甲醛溶液初始浓度的提高,会导致蒸汽环境中甲醛浓度增大、水分子浓度相对降低,硅藻土表面吸附层中甲醛的相对含量随之提高,但硅藻土的总体吸附能力本质上决定于硅藻土的孔结构特征以及表面性质,受甲醛初始浓度影响较小。

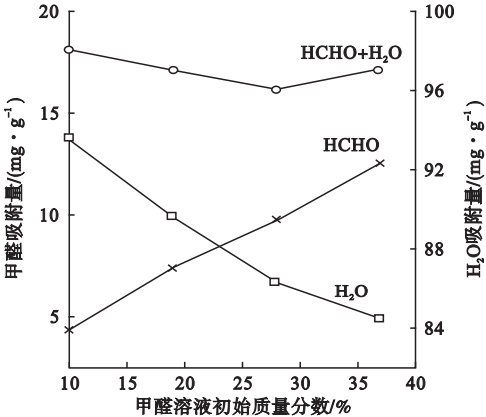


图3 甲醛溶液初始浓度对硅藻土吸附量的影响
Fig. 3 Dependence of the adsorption capacity of diatomite upon the initial concentration of formaldehyde aq. solution

2.2.3 环境湿度影响

为考察环境湿度对硅藻土吸附甲醛能力的影响,笔者采用不同无机盐(分析纯)的饱和溶液形成较为稳定的湿度条件。图4为不同环境湿度条件下硅藻土的 24 h 甲醛吸附容量,甲醛溶液初始质量分数为 37%,可以看到,相对湿度从 8% 增大到 11% 时,硅藻土的甲醛吸附量有一个明显的提高,达到最高值 $8.84\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;而后,随着环境湿度的继续增大,硅藻土的 24 h 甲醛吸附量呈逐渐下降的趋势。参考经典吸附理论认为,相对湿度低

于1%情况下,固体的表面吸附主要是以单分子层吸附方式,由于亲和力强弱不同,此时硅藻土所吸附主要为水分子;随着相对湿度的提高,水分子逐步形成多层物理吸附,甲醛作为可溶性分子则溶解于外层水分子中,其浓度随吸附时间延长而增长,并最终与周围空气中气体浓度构建起一个浓度平衡. 另一方面,随着相对湿度的提高,周边环境水分子的相对含量(水蒸气分压)提高,甲醛分压下降,相应引起硅藻土的甲醛吸附量降低. 两种效应共同作用的结果,导致相对湿度11%情况下,硅藻土的24 h 甲醛吸附量达到最高值.

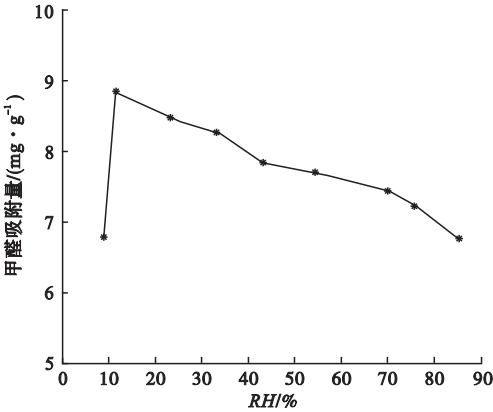


图4 环境湿度对硅藻土吸附甲醛能力的影响

Fig. 4 Influence of atmosphere humidity on the adsorption capacity of diatomite to formaldehyde

2.2.4 环境温度影响

图5为环境温度对硅藻土的24 h 甲醛吸附容量的影响,甲醛溶液初始质量分数37%,可以看到,随着环境温度从10℃逐步提高30℃,硅藻土自甲醛蒸汽中吸取的水分子质量略有升高,但同时吸附的甲醛量却呈下降趋势,自环境温度10℃时的16.38 mg·g⁻¹逐步降低至10.53 mg·g⁻¹. 随环境温度的提高,甲醛在水中的溶解度下降,由此导致环境气氛甲醛分压增大的同时,对硅藻土的甲醛吸附能力却产生一定不利影响.

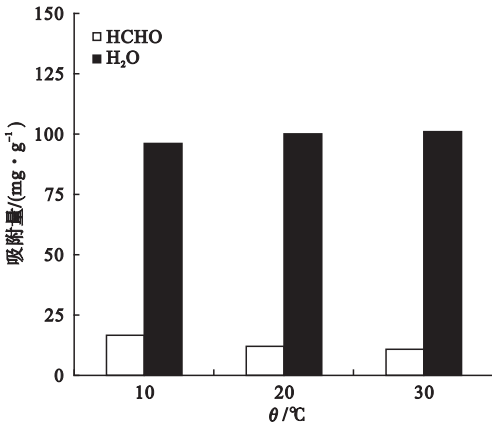


图5 环境温度对硅藻土吸附甲醛能力的影响

Fig. 5 Influence of atmosphere temperature on the adsorption capacity of diatomite to formaldehyde

2.3 硅藻土微观结构特征

为揭示硅藻土的甲醛吸附性能与其微观结构之间的关系,实验采用扫描电镜和氮吸附方法对硅藻土的微观形貌和孔结构进行测试分析. 图6为扫描电镜SEM下得到的硅藻土微观形貌,可以看到,硅藻土粉粒多是由完整的硅藻壳以及不同大小的碎屑等紧密堆聚而成(见图6(a)). 在完整状态下,硅藻壳呈圆筒筛状(直链藻),直径5~10 μm、长度在15~50 μm;硅藻壳体表面分布有规则有序的孔结构,孔径0.2~0.5 μm,见图6(b). 研究进一步采用氮吸附法对硅藻土样品的孔结构进行系统分析,结果如图7所示. 从图7(a)可以看出,该硅藻土的等温吸/脱附过程表现为典型IV型曲线;在相对压力 P/P_0 不大于0.1范围存在陡升曲线,表明样品的微孔含量丰富;在相对压力0.4~1.0存在形状扁平的迟滞回线(H3型),暗示样品中存在较大的狭长层间孔,数据解析表明此部分孔隙集中分布于孔径7.8 nm和38 nm附近(见图7(b)). 硅藻土的比孔容为0.103 8 cm³·g⁻¹,比表面积更是高达66.64 cm²·g⁻¹,其中介孔范围(2~50 nm)的比表面积达到35.03 cm²·g⁻¹.

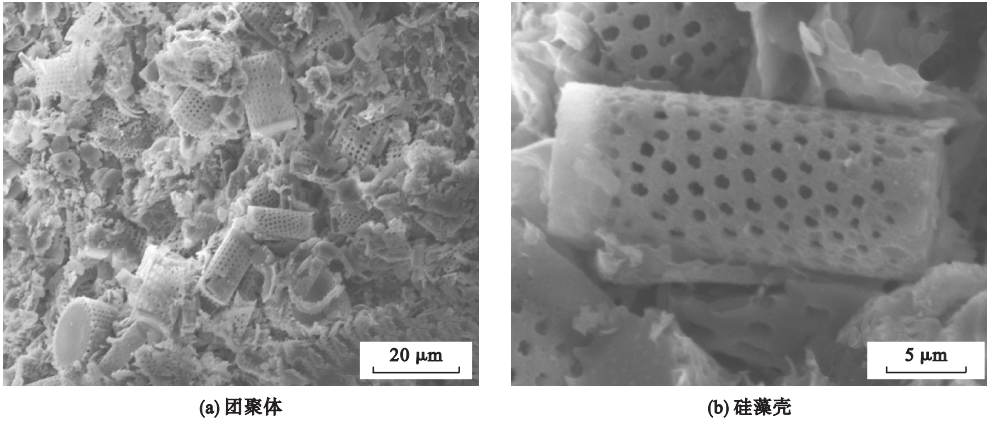


图 6 硅藻土的扫描电镜 SEM 图片
Fig. 6 SEM images of the diatomite

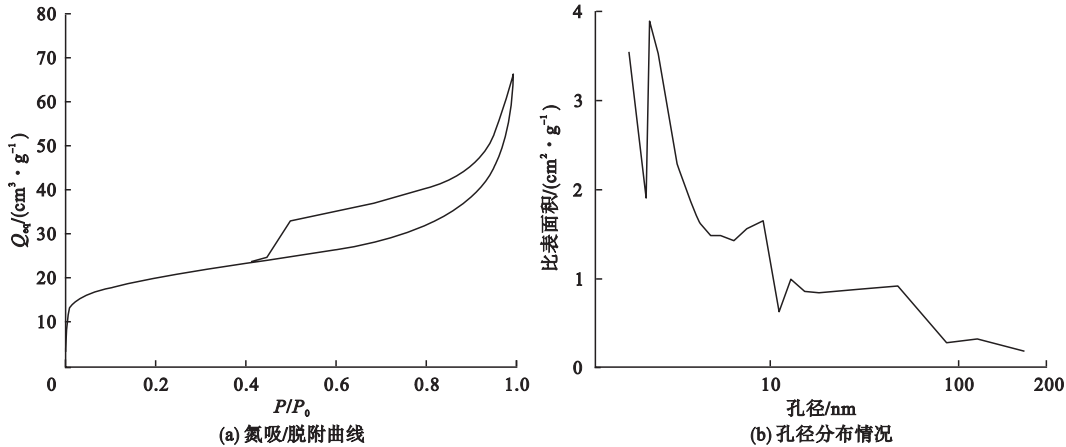


图 7 硅藻土的孔结构特征

Fig. 7 Pore structure characteristics of the diatomite

结合溶液环境中的甲醛吸附实验结果可以认为,蒸汽环境中硅藻土对甲醛的吸附过程同样是滞后于对水分子的吸附,原因在于硅藻土表面对两种分子的亲和作用强弱不同,而且体积更小的水分子在硅藻土内部微小孔隙中的迁移扩散也更为容易,依次形成单分子层吸附和多分子层吸附^[16-17],而甲醛分子则缓慢溶入外层的吸附水膜,如将吸附物质作为一个整体(均匀溶液)评价,其浓度即使经过长时间吸附过程仍难以达到平衡,浓度值也明显低于甲醛溶液的初始浓度。

3 结 论

(1)溶液环境中,硅藻土并不具备选择性吸附甲醛分子的能力。

(2)蒸汽环境中硅藻土的甲醛吸附量随甲醛溶液初始质量分数的提高而明显增大,两者之间大体呈线性关系。

(3)环境气氛对硅藻土的甲醛吸附能力也有显著影响,其中硅藻土的 24 h 甲醛吸附量随环境温度的升高而下降,随环境湿度的提高则呈先升后降的趋势,在相对湿度 11% 左右达到最高值,约 8.84 mg·g⁻¹。

参考文献

[1] 李艳莉,尹诗,王宝妍. 室内甲醛对人体健康的危害[J]. 环境与职业医学,2004,21(6): 549-551.
(LI Yanli, YIN Shi, WANG Baoyan. Effects of indoor formaldehyde on human health [J]. Journal of environment and occupational medicine, 2004, 21(6): 549-551.)

- [2] 梁晓军,施健,赵萍,等.中国居民室内甲醛暴露水平及健康效应研究进展[J].环境卫生学杂志,2017,7(2):170-181.
(LIANG Xiaojun,SHI Jian,ZHAO Ping,et al. Progress on indoor formaldehyde exposure and health effects in China[J]. Journal of environmental hygiene,2017,7(2):170-181.)
- [3] 孙芳,刘俊玲,何振宇.武汉市新近装修住宅中甲醛污染特征及健康风险评价[J].中国卫生检验杂志,2015,25(7):1043-1045.
(SUN Fang,LIU Junling,HE Zhenyu. Characterization and health risk assessment for the formaldehyde pollution in newly decorated household dwelling in Wuhan [J]. Chinese journal of health laboratory technology,2015,25(7):1043-1045.)
- [4] 王兵,王丹,任宏洋,等.不同植物和吸附剂对室内甲醛的去处效果[J].环境工程学报,2015,9(3):1343-1348.
(WANG Bing,WANG Dan,REN Hongyang,et al. Removal effects of plants and adsorbents for indoor formaldehyde[J]. Chinese journal of environmental engineering,2015,9(3):1343-1348.)
- [5] 曹受金,潘百红,田英翠,等.6种观赏植物吸收甲醛能力比较研究[J].生态环境学报,2009,18(5):1798-1801
(CAO Shoujin,PAN Baihong,TIAN Yingcui,et al. Comparison of ability of adsorbing formaldehyde among 6 species of indoor ornamentals[J]. Ecology and environmental sciences,2009,18(5):1798-1801)
- [6] SAULICH K,MÜLLER S. Removal of formaldehyde by adsorption and plasma treatment of mineral adsorbent[J]. Journal of physics D: applied physics,2013,46(4):045201.
- [7] MOURAO P A M,CARROTT P J M,RIBEIRO CARROTT M M L. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbon prepared from cork[J]. Carbon,2006,44(12):2422-2429.
- [8] ANANPATTARACHAI J, KAJITVICHYANUKUL P,SERAPHIN S. Visible light adsorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants[J]. Journal of hazardous materials,2009,168(1):253-261.
- [9] 陈忠平,褚道葆,秦家成,等.聚苯胺载铂电极对甲醛的电催化氧化[J].材料导报,2014,28(11):36-39.
(CHEN Zhongping,CHU Daobao,QIN Jiacheng,et al. Electrocatalytic effect of polyaniline electrode modified by platinum microparticles on oxidation of formaldehyde[J]. Materials review,2014,28(11):36-39.)
- [10] 施恩斌,朱华,陈晓龙.硅藻土负载改性纳米二氧化钛制备硅藻泥及其性能研究[J].新型建筑材料,2014,32(12):84-88.
(SHI Enbin,ZHU Hua,CHEN Xiaolong. Preparation of diatomaceous with modified nano-TiO₂ loaded onto diatomite and its performance study[J]. New building materials,2014,32(12):84-88.)
- [11] 程仑.硅藻土复合材料净化室内空气的实验研究[J].环境保护科学,2007,33(3):16-19.
(CHENG Lun. Experimental study on purifying indoor air with diatomite composite material [J]. Environmental protection science,2007,33(3):16-19.)
- [12] 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.)
- [13] 李慧芳,徐海,赵勤,等.几种分子筛对甲醛气态吸附性能的研究[J].硅酸盐通报,2014,33(1):122-126.
(LI Huifang,XU Hai,ZHAO Qin,et al. Adsorption performance of formaldehyde on molecular sieve [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society,2014,33(1):122-126.)
- [14] 林莉莉,邱兆富,韩晓琳,等.吸附气相甲醛活性炭的选型研究[J].环境污染与防治,2013,35(12):19-25.
(LIN Lili,QU ZhaoFu,HAN Xiaolin,et al. Selecting activated carbon for removing formaldehyde from air [J]. Environmental pollution and control,2013,35(12):19-25.)
- [15] 王明贤,赵圣,支恒学.白炭黑吸附甲醛实验研究[J].硅酸盐通报,2013,32(10):2030-2036.
(WANG Mingxian,ZHAO Sheng,ZHI Hengxue. Experimental study on white carbon black adsorption of formaldehyde [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society,2013,32(10):2030-2036.)
- [16] 佟钰,马秀梅,张君男,等.焙烧处理对硅藻土吸/放湿性能的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(7):2204-2209.
(TONG Yu,MA Xiumei,ZHANG Junnan,et al. Alternations of moisture adsorption/ desorption properties of diatomite treated by high-temperature calcinations [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society,2016,35(7):2204-2209.)
- [17] MAEDA H,KATO S,ISHIDA E. Preparation of hydrothermally solidified mesoporous materials from diatomaceous earth for moisture control application[J]. International journal of applied ceramic technology,2009,6(3):431-436.