

DOI:10.11784/tdxbz202404008

## 二氧化锰改性硅藻土基多孔陶瓷吸附过滤性能研究

刘丽艳<sup>1,2</sup>, 姜子健<sup>1</sup>, 刘战剑<sup>3</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 天津市化工安全与装备技术重点实验室, 天津 300350;  
3. 东北石油大学新能源与材料学院, 大庆 163318)

**摘要:** 如何处理含固体颗粒的重金属废水, 类似含萃取界面污物的核后处理废水, 一直是具有挑战性的问题。本研究旨在以二氧化锰改性硅藻土为原料, 泡沫浸渍工艺牺牲模板法制备多孔陶瓷用于吸附过滤处理含固体颗粒的重金属废水。实验中以共沉淀法和水热法制备锰改性硅藻土, 结果表明其对  $Zn^{2+}$  吸附能力均有一定提升。而对比不同的改性方法后发现, 高锰酸钾水热法对硅藻土的改性效果最为显著, 对  $Zn^{2+}$  的吸附量达到 24.3 mg/g, 比原硅藻土提高了 32.50%。在此基础上, 采用泡沫浸渍工艺牺牲模板法烧结改性硅藻土, 制备出具有吸附和过滤功能的多孔陶瓷。循环流动吸附过滤装置测试改性前后硅藻土基多孔陶瓷处理含  $Zn^{2+}$  和含碳颗粒的料液, 结果发现对质量浓度为 10 mg/L 的  $Zn^{2+}$  的去除率分别为 59.72% 和 71.23%, 对固含量为 2 g/L 的含碳颗粒的去除率分别为 97.16% 和 99.74%。通过压汞仪(MIP)和 X 射线显微 CT(XMT)分析改性前后硅藻土块的孔隙结构, 发现直径小于 30  $\mu m$  的小孔数量增加了 155.50%, 平均孔径由 1 084.98 nm 下降至 880.02 nm, 同时孔隙率由 65.90% 下降至 56.02%。通过对改性前后多孔陶瓷的 1 500 个切面扫描, 发现其面孔隙率有所下降, 陶瓷致密性上升。同时, 改性使多孔陶瓷块内部孔道的迂曲度从 6.334 提高到 9.606。改性工艺有效地改善了硅藻土基多孔陶瓷的孔隙结构, 提升了吸附过滤性能。

**关键词:** 硅藻土改性; 多孔陶瓷; 过滤; 吸附

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)04-0406-08

## Adsorption and Filtration Performance of Manganese Dioxide-Modified Diatomite-Based Porous Ceramics

Liu Liyan<sup>1,2</sup>, Jiang Zijian<sup>1</sup>, Liu Zhanjian<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;  
2. Tianjin Key Laboratory of Chemical Process Safety and Equipment Technology, Tianjin 300350, China;  
3. School of New Energy and Materials, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** The treatment of heavy metal wastewater containing solid particles, such as those found in nuclear reprocessing wastewater, has been a persistent challenge. This study focuses on using manganese dioxide-modified diatomite as a raw material to prepare porous ceramics designed for the adsorption and filtration of heavy metal wastewater containing solid particles. In the experiment, manganese-modified diatomite was prepared using coprecipitation and hydrothermal methods. The results showed an enhanced adsorption capacity for  $Zn^{2+}$  ions using manganese-modified diatomite. Compared to different modification methods, the  $KMnO_4$  hydrothermal method proved most effective on diatomite, boosting the  $Zn^{2+}$  adsorption capacity to 24.3 mg/g, an increase of 32.50% over unmodified diatomite. Building on these results, porous ceramics with adsorption and filtration functions were prepared by sintering the modified diatomite using a foam impregnation process and sacrificial template method. By treatment of liquid containing  $Zn^{2+}$  and carbon particles with diatomite-based porous ceramics using the device of cyclic flow filtration and adsorption, the ceramics before and after modification demonstrated removal rates of 59.72% and 71.23% for 10 mg/L

收稿日期: 2024-04-10; 修回日期: 2024-05-14.

作者简介: 刘丽艳(1977—), 女, 博士, 教授.

通信作者: 刘丽艳, liuliyang@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22178250).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22178250).

Zn<sup>2+</sup> and 97.16% and 99.74% for 2 g/L carbon-containing particles, respectively. Analysis of the diatomite block's pore structure, before and after modification, was conducted using mercury intrusion porosimetry (MIP) and X-ray micro-computed tomography (XMT). It was found that the number of pores smaller than 30 μm in diameter increased by 155.50%. The average pore size decreased from 1 084.98 nm to 880.02 nm, while porosity decreased from 65.90% to 56.02%. Additionally, scans of 1 500 sections of the porous ceramics before and after modification showed a decrease in surface porosity and increased ceramic compactness. The tortuosity of the internal channels of the porous ceramic block was improved from 6.334 to 9.606. The modified process effectively improved the pore structure of diatomite-based porous ceramics and enhanced the adsorption and filtration performance.

**Keywords:** diatomite modification; porous ceramics; filtration; adsorption

自 20 世纪中叶以来,水污染已成为当今世界的一大难题<sup>[1]</sup>. 在过去的几十年里,水安全指标逐渐受到越来越严格的检测. 在水净化处理领域,固体废物和有毒溶质(如离子和有机染料)是常见的污染物<sup>[2-3]</sup>. 在离子污染物中,如 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>等金属离子是人体健康的必需成分. 然而,过高浓度的重金属离子则可能对人体造成危害<sup>[4]</sup>. 工业中去除重金属离子的常用方法包括沉淀法、膜过滤法、吸附法和离子交换法等<sup>[5-7]</sup>. 迄今为止,去除水中重金属最常用的技术是吸附法<sup>[7]</sup>. 吸附过程要求离子与吸附剂表面结合,因此,要求吸附剂具有较大的比表面积. 在某些行业,特别是核电领域,乏燃料后处理的萃取过程中会在相界面产生固体萃取污染物<sup>[8]</sup>. 界面污染物的产生主要与辐解产生的沉淀和 RuO<sub>2</sub>、Pb 等不溶性颗粒的表面化学现象有关. 目前有研究表明,通过膜过滤或使用有机溶剂作为稀释剂清除实际浸出液可防止积垢的形成<sup>[9]</sup>. 但这些处理方法不可避免地会引入新的离子或杂质,成本高. 因此,开发一种既兼顾过滤性能又兼顾吸附性能的水处理材料迫在眉睫.

硅藻是一种具有高度硅化细胞壁的单细胞真核藻类,死亡后其细胞壁沉积形成的物质通常称为硅藻土,为白色或灰白色粉末,具有低密度、多孔隙、强吸水等特点. 硅藻土表面的活性硅羟基,包括游离硅醇基、游离的双硅醇基和 Si—O—Si 桥都倾向于与各种官能团反应<sup>[10]</sup>,经表面改性后具有良好的物理化学性质,可去除水中有毒污染物<sup>[11-12]</sup>. 常见的硅藻土改性方法包括物理改性和化学改性. Yuan 等<sup>[13]</sup>研究发现适当的高温处理可提高改性硅藻土吸附 Cu<sup>2+</sup>的能力. Nosrati 等<sup>[14]</sup>发现,聚乙烯亚胺改性硅藻土可以增强其对 Cu<sup>2+</sup>的选择性吸附能力. 尹成斌等<sup>[15]</sup>发现,通过稀硫酸改性硅藻土可以加强吸附烟卷烟气等有害物质吸附性能. 除了具有较好的吸附性能以外,硅藻土也具有开发为滤材的潜能. 目前,硅藻土被广泛用于酿酒等行业的助滤剂<sup>[16-18]</sup>. Han 等<sup>[19]</sup>制备了 PCL 聚合物与硅藻土复合的膜材料用于过滤纳米塑料.

目前,也有研究人员通过固化硅藻土材料,混合煅烧制备硅藻土基多孔陶瓷从而制备具有多种功能的复合材料. 余明先等<sup>[20]</sup>通过热压铸工艺制备硅藻土基多孔陶瓷,并研究了多孔陶瓷吸油速率和孔隙率的关系. 王卿等<sup>[21]</sup>通过光固化成型制备硅藻土基多孔陶瓷,并探讨了分散剂种类和用量对浆料流变性能的影响.

因此,本研究选用硅藻土作为原材料,通过改性和烧结固化制备具有吸附过滤性能的新型滤材. 通过二氧化锰改性硅藻土研究其对 Zn<sup>2+</sup>吸附性能的影响,从而确定吸附性能最优的改性方案. 并在此基础上,通过牺牲模板法烧结固化改性硅藻土制备多孔陶瓷,使其具备同时过滤液相中含碳颗粒和吸附重金属离子的功能.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

硅藻土改性与固化实验中使用的全部化学试剂如表 1 所示.

表 1 实验试剂

Tab.1 Experimental reagents

试剂	规格	生产厂家
硅藻土	主要成分为 SiO <sub>2</sub>	上海麦克林生化科技有限公司
盐酸	质量分数为 35%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
氢氧化钠	99.5%,分析纯	上海迈瑞尔化学技术有限公司
高锰酸钾	99.5%,分析纯	天津希恩斯生化科技有限公司
氯化锰	99.5%,分析纯	天津希恩斯生化科技有限公司
氧化铝	99.5%,分析纯	上海迈瑞尔化学技术有限公司
氧化镁	99.5%,分析纯	上海迈瑞尔化学技术有限公司
高岭土	99.5%,分析纯	上海麦克林生化科技有限公司

### 1.2 硅藻土改性

硅藻土的改性方案如表 2 所示.

### 1.3 硅藻土基多孔陶瓷制备及表征方法

选用泡沫浸渍法制备多孔陶瓷,其制备流程如图 1 所示. 选用 40 ppi 聚氨酯泡沫制作 30 mm × 30 mm × 30 mm 的模板材料;取 80 g 质量分数为 5% 的 PVA(1788 型)颗粒水溶液,按表 3 配比加入硅藻土

表 2 硅藻土改性方案

Tab.2 Diatomite modification schemes

样品编号	硅藻土用量/g	改性条件
a	—	硅藻土原土(对照组)
b	15.00	100 mL 2 mol/L 稀盐酸, 室温 2 h
c	15.00	50 mL 6 mol/L NaOH 与 50 mL 2.5 mol/L MnCl <sub>2</sub> , 80 °C 烘干 2 h
d	0.05	30 mL 0.05 mol/L 的 KMnO <sub>4</sub> , 马弗炉加热 160 °C, 烘干 24 h
e	0.05	30 mL 0.10 mol/L 的 KMnO <sub>4</sub> , 马弗炉加热 160 °C, 烘干 24 h
f	0.05	100 mL 2 mol/L 稀盐酸, 30 mL 0.10 mol/L 的 KMnO <sub>4</sub> , 马弗炉加热 160 °C, 烘干 24 h

和改性硅藻土, 与氧化镁、氧化铝和高岭土混合<sup>[22]</sup>, 在 80 °C 搅拌 20 min 制备陶瓷浆料. 其中, 氧化镁和氧化铝可以起到烧结助剂的作用, 降低陶瓷收缩率<sup>[23]</sup>. 高岭土作为流变剂, 可以防止陶瓷颗粒团聚, 提高浆料稳定性. 泡沫块充分吸收陶瓷浆料后, 在室温下干燥 12 h 后, 在 70 °C 下烘干 12 h. 再经管式炉空气氛烧结, 以 2 °C/min 升温至 400 °C, 保温 2 h, 再以 5 °C/min 升温至 1140 °C, 保温 10 h. 然后应用 X 射线衍射 (XRD, D8 FOCUS, Bruker) 表征改性硅藻土表面晶体负载情况, 使用扫描电子显微镜 (S-4800) 表征改性前后的微观结构, 使用压汞法和 X 射线显微 CT 测试改性硅藻土烧结多孔陶瓷的孔隙分布特征.

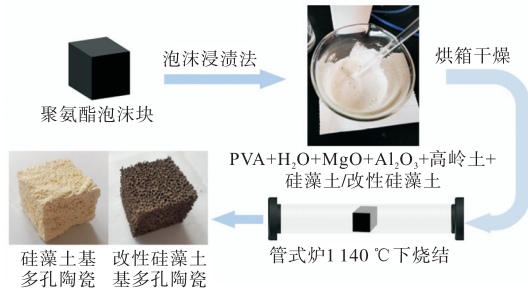


图 1 硅藻土基多孔陶瓷制备流程

Fig.1 Preparation process of diatomite-based porous ceramics

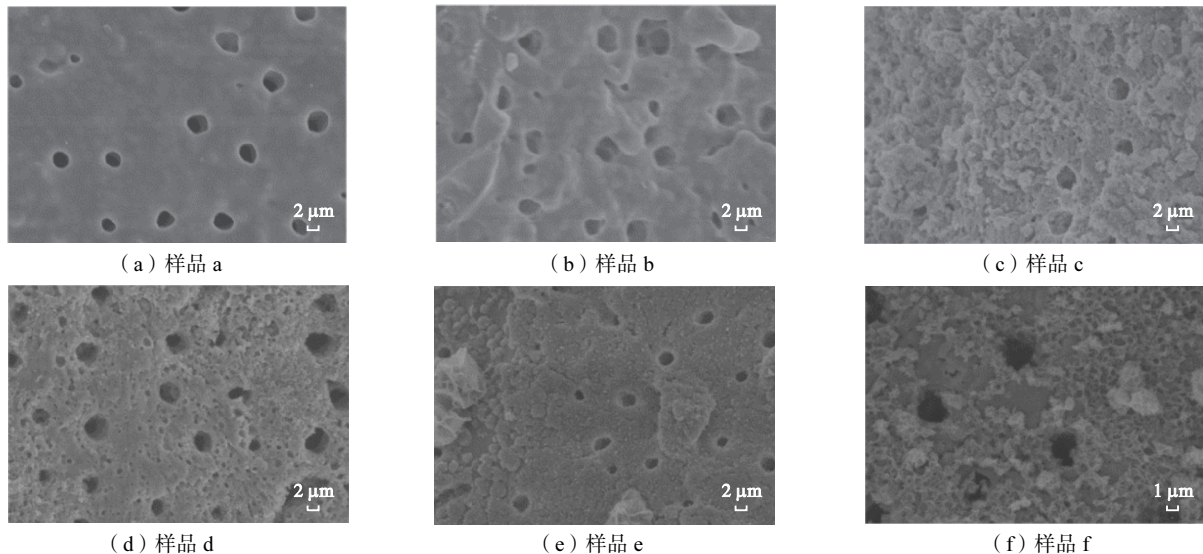


图 2 改性前后硅藻土颗粒表面形貌

Fig.2 Surface morphology of diatomite particles before and after modification

表 3 有机泡沫浸渍法各组分用量

Tab.3 Component consumption using the organic foam immersion method

组分名称	质量分数/%
改性硅藻土/硅藻土	49.87
氧化铝	28.82
氧化镁	11.31
高岭土	10.00

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅藻土表征

改性前后的硅藻土颗粒 SEM 结果如图 2 所示. 样品 a 为改性前的硅藻土, 表面较为平整、孔隙形状规则. 样品 b 为酸洗后硅藻土, 孔有所增加, 孔隙数量和分布没有显著变化. 酸部分溶解硅藻土中的氧化镁、氧化铝等金属氧化物导致表面形成更多凹槽结构, 变得更为粗糙. 这使得样品 c、样品 d、样品 e 和样品 f 的表面粗糙程度均上升. 样品 c 表面负载了大量 MnO<sub>2</sub> 晶体, 过量的 MnO<sub>2</sub> 在一定程度上阻塞了原有孔隙. 与 Shen 等<sup>[24]</sup>通过类似方案改性的硅藻土表面相比, 由于试剂用量和条件不同, 样品 c 晶体对硅藻土颗粒的覆盖总量相对较少, 保留了一部分硅藻

土原有孔隙. 图 2(d)中, 水热法改性使得原本平整的表面上新增了大量微孔结构. 图 2(e)中, 虽同样采用水热法改性, 但表面微孔数有所减少. 图 2(f)中, 硅藻土表面该结构有利于水热过程中生成的  $\text{MnO}_2$  晶体负载, 在酸洗改性的硅藻土表面可以观察到清晰的二氧化锰纳米网络晶体结构. Guo 等<sup>[25]</sup>通过 NaOH 预处理与水热法改性硅藻土的表面负载结构多呈片状, 这是由于反应试剂与预处理方案不同, 对改性后晶体分布产生影响.

## 2.2 硅藻土改性前后的吸附性能

以  $\text{Zn}^{2+}$  作为目标离子进行吸附试验, 分别取 10 mL 质量浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的含  $\text{Zn}^{2+}$  溶液, 加入改性前后的硅藻土 5 mg, 通过台式恒温振荡器 (NHY-200B) 在 25 °C、180 r/min 下吸附. 设置不同吸附时间的对照组, 每隔 15 min 取样并测试离子浓度, 待浓度数据稳定后, 选取该时刻  $\text{Zn}^{2+}$  浓度作为吸附平衡状态下的平衡浓度. 平衡吸附容量的计算式为

$$Q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} V_w \quad (1)$$

式中:  $Q_e$  为平衡吸附容量, mg/g;  $\rho_0$  为初始  $\text{Zn}^{2+}$  质量浓度, mg/L;  $\rho_e$  为吸附达到平衡时的  $\text{Zn}^{2+}$  质量浓度, mg/L;  $m$  为硅藻土质量, g;  $V_w$  为溶液体积, L. 不同  $\text{Zn}^{2+}$  浓度的平衡吸附容量测试结果如图 3 所示.

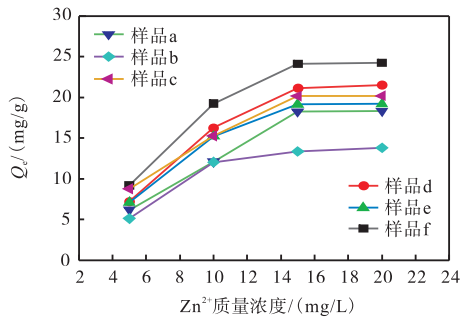


图 3 改性硅藻土对  $\text{Zn}^{2+}$  的平衡吸附容量

Fig.3 Equilibrium adsorption capacity of modified diatomite for  $\text{Zn}^{2+}$

由图 3 可见, 硅藻土改性前最大吸附容量  $Q_{\max}$  为 18.3 mg/g, 样品 f 是经过酸和 0.10 mol/L  $\text{KMnO}_4$  水热改性的硅藻土, 吸附性能提升最高, 最大吸附容量达到 24.3 mg/g, 较改性前提升 32.50%. 样品 e 只经过 0.10 mol/L  $\text{KMnO}_4$  水热改性, 最大吸附容量为 21.6 mg/g, 提升幅度不明显, 这表明加入稀盐酸有助于腐蚀硅藻土颗粒表面, 形成较粗糙的结构利于  $\text{MnO}_2$  晶体负载. 而样品 b 仅经过酸洗, 表面沟壑增多, 最大吸附容量为 13.8 mg/g, 较改性前有所下降, 结合 SEM 结果, 发现酸洗对硅藻土中金属氧化物结

构如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  的破坏作用在造大孔的同时破坏了微孔结构, 导致吸附性能下降.

对比样品 d 和样品 e 发现,  $\text{KMnO}_4$  水热改性过程中, 过高的浓度并不会继续增强改性效果, 这是由于增大用量可能会导致  $\text{KMnO}_4$  分解生成的  $\text{MnO}_2$  堵塞孔道, 降低吸附效率. 此外, 与 0.05 mol/L  $\text{KMnO}_4$  水热改性相比, 使用 NaOH 与  $\text{MnCl}_2$  共沉淀法制备的改性硅藻土吸附性能略优于 0.10 mol/L  $\text{KMnO}_4$  改性, 最大吸附容量为 20.2 mg/g. 对比硅藻土改性前后吸附机制, 硅藻土在改性前, 主要通过其表面的负电性基团如硅羟基 ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) 产生对阳离子的吸附作用. 水热改性一方面使其表面粗糙程度增加, 另一方面使得硅藻土中原来的一部分  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键断裂并与锰改性剂接枝, 形成锰羟基, 从而实现对  $\text{Zn}^{2+}$  的协同吸附, 提高了吸附性能.

通过以上分析可见, 样品 f 即经过酸和 0.10 mol/L  $\text{KMnO}_4$  改性的硅藻土对  $\text{Zn}^{2+}$  吸附性能最佳, 后续采用该样品制备多孔陶瓷.

## 2.3 多孔陶瓷吸附过滤性能

吸附过滤实验物料为 180 mL 含 10 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$  离子, 固相杂质为含碳颗粒. 含碳颗粒由激光粒度仪 (BT-9300ST) 测得粒度分布如图 4 所示, 过 240 目筛后制备料含液固含量为 2 g/L. 采用图 5 所示循环流动吸附过滤装置, 进行 150 min 吸附过滤及加热酸浸再生重复实验, 循环开始前溶液充满胶管, 设置流速

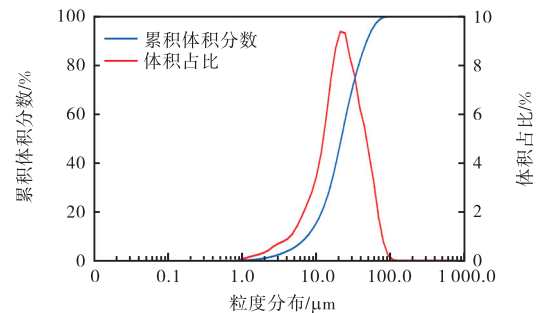


图 4 含碳颗粒粒度分布

Fig.4 Particle size distribution of carbon-containing particles

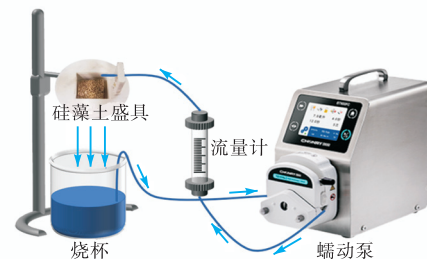


图 5 循环流动吸附过滤实验装置

Fig.5 Experimental device of cyclic flow filtration and adsorption

为 350 mL/min, 实验结果如图 6 所示.

由图 6 可见, 改性后的硅藻土基多孔陶瓷对 Zn<sup>2+</sup> 去除率提高了 11.51%, 达到 71.23%. 再生处理后, 改性前后的硅藻土基多孔陶瓷对 Zn<sup>2+</sup> 去除率均下降, 这是由于过滤过程截留的含碳颗粒堵塞作用或覆盖了吸附位点, 导致性能下降. 其中改性后的硅藻土基多孔陶瓷具有更好的深层过滤效果, 截留了较多的含碳颗粒, 堵塞会影响其再生性能, 进而影响使用寿命.

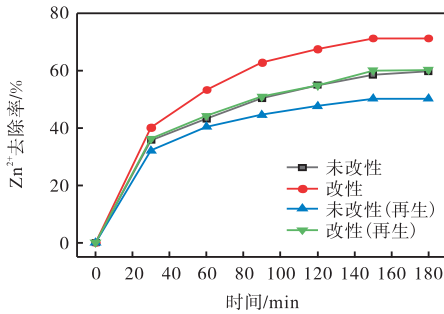


图 6 循环流动实验 Zn<sup>2+</sup> 去除率

Fig.6 Removal rate of Zn<sup>2+</sup> in cyclic flow experiments

使用紫外分光光度计测滤液中含碳颗粒的固含量, 结果如图 7 所示. 在循环流动 180 s 后, 烧杯内的液相澄清, 基本完成过滤过程. 由图可见, 在循环初期 (0 ~ 60 s), 改性硅藻土过滤效率较高, 颗粒在多孔介质中沉积速率较快, 硅藻土基多孔陶瓷截留性能较差. 在过滤中期 (60 ~ 90 s), 随着内部孔隙堵塞程度上升, 其颗粒截留效率也随之上升. 在过滤末期, 过滤基本完成, 经改性前后硅藻土基多孔陶瓷过滤后的滤液固含量分别为 56.67 mg/L 和 5.09 mg/L, 过滤效率分别为 97.16% 和 99.74%, 过滤效率均较高. 后续分析改性前后硅藻土基多孔陶瓷的孔隙结构可揭示改性作用机理.

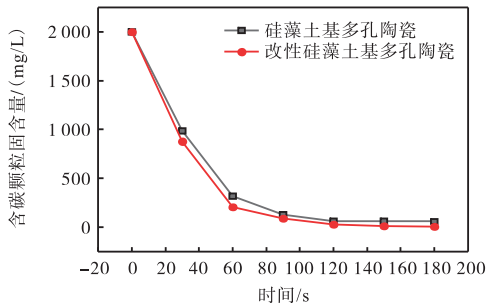


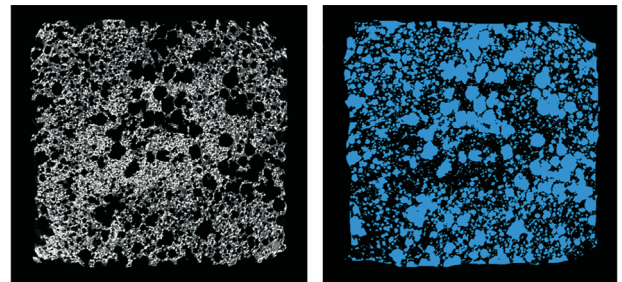
图 7 硅藻土基多孔陶瓷过滤效果

Fig.7 Filtration effect of diatomite-based porous ceramics

### 2.4 X 射线显微 CT 孔隙结构表征

为了研究改性对硅藻土烧结固化性能和成型效果的影响, 使用 X 射线显微 CT 扫描改性前后的硅藻

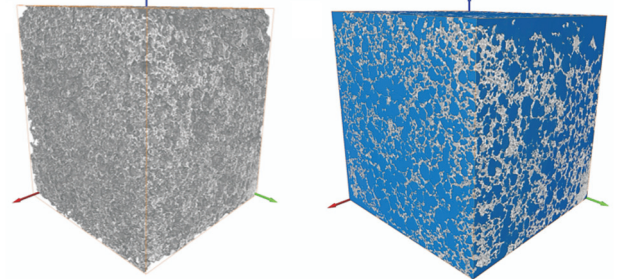
土基多孔陶瓷, 使用 Avizo 软件划分扫描图像阈值、提取孔隙, 进而精确统计不同孔径范围的孔数, 切面和整体扫描图像分别如图 8 和图 9 所示.



(a) 切面扫描 (b) 切面孔隙提取

图 8 硅藻土基多孔陶瓷切面扫描与孔隙提取

Fig.8 Section scanning and pore extraction of diatomite-based porous ceramics



(a) 三维扫描模型 (b) 三维孔隙提取

图 9 硅藻土基多孔陶瓷三维扫描与孔隙提取

Fig.9 Three-dimensional scanning and pore extraction of diatomite-based porous ceramics

改性前后多孔陶瓷孔径分布情况如图 10 所示.

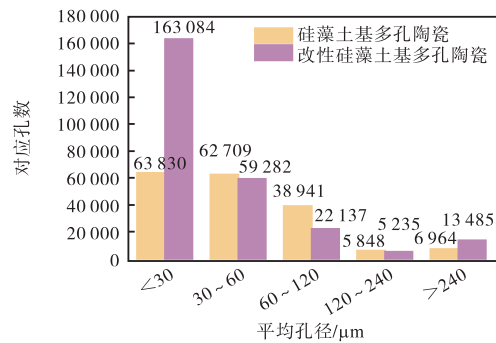


图 10 多孔陶瓷孔径分布

Fig.10 Pore size distribution of porous ceramics

由图 10 可见, MnO<sub>2</sub> 改性后多孔陶瓷总孔数明显增加, 这可能是由于部分二氧化锰在陶瓷坯体成型过程中起到了烧结助剂作用<sup>[26]</sup>. 改性后硅藻土基多孔陶瓷孔径分布主要特点是: 孔径小于 30  $\mu\text{m}$  孔数由 63 830 上升至 163 084, 提升 155.50%. 这些尺寸的孔更有利于提升过滤含碳颗粒的性能. 而改性后孔径在 60 ~ 120  $\mu\text{m}$  范围的孔数由 38 941 下降至 22 137, 有部分孔改性后变为小孔. 另外, 通过对 1 500 个切

面扫描(图 8)获得的逐层孔隙率如图 11 所示,改性硅藻土基多孔陶瓷致密性增加,使得大部分切面上孔隙率均有所下降。

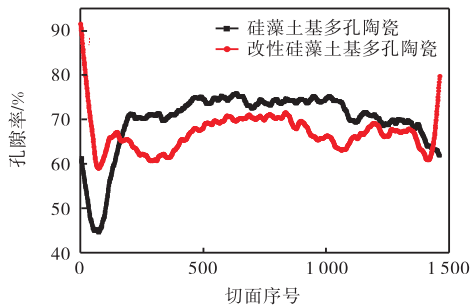


图 11 多孔陶瓷面孔隙率

Fig.11 Surface porosity of porous ceramics

表 4 压汞法测试硅藻土基多孔陶瓷孔隙特征

Tab.4 Pore characteristics of diatomite-based porous ceramics tested using the mercury intrusion method

硅藻土基多孔陶瓷	孔体积/(mg/L)	平均孔径/nm	堆积密度/(g/mL)	表观密度/(g/mL)	孔隙率/%
未改性固化	0.95	1 084.98	0.69	2.03	65.89
改性固化	0.60	880.02	0.92	2.11	56.02

式中:  $\tau$  为迂曲度;  $\varepsilon$  为多孔介质的孔隙率;  $K$  为材料渗透率;  $r$  为平均毛细管半径. 通过压汞法测试计算硅藻土改性前后的固化的多孔陶瓷的迂曲度分别为 6.334 和 9.606, 表明硅藻土基多孔陶瓷在改性后烧结形成的固化网状结构复杂程度增加, 迂曲度提升 51.66%. 孔隙复杂度上升, 利于提高颗粒截留率, 同时也可能导致再生性能下降。

### 3 结论

(1) 在二氧化锰改性硅藻土颗粒吸附性能实验中, 不同物料浓度的水热法和共沉淀法获得的改性硅藻土对  $Zn^{2+}$  吸附能力均有提高, 其中 0.10 mol/L  $KMnO_4$  水热酸洗改性硅藻土对  $Zn^{2+}$  吸附容量达到 24.3 mg/g, 较改性前提升 32.50%。

(2) 改性硅藻土烧结固化后, 对比其吸附和过滤性能发现, 改性后多孔陶瓷由于孔隙细化和孔道优化, 对含碳颗粒的过滤性能由 97.16% 提升至 99.74%. 实验中改性前后硅藻土基多孔陶瓷对  $Zn^{2+}$  去除率分别为 59.72% 和 71.23%, 且酸浸再生后仍有较好的吸附性能。

(3) 分析改性前后硅藻土的孔隙分布, 发现改性有助于细化孔隙分布. 其中 30  $\mu m$  孔径以下的孔数提升 155.50%, 孔道迂曲度由 6.334 提升到 9.606, 孔道复杂程度增加 51.66%, 利于泡沫浸渍法制备多孔陶瓷的小孔隙成型。

另外, 通过压汞法可以获得改性前后硅藻土基多孔陶瓷孔隙数据如表 4 所示。

改性硅藻土基多孔陶瓷总孔隙率由 65.89% 下降至 56.02%, 堆积密度和表观密度上升. 这表明改性后的陶瓷粉料在聚氨酯泡沫骨架内部成孔过程中致密度增加, 可以避免存留不良空洞。

### 2.5 多孔陶瓷迂曲度分析

迂曲度是多孔材料常用的一个关键的微观参数, 可以反映其独特的微观结构特征<sup>[27-28]</sup>, 量化了流体或气体的流动路径曲折程度. 结合 Darcy 公式和 Poisson 公式, 多孔材料迂曲度计算式<sup>[29]</sup>为

$$\tau^2 = \frac{\varepsilon r^2}{8K} \quad (2)$$

### 参考文献:

- [1] Veettill A V, Mishra A K, Green T R. Explaining water security indicators using hydrologic and agricultural systems models[J]. Journal of Hydrology, 2022, 607: 127463.
- [2] Yang X D, Wan Y, Zheng Y L, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 608-621.
- [3] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [4] 李小娟, 徐佳燕, 张剑宇, 等. 利用 in vitro 试验的城市土壤重金属健康风险研究及其对中国土壤污染调查的启示[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2020, 53(10): 1001-1012.  
Li Xiaojuan, Xu Jiayan, Zhang Jianyu, et al. Health risk study of heavy metals in urban soil using in vitro test and its enlightenment on soil pollution survey in China [J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2020, 53(10): 1001-1012 (in Chinese).
- [5] Wanjiya M, Zhang J C, Wu B, et al. Nanofiltration membranes for sustainable removal of heavy metal ions from polluted water: A review and future perspective [J]. Desalination, 2024, 578: 117441.

- [6] Lin H, Zhou M Y, Li B, et al. Mechanisms, application advances and future perspectives of microbial-induced heavy metal precipitation: A review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2023, 178: 105544.
- [7] Fei Y, Hu Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139077.
- [8] 陈 靖. 乏燃料后处理萃取过程中的界面污染物[J]. *原子能科学技术*, 2004(4): 343-349.  
Chen Jing. Interface contaminants in the extraction process of spent fuel reprocessing[J] *Atomic Energy Science and Technology*, 2004(4): 343-349(in Chinese).
- [9] Ning P G, Cao H B, Liu C M, et al. Characterization and prevention of interfacial crud produced during the extraction of vanadium and chromium by primary amine [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 97(1/2): 131-136.
- [10] Zhuravlev L. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 173(1/2/3): 1-38.
- [11] 秦 娜, 刘新民. 改性硅藻土对污水中重金属离子的吸附性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2024, 45(4): 104-110.  
Qin Na, Liu Xinmin. Study on the adsorption performance of modified diatomite for heavy metal ions in sewage[J] *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 45(4): 104-110(in Chinese).
- [12] 郭雪琴, 邓小川, 朱朝梁, 等. 改性硅藻土负载磷钼酸铵复合吸附剂的制备及其吸附 Cs<sup>+</sup>研究[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(11): 19-26, 36.  
Guo Xueqin, Deng Xiaochuan, Zhu Chaoliang, et al. Preparation of modified diatomite loaded ammonium phosphomolybdate composite adsorbent and its adsorption of Cs<sup>+</sup>[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2023, 55(11): 19-26, 36(in Chinese).
- [13] Yuan P, Liu D, Tan D Y, et al. Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite(diatomaceous earth) and its function in Cu(II)adsorption: The effects of heating pretreatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 170: 9-19.
- [14] Nosrati A, Larsson M, Lindén J B, et al. Polyethyleneimine functionalized mesoporous diatomite particles for selective copper recovery from aqueous media[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 166: 29-36.
- [15] 尹成斌, 马贝贝, 王 远, 等. 改性硅藻土吸附卷烟烟气有害物质性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(增 2): 623-626.  
Yin Chengbin, Ma Beibei, Wang Yuan, et al. Study on the adsorption performance of modified diatomite for harmful substances in cigarette smoke[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(Suppl 2): 623-626(in Chinese).
- [16] Dong Z H, Qu N, Jiang Q S, et al. Preparation and properties of multifunctional eco-friendly slow-release urea fertilizer encapsulated by diatomite filter aid waste-based superabsorbent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107747.
- [17] Ma Z, Lu X L, Wu C R, et al. Assessment of combination of pressure-relief pulsation flow and diatomite filter-aid in membrane fouling control[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80: 464-471.
- [18] Lim B R, Kim H S, Go Y S, et al. Characteristics of filtration treatment using diatomite filter aids for sewage water reuse[J]. *Journal of Korean Society on Water Environment*, 2019, 35(2): 145-151.
- [19] Han G, Oh S, Yeo S J, et al. Eco-friendly polycaprolactone-bound diatomite filter for the removal of metal ions and micro/nanoplastics from water[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 166956.
- [20] 余明先, 张景贤. 造孔剂法制备硅藻土基多孔陶瓷及其性能研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(增 1): 136-140.  
Yu Mingxian, Zhang Jingxian. Preparation and properties of diatomite based porous ceramics by pore forming agent method[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(Suppl 1): 136-140(in Chinese).
- [21] 王 卿, 鲍崇高, 李世佳, 等. 硅藻土光固化成型浆料和多孔陶瓷的制备[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(4): 1416-1422.  
Wang Qing, Bao Chonggao, Li Shijia, et al. Preparation of diatomite light curing slurry and porous ceramics[J] *Bulletin of Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(4): 1416-1422(in Chinese).
- [22] 袁国辉. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及性能研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2019.  
Yuan Guohui. Preparation and Properties of Diatomite Based Porous Ceramics[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2019(in Chinese).
- [23] 陈 广, 王 威, 梁力行, 等. 氧化镁、碳酸钙矿化

- 剂对多孔氧化铝陶瓷性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(4): 347-360.
- Chen Guang, Wang Wei, Liang Lixing, et al. Effect of magnesium oxide and calcium carbonate mineralizers on properties of porous alumina ceramics[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2023, 28(4): 347-360 (in Chinese).
- [24] Shen T M, Xu H, Miao Y, et al. Study on the adsorption process of Cd(II) by Mn-diatomite modified adsorbent[J]. Materials Letters, 2021, 300: 130087.
- [25] Guo Z Z, Ren Z J, Gao H M, et al. Hydrothermal modification of calcined diatomite with CaO: Effect of NaOH pretreatment[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 314: 128791.
- [26] Hou L J, Liu T Y, Lu A X. Red mud and fly ash-based ceramic foams using starch and manganese dioxide as foaming agent[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(3): 591-598.
- [27] Lin C L, Miller J. Pore structure and network analysis of filter cake[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 80(1/2/3): 221-231.
- [28] Shi Z P, Liu L Y. Synergistic mechanism of CTAB and nonionic polyacrylamide on pore structure of kaolinite filter cake[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 324: 124575.
- [29] Al-Raoush R I, Madhoun I T. TORT3D: A MATLAB code to compute geometric tortuosity from 3D images of unconsolidated porous media[J]. Powder Technology, 2017, 320: 99-107.

(责任编辑: 田 军)