第 49 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200986

煅烧处理硅藻土的孔道结构及分形特征

胡志波[1,2,3]，郑水林[4]，李　渝[1]，文兴青[1]，黄俊翔[1]，黄　腾[1,2,3]

(1. 西南科技大学环境与资源学院，四川 绵阳 621010；2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室，四川 绵阳 621010；3. 四川省非金属矿粉体表面改性和高值化利用工程实验室，四川 绵阳 621010；4. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083)

摘　要：以临江硅藻土为原料，经不同煅烧温度处理制备煅烧硅藻土样品。采用低温氮吸附法和压汞法系统表征硅藻土及其煅烧样品的孔道结构特征，基于氮吸附和压汞实验数据，采用 FHH 模型、Menger 海绵模型和热力学关系模型分析硅藻土及其煅烧样品的分形特征。结果表明：硅藻土的孔道主要为介孔和大孔；随着煅烧温度的升高，硅藻土的比表面积和介孔体积呈下降趋势，大孔比例增加，孔隙表面粗糙度降低，表面趋向光滑。煅烧温度低于 600 ℃时，介孔体积分形维数随煅烧温度的升高而降低，介孔结构不均匀性降低，煅烧温度为 1 000 ℃时，介孔体积分形维数明显提高，介孔结构变形。煅烧温度高于 600 ℃时，大孔孔隙的分形维数降低，硅藻土的大孔表面的粗糙度和不均匀性降低。

关键词：硅藻土，孔结构，分形
中图分类号：TD98　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1395–08
网络出版时间：2021–06–28

Effect of Calcination on Pore Structure and Fractal Characteristics of Diatomite

HU Zhibo[1,2,3], *ZHENG Shuilin*[4], *LI Yu*[1], *WEN Xingqing*[1], *HUANG Junxiang*[1], *HUANG Teng*[1,2,3]

(1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Ministry of Education, Mianyang 621010, Sichuan, China; 3. Sichuan Provincial Engineering Lab of Non-Metallic Mineral Powder Modification and High-Value Utilization, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 4. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Diatomite samples were prepared at different calcination temperatures, with Linjiang diatomite as raw material. Pore structures of the diatomite and calcined samples were characterized by using the low-temperature nitrogen adsorption and the mercury intrusion technologies. With these experimental data, fractal characteristics of the diatomite and the calcined samples were analyzed with FHH model, Menger sponge model and thermodynamic relations model. It was found that the diatomite contained mainly mesoporous and macropores. With increasing calcination temperature, specific surface area and mesoporous volume of the diatomite samples were decreased, while the proportion of the macropores was increased. At the same time, the sample surface roughness was reduced or the surface became smoother and smoother. When the calcination temperature was lower than 600 ℃, fractal dimension of the mesopore volume and heterogeneity of the mesoporous structure were decreased with increasing calcination temperature. The deformation of the mesoporous structure and the mesoporous volume fractal dimension was seriously accelerated after calcining at 1000 ℃. When the calcination temperature was higher than 600 ℃, the fractal dimension of the macroporous pores was reduced, while the roughness and inhomogeneity of macropore surface of the samples were decreased.

Keywords: diatomite; pore structure; fractal

收稿日期：2020–12–30。　修订日期：2021–03–05。
基金项目：国家自然基金项目(No. 51804262)；浙江省非金属矿工程技术研究中心国土资源部粘土矿物重点实验室开放课题(ZD2018k01)。
第一作者：胡志波(1987—)，男，博士，讲师。

Received date: 2020–12–30.　**Revised date:** 2021–03–05.
First author: HU Zhibo (1987–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: zhibohu@swust.edu.cn.

硅藻土是天然的多孔矿物，广泛应用于助滤剂[1]、吸附剂[2–3]、催化剂载体[4–5]、多孔陶瓷[6–7]和环保功能材料[8]等领域，是现代工业重要的矿产资源与功能矿物材料。多孔结构赋予硅藻土优异的性能和多元化的用途。硅藻土表面的物理化学特性与其结构紧密相关，研究孔结构和表面特性可以更好地分析硅藻土的结构特性，进而调节硅藻土的应用性能，开发出功能多样、性能优越的硅藻土基多孔矿物材料。

Mahdi Niknam Shahrak 等[9]采用 N_2 测试了 ZIF-7 型沸石的吸附脱附等温线，分析了样品的 Langmuir 比表面积、BET 比表面积和孔体积。María Pérez-Page 等[10]采用氮气吸附法分析了 ZSM-5 型沸石的孔结构，并研究了煅烧温度对其结构的影响。此外气体吸附法还常见于硅藻土[11–12]、膨润土[13]、凹凸棒土[14]等其他非金属多孔矿物的结构分析中。Zhang Chong 等[15]采用氮气吸附法分析了以超高交联多孔有机聚合物为前驱体制备的多孔碳的比表面积和孔径分布。王海宁等[16]采用压汞法分析了膨胀石墨微米级孔隙参数。B. Lubelli 等[17]采用压汞法对不同含水量的膨润土和高岭土的孔隙率及孔径分布进行了分析。Michael A. Smith 等[18]、刘龙波等[19]和张花等[20]分别采用 FHH 模型研究了用于嵌段共聚物模板剂的介孔硅酸盐矿物、膨润土和 MCM-41 介孔材料的分形特征。分形理论可以较好地表征多孔材料的孔壁表面形态及孔网络结构，为研究硅藻土等多孔矿物的传质传热提供了新思路[21]。

目前对于硅藻土孔结构的研究主要集中于介孔特征分析，对于其微孔和大孔研究较少，未能实现硅藻土全孔径特征分析；对于硅藻土分形特征的研究不够深入。本研究旨在通过煅烧法这一常用的矿物加工方法调节硅藻土孔道结构及分形特征，采用低温氮吸附法和压汞法系统表征硅藻土及其煅烧样品的多级孔道结构特征，基于氮吸附和压汞实验数据，采用 FHH 模型、Menger 海绵模型和热力学关系模型分析硅藻土及其煅烧样品的分形特征，以期全面了解硅藻土的多级孔道结构及表面分形特征以及煅烧处理对其影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

硅藻土(DE)为吉林北峰硅藻土有限公司提供的临江一级土，硅藻颗粒较为完整，其主要化学成分见表 1，主要成分为 SiO_2，同时含有少量的 Al_2O_3，Fe_2O_3，TiO_2，MgO 等杂质，烧失量(LOI)为 9.65%(质量分数)。采用 SG2-5-10/12 型坩埚炉将硅藻土在 500、600、800 ℃和 1 000 ℃下煅烧 2 h 制备不同煅烧温度的硅藻土样品(DC500、DC600、DC800、DC1000)。

表 1 硅藻土的主要化学成分

Table 1 Main Chemical constituent of diatomite *w*/%

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	LOI
DE	87.05	1.29	0.41	0.07	0.01	0.10	9.65

w is mass fraction

1.2 表征

采用 Autosorb-iQ 型全自动气体吸附仪(Quantamorch)测试样品的比表面积及孔隙结构，采用 AutoPoreIV9500 型压汞仪(Micromeritics)测试样品的大孔结构。基于低温氮吸附实验数据，采用 BET 法计算硅藻土样品的氮吸附总孔体积；根据氮吸附总孔体积和 BET 比表面积计算平均孔径；采用 t-plot 法计算样品的微孔孔容和微孔比表面积，采用适用于含有极性基团的 de Boer 模型，相对压力的取值范围为 0.4～0.6；采用 BJH 模型和 DFT 模型[22]对样品的比表面积分布和吸附孔径分布进行分析。

根据在不同压力下进入固体空隙的进汞量可以得出不同孔径的孔体积和孔径分布[23]。

$$P = -2\gamma\cos\theta / r \tag{1}$$

式中：P 为施加的压强；r 为孔隙的半径；γ 为汞的表面张力；θ 为汞对孔的接触角。

基于氮气等温吸附脱附曲线吸附分支数据，FHH 模型认为吸附于分形表面上的气体可表示为：

$$\ln(V / V_0) = A\ln[\ln(p_0 / p)] + \text{constant} \tag{2}$$

式中：p 为平衡压力，V 为平衡压力 p 时的吸附的氮气气体体积，V_0 为单层吸附的氮气气体体积；p_0 为饱和氮气压力，$\ln V$ 与 $\ln[\ln(p_0/p)]$呈线性拟合关系。A 为与分形维数 D 和吸附机理有关的常数，当吸附机理主要为毛细管凝聚时，分形维数 D 可表示为：

$$D = A + 3 \tag{3}$$

根据压汞法所得的孔结构数据，采用 Menger 海绵模型模拟分析硅藻土的孔结构，根据孔隙体积 $V_p(r)=R^3-V(r)$，可以得到

$$\lg(-\mathrm{d}V / \mathrm{d}r) \sim (2 - D)\lg r \tag{4}$$

结合 Warshburn 方程和公式(5)可以得到

$$\lg(\mathrm{d}V_\mathrm{P} / \mathrm{d}P) \sim (D - 4)\lg P \tag{5}$$

孔隙的分形维数可以转换成汞的压力 P 和孔隙体积 V_P 的量测，根据 $\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}P$ 与 P 的双对数图的斜率即可直接求得孔隙体积的分形维数[24]。

热力学关系模型是基于外界环境对汞所做的功等于进入孔隙内汞液的表面能增加的原理建立功能方程，并根据孔隙表面积 S 的分形标度与进汞量 V 进行关联，可得：

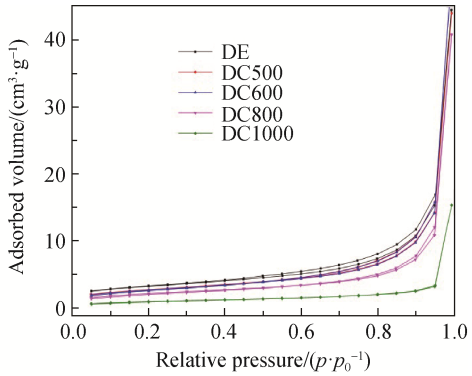
$$\ln(W_n / r_n^2) = D_T \ln Q_n + C \tag{6}$$

其中：$W_n=\sum_{i-1}^{n}\overline{p}_i\Delta V_i$，$Q_n=(V_n)^{1/3}/r_n$，$C$ 为系数，$\overline{p}_i$ 为第 i 次注汞的平均压力；ΔV_i 为第 i 次注汞的进汞量；n 为施加第 n 个注汞压力间隔；r_n 为第 n 次进汞所对应的孔隙半径；V_n 为压力间隔 1~n 时的累积进汞量；D_T 为分形维数，通过对绘制于 $\ln(W_n/r^2_n)$ - $\ln Q_n$ 坐标系内的压汞试验数据进行直线拟合，所得拟合直线斜率即为分形维数[25–26]。

2　结果与分析

2.1　氮吸附孔结构分析

图 1 为不同煅烧温度硅藻土(DC500、DC600、DC800、DC1000)和未煅烧硅藻土样品(DE)的氮气等温吸附脱附曲线图。由图 1 可见，在煅烧温度不超过 800 ℃时，硅藻土的等温吸附脱附曲线符合 IV 型等温吸附曲线[27]，在相对压力(p/p_0)为 0.6~0.9 范围内存在明显的滞后环，表明硅藻土样品中存在典型的介孔结构；DC1000 样品的等温吸附脱附曲线未观察到明显的滞后环结构，表明较高的煅烧温度导致该样品中的介孔结构明显减少。等温吸附脱附曲线在高相对压力(p/p_0>0.9)下未出现高的平台，表明硅藻土中同时含有大孔结构。在低相对压力(p/p_0<0.1)下的氮气吸附量较小，表明硅藻土中的微孔结构不发育。在相对压力 p/p_0 为 0.995 时的氮气吸附量由 DE 的 44.487cm^3/g 降到 DC1000 的 15.359cm^3/g，DC1000 的氮气吸附量较其他硅藻土样品明显减少，氮气吸附量整体上随煅烧温度的升高而降低。



DE is uncalcined diatomite; DC is calcined diatomite.

图 1　样品 DE 和 DC 系列样品在 77 K 的氮气吸附脱附曲线

Fig. 1　Nitrogen gas adsorption and desorption isotherms for sample DE, DC serials at 77 K

表 2 为采用低温氮吸附法分析的不同煅烧温度硅藻土样品主要孔结构参数，不同煅烧温度硅藻土样品的氮气吸附量与样品的比表面积(SSA)正相关，样品的比表面积由 DE 的 11.390 m^2/g 下降至 DC1000 的 3.539 m^2/g。不同煅烧温度的硅藻土样品的等温吸附脱附曲线的滞后环随煅烧温度的升高而逐渐减小，表明硅藻土经煅烧处理后介孔体积减小。氮吸附法分析不同煅烧温度样品的总孔体积(V_T)结果表明样品的总孔体积随着煅烧温度的升高呈现先增大后减小的趋势，在煅烧温度为 600 ℃时样品的总孔体积达到最大值 0.077 cm^3/g，这与在 600 ℃下样品介孔孔隙中的有机质和结构水的去除有关；继续升高温度，介孔收缩，进而使得孔体积减小。采用 t-plot 法对不同煅烧温度硅藻土进行微孔结构分析，结果如表 2 所示，样品的微孔体积(V_{mic})均接近于 0，表明硅藻土中基本上不存在微孔结构，结合硅藻土的氮气等温吸附脱附曲线和孔径分布曲线，可知硅藻土的孔隙主要是由介孔和大孔构成的多级孔结构，基本上不存在微孔。

表 2　样品 DE 和 DC 系列样品的主要孔结构参数(低温氮吸附法)

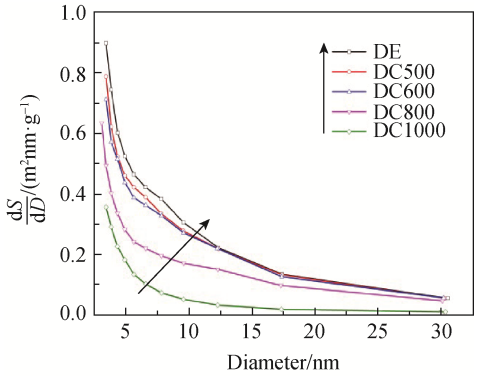
Table 2　Pore structure parameters of sample DE, DC serials by low temperature nitrogen gas adsorption

Sample NO.	*SSA*/ ($m^2\cdot g^{-1}$)	S_{mic}/ ($m^2\cdot g^{-1}$)	V_T/ ($cm^3\cdot g^{-1}$)	V_{mic}/ ($cm^3\cdot g^{-1}$)	V_{mes}/ ($cm^3\cdot g^{-1}$)	D_a/ nm
DE	11.390	1.868	0.069	0.001	0.068	24.150
DC500	9.845	0.989	0.068	0.000	0.068	27.644
DC600	9.644	0.939	0.077	0.000	0.077	31.937
DC800	7.791	1.354	0.063	0.001	0.062	32.345
DC1000	3.539	0.602	0.024	0.000	0.024	27.126

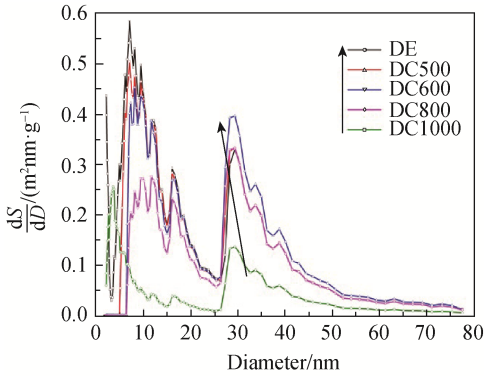
SSA is specific surface area, S_{mic} is specific surface area of microporous, V_T is total pore volume of nitrogen gas adsorption, V_{mic} is microporous pore volume, V_{mes} is mesoporous pore volume, D_a is average pore size.

图 2 为采用 BJH 模型和 DFT 模型分析不同煅烧温度硅藻土的比表面积随孔径的分布曲线。由图 2 可见，BJH 模型和 DFT 模型的比表面积分布随煅烧温度的变化规律基本相似，随着煅烧温度的升高，相同孔径所对应 dS/dD 值降低。不同煅烧温度硅藻土的 DFT 模型的比表面积分布在孔径小于 30 nm 时较 BJH 模型差异更为明显。由图 2b 可见，在孔径大于 30 nm 时，样品在该孔径范围内仍存在一部分

的比表面积分布曲线，但所占的比表面积的比例小于孔径介于 2~30 nm 范围内的比表面积分布，表明硅藻土样品的比表面积主要是由较小孔径的介孔所决定的。



(a) BJH model

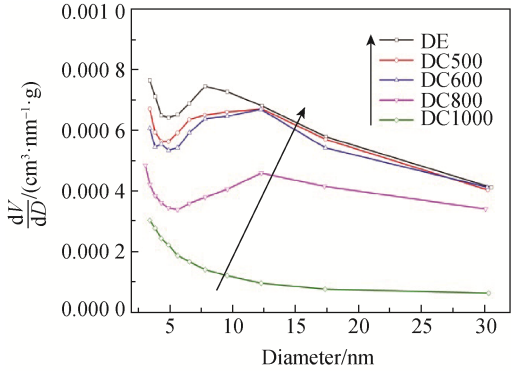


(b) DFT model

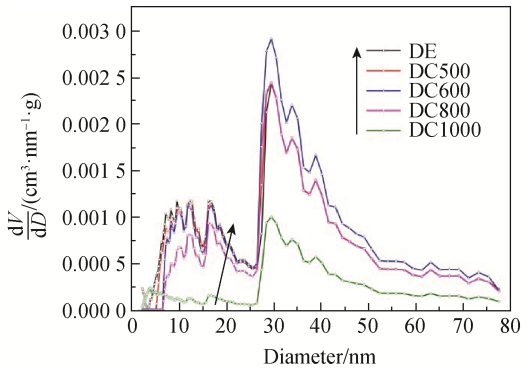
图 2 样品 DE 和 DC 系列样品的比表面积分布图

Fig. 2 Specific surface area distributions isotherms of sample DE, DC serials using BJH model and DFT model

硅藻土孔结构的几何非均匀性决定了单一的孔径无法准确地表征真实的孔分布，需要采用适当的模型分析其孔径分布规律。图 3 为采用 BJH 模型和 DFT 模型分析的不同煅烧温度硅藻土样品的孔径分布曲线图。由图 3 可见，两种模型分析的不同煅烧温度硅藻土孔径分布随煅烧温度的变化规律基本相似，随着煅烧温度的升高，相同孔径对应的 dV/dD 值变小；由图 3a 可见，DE、DC500、DC600 和 DC800 在孔径为 5~15 nm 时有一个明显的峰值，表明该范围内的孔分布较为集中。DFT 模型分析结果显示煅烧温度低于 1 000 ℃的硅藻土样品的孔径分布曲线呈双峰分布，分别位于 5~20 nm 和 25~40 nm，DC1000 孔径分布曲线呈单峰分布，孔径集中于 25~40 nm 左右，表明在 1 000 ℃煅烧 2 h 后硅藻土中的小孔基本消失；且随着煅烧温度的升高，峰面积减小，表明硅藻土的介孔孔隙随着煅烧温度的升高不断收缩，且孔径较小的孔结构较大孔易于消失。



(a) BJH model



(b) DFT model

图 3 样品 DE 和 DC 系列样品的孔径分布图

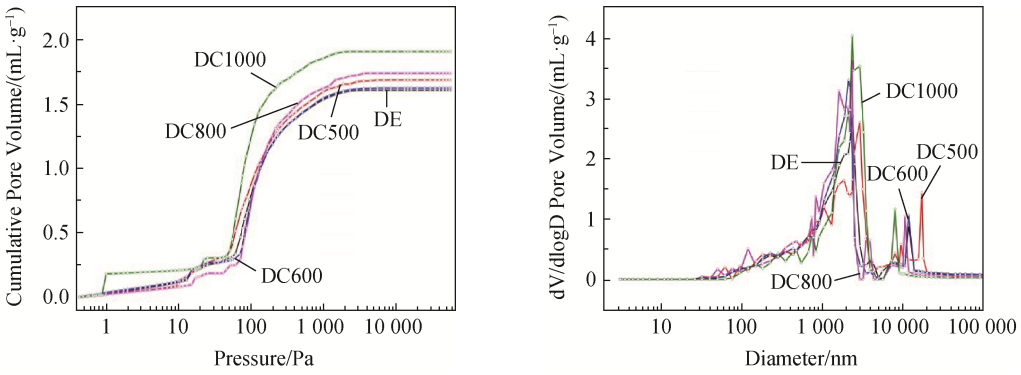
Fig. 3 Pore volume distribution isotherms of sample DE, DC serials

2.2 压汞法孔结构分析

图 4 为采用压汞法分析不同煅烧温度硅藻土的累积进汞曲线(图 4a)和孔径分布曲线(图 4b)。随着进汞压力的增大，汞依次进入硅藻土的大孔和介孔中，由累积进汞曲线(图 4a)可见，在进汞压力为 50~500 Pa 时，进入硅藻土样品孔隙中的汞体积占总进汞体积的 60%以上；在进汞压力小于 10 Pa 或大于 1 000 Pa 范围内的进汞体积较少。DC1000 在进汞压力小于 10 Pa 时的累积进汞体积为 0.207 mL/g，明显高于其他煅烧温度条件下的硅藻土样品，表明 DC1000 的大孔体积大于其他煅烧温度样品。表 3 为压汞法分析 DE、DC500、DC600、DC800 和 DC1000 的孔结构参数。由表 3 可知，5 种煅烧温度硅藻土样品的累积进汞体积由大到小分别为：DC1000、DC800、DC500、DC600、DE。DC1000 的累积进汞体积可达 1.905 mL/g。这与硅藻土在煅烧温度为 500~600 ℃时孔隙中的有机质和结构水脱去，在煅烧温度为 800~1 000 ℃下孔结构发生熔融、大孔比例增加有关。由表 3 中对不同孔径范围的进

汞体积分析结果可知，汞基本上不进入孔径小于 50 nm(介孔)的孔隙结构中。$V_{D>10\mu m}$ 为硅藻土颗粒间孔隙的进汞体积，为压汞法测试的无效进汞体积。硅藻土的大孔体积主要位于孔径介于 100 nm 到 5 000 nm 之间，占不同煅烧温度硅藻土有效进汞体积的 92.48% ～95.75%。孔径位于 100 nm～1 000 nm 的大孔体积随着煅烧温度的升高呈现出先增大后减小的趋势，800 ℃时达到最大值(0.514 mL/g)；孔径位于 1 000 nm～5 000 nm 的大孔体积随着煅烧温度的升高而增多，且在煅烧温度超过 800 ℃后明显增多。不同煅烧温度硅藻土的进汞阈值孔径(D_f)和大孔体积平均孔径(D_V)呈先增大后减小再增大，DC800 具有较小的进汞阈值孔径(2 363.000 nm)和大孔体积平均孔径(1 615.300 nm)，DC1000 的进汞阈值孔径和大孔体积平均孔径较其他样品显著增大，这与硅藻土在 1 000 ℃发生孔结构显著变形有关。结合介孔孔体积 V_T，升高煅烧温度，硅藻土的有效进汞体积(V_E)和大孔体积所占的比例(Φ)总体上呈升高趋势，DC600 大孔比例的减小可能与介孔孔道中有机质的脱除有关，煅烧对于硅藻土中介孔的影响大于大孔。

由压汞法孔径分布曲线(图 4b)可见，不同煅烧温度硅藻土样品的孔径分布整体上呈现双峰分布。大孔主要位于孔径为 100～4 000 nm 和 10 000 nm 附近，前者为硅藻土颗粒内部的孔，后者为硅藻土颗粒间的孔，颗粒间的孔隙易受硅藻土粒度、形状以及外界压力影响。硅藻土颗粒间的孔的峰面积远小于颗粒内的孔所占的峰面积，颗粒间的孔占累计进汞体积的比例较小。随着煅烧温度的升高，硅藻土颗粒内的孔的峰值变大且向右移动，表明在高温煅烧下，硅藻土的大孔体积和大孔孔径均有所提高。



(a) Cumulative instrusion vs pressure　　(b) Pore volume distribution with pore size

图 4　压汞法分析样品 DE 和 DC 系列样品的孔径分布

Fig. 4　Pore size distribution of sample DE, DC serials using MIP

表 3　样品 DE 和 DC 系列样品的孔结构参数(压汞法)

Table 3　Pore structure parameters of sample DE, DC serials (MIP)

Sample NO.	V_{intr}/(mL·g^{-1})	$V_{D>10\mu m}$/(mL·g^{-1})	$V_{5\mu m<D<10\mu m}$/(mL·g^{-1})	$V_{1\mu m<D<5\mu m}$/(mL·g^{-1})	$V_{0.1\mu m<D<1\mu m}$/(mL·g^{-1})	$V_{0.05\mu m<D<0.1\mu m}$/(mL·g^{-1})	$V_{D<0.05\mu m}$/(mL·g^{-1})	V_E/(mL·g^{-1})	Φ/%	D_f/nm	D_V/nm
DE	1.606	0.209	0.054	0.865	0.459	0.018	0.000	1.397	95.293	2 534.500	1 782.200
DC500	1.684	0.212	0.088	0.880	0.473	0.023	0.009	1.463	95.558	3 191.100	1 895.200
DC600	1.624	0.229	0.040	0.863	0.469	0.020	0.004	1.391	94.755	2 410.300	1 692.300
DC800	1.738	0.152	0.031	1.002	0.514	0.038	0.001	1.585	96.177	2 363.000	1 615.300
DC1000	1.905	0.224	0.079	1.251	0.348	0.003	0.000	1.681	98.592	3 539.600	2 358.400

V_{intr} is cumulative mercury intrusion volume, V_E is effective mercury intrusion volume, Φ is proportion of macroporous, D_f is threshold pore size of mercury intrusion, D_V is macroporous average pore size.

2.3　分形特征

结合氮吸附原理，由图 1 可见，不同煅烧温度硅藻土的等温吸附脱附曲线有两个明显的线性区域，分别位于相对压力 p/p_0=0～0.35 和相对压力 p/p_0=0.35～1.0 范围内，采用 FHH 模型对不同煅烧温度硅藻土的氮气等温吸附数据分段进行分形拟合，图 5 为 DE、DC500、DC600、DC800 和 DC1000 的 FHH 模型拟合结果，表 4 给出各煅烧硅藻土样品在孔径为 2 nm～50 nm 范围内孔隙的线性拟合方程、分形维数(D_{F1} 和 D_{F2})和拟合相关系数。拟合结

果表明，硅藻土的分形特征在这两个区域均具有良好的拟合度，R^2 均大于 0.99。拟合结果表明，硅藻土样品在这两个区间内具有不同的分形特征。D_{F1} 和 D_{F2} 分别反映了不同煅烧温度硅藻土表面粗糙度和介孔体积的不均匀性[28–29]。多孔表面的分形维数不受孔径大小和表面积的影响，反映了多孔材料表面的固有特性[30]。表面分形维数在吸附、粘附和表面扩散等物理化学过程中影响多孔材料表面与其他物质相互作用的形式[31]。表 4 为根据图 5 中的拟合结果计算的分形维数(D_{F1} 和 D_{F2})，D_{F1} 随着煅烧温度的升高而降低，表明随着煅烧温度的升高，硅藻土的表面粗糙度降低，这与表 2 中各样品比表面积测试结果的变化规律相一致；D_{F2} 随着煅烧温度的升高呈现出先降低后升高的趋势，D_{F2} 的值在煅烧温度为 600 ℃时达到最低值 2.47。

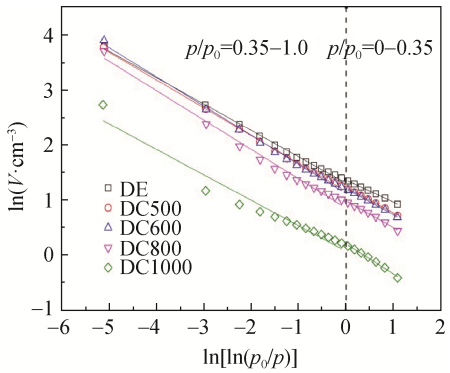


图 5 $\ln V$ 对 $\ln[\ln(p_0/p)]$的线性拟合(FHH 模型)
Fig. 5 A plot of $\ln V$ *vs*. $\ln[\ln(p_0/p)]$ (FHH model)

表 4 不同煅烧温度硅藻土样品 FHH 模型分形维数
Table 4 Fractal dimension of diatomite samples with different calcination temperature derived using fractal FHH model

Sample NO.	p/p_0=0–0.35			p/p_0=0.35–1.0		
	$D_{F1}=3+A_1$	FHH model	R_1^2	$D_{F2}=3+A_2$	FHH model	R_2^2
DE	2.60	$y_1=-0.40x_1+1.36$	1.00	2.52	$y_2=-0.48x_2+1.31$	1.00
DC500	2.54	$y_1=-0.46x_1+1.22$	1.00	2.50	$y_2=-0.50x_2+1.16$	1.00
DC600	2.53	$y_1=-0.47x_1+1.20$	1.00	2.47	$y_2=-0.53x_2+1.12$	1.00
DC800	2.51	$y_1=-0.49x_1+0.99$	1.00	2.47	$y_2=-0.53x_2+0.85$	1.00
DC1000	2.45	$y_1=-0.55x_1+0.20$	0.99	2.54	$y_2=-0.46x_2-0.07$	1.00

表 5 基于 Menger 海绵模型和热力学关系模型不同煅烧温度硅藻土样品分形维数
Table 5 Fractal dimension of diatomite samples with different calcination temperature derived using fractal Menger sponge model and thermodynamics correlation model

Sample NO.	Menger model	$D_M=4+A$	R^2	Thermodynamics model	D_T	R^2
DE	$y=-1.73x+1.13$	2.27	0.90	$y=2.62x-6.58$	2.62	0.99
DC500	$y=-1.71x+1.15$	2.29	0.97	$y=2.63x-6.72$	2.63	0.99
DC600	$y=-1.69x+1.07$	2.31	0.87	$y=2.69x-7.35$	2.69	0.99
DC800	$y=-1.64x+1.03$	2.36	0.91	$y=2.66x-6.93$	2.66	0.99
DC1000	$y=-2.09x+2.07$	1.91	0.97	$y=2.65x-6.95$	2.65	0.99

汞进入介孔需要的压力远大于进入大孔所需的外压，易造成孔结构变形和坍塌，基于压汞法实验数据分析大孔孔隙的分形特征较为准确。图 6 和图 7 为采用 Menger 海绵模型和热力学关系模型对 DE、DC500、DC600、DC800 和 DC1000 的大孔孔隙的分形特征的拟合结果。表 5 为煅烧硅藻土样品在孔径为 50 nm～5 000 nm 范围内孔隙的线性拟合方程、分形维数(D_M 和 D_T)和拟合相关系数。由表 5 可知，D_M 和 D_T 随着煅烧温度的升高均表现为先增大减小，同一样品的 D_M 小于 D_T，且 $2<D_T<3$，R_T^2 的值均大于 0.99，Menger 海绵模型拟合相关系数 $0.87<R_M^2<0.97$，说明基于热力学关系模型分析 DE、DC500、DC600、DC800 和 DC1000 的大孔分形特

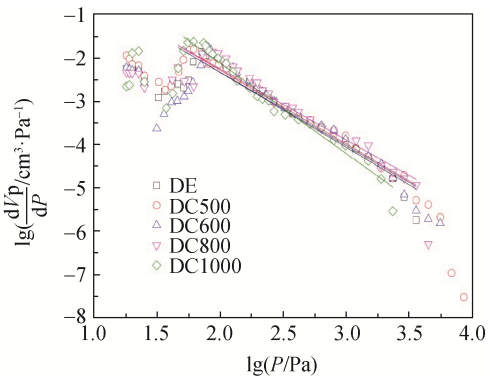


图 6 $\lg(\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}P)$对 $\lg P$ 的线性拟合(Menger 海绵模型)
Fig. 6 A plot of $\lg(\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}P)$ vs. $\lg P$ (Menger sponge model)

征可靠性更高，不同煅烧温度硅藻土的大孔孔隙具有典型的分形特征。分形维数 D_T 越大，表明大孔孔隙形状的空间几何复杂程度越高，偏离光滑表面的程度越远[32]。硅藻土的大孔结构的复杂程度随着煅烧温度的升高先增大后降低，600 ℃煅烧后的硅藻土样品的 D_T 值最大(2.69)，表明 DC600 的大孔孔隙结构较其他煅烧硅藻土样品更为复杂。这与在 600 ℃煅烧时，硅藻土孔隙中的结构水和有机质去除干净，且孔结构未发生明显变形有关。

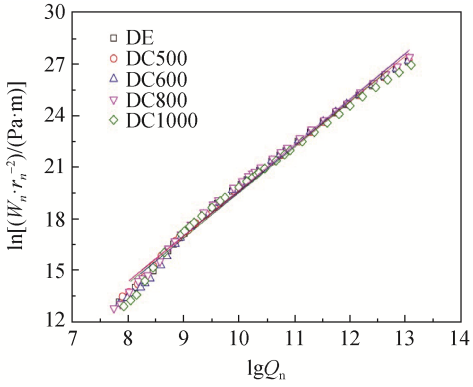


图 7　$\ln(W_n/r_n^2)$对 $\ln Q_n$ 的线性拟合(热力学关系模型)

Fig. 7　A plot of $\ln(W_n/r_n^2)$ vs. $\ln Q_n$ (thermodynamics correlation model)

3　结论

硅藻土的孔道结构以介孔和大孔为主，基本上不含微孔。随着煅烧温度的升高，硅藻土的比表面积和介孔体积总体上呈下降趋势，大孔比例呈升高趋势。综合采用 FHH 模型和热力学关系分形模型可以较好地分析硅藻土及其煅烧样品的分形特征。硅藻土的表面分形维数随煅烧温度的升高而降低，孔隙表面粗糙度降低，表面趋向光滑；当煅烧温度低于 600 ℃时，介孔体积分形维数随煅烧温度的升高而降低，介孔结构不均匀性降低，煅烧温度为 1 000 ℃时，介孔体积分形维数明显提高，介孔结构发生变形。当煅烧温度高于 600 ℃时，大孔孔隙的分形维数降低，硅藻土的大孔表面的粗糙度和不均匀性降低。

参考文献:

[1] REN Z, GAO H, ZHANG H, et al. Effects of fluxes on the structure and filtration properties of diatomite filter aids [J]. Int J Miner Process, 2014, 130: 28–33.

[2] 戴时雨, 张林, 齐鹏远, 等. 水热法制备分子筛/硅藻土复合材料及其吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1122–1127.
DAI Shiyu, ZHANG Lin, QI Pengyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1122–1127.

[3] MOSTAFA R. A, MOHAMED A S, ABDELRAHMAN M. R, et al. Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium [J]. Colloid Surface A, 2019, 577, (20): 583–593.

[4] 李焕, 张青红, 王宏志, 等. 氧化铋/硅藻土复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(4): 567–574.
LI Huan, ZHANG Qinghong, WANG Hongzhi, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(4): 567–574.

[5] HUA C L, LIU X Y, REN S X, et al. Preparation of visible light-responsive photocatalytic paper containing BiVO4@diatomite/MCC/PVBCFs for degradation of organic pollutants[J]. Ecotox Environ Safe, 2020, 202 (1): 110897.

[6] ŠAPONJIĆ A, STANKOVIĆ M, MAJSTOROVIĆ J, et al. Porous ceramic monoliths based on diatomite [J]. Ceram Int, 2015, 41 (8): 9745–9752.

[7] YUKI N，MANABU F，HIDEKI H. Preparation of porous diatomite ceramics by an alkali treatment near room temperature [J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1)：849–855.

[8] 钟祥熙, 沈岩柏, 李停停, 等. 基于硅藻土多孔陶瓷衬底制备 SnO_2 纳米线及其低温 H_2S 气敏性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10): 2350–2359.
ZHONG Xiangxi, SHEN Yanbai, LI Tingting, et al. Chin J Nonferrous Met(in Chinese), 2020, 30(10): 2350–2359.

[9] SHAHRAK M N, SHAHRAK M N, SHAHSAVAND A, et al. Synthesis, gas adsorption and reliable pore size estimation of zeolitic imidazolate framework-7 using CO_2 and water adsorption [J]. Chinese J Chem Eng, 2017, 25(5): 595–601.

[10] REZ-PAGE M P, MAKEL J, GUAN K, et al. Gas adsorption properties of ZSM-5 zeolites heated to extreme temperatures [J]. Ceram Int, 2016, 42 (14): 15423–15431.

[11] LI C, ZHANG G, WANG M, et al. Pore structure modification of diatomite as sulfuric acid catalyst support by high energy electron beam irradiation and hydrothermal treatment [J]. Appl Surf Sci, 2014, 310: 184–188.

[12] ALYOSEF H A, IBRAHIM S, WELSCHER J, et al. Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite [J]. Int J Miner Process, 2014, 132: 17–25.

[13] MISHRA A, MEHTA A, SHARMA M, et al. Impact of Ag nanoparticles on photomineralization of chlorobenzene by TiO_2/bentonite nanocomposite [J]. J Environ Chem Eng, 2017, 5 (1): 644–651.

[14] LI L, CHEN F, SHAO J, et al. Attapulgite clay supported Ni nanoparticles encapsulated by porous silica: Thermally stable catalysts for ammonia decomposition to COx free hydrogen [J]. Int J Hydrogen Energ, 2016, 41 (46): 21157–21165.

[15] ZHANG C, KONG R, WANG X, et al. Porous carbons derived from hypercrosslinked porous polymers for gas adsorption and energy storage [J]. Carbon, 2017, 114: 608–618.

[16] 王海宁, 郑永平, 康飞宇. 膨胀石墨孔结构的定量研究 [J]. 无机材料学报, 2003(3): 606–612.
WANG Haining, ZHENG Yongping, KANG Feiyu. J Inorg Mater(in Chinese), 2003(3): 606–612.

[17] LUBELLI B, WINTER D A M, POST J A, et al. Cryo-FIB–SEM and MIP study of porosity and pore size distribution of bentonite and

kaolin at different moisture contents [J]. Appl Clay Sci, 2013, 80–81: 358–365.

[18] SMITH M A, LOBO R F. A fractal description of pore structure in block-copolymer templated mesoporous silicates [J]. Micropor Mesopor Mat, 2010, 131 (1–3): 204–209.

[19] 刘龙波, 王旭辉. 由吸附等温线分析膨润土的分形孔隙 [J]. 高校化学工程学报, 2003(5): 591–595.
LIU Longbo, WANG Xuhui. J Chem Eng Chin Univ(in Chinese), 2003(5): 591–595.

[20] 张花, 杨华明. 碱性水热环境下制备 MCM-41 介孔材料的分形表征 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(11): 2952–2957.
ZHANG Hua, YANG Huaming. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2014, 33(11): 2952–2957.

[21] 杨华明, 张花, 欧阳静, 等. 介孔材料分形表征的研究进展[J]. 功能材料, 2005(4): 495–498+502.
YANG Huaming, ZHANG Hua, OUYANG Jing, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2005(4): 495–498+502.

[22] 朱子文, 郑青榕, 陈武, 等. 基于密度泛函理论的活性炭孔径分布改进算法[J]. 化工学报, 2017, 68(9): 3328–3335.
ZHU Ziwen, ZHENG Qingrong, CHEN Wu, et al. J Chem Ind Eng(in Chinese), 2017, 68(9): 3328–3335.

[23] SASANIAN S, NEWSON T A. Use of mercury intrusion porosimetry for microstructural investigation of reconstituted clays at high water contents [J]. Eng Geol, 2013, 158 : 15–22.

[24] 龚爽, 赵毅鑫, 王震, 等. 层理对煤岩动态裂纹扩展分形特征影响试验研究[J/OL]. 煤炭学报: 1-11[2021-03-04]. https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2020.0696
GONG Shuang, ZHAO Yixin, WANG Zhen, et al. J China Coal Soc(in Chinese): 1-11[2021-03-04]. https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2020.0696.

[25] 肖佳, 韩凯东, 张泽的. 水泥-石灰石粉浆体絮体生长多重分形特征研究[J/OL]. 建筑材料学报: 1-13[2021-03-04]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20200818.1010.018.html.
XIAO Jia, HAN Kaidong, ZHANG Zedi. J Build Mater(in Chinese): 1-13 [2021-03-04]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20200818.1010.018.html.

[26] 李妙玲, 齐乐华, 李贺军, 等. 炭/炭复合材料微观孔隙结构演化的分形特征 [J]. 中国科学(E 辑: 技术科学), 2009, 39(5): 974–979.
LI Miaoling, QI Lehua, LI Hejun, et al. Sci China Ser E(in Chinese), 2009, 39(5): 974–979.

[27] SING K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional) [J]. Pure Appl Chem, 1982, 54 (11): 2201–2218.

[28] YANG F, NING Z, LIU H. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China [J]. Fuel, 2014, 115: 378–384.

[29] LIU J, JIANG X, HUANG X, et al. Morphological characterization of super fine pulverized coal particle. Part 4. Nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering study [J]. Energ Fuel, 2010, 24 (5): 3072–3085.

[30] WEI X, XU M J, CHEN J Q , et al. T Fractal analysis of Mo and Nb effects on grain boundary character and hot cracking behavior for Ni-Cr-Fe alloys [J]. Mater Charact, 2018, 145: 65–76.

[31] CONTRERAS-RUIZ J C, MARTINEZ-GALLEGOS M S, E ORDONEZ-REGIL. Surface fractal dimension of composites TiO_2-hydrotalcite [J]. Mater Charact, 2016, 121: 17–22.

[32] 刘永忠, 陈三强, 孙皓. 冻干物料孔隙特性表征的分形模型与分形维数 [J]. 农业工程学报, 2004 (6): 41–45.
LIU Yongzhong, CHEN Sanqiang, SUN Hao. Trans Chin Soc Agr Eng(in Chinese), 2004(6): 41–45.