

# 硅藻土及其复合物处理有机污染物的研究进展

于颖浩 张婷\* 王泽康 郭旗扬 白格

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

**摘要** 综述了改性硅藻土在吸附催化处理有机污染物方面的进展和研究成果。文献研究表明,硅藻土在经过有效改性后可大大提高孔径、孔隙和比表面积,增加吸附位点,从而大大提高硅藻土对有机污染物的吸附催化效率。改性硅藻土对很多有机污染物(例如亚甲基蓝、刚果红、苯酚、甲醛等)都有良好的吸附或降解效果,且部分研究成果已经实现产业化,在日常生产生活中起到重要作用。

**关键词** 改性,硅藻土,有机污染物,吸附,催化,研究进展

中图分类号 X703

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2022)01-0308-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.01.062

## Research progress on treatment of organic pollutants by diatomite and its complexes

Yu Yinghao Zhang Ting Wang Zekang Guo Qiyang Bai Ge

(Department of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

**Abstract** The progress and research results of modified diatomite in the adsorption and catalytic treatment of organic pollutants were reviewed. Literature studies shown that diatomite can greatly increase its pore size and specific surface area after effective modification, and increase its adsorption sites, thereby greatly improving the catalytic efficiency of diatomite for organic pollutants adsorption. Modified diatomaceous earth has a good adsorption or degradation effect on many organic pollutants (such as methylene blue, Congo red, phenol, formaldehyde, etc.), and some research results have been industrialized, playing an important role in daily production and life.

**Key words** modification, diatomite, organic pollutant, adsorbent, catalysis, research progress

硅藻土是生物成因的硅质沉积岩,具有质量轻、多孔隙的特点,且孔隙呈有规律分布,孔径介于十几纳米至数百纳米,是一种十分重要的非金属矿产<sup>[1]</sup>。其化学成分以 SiO<sub>2</sub> 为主,还有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO 等杂质成分和碱金属等,是良好的新兴吸附剂。我国硅藻土产量丰富,为世界第二位,但资源分布严重不均,且高品质硅藻土资源匮乏<sup>[2-3]</sup>。无论是高品质的硅藻土,还是低品质需要提纯的硅藻土,都存在一些缺陷,如表面杂质过多导致孔径堵塞,造成吸附位点减少,吸附效率降低。所以,需要通过各种改性方法改性硅藻土,以提升其对于有机污染物的吸附效率。

以下通过对硅藻土及其复合物在有机污染物中

的吸附催化应用现状进行综述和分析,为今后的研究开发工作提供启发与参考。

### 1 硅藻土的改性方法及复合材料的制备

#### 1.1 硅藻土的常规改性

常规改性主要是采用物理或化学方法对硅藻土进行提纯,使其表面和内部的杂质得以去除,发挥出原土的最大吸附能力,常采用擦洗法、焙烧法和酸浸法等。吴辰虢<sup>[4]</sup>运用分级、擦洗、焙烧、酸浸的方法提纯了低品位的硅藻土,制作出硅藻土硅酸钙板。实验表明,其吸附效果良好,对甲醛的吸附能力较原硅酸钙板提高了 37.9%。王利剑等<sup>[5]</sup>运用焙烧、酸浸法对硅藻土进行提纯,并研究了其对罗丹明 B 的

收稿日期:2020-09-25;修回日期:2021-11-08

基金项目:国家自然科学基金(51302123)资助

作者简介:于颖浩(1997-),男,硕士研究生,主要从事环境催化方面的研究。

通讯作者:张婷(1979-),女,博士,副教授,主要从事环境催化方面的研究,E-mail:zhangting@lut.cn。

吸附能力。结果表明,提纯后硅藻土中杂质减少, $\text{SiO}_2$ 的含量达到 90% (wt, 质量分数, 下同),且比表面积和微孔数明显增加;其对罗丹明 B 的吸附效果明显好于提纯前的硅藻土。张健等<sup>[6]</sup>则采用了碱浸法对硅藻土进行提纯。实验表明,当碱的体积分数为 10% 时,硅藻土的比表面积最大,但综合成本因素考量后,认为在碱浓度为 5% 时更适宜研究。在此条件下,硅藻土拥有较大的比表面积,原土中的杂质有一定去除,并且其对亚甲基蓝的吸附能力远远高于原土。曾庆学等<sup>[7]</sup>运用擦洗、沉降和过筛的方法提纯非洲低品质硅藻土,提纯后的硅藻土  $\text{SiO}_2$  含量、比表面积、堆积密度都远大于原硅藻土,更利于吸附的进行。

### 1.2 硅藻土的有机改性

有机改性是通过有机改性剂的功能性分子中官能团的吸附或化学反应来改性载体表面。张红<sup>[8]</sup>采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和溴代四甲基铵(TMAB)两种改性剂改性硅藻土,实验表明,在最佳条件下,CTMAB 和 TMAB 改性硅藻土对苯酚的去除率分别为 57.55% 和 61.29%。而采用 CTMAB、TMAB 混合改性剂硅藻土时,当用量为 0.8%~1.0% (CTMAB:TMAB=1:3, 质量比)时,对苯酚的去除率为 72.75%,明显优于单一改性材料。李青<sup>[9]</sup>通过水浴加热的方法制备得到十二烷基硫酸钠(SDS)-硅藻土,最佳吸附条件下,其对亚甲基蓝和孔雀石绿的去除率分别为 73% 和 85%。刘思微等<sup>[10]</sup>使用十六烷基三甲基溴化铵表面改性剂对天然硅藻土改性,实验表明,这种改性硅藻土对于甲基橙这种分子结构较小的染料吸附能力较好,吸附效果远远好于对酸性绿这种分子结构较大的染料。Liu 等<sup>[11]</sup>采用接枝法,运用 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)改性硅藻土,制备出能降解甲醛的硅藻土复合材料。实验表明,引入 APTMS 改性剂后,硅藻土对甲醛具有较强亲和力,在 25℃ 时对甲醛的最大吸附量为 8.95mg/g,吸附效果明显优于活性炭和天然硅藻土。

### 1.3 硅藻土的无机改性

无机改性是利用一种或多种无机改性剂,使其进入载体内部孔道并均匀分散,形成柱层状缔合结构,并使缔合颗粒间出现较大空间,扩张或疏通载体孔道,从而提高载体的吸附效果<sup>[12]</sup>。Liu 等<sup>[13]</sup>采用氯化铋( $\text{BiOCl}$ )改性硅藻土,并运用不同 pH 的水热法制备出了  $\text{BiOCl}$ /硅藻土复合材料,研究其对甲醛的降解能力。实验表明,最佳工艺条件为 pH =

3,  $\text{BiOCl}$  改性比例为 0.3, 以及 pH=12,  $\text{BiOCl}$  改性比例为 0.6 的条件下制备出的复合材料,其对甲醛的催化性能远好于纯硅藻土和  $\text{BiOCl}$ 。Tao 等<sup>[14]</sup>以硅藻土废弃物为载体,结合水热法和酸碱处理法,并通过氧化亚铜的改性,制备出改性硅藻土废料复合材料。实验表明,氧化亚铜改性硅藻土废料对阴离子染料酸性橙、活性染料活性黄和阳离子染料亚甲基蓝都有较好的吸附能力。其吸附能力好于原硅藻土废料,尤其在 pH=2~9 时,对活性染料活性黄有较高亲和力,在 pH=9 时达到最大吸附量 53.82mg/g。Zhang 等<sup>[15]</sup>运用表面原位法,通过  $\text{Cu}_2\text{xS}$  改性,在室温下制备出了改性硅藻土复合材料,改性后的硅藻土表面附着直径为 50~100nm 的  $\text{Cu}_2\text{xS}$  纳米粒子。实验结果表明,  $\text{Cu}_2\text{xS}$  改性硅藻土拥有优异的光稳定性和光催化活性,其对甲基橙和亚甲基蓝的光催化降解率分别达到 96.9% 和 99.1%。Zhao 等<sup>[16]</sup>采用简易沉淀法,合成了硅藻土/ $\text{ZnFe}$  层状双氢氧化物杂化复合材料(DZF),研究了在可见光照射下,该材料对甲基蓝和孔雀绿的光催化性能。实验表明,改性硅藻土的负载量为 5% (wt, 质量分数)时, DZF 对甲基蓝和孔雀绿的降解最为有效,分别在 180min 和 150min 可见光照射后降解率为 94.46% 和 97.02%。此外, DZF 还具有良好的循环利用能力,经过 5 次循环运行后,对甲基蓝和孔雀绿的降解效率仍保持在 73% 以上。

### 1.4 硅藻土复合材料的制备方法

硅藻土复合材料常用的制备方法有水热法、溶胶-凝胶法等。Han 等<sup>[17]</sup>采用  $\text{MnO}_2$  改性硅藻土,分别运用了草酸铵水热还原法和甲醇原位还原法制备出两种硅藻土复合催化剂  $\text{Mn}_x/\text{DM-AO}$  和  $\text{Mn}_x/\text{DM-MT}$ ,可用于催化氧化甲醛。实验表明,不管是在常温下还是低温下,  $\text{Mn}_x/\text{DM-AO}$  催化剂对甲醛的降解能力都要好于  $\text{Mn}_x/\text{DM-MT}$ ,尤其在常温至 250℃ 时。董少佳<sup>[18]</sup>则采用溶胶-凝胶法制备改性  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料,分别得到了纯  $\text{TiO}_2$  和离子掺杂改性  $\text{TiO}_2$ ,并且得到了最佳离子掺杂量。实验表明,改性  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料对紫外光和可见光的吸收能力明显提高。纯  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料和改性  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料不仅吸附了甲醛,而且对甲醛均进行了化学分解。对甲醛吸附降解效果最好的是掺杂了 V 离子和 N 离子改性  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料。它将模拟环境中的甲醛浓度从 6.413mg/m<sup>3</sup> 吸附降解到了 0.169mg/m<sup>3</sup>。赵晓婷<sup>[19]</sup>运用硅藻土负载  $\text{TiO}_2$  光催化技术,以钛酸

四丁酯为钛源,采用溶胶-凝胶法,以无水乙醇为有机溶剂,制备出 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合材料。实验发现,在制备最佳工艺下,经 500℃ 下煅烧 2h,此复合催化剂对甲基橙染液的脱色率可达 93.1%。

## 2 改性硅藻土及其复合材料对难降解有机物的吸附及催化研究进展

### 2.1 对 VOCs 的吸附催化

VOCs 基本都具有刺激性和毒性,会对大气环境造成巨大影响,也会对人类造成畸形、癌症、眼疾等各种疾病,这其中以苯类、醛类等为主。肖少丹<sup>[20]</sup>以锰氧化物改性硅藻土为载体对苯酚和苯胺进行吸附研究,其中最佳工艺是对原硅藻土的焙烧温度为 450℃,改性比例为 1.6。这种锰氧化物改性硅藻土在 pH=5.0,温度 25℃,苯氨浓度 100mg/L,投加量为 2g/L 时,对苯胺的去除率为 85.59%,是原硅藻土去除效率的 2.4 倍;在 pH=6.0,温度 25℃,苯氨浓度 100mg/L,投加量为 2g/L 时,对苯酚的去除率为 86.53%,是原硅藻土去除效率的 3.1 倍。Liu 等<sup>[21]</sup>以无水乙醇为溶剂,采用简单的溶剂热法,成功地制备了 TiO<sub>2</sub>/硅藻土催化剂,TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的粒径约为 10~15nm,且大部分呈正方形,均匀地固定在硅藻土上。实验表明,TiO<sub>2</sub> 与硅藻土的质量比为 0.35 效果最佳,光催化性能和 GC-MS 测试结果表明,0.35TiO<sub>2</sub>/硅藻土可有效去除丙酮和苯。Liu 等<sup>[22]</sup>采用水热法制备出纳米硅沸石改性硅藻土复合材料,最佳比表面积为 398.8m<sup>2</sup>/g,约为原硅藻土的 40 倍。该复合材料对乙酸乙酯、丙酮、甲苯等三种挥发性有机物均有较好的吸附性能,且对乙酸乙酯有较好的吸附选择性。实验表明,以 5%(wt,质量分数)S-1 沸石为填料,经 100℃ 水热反应 4d 后,制备的复合材料对乙酸乙酯的最大吸附量为 1.31mmol/g。此外,改复合材料还具有良好的循环利用能力,对乙酸乙酯经过 5 次吸附-解吸循环,吸附效率仍高达 67%。Deng 等<sup>[23]</sup>以硅藻土为载体,水铝英石为改性剂,运用原位水热法制备出水铝英石/硅藻土纳米复合材料,改性后硅藻土比表面积明显增大,对苯的有较高的吸附能力,为 121.6mg/g。李瑞涵<sup>[24]</sup>以硅藻土为原材料制备出板材料、板+壁纸材料和板+壁布材料三种建筑墙壁材料,使硅藻土与其他材料混合并在一定条件下蒸养后得到硅藻土板材料。研究其对甲醛、甲苯的净化效率和持久性。实验表明,硅藻土板材料对甲醛和甲苯的净化效率最高,分别为 75.6% 和

46.6%,对甲醛的持久性最高为 63.7%;板+壁布材料对甲苯的持久性最高为 24.2%。郑水林等<sup>[25]</sup>以硅藻土为载体,硅烷 SCA-1102 为改性剂制备复合材料。实验表明,在最佳工艺条件下改性硅藻土对甲醛的去除率为 79.09%,较原硅藻土的吸附能力提高了 1.59 倍。并且此复合材料具有较好的循环使用性能,在反复使用 5 次后,仍然对甲醛有较高的去除率(65.94%)。Gao 等<sup>[26]</sup>采用水解沉积法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 改性硅藻土,通过热重-差热分析法测定最佳焙烧温度为 650℃,甲醛的降解率为 95.2%,且复合材料最终将甲醛降解为二氧化碳和水。

### 2.2 对有机染料的吸附催化

随着工业的发展,每年合成的有机染料越来越多,这其中有 10% 会排入大自然,对环境造成不可逆的危害。袁巍巍<sup>[27]</sup>以纳米钛硅沸石(TS-1)为改性剂,采用原位水热法和原位回流法制备了 TS-1/硅藻土光催化材料,其微孔孔容为 0.254cm<sup>3</sup>/g,比表面积为 521.3m<sup>2</sup>/g。研究表明,该材料对亚甲基蓝的去除效率最高可达 99.1%,优于纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。王丽娟<sup>[28]</sup>以硅藻土为载体,采用溶胶-凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub>/硅藻土负载型的光催化剂。实验表明,焙烧温度为 550℃ 时,TiO<sub>2</sub>/硅藻土的光催化活性最高,在紫外光照射下,对亚甲基蓝的降解率达到了 98.4%。再通过加入金属离子杂质对 TiO<sub>2</sub>/硅藻土进行改性,采用浸渍焙烧法进行铁、铜等金属离子的掺杂。结果表明,掺杂量为 1% 的 La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>-硅藻土的光催化活性最高,在紫外光下照射 3h 对亚甲基蓝溶液的降解率达到了 99.9%,基本实现了亚甲基蓝溶液的完全降解。徐阳<sup>[29]</sup>对进行硅藻土改性,来研究其对染料刚果红的吸附能力。发现最佳工艺为硅藻土先通过热活化进行预处理,再采用研磨法制备出的 Mg(OH)<sub>2</sub> 改性硅藻土,其对刚果红的吸附效果最好,在 25℃ 下吸附 3h 趋于平衡,理论上该复合材料对刚果红的最大吸附量为 147.06mg/g,而且温度升高有利于吸附反应的进行。李瑞涵<sup>[24]</sup>以四氧化钛作为钛源,运用水解沉淀法来制备纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合材料。发现在最佳工艺下,经过 5h 的紫外灯照射,TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合光催化材料对罗丹明 B 的脱色率高达 96.7%。Zhu 等<sup>[30]</sup>采用 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 改性硅藻土,运用超声辅助沉淀法制备了不同含量 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/硅藻土复合材料。实验结果表明,改性后的硅藻土对酸性大红染料的光催化降解性能相对于原硅藻土有所提高,当酸性鲜红染料初始浓度为 50mg/L,溶液 pH=6,催化剂用

量为 1g/L 时,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  含量为 10% 的复合材料具有最高的光催化活性, 降解率可达 92.5%。Ma 等<sup>[31]</sup>利用水解聚丙烯酰胺(HPAM)对硅藻土废弃物进行改性, 实验表明, HPAM 改性硅藻土在 30℃ 时对亚甲基蓝(pH=9.0)和活性黄(pH=2.0)的最大吸附量分别为 37.12mg/g 和 32.83mg/g, 均优于原硅藻土的吸附能力。

### 2.3 对 POPs 的吸附催化

持久性有机污染物(POPs)具有高毒性、持久性、潜伏性、长距离性, 是自然界中最难降解的一类污染物, 也是对人类危害最大、最不可逆的一类污染物。Liu 等<sup>[32]</sup>以硅藻土为载体, 负载石墨烯制备出复合催化材料。实验表明, 与原硅藻土相比, 石墨烯改性硅藻土复合材料对羟基多环芳烃的吸附亲和力明显增强。Zhao 等<sup>[33]</sup>研究了两种原硅藻土(DM545 和 DM577)对多环芳烃菲(PHE)的吸附去除效果。实验表明, 水溶液参数对吸附效果有很大影响, pH 处于中性或碱性时, 吸附不稳定; pH 在 11 以上时, 吸附稳定, 吸附效果最好; 溶液离子浓度在 0.1 上升至 1mol/L 时, 吸附效果越来越好; 在硅藻土对菲开始吸附时, 其表面温度从 283K 上升至 303K, 证明此吸附行为是自发放热的。另外, 地表水中腐殖酸(HA)等有机物对此吸附过程也有阻碍, 当 HA 计量变大时, 吸附能力有明显下降。

### 3 结语与展望

综上所述, 硅藻土凭借较大的比表面积、多孔隙等特点, 成为新兴的吸附剂和复合材料的载体, 而改性硅藻土是当下吸附催化复合材料制备的一个重要方向。在当前的研究阶段, 硅藻土及其复合物处理的有机污染物种类主要集中在 VOCs 和有机染料两方面, 大部分材料都呈现出非常优异的吸附效果, 降解率达到 95% 以上; 但对 POPs 的降解的研究非常少, 且吸附效果都不是很好。

根据文献分析, 对今后硅藻土的研究提出三点建议:

(1) 目前对于硅藻土吸附降解 POPs 的研究非常少, 而 POPs 一旦进入生态环境, 会造成严重且不可逆的危害, 所以研发有效降解 POPs 的工艺或者材料迫在眉睫。

(2) 目前的研究人员的主要关注点是降解效率及材料的循环利用能力, 对于大多数复合材料回收利用的研究非常少, 而很多复合材料的改性剂本身就对环境有害, 所以材料使用后如何有效处理回收

也应该在研究中被考虑。

(3) 在不影响吸附效果的前提下, 可以尝试使用低成本改性剂代替高成本改性剂, 使其更容易应用到实际生产生活中。

### 参考文献

- [1] 郝庆, 封志明, 王传君. 我国硅藻土开发利用现状及建议[J]. 中国国土资源经济, 2017, (7): 17-19.
- [2] 刘振敏. 中国硅藻土矿产资源特征及找矿方向[J]. 化工矿产地质, 2018, 40(4): 235-240.
- [3] 张世洋, 张艳松. 中国硅藻土市场现状及未来应用前景分析[J]. 中国矿业, 2015, 24(S1): 14-18.
- [4] 吴辰斌. 低品位硅藻土的提纯及吸附甲醛性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [5] 王利剑, 郑水林, 陈骏涛, 等. 硅藻土提纯及其吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2006(2): 3-5.
- [6] 曲柳, 张健, 李清伟, 等. 碱浸对硅藻土性能的影响[J]. 水处理技术, 2013, 39(6): 34-36.
- [7] 曾庆学, 贺洋, 刘可鑫. 非洲某低品质硅藻土提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2020, 43(4): 78-79, 102.
- [8] 张红. 改性硅藻土对污水中有机污染物(苯酚)吸附性能的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2001.
- [9] 李青. 改性膨润土和硅藻土吸附处理染料废水及再生研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [10] 刘思微, 杨志军, 曾璇, 等. 有机改性硅藻土对甲基橙、酸性绿两种阴离子的吸附实验研究[J]. 矿产与地质, 2017, 31(2): 420-426.
- [11] Liu Y Y, Jia H W, Li C Q, et al. Efficient removal of gaseous formaldehyde by amine-modified diatomite: a combined experimental and density functional theory study[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(24): 25130-25141.
- [12] 朱健, 王平, 雷明婧, 等. 硅藻土理化特性及改性研究进展[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(12): 61-66.
- [13] Liu M Y, Zheng L, Lin G L, et al. Synthesis and photocatalytic activity of BiOCl/diatomite composite photocatalysts: natural porous diatomite as photocatalyst support and dominant facets regulator[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(1): 339-350.
- [14] Tao X M, Wu Y H, Sha H T. Cuprous oxide-modified diatomite waste from the brewery used as an effective adsorbent for removal of organic dye: adsorption performance, kinetics and mechanism studies[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, 229(10): 322.
- [15] Zhang X Y, Zhou J F, Yang D P, et al.  $\text{Cu}_2\text{-xS}$  loaded diatom nanocomposites as novel photocatalysts for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. Catalysis Today, 2019, 335: 228-235.
- [16] Zhao G Q, Liu L K, Li C F, et al. Construction of diatomite/ZnFe layered double hydroxides hybrid composites for en-

- hanced photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2018, 367: 302-311.
- [17] Han Z Y, Wang C, Zou X H. Diatomite-supported birnessite-type  $\text{MnO}_2$  catalytic oxidation of formaldehyde: Preparation, performance and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144201.
- [18] 董少佳. 改性  $\text{TiO}_2$ /硅藻土复合材料的制备及吸附降解甲醛性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [19] 赵晓婷. 硅藻土负载  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备及其对甲基橙的降解性能[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [20] 肖少丹. 改性硅藻土对水中典型有机污染物去除特性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [21] Liu X F, He Y G, Yang B B, et al. Highly efficient photo-degradation of gaseous organic pollutants catalyzed by diatomite-supported titanium dioxide[J]. *Catalysts*, 2020, 10(4): 380.
- [22] Liu Y T, Tian T. Fabrication of diatomite/silicalite-1 composites and their property for VOCs adsorption[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 551.
- [23] Deng L L, Du P X, Yu W B, et al. Novel hierarchically porous allophane/diatomite nanocomposite for benzene adsorption [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 168: 155-163.
- [24] 李瑞函. 硅藻土及其制品对有机物的吸附性质研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [25] 李铭哲, 刘阳钰, 郑水林, 等. 改性硅藻土的甲醛吸附性能与吸附机理[J]. *非金属矿*, 2019, 42(3): 83-86.
- [26] Gao R Q, Sun Q, Fang Z, et al. Preparation of nano- $\text{TiO}_2$ /diatomite-based porous ceramics and their photocatalytic kinetics for formaldehyde degradation [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(1): 73-79.
- [27] 袁巍巍. 硅藻土基多孔矿物复合材料制备及其对有机污染物的吸附/催化性研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.
- [28] 王丽娟. 负载型  $\text{TiO}_2$  的制备、改性及光催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [29] 徐阳. 硅藻土基吸附剂的制备及其吸附性能的研究[D]. 吉林: 吉林化工学院, 2018.
- [30] Zhu P F, Chen Y J, Duan M. Structure and properties of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /diatomite photocatalysts for the degradation of organic dyes under visible light irradiation[J]. *Powder Technology*, 2018, 336: 230-239.
- [31] Ma T, Wu Y H, Liu N N, et al. Hydrolyzed polyacrylamide modified diatomite waste as a novel adsorbent for organic dye removal; adsorption performance and mechanism studies[J]. *Polyhedron*, 2020, 175: 114227.
- [32] Liu Y M, Li Z L, Zhang Z Y. Determination of urinary hydroxyl PAHs using graphene oxide@diatomite based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography[J]. *Molecules*, 2019, 24(22): 4186.
- [33] Zhao S, Huang W W, Wang X Q. Sorption of phenanthrene onto diatomite under the influences of solution chemistry: a study of linear sorption based on maximal information coefficient[J]. *Journal of Environmental Informatics*, 2019, 34(1): 35-44.

—————  
 (上接第 307 页)

- [18] Deng S B, Chen J P. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal [J]. *Langmuir*, 2003, 19(12): 5058-5064.
- [19] Subrahmanya T M, Naik N S, Padaki M, et al. Synthesis of poly(4,4'-biphenylene sulfonyl succinamide)-polysulfone blend membranes for removal of toxic metal ions from water[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 139(19): 1-11.
- [20] 张永平, 张安福, 陈科彤, 等. 浅谈降低大板铅电解液中铅离子浓度的方法[J]. *云南冶金*, 2016, 45(3): 51-54.
- [21] 马小隆, 刘晓东, 周广柱. 电镀废水处理存在的问题及解决方案[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2005, 24(1): 107-111.
- [22] Maatar W, Boufi S. Poly(methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 126: 199-207.
- [23] 何艳萍, 郭文锋, 孙彦琳, 等. 一种聚合物多孔微球的制备方法[P]. CN2016102237256, 2018-07-30.
- [24] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons [J]. *Journal of Colloid and Interface*, 2005, 284(2): 416-423.
- [25] 中华人民共和国环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 25466—2010. 铅、锌工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [26] Xu Yanyan, Dang Qifeng, Liu Chengsheng, et al. Preparation and characterization of carboxyl-functionalized chitosan magnetic microspheres and submicrospheres for  $\text{Pb}^{2+}$  removal [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 482: 353-364.
- [27] Gong B, Peng Y, Pan Z, et al. Gram-scale synthesis of monodisperse sulfonated polystyrene nanospheres for rapid and efficient sequestration of heavy metal ions[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 12766.
- [28] 水雨航. 聚丙烯酸微球的制备及重金属离子吸附性能研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- [29] 龚斌. 单分散磺化聚苯乙烯微球的制备及其对重金属离子的快速吸附研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.