

硅藻土国内外发展现状及展望*

肖力光 赵 壮 于万增

(吉林建筑工程学院材料科学与工程学院, 长春 130021)

摘要: 硅藻土作为一种十分丰富的矿产资源, 由于其具有多孔性、吸附性强、轻质、熔点高、隔热、吸声、折射率低、化学性能稳定等特点, 应用十分广泛. 笔者主要介绍了硅藻土在填料、助滤剂、农业、建筑建材等领域的国内外最新研究成果、应用现状及发展趋势.

关键词: 硅藻土; 结构组成; 性能; 应用

中图分类号: TU 5

文献标志码: A

文章编号: 1009-0185(2010)02-0026-05

The Development Status and Prospects of Diatomite

XIAO Li-guang, ZHAO Zhuang, YU Wan-zeng

(School of Material Science and Engineering, Jilin Institute of Architecture and Civil Engineering, Changchun, China 130021)

Abstract: Diatomaceous earth as a very abundant mineral resources, as its porosity, adsorption is strong, light, high melting point, thermal insulation, sound absorption, low refractive index, chemical stability and so on, it has a widely used in many fields. This paper describes the latest research and application of diatomite in fillers, filter aid, agriculture, construction materials and other areas.

Keywords: diatomite; composition; performance; application

1 硅藻土及微观结构

硅藻是一种单细胞藻类, 其形状极为细小, 一般只有几微米到几十微米. 在某些特定环境下, 生活在水中的硅藻能以较快的速度生长、繁殖. 硅藻土是由单细胞低等水生植物硅藻的遗骸堆积而成, 是一种生物成因的硅质沉积岩, 主要由古代硅藻遗体组成, 主要成分是无定型 SiO_2 , 具有大量微孔, 非晶体结构, 此外, 还含有少量的 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 和有机质.

硅藻土的矿物成分主要是蛋白石及其变种, 其次是粘土矿物—水云母、高岭石和矿物碎屑. 矿物碎屑有石英、长石、黑云母及有机质等, 有机物含量从微量到 30% 以上^[1]. 硅藻土的颜色为白色、灰白色、灰色和浅灰褐色等, 有细腻、松散、质轻、多孔、吸水性和渗透性强、熔点高、隔热、吸声、折射率低、化学性能稳定等特点.

硅藻土种类很多, 主要有直链型、圆筛型、冠盘型、羽纹型等(见图 1). 其中直链型硅藻体是单节和双节圆筒体, 圆筒中空, 表面整齐排列着许多微孔; 而圆筛型, 冠盘型硅藻体呈圆筛或圆环形; 羽纹型硅藻体呈长条状或丝状. 松散密度为 $0.3 \text{ g/cm}^3 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$, 莫氏硬度为 1~1.5 (硅藻骨骼微粒 $4.5 \text{ um} \sim 5 \text{ um}$), 孔隙率达 80%~90%, 能吸收其本身重量的 1.5~4 倍的水, 是热、电、声的不良导体, 熔点 $1650 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1750 \text{ }^\circ\text{C}$, 化学稳定性高, 除溶于氢氟酸以外, 不溶于任何强酸, 但能溶于强碱溶液中.

收稿日期: 2009-09-16.

作者简介: 肖力光 (1962~), 男, 吉林省长春市人, 教授, 博士.

*基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重大项目 (2006BAJ04A16).

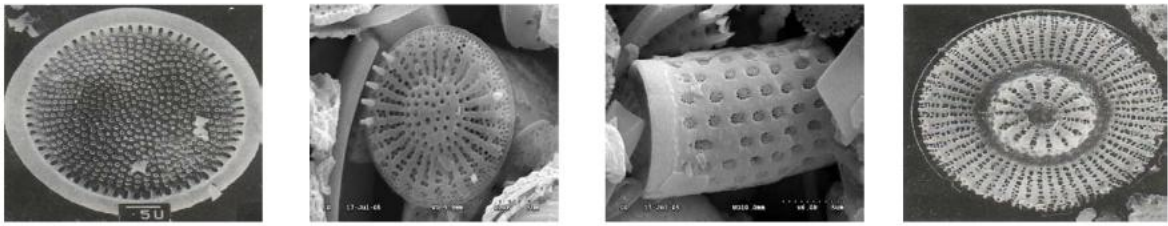


图 1 硅藻土不同种类微观图像

硅藻土表面被大量的羟基所覆盖、且有氢键的存在,故呈弱酸性.根据来源不同又分为由羟基产生的 B 酸和硅氧四面体中硅取代铝产生的 L 酸,均可与碱发生反应(见图 2),这种结构决定了硅藻土表面活性 和吸附性强弱等性能.因此,合理改变硅藻土结构对硅藻土的应用有很重要的影响.

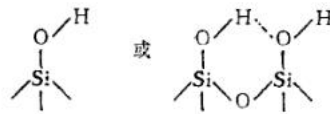


图 2 硅藻土表面化学结构

世界硅藻土资源十分丰富,分布范围很广,已知全球共有硅藻土 18.42 亿 t~20 亿 t,远景储量 35.73 亿 t.我国的硅藻土资源丰富,主要集中在东部及西南地区,其中探明储量的矿区有 354 处,矿石总保有储量达 3.85 亿 t,仅次于美国,居世界第 2 位.我国 10 省(区)有硅藻土矿产出.在地区分布上,以吉林省最多,占全国储量的 54.8%,云南、福建、河北等地次之.此外,在黑龙江、山西、海南也发现了硅藻土矿.

2 硅藻土的提纯

硅藻土中 I, II 级品占少数,中低品味储藏量较大,大多含有杂质,且活性较低,往往首先需要进行提纯处理.硅藻土的提纯相对容易,方法也较多,常用的有:

(1) 酸浸法^[2].将氢氟酸和硫酸的混合酸与原土按照一定比例混合搅拌均匀,使硅藻土中的 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 等杂质生成可溶性盐类,然后经压滤、洗涤、干燥,得到优质纯硅藻土.酸处理的反应时间、用酸量、液固比等,要根据矿石特点和精土的用途通过实验确定.酸浸的精选效果很好,在纯度提高的同时,密度变小,孔容、比表面积等增大,孔结构明显改善,是深加工产品的优质原料,并且酸液可以回收利用.

(2) 擦洗法.擦洗可将原料颗粒打细,而硅藻壳不被破坏,使固结在硅藻壳上的粘土等矿物杂质脱离.通过擦洗,去除杂质,使 SiO_2 含量提高.擦洗次数越多,精选效果越好.对清除硅藻壳壁外面的杂质尤为显著.

(3) 焙烧法.焙烧法对高烧失量型硅藻土十分有效.通过 $600\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 煨烧, SiO_2 含量可显著提高,同时孔径增大,表面酸强度增加.硅藻土的比表面积随焙烧温度的提高而增加, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后达最大值,此后随焙烧温度的升高而下降; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上焙烧对硅藻壳体结构有破坏作用.

此外,还有热沉降法、磁选法、热浮选法等,但都有各自的局限性,一般组合使用.经提纯后的硅藻土中 SiO_2 含量增大,内部孔隙结构趋于合理,能够大幅度增强使用效果.

3 硅藻土的应用

在欧洲,硅藻土作为矿物资源使用已有一百多年的历史,最初用于吸收硝化甘油.20 世纪后,由于工业技术的发展,产品已遍及环境、建筑、农业、工业、冶金、食品、化工、电子等各个领域.我国自上世纪 50 年代应用硅藻土资源以来,随着关注度的加大及科研水平的提高,硅藻土的综合利用能力迅速提高,涉

及领域逐渐扩大、用量日增。

3.1 硅藻土在水处理中的应用

硅藻土具有大量的有序排列微孔,从而使硅藻土具有很大的比表面积,形体内含有上千个纳米级微孔,所以具有很强的吸附力和吸附容量,且化学性质稳定,不溶于任何强酸,在废水处理中得到广泛的应用。美国、日本等国的使用率均在60%以上。

日常生活废水及工业废水通常采用吸附法进行处理^[3]。硅藻土的表面及孔内表面分布有大量的硅羟基,在水溶液中电离后使表面形成负电性,对带正电的胶态污染物可以进行有效吸附。而对于多数带负电的生活污水及工业废水,需先将硅藻土进行焙烧、酸洗等预处理^[4],使硅藻土表面纯净及排列一致,并加入阳离子混凝剂,如铝系或铁系混凝剂,制成硅藻土精土水处理剂^[5],不仅吸附负电荷胶体粒子,而且由于胶体间还存在氢键、共价键、极性键等,故使胶体离子可以吸附更多的粒子,致使胶体颗粒电荷改变符号,同时对正负两种电荷胶体产生吸附作用,大大提高了污水处理效果,国内外对此均有大量研究,如 Jinlu Wu等对比研究了硫酸铝改性硅藻土、原硅藻土和活性炭污水处理的效果,用硫酸铝改性后硅藻土对于各种污染物的去除率都能提高20%~50%,在添加量仅为150 mg/L时,就可以使各种污染物指标达到国家标准。日本^[6]将60℃~80℃下用硫酸活化1h的硅藻土用于处理造纸废水(pH值6.8,色度2000度,COD为1065 mg/L),投加量为1.5 g/L,污水的色度去除率为98%,COD去除率为71.74%。Majeda A.M.Khraisheh等^[7]还应用锰氧化物溶液浸渍法制得了锰基改性硅藻土,对Pb²⁺,Cu²⁺,Cd²⁺的去除率也显著提高,通过减少硅藻土表面锰氧化物,还可以使吸附能力进一步增强。

此外,硅藻土在膜分离技术处理废水中也有良好的应用效果。在氧化铝滤膜表面涂覆硅藻土,经煅烧后制得可反复冲洗的复合薄膜,冲洗后硅藻土脱落,而氧化铝膜可继续使用,在保证使用效果的同时节省了成本。

3.2 硅藻土在建材中的应用

针对我国硅藻土资源丰富,但高品位硅藻土储藏量很小的特点,利用中低品味的硅藻土成为研究的新热点。而建筑材料因其用量巨大,将硅藻土应用到建材中成为合理利用资源的一条有效途径。

目前,我国用于轻质墙体材料的主要原料有浮石、膨胀珍珠岩、蛭石、粉煤灰轻质陶粒、自燃煤矸石等,但都不能同时满足强度及容重要求。而硅藻土因其多孔性,且含有粘土质矿物,具有较强的可塑性、粘结性、烧结性,经加工后有一定的强度和硬度,同时空隙率较高,还可以作为保温墙体材料使用,如保温砖,保温板等,也利于减轻结构重量^[8-9]。

硅藻土含有较多的SiO₂,经过煅烧、超细粉磨、酸化等处理后,可以增加硅藻土表面积,激发硅藻土活性,与水泥水化产物发生反应,因此,可作为活性火山灰材料使用^[10-12],甚至可以替代部分水泥掺入到混凝土当中^[13],对水泥和混凝土的力学性能耐久性和工作性等均有一定改善。硅藻土还可以制作成陶粒掺加到混凝土中,制备轻骨料混凝土^[14],经实验测得其绝干重量为800 kg/m³~1190 kg/m³,7d~56d抗压强度为2.5 MPa~8 MPa。

除传统材料外,以硅藻土为主要原料,添加其他化合物,可以制得很多性能更为优良的建筑材料。如日本应用硅藻土多孔吸湿和放湿的功能,研制出硅藻土轻质装饰涂料和调湿功能材料。在硅藻土中加K₂O及某些有机化合物,高温处理制得可导电,防火的涂料;从硅藻土中提取SiO₂及少量Al₂O₃,再涂加一些碱金属,经一系列工序后可制得泡沫玻璃,是一种较好的隔热、吸声材料。用二次烧成法制备的以硅藻土为主要原料的装饰性陶瓷具有强度高、吸水率小、收缩率低等特点,是一种优良的环保型天然室内装修材料^[15-16]。此外,硅藻土通讯电缆防火管道,硅藻土玻璃纤维增强板,硅藻土微孔玻璃等新型制品在国内外已开始生产应用。

3.3 硅藻土在农业中的应用

硅藻土在农业中的应用主要是能够起到防治虫害的作用,因为硅藻土颗粒表面带有锋利的边缘,可以刺入害虫体内,并粘附在体表,引起害虫呼吸、消化等系统紊乱,破坏害虫表皮中蜡质结构造成其脱水导

致死亡,并且硅藻土本身无毒,易与粮食分离,能够安全使用。

此外,可以利用硅藻土的多孔结构,将其涂覆在化肥表面,作为载体及包裹剂使用制成颗粒状化肥,这样可以防治化肥结块,还具有缓释作用,使肥效能够持久有效地发挥作用。

3.4 硅藻土在食品工业中的应用

硅藻土在食品工业中主要起到助滤的作用,美国是世界上最大的助滤剂生产国和出口国,助滤剂的生产过程主要包括除杂和煅烧,孔隙率控制在85%左右。

由于硅藻土具有很强的吸附能力,可起到除菌、除杂质、异味,使产品质量稳定,目前,在饮料与酒类生产中得到广泛应用。如对于发酵后的啤酒,用硅藻土可以去除酵母菌,还可吸附蛋白质及细菌,使啤酒清亮透明釉光泽,长时间不产生沉淀,解决了以往加热法对产品澄清度的影响,避免焦糊味,影响口感。

3.5 硅藻土填料的应用

在硅藻土应用当中用途最广泛的就是作为填料使用,硅藻土具有质轻、孔隙率大、比表面积大、化学稳定的特点,作为填料加入能使材料产生弹性效应、强度效应、光学效应等变化^[17],也称功能材料。

在油漆、涂料的生产中,利用硅藻土颗粒细小,可以起到消光作用,使涂料和油漆表面更加平整光滑,并能增加涂料含固量,加快干燥速度,提高粘结力,改善力学性能,防止开裂。

橡胶,高分子制品中加入硅藻土,主要功能是提高制品弹性,耐老化性^[18-19]。如将塑料的防老化剂,抗氧化剂以硅藻土作为载体使用,效果更为显著。如聚硅酮橡胶中加入硅藻土增强机械性能;将硅藻土加入到聚甲醛中可以提高稳定性利于精密成型^[20];硅藻土还可对沥青进行改性处理,提高热稳定性^[21-22]。

利用硅藻土良好的电绝缘性,吸附性等,还可广泛用作电绝缘填料,肥皂填料,乙炔容器,炸药稳定剂电焊条填料,蓄电池分离板,液氮容器中作为粉末绝热剂,显著降低蒸发率。法国将硅藻土应用在太阳能贮存器的六水合氯化钙中测定焓变。

除以上常见用途外,硅藻土可利用其自身不同特点作为抛光剂^[23],重金属吸附剂^[24],也可制取白炭黑^[25]等,还可用于高精产品的生产中,如应用酸浸硅藻土制作微孔陶瓷^[26],将硅藻土作为培养基制取碳纳米管^[27]。

4 展望

如今,随着人们对硅藻土这一矿物资源研究的逐渐深入,其应用范围越来越广泛,但大多数仍局限于直接利用硅藻土自身多孔、吸附性强等特点,作为填料及助滤剂使用,并未做到对硅藻土进行改性处理,将其作为原料,以生产高附加值的化工产品。尤其是我省具有极为丰富的硅藻土资源,更应利用该优势,重视硅藻土资源的开发利用,不仅要扩大硅藻土应用范围,更需要提高硅藻土应用层次,并将其作为一种精细化资源,在增加社会效益的同时提高经济效益。这样定会对硅藻土资源的开发利用带来美好的前景。

参 考 文 献

- [1] 黄成彦.中国硅藻土及其应用[M].北京:科学出版社,1993:6.
- [2] kunwadee R, Aphiruk C. Thermal an acid treatment on natural raw Diatomite influencing in synthesis of sodium zeolite [J]. Porous Mater, 2007(2): 98-106.
- [3] Al-Ghouti M A, Khraisheh M A M. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005(11): 6-13.
- [4] Khraisheh M. A. M. Enhanced dye adsorption by microemulsion modified calcined diatomite[J]. Adsorption, 2005(11): 547-559.
- [5] Gao B J, jiang P F. Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping ef-

fect of the modified diatomite for phenol[J]. Applied Surface Science, 2005, 250(3): 273-279.

- [6] 王利剑, 郑永林. 非金属矿物基纳米二氧化钛在废水处理中的应用[J]. 无机盐工业, 2005, 37(8): 51-54.
- [7] Majeda A.M., Khraisheh, Yahya S. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 699(2): 177-184.
- [8] Unal O., Uygungoglu T., Yildiz A. Investigation of properties of low strength lightweight concrete for thermal insulation[J]. Building and Environment 2007(12): 584-590.
- [9] Uygungoglu T., Unal O. Use of lightweight block element produced by diatomite in the construction[D]. Master Thesis Afyon kocatepe University, 2005.
- [10] 包亚芳, 于 滢. 硅藻土高性能混凝土掺合料的改性效果[J]. 建筑石膏与胶凝材料, 2003(12): 11-12.
- [11] 胡文强, 高文元. 硅藻土水泥石的试验研究[J]. 吉林建材, 1997(2): 11-13.
- [12] Bulent Ylmaz. The use of raw and calcined diatomite in cement production[J]. Cement & Concrete Composites. 2008(30): 202-211.
- [13] Nurhayat Degirmenci. Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars[J]. Construction and Building Materials. 2009(23): 284-288.
- [14] Osman Unal, Tayfun Uygungoglu. Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation[J]. Building and Environment 2007(42): 584-590.
- [15] 秦玉明. 硅藻土基陶瓷墙面砖的制备及工艺研究[D]. 华中科技大学硕士论文, 2007.
- [16] 张学斌, 胡晓翠. 硅藻土多孔陶瓷的烧结过程研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(6): 30-33.
- [17] Hiorshi M., Kazunobu S. Radiation effects on blends of poly-caprolactone and diatomite[J]. Journal of polymer and the Environment, 2004(12): 95-103.
- [18] 赵华文, 黄志桂. 酸浸硅藻土制取橡胶补强填料的研究[J]. 无机盐工业, 1997(3): 11-13.
- [19] 朱志华, 梁基照. 硅藻土对聚合物的填充改性[J]. 上海塑料, 2005(2): 38-40.
- [20] 梁基照, 彭 万. 硅藻土含量和粒径对填充 PP 冲击强度影响[J]. 现代塑料加工, 2007, 19(3): 35-37.
- [21] 张 旭. 硅藻土的矿物学特征及改性沥青中的应用[D]. 吉林大学硕士论文, 2004.
- [22] 李晓民, 张肖宁, 李 智. 硅藻土改性沥青胶浆的动态粘弹特征分析[J]. 公路, 2006(7): 145-148.
- [23] 钱晓倩, 金南国. 国内外硅藻土制品研究现状和发展趋势[J]. 材料科学与工程, 1995(1): 60-62.
- [24] 赵芳玉. 临江三级硅藻土吸附重金属的研究[D]. 吉林大学硕士论文, 2009.
- [25] 陈钟菊, 杨昆山, 张 芳. 从硅藻土制取炭黑的研究[J]. 四川化工, 1997(1): 8-9.
- [26] Osman an, Remzi Gören and Cem Özgür. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009(1): 6-10.
- [27] El-Shazly M., Duraia. Growth of carbon nanotubes on diatomite[J]. Vacuum, 2009(4): 464-468.