

【开发利用】

硅藻土的应用研究进展

胡 涛, 马永梅, 王 驰

(淮阴工学院生命科学与化学工程学院, 江苏 淮安 223003)

摘要: 我国硅藻土资源丰富, 由于其独特的物化性能, 应用范围不断得到扩展。如今硅藻土制品已广泛应用于生产实践以及人们的日常生活, 并带来了很高的经济效益。本文对硅藻土在废水处理、建筑、农业、食品饮料以及作为功能填料等领域的应用研究进展进行了综述。

关键词: 硅藻土; 应用; 改进; 吸附

中图分类号: P619.265; TD985

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2009)01-0016-03

Research Progress of the Application of Diatomite

Hu Tao, Ma Yongmei, Wang Chi

(School of Life Science and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

Abstract: The diatomite is affluent in our country, based on their unique physical and chemical properties, many products of diatomite were developed. The production of diatomite has been widely used in living field, and bring about high economic benefit. The application of diatomite in the field of sewage, construction, agriculture, drink as well as filling material were introduced in detail.

Key words: diatomite; application; improvement; adsorption

硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩, 主要由硅藻和其他微体生物(放射虫, 海绵等)的硅质遗骸组成。其化学成分以 SiO_2 为主, 含有少量 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和有机质等(见图 1), 其中

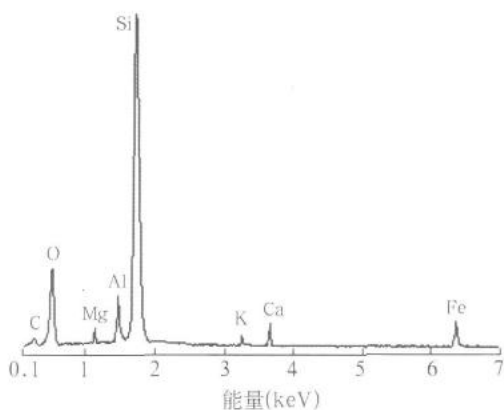


图1 硅藻土的EDS图

SiO_2 的含量是评价硅藻土质量的重要参数, SiO_2 含量越高, 说明其质量越好^[1]。一般情况下, 硅藻土中 SiO_2 含量 $> 60\%$ 均可被列为开采、利用的范围。其颜色呈白色, 灰色或浅褐色等, 杂质含量越高, 则反映出的颜色越深, 其微观形貌也因硅藻细胞形状的不同而有圆盘形、针形、筒形、羽状等(见图 2)。硅藻土在我国分布广, 资源丰富, 资源总量近 4 亿 t, 仅次于美国, 居世界第二位。硅藻土具有孔隙度高、吸附

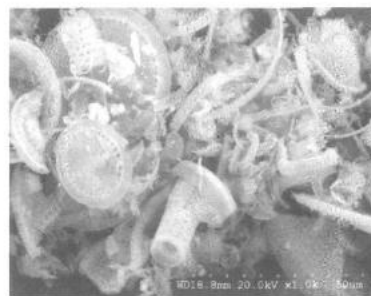


图2 硅藻土的SEM图

性强、容重小、熔点高、隔热、吸声、折射率低、化学性能稳定等特点, 因而被广泛应用于许多领域。经焙烧、酸处理^[2]消除铁杂质和一些粘土矿物)等改性再加工后得到的硅藻土应用范围就更为广泛。

1 硅藻土在水处理中的应用

硅藻土的硅藻壁壳上有多级、大量、有序排列的微孔(见图 2), 这种特殊的结构, 赋予它许多优良性能, 如稳定性强, 孔隙度高, 吸附能力大, 所以在废水处理中得到广泛应用。

纺织印染工业产生大量有色废水, 其中残余的染料毒性强、降解难, 单纯的依靠生化方法, 降解后的污水仍含有一定的有毒物质。目前, 利用吸附法来处理此类污水, 效果较为理想^[3]。硅藻土的吸附、脱色

【基金项目】江苏省建设厅科技项目(JS2007ZD12); 淮阴工学院科研项目(351707076)。

能力高, 价格较活性炭低廉, 有望代替活性炭成为理想的染料废水吸附材料。

硅藻土直接投入废水中吸附去除污染物, 处理效率较低。若将其焙烧、复配或性能改进^[4]后再用作废水处理, 可大大提高其净化效率。虽然硅藻土对水中的污染物沉降速度快, 但几乎无法去除其中的氨氮, 如与纳米分子筛复配, 则能结合两者的优点, 对氨氮的去除率明显提高^[5]。生活污水和工业废水中的胶体颗粒大多是带负电的, 而硅藻土的 ζ 电位也为负。因此, 普通硅藻土作为污水的吸附剂, 无法使胶体脱稳, 处理效果不佳。硅藻土经破碎, 制成矿浆, 静电分离, 脱水得硅藻精土, 在其中加入一定量的改性物质, 可以制成处理各种水质的硅藻精土水处理剂^[6], 如将硅藻土提纯, 加入一定量的 FeCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等, 对其表面改性后, 对生活、工业废水具有很强的脱色及除臭效果, 并对其中的固体悬浮物、BOD及COI都有较高的去除率^[7], 得到的絮凝物脱水快, 可回收利用, 降低了成本。

垃圾渗滤液中含有大量的难生物降解的有机物, 是一种较难处理的废水, 如将硅藻土进行PAC复选法改进, 可以明显减少硅藻土的投加量, COD的平均去除率也有较大提高^[8]。采用 γ -巯丙基三甲氧基硅烷对硅藻土进行了巯基改性, 改性后的硅藻土对重金属离子 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附性能明显提高^[9]。而硫酸及微波辐射活化改进处理后的硅藻土, 则对生活污水中的硫化物有着很好的去除效率^[10]。改性后的硅藻土对 Cr^{6+} 也有较好的去除率^[11]。改性硅藻土还可用来处理医药废水, 对水中有害菌有较好的吸附去除效果^[12]。

硅藻土在膜分离技术处理废水中也有较好的应用。在氧化铝微滤膜上涂敷硅藻土, 低温下煅烧制备可反冲洗的硅藻土微滤复合膜, 冲洗后硅藻土剥落, 载体膜可再利用^[13]。利用平板膜处理一定污泥浓度的污水时, 投加硅藻土, 其助滤特性可增加泥饼过滤性能, 不易形成泥饼层, 在短期内能有效地减轻平板膜受污染的状况, 提高膜的水通量^[14]。目前国外还研制出一种孔径小于 $1\mu\text{m}$ 的硅藻土无机膜材料, 此材料分离效率高, 可用于饮用水的除菌。

2 硅藻土在建材中的应用

我国有丰富的硅藻土资源, 充分利用硅藻土资源, 开发新型硅藻土建材产品, 对我国的建筑行业的发展有重要意义和良好前景。

以硅藻土为主材料, 添加其他化合物, 可以制得很多性能更为优良的建材。如在硅藻土中加 K_2O 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 SiO_2 及少量 Al_2O_3 , 再涂加一些碱性金属, 经一系列工序后制得的泡沫玻璃, 是一种很好的隔热、吸声材料。在隔热保温填料中, 硅藻土性能比轻质碳酸钙、海泡石效果更好^[15]。此外, 在胶乳水泥体系中加入一定量硅藻土填料, 其吸附性可克服胶乳外渗、消除体系气泡, 并能提高水泥石的抗压与抗折强度, 降低滤失量与析水量, 增强体系的防霉性能^[16]。

用二次烧成法制备的以硅藻土为主要原料的装饰性硅藻土陶瓷, 借助XRD和SEM手段对其分析, 所得陶瓷具有强度高、吸水率低、收缩率小、比重轻等特点, 是一种优良的环保型天然室内装修材料^[17]。我国部分地区硅藻土粘土矿物含量较高, 此类型的硅藻土经加热后, 容量轻、强度高, 是一种极好的天然轻骨料, 目前, 已成功用于生产轻型墙体材料。近年国内研制出一些具有特色的硅藻土砖, 这种砖密度低、抗压强度高, 但与国外同样的硅藻土砖相比, 抗压强度、体积密度还是高于国外, 说明我国在硅藻土的开发研究利用方面与国外相比还存在着一定的差距。

3 硅藻土在农业中的应用

研究表明, 硅藻土无毒, 易与粮食分离, 分离后还可再利用, 作为杀虫物质已被许多害虫防治专家认同。硅藻土之所以能够防治害虫, 是因为当昆虫在混有硅藻土的粮食中爬行时, 硅藻土会粘附在昆虫体表, 破坏昆虫表皮中的蜡质层等防水结构, 导致虫体失水, 进而引起死亡。

荆门市在两个无虫储粮库开展对照试验, 经过两年半的时间证明, 硅藻土杀虫剂的表面拌合和低温储粮相结合可有效抑制粮库害虫的发展^[18]。硅藻土在粮食储藏中的杀虫效果会受到粮食湿度和环境温度的制约, 当粮食中的含水量较高时, 会降低杀虫效率^[19]。硅藻土及其提取物还可用作农田果园的杀虫剂、除草剂^[20], 将硅藻土颗粒散布到地面上或埋入土中, 可吸附杀死一些害虫。硅藻土并非对所有的害虫都具有较好的杀灭效果, 如用硅藻土不能完全阻隔白蚁上树的危害^[21], 加上这种方法仍需开沟施药, 操作过程也较烦琐费力, 因此在园林树木的白蚁防治中亦不宜推广应用。

硅藻土可用作化肥的优良载体及包裹剂, 硅藻土表面上的微孔可均匀吸附化肥并将其包裹, 防止其颗粒长期敞开堆放而吸湿结块。含60%~80%的硅藻土以及少量微生物菌群的新型环保生化肥料, 能通过提

高植物自身免疫机能、促进植物生长、改良土壤本身的状况来实现植物生长过程中减少 30%~60% 的普通化肥及杀虫剂用量的目的。硅藻土还可用作饲料添加剂,能有效延长饲料在胃中的停留时间,增加残余消化的吸收,促进畜禽生长。

4 硅藻土在功能材料填充中的应用

硅藻土具有体轻、质软、多孔、比表面积大及化学性能稳定等一系列优良特性,是众多工业领域中广泛应用的一种功能性填料。硅藻土填料的加入能使体系产生弹性效应、强度效应、光催化等效应^[22]。

在塑料及橡胶制品中,硅藻土的添加使得成品体系中的弹性模量增加很多倍^[23]。但是在制备过程中,硅藻土填料颗粒与体系的混合程度极其关键。混合不当会使得填充制品产生气泡或孔隙,反而降低填充体的弹性程度。

聚甲醛(POM)是一种线型高结晶性高聚物,纯 POM 由于其高结晶性及收缩的不稳定性,使其难于适应精密成型的要求^[24]。硅藻土填料的加入,能使其结晶速率大大加快,从而使球晶明显细化,有利于改善 POM 的精密成型性能。不同的硅藻土,还可以用于沥青高温性能改性,当加入 SiO₂ 含量大于 80% 的硅藻土,可提高沥青的高温稳定性,且杆状硅藻土沥青胶浆的高温性能优于球状硅藻土^[25]。硅藻土还可作为造纸填料,能够改进纸张的不透明度和亮度,提高平滑度和印刷质量、减小纸张因湿度而引起的伸缩。

5 硅藻土在食品饮料中的应用

硅藻土在食品饮料领域也具有重要的作用。由于硅藻土可除菌、除杂质、除异味,能使产品性能稳定、适应性好。目前在酒类、清汁型饮料、葡萄糖浆及食醋中都得到了广泛的应用。

对于发酵后的啤酒,用硅藻土不仅能去除酵母菌^[26],还可用来吸附降解絮凝质、蛋白质以及部分细菌等。经选矿、水洗、加工后的云南先峰硅藻土,处理白酒的基酒,可消除白酒中的异味、怪味和某些缺陷,使白酒具有较好的口感和色香味^[27],还可用来去除葡萄糖浆在糖化过程中的副产物,包括低糖物质、老化的淀粉、纤维素、蛋白质及糖化酶残余物质等。采取硅藻土过滤技术对食醋除菌与加热灭菌效果进行比较,应用硅藻土过滤后除菌率为 96.4%^[28],还能保证食醋的澄清度,达到久贮不返混,同时避免加热产生焦糊味,影响口感。硅藻土已成功地应用于菊花蜜植物饮料、夏枯草凉茶、鸡骨草凉茶及花旗参蜜凉茶清汁型饮料的过滤^[29],得到清亮透明有光泽的滤液,产品经长时间放置均无明显沉淀产生。

6 结语

硅藻土还可作为抛光剂、漂白剂、干燥剂、催化剂载体、油脂脱色剂,也可用于制备沸石分子筛、白炭黑等材料,其成本低,制备过程无污染,是绝大多数非金属矿物无法替代的。我国的硅藻土虽然丰富,在许多领域并未得到充分应用,且产品质量与发达国家也存在明显差距,应加大对硅藻土的投资和开发,深入研究硅藻土提纯的新技术,满足新产品开发的需要;还应结合硅藻土特性,开展相关的应用研究,如硅藻土表面微观改性、微孔结构的人为调控等,开发硅藻土的新用途,进一步提升其附加价值。

【参考文献】

- [1] Wu J L, Lin J H. The application of diatomite in environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(9): 196-203.
- [2] Kunwadee R, Aphiruk C. Thermal and 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, 287: 6-13.
- [4] Khraisheh M A M. Enhanced dye adsorption by microemulsion-modified calcined diatomite[J]. *Adsorption*, 2005, (11): 547-559.
- [5] 李文朴, 王银叶, 高富. 纳米分子筛和硅藻土去除水中氨氮的比较研究 [J]. *哈尔滨商业大学学报*, 2006, 22 (2): 23-26.
- [6] Gao B J, Jiang P F. Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 250(3): 273-279.
- [7] Shawabkeh R A, Tutunji M F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay[J]. *Applied Clay Science*, 2003, 24: 111-120.
- [8] Wu J L, Yang Y S. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite[J]. *J Hazard Mater*, 2005, 127(3): 196-203.
- [9] Majeda A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 99(29): 177-184.
- [10] 刘景华, 吕晓丽. 硅藻土微波改性及对污水中硫化物吸附的研究 [J]. *非金属矿*, 2006, 29 (3): 36-37.
- [11] 汪德进, 黄银芝. 硅藻土吸附水中 Cr(VI) 的试验 [J]. *化学工程师*, 2007, (6): 28-30.
- [12] 沈岩柏, 朱一民, 魏德洲. 硅藻土对诺卡氏菌的吸附作用 [J]. *东北大学学报*, 2005, 26 (2): 183-185.
- [13] Zhang X B, Meng G Y. Sintering kinetics of porous ceramics from natural diatomite[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2005, 88(7): 1826-1830.
- [14] 杨德立, 吴志超, 顾国维. 投加硅藻土对平板膜通量的影响 [J]. *水处理技术*, 2005, 31 (7): 38-41.
- [15] 秦玉明, 李远才. 装饰性硅藻土基陶瓷的制备和表征 [J]. *基建优化*, 2007, 28 (3): 124-126.
- [16] 张雯华, 张发爱. 涂料原料和涂层厚度对反射隔热保温性能影响研究 [J]. *涂料工业*, 2007, 37 (6): 30-32 (下转第 25 页)

