

硅藻土在一些高附加值产品中的应用及其基础研究

袁 鹏 吴大清

(中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640)



【摘 要】 硅藻土是重要的非金属矿物材料。本文综述了它在具有高附加值的功能材料领域,包括助滤剂、吸附剂、载体中的应用,并从这些产品对原料的要求的角度,探讨了有关硅藻土的成分、结构、表面酸性、羟基结构、界面反应性,以及提纯处理的研究现状。

【关键词】 硅藻土;功能材料;助滤剂;吸附剂;载体
中图分类号:P588.24 /文献标识码C

硅藻土在矿物学上属蛋白石结构,是重要的非金属矿物材料。它独特的硅藻壳体结构、强吸附性、大比表面积、高孔隙度、耐高温等优良性质,决定了它被广泛应用于化工、石油、建材等许多工业领域。其中,以硅藻土为原料制备助滤剂、吸附剂和载体,可使其产生较高附加值,因此应用最为广泛。

对1990年代中期以前的十年间,世界上有关硅藻土的专利和文献所做的统计表明^[1],硅藻土在助滤剂、吸附剂和载体中的应用,占其总应用量的60%强。笔者对C. A. 1997年到1998年共三卷(Vol. 126~128)进行了统计,在总共三百三十余篇关于硅藻土应用的专利和文献中,有关上述应用的资料量接近80%。这体现了世界范围内硅藻土应用研究的趋势。本文将就硅藻土在这些领域中的应用与基础研究现状进行论述。

1 硅藻土在助滤剂、吸附剂和载体中的应用现状

1.1 作为助滤剂和吸附剂的应用

1990年代中期,世界上硅藻土总开采量中的

62%~65%用于加工过滤材料^[2],其中,绝大部分用于制备硅藻土助滤剂。硅藻土助滤剂按生产工艺分为干燥品、煅烧品和熔剂煅烧品;按用途则分为食品用和工业用两大类。食品用助滤剂用于啤酒、饮水、食油、饮料、糖汁、液体食品添加剂等的过滤。工业用硅藻土助滤剂用于各种无机、有机溶剂、有机化工中间体、药品、无机盐的过滤。如过滤游泳池水、磷酸盐、彩色显象管荧光粉、三聚氰胺、压延机油、乙二醇废液以及化妆品、杀虫剂、润滑油等^[1,3,4]。

硅藻土吸附剂具有优异的吸附性能。主要用于矿物油、动植物油、的脱色精炼和各种粗制油、重油和污染油的净化;改性硅藻土可用于不同3d元素的吸附提纯^[5];以硅藻土为主要原料制成的废水处理剂处理效果良好^[6];新研制成的硅藻土空气除臭剂也已投入使用^[1]。

此外,涂料、农药、无毒杀虫剂等以硅藻土为填料的精细化工产品,也往往利用了硅藻土的吸附特性。

1.2 作为载体的应用

硅藻土是得天独厚的载体材料,1960年代被用作色谱固定相载体,并一直沿用至今。在现代工业

中,它主要被用作催化载体材料,大量用于氧化、氢化、脱氢、水合、还原等化工反应过程,如被用作钨催化剂载体、磷酸催化剂载体和汽车尾气处理器中的催化剂载体等^[1,3]。

此外,国外已研制出了气液分配色谱载体、分子色层分离载体、气相色谱载体、薄层色谱载体、生物医药工程载体以及化肥、农药载体。

2 各种硅藻土产品对原料的要求及提纯处理

2.1 助滤剂和吸附剂的要求

硅藻土助滤剂产品必须达到规定的理化要求和卫生要求,并且应尽可能地具有良好的过滤质量。对于前者,有关的国家标准或行业标准已做出了规定,如用于食品工业的助滤剂产品,对有害微量元素的基本限量是:铅的质量分数 $\leq 4 \times 10^{-6}$,砷的质量分数 $\leq 5 \times 10^{-6}$ 。对产品中的水溶物和酸溶物也进行了限量(据 QB/T2088-1995)。原土的化学组成与此项要求关系密切,目前,对助滤剂用一级硅藻土原土主要成分的要求是: $w_{SiO_2} \geq 85\%$, $w_{Al_2O_3} \leq 5\%$, $w_{Fe_2O_3} \leq 1.5\%$ ^[7]。

过滤质量的指标包括滤速和澄清度。产品的生产工艺不同,其特点也不同。干燥品直接由原土净化后干燥所得,孔径较小,用于澄清过滤和精密过滤。煅烧品和熔剂煅烧品由于经过煅烧,孔径变大而比表面积变小,用于高速过滤。其中熔剂煅烧品的煅烧温度可达 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此要求相应原土需由耐高温的硅藻种属构成。

硅藻土作为吸附剂的应用与助滤剂有相似之处,在用于食品的吸附精炼时,要求达到卫生标准。硅藻土助滤剂与吸附剂在机理上的差异在于,前者利用类似筛分过程的物理效应,后者主要是吸附剂与被吸附物质的界面反应,需要人们针对界面反应机理展开相关基础研究。

2.2 催化载体的要求

载体原料要求具有较大的比表面积和适宜的孔结构,以利于负载。用途不同的载体材料的具体要求不同。就催化载体而言,要求硅藻土原料的比表面积不小于 $20\text{ m}^2/\text{g}$,同时要求尽可能除去原料中对催化剂强度、热稳定性影响很大的杂质矿物,如粘土矿物、石英,以及引起催化中毒的成分,如 Ni、Pt 催化反应中铁的氧化物。此外,硅藻土具有固体酸碱结构,能提供对催化反应产生影响的活性中心(包括 Lewis, Brønsted 酸中心),例如,烯烃异构化反应

和芳烃烷基化反应在两种酸中心上均可进行。而在某些反应中,硅藻土表面的羟基结构也会对反应产生影响^[8]。因此,硅藻土表面酸性和羟基结构的研究具有重要意义。

2.3 硅藻土的提纯

硅藻土的提纯处理是其应用的第一步,各种产品对原料纯度的要求为提纯处理提出了目标。提纯方法按工艺可分为化学提纯法和选矿提纯法。化学提纯法以酸处理为主,辅以擦洗、加温、煅烧等过程提高效率^[9,10],或利用微波作用加速反应^[11]。选矿提纯法主要包括磁选法、沉降分离法、絮凝法^[10,12]。

目前的选矿提纯方法难以满足专用产品对纯度的要求;酸处理法虽可制备纯度较高的硅藻土,但它成本高、酸用量大、污染环境的缺点,大大影响了其应用前景,同时,目前采用磨矿或单纯擦洗的方法^[13],清理壳体内部粘附的微细杂质矿物和壳体上的有机被膜,容易破坏硅藻壳体,这些都迫使人们探索新的提纯技术。

近年来,国外非金属矿物的浮选技术迅速发展,为此提供了一条很有希望的途径。如果从硅藻土表面物理化学性质、成分、微结构、微形貌入手,研究各组分与表面剂界面反应性的差异,通过在预处理(擦洗等)及提纯分离过程中添加合适的表面剂,控制反应条件,进行表面改性(表面电性、疏水性等),再进行浮选提纯,可望获得良好效果。

3 硅藻土的基础研究现状

硅藻土提纯处理的需要和专用产品的要求,是进行硅藻土成分、结构、表面酸性和羟基结构,以及界面反应性等基础研究的方向。

3.1 成分

从矿物成分上讲,硅藻土由蛋白石组成,杂质为粘土矿物,石英、钾长石等;其化学成分为非晶质二氧化硅,杂质主要包括 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 。这些杂质成分有两个来源,一是来自杂质矿物,如粘土矿物;二是来自于硅藻骨架。杂质元素在骨架中的分布呈现某种规律性,例如, SiO_2 质量分数随小环藻—冠盘藻—直链藻种属的变迁顺序逐渐降低,而 Fe_2O_3 则依此顺序增加, Al_2O_3 在直链藻中出现最多;在硅藻骨架的各部位中, SiO_2 质量分数最高的部位为最“实在”的部分,如小环藻的壳面、冠盘藻的膜等。这些现象可能是硅藻生活环境的变迁及生理过程的反映^[14,15]。

由前述可知,杂质的存在对硅藻土产品的性能影响巨大。然而,就目前的提纯技术水平而言,很难

较彻底地除去杂质矿物;而硅藻骨架中的杂质成分,更是提纯所难以解决的。因此,开展关于杂质对产品性能影响机理的研究,探索对负面影响的抑制技术,是十分必要的。

3.2 结构

按壳面观,硅藻分为中心目和羽纹目。非晶质 SiO_2 在细胞壁上不均匀沉淀,形成纵沟、纹饰及各种构造。不同种属的硅藻所具有的纹饰或构造本身的差异(孔径的大小、孔的连通与否等),导致了不同种属硅藻在比表面积、孔结构等表面性质上的差异。

国内硅藻土的比表面积通常为 $19 \text{ m}^2/\text{g} \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$,主要孔半径为 $50 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$,孔体积为 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.98 \text{ cm}^3/\text{g}$,不同产地的硅藻土分别具有一级、二级和三级孔结构。羽纹目硅藻普遍发育有纵沟,真孔较少,比表面和孔体积较小;中心目硅藻中的直链藻、圆筛藻一般比表面积和孔体积较大,如以直链藻为主的山东临朐硅藻土的比表面积达 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[16,17,18]。

用适当浓度的酸进行酸洗处理,可提高硅藻土的比表面积,增大孔体积。不同种属的硅藻土在焙烧处理条件下,比表面、孔体积的变化不同。以吉林硅藻土为例,400℃时由于表面水的除去,比表面达最大值,600℃以后,细孔开始熔化,比表面降低,1150℃时因结构塌陷降至最低^[18,19]。在焙烧时,不同种属硅藻骨架中的无定形 SiO_2 转变为方石英,并导致结构塌陷的相变温度也不同,羽纹目硅藻由于细胞壁较厚,耐热性好,相变温度可达1200℃^[20,21]。

3.3 表面酸性及羟基结构

硅藻土表面酸性及羟基结构对催化反应,界面吸附反应均有重要影响。开展对酸性中心、羟基类型及分布的研究十分必要。

测试技术的运用是固体表面酸性研究的关键。运用红外光谱及Hammett指示法、气相碱吸附法、程序升温脱附法等方法所进行的研究表明^[22],不同产地的硅藻土具有不同的酸强度和酸浓度,这被认为是由于孔结构和表面结构的不同所致。例如,广东硅藻土的内表面具有最负的曲率半径,硅羟基排列紧密,吸附 NH_3 分子牢固,故TPD脱附温度高,酸性较强。

对表面羟基类型的研究表明^[22],羟基类型随产地的不同而有所差异,如浙江白土表面存在三种羟基,即自由(Isolated)羟基、邻位(Vicinal)羟基和季位(Geminal)羟基。浙江蓝土及吉林、广东、云南土表面则仅有自由与邻位两种羟基。这种差异与酸性

强弱有关,如季生硅羟基能产生三配位硅原子,可能是产生较强酸性的原因。

采用酸化处理和加热脱羟基的办法可以改变表面酸性。研究表明^[23],浙江土经HCl活化后,B酸强度降低,L酸强度提高。在焙烧条件下,随温度升高,酸强度逐渐增加;酸浓度先是增加,温度达600℃后,酸量减小,温度升至950℃时,酸量急剧降低。

对上述现象的产生的本质机理,目前尚未作出满意的解释。而且,不同方法所得到的结果有时并不一致,有待今后深入研究。在研究中还应注意及时地引入新测试技术,如利用2,6-二第三丁基吡啶等试剂对B酸的专一性吸附,结合红外光谱进行表面酸性测定^[24],利用激光拉曼光谱,准确探测B酸、L酸量^[25],以及用高分辨的NMR技术测定表面羟基类型^[26,27]。

3.4 界面反应性

在硅藻土的功能性应用中大量涉及界面反应,但目前该领域的研究空白很多,仅有少数关于界面作用机理的研究,如吸附尿激酶的机理研究^[3]。硅藻土作为载体与催化活性组分的界面作用,以及吸附重要无机离子和有机化合物的研究都亟待开展。当前,硅藻土提纯是拓宽其应用领域所必须首先解决的问题,因此,研究浮选提纯新技术中,硅藻土与浮选药剂的作用机理,尤其是活化剂(如金属离子)作用下,各组分可浮性的变化规律;抑制剂的选择性抑制技术;以及捕收剂的捕收机理和最佳浮选条件等方面的研究,显得十分紧迫。

前人对 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等少数氧化物与表面活性剂的界面作用已进行了研究,得出了有关界面作用控制因素,吸附层结构等问题的研究结果,并初步建立了相应的反应模式^[28,29,30];并运用ESR、NMR、RAMAN等现代测试技术,从分子水平上研究界面作用^[30,31]。

这些研究的方法、理论和技术手段对硅藻土界面作用的研究具有借鉴作用。

4 硅藻土研究前景展望

世界硅藻土工业自十九世纪六十年代出现起至今,经历了一个应用领域不断拓展、产品种类不断丰富过程。其间,提纯技术的持续发展起到了不可或缺的推动作用。可以预见,今后硅藻土研究和应用的主要方向仍将是:进一步提高硅藻土纯度,和继续积极开发新产品。

从应用的角度看,高纯度(指非晶质二氧化硅含量 $\geq 95\%$)硅藻土制品具有明显的优势。近年来,国

外有关高纯制品的研究方兴未艾,国内在此方面则处于滞后、被动地位。长久以来,国内研究人员将提纯目标定位于满足助滤剂产品的需要,而对高纯制品的研究裹足不前。就提纯技术而言,目前以酸处理为主的技术将愈来愈难以满足世界范围内对环境保护的要求,需尽快研究新的提纯技术。这些应成为今后研究工作的重点。同时,为满足新产品开发的需要,应充分利用硅藻土独特的表面性质、孔结构开展

有关的应用基础研究,着重于对硅藻土表面性质和结构的人为调控,例如,表面的纯化、活化处理,表面疏水、亲水改性,制备表面有机衍生物,以及调控硅藻土的孔径等^[32]。

有理由相信,随着上述研究的逐渐深入,硅藻土在诸如新型载体、功能性填料、有机硅前驱体、纳米材料反应器等方面的新用途将不断被发现,其应用范围会更加广阔。

参考文献

- 李兆龙,陶薇薇. 硅藻土在精细化工产品中的应用现状[J]. 非金属矿, 1993, (1): 31~34.
- 荣贵一, 车秀敏. 非金属矿物与岩石材料工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 362~366.
- 陈荣三, 杨宇翔. 国产硅藻土研究进展及其新应用[J]. 化工时刊, 1997, 11(5): 54~56.
- 李卓然. 硅藻土助滤剂及其在彩色显像管荧光粉过滤中的应用[J]. 非金属矿, 1993, (4): 29~31.
- Lakor L. Fresenius. *Journal of Analysis Chemistry*, 1995, 351(6): 583~584.
- 王泽民, 董德明, 马小凡等. 利用硅藻土复合净水剂处理造纸废水的研究[J]. 非金属矿, 1997, (3): 33~35.
- 王泽民. 我国硅藻土助滤剂工业存在的问题及解决途径初探[J]. 非金属矿, 1993, (2): 35~39.
- 梁炳等. 催化科学与技术—催化剂新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 70~71.
- 王泽民, 马小凡, 王义等. 硅藻土提纯研究(Ⅱ)[J]. 非金属矿, 1997, (6): 20~23.
- 于瀚. 云南硅藻土提纯研究[J]. 非金属矿, 1997, (5): 24~26.
- 回瑞发, 徐玉书等. 微波作用下硅藻土中氧化物析出量的实验研究[J]. 吉林大学学报, 1994, (3): 71~74.
- 石道民, 张宗华. 云南寻甸硅藻土选矿提纯试验研究[J]. 非金属矿, 1993, (1): 7~10.
- 郑水林, 李杨, 杜玉成等. 吉林某矿含粘土硅藻土提纯工艺研究[J]. 非金属矿, 1997, (4): 49~50.
- Wang F Y, Zhang H F, et al. A mineralogical study of diatomite in Leizhou Peninsula [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1995, 14: 140~151.
- 冯璞, 张惠芬, 王辅亚. 雷州半岛硅藻土中的硅藻及其化学成分[J]. 矿物学报, 1995, 15: 29~35.
- 陈荣三, 戴安邦. 国产硅藻土结构的研究[J]. 化学学报, 1996, 54: 57~64.
- 朱浩然, 刘志礼等. 硅藻土中的硅藻种类组合及其物理化学性能的关系[J]. 南京大学学报, 1981, 1: 83~90.
- 杨宇翔, 王鹏, 陈荣三. 硅藻土比表面的研究[J]. 南京大学学报, 1991, 27: 706~714.
- 王辅亚, 张惠芬, 冯璞. 雷州半岛硅藻土煅烧中的结构变化[J]. 矿物学报, 1995, 15: 40~46.
- 陈国玺, 张惠芬, 王辅亚等. 硅藻土的热谱特征[J]. 矿物学报, 1995, 15: 36~39.
- 冯璞, 张惠芬等. 硅藻土的²⁹Si 魔角旋转核磁共振谱[J]. 矿物岩石化学通报, 1997, 16(增刊): 22~23.
- 杨宇翔, 吴介达, 王鹏等. 硅藻土表面酸性质的研究[J]. 无机化学学报, 1996, 12: 356~361.
- 杨宇翔, 吴介达, 黄忠良. 几种硅藻土的表面电化学性质的研究[J]. 无机化学学报, 1997, 13: 11~15.
- J. R. 安德森著. 催化剂表征与测试[M]. 庞礼等译. 北京: 轻工业出版社, 1989. 215~216.
- 杨先春, 陆婉珍, 赵莹莹. 用激光喇曼光谱定量测定表面 L 酸和 B 酸量[J]. 石油化工, 1991, 20(5): 340~344.
- Korotky D A, Sverjensky J W, Salisbury J W, et al. Detection of surface hydroxyl species on quartz, γ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2 193~2 210.
- 杨一青. 高分辨率核磁共振研究固体催化剂表面酸性的试验技术及应用[J]. 石油化工, 1997, 26(1): 60~67.
- Bijsterbosch B H. Characterization of silica surfaces by adsorption from solution investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1974, 47(1): 187~198.
- Cases J M, Villieras F. Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption-adsorption on heterogeneous surfaces [J]. *Langmuir*, 1992, 8(5): 1 251~1 264.
- Luuk K. Koopal, Ellen M Lee, Marcel R Bohmer. Adsorption of cationic and anionic surfactants on charged metal oxide surfaces [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 170: 85~97.
- Erik Soderlind, Peter Stilbs. A ²⁹Si NMR study of two cationic surfactants adsorbed on silica particles [J]. *Langmuir*, 1993, 9(8): 2 024~2 034.
- 王杏奇, 高爽, 于连香等. 卟啉纳米材料的新法合面[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(6): 855~857.

PRESENT SITUATION IN APPLICATION OF DIATOMITE IN FIELDS OF SOME PRODUCTS WITH HIGH ADDITIONAL VALUS AND RELATED FUNDAMENTAL RESEARCH

YUAN Peng WU Da-qing

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640)

Abstract Diatomite is an important nonmetallic mineral raw material. This paper summarized its application in the fields of some products with high additional value, including filter-aids, support and adsorbent. Based on the properties of functional materials and their requirements for raw material, the fundamental research on diatomite's mineralogy and chemical composition, structure, surface acid site properties, type of surface hydroxyl groups, and related interface reactions, was generalized, and the study on the purification processing of diatomite was also discussed.

Key words diatomite; functional materials; filter-aids; adsorbent; supporter

ISSN 1001-6372(2000)01-0001-04; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author Yuan Peng, male, 24 years old, a Ph D candidate majoring in mineralogy of the Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science. Now he is engaged in mineral physics and mineral material sciences.