

战略性非金属矿产

硅藻土资源特点及在战略新兴产业中的应用*

吴照洋^{1,2}, 张永兴^{1,2}, 张利珍^{1,2}, 谭秀氏^{1,2}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;

2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;

中图分类号: TD976+.5; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0134-08

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.018

摘要 总结了国内外硅藻土的储量和产量, 描述了我国硅藻土的分布, 指出了我国硅藻土储量丰富, 资源相对集中, 是我国重要的具有优势的非金属矿资源, 易于规模化开发利用; 分析了硅藻土的孔结构特性及表面羟基结构与应用之间的关系, 概述了硅藻土在传统行业和战略新兴产业当中的应用, 提出优质硅藻土是我国的紧缺资源, 今后需要加大对中低品位硅藻土的研究开发, 同时结合硅藻土的理化特性, 加强对硅藻土表面微观改性、微孔结构的人为调控研究, 不断拓展硅藻土在战略新兴产业当中的应用。本文对硅藻土在新兴产业当中的应用研究具有重要的参考价值。

关键词 硅藻土; 紧缺资源; 微观改性; 战略新兴产业

硅藻土是一种硅质生物沉积岩, 是由十几微米到几十微米的单细胞水生藻类遗骸(壳体)堆积在一起, 经过亿万年的地质变迁形成的。硅藻土完整地保留了生物体特有的微孔道属性, 在小分子吸附、微杂质去除方面效果明显, 已经被广泛应用到食品、医药、水处理、建材等各个行业, 在人们的生产和生活当中发挥着重要的作用, 可以说, 硅藻土是自然界赋予人类的宝贵财富, 被誉为“孕育生命的海底草原^[1]”。

1 硅藻土资源概况

硅藻土资源分布广泛, 储量丰富, 全球有约122个国家或地区发现有硅藻土资源^[2], 全球共有硅藻土9.2亿t^[3], 远景储量35.73亿t^[4], 2018年全球硅藻土生产总量为270万t。其中美国是世界第一大硅藻土生产国, 约占世界总产量的29.26%; 近几年, 由于欧洲对硅藻土需求的增加, 中国硅藻土产量被丹麦超过, 居世界第三位, 约占世界总产量的15.56%。其它主要硅藻土生产国还有南非、秘鲁、日本等国家。全球硅藻土产量和储量分布见表1。

我国硅藻土资源主要分布于东北、东部沿海以及

表1 全球硅藻土产量和储量分布 /kt

Table 1 Global diatomite production and reserve distribution

Country or region	Yield		Reserves	Basic Reserves
	2017	2018		
America	768	790	250 000	500 000
Argentina	57	60	NA	NA
China	420	420	110 000	410 000
Denmark	440	440	NA	NA
France	75	75	NA	2 000
Germany	52	50	NA	NA
Japan	100	100	NA	NA
Mexico	97	100	NA	2 000
Peru	110	110	2 000	5 000
South Africa	NA	270	NA	NA
Spain	50	50	NA	NA
Turkey	62	60	44 000	NA
Other countries	224	220	550 000	NA
Total	2 460	2 700	920 000	NA

注: NA 为资料暂无。资料来源: USGS, Mineral Commodity Summaries, February 2019。

四川、云南一带, 截至2017年, 我国共有硅藻土矿区数71个, 查明资源储量约为5.13亿t, 相较于2016年的4.94亿t, 增加3.9%^[5]。其中吉林省有矿区50个, 查明资源储量约为3.56亿t, 约占全国总查明资源储量的73.68%^[6]。硅藻土资源以中低品位为主, 优质资源占总储量不足10%, 且95%以上位于长白山

* 收稿日期: 2019-11-08

基金项目: 中国地质调查局地质矿产评价专项(DD20190590)

作者简介: 吴照洋(1982-), 男, 硕士研究生, 助理研究员, 主要从事矿物材料的制备研究, E-mail: wzy500@sina.com。

地区。矿床类型主要为火山物源沉积型矿床(吉林长白、山东临朐、浙江嵊州市硅藻土矿等)和陆源沉积型(云南寻甸、四川米易硅藻土矿等)矿床,成矿时代集中在第三纪和第四纪,以第三纪为主。吉林、山东、浙江、四川以中心硅藻纲为主,云南腾冲以羽纹纲硅藻为主。我国硅藻土资源储量分布占比见图1(数据来源:国土资源部2015年全国矿产储量通报)。

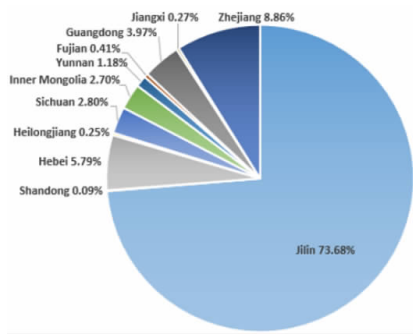


图1 我国硅藻土资源储量分布

Fig. 1 Distribution of diatomite resources in China

我国硅藻土矿高度集中, SiO_2 含量高于80%的优质矿床较少。仅有吉林长白县的马鞍山矿床和西大

坡矿床属于优质矿床,可不经选矿直接用作助滤剂,其他地方的硅藻土 SiO_2 含量在50%~75%不等。但随着多年开发,我国的这两处优质矿床资源开采殆尽,亟需加大对中低品位矿床的深加工利用水平,以满足国内市场对硅藻土的强大需求。可见,硅藻土在我国属于优势非金属矿资源,但同时,优质硅藻土特别是一级硅藻土也是我国的紧缺资源。

2 硅藻土的性质

硅藻土的矿物成分主要是蛋白石及其变种,其次是黏土矿物—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,偶见辉石、金红石、锆石,海相沉积中可见海绿石^[7]。有机物含量从微量到30%以上。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、吸水性和渗透性强的性质。

硅藻土作为固体酸,呈微弱酸性,硅藻土中的二氧化硅多数是非晶质,可与碱发生反应,碱中可溶性硅酸含量为50%~94%,非晶质 SiO_2 加热到800~1000℃时变为晶型,碱中可溶性硅酸可减少到20%~30%。部分产区硅藻土化学多项分析见表2。

表2 部分产区硅藻土化学多项分析

Table 2 Chemical analysis of diatomite in some producing areas

Region	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	L. O. I
Jilin	74.48	7.62	0.94	0.52	0.80	0.56	3.89	0.450	8.22
Zhejiang	62.34	14.25	1.85	0.51	0.41	0.78	4.76	0.084	12.62
Inner Mongolia	71.28	8.86	1.41	0.68	0.95	0.67	2.98	0.041	9.67
Sichuan	70.54	11.95	2.01	0.63	0.57	2.16	3.11	0.032	7.73
Yunnan	59.08	15.16	2.35	0.74	0.85	0.81	4.53	0.121	14.33

硅藻土的密度1.9~2.3 g/cm³,堆密度0.34~0.65 g/cm³,比表面积40~65 m²/g,孔体积0.45~0.98 cm³/g,吸水率是自身体积的2~4倍,是热、电、声的不良导体,熔点1650~1750℃,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。在扫描电镜下可以观察到特殊的圆环和直链构造,在圆盘结构表面,密布排列着有序的微孔结构(图2~图4)。这些微孔对温度的耐受性较好,在900℃下煅烧2h,微孔在硅藻壳壁上仍保存完好,直到1200℃,大部分微孔结构才得到破坏,这些丰富独特耐温良好的孔结构,构成了一个吸附交换的场所,形成了硅藻土特殊的应用性能,为硅藻土在多个行业的应用奠定了基础。

硅藻土表面和微孔内被大量硅羟基所覆盖,存在

着氢键^[10],其结构如图5所示。这些-OH基团使硅藻土具有表面活性和吸附性,并呈现弱酸性。由于形

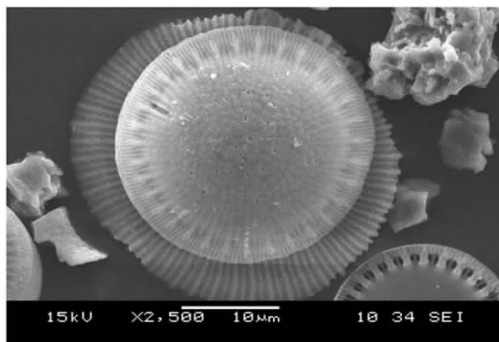


图2^[8] 圆盘藻

Fig. 2^[8] Discus algae

成硅藻土的硅藻个体很小,一般只有1~100 μm,而细菌的直径一般在0.5~5 μm,病毒直径在17~300 nm,胶体分散系粒子直径只有1~100 nm,气体分子直径往往不足1 nm,这就使得硅藻土具有了一定的容错空间,对细菌、病毒、粒子、气体分子形成了一定的截留能力。

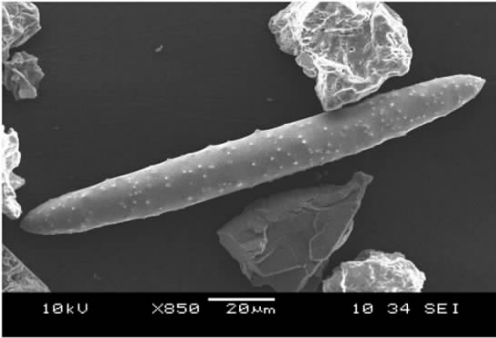


图3^[8] 直链藻
Fig. 3^[8] Straight-chain algae

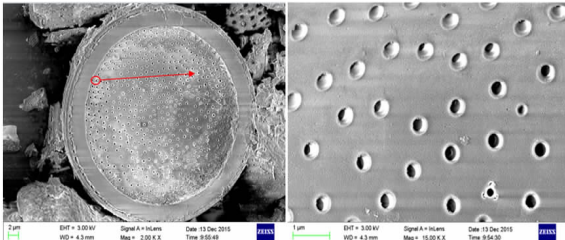


图4^[9] 硅藻土局部孔道
Fig. 4^[9] Diatomite local channels

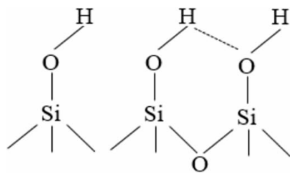


图5 硅藻土硅羟基结构
Fig. 5 Diatomite hydroxyl structure

3 硅藻土矿物材料在传统行业中的应用

基于硅藻土无机矿物属性和天然多孔结构特性,硅藻土被作为矿物材料应用到多个行业,表现出无毒无害、绿色环保、吸附效果显著、补强功能明显的特点,在不同行业当中优点相当显著。

农业上,根据硅藻土pH值中性、吸附性能强、容重轻、细度均匀、易混合的特点,将其添加到化肥当中,成为良好的化肥包覆剂,可以长时间堆放而不会吸湿结块,同时提升肥料的缓释促释效果,提高肥料

的利用效率。这主要是因为硅藻土中保存有大量的硅藻壳体,这些由活性非晶质SiO₂构成的硅藻壳体,壳壁上均匀分布着丰富的微孔,其主要孔半径范围为500~8 000 Å,为吸附化肥创造了必要的物理条件。对于难溶的磷酸钙肥料,经过硅藻土包裹且不加黏结保护层的磷肥P3012淋失率大于纯磷钙(P),200 min的淋失率提高了一倍,达到13%以上,明显加快了磷肥的释放速率;而对于易溶的氮肥和钾肥,经过硅藻土包覆后,氮肥200 min的淋失率从接近100%降低到87%,钾肥200 min的淋失率从接近100%降低到78.9%^[11],缓释效果显著。此外,利用硅藻土无毒、悬浮性好的特点,可以用作除草剂和各种生物农药载体,抑制杂草的生长,延长药效,助长农作物的生长^[12]。

橡塑行业中,硅藻土可用作天然橡胶、合成橡胶的补强填充剂,增强硫化胶的物理机械性能。尤其是应用在浅色橡胶制品中,可替代补强剂白炭黑,或者部分替代白炭黑使用,能使硫化胶体表现出较理想的硫化特性,良好的物理机械性能^[13]。与传统无机填料相比,门尼黏度低,流动性、脱模性好,胶料硫化时间短,又能赋予橡胶制品良好的强度、回弹性、低压变、耐油、耐热、绝缘等性能,其应用前景十分可观^[14]。

水处理行业中,硅藻土作为吸附剂,吸附废水中的重金属离子,降低化学需氧量(COD)和色素含量,使废水达到可排放标准。铅锌冶炼行业产生的废水中含有Pb²⁺、Zn²⁺等重金属离子,需要经过处理后才能排放。对硅藻土进行碳酸钙改性,在Pb²⁺浓度100 mg/L、pH 4.83、反应时间60 min、温度25℃、用土量1 g/L时,对Pb²⁺去除率可达99.94%,吸附量92.70 mg/g;对硅藻土进行氧化锰改性,在Zn²⁺浓度100 mg/L、pH值为6.54,反应时间60 min,温度25℃,用土量3 g/L时,对Zn²⁺去除率达到80.42%,吸附量25.78 mg/g。用酸化改性制备的硅藻土复合絮凝剂处理造纸、焦化工业废水,废水COD去除率达70%~80%,脱色率大于90%^[15]。周跃光采用改性硅藻土与活性污泥相结合的工艺处理昆明东、西两个垃圾填满场的渗滤液,对悬浮物和色度的去除率分别在98%和96%以上^[16]。

空气净化领域,由于硅藻土表面有大量的硅羟基,其表面和内部整齐排列着丰富的微孔,硅羟基和微孔的存在使硅藻土能与多种有机物分子发生物理化学吸附。在硅藻土表面负载特定的氧化物,能够加强对有机分子的捕获效果,促使有机分子分解为无害

分子,提高对有机分子的去除率。硅藻泥装饰壁材 48 h 对甲醛的净化率为 90.9%,经 300 °C 处理过的硅藻土对二甲苯的净化率为 76.0%;硅藻土和 TiO_2 复合的装饰壁材在 45 °C 下,15 h 对甲醛的净化率接近 100%,对氨的净化率为 91%,净化持久性可达 93.4%^[17]。

工业催化领域,主要是将硅藻土作为催化剂的载体材料使用。在硫酸生产过程当中,为提高化学反应速率,要用到钒催化剂,将催化剂 V_2O_5 负载到硅藻土上,增大 V_2O_5 与硫磺的接触面积,从而提高化学反应速率。在这个工艺过程当中,硅藻土的使用量要占到催化剂总量的 60%~70%。我国钒催化剂制备工艺成熟,可制备低温、中温、宽温不同型号的催化剂,满足不同的生产工艺需求。

在建筑行业,通过硅藻土改性沥青(SBS),代替普通的石油沥青 AH-70,应用于路面铺设,硅藻土改性沥青的软化点提高,路面抗高温能力增加,不易产生车辙现象;而且硅改沥青的压缩应变能密度在 -40 °C 时仍大于基质沥青,低温弯曲试验与低温压缩试验也优于基质沥青,非常适用于寒冷地区的道路建设。使用硅藻土生产的轻质保温板材,不仅强度高,还具有保湿调湿的作用,可以根据环境的变化吸收或释放水分,自动调节湿度平衡,避免室内过分潮湿或干燥,还可以有效降低粒状棉和珍珠岩高耗能原材料的使用量,提升产品的绿色生产水平^[18]。

食品、药品、化工助滤剂领域是硅藻土最主要的用途,约占中国硅藻土总产量的 35%。硅藻土经过煅烧,制成助滤剂后具有大的孔隙率和比表面积,表现出更强的吸附能力、渗透能力和抗压缩能力。硅藻土助滤剂用于工业生产中不仅能显著提高过滤速度,同时还可改善滤液品质,增强澄清度,其作用过程包括筛分和吸附两个方面,悬浮物和胶体等大颗粒物质,在通过硅藻土过滤床时被筛除,细菌和病毒通过吸附作用被截留在助滤剂表面及内部微孔中^[19]。同时,硅藻土在液体底部形成的沉降层与吸附在其表面的微粒能够起到架桥作用,进一步增强对微细颗粒的筛分作用,提高截留精度^[20]。相比于纤维素和珍珠岩助滤剂,硅藻土助滤剂滤速适中,助滤效果好,且化学性质稳定,不易与其他物质发生反应;与活性炭相比,价格要便宜一半以上,且原料来源易得,制取工艺简单,所以在石油化工、食物产品、冶金、医药及废水处理上得到广泛应用。

4 硅藻土在战略新兴产业中的应用

“节能环保、新兴信息产业、生物产业、新能源、新能源汽车、高端装备制造业和新材料”是国家战略性新兴产业规划及中央和地方的配套支持政策确定的七大新兴产业。硅藻土及硅藻土矿物材料制品不仅因其独特的性能在传统行业中得到广泛应用,在战略新兴产业当中应用前景也非常广阔。

4.1 节能环保领域

建筑能耗在能源消耗中所占比例最大,降低建筑能耗与人类的可持续发展息息相关。相变材料能够利用自身的相态变化实现对能量的吸收与释放,与建筑材料相结合,可以起到降低室内温度波动幅度、提高居住舒适度的作用,因此,在建筑节能领域受到人们的广泛关注。

硅藻土具有丰富的孔道结构,当生活环境中的相对湿度发生变化时,多孔材料可以吸收或释放水蒸气。可以调节室内环境的相对湿度,使人感觉舒适,并减少能源消耗^[21],日本东北大学 Hirota Maeda 利用水热处理硅藻土吸附和释放水蒸气,并在此基础上,研制出了轻质装饰涂料和调湿功能建材^[22]。

多孔硅藻土被认为是一种能用于相变材料(PCM)的可行的候选材料,该材料可以用于经济和轻质材料热能储存^[23]。目前,国内外主要选用固-液相变材料来作为定形相变材料的相变芯材^[24]。用于建筑节能的定形相变材料的相变温度应该符合人们对建筑居住舒适度的要求(20~26 °C 之间),目前应用较多的相变材料主要是石蜡、水合盐、脂肪酸及其多种材料复合物^[25]。以改性硅藻土为载体,二元脂肪酸低共熔混合物为相变材料,通过真空浸渍法制备出的硅藻土/脂肪酸定形相变材料相变潜热为 66.65 J/g,相变温度为 17.68 °C,经过 400 次热循环,定形相变材料的总质量损失为 5.1%,热稳定良好;制成的相变蓄热板热阻为 0.068 $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$,传热系数为 4.59 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,保温隔热效果较好^[26]。聚乙二醇(PEG)/硅藻土复合相变材料的熔融温度和潜热分别为 27.70 °C 和 87.09 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$,储热效果也较好^[27]。

4.2 生物材料产业

生物催化技术是利用酶或微生物细胞或动植物细胞作为生物催化剂进行催化反应的技术,而硅藻土作为生物催化技术重要的载体材料,日益引起人们的

关注。

以硅藻土为载体的固定化酶,操作简单,酶失活少,成本低,比其他的无机载体的固定化酶平均转化率高出40%,为酶粉转化率的7倍,在30 L的生物酶法合成甾醇酯的反应中,可以连续反应7批次,转化率达到90%^[28]。邓利^[29]等用硅藻土固定化脂肪酶催化生物柴油的合成,得到酯化率达到92%。刘军民^[30]等用硅藻土吸附脂肪酶,将其进行固定化应用于酮基布洛芬的催化酯化反应,对外消旋的酮基布洛芬进行了对映体手性拆分。

把血红蛋白和硅藻土的混合溶液均匀地涂布在热解石墨电极表面,通过血红蛋白和硅藻土的非共价相互作用,阳极和阴极峰电位可达-82 mV,血红蛋白在硅藻土膜内电子传递速率明显提高,过氧化物酶活性明显增强^[31]。

将硅藻土用作生物医药载体,携带药物直达病灶,可减少药物的中间损耗,对药物起到缓释作用,不会对机体产生刺激性和致癌性;硅藻土还可以用作生物医用收敛剂,能沉淀组织内部分蛋白质而促使组织皱缩,有消炎退肿的作用,可用于治疗皮肤黏膜炎症;硅藻土对铅中毒有很好的解毒效果,每克硅藻土可吸附1 000 μg 铅,对铅的吸附率达到100%,可将人体内的铅通过吸附作用排出体外,解除铅中毒^[32]。

4.3 新能源产业

超级电容器由于其高功率密度、快速充电/放电速率、可持续的循环寿命(数百万次循环)以及优异的循环稳定性,已经成为下一代功率器件最有前景的候选之一^[33]。作为超级电容器的活性材料,独特的硅藻结构混合物具有很大的前景。

使用硅藻三维结构结合锰和镍氧化物制造的电化学电容器复合电极,具有更高的比电容和良好的循环稳定性。硅藻土经过纯化处理后,比电容为8 F·g⁻¹,通过一步水热法获得的分等级和多孔MnO₂改性硅藻土则显示出更高的容量,比电容可达202.6 F·g⁻¹,而经过刻蚀硅藻土后的MnO₂纳米结构具有更高的比电容(297.8 F·g⁻¹)和良好的循环稳定性,经过5 000次循环后,容量保留率仍高达95.92%。直链藻比圆盘藻型表现出更高的比电容,可达371.2 F·g⁻¹,经过2 000次循环后电容保持率可达93.1%^[34]。

氧化镍(NiO)由于比电容高、化学性质稳定、热稳定性好,在超级电容器方面得到了大量研究。但NiO的离子扩散常数较低、对结构敏感,这些缺点限制了

它们的应用^[35,36]。而使用NiO改性硅藻土制备的NiO/硅藻土超级电容器,比电容可达218.7 F·g⁻¹,经过1 000次循环后,容量保留率仍高达90.61%,循环稳定性极好^[37]。

硅的能量密度为石墨的11倍,所以硅是锂离子电池最具吸引力的负极材料之一。而硅和多孔硅负极使用的最大限制之一是生产成本过高,这使得它们对于新兴的电动车行业吸引力较小。通过镁热法还原商业硅藻土获得多孔硅颗粒,可以克服锂离子电池合成硅成本过高的问题,硅藻土被认为是用于制造多孔硅负极十分有前景的原材料。

硅与碳涂层的结合可以缓解硅的体积变化,保持多孔硅颗粒之间的电接触^[38]。首先将硅藻土中的无定型SiO₂还原成单质硅,再用聚丙烯酸(PAA)对其进行碳化,得到高比表面积的纳米硅,对其进行循环充放电试验,当循环达到50次后,比放电容量仍高达1 102.1 mAh/g,负极保持的比容量为654.3 mAh/g,接近石墨比放电容量理论值(372 mAh/g)的2倍^[39]。

中国科学技术大学姚宏斌教授课题组和俞书宏教授领导的研究团队受硅藻土具有多级结构特征的启发,通过镁热还原法将天然的硅藻土转化为具有多级孔道结构的硅框架,将该多级结构硅框架与熔融态的锂金属混合并充分搅拌反应制得锂-硅复合粉体,再采用聚环氧乙烷基聚合物固态电解质(PEO-SPE)对锂-硅粉体进行表面修饰,最后通过冷压工艺将锂-硅混合粉体在模具中压制成具有多级结构的复合锂金属负极(PEO-DLSL)。在PEO-DLSL中,锂金属嵌在PEO-SPE修饰的Li_{4.4}Si框架的孔道结构之中,提升了其与电解质的接触面积,有利于得到更均匀的锂离子流,保持了电极结构的完整性,使得在较高电流密度下(>0.5 mA/cm⁻²),多级结构锂金属复合负极能够实现锂金属的均匀沉积和脱出,有效抑制了锂枝晶的生长,可稳定性循环超过1 000 h不短路,同时极化电压可以保持在100 mV以下,0.5C倍率下可循环500圈,容量衰减速率为0.04%/每圈,而传统的锂箔负极在循环50~75圈后就发生了短路,显示出了优异的循环稳定性^[40]。

此外,氢能是一种清洁高效的替代能源,但其储存特别具有挑战性,在室温和大气压力下难以建立安全有效的系统。高孔隙率、大表面积、小粒径、强吸附性和优异的热稳定性等优点使硅藻土成为储氢的理想选择^[41]。陈伟^[42]采用PdCl₂溶液以浸渍还原法制备了载钯硅藻土复合材料(Pd/K),与纯钯相比,载钯

硅藻土样品吸氢量有所降低,吸放氢平台压稍有升高,平台斜率增大,其吸氢速率比纯钡的高1倍以上;吸放氢焓变值降低,熵变值升高。经2 000次吸放氢循环后,载钡硅藻土的样品饱和吸氢量和吸氢速率未改变,粉化率仅为3.6%。

4.4 高端装备制造

碳化硅分子内存在着牢固的共价键,具有金刚石的结晶结构^[43],强度和弹性模量高,能够显著增加复合材料的断裂韧性和抗弯强度,同时,化学性能稳定、电性能优异,是一种耐氧化、耐腐蚀且具有高度化学惰性的物质,它的热稳定性和热传导性能较高、热膨胀系数较小,并且在高温条件下表现出半导体性质,被誉为“晶须之王”^[44],在国防、航空领域被广泛用作元器件的增韧材料。将硅藻土进行酸浸和煅烧处理得到SiO₂含量较高且比表面积较大的硅藻精土,再以硅藻精土和碳粉为原料利用原位碳热还原法在1 200~1 500 °C下煅烧可以制备出高纯的β-SiC产品^[45]。Simonenko^[46]等以硅藻土为硅源,酚醛树脂作黏合剂和还原剂,经1 400 °C碳热还原,也制备出了SiC,王军凯^[47]在此基础上,以工业硅藻土和酚醛树脂为原料,Ni(NO₃)₂·6H₂O为催化剂前驱体,采用催化反应的方法制备出了SiC,制备出的SiC可以满足国防太阳能光伏产业、半导体产业、压电晶体产业工程性加工材料的需求,但往往产率太低,仍需改进。

硅藻土还是工业上广泛用作磨料的天然物料之一,被用作发动机、汽车抛光剂,增加表面光泽度,提高耐磨性和去垢力。

4.5 新材料领域

硅藻土在新材料领域里的研究一直是学者们关注的重点和热点。围绕硅藻土开展的新材料研究非常多,开发出来的产品种类也比较丰富。

纳米TiO₂/硅藻土复合光催化材料技术是目前国内外该研究领域唯一转化为工业化生产的原创性技术成果,具有可持续高效吸附和分解室内甲醛等有毒有害气体的功能。中国矿业大学(北京)郑水林^[48]教授领导的团队,在2013年与企业合作,投产了年产1 000 t纳米TiO₂/硅藻土复合材料产业化示范线建设,得到国家“十二五”国家科技支撑重点项目课题“低品位硅藻土资源高效利用与深加工关键技术研究”和2012年国家发改委“产业振兴和技术改造专项”中央预算内投资计划的立项支持,生产出来的复

合材料被应用到木质百叶窗和硅藻土壁材当中,远销欧美日韩等发达国家。

硅藻土本身具有丰富的微孔,用其制备微孔陶瓷不需要添加任何成孔剂,是制备微孔陶瓷的优良原料。利用硅藻土制备出的微孔陶瓷耐高温、耐腐蚀、耐热冲击、孔径分布窄而均匀,具有使用寿命长、成本低的优点,被广泛应用于食品和生物制品的过滤、提纯及电解液的过滤、气体除尘及工业污水曝气装置^[49]。于滢^[50]用吉林的优质精选土作填料,成功地开发出硅藻土微孔陶瓷膜管,产品平均孔径为2.5 μm,气孔率39.4%,抗压强度达到11.62 MPa。

硅藻土的主要成分是非晶质的SiO₂,熔融点1 600 °C左右,低于石英熔点(1 700 °C),故是玻璃工业的节能原料,其需用量也很广阔。通过添加适量的长石、石英和铝矾土,形成烧制陶瓷所需的Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-CaO或CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂多元熔融体系,再将制得的玻璃按常法做分相热处理及酸浸析处理即可得到微孔玻璃。使用硅藻土作为硅源,熔制温度比用通常原料要低,熔制时间也较短^[51]。

膜分离技术是21世纪新兴高科技之一,硅藻土作为最早适用于啤酒微滤中的膜材料之一,逐渐向废水处理、蛋白质和血浆过滤的超滤和纳滤膜用材料发展。硅藻土内部微孔丰富,具有90%左右的空隙^[52],且Si-O键形成了坚硬的微孔骨架,使膜材料本身具有较好的强度,可使被过滤液体获得高流速比的同时,并能滤除微细的固体悬浮物,细小微粒以及细菌进入助滤剂内孔和复孔而得以截留,最小可截留0.1~1 μm的杂质粒子^[53]。以硅藻土超滤膜^[54]和膜组件为核心,通过压力驱动提升膜的分离过程,可以实现水的再利用,并且在蛋白质的分离上应用突出,此外,对硅藻土进行氧化物改性,使其兼具离子选择功能和纳滤功能,可以广泛应用于地下水和废水中重金属和有害物质的选择性吸附。

5 结语

硅藻土是重要的非金属矿产,在我国分布范围广,占世界储量比重大,是我国的优势矿种,其无定型硅质组分含量高,天然多孔,具有较强的吸附能力,应用范围遍及社会生活的各个方面,对人们的生活水平和国家的工业发展起到了重要的保障作用。但值得注意的是,优质硅藻土在全球属于紧缺资源,今后需要加大对中低品位硅藻土的研究开发,同时结合硅藻土的理化特性,加强对硅藻土表面微观改性、微孔结

构的人为调控研究,不断拓展硅藻土在战略新兴产业当中的应用。

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] 周婷婷,吴肇伟.我国硅藻土加工利用现状与研究进展[J].矿产保护与利用,2017(4):87-92.
- [3] 陈立松,彭春艳.世界硅藻土的生产、消费及市场概况[J].中国非金属矿工业导刊,2008,68(3):58-59,63.
- [4] 肖力光,赵社,余万增.硅藻土国内外发展现状及展望[J].吉林建筑工程学院学报,2010,27(2):26-30.
- [5] 马小杰,马建明,于江薇等.中国矿产资源报告[R].北京:地质出版社,2018,10:1-4.
- [6] 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.
- [7] 贾凤梅,陈俊涛,黄鹏.硅藻土的加工及应用现状[J].中国非金属矿工业导刊,2006,54:55-58.
- [8] 陈南春.矿业重金属废水的资源化处理技术研究——以电解锌漂洗废水为样本项目[R].桂林:桂林理工大学,2015:9-16.
- [9] 吴照洋.吉林长白山难利用硅藻土加工利用技术研发[R].郑州:中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,2015:49-54.
- [10] 栗艳锋,高莹.硅藻孔径调控技术及应用[J].矿产保护与利用,2014(4):45-50.
- [11] 张秀兰,栗印环,王晓晶,等.硅藻土对肥料的控释作用研究[J].信阳师范学院学报,2014,27(2):255-258.
- [12] 付万森,刘占龙.硅藻土在橡胶制品中的应用[J].橡塑技术与装备,2002,28(2):29-30.
- [13] 付万森,刘占龙.硅藻土在橡胶制品中的应用[J].橡塑技术与装备,2002,28(2):29-30.
- [14] 郭云波.硅藻土在橡塑中的应用与发展前景[C]//“诚信”杯橡胶制品新技术交流暨信息发布会,2010.
- [15] 邵红,王恩德,范文玉,等.复合絮凝剂 XG-1 用于工业废水的处理[J].化工环保,2002,22(1):35-37.
- [16] 周跃光.用改性硅藻土、活性污泥处理城市垃圾渗滤液的研究[J].云南环境科学,2004,23(B04):143-145.
- [17] 毕博,杨鑫,孟岩岩,等.硅藻土在净化室内空气方面的研究进展[J].装饰装修天地,2017,14:106-107.
- [18] 彭超,李申,王今华,等.硅藻土在建材行业的应用[J].河南建材,2016(1):3-4.
- [19] 聂西度,符靛.电感耦合等离子体质谱法测定硅藻土助滤剂中的重金属元素[J].光谱学与光谱分析,2015(11):3192-3195.
- [20] 姜玉芝,贾嵩阳.硅藻土的国内外开发应用现状及进展[J].有色矿冶,2011,27(5):31-37.
- [21] Chen Z, Su D, Qin M H, et al. Energ build[J], 2015, 86: 1-6.
- [22] H. Maeda, S. Kato, E. H. Ishida. Materials from diatomaceous earth for moisture control application. Int. J. Appl. Ceram. Technol, 2009, 6: 431-436.
- [23] Jeong S G, Jeon J, Lee J H, et al. Int J Heat Mass Transfer[J], 2013, 62(1): 711-717.
- [24] 倪海洋,朱孝钦,胡劲,等.相变材料在建筑节能中的研究及应用[J].材料导报,2014,11(11):100-104.
- [25] 王立久,孟多.有机相变材料的建筑节能应用和研究[J].材料导报,2009,23(1):97-100.
- [26] 王东旭.脂肪酸/硅藻土定形相变材料的制备及建筑节能应用研究[D].锦州:辽宁工业大学,2017.
- [27] Karaman S, Karaipekli A, Sari A, et al. Sol Energy Mater Sol Cells[J]. 2011, 95(7):1647-1653.
- [28] 余森申.硅藻土酶抑制剂规模化生产及应用[D].北京:北京化工大学,2016.
- [29] 邓利,谭天伟,王芳,等.脂肪酶催化合成生物柴油的研究[J].几生物工学报,2003,1(19):98-101.
- [30] 刘军民,许建和,刘幽燕,等.混合溶剂系统中固定化脂肪酶对酮基布洛芬的催化酯化反应[J].高等学校化学报,1998,19(12):1959-1963.
- [31] 王海燕,樊春海,李根喜.血红蛋白在硅藻土膜内的电子传递和酶活性研究[C].中国生物化学与分子生物学会第八届会员代表大会暨全国学术会议论文摘要集,2001年:32-33.
- [32] 新新.硅藻土和膨润土在医药中的解毒效果[G]. Building Materials Industry Information, 2003, 12:27.
- [33] 张育新,张新宇,吴明浩,姜德斌.硅藻土在新能源领域的应用[J].中国材料进展,2018,37(5):331-338.
- [34] Li F, Xing Y, Huang M, et al. J Mater Chem A[J]. 2015, 3(15):7855-7861.
- [35] Wu Q F, Hu Z H, Liu Y F. J Mater Eng Perform[J]. 2013, 22(8):2398-2402.
- [36] Marcinauskas L, Kavaliauskas Z, Valincius V. J Mater Sci Technol[J], 2012, 28(10):931-936.
- [37] Zhang Y X, Li F, Huang M, et al. Mater Lett[J]. 2014, 120(4):263-266.
- [38] Wu B, Wang T, Feng Y, et al. Nature Communications[J]. 2015, 6:6468.
- [39] Campbell B, Ionescu R, Tolchin M, et al. Sci Rep[J]. 2016, 6:33050-33058.
- [40] Fei Zhou, Zheng Li, Yu - Yang Lu, et al. Diatomite derived hierarchical hybrid anode for high performance all - solid - state lithium metal batteries[J]. Nature Communications, 2019 (10) : 2482.
- [41] Karatepe N, Erdogan N, Ersoy - Mericboyu A, et al. Chem Eng Sci[J]. 2004, 59(18):3883-3889.
- [42] 陈伟,李慎兰.载钨硅藻土的制备及其吸放氢性能研究[J].原子能科学技术,2010,44(8):920-925.
- [43] 李喜宝,柯昌明,李楠. SiC 晶须增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J].材料导报,2007,21:394-397.
- [44] 宋祖伟,戴长虹,翁长根.碳化硅晶须的生长机理与制备方法[J].青岛化工学院学报,2001,22(3):242.
- [45] 石晓辉.生物微孔 SiC 的制备[D].长春:长春工业大学,2015.
- [46] Simonenko E P, Simonenko N P, Zharkov M A, et al. J Mater Sci[J], 2015, 50(2):733.
- [47] 王军凯,邓先功,张海军,等.以酚醛树脂和硅藻土为原料低温催化反应合成碳化硅粉体[J].稀有金属材料与工程,2018,47:95-98.
- [48] 听中国矿大郑水林教授谈硅藻土产业发展及其应用前景[G].中国粉体技术网,2017.
- [49] 冯乃谦等.新型硅藻土陶粒的研制[J].新型建筑材料,1996,(2):24.
- [50] 于蕊.我国硅藻土作填料的研究[J].建材工业信息,2003(10):33-34.
- [51] 张凤君.硅藻土加工与应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [52] 贾嵩阳.硅藻土素面砖的制备及性能研究[D].沈阳:沈阳理工大学,2012:1-3.
- [53] 唐利利.多孔硅藻土滤料的制备及其强化过滤的试验研究[D].广州:中山大学,2008:9-11.
- [54] 张建军.膜分离技术的研究与应用[J].广州化工,2015,43(7):23-24.

Characteristic of Diatomite and Its Application in Strategic Emerging Industries

WU Zhaoyang^{1,2}, ZHANG Yongxing^{1,2}, ZHANG Lizhen^{1,2}, TAN Xiumin^{1,2}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;

Abstract: In this article, the global diatomite reserves and production in recent two years are summarized, and the distribution of diatomite in China is described. It is pointed out that diatomite is rich and relatively concentrated in China, which is an important non-metallic mineral resource and is easy to be developed on a large scale. Also, the relationship between the surface hydroxyl structure and the pore structure of diatomite and its application is analyzed. Also, its application in traditional industries and strategic emerging industries is reviewed. It is suggested that high quality diatomite is a scarce resource and the development of medium and low-grade diatomite should be strengthened in the future. At the same time, considering the physical and chemical characteristics of diatomite, the research on micro-modification of its surface and the artificial control of micro-porous structure should be strengthened to expand its application in strategic emerging industries. This paper has an important reference value for the application research of diatomite in emerging industries.

Key words: diatomite; scarce resource; micro-modification; strategic emerging industries

引用格式:吴照洋,张永兴,张利珍,谭秀民. 硅藻土资源特点及在战略新兴产业中的应用[J]. 矿产保护与利用,2019,39(6):134-141.

Wu ZY, Zhang YX, Zhang LZ and Tan XM. Characteristic of diatomite and its application in strategic emerging industries[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(6):134-141.

官方网站:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn