

我国硅藻土加工利用现状与研究进展^{*}

周婷婷¹, 吴肇玮², 孟令国², 方萍², 周世杰², 高淑玲²

(1. 中煤科工集团沈阳设计研究院有限公司, 辽宁省 沈阳市 110066; 2. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁省 沈阳市 110819)

摘要:在简述我国硅藻土资源概况及其特性的基础上, 分别从硅藻土在不同领域的应用、硅藻土的提纯和硅藻土的改性 3 个方面进行了较为全面的论述, 最后阐明了我国硅藻土资源加工利用过程中存在的主要问题及发展方向。加强原矿性质分析与提纯工艺研发、深化改性方式及机理研究、开发高端复合功能材料是扩展硅藻土应用领域和提高其产品价值的有效途径。

关键词:硅藻土; 助滤剂; 提纯; 改性

中图分类号: TD976⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2017)04-0087-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.04.018

The Status and Development of Diatomite Utilization in China

ZHOU Tingting¹, WU Zhaowei², MENG Lingguo², FANG Ping², ZHOU Shijie², GAO Shuling²

(1. CCTEG Shenyang Engineering Company, Shenyang 110066, China; 2. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Based on the brief analysis of diatomite resources in China and its character, its utilization in different fields and its purification and modification were expounded respectively. The main problems and development directions of diatomite utilization in China were summarized finally. It is an effective approach to extend its utilization fields and to increase its produce values that strengthen the analysis of raw ore and the development of purification technology, deepen the research of its modification method and mechanism and exploit the high end compound function materials.

Key words: bentonite; filter aid; purification; modification

硅藻土属于生物成因沉积岩。单细胞植物硅藻的细胞壁富含硅质, 在外层形成坚硬的外壳, 大量硅质遗骸经过几百万年甚至更长时间的沉积矿化作用, 最终形成硅质沉积岩^[1]。在形成硅藻土的过程中, 硅藻遗体中特殊的硅藻质氧化硅在地质成矿作用下形成非晶质态的硅藻蛋白石。由于其生物成因, 硅藻土具有有序排列的微孔结构, 这种独特的结构赋予其孔隙率高、堆积密度小、比表面积大、导热

系数低、吸附性强、活性好等诸多优点^[2], 同时该资源还具有分布广泛、价格低廉等特点, 因此它在工业中的应用也非常广泛。

1 硅藻土资源概况及其特性

1.1 硅藻土资源状况

全球硅藻土资源储量丰富, 全世界有 120 多个

* 收稿日期: 2017-03-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(N150101001)

作者简介: 周婷婷(1983-), 女, 选煤工程师。

通讯作者: 高淑玲(1980-), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师。邮箱 gaoshuling@mail.neu.edu.cn。

国家或地区具有硅藻土资源,已探明储量约 18.42 亿 t。美国拥有 2.5 亿 t 硅藻土储量,约占全球总储量的 27.2%,居全球首位,中国的硅藻土储量约占全球总储量的 19.11%,仅次于美国,位列世界第二^[3,4]。然而在全球范围内可直接加工利用的优质硅藻土资源却十分稀少,目前只在美国加利福尼亚州(罗姆波克矿床)和中国吉林省(马鞍山矿床和西大坡矿床)两地发现。

中国的硅藻土资源主要分布在吉林、云南和浙江三省,约占全国已探明储量的 80%,资源高度集中是我国硅藻土资源分布的主要特点。其中,储量居全国首位的吉林省不仅拥有占全国 50% 的硅藻土资源储量,同时也是优质硅藻土资源最富集的地区之一,仅长白矿区的优质硅藻土储量就达到上千万 t;居全国第二位和第三位的云南省和浙江省分别占有全国 20% 和 10% 的硅藻土资源储量;其余的硅藻土资源则零散分布在山东、河北、四川、广东、黑龙江、内蒙古和海南等地^[3,5-6]。优质的硅藻土资源则集中分布于长白、徐闻、化德和腾冲四地。在全国具备开采价值的 70 余处矿床中,19 处大中型矿床约占 99% 可开采储量,小型矿床所占份额极小。因此,大中型矿床是我国硅藻土资源的主要存在形式。

另一方面,硅藻土中硅酸盐结构类型与其原生植物硅藻的生物类型紧密相关。在远古时期我国硅藻种群具有明显的地域差异,其中中心纲硅藻广泛分布于吉林、浙江、山东和四川等地,而腾冲的硅藻土大多以羽纹纲硅藻作为原生植物。故我国硅藻土中的硅酸盐在结构上也具有明显的地域差别。

总体而言,我国的硅藻土资源呈现总量丰富且高度集中的特点,这有利于整合资源优势,进行规模化生产,不断提高产品竞争力。然而禀赋不佳也是我国硅藻土资源不容忽视的一个特点,随之带来生产过程中成品率低、采矿及加工利用成本高等一系列问题。

1.2 硅藻土组成与物化特性

硅藻土原土由多种含不同结晶水的非晶态 SiO_2 组成,同时还含有较多的铝、铁、钙、镁等金属的氧化物及少量有机杂质^[7]。蛋白石及其变种是硅藻土的有效矿物成分,硅藻土中的其它矿物成分包括黏土矿物(高岭石、蒙脱石、水云母等)、碎屑矿物(石英、长石、云母等)、自生矿物(黄铁矿、方解

石、白云石等)和有机质,这些矿物成分的含量因矿石类型而不尽相同^[1]。

硅藻土的硅质表面上呈现圆盘状、筒状、针状、羽状等不同形貌,并布满大量有序排列的多级微孔,这种独特的微孔结构与硅藻土的许多优良特性都紧密相关^[8]。硅藻土独特的微孔结构使其具有性质稳定、密度小($2\ 000 \sim 2\ 500\ \text{kg/m}^3$)、孔隙率大(80%~90%)、孔体积大($0.45 \sim 0.95\ \text{cm}^3/\text{g}$)、比表面积大($10 \sim 80\ \text{m}^2/\text{g}$)等优点^[9]。由于其具有较大的比表面积和孔体积,因此硅藻土具有优异的吸附能力,同时其表面存在大量不同种类的羟基,能够与其他物质发生反应或生成氢键而增强其吸附能力^[10]。在通常条件下,硅藻土表面带负电荷,能够通过静电力吸引阳离子,因此对于金属阳离子具有较好的吸附作用。

2 硅藻土应用现状

硅藻土作为助滤剂、吸附剂、填料、载体和保湿保温材料等在化学、建材、医药等领域得到广泛应用。

2.1 助滤剂

作为助滤剂是硅藻土最主要的用途,广泛用于食品、药品、化工等领域,需求量也不断提高。以优质硅藻土为原料,经过干燥、粉碎、煅烧、分级等不同工序处理后即可制成硅藻土助滤剂。按照加工工艺的不同,可分为干燥品、煅烧品和溶剂煅烧品三个大类。

硅藻土在制成助滤剂后保留了其独特的微孔结构,与其它助滤剂相比具有更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^[11]。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,通过筛分可有效去除悬浮物和胶体等大粒度物质,通过吸附作用能够将液体中的微粒吸附截留在介质的表面及内部微孔中,借助于这种形式可有效去除液体中所含的细菌和病毒^[12]。另一方面,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^[13]。

硅藻土助滤剂优良的吸附特性能够对饮料及酒类起到除菌除杂、消除异味和稳定产品质量的效果。如对于啤酒原浆,用硅藻土助滤剂既可以滤掉残余酵母菌,同时还可以吸附其中的有机杂质及细菌,使

啤酒清澈透明,口感得以改善,储存时间得以延长^[7,14]。硅藻土助滤剂在药品生产中也有应用,例如在头孢菌素 C 分离生产的选择性吸附上具有较好的效果^[15]。

硅藻土助滤剂在食品和药品生产中具有很高的安全性,因此使用硅藻土助滤剂不仅能够大幅提高生产效率,还能改善产品质量,发展前景较为乐观。预计在采用信息自动化技术后,硅藻土助滤剂的生产效率及产品质量将进一步提升。

2.2 吸附剂

硅藻土吸附剂具有良好的吸附性能,在污水处理、食用油脱色、饮用水净化等方面应用普遍。

硅藻土吸附剂的吸附作用包括物理吸附和化学吸附。硅藻土吸附剂的物理吸附能力取决于硅藻土内部的微孔结构及其孔隙率和比表面积的大小;而化学吸附的强弱则由硅藻土表面及内部孔隙中的活性羟基决定,这些活性羟基能够与吸附质发生化学反应,形成离子交换或离子对的吸附,此外这些羟基可与某些吸附质之间形成氢键,从而进一步增强吸附作用。

硅藻土表面及内部存在大量羟基,使其呈电负性,这种带电特性使其能够有效吸附带正电的粒子,通过改性,能对胶体颗粒起到脱稳、沉降、吸附和除杂的作用^[8]。例如,在硅藻土中添加 35% 的 CaCO_3 后,硅藻土能够有效吸附水中的 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属阳离子,使其达到 3.5 ~ 4 mmol/g 的吸附量^[16],硅藻土改性后吸附能力增强是物理吸附和化学吸附同时作用的结果。

硅藻土在印染废水净化处理上也具有较好效果,净化后的污水能够完全达到国家污水排放标准,其净化效果优于传统絮凝剂^[17]。另一方面,氯代硅烷改性的硅藻土对非极性芳香烃也能进行有效吸附^[18]。

硅藻土作为一种性能优异的吸附剂,可以根据需求对其改性,借此可扩大吸附范围及吸附能力,有效降低污水中金属离子、有机污染物及固体颗粒等多种杂质含量。因此,硅藻土在水资源净化领域具有净化能力强、适应范围广、无二次污染、经济可行等很多优点。

2.3 填料

填料对材料能起到降低成本、改善性能、改进工艺特性等作用,一般可分为仅能降低成本的惰性材

料和可改善材料性能的功能性填料。将硅藻土作为功能性填料来改善材料或产品的性能取得了显著成效。原有材料在添加硅藻土后能产生弹性效应、强度效应、光学效应等变化,产品的强度、稳定性、耐磨和耐酸性等性能都得以提高,比如在玻璃钢、橡胶、塑料制品中添加硅藻土后能显著增强填充体系的刚性和硬度,使产品的耐热、耐磨、抗老化等性能得以提高^[12,19]。同样将硅藻土作为塑料及橡胶制品的补强性填料,能使成品体系中的弹性模量成倍增加^[20],若在聚甲醛(POM)精密成型过程中添加硅藻土填料,能加快其结晶速率,使球晶得以细化并改善成型性能^[21]。

硅藻土作为沥青混凝土填料在改善路面性能方面也取得了良好的成效,在沥青混凝土中添加 15% 的硅藻土就能较好地改善路面的水稳定性,使路面耐磨性、抗滑性、抗压强度及抵御温差变化能力得到显著增强^[22]。硅藻土之所以能改善沥青混凝土的性能,一方面在于它们之间具有较高的相容性,二者混合后能呈现物理共混状态并实现均匀混合^[23],另一方面,硅藻土内部存在的各种各样的硅氧骨架空隙结构具有很强的附着能力和强度,能够进一步改善混凝土配料之间的相容性,更利于形成统一的整体,因而使路面的硬度、耐磨性、防腐性、耐酸碱性、抗老化和抗疲劳等性能均得以大幅改善^[24]。

2.4 催化剂载体

硅藻土是一种天然有孔材料,具有良好的热稳定性和耐酸能力,其表面存在大量的羟基和缩和羟基,这使其成为了一种天然的优良催化剂载体材料。硅藻土作为催化剂载体具有分散、支撑和稳定活性组分及协助催化等积极作用,因而将硅藻土与催化剂组合使用有助于克服催化剂的原有缺陷,提高催化性能。

将催化剂负载到硅藻土中,能增大反应接触面积从而提高化学反应速率。例如,在硫酸生产过程中将其用作钒催化剂载体,可大幅提高硫酸生产效率;在汽车尾气处理中把它用作铂系或稀土金属催化剂载体,则能显著提高尾气的净化效率^[12]。此外,硅藻土对甲醛、甲苯、苯酚等有机污染物也具有很强的吸附能力,将纳米 TiO_2 负载于硅藻土中能极大地增强其对有机小分子的催化分解作用^[25]。除此之外,硅藻土还常常作为色谱固定相载体、气相色谱载体、气液分配色谱载体、化肥载体和农药载体等^[26-30]。

2.5 建材领域

硅藻土内部疏松多孔,且含有部分黏土矿物,使其具有较强的可塑性、粘结性和烧结性,经加工后能够较好保留内部孔隙,且具有一定强度和硬度,因而常作为轻质保温墙体材料使用^[31,32]。同时还可将硅藻土添加到水泥混凝土中,以改善混凝土的强度和耐久性^[33]。

硅藻土具有独特的孔隙结构,将硅藻土微粒添加到涂料中,可以自动调节室内湿度,改善居住环境。当室内的湿度过大时,硅藻土的超微细孔能够吸收并储存空气中的水汽。当室内空气湿度下降,硅藻土微粒就将储存在超微细孔中的水份释放出来增加空气湿度^[12]。

有研究表明,使用含硅藻土的壁面材料既能调节湿度,还能产生瀑布效果,生成水分子正负离子,这些游离在空气中的正负离子群具有杀菌能力,其中的负氧离子还可使人精神焕发^[34]。含负载纳米TiO₂硅藻土的高档涂料能降解空气中的甲醛、芳香烃、氨等挥发性有机物,具有净化空气、改善居室环境的作用^[35-37]。利用以硅藻土为原料制成的建材具有保温、保湿、隔音、耐火等诸多优良性能,因此开发新型硅藻土建材产品,对提升居民生活品质,降低建筑能耗具有重要意义。

2.6 其它用途

除上述应用外,硅藻土在储粮中也常作为绿色杀虫剂,具有低毒、无残留、无污染的优点;作为土壤改性剂能够有效固定土壤中的重金属离子,发挥修复土壤、改善土壤酸碱度的功能;另外,它在制备沸石分子筛、白炭黑、抛光剂、漂白剂、絮凝剂、吸附剂型载体等方面也发挥重要作用^[38-45],其独特优势是其它非金属矿物所无法替代的。

3 硅藻土提纯研究进展

除少数优质硅藻土原矿能够直接利用外,大多数硅藻土原矿中硅藻土矿物与黏土伴生、同时含有少量有机质及其它杂质,因此需要提纯处理。

3.1 干法(湿法)分级

干法(湿法)分级是利用硅藻土矿物与脉石之间的相对密度差异,采用空气分离器、水力旋流器等设备对硅藻土进行初步分选。采用此种方法虽能在一定程度上提高硅藻土品位,但却不能有效去除吸

附在硅藻土表面及其内部的杂质。同时,湿法分级往往面临产品脱水困难,因此在实际生产中大多采用干法分级对硅藻土进行初步分选,以去除石英及碎屑矿物等杂质^[46]。

3.2 擦洗法

擦洗法是在硅藻土颗粒磨细后利用水流及矿物颗粒之间的剪切力使粘结在硅藻壳上的黏土矿物和碎屑矿物脱附解离。通过不断擦洗,大量杂质矿物得以分离,使其纯度不断提高,且擦洗次数越多,效果越好。另外,由于不同矿物之间存在密度和粒度差异,因而具有不同的沉降速度,通过不断擦洗沉降可以分选出粗土、悬浮黏土和精选土。擦洗法具有工艺简单、设备成本低、能耗小、环保等优点,同时也存在占地面积大、耗水多、产品干燥困难、生产周期较长等缺点^[47]。

3.3 焙烧法

硅藻土助滤剂的加工生产主要采用焙烧法,通过焙烧能够有效去除矿物中的有机质,改善矿物性能,尤其对高烧失量型硅藻土效果最佳。一般焙烧温度控制在600~800℃之间,在此温度下硅藻土中包含的有机质、易挥发和易分解物质被除去,SiO₂含量得以提高,硅藻土的孔隙率和比表面积都会变大^[48]。郑水林等^[49]在不同温度下对硅藻土进行焙烧试验,发现圆筛形硅藻土在450℃下焙烧2h后原有形貌保持不变,比表面积和孔隙率达到最大值,当焙烧温度升至900℃后圆筛形硅藻土边缘部分开始出现融化,当焙烧温度继续升高到1150℃后,硅藻土的微孔结构基本消失。因此在硅藻土焙烧处理中选择合适的焙烧温度至关重要。另外,焙烧法不能去除黏土类杂质,必须和其它方法配合使用方能达到提纯目的。

3.4 酸浸法

硅藻土中的有效成分SiO₂不溶于除HF以外的其它酸,而其它杂质矿物能溶于酸。利用该特性能够有效去除氧化物、碳酸盐、硫酸盐等矿物杂质。

酸浸法是硅藻土提纯最有效的工艺方法之一,在适宜的温度下将硅藻土和H₂SO₄、HCl等按一定的比例混合,并连续搅拌数小时,直至硅藻土中的MgO、CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃等杂质与酸反应生成可溶性盐类,然后过滤、洗涤并干燥,即可制得高品位优

质硅藻土,通常酸浸法能够使 SiO_2 含量提高到 90% 以上^[47,50]。在酸浸过程中,通过控制用酸量、反应温度、反应时间和搅拌速度等条件可控制提纯效果。郑水林等采用浓度为 72% 的硫酸对硅藻土进行酸浸处理,获得的硅藻土不仅纯度提高,比表面积也相应增大^[49]。大量的研究表明,酸浸处理硅藻土不仅能大幅提高其纯度,同时还可明显改善其微孔结构,使其孔隙率及比表面积增大,密度变小。

酸浸法能得到较高品位的精土,是硅藻土较有效的提纯方法,但却存在酸用量大、洗涤水用量大、废酸污染、设备腐蚀、成本高等缺点。另外,酸浸法不宜直接处理品位较低的硅藻土,该法通常用在其它提纯方法之后,以降低生产成本。

3.5 联合提纯法

除以上 4 种提纯方法外,还有磁选法、沉降法、浮选法、碱浸法等提纯方法,但每种方法都具有一定的局限性,尤其对于低品位硅藻土,单一的提纯工艺往往难以达到理想的效果,此时需要采用联合提纯法,以克服不同分选方法的局限性,获得令人满意的技术经济指标。

联合提纯法包括擦洗—酸浸、擦洗—煅烧、酸浸—焙烧、热浮选—磁选—酸煮法、擦洗—微波—酸浸、超声波—酸浸、选择性絮凝法等。例如,刘杨^[51]采用擦洗离心—酸浸法对化德硅藻土进行提纯,处理后硅藻土的白度由 64.5% 提高到 82.4%,二氧化硅含量从原先的 78.57% 提高到 92.83%,黏土类矿物和石英、长石等杂质得到有效去除;吴照洋^[52]在处理吉林某地一种高烧失量低品位黏土质硅藻土矿时,采用擦洗—煅烧工艺将二氧化硅含量由 71.28% 提升到 85.33%,其它杂质含量也大幅下降,使之达到一级精土的要求;刘姝抒^[53]采用硫酸酸浸—煅烧工艺对硅藻精土进一步提纯,最终将硅藻土白度从 41.8% 提高到 80.6%,二氧化硅含量从 82.11% 提高到 93.78%;刘阳^[54]采用超声波—微波辅助酸浸提纯硅藻土,使二氧化硅品位从 73.57% 提高到 91.17%,保持了完整的硅藻壳结构,比表面积达到 $29.552 \text{ m}^2/\text{g}$,堆密度达到 $0.3947 \text{ g}/\text{cm}^3$;张若愚^[55]则采用超声波—酸浸工艺获得了二氧化硅含量为 95.18% 的高品质硅藻土;崔志强^[56]采用擦洗—小锥角水力旋流器分级—强磁工艺对硅藻土提纯,使硅藻土精土达到工业用助滤剂二级产品的要求;罗国

清^[57]采用擦洗—沉降分级—酸浸工艺将低品位硅藻土加工为二氧化硅含量 82.45% 的硅藻土精矿。

4 硅藻土改性研究进展

硅藻土在焙烧和酸浸处理中能得到一定改性,其纯度、比表面积、孔隙率等参数可得到提高,但不能定向改变其表面物理特性。通过在硅藻土中添加金属阳离子或有机改性剂能够定向改变其表面物理化学性质,借此增强其对特定物质的吸附能力。

4.1 无机改性

往硅藻土中添加 Na^+ , Ca^{2+} 等金属阳离子,可使其原本分散的硅氧长链缔合成柱层状结构,从而形成能够容纳有机大分子的晶体孔隙,提高其对有机物的吸附能力,金属阳离子同时能够改变硅藻土表面物理化学性质,增强其对重金属离子的吸附能力。在高级硅藻土中添加适量铝系、铁系和无机高分子等絮凝剂制成的复合改性硅藻土,对城市废水中 COD_Cr 和 BOD_5 去除率能够分别达到 70% 和 73% 左右,对 SS 和 TP 的去除率能够分别达到 94% 和 92% 左右^[58]。使用碳酸钙对硅藻土进行改性过程中,当碳酸钙质量分数达到 35% 时,能够有效吸附废水中的 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子^[16]。经氢氧化钠和氯化锰改性的硅藻土,在适宜条件下能够有效吸附电镀废水中的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ,使之达到国家排放标准^[59]。

4.2 有机改性

硅藻土有机改性是在其表面添加功能性有机大分子或离子,对其进行表面改性。杜玉成等使用 HTAB(十六烷基三甲基溴化铵)、TMAB(四甲基溴化铵)以及 PAM(聚丙烯酰胺)等有机大分子(离子)对硅藻土进行改性,研究发现改性产品能有效吸附废水中的有机小分子(离子)^[60]。相类似的研究发现,使用大分子有机盐,例如质量分数 10% 的 HTAB 溶液,对硅藻土进行改性后,同样能有效降低电镀废水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子的浓度,使污水实现达标排放^[61,62]。

硅藻土在进行 PEI(聚乙烯亚胺)改性后,对苯酚的捕集效果显著增强^[63]。一些功能性有机大分子(离子)吸附在硅藻土表面后,两者之间能够产生中等强度的作用。通过这些有机大分子(离子)自身的捕收基团,例如胺类阳离子捕收剂基团、链状烷

羟基团,使硅藻土对有机污染物产生捕收作用,从而显著提高其吸附效果。硅藻土自身具有较强的微孔吸附、静电吸附,其改性产品又具备表面配位吸附、离子交换吸附等多种吸附能力,因此其吸附能力大大增强。

现阶段对硅藻土的改性研究大多集中在提高硅藻土对污水处理效果的应用上,而对硅藻土作为填料使用的改性研究还较为少见。硅藻土改性后作为填料使用不仅能够提高原有材料的力学性能,还能使其获得特殊的物理化学性能,因此今后需在此方面加强研究。

5 结语与展望

(1)中国的硅藻土产品存在种类单一、缺乏高端产品等问题。利用我国丰富的硅藻土资源,加强硅藻土深加工方面的研究,开发优质助滤剂、新型催化剂载体、功能型填料等高端产品,对于充分发挥资源优势 and 促进传统产业升级具有重要意义。同时,研发光催化降解环保材料、相变储能材料、调温保湿功能建材等硅藻土的复合功能材料也是其加工利用的一个重要方向。

(2)鉴于我国的硅藻土资源特点,使用单一工艺提纯往往难以达到理想效果,因此今后的研究重点仍是基于细致的原矿工艺矿物学特征分析,开展深入系统的分选工艺及机理研究,以确定与原矿性质相适应的分选流程、工艺条件及技术经济指标,为生产优质硅藻土提供依据。

(3)对硅藻土进行无机或有机改性,能够定向改变其表面物理化学性质,借此可增强其对特定物质的吸附能力。硅藻土的诸多特异性能本质上是基于它与吸附物之间的界面反应,因此进一步深化硅藻土表面特性及其改性方式的研究,将是扩展其应用领域、发挥其独特优势的有效途径。

参考文献:

[1] 黄承彦. 中国硅藻土及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
 [2] 徐建军, 张传顺, 管继南. 硅藻土的应用及研究进展[J]. 轻工科技, 2011, 27(5): 23-24.
 [3] 陆浩. 硅藻土资源及开发利用概况[J]. 浙江地质, 2001, 17(1): 52-59.
 [4] 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(s1): 14-18.
 [5] 韩秀卿. 国内外硅藻土资源开发现状及对策研究[J]. 中国

非金属矿工业导刊, 2001(2): 3-5.
 [6] 范宏. 西南地区硅藻土矿资源特征及开发利用的实验研究[J]. 西部探矿工程, 2007, 19(10): 158-161.
 [7] 肖力光, 赵壮, 于万增. 硅藻土国内外发展现状及展望[J]. 吉林建筑大学学报, 2010, 27(2): 26-30.
 [8] 王宝民, 宋凯, 韩瑜. 硅藻土资源的综合利用研究[J]. 材料导报, 2011(s2): 468-469.
 [9] 杨宇翔, 陈荣三, 戴安邦. 国产硅藻土结构的研究[J]. 化学学报, 1996, 54(1): 57-64.
 [10] 刘洁, 赵东风. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(5): 104-106.
 [11] 贾凤梅, 陈俊涛, 黄鹏. 硅藻土的加工与应用现状[C]//2006中国非金属矿工业大会暨全国非金属矿加工应用技术交流会论文集. 上海: 2006.
 [12] 聂西度, 符靓. 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.
 [13] 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.
 [14] 朱一民, 沈岩柏, 魏德洲, 等. 硅藻土对水相中啤酒酵母菌的吸附研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(1): 1198-1198.
 [15] 陈尧, 孙国志, 杨小荣, 等. 硅藻土助滤剂在头孢菌素C发酵液过滤中的应用研究[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(4): 28-31.
 [16] 夏士朋, 石诚. 改性硅藻土处理废水中重金属离子[J]. 河南化工, 2002(5): 24-25.
 [17] 彭书传. 硅藻土复合净水剂处理印染废水[J]. 环境科学与技术, 1998(1): 24-25.
 [18] Huttenloch P, Roehl K E, Czurda K. Sorption of nonpolar aromatic contaminants by chlorosilane surface modified natural minerals[J]. Environmental science & technology, 2001, 35(21): 4260-4264.
 [19] Mitomo H, Sasada K, Nishimura K, et al. Radiation effects on blends of poly(ϵ -caprolactone) and diatomites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2004, 12(2): 95-103.
 [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]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(3): 35-37.
 [21] 朱志华, 梁基照, 杨卫国. 硅藻土对聚合物的填充改性[J]. 上海塑料, 2005(2): 38-40.
 [22] 郑水林, 王庆中. 改性硅藻精土在污水处理中的应用[J]. 非金属矿, 2000, 23(4): 36-37.
 [23] 鲍燕妮, 石鸿, 朱晓宇. 硅藻土改性沥青微观机理研究[J]. 上海公路, 2006(4): 52-55.
 [24] 张国辉, 杨立森, 刘学民, 等. 硅藻土改性沥青混凝土路用性能研究[J]. 北方交通, 2006(9): 9-12.
 [25] Zheng S L, Shu F, Wang L J. Study on the preparation and application of compound materials of nano-TiO₂ supported on diatomite[C]//XXIV International Mineral Processing Congress. Beijing: Science Press, 2008: 2151-2156.
 [26] 李来生, 何小英, 陈红, 等. 硅藻土负载葫芦[7]脒气相色谱固定相的制备及其性能评价[J]. 应用化学, 2012, 29(3):

- 304 - 310.
- [27] 黄聪. 气相色谱键合固定相的制备及农药残留测定的应用研究[J]. 分析科学学报, 1999(1): 59 - 62.
- [28] 易大年, 贺良华, 俞镜蓉, 等. 气相色谱用担体的制备及其性能的检验[J]. 燃料化学学报, 1966(2): 97 - 102.
- [29] 于滢. 非金属矿用作化肥载体的概况[J]. 化肥工业, 2005, 32(5): 13 - 15.
- [30] 王泽民, 吴吉坤, 马小凡, 等. 硅藻土作粒剂农药载体的研究[J]. 农药, 1989, (3): 9 - 10.
- [31] Ünal O, Uygungözü T, Yildiz A. Investigation of properties of low - strength lightweight concrete for thermal insulation[J]. Building & Environment, 2007, 42(2): 584 - 590.
- [32] Uygungözü T, Unal O. Use of lightweight block element produced by diatomite in the construction[D]. Antalya, Turkey: Antalya yresi infaat mühendisligi sorunlar, 2005: 336 - 340.
- [33] 于滢, 包亚芳. 硅藻土作高性能混凝土掺合料的改性效果[J]. 新型建筑材料, 2003(12): 11 - 12.
- [34] 田福祯, 孙晓强, 李波, 等. 调湿材料的研究及应用[J]. 新材料产业, 2010(1): 54 - 57.
- [35] 董少佳. 改性 TiO₂/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.
- [36] 张浩, 任宝山, 宋宝俊, 等. 空气中微量苯的光催化降解研究[J]. 河北工业大学学报, 2006, 35(5): 115 - 118.
- [37] 崔琦, 李彦旭, 杜青平, 等. 光催化氧化法净化室内挥发性有机物的研究进展[J]. 广东化工, 2011, 38(8): 64 - 66.
- [38] 刘小青, 曹阳, 李燕羽. 硅藻土杀虫剂的研究和应用进展[J]. 粮油仓储科技通讯, 2006(1): 32 - 35.
- [39] 张尊举, 宋来洲, 张仁志, 等. 改性硅藻土絮凝剂的制备及对污泥的脱水效能[J]. 中国给水排水, 2011, 27(13): 86 - 88.
- [40] 王冬柏. 五种矿物固化剂对土壤镉污染的原位化学固定修复[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
- [41] 满卓. 以硅藻土为原料合成沸石分子筛的探索研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- [42] 崔天顺, 吴宏海, 王虹. 硅藻土合成白炭黑工艺研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(6): 34 - 36.
- [43] 李兆龙. 硅藻土在磨料中的应用[J]. 今日科技, 1993(4): 4 - 5.
- [44] 吕静, 俞从正. 吸附法对有色皮革萃取液的脱色[J]. 中国皮革, 2011(3): 45 - 48.
- [45] 张庆娜, 林海, 周红. 铁炭骨架硅藻土吸附剂微电解生物载体制备的研究[C]//2006 中国非金属矿工业大会暨全国非金属矿加工应用技术交流会论文集. 上海: 2006.
- [46] 文斐, 刘松, 袁金刚, 等. 硅藻土选矿及精选工艺探讨[J]. 非金属矿, 2014(1): 57 - 59.
- [47] 王红丽, 董锦芳, 杜高翔. 硅藻土提纯改性及应用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(6): 9 - 13.
- [48] 于滢, 于艾琳, 焦维定, 等. 中国非金属矿 - 硅藻土提纯研究[J]. 中国矿业, 1998(4): 6 - 9.
- [49] 郑水林, 王利剑, 舒锋, 等. 酸浸和焙烧对硅藻土性能的影响[J]. 酸盐学报, 2006, 34(11): 1382 - 1386.
- [50] 张凤君. 硅藻土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [51] 刘杨, 郑水林, 张祥伟, 等. 化德硅藻土选矿工艺研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(6): 72 - 75.
- [52] 吴照洋, 张志湘, 刘长森, 等. 中低品位硅藻土矿选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2016(11): 26 - 28.
- [53] 刘姝抒, 薛彦雷, 孙志明, 等. 硅藻精土酸浸 - 煅烧增白工艺与性能表征[J]. 非金属矿, 2015(6): 56 - 58.
- [54] 刘阳. 超声波 - 微波辅助酸浸提纯硅藻土的试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- [55] 张若愚, 董亦斌, 王素萍, 等. 超声波精选硅藻土研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(6): 33 - 34.
- [56] 崔志强, 杨奇丽. 某低品位硅藻土物理提纯研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(8): 2642 - 2646.
- [57] 罗国清, 高惠民, 任子杰, 等. 吉林某低品位硅藻土提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2014(1): 63 - 65.
- [58] 蒋小红, 喻文熙, 曹达文, 等. 改性硅藻土处理城市污水技术的可行性研究[J]. 环境科学与技术, 2007(3): 76 - 78, 119 - 120.
- [59] 郭晓芳, 刘云国, 樊霆, 等. 改性新型 Mn - 硅藻土吸附电镀废水中铅锌的研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(6): 42 - 45.
- [60] 杜玉成, 张红. 某低品位硅藻土提纯及作为污水处理剂的改性研究[J]. 非金属矿, 2001, 24(1): 44 - 45.
- [61] 罗道成, 刘俊峰. 改性硅藻土对废水中 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 吸附性能的研究[J]. 中国矿业, 2005, 14(7): 69 - 71.
- [62] 李门楼. 改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2004, 19(3): 81 - 84.
- [63] 高保娇, 姜鹏飞, 安富强, 等. 聚乙烯亚胺表面改性硅藻土及其对苯酚吸附特性的研究[J]. 高分子学报, 2006, 1(1): 70 - 75.

引用格式: 周婷婷, 吴肇玮, 孟令国, 等. 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 - 93.

ZHOU T T, WU Z W, MENG L G, et al. The status and development of diatomite utilization in china[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 87 - 93.