

综合评述

硅藻土制高纯超细活性 SiO_2 微粉的研究*

于焱¹, 包亚芳¹, 丁金寿¹, 李聪²

(1. 昆明陆升改性材料有限公司, 昆明, 650041; 2. 云南大学化学与材料工程学院, 昆明, 650091)

摘要: 综述了硅藻土的结构和基本特征, 讨论了高纯超细活性 SiO_2 微粉的提纯和超细粉碎制备方法及其应用领域和市场前景。

关键词: 硅藻土; 高纯超细活性 SiO_2 微粉; 提纯; 超细粉碎; 应用

中图分类号: TQ127.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2005)02-0048-04

Study on Production of High-purity Superfine Activated SiO_2 Powders from Diatomite

YU Qian, BAO Ya-fang, DING Jin-shou, et. al

(Kunming Lushen Modification Materials Ltd. Co., Kunming 650041, China)

Abstract: Mineral structure and basic characteristic of diatomite were summarized in this paper. And the preparation method of high-purity superfine activated SiO_2 powders from diatomite and its application fields and market prospects were discussed.

Key words: diatomite; high-purity superfine activated SiO_2 powders; purification; superfine grinding; application

硅藻土作为比较稀缺的非金属矿产之一, 目前主要用来作保温材料、助滤剂和钒触媒载体, 其他领域的应用还比较少。近年来纳米材料的兴起, 高纯超细活性 SiO_2 的优异性能再次引起世人的广泛关注, 成为重要的无机非金属材料之一, 成功地应用于橡胶、塑料、沥青、涂料、杀菌剂、树脂基复合材料、化妆品、陶瓷材料、颜料、电子封装、药物载体以及废水处理等领域。本文综述了国内用硅藻土制高纯超细活性 SiO_2 微粉的现状及市场前景。

以孔隙率高, 孔体积大, 质量轻, 堆密度小, 比表面积大, 导热系数低, 吸附性强, 活性好。据有关资料记载, 1 g 硅藻土中含有硅藻遗骸几千万个, 甚至上亿个, 可见单体硅藻遗骸是非常小的, 通常只有十几 μm 至几十 μm 。

硅藻土的化学结构见图1。硅藻遗骸硅藻壳的表面及其微孔, 有大量羧基覆盖, 且有氢键存在, 因而显弱酸性, $\text{pH} = 6.0$ 左右, 所以也称固体酸, 可与弱碱发生反应。其表面吸附性质与表面结构有关。

1 硅藻土的结构和基本特征

硅藻土是由单细胞低等水生植物硅藻的遗骸(俗称硅藻壳)堆积而成的, 本质是无定型非晶质 SiO_2 , 其矿物成分为蛋白石。由于它是生物成因的蛋白石, 因而具有独特的、大量有序排列的微孔, 所

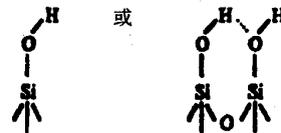


图1 硅藻土的结构

* 收稿日期: 2004-08-12; 修回日期: 2004-10-08

作者简介: 于焱(1932-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授级高级工程师, 大学本科, 研究方向为非金属矿的开发利用。

我国硅藻土资源比较丰富,已做过比较详细研究的矿区有 36 处,2001 年底保有储量 4.14 亿 t;其中已经开发利用的有 19 处,保有储量 1.382 亿 t。年产硅藻土制品 15 万 t,占世界的 8.10%,其中粉体产品 6 万 t,占 40%。我国硅藻土的矿石类型有 4 大类:(1)高纯硅藻土;(2)粘土质硅藻土;(3)高烧失量型硅藻土;(4)高钙硅藻土。衡量硅藻土质量的好坏,主要指标是非晶质 SiO₂ 含量的高低。就原矿而言,我国绝大多数硅藻土 SiO₂ 含量都在 60%~80%,极少量达到 85%~86%;我国 SiO₂ 含量在 80% 以上的硅藻土,只有吉林长白和云南腾冲以及广东徐闻和内蒙古化德等地,但储量都是有限的。有些资料报道吉林长白马鞍山的硅藻土 SiO₂ 含量高达 92.75%,是缺乏代表性的,实际最高只有 86.99%。就全球而言,硅藻土原矿 SiO₂ 含量基本都在 90% 以下。例如全世界知名的、规模巨大的美国 Lompoc 硅藻土, SiO₂ 含量最高为 89.70%;美国爱达荷州的硅藻土, SiO₂ 含量最高为 89.82%;日本新潟县的硅藻土, SiO₂ 含量最高为 86%;只有墨西哥的哈利斯克州的硅藻土 SiO₂ 含量达到 91.2%^[1]。

2 硅藻土的提纯

笔者曾在文献^[2-4]中,将我国硅藻土的提纯方法总结为 10 种,其中最为常用的是酸浸法,它可以使原土的 SiO₂ 提高到 96.71%。提高的幅度与原矿 SiO₂ 含量和酸浸次数以及酸的种类、是否还配用其他方法等因素有关。酸浸法配上超声波或煅烧也只能达到 95.18%~96.72%^[5]。SiO₂ 96.72% 是目前国内提纯的最高水平。为什么硅藻土的提纯不能达到 99.9% 呢? 经过对提纯的硅藻遗骸硅藻壳分析得知:硅藻壳本身 SiO₂ 含量并非 100%,只有 83.71%~98.67%,平均 93.15%。据测定:小环藻 SiO₂ 平均含量为 96.9%;冠盘藻 SiO₂ 平均含量为 93.96%;直链藻 SiO₂ 平均含量为 90.14%,其余成分为 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O、CaO、TiO₂ 等。就硅藻壳体本身而言,不同的部位, SiO₂ 含量也不同。一般的规律是:硅藻壳体最实在的部分,例如小环藻的壳面、冠盘藻上覆盖的膜、壳面上的肋或光滑条带、网眼藻的横肋及舟形藻的外壳等, SiO₂ 含量都比较高,其余部分 SiO₂ 含量低一些^[6]。由此可以得出结论:提纯可以把硅藻含量提纯到 99.9%,但 SiO₂ 含量不可能达到 99.9%。因为硅藻壳本身也

含有杂质 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O 和 H₂O 等,它是无法通过提纯而除掉的。

3 硅藻土的超细粉碎

经过提纯的硅藻土精土,通过焙烧去除有机杂质后,进行超细粉碎。超细粉碎有两种设备可供选择:

3.1 高能球磨机粉碎^[7]

将焙烧后的硅藻精土,在适当的气体(如氩气)保护下进行高能球磨。根据产品的粒度要求,选定最佳球磨时间、球料比、球径比、球磨介质及保护性气体。在球磨过程中必须加入适量的分散剂,以防止粉体颗粒的团聚。分散剂的加入,要考虑不能对粉体构成污染。球磨之后在氩气保护下将粉体分级处理。在分级和包装的过程中,应避免空气的侵入造成微粉的氧化,形成粉体的硬团聚,使产品失去特有的活性,产品性能下降。用此工艺生产的高纯超细硅藻土微粉,纯度高、比表面积大,表面羟基数增加、效果好(见表 1)。

表 1 用高能球磨机生产的高纯超细活性硅藻土微粉的性能指标

球磨时间(h)	比表面积(m ² /g)	表面羟基(%)	硅藻纯度(%)
16	160	28	>99.9
36	240	26	>99.9

3.2 双管式振动研磨机粉碎

振动研磨机属于介质研磨加工设备,是近几年刚刚开发的一种新型研磨设备,它体积小、能耗低、工作稳定、粉碎粒度细、效率高,单价 50 万元/台左右,已成功地用于粉石英、硅藻土微粉、煤矸石、沸石等粉料的加工,效果佳。该设备由北京虹鼎机械有限责任公司生产,有 38 型、300 型、1000 型、1500 型、3300 型等不同规格、不同容积的系列产品。入料粒度 0.045~3 mm,出料细度 800~1 500 目,效率可达 2 t/h,电能耗在 200 kW·h/t 左右,是生产高纯超细活性硅藻土微粉比较适用的设备之一。经测定,粉碎后的粒度分布:0~1 μm 占 23%;1~5 μm 占 45%;5~10 μm 占 15%;10~20 μm 占 17%,平均粒径 5.3 μm。

3.3 两种粉碎方式的特点

上述两种粉碎方式,都属于机械裂纹型粉碎。

裂纹型破碎的重要特点之一是力与能量。球磨和振动磨都是依赖研磨介质对颗粒施加力而做功致使物料粉碎。球磨粉碎对颗粒的微细化效率普遍较低,但颗粒的球化率普遍较高。振动磨可粉碎较大块的物料,而且对颗粒微细化效率较高,不足之处是颗粒形状差别较大。

4 应用^[8,9]

高纯超细活性硅藻土微粉,具有广泛的用途,可以直接用于涂料、油墨,也可以作橡胶补强填料,塑料膜助剂载体,抗菌载体、高分子复合材料、电子封装材料等。

4.1 作橡胶补强填料

云南产的硅藻土,经提纯、焙烧、粉碎制得的高纯超细活性硅藻土微粉,堆密度 0.23 g/cm³, SiO₂ 94%,比表面积 145 m²/g, pH = 6, 吸油值 (DBP) 2.24 cm³/g。用其作橡胶补强剂,经重庆橡胶研究所测定:邵氏硬度 60,撕裂强度 32.6 MPa,300% 定伸强度 3.8 MPa,抗张强度 14.7 MPa。证明完全可以代替沉淀法白炭黑作橡胶补强填料。

4.2 作无滴棚塑料薄膜助剂载体

吉林产硅藻土,经提纯、焙烧、粉碎制得的高纯超细活性硅藻土微粉,堆密度 0.28 g/cm³, SiO₂

94%,白度 > 85%,粒度 5.9 ~ 10 μm。将其加到无滴棚膜中作无滴剂载体,经吉林省塑料产品质量监督检验站的测定,成膜效果比白炭黑好(对比结果见表 2)。而且还成功地解决了以往无滴剂对膜料“加不进,析出快”的缺点,并且棚膜母料不易吸潮,不产生粉尘,无挥发物,操作环境清新,热稳定性好,加工性能好,成品合格率由 90% 提高到 98.5%,材料成本由 6200 元/t 下降到 2390 元/t,下降了 61.5%,具有良好的经济效益、社会效益和环保效益。

表 2 成膜性能对比

项目(纵/横)	单位	指标	白炭黑膜	硅藻土微粉膜
拉伸强度	MPa	≥12	18.7/15	20.9/18.8
直角撕裂强度	MPa	≥50	≥63	68.6/90.6
断裂伸长率	%	≥300	≥410	558/722
无滴期	d		56	100

4.3 作抗菌剂载体

内蒙古产硅藻土,经提纯、焙烧、粉碎制得的堆密度 0.4 g/cm³、SiO₂ 93%、1 250 目高纯超细活性硅藻土微粉,用其作抗菌剂载体,能将抗菌液吸附到微孔中,起到保护作用,缓慢释放,延长了抗菌剂的有效期,见表 3。

表 3 有无载体的抗菌剂与抑菌环大小的关系

抗菌剂 (g)	有无载体	金葡萄菌环 (mm)		大肠杆菌环 (mm)		痢疾杆菌环 (mm)		绿脓杆菌环 (mm)		炭疽杆菌环 (mm)	
		2 d	40 d								
0.5	无	18	13	12	8	11	7	13	10	11	6
1.0	无	15	10	11	8	20	13	14	11	11	4
1.0	有	24	23	19	20	20	19	20	21	18	19
1.5	无	14	10	9	6	21	12	14	10	12	6
2.0	无	12	6	8	6	20	12	14	9	10	4
2.0	有	22	22	22	21	28	27	22	20	18	18
3.0	有	18	19	14	15	26	25	22	22	18	19
4.0	有	15	16	16	15	26	24	20	20	17	19

4.4 作高分子复合材料^[10]

黑龙江产硅藻岩,经粉碎制得 10 μm 以下的超细硅藻岩微粉,在脆性 PE(聚乙烯)、ABS(丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯)树脂中加入 3% 超细硅藻岩微粉,低温脆性明显改善。以同等条件试验,空白的 ABS 发生断裂,而加入 3% 超细粉的 ABS 复合材料,却完

好而无任何断裂,说明增韧效果十分明显,表现出纳米 SiO₂ 增韧的特征。

4.5 作电子封装材料^[11]

目前世界上每年生产 18 万 t SiO₂ 电子封装材料,研磨法制取的 SiO₂ 微粉占 70%。塑料封装大规模、超大规模集成电路所需环氧模塑料,它的填充料

大部分或全部都是球形 SiO₂ 微粉,其质量占模塑料的 80% ~ 90%。环氧塑封料,经中科院 15 年的攻关,已经解决,但所需球形硅粉是日本进口的。为了实现球形 SiO₂ 硅粉的国产化,经科技攻关,现已研制成功,主要性能指标与日本产品相同,见表 4。

表 4 球形 SiO₂ 微粉作环氧模塑料应用试验性能

项目	单位	指标
胶化时间(175℃)	s	30
螺旋流动长度(175℃)	cm	75
比重	g/cm ³	1.94
弯曲强度(室温)	kg/cm ²	1 334
弯曲模量(室温)	kg/(cm ² ·m ²)	1 730
玻璃化温度(T _g)	℃	135
热膨胀系数 α ₁ , α ₂	10 ⁻⁶ /℃	12.2, 46.1
燃烧性	UL-94	FV-0
体积电阻率	10 ¹⁵ Ω·cm	9.2

5 市场前景

高纯超细活性硅藻土微粉,属于微米材料,接近纳米材料。微米纳米材料、信息技术和生物技术是 21 世纪经济社会发展的 3 大支柱,也是当今世界各大国争夺的战略制高点。微米纳米材料的切入,将为产业的升级换代带来机遇,并对国民经济进一步发展起到推动作用。微米纳米硅粉是高科技产品急需的重要无机材料,价格低,大规模生产是急需解决的重大课题。我国近几年开发的橡胶补强材料、无滴棚模助剂载体、抗菌剂载体、电子封装材料、高分子复合材料都是接近世界水平的新技术、新材料。因此,只要在装备水平上再有所突破,使可国产化,并夺取世界制高点。

云南是全国三大硅藻土基地之一,有丰富的硅藻土资源,其中又不乏质量优良的硅藻土和硅砂。因此,只要加大投入,上新型高效设备,使可生产出市场上急需的产品。花卉和蔬菜产业需要大量棚模;医药产业需要大量抗菌剂载体;电子工业需要大量球形硅粉,这些都是高纯超细活性硅粉的市场。所以,本产品的开发,只要正确掌握好市场的切入

点,销路是不成问题的。

6 结论

(1) 优质硅藻土是制备微米、纳米硅粉的优选原料,其提纯、活化工艺成熟,有粉碎设备的支撑,生产不存在技术问题。

(2) 目前市场上已经开发出一些硅粉微米材料,经实际使用效果良好,为开发这个产品做了很多有益的尝试,从而为再深入研发少走弯路节省了开发投资,缩短了研发时间。

(3) 目前,硅微粉的开发时机已经成熟。2003 年我国有外资、合资、内资企业 200 余家生产电子封装件,年生产 IC 件 334 亿只,急需电子封装材料 2500 多 t,他们出于降低成本考虑,不愿从国外进口高纯超细活性硅粉,正在寻找此材料。有资源的地区可适度开发。

参考文献:

- [1] 黄成彦,等. 中国硅藻土及其应用[M]. 北京,科学出版社,1993.
- [2] 于乾. 中国非金属矿—硅藻土提纯研究[J]. 中国矿业, 1998,(4).
- [3] 于乾. 云南硅藻土提纯研究[J]. 非金属矿,1997,(5).
- [4] 于乾. 云南先锋硅藻土的精选和应用[J]. 矿产保护与利用,1998,(2).
- [5] 张若愚,等. 超声波精选硅藻土研究[J]. 非金属矿, 2003,(6).
- [6] 冯瑛,等. 雷州半岛硅藻土中的硅藻及其化学成分[J]. 矿物学报,1995,(1).
- [7] 罗毅,等. 高能球磨制备超细活性 SiO₂ 微粉工艺研究[J]. 化工矿物与加工,2003,(11).
- [8] 于乾. 我国硅藻土作填料的研究[J]. 非金属矿开发与利用,2003,(5).
- [9] 于乾. 我国硅藻土载体的应用研究[J]. 非金属矿开发与利用,2003,(4).
- [10] 李青山,等. 嫩江蛋白石轻质页岩及其在高分子材料中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊,2003,(4).
- [11] 纪崇甲. 球形微米和纳米级 SiO₂ 的生产新工艺[J]. 中国粉体技术,2003,(1).