

# Preparation of Magnetic Sorbent for Oil Separation by Coal-derived Diatomite

Shiyong SUN<sup>1,2</sup>, Sen LIN<sup>1,2</sup>, Xiang ZOU<sup>1,2</sup>, Pengyun GUO<sup>1,2</sup>

1 Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China

2 Department of Geological and Mineral Engineering, School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China

## Abstract:

In order to realize high efficiency utilization of coal-derived diatomite as solid waste resources, the presented study used coal-derived diatomite of Yunnan Xianfeng as carrier for preparing magnetic sorbents to clean and treat crude oil from the polluted marine environments. The Co nanoparticles were prepared by chemical co-precipitation method. The magnetic sorbent was further prepared by mixing different ratios of Co nanoparticles and diatomite depending on application environment under magnetic stirring. Characterized by scanning electron microscopy (SEM), Ray diffraction analysis (XRD), and X-ray fluorescence analysis (XRF) and simultaneous thermal analysis (TG/DSC), the experimental results showed that the magnetic diatomite is an ideal material for crude oil cleaning. The optimized ratio of magnetic nanoparticles: diatomite to clean up oil pollution is 1:5 with removal efficiency of 91.6%. In this paper, the experimental study showed a potential comprehensive utilization way of non-metallic mineral resources for preparing magnetic sorbent for reducing the influence of crude oil pollution to the environment.

**Keywords:** Diatomite; Magnetic sorbent; Crude oil cleaning; Tailing utilization

## 利用煤系硅藻土制备磁性油污吸附剂的实验研究

孙仕勇<sup>1,2</sup>, 林森<sup>1,2</sup>, 邹翔<sup>1,2</sup>, 郭鹏云<sup>1,2</sup>

1 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010

2 西南科技大学 环境与资源学院 地质与矿物工程系, 绵阳 621010

**摘要:** 本文以实现先锋高有机质含量硅藻土废弃资源合理利用, 提高先锋煤矿区的矿产资源综合利用率为目标出发, 以云南先锋褐煤共生的硅藻土尾矿为载体, 利用化学共沉淀法, 制备磁性硅藻土复合材料。将磁性材料的易分性和硅藻土的吸附性有机结合起来, 应用于海洋原油清污处理的实验研究。通过电子扫描显微镜 (SEM)、X 射线衍射分析 (XRD) 和 X 射线荧光分析 (XRF) 等表征表明, 由煤系硅藻土制备的磁性硅藻土是理想的原油清污材料。磁性纳米颗粒: 硅藻土为 1:5 的磁性硅藻土清理油污能力达到 91.6 %。本文开展的实验研究有利于非金属矿产资源的综合利用, 减少原油污染给环境带来的危害。

**关键词:** 硅藻土; 磁性吸附剂; 原油清污; 尾矿综合利用

**中图分类号:** TD985; X754

**文献标识码:** A

## 引言

硅藻土是由生物成因硅质沉积岩, 主要由硅藻的无定形二氧化硅组成的多孔吸附材料, 具有轻质、孔隙率大、吸附能力强等优异性能。硅藻土作为助滤剂被广泛应用于食品、化工、环保等领域<sup>[1-3]</sup>。云南先锋矿区硅藻土矿层属晚第三纪沉积岩系, 直接覆盖于巨厚褐煤层之上。每开采一吨褐煤, 就会产生 3 吨的剥离

物，因此，先锋煤业每年排放剥离物达 900 万立方米，其中 30% 的为质量好的煤系硅藻土，常年累月堆放在渣场中，造成了资源的浪费<sup>[4-6]</sup>。煤系硅藻土未能得到有效开发利用的原因在于由于与煤的经济价值相比，硅藻土的经济效率太差。此外云南煤系硅藻土由于有机质含量大、含铁量高，不能应用于传统行业，是未能开发利用的重要原因。

本文以云南先锋硅藻土尾矿为主要原料，通过 XRD、XRF、SEM 和 TOC 等研究手段，探讨磁性硅藻土制备及性能优化并运用于模拟海水环境的原油清污处理，为先锋硅藻土尾矿开发新用途提供理论依据和技术基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

实验所用煤系硅藻土采集于云南先锋煤矿。原油来源于新疆柴达木油田。配制人工海水的海盐购于美国 instant ocean 公司。其余实验用化学试剂为分析纯，购于成都市科龙化工试剂厂。

### 1.2 样品制备

利用化学共沉淀法制备钴纳米粒子。将  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配成 0.5mol/L 溶液，PVP（表面活性剂）0.2g 配成 30ml 溶液。将  $\text{CoCl}_2$  溶液和 PVP 溶液在锥形瓶中混合，在磁力搅拌器上搅拌 30 min，使之充分混合均匀。滴加 4 mol/L 的  $\text{NaBH}_4$  溶液，生成黑色沉淀，继续滴加至上层溶液由紫红色变为澄清透明为止。按比例加入硅藻土，继续搅拌 2h。用无水乙醇洗 3 次后，5000r/min 离心 5min。将收集的样品在 80℃ 烘干 10h，得磁性硅藻土。

人工配制的海水盐浓度为 34g/L。向锥形瓶中加入海水 80ml，1ml 原油样品后，分别加入 Co 磁性纳米粒子型磁性硅藻土，静置 6 小时。用磁铁吸出已经吸附原油的磁性硅藻土，将剩余清液 pH 值调节到 11，送样测试总有机碳含量。

### 1.3 测试与表征

采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型 XRD 进行物相分析。S440 型 SEM 观察形貌。Magix 型 XRF 进行化学成分定量分析。elementar liquiTOC II 进行有机碳含量测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性硅藻土的显微形貌

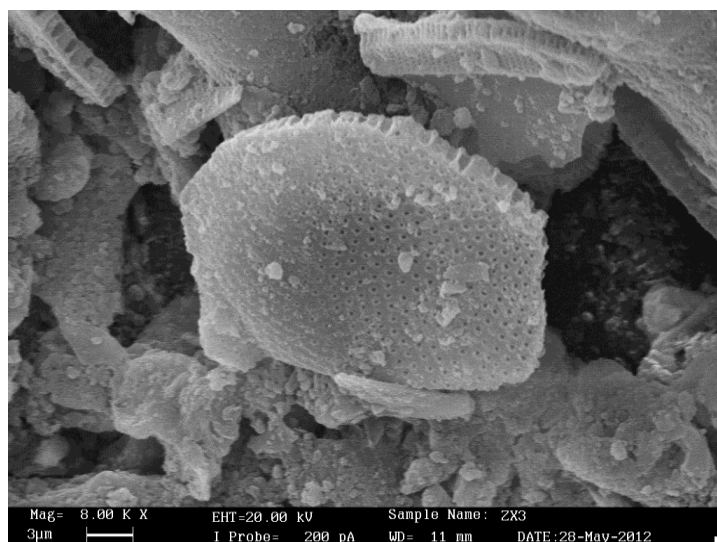


图 1. Co 型磁性硅藻土复合材料的 SEM 显微形貌

由图 1 可以看出，云南硅藻土呈圆盘状，均匀排列着筛状微孔。负载的磁性材料 Co 磁性纳米颗粒均匀着附于硅质壳表面及孔道内，但并未堵塞孔道。

2.2 磁性硅藻土的化学成分分析

表 1 磁性硅藻土的 XRF 化学成分分析

纳米Co: 硅藻土	Na <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
1:2	0.410	0.171	5.270	50.666	0.087	35.218	0.490	0.705	0.678	0.105	5.788
1:5	0.202	0.159	6.206	61.509	0.094	20.500	0.659	1.016	0.910	0.146	7.678
1:10	0.245	0.234	7.055	68.218	0.123	12.510	0.771	0.012	1.007	0.176	8.437

由表 1 可见，磁性硅藻土中，随着 Co 磁性纳米粒子添加量的降低，SiO<sub>2</sub> 的含量逐渐升高，表明硅藻土的吸附力增加。随着 Co 磁性纳米粒子的加入，磁性增强。

2.3 物相表征

图 3 为 Co 磁性纳米粒子型磁性硅藻土的 XRD 图。制备的 Co 纳米粒子为无定形态。由图 3 可以看出不同比例的复合材料的第三个峰的大小不一样，比例越大的复合材料的峰越大，前两个峰的大小基本不变。经分析表明，前两个峰分别表示为石英(SiO<sub>2</sub>)，含钙镁的菱铁矿 (Ca<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.57</sub>( CO<sub>3</sub> ))，第三个峰显示为铁酸钴 (Co 磁性纳米粒子)，呈尖晶石结构。这一方面由于 Co 磁性纳米粒子含量的增高对 XRD 图谱中峰的高低会产生一定的影响，但另一方面也说明 Co 磁性纳米粒子含量越低，被分散的颗粒越小，而含量高的 Co 磁性纳米粒子就能以比较大的晶体结构依附在硅藻土上。

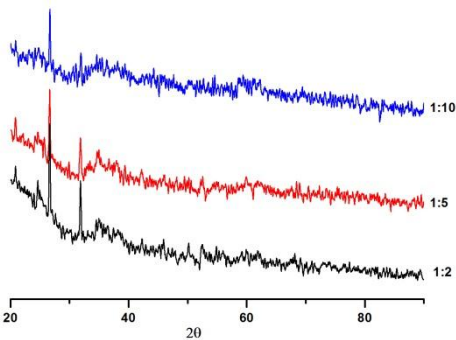


图 3 磁性硅藻土的 XRD 衍射图谱

2.4 原油吸附性能研究

表 2 原油吸附性能分析

	1	2	3	4	5	Mean (ppm)	SD
Oil	543.4	514.6	498.3	507.3	502.5	513.2	17.9
1:1	132.2	124.1	133.7	121.3	133.2	128.9	5.8
1:2	102.2	101.9	98.5	97.9	97.7	99.6	2.2
1:5	42.2	43.1	45.1	40.3	43.9	42.9	1.8
1:10	33.6	40.8	35.6	38.3	33.1	36.3	3.3

磁性硅藻土对原油的吸附实验中效能最好的是 Co 磁性纳米粒子含量为 1:10 的磁性复合材料，吸附率为 92.9%，效果相对较差的是 Co 磁性纳米粒子含量为 1:1 的磁性复合材料，吸附率仅为 74.9%。磁性硅藻土磁

性纳米颗粒含量对吸附性能的研究结果表明,随着添加量的增大,硅藻土含量降低,因此吸附原油的硅藻土有效含量降低,进而影响了对原油的吸附性能。另一方面,随着磁性材料添加量的增大,磁性增强,吸附油污后,回收更加容易。综合 Co 磁性纳米粒子型磁性硅藻土复合材料对原油的吸附效能,Co 磁性纳米粒子含量为 1:5 的磁性复合材料既具有很好的吸附性能比较彻底的处理油污,又有较强的磁性易于回收,是最佳工艺条件。

### 3 结论

以先锋硅藻土为原料,采用共沉淀法制备了 Co 磁性纳米粒子型磁性硅藻土,探讨了磁性硅藻土的矿物特征与原油吸附性能。用 Co 磁性纳米粒子型磁性硅藻土处理含油污水有较好的应用效果,其中 Co 磁性纳米粒子含量为 20%的磁性硅藻土吸附性能最好达到 91.3%。通过本文的研究表明,煤系硅藻土磁性吸附材料在原油清污领域具有重要的应用前景。

### 4 参考文献

- [1] 郑水林,孙志明,胡志波,张广心. 中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 274-280.
- [2] 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.
- [3] 任子杰,高惠民,柳溪. 硅藻土提纯及制备助滤剂研究进展[J]. 矿产综合利用, 2013, (5): 5-9.
- [4] 孙仕勇,付琪智,宋绵新,谭道永,袁路,张杰,董发勤,陈廷芳. 硅藻土-无定形碳-氧化铁三元复合体系降解三硝基甲苯的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6): 901-906.
- [5] 张利珍,吕子虎,谭秀民,张秀峰. 我国煤系共伴生矿物资源及开发利用现状[J]. 中国矿业, 2012, 21(11): 59-61.
- [6] 孙仕勇,文科,杨波,周青,董发勤,聂小琴,刘立柱,樊胜兰. 活性炭/硅藻土吸附剂的制备及性能研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2013, 32(6): 941-946.