

天然纳米结构材料——江苏盱眙凹凸棒土的特性及开发利用前景

闵毅松^① 闵霖生^② 程学刚^② 刘家齐^③ 纪崇甲^④

(① 江苏省淮安市环境科学研究所 淮安 223001;

②江苏省淮安市远望技术研究院 淮安 223001;

③国土资源部宜昌地矿所 宜昌 443003;

④中国科学院力学研究所 北京 100080)

Natural Nano-structure Material——Attapulgite in Jiangsu Province Xuyi County, Characteristics and Prospect in Application

Min Yisong^① Min Linsheng^② Cheng Xuegang^②

Liu Jiaqi^③ Ji Chongjia^④

(① Institute Environment Sciences Jiangsu Huaian, Huaian, 223001;

② Institute of Sciences and Technology Jiangsu Huaian, Huaian, 223001;

③ Institute of Geology and Minerals Sichuan Yichang, Yichang 443003;

④ Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

摘要 本文对江苏盱眙凹凸棒土的样品进行比表面积测量,比表面积 230 m²/g。用 X 光衍射和 X 光荧光分析表明,此样品主相为坡缕石(Palygorskite),其分子式:(Mg,Al)₅(Si,Al)₈O₂₀(OH)₂·8H₂O,这种颗粒的集合体具有特有的毡状结构,旧名山软木。显微结构棒晶长约 1 μm,直径约 20 nm,是天然纳米结构材料。

本文指出,利用凹凸棒土比表面积大有很强的吸附性,开发出无毒粮食保鲜剂和无抗菌素的胃肠药;利用凹凸棒土一维针状纳米结构,对其表面进行改性,减弱凹凸棒土晶束之间的作用力,以利于在聚合物中分散,提高聚合物物理性能,开发凹凸棒土在聚合物材料上的应用。

关键词 凹凸棒土 天然纳米结构材料 粮食保鲜剂 聚合物材料

Abstract Specific surface of the Attapulgite sample taken from Jiangsu Province Xuyi County was measured with a result of 230 m²/g, X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis demonstrates that the main phase of this sample is Palygorskite, the molecular formula of which is (Mg,Al)₅(Si,Al)₈O₂₀(OH)₂·8H₂O. The aggregation of this kind of particles has specific laminated structure. The microscopic crystalline

● 通讯联系人:纪崇甲,通信地址:北京北四环西路 15 号;邮编:100080;Tel:(010)62532265;Fax:(010)62561284。

bar is 1 μm long and 20 nm in diameter, and is a natural nano-structure material.

It is emphasized in the present paper that for its large specific surface and strong absorption, Attapulgite could be utilized to explore innoxious antistaling agent for food and develop non-antibiotic medicines for treating gastroenteropathy. Being one-dimensional needle-like nano-structure Attapulgite could be utilized to reduce the interaction among crystal bundles by Surface modification. It can easily disperse in polymers and improve the physical performance of polymers. Its application to polymers can be developed.

Keywords attapulgite, natural nano-structure material, antistaling agent for food, polymers

1 凹凸棒土资源

江苏省盱眙县已探明优质凹凸棒土储量 6700 万 t, 远景储量 5 亿 t, 占中国凹凸棒土总储量的 70%, 占全球凹凸棒土总储量的 50%, 其品质可与美国佐治亚州奥特堡的凹凸棒土相媲美。

2 凹凸棒土的一般特性和应用

凹凸棒土颜色呈灰白色、青灰色、微黄色或浅绿色, 密度约为 2 g/cm³, 摩氏硬土为 2~3 级, 潮湿时呈黏性和可塑性, 干燥后收缩且不龟裂。

典型的凹凸棒土的棒晶长约 1 μm , 宽厚 10~15 nm, 棒晶内部为孔道结构, 通道孔截面 0.37 nm \times 0.64 nm, 表面积 200~300 m²/g, 最大可达 500 m²/g, 吸水性强, 可达 150%, 因此, 有很强的吸附性。其吸蓝量为 24 g/(100g 土), 吸附脱色性 45~130, 随着凹凸棒土的含量提高而增大。当含量超过 75% 时, 脱色力可达到或超过蒙脱土的脱色力 114 的标准。

凹凸棒土具有选择吸附能力, 如对极性分子水、氨、甲醇、乙醇、醛、酮、烯、烃等能被通道孔吸收, 而对非极性分子如氧等则不能进入孔道。利用这种吸附特性, 可用作灭菌、除臭、去毒、杀虫和医药中的吸附胃肠中的毒菌而达到治病的目的。

凹凸棒土还有较好的黏滞性, 在建筑业可作为涂料的填充剂、流平剂、增稠剂和稳定剂。凹凸棒土涂料涂膜的显微照片显示, 其晶体呈网状排列, 均匀地分布在有机粘结剂中, 所以涂膜表面耐洗擦。凹凸棒土加入涂料中, 在外力搅拌下分散性好, 形成稳定的不分层的悬浮液。因此, 涂料不沉淀。在使用时涂刷性好, 不流挂, 广泛应用在建筑行业中。

目前, 江苏省盱眙县为开发利用凹凸棒土成立了很多企业, 如江苏省凹土工程技术研究中心, 江苏省澳特邦非金属矿业有限公司等十余家, 其主要产品为脱色白土、干燥剂、饲料载体、高黏凹凸棒粉、抗盐黏土等。通过简单的粉碎和提纯处理后, 销售价格为 1000~3000 元/t。

3 盱眙凹凸棒土的特性

3.1 X 光衍射和荧光分析

对两种不同用途的江苏盱眙凹凸棒土的样品进行比表面积测量, 用 X 光衍射和 X 光荧光分析表明(图 1、图 2), 此样品主相为坡缕石(Palygorskite), 其分子式: $(\text{Mg}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 晶体结构属单斜晶系, 晶格参数由于固溶元素的不同而

略有差异。本样品中因有 Fe、Mn、Ti 等的溶入, $a \approx 1.290$ nm, $b \approx 1.793$ nm, $c \approx 0.522$ nm, $\beta \approx 94^\circ$ 。这种颗粒的集合体具有特有的毡状结构, 旧名山软木。次要相为 α -SiO₂ 即石英, 其晶粒较粗, 结晶相当完整。样品还有相当量的 Fe 以及 Ti、Mn 等微量元素。1号样品比表面积为 229.2 m²/g, 2号样品为 231.2 m²/g, 这显然是具有天然纳米结构的材料。

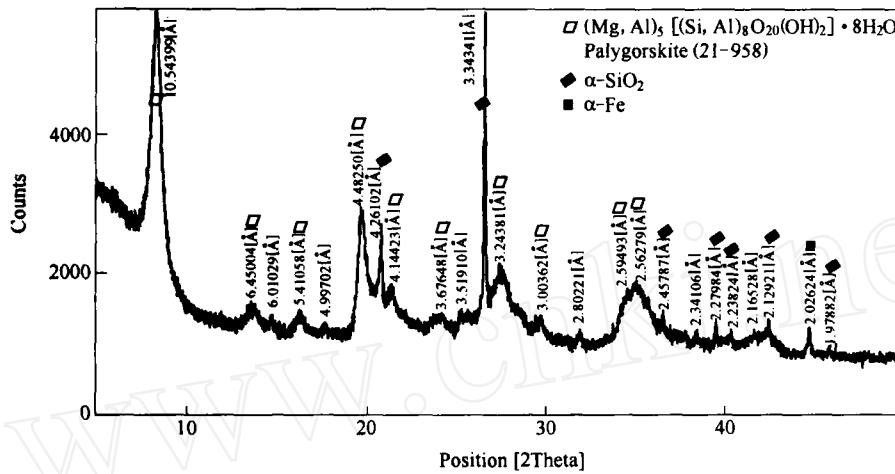


图 1 X 光衍射($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

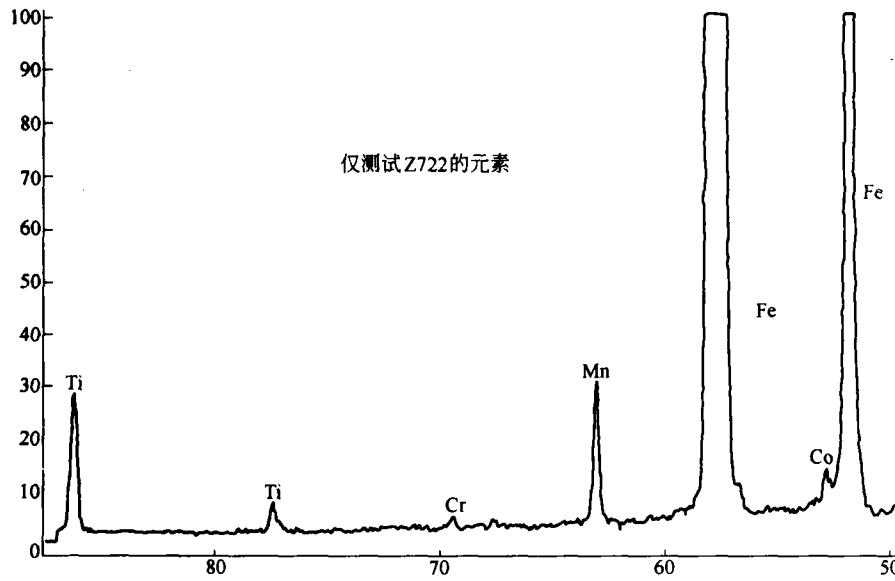


图 2 X 光荧光分析

20世纪80年代初, 盱眙地区首次发现凹凸棒土, 显微结构的晶体形状呈棒状、针状、纤维状, 长约 0.5~5 μm, 宽厚 0.05~0.15 μm, 长径比 20:1, 有些纤维长可达 1 cm 以上, 棒晶内部为孔道结构, 通道截面 0.37 nm × 0.64 nm。凹凸棒土单元棒晶是一种天然一维纳米材料。棒晶内是平行排列的孔道, 单晶晶束之间平行排列也形成了平行管道。因此, 凹凸棒土

内全部空隙的体积可占颗粒全部体积的30%，这就是它具有强吸附力的物理原因。在空间凹凸棒土的浓度为 40 g/m^3 时，它能使气体中的 NH_3 由 100×10^{-9} 降低至 18×10^{-9} 。它可以做脱色剂清除油品中的重金属和黄曲霉素等致癌物质。

3.2 苘眙地区凹凸棒土物理化学性质

盱眙地区凹凸棒土物理化学性质见表1。

表1 凹凸棒土物理化学性质

样 号	1	2	3	4	5	6
$\text{SiO}_2/\%$	61.44	62.38	61.32	49.84	61.60	62.40
$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	9.82	10.65	7.09	7.50	10.32	8.17
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	6.72	5.22	4.69	6.37	4.84	4.90
$\text{TiO}_2/\%$	1.37	0.72	0.52	0.62	0.63	0.81
$\text{CaO}/\%$	0.72	0.53	0.96	9.04	0.62	0.61
$\text{MgO}/\%$	9.80	10.24	13.88	9.42	10.50	12.15
$\text{K}_2\text{O}/\%$	1.38	0.91	0.79	0.68	1.20	0.78
$\text{Na}_2\text{O}/\%$	0.13	0.13	0.079	0.22	0.075	0.065
$\text{MnO}/\%$	0.13	0.12	0.084	0.15	0.43	0.052
$\text{P}_2\text{O}_5/\%$	0.14	0.071	0.57	5.66	0.14	0.27
LOI/%	8.65	9.22	9.90	9.44	9.56	10.50
Hg	0.018×10^{-6}	0.042×10^{-6}	0.022×10^{-6}	0.088×10^{-6}	0.059×10^{-6}	0.034×10^{-6}
As	0.32×10^{-6}	1.20×10^{-6}	0.64×10^{-6}	2.6×10^{-6}	1.10×10^{-6}	0.40×10^{-6}
Cd	0.030×10^{-6}	0.130×10^{-6}	0.058×10^{-6}	0.18×10^{-6}	0.072×10^{-6}	0.044×10^{-6}
Pb	11.8×10^{-6}	15.4×10^{-6}	7.3×10^{-6}	9.8×10^{-6}	10.8×10^{-6}	6.4×10^{-6}
F/%	0.11	0.14	0.15	0.74	0.34	0.12
真密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.50	2.41	2.39	2.41	2.41	2.41
pH	8.0	7.9	8.4	8.1	8.0	7.7
吸蓝量/ $\text{mmol}\cdot(100\text{g})^{-1}$	32.5	40.0	17.5	30.0	20.0	15.0
吸水率/ $\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$	168	202	169	168	178	153
吸油率/ $\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$	96.7	93.0	119.0	98.6	100.4	80.0
脱色力	138	128	130	102	110	131
API(格)	原 土	12	9	25	11	14
	加工后	56	37	92	33	22
湿筛余/%	200 目	1.8	1.5	3.4	1.3	1.6
	300 目	1.9	1.9	4.0	2.0	2.5
凹凸棒石含量/%	60	60	80	65	65	74

3.3 眼胎凹凸棒土工艺性能

胶质:55~65 mL/15 g
 比表面积:250~350 m²/g
 膨胀容积:4~6 mL/g
 吸蓝量: ≤ 24 g/100g
 内部孔道:0.37 nm×0.64 nm
 阳离子交换容量:25~50 mg/100 g
 导热系数:0.06 W/(m²·K)
 电动电位:-25.8 mV
 吸水率 $\geq 150\%$
 吸油率 $\geq 80\%$

3.4 眼胎凹凸棒土微量元素分析结果

眼胎凹凸棒土微量元素分析结果见表2。

表2 凹凸棒土微量元素分析结果(%)

元素	Cu	Pb	Zn	Cr	Mo
含量	(35~50)×10 ⁻⁴	<10×10 ⁻⁴	(40~60)×10 ⁻⁴	(30~60)×10 ⁻⁴	<1×10 ⁻⁴
元素	Ag	V	Co	Cd	As
含量	<0.5×10 ⁻⁴	(60~100)×10 ⁻⁴	<10×10 ⁻⁴	<30×10 ⁻⁴	<100×10 ⁻⁴
元素	Bi	W	Sn	Ga	Ge
含量	<10×10 ⁻⁴	<30×10 ⁻⁴	<10×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴
元素	Be	Sb	Ni	Ti	Mn
含量	<1×10 ⁻⁴	<30×10 ⁻⁴	(20~30)×10 ⁻⁴	(2500~3500)×10 ⁻⁴	(400~700)×10 ⁻⁴

南京市卫生防疫站对眼胎凹凸棒土及产品进行安全毒理学试验证明:汞、铅、砷均未检出。总铁、硫酸盐、氯化物、亚硝酸盐等成分均在有关加工助剂限量标准的范围之内;天然放射性核素²³⁸U、²³⁰Th、²²⁶Ra、⁴⁰K的含量与矿区地表天然γ辐射剂量水平,其均值分别都低于天然本底值水平,属正常范围;动物性毒性试验,大、小白鼠 LD₅₀>10 G/kg 体重,未见蓄积毒性作用;Ames 试验阴性;对小白鼠骨髓多染红细胞微核发生率的影响无阳性效应;最大无作用剂量为 9909.01 mg/kg。ADI 值为 99.091 mg/kg。凹凸棒土具有较高的卫生安全性。

4 眼胎凹凸棒土开发应用前景

盱眙地区已经开发的十几家生产凹凸棒土的企业,产品作为黏接剂和吸附剂应用于农业、化工、石油、冶金、食品、纺织印染、环保、建材、医药等领域,其价格在 1000~3000 元/t,企业家要求科研单位和科技工作者能开发出有市场、能批量生产、有效益,特别是高附加值、深加工、精加工的科技项目,真正使资源优势变成经济优势,振兴苏北老解放区的经济。

如何提高一维天然纳米结构凹凸棒土的经济效益,合理开发资源,把资源优势变成经济

优势。通过调研,提出以下两个研究方向,供科研单位和科技工作者讨论和参考。

4.1 粮食、种子的保鲜剂和医药

中国是农业大国,2004年粮食总产量为4500亿kg,粮食每年库存量450亿kg,每年粮食霉变和被虫子吃掉的有45亿kg,全世界每年有2%的粮食,因霉变和虫蛀不能食用,这是多么惊人的数字。为了杀虫,国家粮库和农村大都采用毒杀,造成对人、畜和环境的污染。粮食、油料和种子还产生使人致癌的黄曲霉菌。如何使粮食、油料保鲜,不生虫、抑制霉变和黄曲霉素的产生,使粮食和油料长时间保鲜,对农业大国其社会意义和经济意义是非常巨大的。

在工业实践中,凹凸棒土可灭菌、除臭、去毒和杀虫,凹凸棒土细小针状颗粒对昆虫表面针刺和磨蚀,及对昆虫类脂化合物吸附,导致昆虫快速死亡。凹凸棒土由于巨大的比表面积,能强力吸附粮食和油料表面的霉菌和黄曲霉菌。应用在各种种子时,可以提高种子的发芽率,防止霉变。又由于凹凸棒土中含有多种微量元素,它做种子的包衣,可提高种子的发芽率,促进种子根深、苗壮,提高粮食产量。

更可贵的是凹凸棒土具有较高的卫生安全性。它无毒性、无重金属,对人体和环境有益无害。国内外已经用凹凸棒土制药、治疗胃病、腹泻。美国和澳大利亚用凹凸棒土制成药片,专治小儿腹泻,它不含抗菌素,有益于儿童身体健康,凹凸棒土的价格可达10000元/t。

4.2 凹凸棒土在聚合物材料的应用

中科纳米技术工程研究中心有限公司对凹凸棒土应用于聚合物材料进行可行性分析。认为目前凹凸棒土在聚合物方面的应用,仍处于早期阶段,一维纳米结构的优势尚未很好体现,而只是作为填充物加入聚合物中,如聚氯乙烯、聚丙烯和聚苯烯等,对聚合物物理性能并无大的变化。其根本原因是凹凸棒土加入时,都以聚集体的形式存在,只起到填充料的作用,而一维、针状纳米结构的棒晶具有的纳米性质没有发挥其优势。

据文献报道,由于凹凸棒土表面含有极性的Si—OH,它和非极性有机高分子的亲和性较差。但是,凹凸棒土表面带有一定的负电荷,阳离子交换容量在20mmol/100g左右,相当于蒙脱土的1/4,而且表面还带有羟基,这有利于对凹凸棒土的表面进行改性,以利于凹凸棒土呈一维、针状、纳米结构形式分散在聚合物中,发挥纳米结构特性的优势。因此,必须加强对凹凸棒土表面进行改性的研究,减弱凹凸棒土晶束之间的作用力,以利于在聚合物中分散。

又据文献报道,用硅烷处理降低凹凸棒土的亲水性,使它能应用在聚酯树脂中,用十八烷基胺对凹凸棒土改性,以提高其可湿性,可应用于聚合物等领域中。

可行性分析还指出,凹凸棒土应用在聚合物材料方面,在近十年内,肯定会优于碳纳米管而接近蒙脱土。从结构上分析,在增强聚合物的纤维时,一维的凹凸棒土比二维的蒙脱土更有优势,而凹凸棒土的杨氏模量与蒙脱土大体相同,在170GPa左右。

参考文献(略)