

粘土—水系统的双电层实验

东南大学材料学院建材实验室
庞超明

材料学院217 52090638

2011. 9. 1

主要内容

- 理论基础
 - ① 分散体系、胶体、粘土及其荷电性
 - ② 双电层, ζ 电位概念
 - ③ ζ 电位影响因素
 - ④ ζ 电位的调整
- 试验方法和步骤

实验目的

- 了解胶体，胶团，固体颗粒表面**带电原因等基本原理**，电位大小与颗粒分散特性、胶体物系稳定性之间的关系；
- 了解粘土粒子的荷电性，观察粘土胶粒的电泳现象，用宏观电泳仪测定粘土胶体的电泳速度并计算粘土—水系统的 ζ 电位。
- 了解不同种类及数量电解质对 ζ 电位的影响。

理论基础

- 国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 规定：凡颗粒直径在1—1000nm范围内，属胶体颗粒
- 根据分散质粒子大小，可划分为
 - ① 溶液：分散质粒子 $<1\text{nm}$
 - ② 悬浊液或乳浊液： $>1000\text{nm}$
 - ③ 胶体：在 $1\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ 之间的分散系

胶体

➤ 胶体体系：含有胶体颗粒的体系

① 重要特征：**比较面积很大**

② 任何表面，实际都是界面

③ 表面化学→界面化学

➤ 泥浆、泥料：粘土——水系统

① 多相分散物质：泥土为分散相，水为分散介质

② 无机材料制备工业的重要理论基础

粘土

➤ 典型粘土:



➤ 特征

① 层状结构、铝硅酸盐矿物

② 粒度细: $(0.1 \sim 100) \mu\text{m}$, 80~90%在 $2 \mu\text{m}$ 范围内, 比表面积很大。

◆ 蒙脱石: $100\text{m}^2/\text{g}$; 高岭石: $20\text{m}^2/\text{g}$

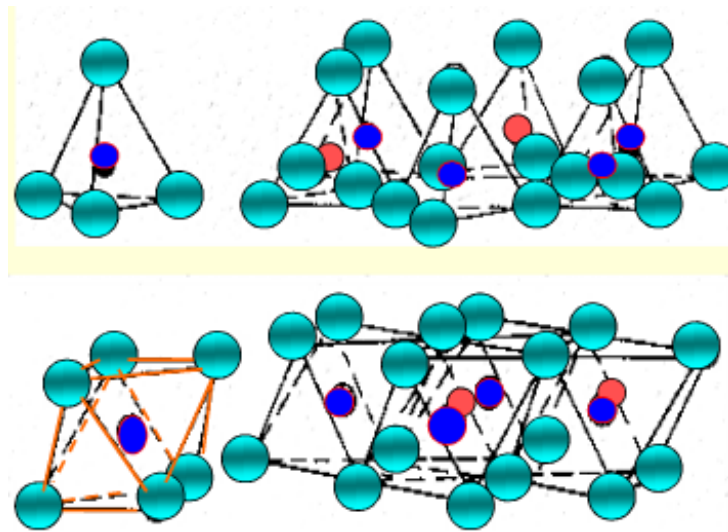
③ 某些粘土加水后, 劈裂成微小薄片, 厚度尺寸符合胶体粒子范围 $(0.001 \sim 0.1 \mu\text{m})$

粘土的荷电性

- 1809 卢斯，粘土向阳极移动
- 1942年，西森，带负电荷的胶体金粒子被片状的高岭石棱边所吸引
- 两性电荷：高岭石的边面带电性与介质的酸碱性有关。
 - ① $\text{PH} > 8$ 时， OH 基中 H 解离，边面带-2；
 - ② $\text{PH} = 7$ 时，边面不带电荷；
 - ③ $\text{PH} < 6$ 时，边面带+1。

粘土的荷电性

- ① 晶格内离子的**同晶置换**（硅氧四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所转换，或铝氧八面体中 Al^{3+} 被二价镁、铁所置换）

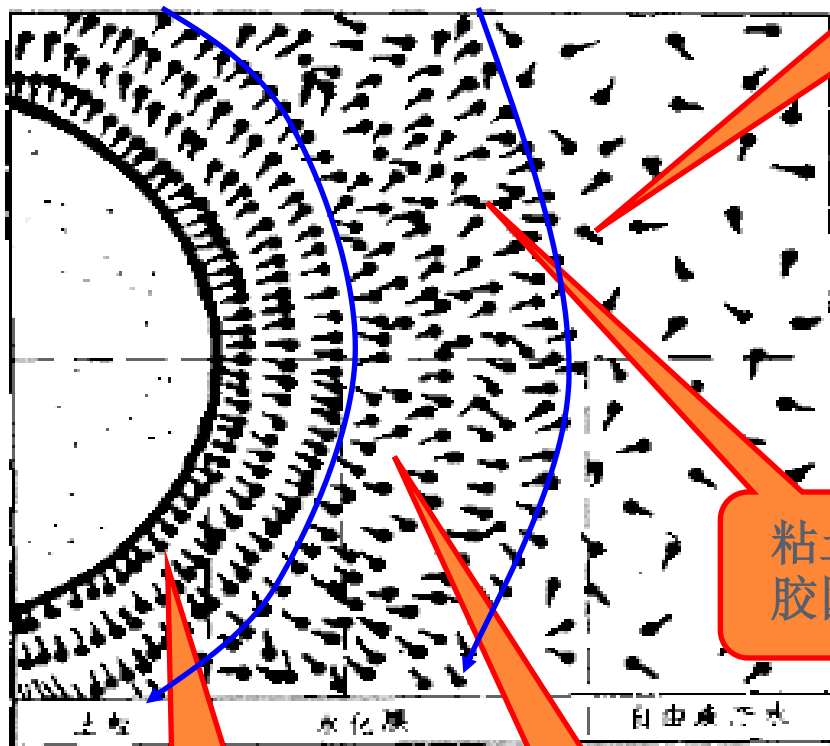


- ② **破键**, 少量同晶置换
- ③ 粘土表面有机质的离解。

粘土胶团

- 胶粒电荷：使粘土水系统具有胶体化学性质
- 高度分散，负电荷远>>正电荷，带负电荷，可吸附水化阳离子
- 形成胶团
 - ① 颗粒表面：氧和OH⁻与靠近表面H₂O通过氢键而键合；
 - ② 表面负电荷在粘土附近形成静电场，使极性水分子成定向排列；
 - ③ 水化阳离子被粘土表面负电荷吸引。

粘土胶团结构示意图

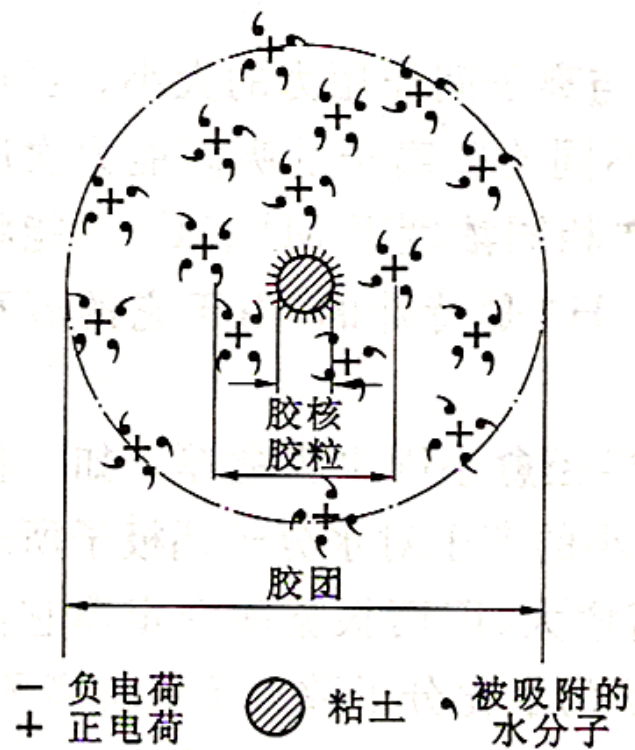


自由水

粘土胶团

牢固结合水

疏松结合水



- 负电荷
+ 正电荷
● 粘土
+ 被吸附的水分子



➤影响结合水量的因素

- ① 粘土矿物种类，蒙脱石>伊利石>高岭石；
- ② 粘土分散度，细度越大，结合水量越高；
- ③ 吸附离子种类，不同价： $M^+ > M^{2+} > M^{3+}$ ，同价： $Li^+ > Na^+ > K^+$ 。

—————→
离子半径增大

双电层

- 带**负**电荷，吸附符号相反**阳离子**到颗粒表面附近，形成颗粒表面的一层负电荷与反离子的正电荷相对应的电层，以**保持电中性**（平衡）。
- 由于分子热运动和浓度差→阳离子脱离界面的扩散运动。
- 吸附及扩散运动**共同作用**，颗粒与水的界面周围阳离子**呈扩散状态分布**→扩散双电层。
 - ① 吸附层
 - ② 扩散层

粘土扩散双电层的组成

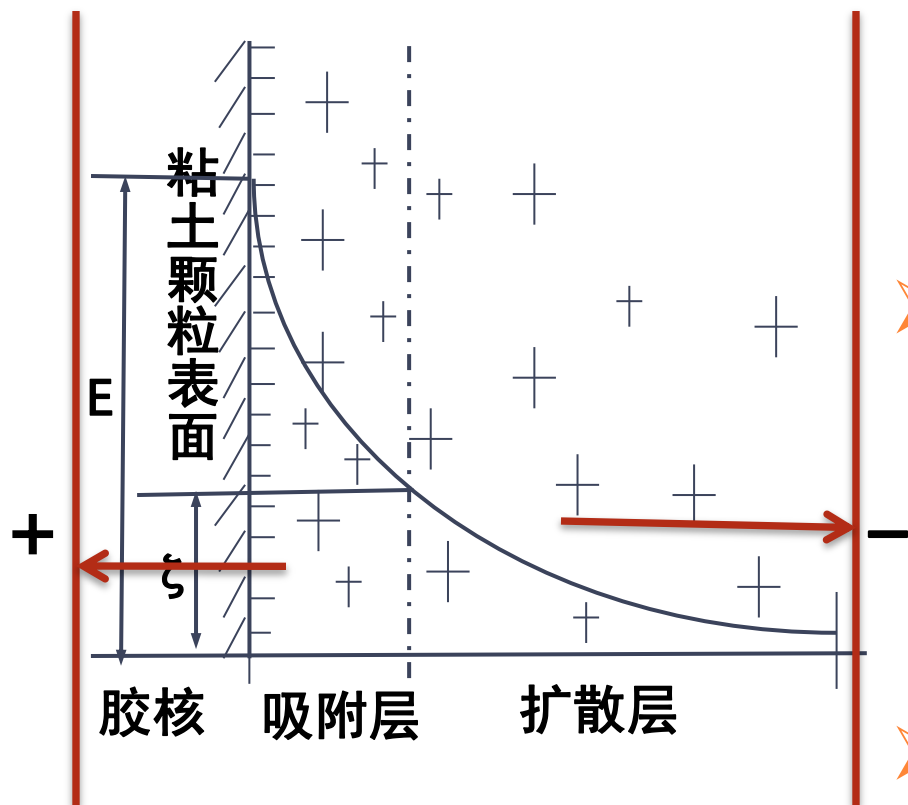
➤ 吸附层

- ① 距颗粒表面较近的一薄层水化阳离子，其厚度几个 \AA 。
- ② 近 \rightarrow 阳离子密度大，静电吸引力强，被吸附的阳离子与粘土颗粒一起运动，难以分离。

➤ 扩散层

- ① 指吸附层外围起直到溶液浓度均匀处为止（离子浓度差为零）由水化阳离子及阴离子组成的较厚的离子层。
- ② 厚度依阳离子的种类和浓度的不同，约为 $10\sim 100\text{\AA}$ 。

基本概念



热力学电位E与 ζ 电位和胶团示意图

- 电场作用，吸附层与扩散层带相反电荷
 - 吸附层向正极移动，扩散层向负极移动。
- 热力学电位E：胶核表面与分散介质液相间（即本体溶液）的电位差，是指固液间的电位差。
- ζ 电位：胶粒表面的吸附层表面与分散介质之间的电位差 $|E| > |\zeta|$

热力学电位

粘土胶体的电位

ξ 电位。

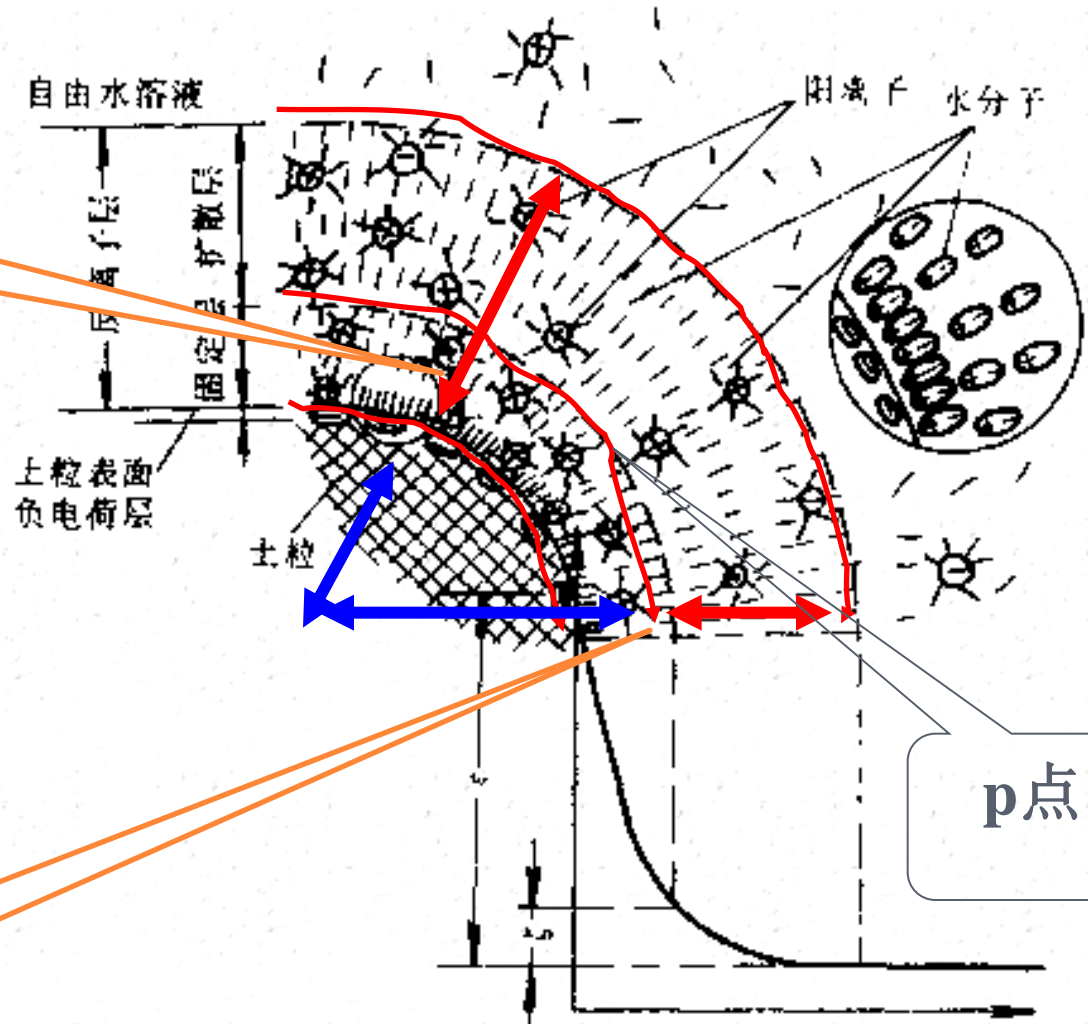


图 2-6 土粒表面双电层、结合水及其所受静电引力变化示意



z 电位

- ζ 电位大小直接影响固体微粒的分散特性、胶体物系的稳定性。
- ζ 电位越高，扩散层中被吸附阳离子愈多，扩散层愈厚，泥浆稳定性、流动性、成型性能越好
 - 瓦雷尔指出，稳定的陶瓷泥浆悬浮液，粘土胶粒 ζ 电位必在50mV以上
- ξ 电位大约在 $\pm 0.07V$ 时，胶体微粒在溶液中相当稳定。引入电解质到足够浓度， ξ 电位变化到临界电位(约 $\pm 0.03 V$)，胶体微粒开始明显聚沉。

影响因素

① **双电层厚度**：根据静电学原理，电动电位公

$$\xi = 4 \pi \sigma d / D$$

σ = 粘土表面电荷密度；

D = 溶液介质的介电常数；

d = 双电层的厚度，为吸附层与扩散层的总厚度。

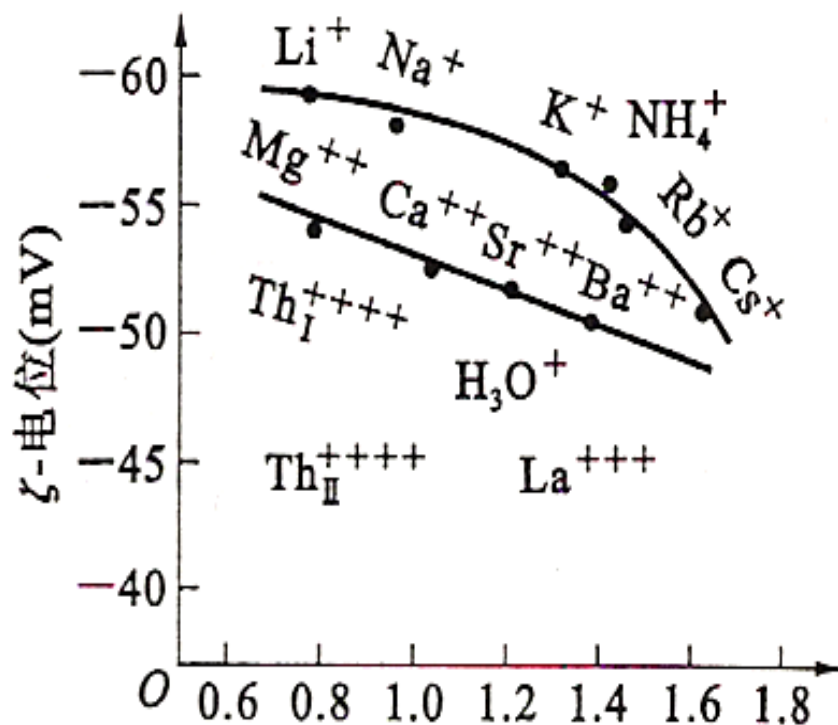
双电层越厚， ξ -电位越大。



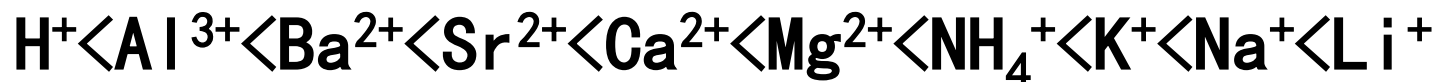
影响因素2

② **离子电价**：不同价阳离子， ξ 电位次序为： M^+ 土 $>$ M^{2+} 土 $>$ M^{3+} 土。

③ **离子半径**：同价阳离子， ξ 电位次序随**离子半径增大而降低**。



ζ -电位，符合霍夫曼斯特次序，离子半径顺序为：



影响因素3

- ④ **阳离子浓度**：溶液中离子浓度较低，阳离子容易扩散而使扩散层增厚；离子浓度增加，扩散层压缩， ξ 电位下降，直至扩散层中阳离子全部压缩到吸附层内， ξ -电位等于零即等电态；
- ⑤ **其他**：矿物组成，形状粒度、电解质阴离子作用、颗粒表面光滑程度、腐殖质含量等。
 - 阴离子与原土中吸附的 $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ 形成不可溶的稳定络合物，促进 Na^+ 对 $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ 等离子交换；有些阴离子可在边面与粘土牢固结合，中和粘土边面正电荷或使粘土边带负电荷

各种阳离子饱和的高岭土的 ζ 电位值

粘土性质	ζ -电位(mV)
Ca-土	-10
H-土	-20
Na-土	-80
天然土	-30
用 $(\text{NaPO}_3)_6$ 饱和的土	-135
Mg-土	-40



➤ **泥浆絮凝或增稠：**

- **泥浆的胶溶或泥浆稀释：** 泥浆中加入减水剂，适当时可使泥浆粘度下降，粘土在水介质中充分分散；
- **继续加入电解质，** 泥浆内粘土粒子相互聚集，粘度增加

泥浆胶溶必须具备三个条件：

①介质呈碱性；

②必须有一价碱金属阳离子交换粘土原来吸附的高价离子；

③阴离子的作用。

z电位的调整

改变水化阳离子含量和种类

- 含量：改变分散性/ ζ 电位
- 种类：改变电价和水化能力
高价阳离子，颗粒表面总电荷量一定时，吸附层中被阳离子中和电量多，电动电位低，扩散层中的阳离子数目少，扩散层及粘土表面的水化膜薄，粘土颗粒易于聚结
反之亦然

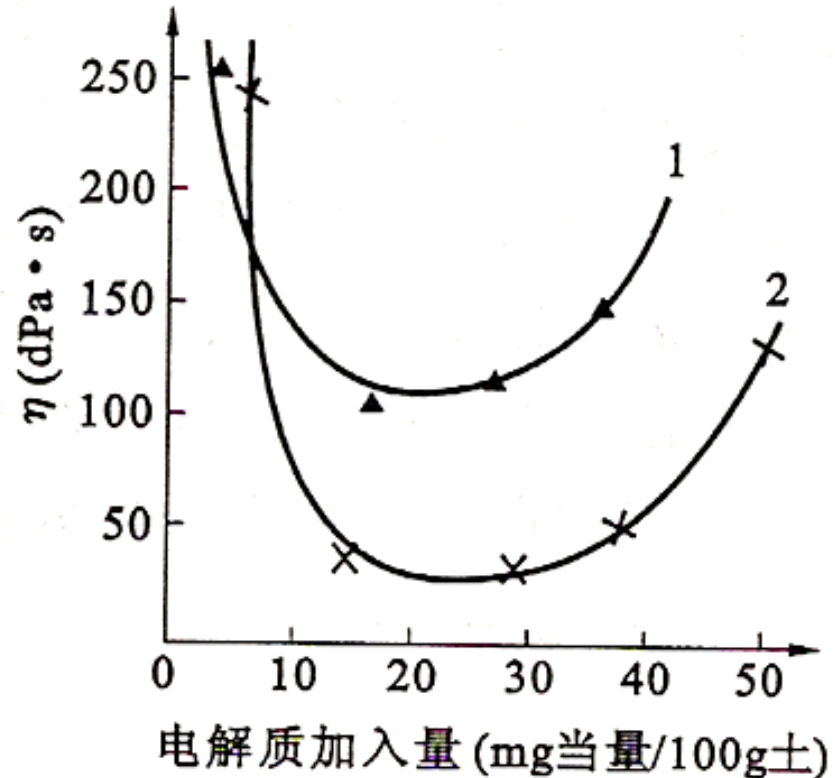


图 4-32 粘土泥浆稀释曲线

—高岭土加 NaOH; 2—高岭土加 Na₂SiO₃

粘土的 ζ 电位

- 适当电解质 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 ，可增大 ζ 电位，但过大也会产生聚沉
- 适量时，水化阳离子水化能力强，粘土颗粒水化膜厚，稳定；
 - 若过大，阳离子挤入吸附层的机会增大，结果使电动电位降低，扩散层以及水化膜变薄（即所谓挤压双电层），分散体系由分散转化为聚结；（2）阳离子浓度大，阳离子数目多，阳离子本身水化不好，同时阳离子水化而夺去粘土直接吸附的水分子，因而使粘土颗粒周围的水化膜变薄，分散体系由分散转为聚结。

例

➤ 钙膨润土用碳酸钠处理

- ① Na^+ 取代 Ca^{2+} ， Na^+ 一价，且水化能力强，粘土颗粒周围的扩散层以及水化膜厚，泥浆趋于分散稳定。
 - ② 相反，配制好的泥浆使用时受钙侵， Ca^{2+} 取代粘土表面吸附 Na^+ ， Ca^{2+} 二价，水化能力弱，水化膜变薄，泥浆由分散转化为聚结而失去稳定性。
- 阴离子的影响：钙膨润土改性而加入钠盐，加入 Na_2CO_3 而粘土颗粒分散，若加入 NaCl ，则粘土颗粒聚结。

电泳

➤ 定义

- ① 胶体系在直流电场的作用下带电胶粒在分散介质中作定向移动的现象——因具有 ζ 电位。
- 根据带电胶粒移动的方向，可以判断胶粒带电的正负，根据电泳速度的快慢，可以计算胶体物系的 ζ 电位的大小。

z电位的计算

$$\zeta = 300^2 \times \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon E}$$

- v 为电泳速度, $\mu\text{m/s}$;
- E 为电位梯度, 即单位长度内的电压, 等于电极两端电压 U (V)除以电泳池的长度 L (cm)或铂电极之间的距离 L
- 其他为常数

$$\zeta = C \frac{v}{E}$$

电泳速率 v

➤ 两种方法

- ① 宏观的胶体界面移动法，该法通过肉眼观察胶体界面的移动，以测定电泳移动速度，目前以U形管界面移动电泳仪为代表。
- ② 微观的颗粒移动法，该法通过在显微镜下观察胶粒的移动，以测定电泳速度。

仪器设备

➤ WY-3D U形管界面移动电泳仪

- ① 由电泳仪、U3电泳管、电泳管固定架、2只铂电极组成。
- ② 稳压 DC 0~600V
- ③ 稳流 DC 0~200mA
- ④ 电源：220V±10%

实验——膨润土

- Bentonite: “万能土”，以**蒙脱石**
 $(\text{Na, Ca})_{0.33}(\text{Al, Mg, Fe})_2[(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为主，
含量85-90%，化学成分： SiO_2 、 Al_2O_3 和水，还含Fe、Mg、
Ca、Na、K等元素， Na_2O 和 CaO 含量对性能影响颇大。
- 单斜晶系，硬度1~2，密度2~3g/cm³
 - 分为钠基(碱性土)、钙基(碱性土)、天然漂白土(酸性**白土**)，其中钙基：钙钠基和钙镁基等
 - 强吸湿性和膨胀性，可吸附8~15倍于自身体积水，
体积膨胀可达数倍至30倍，其他离子5倍重量；
 - 膨润性、**粘结性**、**吸附性**、催化性、**触变性**、**悬浮性**以及**阳离子交换性**……。

测试步骤

- ① 称取约5~30g左右粘土(碾磨 $<0.1\ \mu\text{m}$), 加入3~20倍质量蒸馏水, 制备泥浆, 充分分散(不小于15min);
- ② 用洗液和蒸馏水把U电泳管洗干净, 检查旋塞;
- ③ 将泥浆注入U型管至一定的高度, 旋紧活塞, 清洗活塞上部的泥浆, 加入适量蒸馏水, 慢慢打开活塞, 操作中切勿使界面混浊。
- ④ 插入铂电极, 测出两铂电极之间距离L(曲线距离)。
- ⑤ 接好线路, 确定正负极, 将稳压器接上电源, 1min后逐步升高电压150V左右。
- ⑥ 打开活塞, 并同时接下秒表, 待泥浆液面上升到一定位置时, 记录时间(如4、6、8……25min)和相应的移动距离以及界面移动方向(向正极移动或向负极移动)。

➤加入不同浓度（0、0.05%、0.10%、0.5%、1.0%、1.5%）的电解质 Na_2CO_3 溶液5杯作为分散介质，或不同种类的电解质，重复上述操作。观察电解质用量对 ζ 电位的影响并计算。

 **THE END**