

酸、碱对钠膨润土悬浮系 pH 值的影响^{*}

周 凯 汀

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 通过测试 pH 值及电导率的方法, 研究钠蒙脱石在 pH= 1~13 的酸、碱体系中形成质量分数为 0.1% 的悬浮系时, 钠蒙脱石-水体系 pH 值的变化行为. 钠蒙脱石悬浮系呈现缓冲性质, 保持 pH 值的能力决定于它在中性水溶液中形成的悬浮系的 pH 值大小. 悬浮系的 pH 值稳定约需 7 d 的时间. 在老化时间内, 呈酸性的悬浮系其 pH 值回升, 呈碱性的悬浮系, 其 pH 值回落.

关键词 钠膨润土, 悬浮系, pH 值, 电导率

分类号 P 584

膨润土的主要成分为蒙脱石, 其基本结构单元由二层硅氧四面体与一层铝氧八面体迭合而成. 钠膨润土层间吸附的是一价的 Na 离子, 在悬浮系中可分解为极薄晶片, 悬浮系具有优异的胶体分散性、稳定性、触变性和悬浮性, 在油田开发、日用化工等领域具有广泛应用^[1,2]. 在理论研究或实际应用中, 常常碰到需要调节悬浮系 pH 值的场合, 或者是需要调节钠膨润土与其它物质复合系的 pH 值的场合, 需要了解酸、碱与钠蒙脱石悬浮系的作用规律藉以指导. 然而, 关于这个课题的较全面研究的报导尚很缺乏. 本文研究不另外引入分散剂的钠膨润土悬浮系在不同酸、碱浓度下, 其 pH 值的变化规律, 并结合电导率的变化, 探讨相关的物理化学作用.

1 实验部分

1.1 实验原料

表 1 为样品的化学分析结果, w 为质量分数, 粒度分析表明其粒级小于 $2\ \mu\text{m}$. 参照膨润土的研究方法测得其 pH 值为 10.8, 膨胀容为 48 mL, 样品具有优越的水膨润性.

表 1 钠膨润土的化学成分

成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失
$w / (\%)$	64.46	14.52	2.15	0.24	1.17	3.50	1.02	5.57	7.38

1.2 实验方法

将 50 mg 样品分别加入 50 mL pH 值为 1.07, 2.00, 3.02, 4.05, 5.10 (由 HCl 调节), 6.00 (蒸馏水), 7.09, 7.91, 9.06, 10.04, 11.00, 11.92, 12.91 和 13.70 (由 NaOH 调节) 的溶液中, 随即测量体系的 pH 值和电导率. 14 d 后, 再分别测量体系的 pH 值及电导率. 每次测

量 pH 值及电导率前均对体系磁力搅拌 180 s . 为了讨论方便, 以下依次称上述体系为空白系、悬浮系和平衡悬浮系(14 d 后), 并依次编号为 $N^{\#}$ 空白系、 $N^{\#}$ 悬浮系和 $N^{\#}$ 平衡系($N=1\sim13$). 另外, 对 $3^{\#}$ 悬浮系每天跟踪测量 pH 值, 直至连续三次测量得的 pH 值保持恒定.

所用 HCl (分析纯), 由上海试剂四厂分厂生产; NaOH(分析纯), 由广东汕头西陇化工厂生产. pH 值及电导率的测量, 分别使用 pHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)和 DDB-6200 型电导率仪(上海雷磁仪器厂).

2 结果和讨论

2.1 钠蒙脱石水体系与酸、碱的反应

表 2, 3 为空白的酸、碱体系及其与钠蒙脱石作用的悬浮系、平衡系的电导率值及 pH 值. 蒙脱石矿物由于同晶取代作用, 晶层间吸附有大量可交换阳离子, 单纯的蒙脱石-水体系的电导, 主要是由于蒙脱石层间可交换阳离子的迁移造成的. 在本项研究的悬浮系及平衡系中, 由于有额外的 H^+ , OH^- 以及 Na^+ , Cl^- 的引入, 可以认为体系电导主要源于空白系中的离子及蒙脱石中可交换性离子. 在本文中使用电导率值作为衡量体系中自由移动离子数量的一个指标.

表 2 空白系、悬浮系、平衡系的电导率值 ($\mu s \cdot cm^{-1}$) 及
悬浮-空白系、平衡-悬浮系的电导率差值

序 号	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
空白系	522	76	20	4	10	40	91	172	440	1 820	7 910
悬浮系	277	267	247	239	253	265	313	373	611	1 830	7 730
平衡系	288	259	240	227	257	260	305	353	471	1 590	7 370
悬-空	245	191	227	235	243	225	222	201	171	10	- 180
平-悬	11	- 8	- 7	- 12	4	- 5	- 8	- 20	- 140	- 240	- 360

表 3 空白系、悬浮系和平衡系的 pH 值

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
空白系	1. 07	2. 00	3. 02	4. 05	5. 10	6. 00	7. 09	7. 91	9. 06	10. 04	11. 00	11. 92	12. 91
悬浮系	1. 10	2. 06	6. 85	10. 40	10. 44	10. 48	10. 55	10. 50	10. 45	10. 41	10. 98	11. 88	12. 89
平衡系	1. 12	2. 11	8. 12	8. 73	8. 81	8. 95	8. 93	8. 85	8. 95	8. 97	9. 55	10. 62	12. 68

表 2 及表 3 的空白系、悬浮系和平衡系的 pH 值及电导率值反映出酸、碱与悬浮系的作用, 这些作用表现出几个具有不同特点的区域, 区域间存在转变点. 这首先反映在悬浮系及平衡系的 pH 值的变化上. $1^{\#}$, $2^{\#}$ 悬浮系维持原空白系的 pH 值基本不变. $4^{\#} \sim 10^{\#}$ 悬浮系的 pH 值保持在 10. 46 左右, 基本上同于钠蒙脱石在中性的 $7^{\#}$ 空白系中形成的悬浮系, 即 $7^{\#}$ 悬浮系的 pH 值, 在这一区域体系表现出对酸、碱的抵抗或缓冲作用. 而 $12^{\#}$, $13^{\#}$ 悬浮系又保持着原空白系的 pH 值. $3^{\#}$ 和 $11^{\#}$ 则是具有不同变化特点区域间的转变点. 也就是在空白系的酸、碱浓度太大时($pH < 3$ 或 $pH > 11$ 而超过了蒙脱石的缓冲能力), 则原空白系在 pH 值上据主导地位, 表现为体系对原值的保持. 当空白系的酸碱浓度适中时 ($pH=4\sim10$), 体系表现出对酸、碱的抵抗作用. 平衡系也具有类似的规律, 只是随着体系电化学平衡的移动, 相应的

数值有些变化.

$4^{\#} \sim 10^{\#}$ 悬浮系呈碱性, pH 值在 10.46 左右, 在此 pH 值环境下, 体系对原空白系中 H^+ , OH^- 的抵抗作用可能源于蒙脱石胶粒的表面反应. 在碱性条件下, 蒙脱石表面为 $Si-O^-$ 和 $Al-O^-$, 其水解方程为: $M-O^- + H_2O \rightleftharpoons M-OH + OH^-$; 有少量 H^+ 加入时, 由于 H^+ 与 OH^- 发生中和反应, 上述平衡将向右移动而使体系能够维持原 pH 值, 但电导率则由于中和反应的发生会有所下降, 电导率的降幅随加入的 H^+ 量的增多而增大. $6^{\#} \sim 4^{\#}$ 能够维持 $7^{\#}$ 系的 pH 值, 体系电导率增值随原空白系 H^+ 浓度的增大而略减, 由此可以得到较好的解释. 对于 $8^{\#} \sim 10^{\#}$ 体系, 由于空白系存在少量 OH^- , 表面的平衡反应向左移动, 同样使体系能维持 $7^{\#}$ 体系的 pH 值, 悬浮系的电导率增值随原空白系 OH^- 强度的增大略减.

位于转变点的 $3^{\#}$ 悬浮系的变化行为则与上述的 $4^{\#} \sim 6^{\#}$ 悬浮系有明显不同. 尽管蒙脱石的加入引入了大量的可交换性阳离子, 然而, 悬浮系的电导率值从原先空白系的 $522 \mu S \cdot cm^{-1}$ 剧减至 $277 \mu S \cdot cm^{-1}$. 这是由于体系中 OH^- 大量与 H^+ 中和, 使可自由移动离子的数量剧减. 同时也使体系中 H^+ 浓度降低, pH 值有一定的增幅, 即从空白系的 3.02 增至悬浮系的 6.85.

在碱性系部分, $11^{\#}$ 体系位于蒙脱石悬浮系改变其 pH 值的转变点上. 从 $11^{\#}$ 体系起, 空白系的 pH 值开始高于 $7^{\#}$ 悬浮系, 此时悬浮系的 pH 值按空白系的 pH 值取值. 从电导率的数据看, 由于蒙脱石的引入, $11^{\#}$ 悬浮系的电导率值增加了 $171 \mu S \cdot cm^{-1}$, 这个增量是空白系电导率值的 39% 和悬浮系电导率值的 28%. 此时, 由蒙脱石引入的可交换阳离子对电导率的贡献仍是体系电导率总值重要的一部分, 而在 $12^{\#}$, $13^{\#}$ 悬浮系中, 这部分贡献与原空白系的高电导率值相比则显得微不足道而可以忽略. 这进一步说明了 $11^{\#}$ 系处于转变点的位置.

由此看来, 蒙脱石悬浮系在外加酸、碱作用下保持其 pH 值的能力决定于它在中性水溶液中形成的悬浮系的 pH 值大小.

2.2 老化时间对体系电化学性质的影响

老化时间对 $3^{\#}$ 悬浮系 pH 值的影响如表 4 所示. 由表可知, 悬浮系的 pH 值没有固定于起始值而是依赖于时间变化至保持恒定, 这个过程大约要经历一周的时间. pH 值在前 3 d 的变化较大, 为变化总量的 77%, 以后则呈递减的变化幅度及较平稳的变化趋势. 在本文的实验中, 我们选择了测量悬浮系 14 d 之后的 pH 值、电导率值作为平衡系的相应值.

表 4 老化时间对 $3^{\#}$ 悬浮系 pH 值的影响

t/d	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH 值	6.85	7.32	7.65	7.83	7.95	8.07	8.12	8.10	8.12	8.12

钠蒙脱石悬浮系的电化学性质随老化时间继续变化. $3^{\#}$ 的 pH 值从悬浮系的 6.85 回升至平衡系的 8.12, 平衡系的电导率值微增; $4^{\#} \sim 10^{\#}$ 缓冲系则从 10.46 左右回落至 8.88 左右, 平衡系的电导率略变小; $11^{\#}$ 悬浮系从 10.98 回落至 9.55, 体系电导率有大幅下降. 这里我们仍然着重讨论 $4^{\#} \sim 10^{\#}$ 缓冲系及处于转变点的 $3^{\#}$, $11^{\#}$ 悬浮系.

由蒙脱石悬浮系在老化过程 pH 值的变化情况来看, 体系仍然呈现出对酸、碱的抵抗作用, 表现为酸性悬浮系的 pH 值回升, 碱性悬浮系的 pH 值回落. 这可归因于蒙脱石在老化过程中进一步解离. 在此过程中, 蒙脱石进一步分散, 产生更多的表面羟基, 如 $Si-OH$, $Al-$

OH, 这些表面羟基是两性的. 当 Al 分别呈八面体配位和四面体配位时, 其 Al-OH 键组分别具有相应的 9.2 和 6.8 的 ZPC 值(即电荷零点). Si-OH 键组具有 1.8 的 ZPC 值^[6]. 这些表面羟基既能作为酸, 也可以作为碱, 它们可以以下述形式进一步与 H^+ 或 OH^- 作用: $MOH + H^+ \rightarrow MOH_2^+$ ($pH < ZPC$), $MOH + OH^- \rightarrow MO^- + H_2O$ ($pH > ZPC$), 使酸性悬浮系的 pH 值回升, 碱性悬浮系的 pH 值回落, 而电导率的变化则是体系中 H^+ 和 OH^- 数量增减的反映. 碱性系由于 OH^- 的消耗, 体系的电导率下降, 位于碱性系部分转变点的 11[#] 体系, 其电导率值在老化过程中从悬浮系的 $611 \mu S \cdot cm^{-1}$ 下降至 $471 \mu S \cdot cm^{-1}$, 降幅为 $140 \mu S \cdot cm^{-1}$ 是起始值的 23%. 由于 11[#] 悬浮系的碱性比 4[#] ~ 10[#] 缓冲悬浮系强, 在老化过程中, 体系中的 OH^- 与蒙脱石晶粒表面的反应比 4[#] ~ 10[#] 悬浮系中的相应反应更为深入, 这时体系的电导率值有较大的下降幅值. 这主要是由于体系中 OH^- 数量的减少引起的, 体系的 pH 值从悬浮系的 10.98 下降至平衡系的 9.55, 至此, 体系处于某种平衡状态下.

3[#] 悬浮系的 pH 值为 6.85, 已接近于中性系. 在老化过程中体系 pH 值反转为 8.12, 参照 4[#] ~ 10[#] 平衡系为 8.73 ~ 8.97, 因此在平衡系中, 由蒙脱石表面反应性基团决定的 ZPC 平均值可能为 8.12 ~ 8.73; 而 3[#] 平衡系电导率的微增是由于平衡系中 OH^- 浓度的提高.

另外要说明的是, 本文中空白酸、碱体系的 pH-电导率关系曲线与其理论曲线具有相同的变化趋势, 在具体数值上略微有偏差, 而且本文着重讨论的是电导率增量, 因而这个系统误差对本文的结论不发生影响.

参 考 文 献

- 1 汪镜亮. 膨润土的某些加工和应用. 矿产综合利用, 1991, (2): 18 ~ 23
- 2 周凯汀, 吴季怀, 陈亦可. 膨润土-PVA 建筑涂料的制备探讨. 华侨大学学报(自然科学版), 1995, 16(4): 373 ~ 377
- 3 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析. 北京: 海洋出版社, 1990. 38 ~ 39

Effect of Acid, Base on pH Value of Na-Bentonite Suspension

Zhou Kaiting

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By measuring pH value and conductivity, a study is made on the changing behaviour of Na-bentonite-water system during Na-bentonite forms 0.1% suspension in acid-base system of pH 1 ~ 13. The Na-bentonite suspension, with buffer property, has a pH value retention capacity depending upon the pH value it formed in neutral water solution. This pH value keeps constant for about one week. During the period of aging, the pH of acid suspension tends to rise again; while that of basic suspension tends to fall after a rise. The related changes are discussed.

Keywords Na-bentonite, suspension, pH value, conductivity