

文章编号 :1000-4734(2001)03-0443-05

# 高岭土的化学成分与表面电性研究

刘晓文 胡岳华 黄圣生 邱冠周

(中南大学 矿物工程系 湖南 长沙 410083)

**摘要** 在前人工作的基础之上,研究了高岭土中高岭石的晶体结构、化学成分与表面电性之间的关系。硬质和软质高岭土具有相近的表面零电点( $pzc$ )值,几种硬质高岭土的  $pzc$  值的变化范围为 2.6~3.8。 $pzc$  值与其中的  $SiO_2$  的重量百分含量呈正相关,与  $Al_2O_3$  的呈负相关。高岭石的结晶度指数(CI)并不是决定高岭石  $pzc$  值的主要因数。在较宽的 pH 值范围,硬质高岭土比软质高岭土的电位低。在高岭石晶体端面上的等电点( $pH\ 7.3 \pm$ )处,高岭土表面的 Zeta 电位与 T Fe 的重量百分含量呈负相关性,与高岭石的结晶度指数(CI)呈正相关。

**关键词** 高岭土 高岭石 表面电性 晶体化学

中图分类号 O647;P578.964

文献标识码 A

**作者简介** 刘晓文,男,1966 年生,在职博士,主要从事矿物材料检测和工艺矿物学研究。

## 1 前 言

当高岭石晶体断裂时,主要产生两类性质不同的晶面(001)晶面、(110)和(010)晶面。(001)晶面为晶体的底面,(110)和(010)晶面为晶体的端面。高岭石根据化学组成和晶体结构特点,在高岭石晶胞中存在着  $Al^{3+}$  替代  $Si^{4+}$  和  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  替代  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  的类质同象现象,因此在(001)晶面上必然会产生少量的永久负电荷。这种负电荷的数量决定于晶格中离子置换的数量。

高岭石晶体的端面通过表面组分的选择性解离而带电。这种电荷为可变电荷,其数量随介质的 pH 值而变化。据报导,Newman<sup>[1]</sup>根据粘土矿物晶体结构认为粘土矿物晶体端面上的零电点为  $pH\ 7 \pm$ ,Rand 和 Meltor<sup>[2]</sup>在 NaCl 稀电解质溶液中得出高岭石晶体端面上的等电点为  $pH\ 7.3 \pm 0.2$ ,Wieland 和 Stumm<sup>[3]</sup>实验观测得出高岭石晶体的端面零净电荷点(the point of zero net proton charge,简称 PZNPC)在  $pH = 7 \sim 8$  之间变化,Williams 计算得出高岭石晶体的端面零净电荷点  $PZNPC = 7.3$ 。粘土颗粒上的净电荷为粘土颗粒上正电荷和负电荷(包括永久的和可变的电荷)的代数之和。显然从上面的分析可知负电荷一般多于

正电荷,所以除了在较强酸性条件下能出现少量净正电荷,一般高岭石晶体皆带有净负电荷<sup>[3,4]</sup>。

矿物表面上,离子的优先溶解、吸附及解离,使表面荷电,为了保持电中性,又吸附了反号离子,构成了固/液界面双电层;当带电的矿物颗粒在电场中移动时,矿物表面的 Zeta 电位(表面热力学电位)为矿物表面与溶液之间的总电位差<sup>[5]</sup>。这是矿物最重要的表面性质之一。在铝土矿浮选研究中,硬质高岭土与软质高岭土的浮选行为存在很大的差异,我们从这些不同高岭石晶体的结晶指数和晶体化学方面的区别,研究了其与表面电性的关系,使铝土矿浮选和高岭土浮选的理论体系得到一定的充实。

## 2 研究方法

**实验样品** 软质高岭土样品采自湖南汨罗,硬质高岭土样品分别采自河南郑县、大峪沟、澧池等地,其中河南澧池的硬质高岭土位于未矿化的铝土矿层位上。

**实验试剂** 氢氧化钠、盐酸均为分析纯试剂,实验用水为蒸馏水。

**实验方法** 在日本岛津 X 射线衍射仪上进行高岭石的结晶度计算;在美国 Brookhaven 仪器公司生产的 Zeta Plus Zeta 电位仪上进行  $\zeta$ -电位测试,溶液的 pH 值分别由稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调配而成。

### 3 试验结果

#### 3.1 高岭土的 X 射线衍射结果

##### 3.1.1 高岭石晶体结构的有序度

由于高岭石产出的地质条件不同,其晶体结构的有序度亦可不同。影响有序度的因素较多,

主要有层堆垛无序、阳离子分配无序、非平面层结构、机械无序等等。目前高岭石的有序度较为广泛采用的方法是利用 Hinckley( 1963 )方法来测定高岭土的结晶指数<sup>[6]</sup>,并普遍认为结晶度大于 0.9 时表明高岭土是有序的<sup>[7]</sup>。本文对不同产地的高岭土进行 X 射线衍射分析,并利用 Hinckley ( 1963 )方法测定了高岭石的结晶度指数(表 1)。

表 1 两种高岭土中高岭石的结晶度指数

Table 1. The crystallinity index of kaolinite in the two kind of kaolins

样号	产地	名称	物相组成	结晶度指数	备注
Ka-ML02	湖南汨罗	软质高岭土	高岭石,极少量的白云母和石英	1.00	风化-残积型
Ka-JX	河南郑县	硬质高岭土	高岭石,极少量的石英	0.77	含煤地层中
Ka-DYG	河南大峪沟	硬质高岭土	高岭石( 80% ),伊利石( 15% )	0.74	含煤地层中
Ka-MC	河南浉池	硬质高岭土	高岭石( 85% ),伊利石( 10% )	0.82	与铝土矿同一层位

Hinckley( 1961 )在确定佐治亚州软质高岭土与硬质高岭土之间的基本差别时,认为软质高岭土指主要由高岭石矿物组成的松散集合体,用手摸上去有柔软、疏松之感觉,硬质高岭土指主要由高岭石矿物组成的坚硬岩石,在破碎后为贝壳状断口、而且放在拇指和食指间很难碾碎<sup>[8]</sup>。因此,认为湖南汨罗的样品为软质高岭土,而其他三个样品为硬质高岭土。

由表 1 可知,软质高岭土中的高岭石的结晶度指数较硬质高岭土中的高,表明软质高岭土中的高岭石的结晶程度要较硬质高岭土中的好。

##### 3.1.2 高岭土的物相组成

由 X 射线衍射物相分析和显微镜下观察结果(表 1)可知,河南大峪沟和浉池两个高岭土样品中含有伊利石,在湖南汨罗和河南郑县两个高岭土样品中可能含有极少量的石英。

#### 3.2 高岭土的化学成分

对试验用的高岭土进行了化学全分析,结果如表 2 所示。结合物相分析,高岭土样品中的钛来自锐钛矿杂质矿物中;铁不仅可能存在于高岭石的晶格中,而且可能存在于其他含铁矿物的晶格或胶体物质中,钾和钠主要来自白云母和伊利石。

表 2 高岭土样品的化学全分析结果( % )

Table 2. The compositions of the kaolin samples( % )

样号	名称	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TFe	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	水分	烧失量
Ka-ML	软质高岭土	44.73	38.16	0.023	0.059	0.11	0.05	0.15	0.056	0.531	4.55
Ka-JX	硬质高岭土	44.22	37.66	0.093	0.074	0.54	0.22	0.064	0.049	1.19	14.79
Ka-MC	硬质高岭土	41.41	38.35	0.33	0.098	0.39	1.68	0.83	0.094	1.08	13.52
Ka-DYG	硬质高岭土	47.03	37.20	0.071	0.110	0.67	0.69	1.03	0.2	0.43	12.31

#### 3.3 高岭土的 pH-Zeta 电位图

在不同的 pH 值条件下,测量了这两种高岭土的 Zeta 电位值,结果如图 1 所示。

从图 1 和表 3 中可以看出:硬质和软质高岭土表面 Zeta 电位随 pH 值的变化规律基本相同,具有相近的表面零电点( pzc )值。几种硬质高岭土的 pzc 值的变化范围为 2.6~3.8。在较宽的 pH 值范围,硬质高岭土比较质高岭土的电位低。

表 3 不同高岭土的表面零电点( pzc )值

Table 3. The surface point of zero charge( pzc ) of the different kaolins

Ka-ML	Ka-JX	Ka-MC	Ka-DYG
3.34	3.62	3.78	2.82

### 4 分析与讨论

#### 4.1 高岭土的化学成分与表面电性

在相同的条件下,几种高岭土的 Zeta 电位不

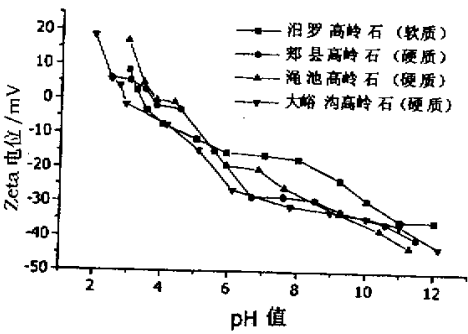


图 1 不同高岭土的 pH-Zeta 电位图  
Fig. 1. Zeta potentials of different kaolins as a function of pH.

同 ,主要是因为 Zeta 电位取决于溶液的 pH 值、高岭土的矿物物相组成、矿物的晶体缺陷、化学成分以及晶体形状等因素。

由图 2 可以看出 :高岭土的  $pzc$  值分别与  $SiO_2$  重量百分含量呈负相关性 ,相关系数  $R$  为  $-0.93$  而  $pzc$  值与  $Al_2O_3$  的重量百分含量呈正相关性 ,相关系数  $R$  为  $0.77$ 。

高岭石晶体端面上的等电点为  $pH = 7.3 \pm 0.2$  ,因此 ,在 pH 值为  $7.3 \pm$  时 ,高岭土表面的 Zeta 电位则可能主要由高岭石 (001) 底面与溶液之间的总电位差。由图 3 可以看出 :在 pH 值为  $7.3 \pm$  时 ,高岭土表面的 Zeta 电位与 T Fe 的重量百分含量呈负相关性 ,相关系数  $R = -0.99$  而 Zeta 电位与  $Al_2O_3$  的重量百分含量呈正相关性 ,相关

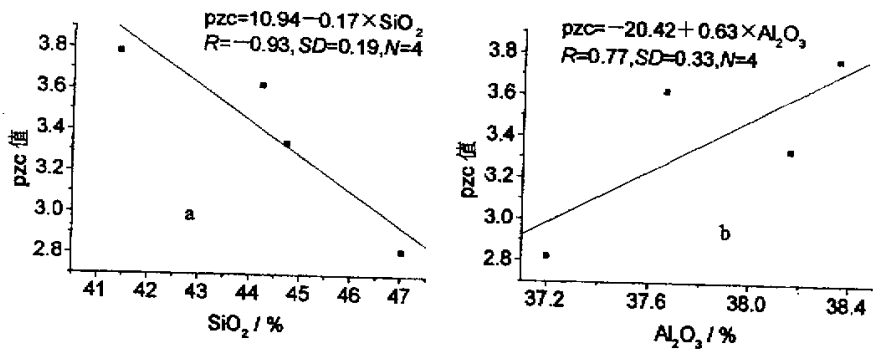


图 2 不同高岭土的表面零电点(  $pzc$  值 )与化学成分的关系图  
Fig. 2. Plots of the surface point of zero charge(  $pzc$  ) vs. chemical composition of different kaolins.

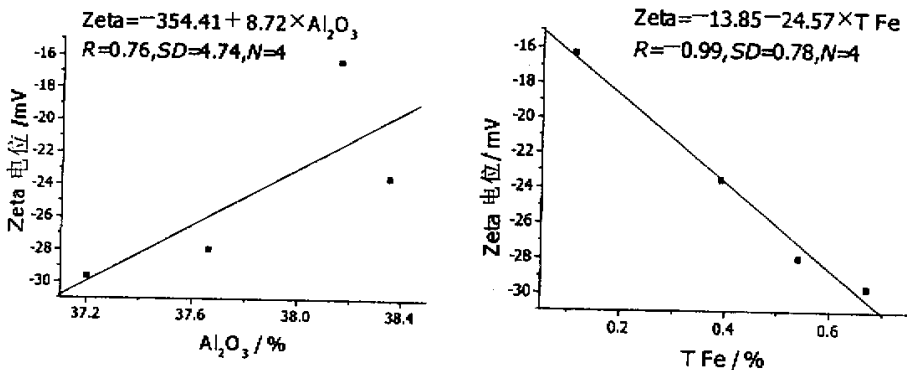
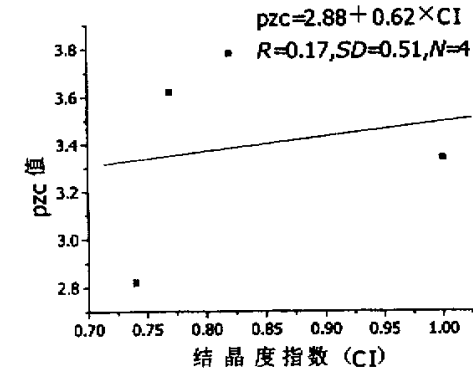


图 3 不同高岭土的 Zeta 电位(  $pH = 7.3$  )与化学成分的关系图  
Fig. 3. Plots of the zeta potential(  $pH = 7.3$  ) vs. chemical composition of different kaolins.

系数  $R = 0.76$  ;这表明 ,铁离子易于电离而被释放到溶液中 ,而且在高岭土中可交换的或可溶解的铁离子愈多 ,则高岭土表面的负 Zeta 电位亦愈高。

4.2 高岭石的结晶指数(CI)与表面电性

由图 4 可以看出 :高岭石的结晶度与高岭土的表面零电点(  $pzc$  值 )之间并没有很大的相关性 相关系数  $R = 0.17$ 。这表明高岭石的结晶度



并不是决定高岭土表面零电点(  $pzc$  值 )的主要因素。

由图 5 可以看出 :在 pH 值为 7.3 时 ,高岭土的表面 Zeta 电位值与高岭石的结晶指数( CI)呈正相关性 ,且相关系数  $R = 0.99$ 。由于高岭石晶体端面上的等电点为  $pH\ 7.3 \pm 0.2$  ,这表明在 pH 值为 7.3 时 ,高岭石晶体的结晶度愈大 ,则在 (001)晶面与溶液之间总电位差( 负电位 )的绝对值亦就愈小。

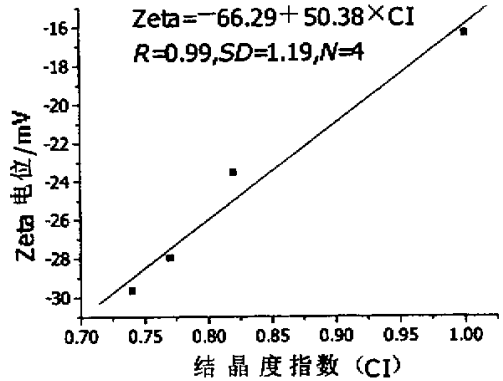


图 4 高岭石的结晶指数(CI)与表面零电点(  $pzc$  值 )的关系图

Fig. 4. Plots of the crystallinity index of kaolinites vs. the surface point of zero charge(  $pzc$  ) of different kaolins.

图 5 高岭石的结晶指数(CI)与 Zeta 电位(  $pH=7.3$  )的关系图

Fig. 5. Plots of the crystallinity index of kaolinites vs. the zeta potential(  $pH=7.3$  ) of different kaolins.

5 结 论

硬质和软质高岭土具有相近的表面零电点(  $pzc$  )值 ,几种硬质高岭土的  $pzc$  值的变化范围为 2.6~3.8。  $pzc$  值与其中的  $SiO_2$  的重量百分含量呈正相关 ,与  $Al_2O_3$  的重量百分含量呈负相关 ,而高岭石的结晶度指数( CI )并不是决定高岭石  $pzc$

值的主要因素。在较宽的 pH 值范围 ,硬质高岭土比较质高岭土的电位低。在高岭石晶体端面上的等电点(  $pH\ 7.3 \pm$  )处 ,高岭土表面的 Zeta 电位与 T Fe 的重量百分含量呈负相关性 ,与高岭石的结晶度指数( CI)呈正相关。这与矿物表面离子在水中与极性水分子相互作用 ,发生优先溶解、电离、吸附或交换等有关问题有待于进一步深入研究。

参 考 文 献

[ 1 ] Newman A C D. *Chemistry of Clays and Clay Minerals* [ M ]. London : Longman Group UK Limited , 1987. 208.  
[ 2 ] Rand B and Melton I E. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions [ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 1977 , 60( 2 ) : 308~320.  
[ 3 ] Wieland E and Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous Solutions [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* . , 1992 , 56 : 3339~3355.  
[ 4 ] Brady P V , Cygan R T and Nagy K L. Molecular controls on kaolinite surface charge [ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 1996 , 183 356~364.  
[ 5 ] 王淀佐 , 胡岳华. 浮选溶液化学 [ M ]. 长沙 : 中南工业大学出版社 , 1988. 209~215.  
[ 6 ] 张振儒. 近代岩矿测试新技术 [ M ]. 长沙 : 中南工业大学出版社 , 1987. 12~14.

[ 7 ] 马兰芳. 高岭土的粘度及其改进 [ J ]. 非金属矿 , 2000 23( 5 ) : 16 ~ 18 .  
[ 8 ] Weaver C E and Pollard L D ( 著 ) 张德玉 ( 译 ). 粘土矿物化学 [ M ]. 北京 地质出版社 , 1983. 92 ~ 101 .

CHEMICAL COMPOSITION AND SURFACE  
PROPERTY OF KAOLINS

Liu Xiaowen   Hu Yuehua   Huang Shengsheng   Qiu Guanzhou  
( Department of Mineral Engineering , Central-South University , Changsha 410083 )

**Abstract :** The crystal structure , crystal chemistry and surface property of kaolinite in kaolin clays have been studied. The surface Zeta potentials'variation of hard kaolins as a function of pH is almost the same as that of the soft kaolin. The surface point of zero charge ( pzc ) of different kaolins is almost the same. The pzc of the hard kaolins varies from 2.5 to 3.8. SiO<sub>2</sub> ( wt% ) of several kaolins showed a positive correlation with pzc , but Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( wt% ) showed a negative correlation with pzc. The crystallinity index of kaolinites is not a major factor determining pzc. In the broad range of pH , the negative potential of hard kaolin is lower than that of soft kaolin. At the Isoelectric Point ( IEP ) ( pH = 7.3 ± ) of edge of the kaolinites , TFe ( wt% ) showed a negative correlation with the surface Zeta potential of the kaolins , but the crystallinity index of kaolinites showed a positive correlation with it.

**Key words :** kaolin ; kaolinite ; surface property ; crystal chemistry

作者：[刘晓文](#)，[胡岳华](#)，[黄圣生](#)，[邱冠周](#)  
作者单位：[中南大学矿物工程系\(湖南长沙\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [褚连青](#), [王金钢](#), [王奕](#) FAAS法测定高岭土中的Fe、Na、Ca、Mg[会议论文]-1999
2. [张利云](#), [宋勇平](#), [苏咏](#) 电泳涂料用煅烧高岭土的开发与应用[会议论文]-2007
3. [杨久义](#), [杨会龙](#), [刘艳春](#), [郭子成](#), [YANG Jiu-yi](#), [YANG Hui-long](#), [LIU Yan-chun](#), [GUO Zi-cheng](#) 用高岭土酸解残渣制备层硅酸钠[期刊论文]-[矿产综合利用](#)2006(5)
4. [周积隆](#) 纸张涂布高岭土的新秀——抛光高岭土[会议论文]-1998
5. [朱粉利](#), [曾伟能](#), [王勤燕](#), [周汉文](#) 广东茂名高岭土煅烧实验研究[期刊论文]-[矿产与地质](#)2004, 18(2)
6. [姜磊](#), [王学群](#), [雷东升](#), [张韬](#) 高钛含量煤系高岭土除钛新工艺的探索[期刊论文]-[矿产保护与利用](#)2010(5)
7. [王锦成](#), [陈月辉](#), [王继虎](#) 新型硬质高岭土在橡胶中的补强机理研究[会议论文]-
8. [张燕](#), [李凯琦](#), [ZHANG Yan](#), [LI Kai-qi](#) 茂名水洗高岭土降粘技术研究[期刊论文]-[河南理工大学学报（自然科学版）](#) 2006, 25(1)
9. [袁树来](#), [高峰](#), [侯立民](#), [刘彬](#) 煤系高岭土煅烧技术和设备的研究与设计[会议论文]-2001
10. [蔡宏伟](#), [王勤华](#), [柳振作](#), [CAI Hong-wei](#), [WANG Qin-hua](#), [LIU Zhen-zuo](#) 微波消解光度法测定高岭土中的铁含量[期刊论文]-[陕西科技大学学报（自然科学版）](#) 2006, 24(2)

引用本文格式：[刘晓文](#), [胡岳华](#), [黄圣生](#), [邱冠周](#) 高岭土的化学成分与表面电性研究[会议论文] 2001