

铝镁混合金属氢氧化物溶胶阴离子交换性能研究

夏春友 侯万国* 孙得军 王果庭

(山东大学胶体与界面化学研究所, 国家教委
胶体与界面化学开放实验室, 济南 250100)

本文研究了电解质对铝镁混合金属氢氧化物(Al-Mg MMH)溶胶粒子中 Cl^- 和 OH^- 的阴离子交换性能。在所研究的电解质 NaNO_3 , HCOONa , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 中, 发现高价阴离子的交换能力大于低价阴离子的交换能力, 无机阴离子的交换能力大于有机阴离子的交换能力。所研究 Al-Mg MMH 溶胶粒子的阴离子交换容量为 2.82 mmol/g , 比粘土粒子的阳离子交换容量大得多。

关键词: 氢氧化镁铝 溶胶 阴离子交换容量 表面固有电荷密度

铝镁混合金属氢氧化物(简称 Al-Mg MMH)溶胶粒子具有类水镁石结构, 层片由金属(氢)氧八面体组成, 由于八面体中心的 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 同晶置换而带有大量永久正电荷, 层间有可交换的阴离子以维护电性平衡^[1,2]。1988年 Burba^[3]在 IDAC/SPE 会议上首次报告了混合金属氢氧化物(MMH)用作钻井泥浆处理剂的室内实验及其现场评价结果, 引起世界钻井业的重视, 并进行了大量的研究工作^[4~6]。我们曾用非稳态共沉淀法合成了 Al-Mg MMH 正电溶胶, 并在油田钻井液中得到大量应用^[4]。前期我们已经报道了 Al-Mg MMH 溶胶的合成机理、形貌、化学组成及稳定性等^[6], 本文则研究了 NaNO_3 , HCOONa , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 对胶粒反离子 Cl^- 和 OH^- 的交换作用, 以期了解胶粒的电性质和胶粒结构, 为深入研究钻井液中 Al-Mg MMH 与粘土胶粒的相互作用机理提供依据, 具有重要的理论意义和应用价值。

实 验 部 分

1 Al-Mg MMH 溶胶

用文献^[5]所述方法合成了两个 Al-Mg MMH 样品, 经能谱分析和化学分析表明其化学组成式分别为:

1 号胶: $\text{Mg}_{0.53}\text{Al}(\text{OH})_{3.31}\text{Cl}_{0.75} \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$

2 号胶: $\text{Mg}_{0.28}\text{Al}(\text{OH})_{3.19}\text{Cl}_{0.37} \cdot n_2\text{H}_2\text{O}$

式中, n_1 和 n_2 分别为 1 号胶粒和 2 号胶粒的吸附水数。

2 阴离子交换量(E)的测定

取若干锥形瓶, 分别加入 10 ml 胶液和 10 ml 不同浓度(C)的电解质溶液, 混合均匀密封放入 WDP 型微生物多用培养箱(山东大学实验仪器厂)内, 控温 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 振荡 24 小时后取

收稿日期: 1995-10-16。

* 通讯联系人。

第一作者: 夏春友, 男, 26 岁, 山东大学化学学院 93 级研究生, 主攻方向: 分散体系。

出,用 TGL-16G 型台式高速离心机(上海医用仪器厂)离心沉淀(转速 $> 1.5 \times 10^4$ r/min,时间 > 15 min),取 10 ml 上清液测其 pH 值,用佛尔哈特法滴定分析 Cl^- 含量。根据 pH 值和 Cl^- 浓度的变化计算出 OH^- 和 Cl^- 的 E 值。

结 果 与 讨 论

1 Cl^- 的交换

元素分析表明 Al-Mg MMH 溶胶中 Cl^- 的总含量 1 号胶为 1.92 mmol/g, 2 号胶为 2.023 mmol/g, 其中一部分存在于 MMH 的层间, 另一部分存在于 MMH 胶粒的表面, 它们可被电解质中的阴离子交换。图 1 是 NaNO_3 , HCOONa , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 对 Al-Mg MMH 溶胶中 Cl^- 的交换曲线, 可以随 C 的增加, E 值先增高, 后达到一平衡值(最大交换量), 在低浓度区, 高价阴离子比低价阴离子的交换量大, 高价阴离子在很低浓度就达到平衡; 无机阴离子的最大交换量与各自溶胶中所含 Cl^- 总量很相近, 这表明 MMH 中的 Cl^- 能够全部被交换出。有机阴离子甲酸根、乙酸根对 Cl^- 的最大交换量相对无机阴离子低得多, 可能是这类阴离子粒径较大, 活性较低, 不易进入层间交换出层间 Cl^- 的缘故。

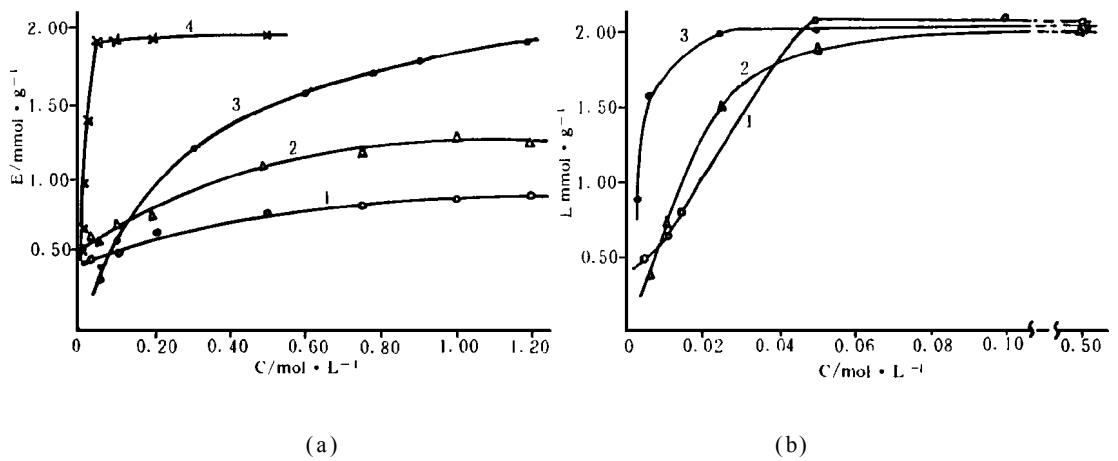


图 1 Al-Mg MMH 中 Cl^- 交换量随电解质浓度的变化

Fig.1 Cl^- exchange amount versus the concentration of electrolyte in the Al-Mg MMH hydrosol

- (a). 1[#] sol, 1- CH_3COONa 2- HCOONa 3- NaNO_3 4- Na_2CO_3
(b). 2[#] sol, 1- Na_2CO_3 2- Na_3PO_4 3- Na_2SO_4

2 OH^- 的交换

Al-Mg MMH 胶粒中的 OH^- 是另一种可交换阴离子, 图 2 是几种电解质对其 OH^- 的交换曲线, 可见二价阴离子比一价阴离子交换量大, 无机阴离子比有机阴离子交换量大, 这与对 Cl^- 的交换规律一致。由图 2 还可看出, 二价无机阴离子的交换量比一价阴离子 NO_3^- 的大两个数量级, 说明二价阴离子对 OH^- 的交换能力比一价阴离子大的多, NO_3^- 几乎不能交换出 OH^- 。Miyata^[8] 在研究类水镁石阴离子交换性质时, 测出一些阴离子的 Gaines-Thomas 交换平衡常数(K)为: $\text{NO}_3^- \log K = 0$, $\text{SO}_4^{2-} \log K = 1.39$, $\text{OH}^- \log K = 1.42$, 所以, SO_4^{2-} 的交换能力

与 OH^- 相当, 能够将可交换 OH^- 全部交换出来, 而 NO_3^- 的交换能力远低于 OH^- , 交换困难。这与我们的实验结果是一致的。为此, 根据 SO_4^{2-} 对 OH^- 的最大交换量可以得到 Al-Mg MMH 中 OH^- 的可交换量, 2 号胶为 0.75 mmol/g , 是胶粒化学式中 OH^- 量的几十分之一, 可见 Al-Mg MMH 胶中绝大多数 OH^- 组成了晶体结构而不能参与交换。也在低浓度区出现负值。这

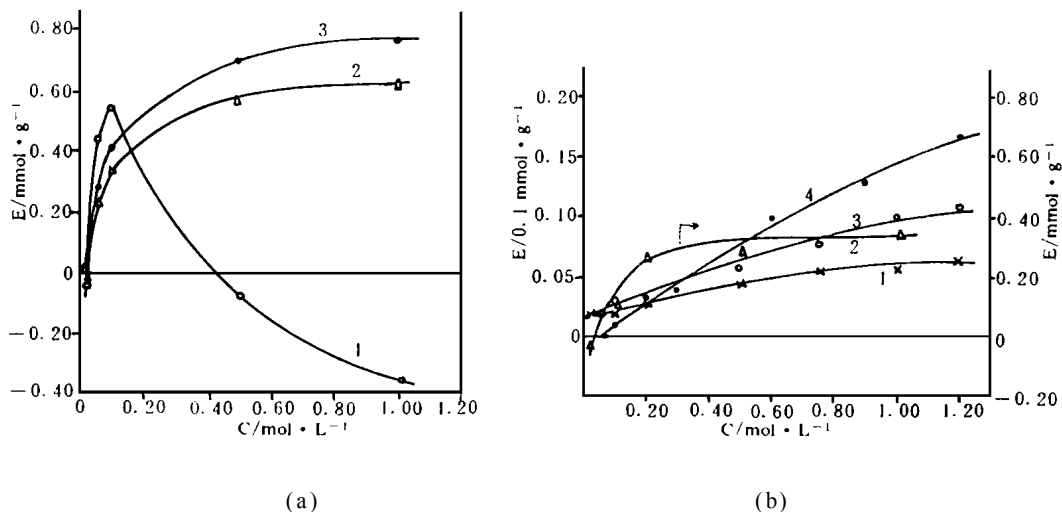


图2 Al-Mg MMH 中 OH^- 交换量随电解质浓度的变化

Fig. 2 OH^- exchange amount versus the concentration of electrolyte in the Al-Mg MMH hydrosol

(a). 1[#] sol, 1- CH_3COONa 2- Na_2CO_3 3- HCOONa 4- NaNO_3

(b). 2[#] sol, 1- Na_3PO_4 2- Na_2CO_3 3- Na_2SO_4

是由 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的水解作用造成的。在水溶液中, PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 可分别水解成 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 HCO_3^- , 胶粒将优先交换性吸附高价阴离子, 破坏离子间的水解平衡, 导致低价酸式阴离子电离, 放出大量 H^+ , 将中和部分交换出的 OH^- 。另外, 高 pH 时因胶粒表面羟基去质子化反应也将消耗 OH^- ^[9], 所以 Na_3PO_4 和 Na_2CO_3 的离子交换结果是交换作用、水解电离作用和胶粒表面羟基去质子化反应的综合结果。当水解电离出的 H^+ 量(低浓度区)或表面反应消耗 OH^- 的量(高浓度区)大于交换出的 OH^- 量时, 就出现负值结果。我们在研究 Al-Mg MMH 溶胶稳定性时也发现电解质的水解作用对结果有很大影响^[9]。

3 Al-Mg MMH 溶胶的阴离子交换容量

阴离子交换容量(AEC)应是所有可交换的阴离子量的总和, 用于交换的阴离子不能与胶粒发生化学变化, 同时其本身也不应发生影响测定结果的物理化学反应, 表1是所研究的几种电解质在所研究的浓度范围内, 对 Al-Mg MMH 中 Cl^- 和 OH^- 的最大交换量 E_{OH} 和 E_{Cl} 的结果。可见 NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 都基本交换出了所有的 Cl^- , 但以 Na_2CO_3 的 E_{Cl} 最大。 Na_2SO_4 的 E_{OH} 最大, 可视为完全交换出了可交换 OH^- 。所以, 把 Na_2CO_3 对 Cl^- 的最大交换量与 Na_2SO_4 对 OH^- 的最大交换量的结果之和视为 Al-Mg MMH 胶粒的 AEC, 则 1 号胶的 AEC 为 2.82 mmol/g , 2 号胶的 AEC 为 2.81 mmol/g 。这比一般土壤粒子阳离子交换容量大得多, 说明正电胶粒的表面正电荷密度比土壤胶粒表面负电荷密度高得多^[10]。另外由表1结果知, Na_2SO_4 对 Cl^- 和 OH^- 交换总和为: 1 号胶 2.75 mmol/g , 2 号胶 2.71 mmol/g , 这个结

果与相应的 AEC 很接近, 相对误差分别为: 1 号胶 2. 5%, 2 号胶 3. 6%, 误差很小, 所以用 Na_2SO_4 作为交换剂测定 Al-Mg MMH 胶粒的 AEC 是可行的。

表 1 各种电解质对 Al-Mg MMH 溶胶的最大阴离子交换量

Table 1 Maximum Anion Exchange Amount of Al-Mg MMH Sol Exchanged by Some Kinds of Electrolytes

electrolytes		E_{OH}	E_{Cl} (mmol/g)	$E_{\text{OH}} + E_{\text{Cl}}$
1# sol	NaNO_3	0. 02	1. 91	1. 93
	HCOONa	0. 01	1. 28	1. 29
	CH_3COONa	0. 01	0. 90	0. 91
	Na_2CO_3	0. 33	1. 92	2. 25
	Na_2SO_4	0. 90	1. 85	2. 75
2# sol	Na_2CO_3	0. 61	2. 06	2. 67
	Na_2SO_4	0. 75	1. 96	2. 71
	Na_3PO_4	/	2. 00	/

参 考 文 献

[1] Itaya, K., Chang, H., Uchida, I., Inorg. Chem., 26(4), 624(1987).
[2] Dutta, P. K., Puri, M., J. Phys. Chem., 93(1), 376(1989).
[3] Burba, J. L. et al, IDAC/SPE, 17198(1988).
[4] 张春光、侯万国、孙德军、王果庭, 钻井液与完井液, 11(5), 1(1993).
[5] 樊世忠、李淑白、杨光胜, 钻井液与完井液, 11(3), 12(1994).
[6] 侯万国、张春光、孙德军等, 高等学校化学学报, 16(8), 1992(1995).
[7] Prabir, K., Puri, D., Puri, M., J. Phys. Chem., 93, 376(1989).
[8] Miyata, S., Clays and Clay Minerals, 31(4), 305(1983).
[9] 侯万国、于耀芹等, 应用化学, 13(2), 33(1996).
[10] Gonzales-Batista, A. et al, Clays and Clay Minerals, 30(2), 103(1982).

STUDIES ON ANION EXCHANGE PROPERTIES OF Al-Mg MIXED
METAL HYDROXIDE COMPOUNDS

Xia Chunyou Hou Wanguo Sun Dejun Wang Guoting
(Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shangdong University, Jinan 250100)

The anion exchange properties of Cl^- and OH^- in Al-Mg mixed metal hydroxide(Al-Mg MMH) have been studied in this paper. Of the studied electrolytes such as NaNO_3 , HCOONa , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 and Na_3PO_4 , it was found that the exchange capabilities of high valence anions are larger than those of low valence anions and those of inorganic anions are larger than those of organic anions. The anion exchange capacity of studied Al-Mg MMH is about 2. 82 mmol/g, which is much larger than the cation exchange capacity of clays.

Keywords: aluminum-magnesium hydroxide sol anion exchange capacity
intrinsic surface charge density