

TE357.46

## 镁铝氢氧化物正电溶胶的制备

韩书华· 许之· 侯万国 张春光

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

对镁铝氢氧化物制备的反应条件进行了研究, 结果表明: 溶胶中镁铝比随混合溶液中镁铝比的增加而增加到一极限值( $Mg/Al=2$ )。随着制备时的镁铝比的增加, 溶胶的固含量增加, 其产率下降, 但 $\zeta$ 电位先上升而后下降。在溶液中镁铝比大于2:1时, 溶胶中只有镁铝氢氧化物。随温度的升高, 在胶溶过程中颗粒增大, 为六角片状微晶。

关键词: 镁铝氢氧化物 溶胶 制备

## 0 前言

1988年, Burba<sup>[1]</sup>等人首次提出将混合金属层状氢氧化物用于油田钻井中, 由于这种无机化合物同粘土形成网状复合体结构, 具有对井壁冲刷最小的优良流变学性质, 本身热稳定性高, 各种盐离子对其影响小, 成为一种优良的钻井液添加剂<sup>[2]</sup>。镁铝氢氧化物则是其中之一; 90年代初我们首次将镁铝氢氧化物制成带正电荷的溶胶, 作为粘土悬浮体系的电荷转化剂, 用于油田开发取得了成功<sup>[3-6]</sup>。我们对镁铝氢氧化物的合成方法与反应条件进行了详细的研究, 以期获得正电性更高的溶胶。

## 1 实验部分

## 1.1 实验药品与仪器

## 1.1.1 药品

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ;  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ;  $NH_3 \cdot H_2O$  均为分析纯。

## 1.1.2 仪器

DXD-Ⅱ型微电泳仪(江苏光学仪器厂)。将溶胶稀释至0.5%, 在室温下测粒子的电泳速度, 由Smoluchowski方程计算 $\zeta$ 电位<sup>[7]</sup>。

DELTA系列DTA-1700型差热分析仪、TGA-7型热失重仪(美国PE公司), 升温速率20℃/min, 在空气气氛中进行。

D/max-YB型X射线衍射仪(日本理学), 采用 $CuK\alpha$ , 狭缝宽度为0.6 nm; TEM-100 cxⅡ型

收稿日期: 1997-01-28。 收修改稿日期: 1997-09-25。

山东大学青年科技基金资助项目。

\* 通讯联系人。

• 现在山东医科大学卫生系。

第一作者: 韩书华, 男, 32岁, 讲师, 研究方向: 胶体及纳米材料。

透射电子显微镜(日本电子)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 镁铝氢氧化物正电溶胶的合成

将 5 : 1 (v/v) 的稀氨水缓慢滴加到按一定比例配制的镁铝混合溶液中, 至  $\text{pH} = 9.5 \pm 0.1$ , 陈化、抽滤, 用  $10 \text{ dm}^3$  去离子水洗涤, 滤饼恒温胶溶, 即可得到此溶胶。将部分溶胶烘干、研磨, 即可得到干粉。

### 1.2.2 镁、铝含量的测定

称取 1~2 g 干粉, 用  $20 \text{ cm}^3$  1 : 3  $\text{HNO}_3$  溶解, 稀释至  $100 \text{ cm}^3$ , 采用配位滴定法测定溶胶中 Mg、Al 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镁铝比对镁铝氢氧化物的影响

表 1 为镁铝原料比分别为 1 : 3~4 : 1 的六种溶胶及其性能。从表 1 可以看出, 随着配比中镁铝比的升高, 所合成的溶胶中的镁铝比也随之升高, 但有两个现象值得注意: 一是合成的溶胶中, 其镁铝比总是低于反应物中的配比。二是原料中镁铝比超过 2 : 1 后, 溶胶中镁铝比不再有明显的提高, 在 A5、A6 中镁铝比皆为 1.90 : 1, 说明  $\text{Mg}^{2+}$  的含量在溶胶受到一定的限制, 反应难以进行完全, 其主要原因是因为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的  $K_{sp}$  值较大和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的结构所造成的。从 X 射线衍射图中(图 1)可看出是由两组峰构成, 随原料镁铝比的增加, 一组逐渐增高(A), 另一组逐渐减弱(B), 直至消失。  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的 XRD 特征峰在 0.479 nm 和 0.432 nm<sup>[3]</sup>,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的 XRD 特征峰在 0.237 nm 和 0.477 nm<sup>[9]</sup>, 与镁铝氢氧化物的 XRD 对照发现, (B) 峰是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的衍射峰, 而 (A) 峰与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的衍射峰均有很大的区别, 这说明镁铝氢氧化物不是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的混合物, 而是具有独特晶体结构的一种化合物, 为六方晶系的类水滑石结构<sup>[3,4]</sup>。随着溶胶中镁铝比的增加,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的衍射峰随之减弱, 说明溶胶中混有的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶体减少, 溶胶纯度增加, 当原料镁铝比超过 2 : 1 时,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的衍射峰消失, 说明此时溶胶全部为镁铝氢氧化物, XRD 图中始终未出现  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的衍射峰, 说明溶胶中不存在单独的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 这个结果同我们以前的结论相一致<sup>[3,4]</sup>。

表 1 镁铝比对溶胶性能的影响

Table 1 Effect of the Ratio of Mg to Al of Preparation on Properties of the sol

| sample | $n_{\text{Mg}/\text{Al}}^*$ | productivity<br>(%) | content of solid<br>(%) | $n_{\text{Mg}/\text{Al}}^{**}$ | $\zeta$<br>(mV) | appearances |
|--------|-----------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------|
| A1     | 1 : 3                       | 52                  | 6.35                    | 1 : 3.24                       | 34              | gel         |
| A2     | 1 : 2                       | 47                  | 6.20                    | 1 : 2.40                       | 42              | sol         |
| A3     | 1 : 1                       | 40                  | 7.67                    | 1 : 1.10                       | 43              | sol         |
| A4     | 2 : 1                       | 37                  | 7.31                    | 1.78 : 1                       | 47              | sol         |
| A5     | 3 : 1                       | 36                  | 9.34                    | 1.90 : 1                       | 47              | sol         |
| A6     | 4 : 1                       | 33                  | 9.27                    | 1.90 : 1                       | 45              | sol         |

$n_{\text{Mg}/\text{Al}}^*$  : ratio of Mg to Al of preparation

$n_{\text{Mg}/\text{Al}}^{**}$  : ratio of Mg to Al of the sol

从表 1 还可以看出,原料镁铝比越大,产率越低,当镁铝比达到 2:1 时,产率下降更加迅速。其原因在于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的  $K_{sp}$  值较大,镁铝比增加,相对的铝含量减少,镁的损失大大地增加,产率下降;当镁铝比增加时,溶胶的  $\zeta$  电位也随之增加,在镁铝比为 2:1、3:1 时达到最高。这是由于  $\text{Mg}^{2+}$  插入  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶格中的数量增加,使胶粒带电量增加, $\zeta$  电位增加;溶胶的固含量随镁铝比的增加而增加,与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  相比,镁铝氢氧化物结合水的能力相对要小,使固含量增大,这可从下面热分析结果得到证实。

如表 2 所示,差热分析的第一吸热谷代表失去吸附水和结晶水,第二吸热谷代表失去结构水,这分别与热失重曲线的第一步和第二步失水相对应。从差热分析结果可以看出:随着镁铝比的增加,镁铝氢氧化物失去吸附水和结晶水的温度显著下降,失水量也随之减少,说明镁含量过高时,镁铝氢氧化物对吸附水和结晶水的结合能力减弱,但镁含量对结构水的失水温度影响不大,结构水的数量随镁铝比的增加有所增加。

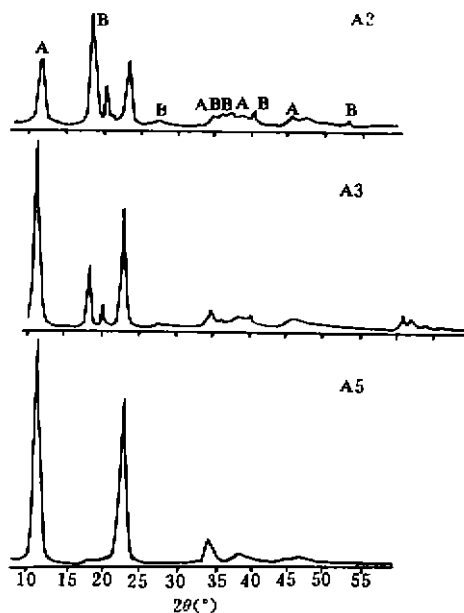


图 1 A2、A3 和 A5 的 XRD

Fig. 1 XRD of A2, A3 and A5

表 2 A3、A5 和 A6 的 DTA-TGA  
Table 2 DTA-TGA of A3, A5 and A6

| sample | $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ | DTA                         |         |                              |         | TGA                   |                        |
|--------|-------------------------------|-----------------------------|---------|------------------------------|---------|-----------------------|------------------------|
|        |                               | first weight loss peak (°C) |         | second weight loss peak (°C) |         | first weight loss (%) | second weight loss (%) |
|        |                               | onset                       | minimum | onset                        | minimum |                       |                        |
| A3     | 1:1                           | 97.60                       | 291.70  | 374.00                       | 401.60  | 20.38                 | 21.17                  |
| A5     | 3:1                           | 85.80                       | 211.60  | 373.30                       | 409.60  | 14.56                 | 29.27                  |
| A6     | 4:1                           | 63.60                       | 152.10  | 374.70                       | 406.60  | 14.20                 | 29.83                  |

## 2.2 胶溶过程对镁铝氢氧化物的影响

不同胶溶温度制得的溶胶性能如表 3 所示,结果表明:将镁铝氢氧化物在 200℃ 以下进行

表 3 胶溶温度对溶胶性能的影响

Table 3 Effect of Temperature of Peptization on Properties of the Sol

| sample | temperature of peptization (°C) | appearances                  | $\zeta$ (mV) |
|--------|---------------------------------|------------------------------|--------------|
| B1     | 80                              | milky white, semitranslucent | 30.0         |
| B2     | 150                             | white, opaque                | 31.0         |
| B3     | 200                             | white, opaque                | 44.0         |
| B4     | 250                             | big, coagulation             | 70.0         |

胶溶,均可制得稳定的正电溶胶,而 250℃ 胶溶则发生聚沉,说明胶粒聚结趋势超过粒子间的静电斥力,导致粒子的聚沉。另一方面,溶胶是多分散体系,小颗粒的溶解、大颗粒的长大是必然的,升高温度导致这个过程进行的速度加快,成为影响稳定性的一个重要因素。从  $\zeta$  电位来看,200℃ 以下胶溶的溶胶  $\zeta$  电位随胶溶温度的上升而增加,250℃ 胶溶取其胶溶部分测其  $\zeta$  电位,达 70 mV,所以溶胶的稳定性增加,而 250℃ 胶溶的溶胶发生聚沉的主要原因在于粒径太大的缘故。

图 2 是在不同胶溶温度下溶胶的电镜照片,可以看出:150℃ 胶溶和 200℃ 胶溶的颗粒相似,呈六角片状晶粒,有少量晶粒棱角不十分明显趋向于圆滑,这些多是粒径较小,发育不完善的颗粒;250℃ 胶溶的溶胶有许多较大的不规则片层,增大放大倍数观察发现:这些大片层呈破裂状,是由许多一片片的六角状片堆集而成,说明 250℃ 胶溶的溶胶聚结,生成鱼鳞状的沉淀。

对不同温度胶溶的溶胶进行差热和热失重分析如表 4 所示,150℃ 以上胶溶的溶胶和在 80℃ 胶溶的溶胶,其失去结构水的温度均下降约 10℃,80℃ 胶溶的第二相变点在 373.3℃,而高温胶溶的第二相变点在 365℃ 左右,说明高温胶溶使镁铝氢氧化物对结构水结合能力下降,相对容易失去羟基成为氧化物。另外,高温胶溶的溶胶所含的吸附水与结晶水同常温胶溶的相比较少,这是由于高温胶溶使溶胶晶形完整,晶粒较大,比表面降低所造成的。

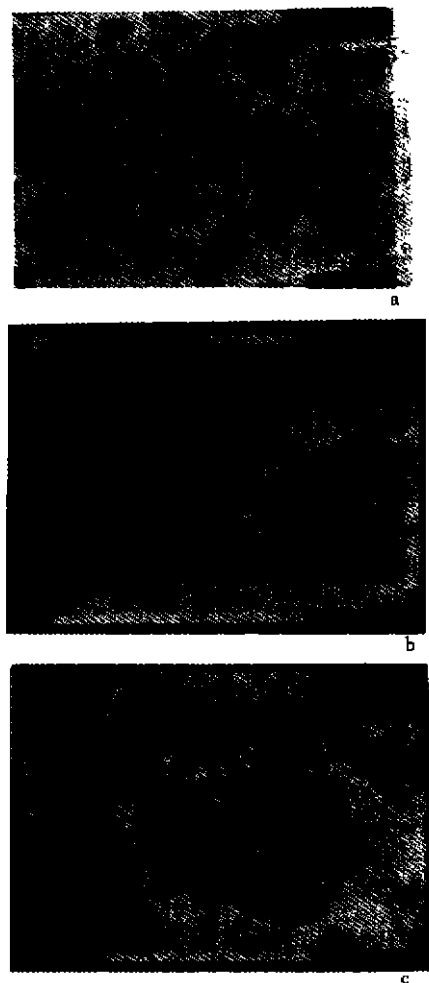


图 2 在不同胶溶温度下制备的镁铝氢氧化物溶胶的透射电镜照片

Fig. 2 TEM of magnesium-aluminum-hydroxide sol at different temperature peptization (a)150℃, (b)200℃, (c)250℃ magnification: (a)58000, (b)58000, (c)100000

表 4 C1~C4 的 DTA-TGA  
Table 4 DTA-TGA of C1~C4

| sample | temperature of<br>peptization (℃) | DTA                        |         |                             |         | TGA               |                    |
|--------|-----------------------------------|----------------------------|---------|-----------------------------|---------|-------------------|--------------------|
|        |                                   | first weight loss peak (℃) |         | second weight loss peak (℃) |         | first weight loss | second weight loss |
|        |                                   | onset                      | minimum | onset                       | minimum | (%)               | (%)                |
| B1     | 80                                | 85.8                       | 211.6   | 373.3                       | 409.6   | 14.56             | 29.26              |
| B2     | 150                               | 102.2                      | 235.9   | 365.2                       | 396.4   | 12.49             | 31.22              |
| B3     | 200                               | 97.5                       | 178.1   | 365.4                       | 398.0   | 12.80             | 31.57              |
| B4     | 250                               | 81.2                       | 146.3   | 364.0                       | 395.1   | 11.77             | 30.52              |

### 3 结 论

1. 随混合溶液中镁铝比的增加,溶胶中镁铝比增加到一极限值,但总是低于溶液中镁铝比;其产率下降,溶胶的固含量增加; $\zeta$  电位先上升而后下降;XRD 表明:在溶液中镁铝比大于 2:1 时,溶胶中只有镁铝氢氧化物而无氢氧化铝和氢氧化镁。

2. 随温度的上升,陈化过程和胶溶过程的颗粒粒径增大,晶形更完整,为六角片状晶体;陈化温度在 150℃ 以下,胶溶温度在 200℃ 以下,均可得到稳定的溶胶,并且  $\zeta$  电位随温度的增加而升高。

### 参 考 文 献

- [1] Burba, J. L. *IADC/SPE*, 1988, I7198.
- [2] 孙德军、张春光、侯万国、王果庭, 钻井液与完井液, 1991, 8, 23.
- [3] 韩书华、张春光、侯万国、孙德军、王果庭, 高等学校化学学报, 1996, 17, 1785.
- [4] Han, S. H.; Zhang, C. G.; Hou, W. G.; Sun, D. J.; Wang, G. T. *Colloid Polym. Sci.* 1996, 274, 860.
- [5] 王艳琴、张春光、侯万国、王果庭, 高等学校化学学报, 1992, 14, 93.
- [6] 张春光、侯万国、孙祥龙、孙德军、王果庭, 油田化学, 1991, 8, 267.
- [7] 陈宗祺、戴闻光编, 胶体化学, 北京: 高等教育出版社, 1984, 第 258 页.
- [8] *Powder Diffraction File, sets 11-15 (Revised)*, Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 19081, P. 315, 12-460.
- [9] *Powder Diffraction File, sets 6-10 (Revised)*, Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, Pennsylvania, 19103, P. 226, 7-239.

### PREPARATION OF POSITIVE SOL OF MAGNESIUM ALUMINUM HYDROXIDE

Han Shuhua Xu Zhi Hou Wanguo Zhang Chunguang

(Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of State Education Commission,  
Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

The effect of preparation conditions on the properties and shape of magnesium aluminum hydroxide were studied. Results showed that with the increase of the molar ratio of Mg/Al in mixed solution, the molar ratio of Mg/Al in the sol increased and remained constant (Mg/Al=2:1), the content of solid increased, the productivity decreased,  $\zeta$  potential first increased and then decreased. When the molar ratio of Mg/Al in mixed solution was above 2:1, magnesium aluminum hydroxide existed only in the sol. With the increase of temperature, particle size increased during peptizing processes, the shape of the sol particles was hexagonal plate. The stable sol could obtain when the temperature was below 200℃ in peptizing, respectively.

**Keywords:** magnesium aluminum hydroxide sol preparation