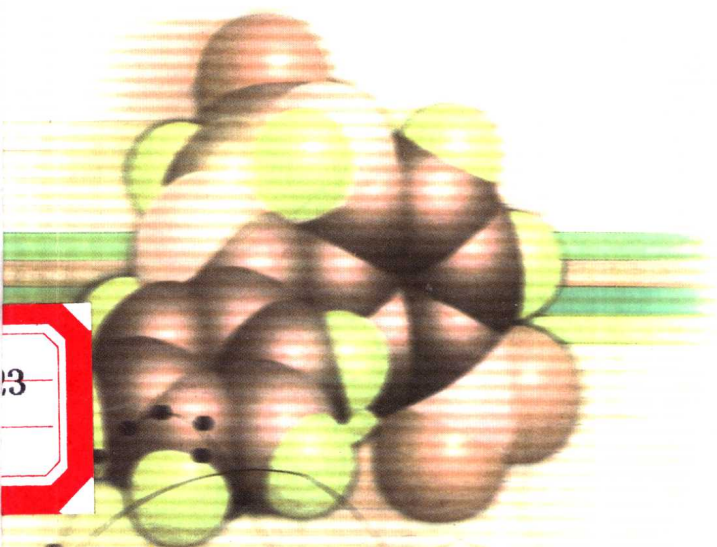


粘土表面结合水定量分析 及水合机制研究

● 王平全 熊汉桥 著



石油工业出版社

粘土表面结合水定量分析 及水合机制研究

王平全 熊汉桥 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书全面介绍了粘土表面吸附结合水的研究途径。在确定粘土表面结合水定量研究的总体框架的基础上,建立了粘土表面结合水定量测定的实验研究方法,给出了粘土结合水类型和存在界限,完整地描述了粘土水合机制和水合状态,初步得出粘土表面吸附结合水的物理化学性质;并从应用角度出发,研究自然粘土岩、自然粘土岩在液相水或无机盐 KCl 溶液中的水合程度、水合状态,为最终粘土对水的吸附理论奠定基础,为合理利用和控制水合粘土物理化学性质、力学性质以满足涉及粘土矿物相关领域的应用技术提供理论依据。

本书可作为土壤、矿冶、隧道、建筑业、陶瓷、井壁稳定、钻井液等专业的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

粘土表面结合水定量分析及水合机制研究/王平全,
熊汉桥著.—北京:石油工业出版社,2002.10

ISBN 7-5021-3860-9

I. 粘…

II. ①王… ②熊…

III. ①粘土—表面—水—定量分析

②粘土—水合—研究

IV. P619.23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 09157 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

河北徐水县印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 7.375 印张 205 千字 印 1—1300

2002 年 10 月北京第 1 版 2002 年 10 月河北第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3860-9/TE·2800

定价: 30.00 元

序

《粘土表面结合水定量分析及水合机制研究》是西南石油学院王平全和熊汉桥老师近年来的研究成果。本书反映了国内外对粘土表面结合水定量分析及水合机制的最新研究水平，给井壁稳定定量确定粘土岩水合程度、水合状态和定量评价钻井液包括处理剂抑制粘土水化分散膨胀能力等提供了实验依据和研究思路。

本书论述了粘土表面吸附结合水的研究途径。在确定粘土表面结合水定量研究的总体框架的基础上，从该方向长远研究的最基本的问题入手，以实验研究为主要途径，寻求建立了粘土表面结合水定量测定的实验研究方法，给出了粘土结合水类型、存在界限，完整描述粘土水合机制和水合状态，得出了粘土表面吸附结合水的物理化学性质，并从应用角度出发，研究自然粘土岩、自然粘土岩在液相或无机盐 KCl 溶液中的水合程度、水合状态，为最终粘土对水的吸附理论的研究奠定了基础，为合理利用和控制水合粘土物理化学性质、力学性质以满足涉及粘土矿物相关领域的应用技术提供理论依据。

本书的主要贡献是：建立了粘土表面结合水定量测定的实验研究方法；成功地将热重分析法用于粘土表面结合水定量测定、类型确定、存在界限划分；建立了粘土表面结合水定量表征方法，给出了它们的概念，建立了相关的计算方法；实验研究并确立了粘土结合水类型、存在界限；将双电层结构与结合水存在形式统一起来，完整描述了粘土水合机制和水合状态，给出了粘土—水相互作用关系的微观模型图，为开展进一步的研究工作奠定了基础；得到了粘土表面吸附结合水物理化学性质不同于纯水的

初步认识；提出了粘土岩水合程度、水合状态的概念；阐述了确定水合程度、水合状态的重要意义；建立了相关的实验研究程序。

本书的最大优势在于研究并得出了粘土矿物自水气中的等温吸附曲线。该曲线可用来表征同种粘土矿物在不同活度液相水中的等温吸附曲线，进而凡是表征粘土矿物—水相互作用的物理量随相对水气平衡压的变化关系，均可用其自水气中的等温吸附曲线来表征；独创性地将等温吸附法、烘干法和高温等温脱附法有机地统一起来，建立了定量研究自然粘土岩、自然粘土岩在液相水或无机盐 KCl 溶液中水合程度、水合状态的简易评价方法，为评价粘土水合程度和控制粘土水合的化学方法开辟了一条新的途径。

本书具有理论性强、实用性强的特点，是从事土壤、矿冶、隧道、建筑业、陶瓷、井壁稳定、钻井液等研究的专业技术人员的一本最新、最实用的论著。

西南石油学院 罗平亚院士

2002 年 4 月 2 日

前 言

粘土本质的东西是粘土矿物。粘土矿物具有特殊结构和物理化学性质，在农业土壤、建筑土力、基础工程、涂料、陶瓷、冶金铸造、农药、饲料、印染、石油工业（石油地质、钻井液、井壁岩体、油气藏等）等行业中占有一席之地。粘土矿物能与水结合已为人共知，其结合水是粘土矿物颗粒与水或水溶液相互作用的产物，具有特殊结构和复杂的物理化学特性。结合水是控制形成粘性土稠度、塑性、分散膨胀、收缩等物理化学性质及强度、变形等力学性质的重要因素之一，其影响包括正面效应和负面效应两方面。结合水对土中常所出现的物理—化学过程也具有强烈的影响关系。粘土矿物因吸附结合水会表现出某些特殊的物理化学性质而被广泛应用于许多领域。土中结合水的多少直接影响农业土壤改良及肥效、建筑地基稳固程度、陶瓷铸造印染质量、粘土胶体性质稳定性、钻井液性能稳定性、井壁稳定性、油气层产量等。随着粘土矿物应用范围的不断扩大，有效地预测粘土矿物与水结合后所出现的物理—化学过程，合理有效地控制和利用粘性土稠度、塑性、分散膨胀、收缩等物理化学性质及强度、变形等力学性质，以解决改良土壤、增肥、地基稳固、陶瓷铸造及印染质量、粘土—水分散体性能稳定、井眼稳定、油气层保护等工业、农业、建筑业行业中的关键技术难题。开展“粘土表面结合水定量分析及水合机制研究”是解决上述问题的理论基础和技术关键，也是国内外工农业及建筑业领域目前迫切期望解决的课题。迄今为止尚少见关于本课题理论深入研究的论文公开发表。因此，对本课题的研究，将揭开粘土矿物相关领域新的一页。

“粘土表面结合水定量分析及水合机制研究”包括粘土表面

结合水定量测定的实验方法建立、结合水类型（存在形式）确定及其界限划分、粘土水合机制（水合行为）描述、粘土自气体中的吸附转移到自液相水中的吸附研究等。表面结合水的多少、结合水的存在形式（粘土水合状态）决定粘土颗粒的性质，如表面性质、形状、粒度大小、分散聚集状态等，进而直接控制粘土分散体系的胶体性质、粘土的物理化学性质及强度、变形等力学性质和其他物质在多孔介质中的物化渗流。本课题的研究涉及粘土矿物学、水化学、表面化学、土质学、土力学等诸多方面，属于多学科交叉的基础理论研究。

国外对粘土表面结合水及其影响的研究可追溯到 20 世纪 30 年代中期。1936 年，Kelley 及其他学者论述了土中结合水及其保留水有结晶水、断键水、吸附水 3 种形式；1953~1960 年间，I.Orchiston、E.Halevy、I.Barshad 和 Grim 等人论述了水的吸附（或膨胀）与粘土—水体系性能的关系问题和土中吸附水的性质，提出粘土—水体系性能与其吸附水的存在密切相关、吸附水的性质不同于自由水的观点，但定量数据的佐证不多。1960~1963 年，Chilingar、Kinght、Rieke 等人得出了粘土—水分散体粘度与粘土水化密切相关的重要结论。1977 年，H.Van.Olphen 就粘土—水分散体胶体化学性质的理论和研究成果发表了专著，对粘土及其胶体化学性质的认识向前迈了一步，但涉及粘土—水相互作用的实质、结合水性质等方面的内容不多。70 年代，莫斯科大学对土中结合水的物理化学特性及其对粘土矿物结构、物理—力学性质、物理—化学性质及所出现的物理—化学过程的影响进行过尝试性的研究，得出了因结合水存在严重影响粘土矿物结构、物理化学性质、力学性质的重要结论，对粘土吸附水的认识向前推进了一步。1978~1988 年间，P.F.Low、G.Sposito、E.A.Roehl、M.E.Grismer 等人提出了要了解粘土膨胀必须了解靠近粘土表面的水结构的看法，但未见其相关理论研究的论文报道。国内在实际工程（隧道、坑道、建筑地基、井眼稳定、油气

层堵塞等)和应用工程(土壤保水、土壤肥效、放射性废料处理、催化剂及催化剂载体、化妆品、净化、药品喷洒、钻井液等)中发现粘土矿物吸附结合水带来的严重影响和巨大作用后,才充分认识研究粘土与水相互作用的必要性和重要性。自80年代初,国内就粘土层间水、粘土吸水特性、土壤水分能量、土壤水化膨胀等进行了探索性研究,取得了有指导意义的重要结论。近10年来,国内外从事粘土矿物领域的各派学者,就如何控制(抑制)和利用粘土水化分散膨胀的研究极为活跃,在因结合水存在带来粘土矿物结构、物理—力学性质、物理—化学性质及胶体化学性质变化引起的实际工程问题和应用工程问题等方面,获得了重大发现,取得了显著成果,在一定程度上解决了实际生产问题。

国内外在研究粘土物理化学性质及力学性质时,虽对其吸水性进行了定量测定,但一贯用总吸水量作为粘土矿物水敏性(吸水能力)的直接评价标准,而且是基于105℃下考察的。由于总吸水量未涉及粘土比表面积,它的界面物理化学含义不太明确,与粘土矿物水合效应关联不确切,如总吸水量相同,粘土矿物类型不同,水合状态及水合行为就不同;反之,水合状态相同时,它们的总吸水量不等,在石油钻井中,往往深部硬脆性泥页岩的总吸水量并不大,但出现的井壁不稳定问题却很严重。另外,在105℃时对粘土进行干燥,仅仅排除的是自由水或部分弱结合水,实际上还有相当多的一部分水存在于粘土中,这部分水对粘土的水合状态、水合行为及粘土的物理化学性质和力学性质起决定性作用。对粘土水合机制的认识也仅仅停留于表面水化和渗透水化,认识不够深入,阐述不够彻底,总是给人一个极为模糊的概念。在石油钻井工程应用中考查粘土矿物与水相互作用的结果时,常常以滚动回收率、膨胀率(度)、分散度、应力变化、强度变化、弹性模量、泊松比、总含水量等参数作为评价标准,在控制粘土水化分散膨胀时,也以这些参数值的变化来选择和确定

化学处理剂、指导化学处理剂分子结构设计和研制及工程设计，仅仅停留在宏观控制的基础上，给实际操作带来极大的盲目性和被动性。在实际情况下，粘土矿物结构、物理化学性质、力学性质的变化及控制和利用，均与其吸附结合水有密切关系。吸附结合水的多少、存在形式与粘土含量、类型、颗粒表面性质、比表面积、阳离子种类及数量、阳离子交换容量、粘土所带电荷、介质环境、温度、压力等因素密切相关，同时又决定粘土矿物的水合状态、水合行为。粘土表面结合水不只是某一种形式，其存在形式取决于吸附结合水量的多少。因此，吸附结合水量不同，结合水的存在形式不同，粘土矿物的水合状态、水合行为不同，表现出的结构、物理化学性质、力学性质也就不同。上述所论因素对粘土表面吸附结合水的结构、物理化学特性也将产生严重影响，进而反过来影响粘土矿物的水合状态、水合行为、结构、物理化学性质、力学性质。可见，粘土的吸水性（或吸水能力）不单是简单用总含水量来评价，而是要考虑上述所有因子的综合影响，关于这方面的研究目前少见报道。对于一定量的粘土来说，以某一形式存在的吸附结合水是微量的，这需要有极为苛刻的实验手段才能检测出来，尤其对吸附结合水的类型、界限划分及其对应的定量确定和如何定量测定粘土自液相水中的吸附水量，无论从理论分析还是从实验研究角度都是十分困难的，对于这方面目前还是一个尚未触及的领域。国内外就粘土对无机离子、聚合物的吸附包括吸附动力学、吸附热力学方面作了较为系统的研究，一方面借助于实验手段，另一方面通过计算机模拟，得到了有指导作用的理论依据。由于吸附水结构、物理化学性质以及结合水与粘土相互作用的关系既特殊又复杂，而且极为微观，因此，在实际研究时采取的态度是避之而不过问，尽管有的研究者就粘土自气体中吸附水作了尝试性的研究，但得到的是极为肤浅的认识，对粘土表面水的结构、性质及其影响仅仅给出的是推测和一些浅薄的观点，因而对粘土水化（水合）机理的认识还是停

留于传统观念上,没有得到深入发展,关于粘土自液相水中的吸附水定量监测研究,更是拒之门外。鉴于此,本文主张:要对粘土表面结合水及其影响有一个比较清晰的认识,首先必须建立与粘土水合状态相适应的实验研究方法,从基础做起,建立起微量测试技术,深入到吸附结合水类型(存在形式),深入到粘土表面不同结合水的界限划分以及它们的相对量,深入到粘土表面结合水的物理化学性质,进而深入到粘土的水合历程,在此基础上,逐步认识和揭示粘土—水相互作用的微观实质、粘土与水的内在联系和粘土的水合机制,可望达到粘土自液相水中的吸附水定量监测研究的目的;同时对膨胀性和非膨胀性粘土矿物进行研究,寻求其水合效应的普遍规律、共性和特殊性,为进一步深入研究搭起框架,铺设路子,从而为最终建立粘土对水的吸附理论和聚合物(聚电解质)在粘土—水界面吸附理论奠定基础,为粘土—处理剂相互作用机理和粘土表面结合水结构、物理化学性质的深入研究提供依据,为合理控制和利用粘土水化分散膨胀、调控粘土物理化学性质、力学性质以满足实际工程应用提供理论依据。这便是本文研究工作的总体设想。然而,这样的研究工作量是庞大的,任务是艰巨的,需要花相当长的时间才可能实现,而且还要配备有高精度的实验设备、仪器才有可能达到目的。

为了探索在这一领域研究途径的可能性和可行性,在较短时间内取得阶段性成果,本文的研究在内容上立足于使其成为该方向长远研究的一部分,并以干粘土粉自水气中吸附的研究为重点;在方法上着眼于从基础开始,以实验研究为基本途径;在目标上侧重于粘土表面吸附结合水的定量测定,给出结合水类型(存在形式),对它们的界限进行定量划分,对粘土表面结合水的性质得到初步认识,并清楚地描述粘土的水合行为、水合机制;同时考查膨胀性和非膨胀性粘土矿物,寻求其水合效应的普遍规律、共性和特殊性。最后将阐述确定粘土岩水合状态的重要意义,同时从应用角度出发,给出定量测定粘土岩水合程度、水合

状态的实验研究程序（方法、概念设计），对粘土岩在液相水或无机盐 KCl 溶液中水合程度、水合状态的定量测定进行探索性实验研究。这便是本文研究内容的具体考虑。

王平全博士编写第 1 章、第 5 章、第 6 章、第 7 章、第 8 章和第 9 章，熊汉桥老师编写第 2 章、第 3 章和第 4 章。在编写过程中，难免有错误之处，还望广大读者指正。

中国工程院院士罗平亚教授给全书内容和实用价值提出了宝贵意见；同时，作者在全书的编写和取舍中，得到了他的精心指导和帮助，在此谨表谢意。

作 者

2002 年 3 月

目 录

1	粘土样品制备及处理	(1)
1.1	材料及主要设备	(1)
1.2	方法要点	(1)
1.3	备用样品制备	(3)
1.4	实验用主要试剂及仪器设备	(4)
2	粘土矿物的结晶结构及基本特征	(6)
2.1	粘土矿物概念、类型及其结构化学特征	(6)
2.2	粘土矿物的微细结构及其理化特性	(12)
2.3	泥页岩分类	(16)
2.4	小结	(17)
3	水的结构及其物化特征	(18)
3.1	水的结构	(18)
3.2	水的物化特征	(19)
3.3	小结	(26)
4	粘土矿物与水分子的内在联系	(28)
4.1	粘土矿物电荷来源	(28)
4.2	粘土与水相互作用的活性(活化)中心	(29)
4.3	粘土与水相互作用的扩散双电层结构	(37)
4.4	小结	(38)
5	粘土表面吸附结合水定量分析及其类型和界限划分	(39)
5.1	粘土表面吸附结合水的定量表征	(39)
5.2	实验研究方法的建立	(40)
5.3	实验研究结果	(55)
5.4	小结	(127)

6	结合水与粘土矿物水合机制	(130)
6.1	粘土矿物水合机制描述手段	(130)
6.2	粘土矿物水合机制	(131)
6.3	结合水与扩散双电层结构的关系模型及粘土矿物 表面结合水的分布	(140)
6.4	影响粘土矿物水合的因素分析	(141)
6.5	小结	(144)
7	粘土矿物表面水的化学特性	(147)
7.1	粘土矿物表面结合水性质描述	(147)
7.2	小结	(152)
8	粘土岩水合状态的实验应用研究	(154)
8.1	确定粘土岩水合状态的重要意义和理论依据	(154)
8.2	所取地层粘土岩岩样分析	(158)
8.3	原始吸附结合水的相对蒸汽压或活度的获取	(158)
8.4	粘土岩岩样的现场采集	(160)
8.5	粘土岩与水相作用后的水合程度、水合状态 测定(研究)	(162)
8.6	粘土岩水合状态的实验应用研究程序	(205)
8.7	小结	(206)
9	结论	(208)
9.1	研究方法	(208)
9.2	研究表明	(208)
9.3	研究证实	(211)
9.4	新的认识	(212)
9.5	进一步研究的方向	(213)
	参考文献	(215)

1 粘土样品制备及处理

1.1 材料及主要设备

1.1.1 材料

材料主要包括：钙基蒙脱石粘土、标准钠蒙脱土、钙基高岭石粘土、乙二醇乙醚、 H_2O_2 (30%，分析纯)、EDTA 标准液、钙指示剂、盐酸、NaCl、NaOH、蒸馏水、无水煤油、无水 CaCl_2 。

1.1.2 主要设备

主要设备包括：高速搅拌机、增力搅拌机、粉碎机、恒温烘箱、分析天平（万分之一天平）、恒温水浴、培养皿、移液管、锥形瓶、干燥器、比重瓶（50mL 定体积、精度 $0.0043\text{g}/\text{cm}^3$ ）、DDS-ⅡA 型电导率仪。

1.2 方法要点

1.2.1 原样净化

1.2.1.1 除去有机质

将一定量粘土粉与 H_2O_2 (2000g、500mL) 混合搅匀，让其充分消化 24h 以上；在水浴上 60°C 温和加热分解剩余的 H_2O_2 ；在 105°C 下烘干、粉碎，备作下一步处理。

1.2.1.2 除去砂质、劣质土及电解质

将消化后的干土粉按 10% (W/V) 左右比例加入蒸馏水搅匀，高速搅拌 20min，室温静置 1h 左右（对 Ca—高岭土来说，因水化分散膨胀性差，静置 10~20min 即可）；收集上部悬浮体于塑料桶中，继续静置 72 h 左右；倒掉上部清液，收集下部沉

淀物，将其重新分散于蒸馏水中，室温静置 1h 左右（Ca—高岭土分散体静置 10~20min 即可）；如此重复处理 8 次，即可得到纯的 Ca—蒙脱土、Ca—高岭土、标准 Na—蒙脱土。处理次数与清液电导关系见图 1.1。

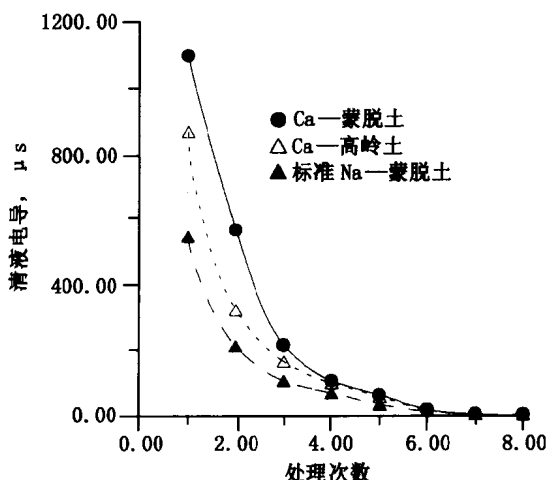


图 1.1 改型前分离次数与清液电导的关系 (25℃)

1.2.2 原样改型——转换成 Na—蒙脱土、Na—高岭土

在净化后的 Ca—蒙脱土、Na—高岭土分散体（浓度约 10%）中加入约 2mol/L NaCl，搅匀后高速搅拌 20min，室温静置 24h 左右；离心分离后收集下部沉淀物，将其重新分散在蒸馏水中，再加入约 1mol/L NaCl，搅匀后高速搅拌 20min，室温静置 24h 左右；按上述方法加入约 1mol/L NaCl 反复处理，直到离心分离清液中检测不出 Ca^{2+} 为止。本次实验处理了 7 次。清液中 Ca^{2+} 浓度与处理次数的关系见图 1.2。

1.2.3 Na—蒙脱土、Na—高岭土悬浮体电解质分离

将改型后的 Na—蒙脱土、Na—高岭土分散体作离心分离处理，每次离心分离后倒掉上部清液，收集下部沉淀物，将其重新

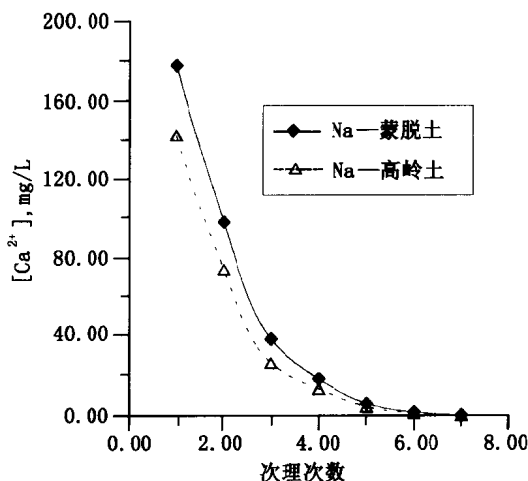


图 1.2 改型处理次数与清液中 Ca^{2+} 浓度的关系 (25℃)

注: Ca^{2+} 浓度按部颁标准 EDTA 法测定

分散于蒸馏水中继续作分离处理。在处理过程中,开始以较低转速分离即可,随分离次数增加,分散体介质中电解质浓度降低,Na—蒙脱土颗粒迅速膨胀,此时逐次加入蒸馏水稀释后以更高的转速分离。Na—高岭土分散体作离心分离处理时,以中挡转速分离即可,直到离心清液电导接近处理用蒸馏水的电导为止。本次实验分离了 10 次,分离次数与清液电导的关系见图 1.3。在离心分离结束后,向分散体中滴加已知浓度的 NaOH 溶液,调 pH (Na—蒙脱土分散体: $\text{pH}=8.0$, Na—高岭土分散体: $\text{pH}=10.0$)。

1.3 备用样品制备

将以纯化的 Ca—蒙脱土、Ca—高岭土、标准 Na—蒙脱土、Na—蒙脱土、Na—高岭土分散体作浓缩处理。先于 60~80℃ 下温和干燥,然后于 125℃ 下恒温干燥至恒重,待冷至室温后,粉

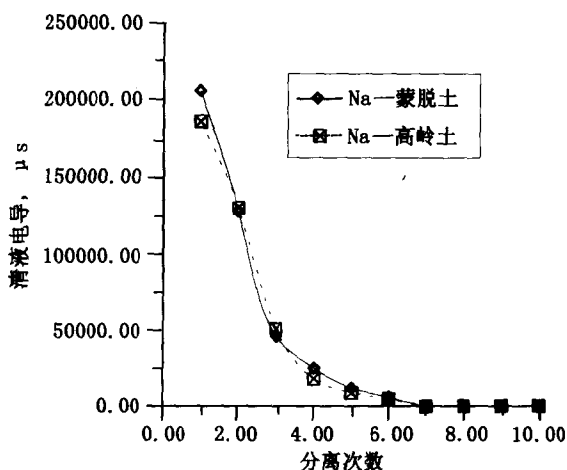


图 1.3 改型后分离次数与清液电导的关系 (25℃)

碎, 过 130 目; 再于 250℃ 下恒温干燥至恒重, 待冷至室温后 (置于有干燥剂的干燥器中冷却, 以避免吸水), 装在密封干净的塑料瓶或玻璃瓶中并置于干燥器里, 以作备用 (每次实验前, 将样品于 250℃ 下恒温干燥至恒重, 待冷至室温后称量)。

1.4 实验用主要试剂及仪器设备

实验用主要试剂列于表 1.1, 主要仪器列于表 1.2。

表 1.1 实验用主要试剂

试剂名称	级 别	说 明
钙基蒙脱石粘土	工业级	山东安丘膨润土厂
钙基高岭石粘土	工业级	上海五四试剂厂
NaCl	分析纯	重庆北碚精细化工厂
P ₂ O ₅	化学纯	上海联合化工厂
CCl ₄	分析纯	重庆化学试剂厂