

蒙脱石与不同浓度 KOH 溶液作用反应产物的 矿物学特征分析

朱云¹, 王浩然², 杨晓雪², 曹维政³, 鲁安怀², 李艳², 王清华³,
张九虎雷³, 王长秋²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712)

摘要: 蒙脱石具有强烈亲水性, 遇水体积可膨胀至原体积的数倍甚至数十倍, 从而造成油气储层的水敏损害, 但在强碱条件下蒙脱石可发生结构变化与物相转变, 从而使其亲水性降低。本文具体探讨了天然钠基蒙脱石在 80 °C, 0.1 M KOH, 0.5 M KOH, 1 M KOH 溶液中所发生的碱溶反应, 并通过 XRD, SEM, EDAX 等测试手段分析发现, 碱溶相变的发生与碱溶液浓度及反应温度密切相关, 碱溶相变最终产物主要是微米级纤维状、柱状、颗粒状的菱沸石和麦钾沸石, 均为不具膨胀性的架状硅酸盐矿物, 最后通过自由膨胀实验证实蒙脱石碱溶产物膨胀性较原矿物显著降低。

关键词: 蒙脱石, 膨胀性, 矿物相变, 碱溶, 缩膨

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1053-06

Mineralogical characteristics of the products from montmorillonite treated by different concentrations of KOH solution

ZHU Yun¹, WANG Hao-ran², YANG Xiao-xue², CAO Wei-zheng³, LU An-huai²,
LI Yan², WANG Qing-hua³, ZHANG Xiao-lei³ and WANG Chang-qiu²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Exploration and Development Research Institute, PetroChina Daqing Oilfield Co., Ltd., Daqing 163712, China)

Abstract: Montmorillonite is a widely distributed clay mineral in the oil and gas basin. When it is encountered with water, its volume can expand by several or tens of times, which can be ascribed to the strong hydrophilic character. Consequently, oil and gas reservoirs might be damaged by its water-sensitive property. In this study, the phase transformation and hydrophilic behaviors of natural Na-smectite were investigated in alkaline solution. The natural smectite was put in solution of 0.1 M KOH, 0.5 M KOH and 1 M KOH at 80°C for 30 days. The pH values of KOH solution after reaction were measured, and solid products were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and electron dispersive analysis of X-rays (EDAX). The XRD results indicated that part of montmorillonite was transformed into chabazite and merlinoite after 30 days. The results showed that phase change of montmorillonite was related to the concentration of KOH and reaction temperature. Concomitantly, new crystals in plate-like, fibrous and granular forms were observed by SEM. Accom-

收稿日期: 2011-09-09; 修订日期: 2011-10-26

基金项目: 大庆油田对外协作计划项目(2009-JS-1006)

作者简介: 朱云(1982-), 女, 博士, 材料与环境矿物学专业, E-mail: zhuyun@pku.edu.cn; 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

panied by the phase transformation, the hydrophilicity and the free swelling volume of minerals were reduced.

Key words: montmorillonite; expanding; mineral transformation; alkali treatment; reducing swelling

粘土矿物在地层中分布广泛,尤其是在油气储层中,更是分布广泛、含量丰富。含油气盆地中的粘土矿物主要有伊利石、蒙皂石、绿泥石以及各种混层矿物(蒙皂石/伊利石、蒙皂石/绿泥石)。我国含油气盆地含有的蒙皂石除极少数情况外,通常为二八面体亚族,即蒙脱石(王行信等,1992;赵杏媛等,1995)。

粘土矿物对储层损害影响的相关研究已受到越来越多的关注,早在上世纪50年代末就有学者对蒙脱石含量与油气储层水敏性之间的关系进行过研究(Monaghan and Salathiel, 1959)。针对粘土矿物造成的储层损害,研究人员提出了各种防治手段,在油田开发中越来越多的使用到各种粘土稳定剂。上世纪50年代到60年代后期多利用无机盐类(如无机阳离子 K^+ 、 NH_4^+ 等粘土稳定剂)来稳定粘土;70年代利用无机多核聚合物和阳离子表面活性剂来稳定粘土;80年代以后,开始开展了阳离子有机聚合物稳定粘土的实验和研究(康毅力等,2000;Phil and Will 2004)。

目前,国内外油田已开发出上百种粘土矿物改性剂应对蒙脱石膨胀所导致的储层危害。然而,无论是从早期的无机阳离子盐还是到现在的有机阳离子聚合物(赵寿增等,1990),这些蒙脱石改性剂开发的目的都集中在利用粘土矿物表面或层间的离子交换或吸附效应,引入外来物中和粘土矿物表面或层间电荷,以消除电斥力,降低其亲水性。需要注意的是,当大量有机阳离子聚合物注入地层后,伴随蒙脱石的亲水性降低,其亲油性会提高,从而导致油层中大量有机质被束缚在蒙脱石表面,也可降低油田采收率(Seung and Won, 2005)。

已有研究人员利用钾盐溶液在高温高压下促进蒙脱石向伊利石转化(Herman and Richard, 1981),以及利用不同的碱性溶液,在较高温度条件下促进蒙脱石向伊利石、沸石族矿物、长石、石英等物相转变的研究(Eberl *et al.*, 1986, 1993; Bauer and Velde, 1999; Mosser-Ruck and Cathelineau, 2004)。在碱溶液促进蒙脱石转化这一实验基础上,本课题组研究了80℃、常压下、1 M的KOH溶液促进蒙脱石发生碱溶相变的过程(朱云等,2011)。本文在上述研究的基础上,对在不同浓度KOH溶液中蒙脱石

发生相变的情况进行了实验及探讨。为进一步分析蒙脱石碱溶相变条件,以彻底破坏蒙脱石结构并去除其亲水性,从而成功转化含油气盆地中“水敏”性粘土矿物物相,达到降低油气储层水敏损害的目的提供实验基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用矿物样品为采自辽宁省建平县鲍家店的天然膨润土。膨润土样品的XRD分析结果如图1所示,物相鉴定结果显示,样品主要由蒙脱石含量达90%的天然钠基膨润土(PCPDF号:12-0204)组成,其 d_{001} 值为1.29 nm,另含少量方石英和极少量方解石等矿物。将矿物样品经80℃干燥2 h后,研磨过120目筛,取粒径小于120目的样品进行后续实验。

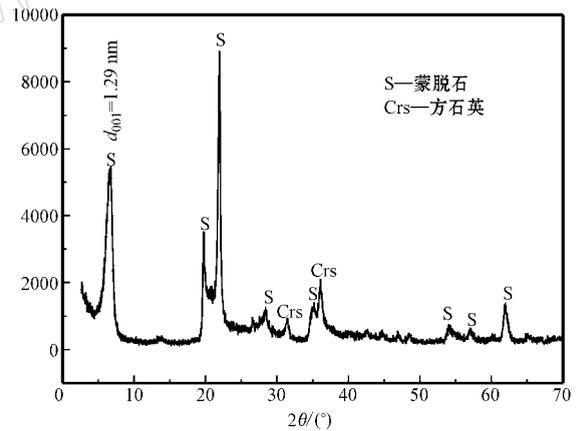


图1 天然矿物样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of natural bentonite

1.2 碱溶实验方法

称取2.5 g天然钠基膨润土分别加入装有200 mL 0.1 M KOH、0.5 M KOH、1 M KOH溶液的锥形瓶中,密封后置于电热鼓风干燥箱(申光101AB-2型,上海)中进行80℃下的恒温反应;另取2.5 g天然钠基膨润土加入200 mL 1 M KOH置于室温下反应;上述反应进行时间均为30天。待反应完成后将锥形瓶取出,自然冷却至室温,在HIMAC-CR-22G型高速离心机(HITACHI,日本)中以9000 r/min离心10 min,倾出上清液,固体沉淀产物用去离子水洗

涂 3 次,每次均在 9 000 r/min 速度下离心 10 min。将离心出的样品在 80 °C 下烘烤 24 h 后,进行 X 射线粉晶衍射(XRD)扫描电镜(SEM)分析。

样品的 X 射线衍射在微构分析测试中心(北京)的日本理学 Rigaku-RA 高功率旋转阳极 X 射线衍射仪(12 kW)上进行,辐射源为 CuK α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$),步宽为 0.02°,扫描范围 2.6°~70°,扫描速度 4°/min,电压 40 kV,电流 100 mA,常温下扫描。样品的扫描电子显微图像分析采用北京大学电镜实验室 Quanta 200FEG 环境扫描电子显微镜,制样方法为将样品粉末的无水乙醇悬浊液滴在硅片上,待干燥后直接观察。测试反应溶液 pH 值使用的 pH 计型号为 Mettler Toledo FireEasy。

参考油田领域常用的利用膨胀仪测定岩芯样品的水敏指数的方法(陈丽华等,1994;苏日娜,2007),针对实验产物进行自由膨胀实验分析,通过观察产物自由膨胀体积变化,判断其亲水性变化情况以及缩膨效果。自由膨胀实验步骤为:①精确称取未经处理的天然膨润土,以及在不同 KOH 溶液中处理 30 天的产物各 1.0 g,分别装入俱塞试管(10 mL,0.2 mL)内,加入 9 mL 的蒸馏水。②观察样品在试管中的固液界面变化,该分界面在 96 h 后稳定,不再变化,此时达到膨胀终点。读取各试管界面处刻度,即各样品的自由膨胀体积。③将反应后产物膨胀终点时的固液界面高度记为 V_1 ,原土在水中的自由膨胀时固液界面高度记为 V_0 ,利用公式 $K = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\%$ 计算反应后产物的缩膨率。

2 结果与讨论

2.1 产物组成

对上述反应产物进行 XRD 物相鉴定,发现在 0.1 M KOH 溶液中反应的膨润土其蒙脱石物相均还存在。但是,在 0.5 M 和 1 M KOH 溶液中反应 30 天后,产物中出现了新的物相(图 2),且两组新产物的特征峰一致,显示出微弱的菱沸石和麦钾沸石特征峰,其中 0.293、0.934、0.499 nm 分别代表菱沸石(401) λ (101) λ (003)面网,0.324、0.318、0.710 nm 分别代表麦钾沸石(310) λ (311) λ (002)面网(表 1)。蒙脱石原有的 1.29 nm 左右的 d_{001} 值峰位未发生明显变化,强度降低。而在 0.1 M KOH 溶液中反应 30 天的矿物,物相未发生较大变化,部分蒙脱石较弱

的衍射峰(如 0.655、0.17 nm 处衍射峰)变得更弱,甚至消失,但并没有新产物特征峰出现,这可能是由于蒙脱石某些方向的结构被破坏,但受破坏的硅氧四面体和铝氧八面体还不能达到重组成为新矿物的程度。

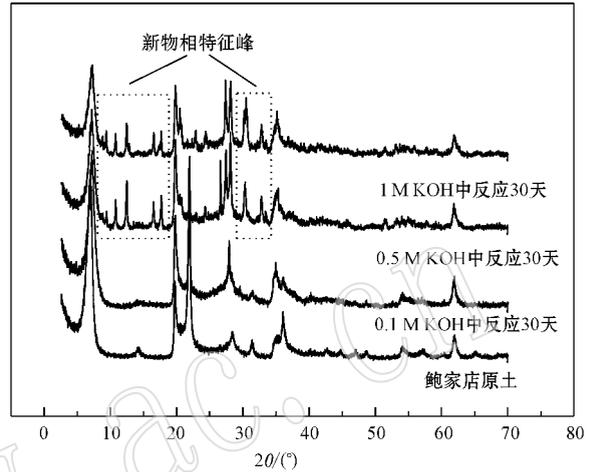


图 2 鲍家店钠基蒙脱石原样与其碱溶反应产物 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of original Na-montmorillonite from Baojiadian and different alkali soluble products

表 1 蒙脱石与其碱溶产物 X 射线衍射特征峰分析
Table 1 XRD characteristic peaks of original smectite and corresponding products after alkali-dissolution

	特征峰/nm
钠基蒙脱石 d_{001}	1.29
蒙脱石其他特征峰	0.655/0.451/0.325/0.258/0.17/0.15
菱沸石特征峰	0.293/0.934/0.499
麦钾沸石特征峰	0.324/0.318/0.71

2.2 产物形貌变化

从图 3 可以发现,反应 30 天后,在 0.1 M KOH 溶液中矿物形态未发生明显改变(图 3a、3b)。而在 0.5 和 1 M KOH 溶液中的矿物形态发生明显变化,出现大量纤维状、短柱状晶体(图 3c、d、e、f)。在 1 M KOH 溶液中反应的矿物,晶体颗粒比 0.5 M KOH 溶液体系中产生的新矿物要更大、更多、轮廓更为分明。该现象说明,反应中新矿物的生成速度、颗粒大小等与体系中 KOH 溶液浓度有关:较低的碱浓度,不能促进新矿物的产生;浓度较高则能促进新矿物形成及加快结晶速度。

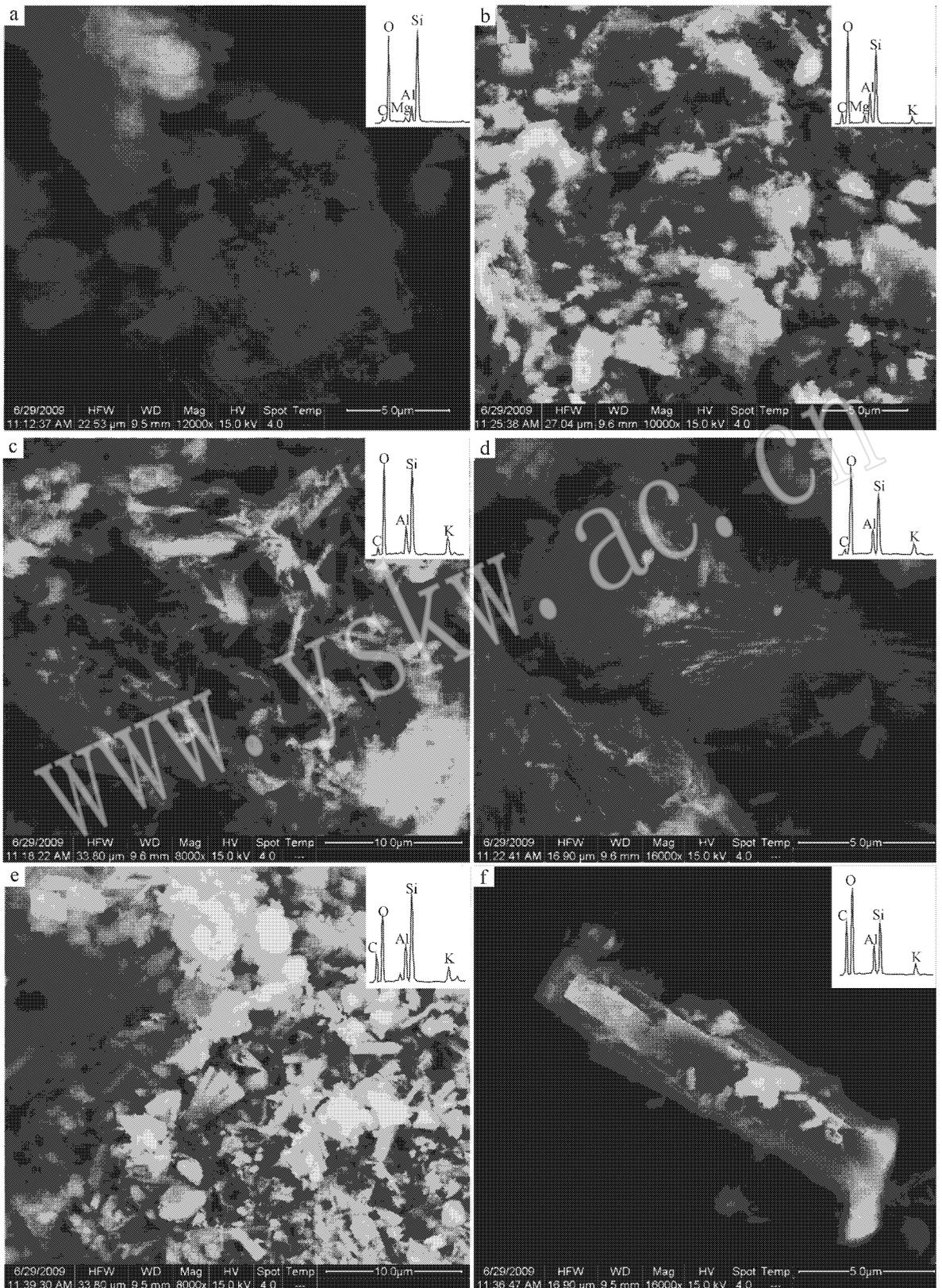


图 3 原样及在不同浓度 KOH 溶液反应 30 d 后的样品形貌及能谱分析

Fig. 3 SEM microphotograph and EDAX of smectite in different concentrations of KOH solution
 a—鲍家店样品；b—0.1 M KOH 溶液中反应 30 d；c—d—0.5 M KOH 溶液中反应 30 d；e，f—1 M KOH 溶液中反应 30 d
 a—original samples of Baojiadian；b—sample in 0.1 M KOH；c，d—samples in 0.5 M KOH；e，f—samples in 1 M KOH

对产物的成分进行分析(图 3),EDAX 结果显示,原矿物样的 Si/Al 原子比约为 5.70,而反应 30 天后,0.1 M KOH 溶液中的矿物的 Si/Al 原子比约为 2.43,0.5 M KOH 中约为 2.38,1 M KOH 中约为 2.22。即碱浓度越高,矿物中硅的溶出量越大。同时,反应后的样品中 K/Si 原子比均上升至 0.2 左右,而原矿的能谱数据中没有出现 K,说明溶液中的 K 离子进入矿物结构中。

2.3 溶液 pH 值及产物膨胀性变化

对 1 M KOH 溶液反应体系在 80℃ 和室温条件下反应的 pH 值进行测量,发现在 80℃ 下反应体系的 pH 值在反应的第二天就从初始的 13.94 左右下降至 13.74 左右,并在反应进行一个月后保持在 12.43;反应进行一天后 0.5 M KOH 溶液反应体系的 pH 值则从 13.72 降至 13.42,反应进行一个月后为 12.60;同时,0.1 M KOH 溶液反应的体系在 80℃ 下反应 30 天时溶液的 pH 值从 13.07 降至 12.38(表 2)。说明上述三组实验,溶液中 OH⁻ 均有所减少,即反应体系中的矿物发生了一定程度的碱溶。与 XRD 分析结果结合分析,0.1 M KOH 溶液中部分蒙脱石较弱的特征峰消失,而未出现新物相特征峰,说明该体系中仅发生碱溶现象;0.5 M KOH 和 1 M KOH 溶液中出现新物相特征峰,则上述体系中既发生碱溶,同时也出现矿物相变,即发生碱溶相变。

表 2 反应溶液 pH 值变化情况

Table 2 pH variation of different KOH solutions with smectite

	0.1 M KOH	0.5 M KOH	1 M KOH
初始 pH 值	13.07	13.72	13.94
反应 1 天	12.58	13.42	13.74
反应 30 天	12.38	12.60	12.43

对反应前后矿物的膨胀性进行考察,如图 4 所示,1 g 鲍家店原土在 CCl₄ 中体积约为 2.0 mL,而在去离子水中自由膨胀体积约为 3.4 mL。在 80℃,0.1 M、0.5 M 和 1 M KOH 溶液中反应 30 天后,1 g 矿物的自由膨胀体积分别为 2.35、2.0 和 1.6 mL,膨胀性均发生较大幅度降低。其中,在 0.5 M KOH 溶液中反应 30 天后,矿物在去离子水中体积与原土在 CCl₄ 中体积相同,即不发生膨胀;在 1 M KOH 溶液中反应 30 天后,矿物体积较原土在 CCl₄ 中体积降低 20%,较原土在去离子水中自由膨胀体积降低 52.9%。在 0.1 M KOH 溶液中反应的矿物虽

然还具有一定的膨胀性但相对原矿的自由膨胀体积,其膨胀体积也发生了大幅度缩小。

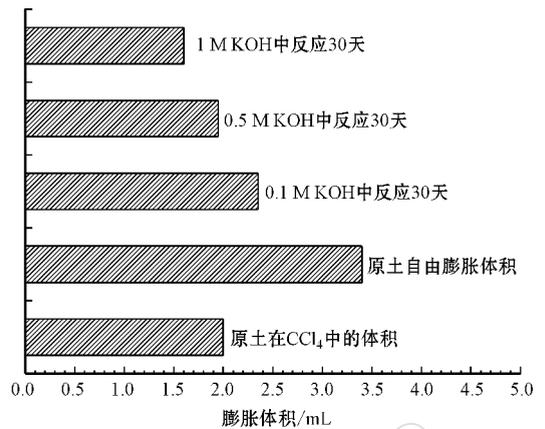


图 4 鲍家店蒙脱石原矿及不同条件下碱溶反应 30 天后自由膨胀体积变化

Fig. 4 Swelling volume of the corresponding products after alkali-dissolution

3 结论

(1) 鲍家店蒙脱石在不同浓度 KOH 溶液中反应后,X 射线衍射分析产物,0.1 M KOH 溶液中的反应后产物特征峰仍为层状结构的蒙脱石;0.5 M 和 1 M KOH 溶液中反应后产物中出现菱沸石和麦钾沸石特征峰。

(2) 80℃ 下,在 0.1 M KOH 溶液中蒙脱石的矿物形态未发生明显改变。而在 0.5 M 和 1 M KOH 溶液中碱溶反应进行 30 天后,生成新物相菱沸石和麦钾沸石;扫描电镜观察到其微形貌为纤维状、板状、柱状以及近三向等长的颗粒状晶体,能谱结果显示,产物中硅铝比降低,钾含量增多;反应后产物的缩膨率分别约为 20% 和 52.9%。

(3) XRD 分析结果、SEM 形貌观察及反应溶液的 pH 值变化情况表明,蒙脱石碱溶相变反应受 KOH 溶液浓度以及反应温度的影响。在室温或者较低浓度的氢氧化钾溶液中,反应不发生或速度较慢,而在 80℃ 及较高浓度的氢氧化钾溶液中,矿物物相发生转变;同时随着碱溶液浓度的升高生成结晶度更好、颗粒粒径更大的新物相。

References

Bauer A and Velde B. 1999. Smectite transformation in high molar KOH solutions[J]. Clay Minerals, 34(2): 259~273.

- Chen Lihua and Jiang Zaixing. 1994. Experimental and Testing Techniques on Reservoir [M]. Shandong : China University of Petroleum Press , 222~225 (in Chinese).
- Eberl D D , Srodon J and Northrop H R. 1986. Potassium fixation in smectite by wetting and drying Geochemical Processes at Mineral Surface [J]. American Chemical Society Symposium Series , 323 : 296~326.
- Eberl D D , Velde B and McCormick T. 1993. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperature and high pH [J]. Clays and Clay Minerals , 41(1) : 49~60.
- Herman E R and Richard W L. 1981. Smectite to illite conversion rates : effects of solution chemistry [J]. Clays and Clay Minerals , 29(2) : 129~135.
- Kang Yili and Luo Pingya. 2000. Influence of clay minerals on formation damage in sandstone reservoir : a review and prospect in it [J]. During Fluid and Completion Fluid , 17(5) : 36~40 (in Chinese).
- Monaghan H and Salathiel R A. 1959. Laboratory studies of formation damage in sands containing clays [J]. Petroleum Transactions AIME , 216.
- Mosser-Ruck R and Cathelineau M. 2004. Experimental transformation of Na , Ca-smectite under basic conditions at 150°C [J]. Applied Clay Science , 26 : 259~273.
- Phil G S and Will P G. 2004. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges [J]. Applied Clay Science , 25 : 93~101.
- Seung Y L and Won J C. 2005. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants [J]. Applied Clay Science , 30 : 174~180.
- Su Rina , Lu Anhuai , Liu Zerong , *et al.* 2007. An experimental study of neutral modification of montmorillonite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica , 26(6) : 505~510 (in Chinese).
- Wang Xingxin and Zhou Shuxin. 1992. Clay Minerals in Sandstone Reservoir Sand Oil Layer Protection [M]. Beijing : Geological Publishing House , 123~127 (in Chinese).
- Zhao Shouzeng and Weng Jiaxiang. 1990. Clay stabilizers and the technology of clay stabilizer [J]. Foreign Petroleum Geology , 3 : 85~94 (in Chinese).
- Zhao Xingyuan , Wang Xingxin , Zhang Youyu , *et al.* 1995. Clay Minerals in China Oil-bearing Basins [M]. China University of Geoscience Press , 1~5 (in Chinese).
- Zhu Yun , Cao Weizheng , Lu Anhuai , *et al.* 2011. Experimental study on Phase Transformation of montmorillonite in Reservoirs by Alkaline Treatment [J]. Acta Mineralogica Sinica , 31(1) : 88~94 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈丽华,姜在兴. 1994. 储层实验测试技术 [M]. 山东:石油大学出版社, 222~225.
- 康毅力,罗平亚. 2000. 粘土矿物对砂岩储层损害的影响——回顾与展望 [J]. 钻井液与完井液, 17(5): 36~40.
- 苏日娜,鲁安怀,刘泽容,等. 2007. 蒙脱石中性化改性实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 26(6): 505~510.
- 王行信,周书欣. 1992. 砂岩储层粘土矿物与油层保护 [M]. 北京:地质出版社, 123~127.
- 赵寿增,翁家乡. 1990. 粘土稳定剂及粘土稳定技术 [J]. 国外石油地质, 3 : 85~94.
- 赵杏媛,王行信,张有瑜,等. 1995. 中国含油气盆地粘土矿物 [M]. 中国地质大学出版社, 1~5.
- 朱云,曹维政,鲁安怀,等. 2011. 储层中蒙脱石碱溶相变膨胀实验研究 [J]. 矿物学报, 31(1): 88~94.