

无机盐对蒙脱石弹性力学参数影响的 分子模拟与实验研究

徐加放¹, 顾甜甜¹, 沈文丽², 王晓璞¹, 马英文³, 彭 林¹, 李小迪¹

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石化工程建设有限公司, 北京 100101;
3. 中海油天津分公司, 天津 300452)

摘要:利用分子模拟软件 Materials Studio (MS) 建立 Na-蒙脱石的微观晶体结构模型, 研究无机盐抑制蒙脱石的水化机制以及水化造成的蒙脱石弹性力学参数变化。将无机盐化学的影响结果体现在力学强度参数的变化, 从而将井壁稳定的化学研究和力学研究耦合在一起。结果表明: Na-蒙脱石晶体的层间距随晶体表面吸附水分子个数呈跳跃式增大, 岩石强度逐渐减小; 无机盐通过控制蒙脱石层间水分子, 实现了对蒙脱石水化的抑制作用, KCl、CaCl₂ 和 NaCl 的最佳质量分数分别为: 15.00% ~ 20.00%、37.48% ~ 43.50% 和 16.88% ~ 19.16%; KCl 和 CaCl₂ 对提高蒙脱石晶体弹性模量效果最好。

关键词:井壁稳定; 分子模拟; 弹性模量; 无机盐; 膨胀; 声波速度

中图分类号: TE 256 **文献标志码:** A

引用格式: 徐加放, 顾甜甜, 沈文丽, 等. 无机盐对蒙脱石弹性力学参数影响的分子模拟与实验研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 83-90.

XU Jiafang, GU Tiantian, SHEN Wenli, et al. Influence simulation of inorganic salts on montmorillonite elastic mechanical parameters and experimental study[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(2): 83-90.

Influence simulation of inorganic salts on montmorillonite elastic mechanical parameters and experimental study

XU Jiafang¹, GU Tiantian¹, SHEN Wenli², WANG Xiaopu¹, MA Yingwen³, PENG Lin¹, LI Xiaodi¹

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. SINOPEC Engineering Incorporation, Beijing 100101, China;
3. Tianjin Branch of CNOOC, Tianjin 300452, China)

Abstract: A Na-montmorillonite micro-crystal structure model was established using the Materials Studio molecular simulation software, and the chemical and mechanical models of borehole stability were coupled in order to study the mechanism of shale's hydration, alongside with the changes in the elastic mechanical strength parameters during the hydration process and the inhibition mechanism of inorganic salts on hydration. The results show that the interlayer space of Na-montmorillonite followed a step-change increases and mechanical strength of montmorillonite decreases with the addition of water. The inorganic salts inhibit the hydration of montmorillonite via the control over water molecules at the interlayer, and the optimal concentrations are 15.00%–20.00%, 37.48%–43.50% and 16.88%–19.16% for KCl, CaCl₂ and NaCl respectively. KCl and CaCl₂ can significantly enhance the elastic modulus of montmorillonite crystal.

Keywords: borehole stability; molecular simulation; elastic modulus; inorganic salt; swelling; acoustic velocity

泥页岩的井壁稳定是一个世界性的技术难题, 由此造成的井下复杂和事故损失每年超过了 60 亿

美元^[1]。国内外学者对井壁稳定问题进行了深入研究,最初分别从岩石力学和钻井液化学两方面进行研究^[2-3]。泥页岩钻进过程中水基钻井液与地层之间发生的化学反应影响了井壁围岩应力场和孔隙压力场,泥页岩水化引起的岩石强度降低是造成井壁不稳定的主要原因。从 20 世纪 90 年代后期开始,国内外学者建立多种化学-力学耦合模型,甚至孔隙流体-岩石-钻井液的多组分耦合模型^[4-6],并进行了大量实验验证。耦合模型的建立是基于一些假设基础之上的理论计算,具有一定不合理性;实验研究可以体现处理剂与泥页岩之间宏观的作用效果,但很难反映岩石与处理剂之间的微观作用机制和反应过程,且存在工作量大、岩心获取困难、重复性较差等问题。分子动力学模拟是一种兼具理论研究和实验测定的模拟方法,目前已成为从分子水平上理解化学过程的一种有效手段^[7-9]。Skipper 等^[10]利用蒙特卡罗模拟研究发现,Na-蒙脱石晶体结构加入 KCl 后,无论是钠离子还是水分子,其扩散系数都大幅下降。王进等^[11]借助 Cerius 分子模拟软件从微观角度(10^{-11} m)研究了 Na-蒙脱石的水化过程及机制,给出了蒙脱石层间距随吸附水分子个数的变化曲线。那平等^[12]研究发现层间阳离子种类和质量分数的不同使蒙脱石的膨胀性能表现出一定的差异。笔者采用 Materials Studio(MS)软件建立 Na-蒙脱石的微观分子动力学模拟模型,研究蒙脱石的水化过程和水化机制及无机盐对其弹性力学参数的影响,从而将化学因素对岩石力学性能的影响耦合,并利用膨胀实验和声波速度实验对模拟结果进行验证。

1 Na-蒙脱石分子结构模型的建立及模拟方法

1.1 Na-蒙脱石构建

根据蒙脱石的基本结构特性(2:1 晶型;单斜晶系 C2/m 空间群、对称型 L^2PC 结构;晶格常数 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 99^\circ, a = 0.523 \text{ nm}, b = 0.906 \text{ nm}$;当晶层间无水分子时 $c = 0.960 \text{ nm}$,有水分子时 c 值随水分子的数量而变化^[11-13])及原子坐标^[14],建立了一个 8 晶胞($4a \times 2b \times c$)的 Na-蒙脱石晶体模型,并对其进行晶格取代(其中每 8 个铝氧八面体中 1 个 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代,每 32 个硅氧四面体中的 1 个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代^[11-12,15]),晶体结构中由于晶格取代所产生的负电荷由 Na^+ 补偿。

1.2 分子间势能模型选取

本文中水分子选取 SPC/E 模型^[16-17],且模拟过程中水分子始终处于刚性状态,其 O-H 键键距为 $1.0 \text{ \AA}$,H-O-H 键角为 109.47° 。体系中非键相互作用的计算公式(其中包含静电相互作用能与范德华相互作用能)为

$$E_{ij} = -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \tag{1}$$

式中, E_{ij} 为体系中非键相互作用能; q_i 和 q_j 为原子电荷; ϵ_0 为介电常数; r_{ij} 为两原子*i*和*j*之间的距离; σ_{ij} 和 ϵ_{ij} 为 Lennard-Jones 作用的能量参数和尺度参数。

由 Lorentz-Berthelot 定律可得:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}.$$

体系中各原子的电荷及 Lennard-Jones 参数列于表 1 中。

表 1 Na-蒙脱石和 SPC/E 水中各原子的电荷*q*和 Lennard-Jones 参数

Table 1 Charges *q* and Lennard-Jones parameters σ_i and ϵ_i of Na-montmorillonite and SPC/E water

晶体结构	元素	电荷 <i>q</i> /e	间距 $\sigma_i/\text{\AA}$	势阱深度 $\epsilon_i/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
四面体	Al	0.200	1.840	13.192
	Si	1.200	1.840	13.192
	O	-0.800	3.166	0.653
顶氧	O	-1.000	3.166	0.653
八面体	O	-1.424	3.166	0.653
	Al	3.000	0.000	0.000
	Mg	2.000	0.000	0.000
	H	0.424	0.000	0.000
水	O	-0.848	3.166	0.653
	H	0.424	0.000	0.000
阳离子	Na^+	1.000	2.586	0.418

1.3 模拟方法

体系能量的优化、分子动力学模拟及机械性能参数的提取通过 Accelrys 公司 Materials studio(MS)软件中的 Forcite 模块实现。体系建模及模拟过程中采用 UFF(universal force field)力场^[11-12,18],为了保证长程静电作用力的精确性,本文中涉及的非键结库伦作用由 Ewald 求和方法计算,范德华相互作用采用 atom-based 求和方法,截断半径为 $9 \text{ \AA}$ 。将获得的能量最小化模型作为分子动力学模拟的初始构型,所有体系均采用 NVE^[11,13]系综,在周期性边界条件下求解牛顿运动方程,设置时间步长为 0.5 fs ,系统温度为 298 K ,进行 1000 ps 的分子动力学模拟,并采用最后 200 ps 的统计平均值计算相关参量。在结构优化的基础上,对动力学之后模型进行

机械性能参数的提取,每个应力步数设置为 4,最大应力变幅为 0.003。

2 结果及其讨论

2.1 蒙脱石的水化特性

2.1.1 层间距

向 Na-蒙脱石晶体层间添加水分子,层间距随之增大,根据蒙脱石层间距和晶胞参数的变化(图 1),结合 X-射线衍射分析^[19]认为,当水分子数分别为 48、72 和 96,层间距分别为 1.25、1.55 和 1.85 nm 时,分别形成第 1、2、3 层饱和水分子层。

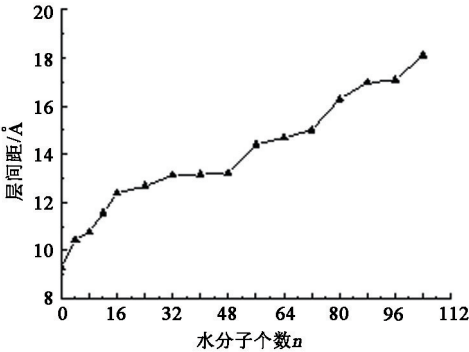


图 1 Na-蒙脱石层间距与吸附水分子个数的关系

Fig.1 Relationship between interlayer spacing of Na-montmorillonite and number of water molecules

2.1.2 水分子分布

Na-蒙脱石层间 $\text{Na}^+-\text{O}(\text{w})$ 和 $\text{Na}^+-\text{H}(\text{w})$ 的径向分布函数为

$$g_{\alpha\beta}(r) = n_{\beta}/4\pi\rho_{\beta}r^2dr. \tag{2}$$

式中, $g_{\alpha\beta}(r)$ 为 β 粒子的分布机率; n_{β} 为半径是 $r+dr$ 中围绕 α 粒子的 β 粒子个数; ρ_{β} 为粒子 β 的密度; r 为 α 与 β 粒子之间的距离。

计算结果如图 2 所示。

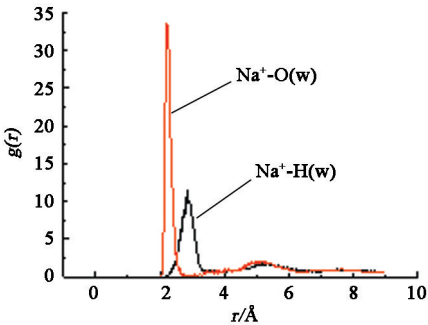


图 2 Na-蒙脱石层间钠离子径向分布函数

Fig.2 Radial distribution function of Na^+ in Na-montmorillonite interlayer

系统的径向分布函数 RDF (radial distribution function) 为所有原子的区域密度与平均密度的比

值,反映了液体中分子的聚集特性。由图 2 可知, $\text{Na}^+-\text{O}(\text{w})$ 的 $g(r)$ 第一峰位出现早于 $\text{Na}^+-\text{H}(\text{w})$, 说明阳离子周围的水分子以氧原子靠近。根据 $\text{Na}^+-\text{O}(\text{w})$ 的径向分布函数曲线可进一步计算 Na^+ 的配位数、水化数和水化半径等参数,对蒙脱石的水化特性和机制进行分析。

(1) 离子配位数。配位数是指一个原子(离子)周围与之配位的原子(异电性离子)数目。它可以通过对径向分布函数积分得到。

$$n(r) = 4\pi\rho_0\int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr. \tag{3}$$

式中, ρ_0 为数密度; $g_{ij}(r)$ 为 i 和 j 原子的径向分布函数。

(2) 离子水化数。在溶液中的离子,其静电力可以影响它附近水分子的结构,在紧邻离子的周围形成原水化层,其中的水分子(偶极子)围绕中心离子按电场方向排列,可随中心离子一起移动,这些水分子的数目称为原水化数。水化数对于探讨蒙脱石层间无机盐溶液的结构和性质非常重要。离子水化数的定义为

$$n_{\text{hyd}} = n_{ij}(r) h. \tag{4}$$

式中, n_{hyd} 为离子水化数; h 为离子水化因子, Na^+ 水化因子为 0.69。

(3) 离子水化半径。离子周围的水分子多牢固地与离子结合,增加离子体积,离子水化半径的定义为

$$\pi r_{\text{hyd}}^3 = V n_{\text{hyd}} + \pi r_{\text{eff}}^3. \tag{5}$$

式中, r_{hyd} 为离子水化半径,nm; V 为 1 个水分子的体积, $2.99\times10^{-29}\text{m}^3$; r_{eff} 为离子有效半径,定义为径向分布函数的第一峰位与水的有效半径之差,其中水分子的有效半径为 0.138 nm。

根据 $\text{Na}^+-\text{O}(\text{w})$ 的径向分布函数,计算 Na-蒙脱石在 1、2、3 层水化条件下层间 Na^+ 的水分子配位数,并根据式(4)和式(5)计算 Na^+ 的水化数和水化半径,结果见表 2。

表 2 Na^+ 的配位数、水化数和水化半径随水化程度的变化
Table 2 Coordination number, hydration number and hydration radius of Na^+ changing with montmorillonite hydration

离子类型	水合层数	离子配位数	离子水化数	离子水化半径/Å
Na^+	1	8.03	5.57	3.41
	2	5.97	4.12	3.09
	3	5.26	3.63	3.00

由表 2 可以看出,1、2、3 层水合 Na-蒙脱石晶

体层间补偿阳离子 Na^+ 的水分子配位数分别为 8.03、5.97、5.26,水化数分别为 5.57、4.12、3.36,水化半径分别为 3.41、3.09 和 3.00 Å,即随着层间吸附水分子数目增多, Na^+ 的配位数、水化数和水化半径均呈现下降趋势,表明 Na^+ 聚结水分子的能力逐渐下降。分析认为,随着水分子数增加,蒙脱石的层间距逐渐增大,原本受蒙脱石两表面负电荷静电引力作用的 Na^+ 因为距离增大而受其中一侧的静电引力增强,则其对应的另一侧的静电引力变小,同时与水分子中的氧形成的 $\text{Na}-\text{O}$ 键减弱,导致补偿阳离子 Na^+ 的各水化参数随水分子数增加而下降,从而减弱了对蒙脱石的抑制作用。

2.2 无机阳离子抑制蒙脱石水化机制模拟

将不同类型和质量分数的氯化盐类加入到 Na-蒙脱石晶体体系中,对无机阳离子抑制蒙脱石水化作用机制进行模拟研究。

2.2.1 离子类型

岩石强度是井壁稳定的决定性因素,而弹性模量、泊松比、体积弹性模量和切变模量等是岩石强度评价的主要参数。声波在固体介质中的传播特性与弹性模量和泊松比存在一定关系,因此,模拟研究了不同饱和和质量分数氯化盐 (NaCl 、 KCl 、 NH_4Cl 、 MgCl_2 、 CaCl_2) 无机盐阳离子在 Na-蒙脱石晶体层间的配位数、水化数和水化半径,并观察离子的位置变化,分析和计算蒙脱石晶体的力学参数和声波速度

的变化规律。模拟和计算结果见表 3、图 3 及表 4。

表 3 饱和溶液中无机阳离子的配位数、水化数和水化半径随蒙脱石水化程度的变化

Table 3 Coordination number, hydration number and hydration radius of inorganic cations changing with montmorillonite hydration in saturation solutions

离子类型	水合层数	离子配位数	离子水化数	离子水化半径/Å
Na^+	1	4.25	2.93	3.06
	2	3.66	2.53	2.91
	3	3.26	2.25	2.80
K^+	1	5.00	2.00	2.43
	2	5.00	2.00	2.43
	3	3.29	1.32	2.06
NH_4^+	1	5.55	2.18	2.46
	2	4.82	2.05	2.33
	3	4.26	1.56	2.17
Ca^{2+}	1	5.24	4.08	3.08
	2	4.03	3.06	2.81
	3	3.01	2.12	2.50
Mg^{2+}	1	5.26	4.12	3.10
	2	4.04	3.17	2.85
	3	3.00	2.23	2.55

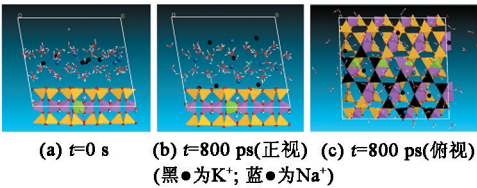


图 3 K^+ 和 Na^+ 在蒙脱石层间吸附状态示意图
Fig. 3 Schematic diagram of K^+ and Na^+ position adsorbing between layers of montmorillonite

表 4 加入无机盐后 Na-蒙脱石晶体弹性参数变化

Table 4 Elastic parameters of Na-montmorillonite after addition of inorganic salts

无机盐类型	水合层数	体积弹性模量/GPa	切变模量/GPa	压缩系数/ TPa^{-1}	弹性模量/GPa	泊松比	纵波速度/ $(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	拉梅常数/GPa
水/Na-蒙脱石	1	50.34	26.66	39.79	18.61	0.75	2.73	25.68
	2	40.83	26.79	49.61	13.49	0.46	1.93	21.62
	3	38.75	17.15	76.62	11.88	0.33	1.37	19.04
NaCl /Na-蒙脱石	1	73.28	37.34	30.21	21.78	0.58	2.83	35.24
	2	68.46	35.82	43.56	21.47	0.15	1.76	27.53
	3	56.18	30.66	43.73	15.11	0.28	1.9	26.30
KCl /Na-蒙脱石	1	72.81	36.79	34.88	38.38	0.37	2.73	37.73
	2	62.77	34.51	34.37	29.54	0.03	1.77	29.15
	3	59.93	32.47	36.19	24.98	0.16	1.58	24.87
NH_4Cl /Na-蒙脱石	1	63.42	33.40	29.04	41.19	0.46	1.88	31.52
	2	51.54	29.54	42.54	19.53	0.12	1.80	24.86
	3	50.15	26.71	65.75	12.10	0.20	1.58	22.72
MgCl_2 /Na-蒙脱石	1	63.92	38.35	31.55	20.92	0.28	2.41	35.11
	2	63.73	31.32	40.16	20.91	0.36	2.18	25.34
	3	56.63	28.20	58.54	16.22	0.42	2.01	21.6
CaCl_2 /Na-蒙脱石	1	87.48	35.16	19.42	58.00	0.31	1.74	43.64
	2	62.04	33.82	27.08	32.68	0.20	1.71	24.45
	3	61.40	27.54	35.33	25.26	0.07	0.80	19.45

由表 3 和图 3 可以看出,加入 NaCl 之后,Na⁺的水化参数有所减小,这是由于随 Na⁺ 质量分数提高,离子间对水分子的吸附产生了竞争。不同类型的无机阳离子相比,K⁺ 和 NH₄⁺ 的水化数最少,水化半径最小,部分离子能够镶嵌在硅氧四面体围成的六元环中,紧贴蒙脱石内表面,使蒙脱石层间作用力由分子间力为主转化为以静电力为主,减少了蒙脱石的水化,降低了蒙脱石层间的膨胀趋势;其他阳离子,如 Na⁺ 因其水化数较多,水化半径较大,只能悬挂于四面体电荷的上方,仅起到削弱晶层间的负电荷排斥力的作用。

由表 4 可以看出,整体上讲,随着层间水分子个数的增多,蒙脱石晶体的弹性模量、拉梅常数和纵波速度逐渐减小,压缩系数增大。分析认为,随水化程度增加,层间距增大,蒙脱石体系密度降低,受外力作用时,蒙脱石越易发生变形,表明蒙脱石晶体的稳定性变差;加入无机盐后,无机阳离子束缚了大量水分子,减少了蒙脱石与水分子的作用,使弹性模量、体积弹性模量和剪切模量有所增加、压缩系数则有所减小。就无机盐种类来说,CaCl₂ 和 KCl 对蒙脱石的抑制效果最好,NaCl 和 NH₄Cl 次之,MgCl₂ 最弱。由此还可以看出,无机阳离子的价态并非决定其抑制能力的唯一因素。二价离子存在两面性,一方面二价离子所带正电荷多,能很好地取代层间 Na⁺ 与蒙脱石表面发生静电作用;另一方面,二价离子的水化半径一般大于一价离子,吸附水的能力较强,从而减弱了对蒙脱石水化能力的抑制作用。

由于不同无机盐的溶解度不同,因此在饱和和质量分数下,相同水分子数所含的无机盐离子个数不同;所以仅研究饱和状态下无机盐的抑制结果还不能完全解释其作用机制,须进一步研究离子质量分数对蒙脱石弹性力学参数的影响。

2.2.2 离子质量分数

选取抑制效果较好的无机盐 NaCl、KCl 和 CaCl₂,以不同质量分数加入到蒙脱石晶体层间,观察蒙脱石晶体弹性力学参数的变化规律,模拟结果见表 5。

由表 5 可以看出,3 种无机盐均出现了随无机盐质量分数增加,弹性模量先增大后减小的现象,体积弹性模量除个别质量分数点外有相同的变化规律,压缩系数则整体上呈现先减小后增大的变化趋势,而切变模量随无机盐质量分数变化时没有出现规律性变化。分析认为,开始时随无机盐质量分数增大,层间离子竞争吸附水分子,蒙脱石层间自由水数量下降,同时由于离子间的静电引力作用,产生了

有效减小蒙脱石层间距的作用,弹性模量和体积模

表 5 阳离子质量分数对蒙脱石晶体弹性力学参数的影响

Table 5 Efection of cation mass fraction on elastic mechanical parameters of montmorillonite crystal						
阳离子类型	水合层数	质量分数	弹性模量/GPa	体积弹性模量/GPa	切变模量/GPa	压缩系数/TPa ⁻¹
NaCl	1	6.34	23.70	86.05	64.15	26.50
		11.93	33.89	77.76	47.03	36.20
		16.88	39.26	82.45	44.71	29.87
		21.31	40.47	89.58	95.70	33.60
		25.29	21.78	73.28	37.34	30.21
	2	4.30	18.92	70.03	35.09	42.18
		11.93	22.28	66.92	27.77	39.09
		18.40	40.37	86.81	31.07	8.47
		24.01	32.17	85.87	44.96	24.80
		26.50	21.47	68.46	35.82	43.56
	3	3.27	21.64	53.50	32.16	56.37
		9.22	23.46	64.36	41.24	37.06
		14.48	44.02	63.72	38.06	25.37
		19.16	44.83	61.97	36.35	25.65
		23.35	26.42	77.22	46.39	34.19
	1	25.29	15.11	56.18	30.66	43.73
		8.00	19.69	79.44	36.73	63.37
		15.00	27.98	83.11	52.77	33.93
		20.00	42.45	76.07	36.95	31.52
		25.00	38.38	72.82	36.79	34.88
	2	5.44	14.65	78.28	37.77	39.22
		10.00	17.33	72.33	35.84	44.15
		15.00	18.11	71.59	37.04	41.82
		22.00	37.16	70.01	31.84	34.06
		25.00	29.54	62.77	34.51	29.54
	3	4.13	13.47	59.83	33.86	50.05
		11.45	16.93	60.38	32.14	60.03
		17.73	33.96	63.39	38.52	32.95
		20.55	40.34	65.61	28.93	40.19
		25.00	24.98	59.93	32.47	36.19
KCl	1	11.38	26.97	73.82	34.48	43.45
		20.44	28.26	75.97	38.52	27.49
		27.82	42.06	39.16	50.28	39.54
		33.94	52.97	85.14	45.94	30.34
		39.11	62.82	88.67	36.41	7.45
	2	43.50	58.00	87.48	35.16	19.42
		7.88	15.27	67.91	35.29	52.24
		20.44	20.10	69.55	38.82	46.43
		29.98	27.43	64.08	32.22	27.36
		37.48	34.02	72.69	37.37	30.80
	3	43.50	36.72	69.14	41.23	27.03
		46.15	32.68	62.04	33.82	27.08
		6.04	12.38	66.73	33.86	35.88
		16.16	17.47	65.17	32.53	36.46
		24.31	22.90	66.75	27.41	23.09
CaCl ₂	2	31.02	34.56	51.72	28.80	30.42
		36.63	54.60	70.45	39.14	20.71
		41.49	38.28	62.78	35.08	26.11
		45.51	25.26	61.40	27.54	35.33
	3					

量增大、压缩系数减小。无机盐质量分数进一步增加时蒙脱石层间的阴阳离子发生碰撞的几率增加,释放出部分自由水,同时无机阴离子与蒙脱石之间的静电斥力作用增强,对蒙脱石的抑制作用减弱,导致层间距离趋于增大,弹性模量和体积模量逐渐减小,压缩系数增大。

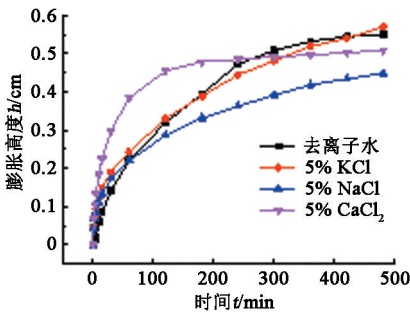
综合分析弹性模量、体积弹性模量、切变模量和压缩系数,1 层水化时,KCl 抑制作用最佳时的质量分数分别为15.00% ~ 25.00%、8.00% ~ 20.00%、15.00% ~ 25.00%和15.00% ~ 25.00%,4个质量分数的交集为15.00% ~ 20.00%,2、3 层水化时,KCl 的最佳质量分数亦大概在此范围。同理可得 NaCl 和 CaCl₂ 的最佳质量分数范围为16.88% ~ 19.16% 和 37.48% ~ 43.50%。

3 模拟结果的实验验证

分别利用膨胀实验和声波速度实验对 Na-蒙脱石水化的化学/力学耦合模拟结论进行了验证,并与模拟结果进行对比。

3.1 实验仪器和材料

蒙脱土粉(105 ℃烘干)、烧杯、量筒、去离子水、



JHTP 型智能膨胀仪、YLJ600 型压力机、秒表、万能式液压机、0.01 g 天平、游标卡尺、声波测试仪、NaCl、KCl、CaCl₂ 等无机盐药品。

3.2 实验结果及其分析

3.2.1 膨胀实验

称取 15 g 蒙脱土粉,在 YLJ600 型压力机上 4 MPa 条件下压制 5 min,然后放到 JHTP 型智能膨胀仪上测定去离子水及不同质量分数无机盐溶液条件下的膨胀高度^[20]。实验结果如图 4 所示。

由图 4 可见,在低盐质量分数下蒙脱土的最终膨胀量都较大,与去离子水差不多,KCl 甚至超过了去离子水。但无机盐的抑制性随质量分数增大而增加,KCl 和 CaCl₂ 抑制黏土膨胀规律与分子动力学模拟结果一致度较高;而 NaCl 在质量分数超过 20% 后抑制效果变弱,与分子动力学模拟规律相同,但不明显。当无机盐质量分数较高时,促进了无机盐离子的强烈交换,无机盐以离子对形式进入到蒙脱石层内,改变了蒙脱石晶体的内部结构和离子组成,相对膨胀量反而增加。在实际地层钻井时,将可能导致孔隙压力传递作用加剧和滤液的侵入,不利于井壁的稳定。

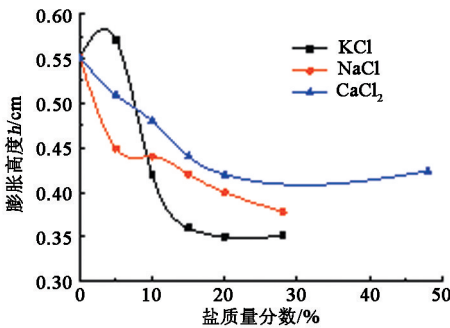


图 4 蒙脱土在不同质量分数无机盐溶液中的最终(8 h)膨胀结果

Fig.4 Swelling results of montmorillonite in different mass fraction salt solutions

3.2.2 声波速度

称取蒙脱土 200 g,按不同含水量配好,调匀,装入模具,用万能式液压机在 40 MPa 条件下保压半小时,然后从一端压出,测定其质量、直径和长度等(计算其密度 ρ),用声波测试仪测定其纵波速度 v_p 、横波速度 v_T (计算弹性模量 E 和泊松比 σ),然后进行单轴抗压强度(R)测试。声波速度随含水量变化的实验结果见表 6。由表 6 可以看出,蒙脱土在低含水($< 8\%$)情况下,胶结不完整,易碎;含水趋于饱和($> 16\%$)时,岩心较软,岩心的密度、声波速度、弹性模量、泊松比等参数均与模拟结果(表 3)和参考资料^[21]不符;当含水量在 8% ~ 14% 时,上述参数与资

料比较吻合,故选取含水 12% 作为实验条件。

表 6 蒙脱土力学参数随不同含水量的变化

Table 6 Montmorillonite mechanical parameters changing with water content

含水量/%	$\rho/10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$v_p/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_T/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	E/MPa	σ	R/MPa
4	2.11	0.78	0.57	12.47	-0.1	0.20
6	2.33	1.30	0.83	36.40	0.16	1.66
8	2.38	1.39	0.85	40.53	0.20	4.89
10	2.41	1.63	0.89	48.23	0.29	5.78
12	2.53	1.79	0.87	50.55	0.35	5.93
14	2.49	1.46	0.86	44.60	0.23	4.85
16	2.46	1.64	0.77	38.88	0.36	1.98
18	2.24	1.05	0.52	15.89	0.34	0.20

配制不同质量分数无机盐溶液,进行声波速度实验(表 7),并与蒙脱土弹性模量模拟结果进行对比(图 5)。由表 7 和图 5 可以看出,3 种无机盐在质量分数增加时蒙脱石的弹性模量变化趋势基本一致,即随质量分数增加呈现为先增大后减小。由此

可得,蒙脱石的强度不仅与含水量有关,同时与无机盐类型和质量分数密切相关,合理的无机盐质量分数有利于提高(保持)岩石的强度,而并非越大越好。实验结果在一定含水量和无机盐质量分数条件下验证了模拟结果的正确性。

表 7 蒙脱土力学参数随无机盐溶液质量分数的变化(含水量 12%)

Table 7 Montmorillonite mechanical parameters changing with inorganic salts' mass fraction at water content 12%							
无机盐类型	质量分数/%	$\rho/(10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$v_p/(\text{km}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_T/(\text{km}\cdot\text{s}^{-1})$	E/MPa	σ	R/MPa
NaCl	5	2.55	1.7	0.86	49.14	0.33	5.76
	10	2.54	1.73	0.87	50.20	0.33	5.88
	15	2.55	1.75	0.88	51.60	0.33	6.03
	20	2.56	1.76	0.95	58.68	0.29	6.15
	25	2.56	1.74	0.92	55.52	0.31	6.10
KCl	10	2.55	1.73	0.86	49.43	0.34	5.66
	15	2.56	1.74	0.90	53.60	0.32	5.9
	20	2.55	1.75	0.93	56.40	0.30	6.16
	25	2.56	1.72	0.88	51.45	0.32	6.02
CaCl ₂	10	2.55	1.71	0.85	48.29	0.34	5.90
	20	2.56	1.73	0.87	50.59	0.33	5.92
	30	2.56	1.75	0.91	54.68	0.31	6.04
	40	2.57	1.76	0.92	55.99	0.31	6.03
	45	2.57	1.73	0.87	50.79	0.33	6.02

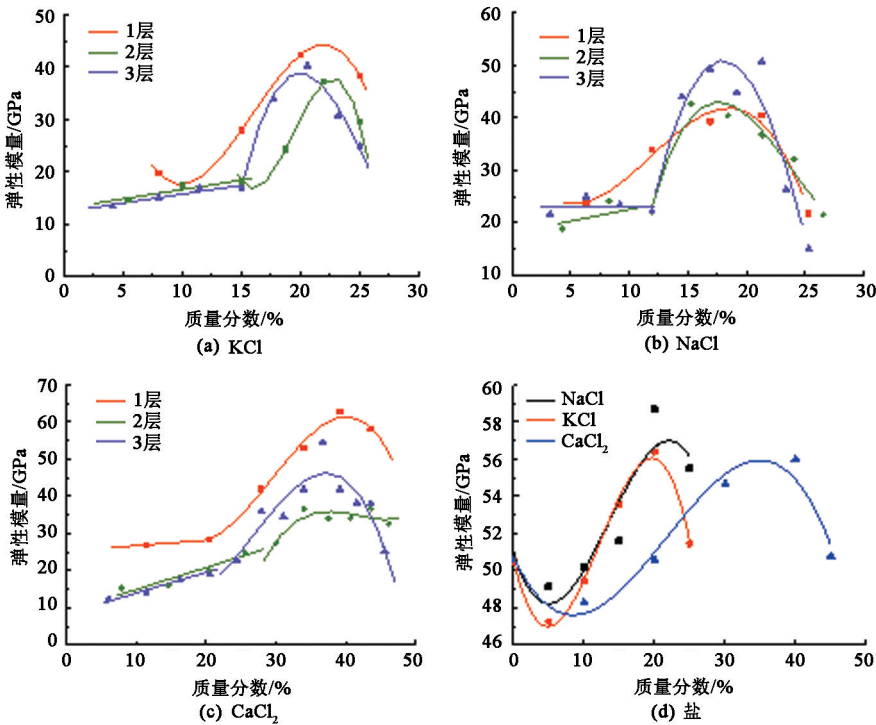


图 5 蒙脱石弹性模量随无机盐质量分数变化的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of montmorillonite elasticity modulus with mass fraction of inorganic salts

4 结 论

- (1)蒙脱石水化过程中层间距随吸附水分子数量的增加呈跳跃式增大,力学强度随之下降。
- (2)无机阳离子可以使蒙脱石层间作用力由分

子间力转化为静电力,提高了 Na-蒙脱石晶体的结构稳定性。K⁺和 NH₄⁺出现硅氧四面体六元环镶嵌现象,可以从根本上抑制水分子向晶层表面的吸附。在模拟的 5 种氯化盐中,CaCl₂ 和 KCl 稳定井壁效果最好;蒙脱石最佳稳定条件下 CaCl₂、NaCl 和 KCl 的

质量分数范围分别为:37.48% ~ 43.50%、16.88% ~ 19.16% 和 15.00% ~ 20.00%。

(3)膨胀实验和声波速度实验很好地验证了模拟结果,为进一步深入研究井壁稳定机制化学/力学耦合提供了一种思路和研究方法。

参考文献:

- [1] 闫传梁. 硬脆性泥页岩井壁失稳机制研究[D]. 北京:中国石油大学,2014.
YAN Chuanliang. Borehole instability mechanism of hard brittle shale[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2014.
- [2] MCLEAN M R, ADDIS M A. Wellbore stability analysis: a review of current methods of analysis and their field application[R]. IADC/SPE 19941, 1990.
- [3] KURASHIGE M. A thermoelastic theory of fluid-filled porous materials[J]. Int J Solids Struct, 1989,25(9): 1039-1052.
- [4] SCHMITT L, FORSANS T, SANTARELLI F J. Shale testing and capillary phenomena[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics, 1994,31(5):411-427.
- [5] 黄荣樽,陈勉,邓金根,等. 泥页岩井壁稳定力学与化学的耦合研究[J]. 钻井液与完井液,1995,12(3):15-21,25.
HUANG Rongzun, CHEN Mian, DENG Jingen, et al. Study on shale stability of wellbore by mechanics coupling with chemistry method [J]. Drilling Fluid Completion Fluid,1995,12(3):15-21,25.
- [6] 王京印. 泥页岩井壁稳定性力学化学耦合模型研究[D]. 青岛:中国石油大学,2007.
WANG Jingyin. Chemical-mechanical modeling of borehole stability in shale [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2007.
- [7] FERNANDES P A, CORDEIRO M N D S, GOMES J A N F. Molecular dynamics simulation of the water/1,2-dichloroethane interface[J]. Journal of Molecular Structure: Theochem, 1999,463(1):151-156.
- [8] RICCARDO J L, STEELE W A. Molecular dynamics study of tracer diffusion of argon adsorbed on amorphous surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 105(21): 9674-9685.
- [9] 王昶清,唐春娟,赵慧仙,等. 吸附在 Si (001) 表面二聚体相互作用的分子动力学模拟[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2009,39(6):581-585.
WANG Changqing, TANG Chunjuan, ZHAO Huixian, et al. Interactions between Si ad-dimers on Si(001): a molecular dynamic study[J]. Journal of Henan University (Natural Science), 2009,39(6):581-585.
- [10] SKIPPER N T, CHANG F R, SPOSITO G. Monte Carlo simulations of interlayer molecular structure in swelling clay minerals methodology [J]. Clays Clay Miner, 1995,43:285-293.
- [11] 王进,曾凡桂,王军霞. 钠蒙脱石水化膨胀和层间结构的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报,2005,33(8):995-1001.
WANG Jin,ZENG Fangui,WANG Junxia. Molecular dynamics simulations for hydration swelling and interlayer structure of Na-montmorillonite[J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2005,33(8):995-1001.
- [12] 那平,张帆,李艳妮. 水化 Na-蒙脱石和 Na/Mg-蒙脱石的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报,2006,22(9):1137-1142.
NA Ping, ZHANG Fan, LI Yanni. Molecular dynamics simulation of Na-montmorillonite and Na/Mg-montmorillonite hydrates [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006,22(9):1137-1142.
- [13] MARRY V, TURQ P, CARTAILLER T, et al. Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002,117(7):3454-3463.
- [14] VIANI A, GUALTIERI A, ARTIOLI G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns [J]. American Mineralogist, 2002, 87(7):966-975.
- [15] BOEK E S. Molecular dynamics simulations of interlayer structure and mobility in hydrated Li—, Na— and K—montmorillonite clay[J]. Molecular Physics, 2014,112(9/10):1472-1483.
- [16] YOUNG D A, SMITH D E. Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000,104(39):9163-9170.
- [17] ZHENG Y, ZAOUI A. How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite[J]. Solid State Ionics, 2011,203(1):80-85.
- [18] CASTONGUAY L A, RAPPE A K. A theoretical study of the isotactic polymerization of propylene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(14): 5832-5842.
- [19] CASES J M, BÉREND I, BESSON G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 1: the sodium-exchanged form [J]. Langmuir, 1992,8(11):2730-2739.
- [20] 张孝华,罗兴树. 现代泥浆实验技术[M]. 东营:石油大学出版社,1999:43-44.
- [21] 石玉章,杨文杰,钱峥. 地质学基础[M]. 北京:石油工业出版社,1996:115-126.

(编辑 沈玉英)