



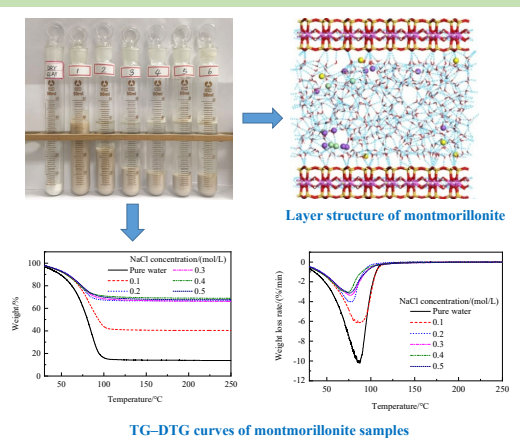
Effects of salt ions on the hydration and expansion characteristics of montmorillonite

Yuanqing TAO^{1,2,3,4}, Kefeng YAN^{1,2,3,4}, Xiaosen LI^{1,2,3,4*}, Hao CHEN^{1,2,3,4}

1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, Guangdong 510640, China
3. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: As an important component of natural gas hydrate reservoir, montmorillonite is of great research significance to the exploitation and application of natural gas hydrate. The inhibition of salt ions in seawater on the hydration expansion of montmorillonite has important effects on the distribution of free water and bound water in hydrate reservoirs. Water content in montmorillonite with NaCl solution was measured by thermogravimetric method combined with several pretreatment methods (the centrifugal method, the direct drying method and the freeze-dried method). The effects of salt concentration on bound water and free water content of montmorillonite were analyzed. The variations of total water content and bound water content in montmorillonite with different NaCl solution concentration were discussed. The hydration and expansion characteristics of montmorillonite and the inhibition of salt ions were studied. The results indicated that the hydration expansion of montmorillonite was inhibited by salt ions. The existence of salt ions reduced osmotic hydration force. Meanwhile, it affected the van der Waals force between water molecules, the hydrogen bonding force and the electrostatic attraction force between water molecules and the surface of montmorillonite. The total water content of montmorillonite decreased with the increase of salt ions concentration. In the same time, bound water content of montmorillonite was inverse related to the salt ions concentration, and approached the minimum when the salt ions concentration was 0.2 mol/L, as the inhibition effect of salt ions on the hydration expansion of montmorillonite reached the peak. When the ion concentration was greater than 0.2 mol/L, the content of free water and bound water did not change significantly with the increase of salt ion concentration. Therefore, the study on the influence of salt ions on hydration and expansion characteristics of montmorillonite, so as to further explore the influence of salt ions on the formation of hydrate in montmorillonite, has important guiding significance for the study of hydrate distribution characteristics in deep-sea sediments.

Key words: porous media; salt solution; water content; natural gas hydrate



收稿: 2019-12-05, 修回: 2020-01-17, 网络发表: 2020-02-13, Received: 2019-12-05, Revised: 2020-01-17, Published online: 2020-02-13
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(编号: 51736009); 广东省自然科学基金(编号: 2017A030313301); 广东省海洋经济发展特殊项目(编号: GDME-2018D002); 大连理工大学海洋能源利用与节能教育部重点实验室开放基金(编号: QYZDJ-SSW-JSC033)
作者简介: 陶源清(1994-), 女, 浙江省金华市人, 硕士研究生, 工程热物理专业, E-mail: taoyq@ms.giec.ac.cn; 李小森, 通讯联系人, E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn.

引用格式: 陶源清, 颜克凤, 李小森, 等. 盐离子对蒙脱石水化膨胀特性的影响. 过程工程学报, 2020, 20(10): 1182-1189.
Tao Y Q, Yan K F, Li X S, et al. Effects of salt ions on the hydration and expansion characteristics of montmorillonite (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(10): 1182-1189, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219364.

盐离子对蒙脱石水化膨胀特性的影响

陶源清^{1,2,3,4}, 颜克凤^{1,2,3,4}, 李小森^{1,2,3,4*}, 陈浩^{1,2,3,4}

1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640

2. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640

3. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640

4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要: 采用热失重法与经离心法、直接烘干法、冷冻干燥法结合对蒙脱石样品水含量进行测量, 分析了 NaCl 浓度对蒙脱石中结合水与自由水含量的影响, 探讨了蒙脱石中总含水量及结合水含量随 NaCl 溶液浓度变化的规律, 研究了 NaCl 溶液中蒙脱石的水化膨胀特性及盐离子的抑制作用。结果表明, 蒙脱石的水化膨胀受盐离子的抑制, 盐离子的存在减小了渗透水化力, 影响了水分子间的范德华力及水分子和蒙脱石表面间的氢键力和静电引力, 总含水量随盐离子浓度增加而降低, 盐离子浓度为 0.2 mol/L 时趋近最低值, 样品膨胀程度由 6.6 缩小至 1.6, 盐离子对蒙脱石水化膨胀的抑制作用达峰值。盐离子浓度大于 0.2 mol/L 时, 随盐离子浓度增加, 自由水与结合水含量变化不明显。

关键词: 多孔介质; 盐溶液; 水含量; 天然气水合物

中图分类号: TE99; TQ420.6+8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)10-1182-08

1 前 言

深海天然气水合物储层中黏土矿物种类繁多, 主要由蒙脱石、伊利石和高岭石组成。利用中子探针对含气体水合物的海底沉积物进行分析可发现水合物富集区含量最丰富的矿物是蒙脱石^[1]。蒙脱石是甲烷水合物形成的主要沉积物载体^[2], 海洋沉积物中广泛存在的含铁蒙脱石, 是天然存在的甲烷水合物的可能特征物^[3]。

蒙脱石又称胶岭石或微晶高岭石, 分子式为 $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 为 2:1 型层状黏土矿物, 每层由一个中心八面体氧化铝层夹在两个四面体硅酸盐层之间而形成^[4], 其结构如图 1 所示。其中黄球表示蒙脱石中的 Na^+ , 紫球表示 NaCl 溶液中的 Na^+ , 绿球表示 NaCl 溶液中的 Cl^- , 红棒和白棒表示 H_2O 分子, 黄棒和紫棒分别表示蒙脱石分子中的 Si 原子和 Al 原子, 蓝色虚线表示氢键。蒙脱石的四面体和八面体中的中心阳离子 Si^{4+} 和 Al^{3+} 发生类质同象置换, 使蒙脱石片层结构带负电荷, 从而在层间吸附可交换阳离子(H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})和水分子达到电荷平衡, 同时导致了蒙脱石的膨胀和收缩。蒙脱石所含的水根据所受作用力不同可分为结合水和自由水。结合水主要受氢键力和静电引力共同作用吸附在蒙脱石表面, 自由水主要受范德华力作用插入蒙脱石层间^[5]。蒙脱石水化膨胀所吸附的水大部分为自由水, 小部分为结合水。某些蒙脱石可吸附的结

合水含量可达干燥蒙脱石样品质量的 60%^[6-9]。由图 1 可知 NaCl 在蒙脱石层外的分布情况, 当外界溶液离子浓度增大时, 由于内外离子浓度差减小, 蒙脱石的水化膨胀受到抑制, 盐离子对蒙脱石具有去水化作用^[10,11]。

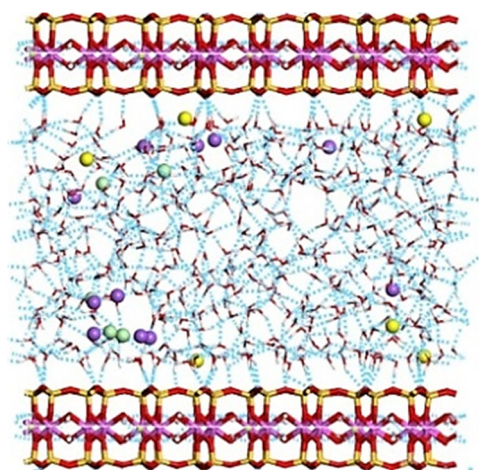


图 1 蒙脱石片层结构及层外溶液

Fig.1 Layer structure of montmorillonite and solution outside

蒙脱石独特的表面性质及层状结构对水合物生成的相平衡条件存在一定的影响^[12-15]。作为多孔介质其孔隙水的盐度直接影响水合物的稳定性^[16-19], 且引发排盐效应^[20]和小笼子异常占据现象^[21,22]。因此多孔介质中盐离子的存在, 抑制了蒙脱石的水化从而影响结合水中水合物的生成^[10,11], 且直接影响水合物的稳定性。

本研究采用热失重法结合多种预处理方法,研究了 NaCl 溶液对蒙脱石的水化膨胀特性及含水量的影响,分析了盐浓度对蒙脱石的水化膨胀体积的影响,获得盐离子对蒙脱石中结合水与自由水含量的影响规律,对含盐蒙脱石体系性能的提升具有重要的指导意义。

2 实验

2.1 实验材料

实验所用 N₂ 纯度为 99.9995%(广东工业气体有限公司生产), NaCl 纯度为 99.8% (Aladdin Industrial Corporation)。研究报道海底天然气水合物储层的海泥粒径为 0.1~1000 μm, 其粒径分布主要为 0.5~25 μm^[23], 因此本研究选用平均粒径为 16~22 μm 的钠基蒙脱石(美国 NANOCOR 公司), 纯度为 99.8%, 其离子交换容为 145 meq/100 g, 长径比为 200~400。蒙脱石的元素成分为 48.53wt% O, 4.76wt% Na, 2.36wt% Mg, 12.32wt% Al, 28.95wt% Si, 0.01wt% P, 0.13wt% S, 0.18wt% K, 0.21wt% Ca, 0.11wt% Ti, 0.02wt% Mn, 2.25wt% Fe。实验用水均为 DZG-303A 实验室级超纯水器(易普易达科技发展有限公司)自制的去离子水。

2.2 实验方法

配制不同浓度的 NaCl 溶液, 分别将 4 g 蒙脱石加入 35 mL 纯水及五个不同浓度(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mol/L)的 NaCl 溶液中, 室温(25 °C)下密封 48 h, 使其充分水化获得不同盐溶液浓度的含水蒙脱石样品, 见图 2。图中左一样品为 4 g 干燥的蒙脱石粉末, 其他样品编号及对应盐溶液浓度见表 1。



图2 浸泡在不同浓度 NaCl 溶液中的蒙脱石样品
Fig.2 Montmorillonite samples immersed in different concentrations of NaCl solution

表 1 蒙脱石样品的失重速率和拐点
Table 1 Weight loss rates and inflection points of montmorillonite samples

Sample	NaCl concentration/ (mol/L)	Weight loss rate/(%/min)	Inflection point/°C
1	Pure water	84.2	87.44
2	0.1	56.6	85.98
3	0.2	30.4	76.80
4	0.3	28.7	75.84
5	0.4	27.4	75.61
6	0.5	26.9	73.99

采用不同的方法(离心法、烘干法和冷冻干燥法)对蒙脱石样品预处理, 以达到除去蒙脱石样品中部分或全部自由水的目的, 从而更好地展开对结合水的研究。

离心法: 采用 TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪集团)对蒙脱石样品进行离心, 离心转速为 9000 r/min, 每离心 3 min 后将离心管取出用胶头滴管吸去上层清液, 累计离心 9 min 后不再有上层清液析出。

烘干法: 采用 101-0 电热恒温干燥箱(广州市康恒仪器有限公司)对蒙脱石样品烘干。前期实验得出 75 °C 时, 自由水能从蒙脱石内脱除, 而结合水不受影响, 仍被保留在蒙脱石中^[24,25], 因此实验将蒙脱石样品在 75 °C 下烘干 48 h, 除去自由水。

冷冻干燥法: 将蒙脱石样品冷冻 1 h 后, 采用 FD-1D-50 冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)对样品进行处理。干燥温度 39 °C, 真空度为 0.024 MPa, 干燥时间 24 h, 其中实验温度由设备自行恒定。

用 STA 409 PC 热分析-气相色谱系统(法国塞塔拉姆仪器公司)对经预处理的蒙脱石样品进行热重分析, 实验采用 N₂ 氛围, 升温速率为 5 °C/min, 实验温度为室温~300 °C。

3 结果与讨论

3.1 盐离子对蒙脱石膨胀的影响

为研究盐离子对蒙脱石的膨胀影响, 将蒙脱石浸泡在不同浓度的 NaCl 溶液中(35 mL), 获得不同的实验样品, 见图 2。由图可知干燥的蒙脱石为浅灰色粉末, 蒙脱石样品体积仅为 5 mL, 经浸泡后蒙脱石体积明显膨胀。样品 1 为纯水浸泡后的蒙脱石样品, 体积为 38 mL, 膨胀约 7.6 倍; 样品 2~6 中随 NaCl 溶液浓度增加, 沉淀物体积依次为 29, 13, 10, 9 和 9 mL。当蒙脱石浸泡在溶液中时, 由于蒙脱石层间离子浓度与纯水的差异, 水分子由于渗透水化力进入蒙脱石层间, 使蒙脱石膨胀。当溶液中加入 NaCl 后, 蒙脱石中间层与 NaCl 溶液间的离子浓度差值减小, 水化膨胀受到抑制^[10,11,26]。抑制作

用随盐溶液浓度增加不断增强,并在约 0.2 mol/L 时抑制作用强度达峰值,此时蒙脱石样品膨胀程度由 6.6 降低至 1.6(膨胀程度指蒙脱石体积增量与原体积的比例)。盐离子对蒙脱石的水化膨胀具有强烈的抑制作用,使多孔介质中孔隙水含量减少,对多孔介质中水合物的生成具有一定的影响。

3.2 盐离子对蒙脱石水含量的影响

由于盐离子对蒙脱石具有强烈的去水化作用,直接影响了蒙脱石样品中的初始含水量,因此在实验中对盐离子存在条件下的自由水和结合水进行区分和定量分析,对研究结合水含量与含盐蒙脱石样品中水合物的平衡条件间的关系具有极大的指导意义。

为使蒙脱石样品充分水化,样品制备时加入过量的盐溶液,水化完成后需通过离心法将蒙脱石样品与多余的盐溶液分离,从而更好地对蒙脱石样品中的水进行分析。离心法只能除去样品表面的部分自由水,所得的蒙脱石样品表面依然十分湿润,样品中同时存在自由水和结合水。自由水主要受范德华力的作用,高温下水分子间氢键易断裂,水分子运动速度加快,从蒙脱石中脱出。结合水由氢键力和静电引力共同作用,其作用力比范德华力更强,较自由水更不易从蒙脱石中脱去。为了探究

升温过程中蒙脱石样品的脱水情况,研究所含水的具体含量,对离心蒙脱石样品进行热重分析,结果如图 3 所示。图 3(a)为随温度升高,样品残余质量的变化。可知蒙脱石中所含的水随温度升高而蒸发,当样品质量不再降低时,蒙脱石完全干燥。当盐溶液浓度为 0~0.2 mol/L 时,样品减少质量即蒙脱石中所含水的质量,其总量随盐溶液浓度增高而降低。当盐溶液浓度 ≥ 0.2 mol/L 时,随盐溶液浓度增大,蒙脱石样品的残余质量变化不大,即含水量不再显著减少,并在一定范围内发生波动。

对 TG 曲线进行一阶求导得到 DTG 曲线如图 3(b)所示。DTG 曲线表示随温度升高,蒙脱石样品失重速率的变化。拐点温度是 DTG 曲线的峰值温度,蒙脱石中水的脱去在该点达最大反应速率。由图 3(b)和表 1 可知,盐溶液浓度较低(0~0.2 mol/L)时,随盐溶液浓度增大,DTG 的波峰逐渐变小,样品失重率迅速降低;盐溶液浓度较高(0.3~0.5 mol/L)时,DTG 的波峰变化较小,同时略微向低温方向发生偏移,拐点温度逐步降低,去水化作用逐渐达峰值,样品失重率变化不大。研究表明,由于盐离子水化抑制作用,随盐离子含量增加,结合水与蒙脱石表面的氢键力和静电引力减小,压缩双电层,蒙脱石样品中结合水的脱水温度逐渐降低。

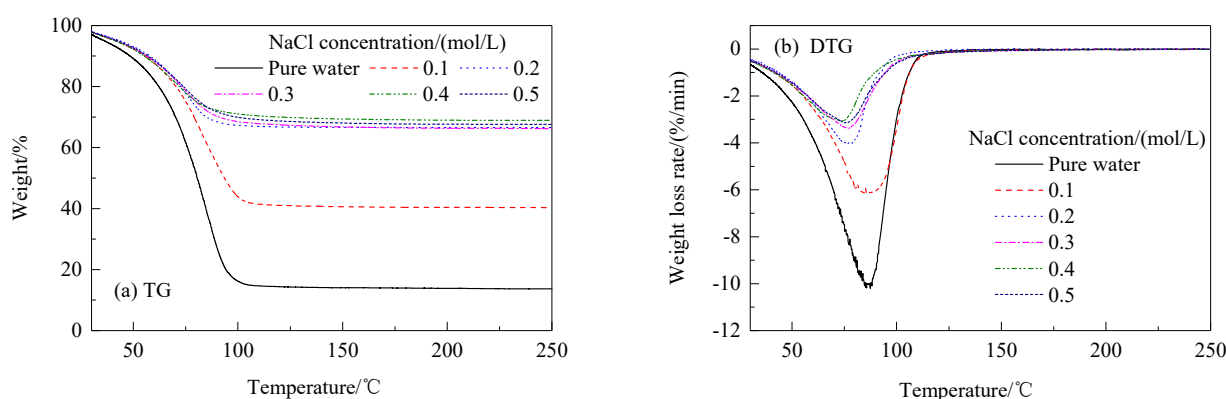


图 3 离心后的蒙脱石样品的 TG-DTG 曲线
Fig.3 TG-DTG curves of montmorillonite samples after centrifugation

离心后的蒙脱石样品中,仍含一定量的自由水^[6]。由于自由水的脱水温度比结合水更低^[24,25],即在升温过程中自由水和结合水的脱去不是同时开始,而是分步进行。自由水和结合水的脱水温度为一个范围,而不是一个确定的温度,因此自由水和结合水的脱水峰可能存在一定重叠。利用 Peakfit 软件对上述实验中蒙脱石样品 DTG 曲线的脱水峰进行分峰拟合,拟合结果见图 4。当拟合率 >0.995 且迭代次数 Iteration=7 时,认为拟合结果可靠。由图可知,随 NaCl 溶液浓度增高,分峰 1 和分峰 2 的面积均不断减小。随温度升高蒙脱石中水的脱去

先发生在自由水中,后发生在结合水中^[25]。因此分峰 1 和 2 分别为蒙脱石中的自由水和结合水,随盐溶液浓度增高,蒙脱石的水化膨胀受到抑制,自由水和结合水的含量均不断减小。随着盐溶液浓度的不断升高,结合水脱水峰的封面不断变宽,脱水过程的起始温度不断降低;当盐溶液浓度为 0~0.2 mol/L 时,结合水脱水峰的峰值温度随溶液浓度的升高而显著降低;当盐溶液浓度较高(>0.2 mol/L)时,盐溶液浓度对峰值温度影响较小。综上所述,随着盐溶液浓度的增大,水分子与蒙脱石表面的作用力受盐离子的影响持续减弱。同时由图 4

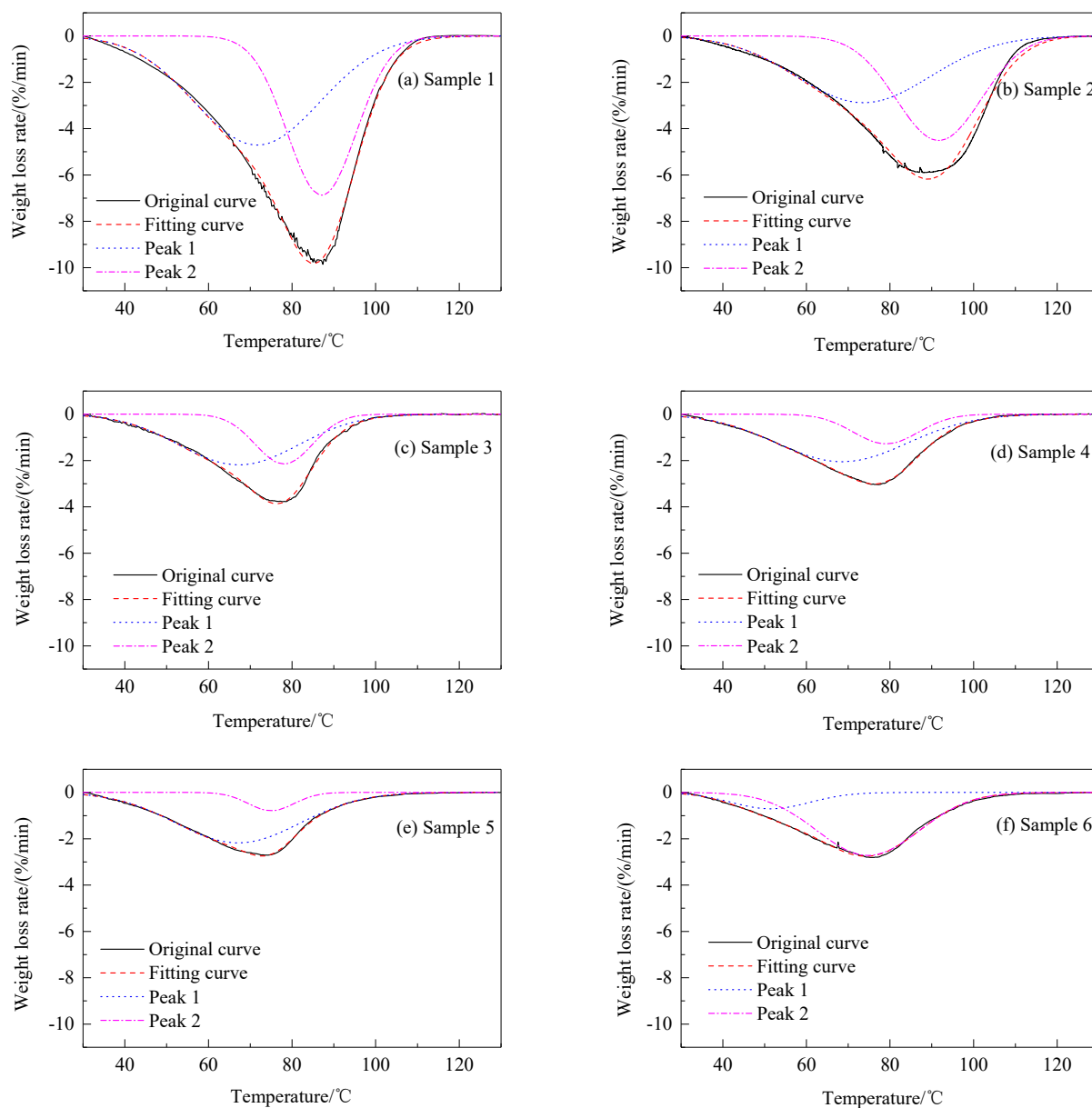


图4 离心后的蒙脱石样品 DTG 曲线的分峰拟合
Fig.4 Fractional peak fitting of DTG curves of montmorillonite samples after centrifugation

还可发现,随盐溶液浓度增大,分峰1的峰值位置变化较小,而分峰2的峰值位置向低温方向显著偏移,证实了由于盐离子的存在减弱了结合水和蒙脱石表面的氢键力和渗透水化力,压缩了双电层,使蒙脱石中的结合水能在更低的温度脱去,而盐离子的存在对蒙脱石中自由水的脱去影响较小。

对图4中的分峰1和2进行积分,得到自由水和结合水占样品的比例,通过计算得到两种水相对于实验残留物(即烘干后的蒙脱石)的比例,如表2所示。由表可知,当盐溶液浓度 ≤ 0.2 mol/L时,随盐溶液浓度增大,结合水含量急剧减小,当盐溶液浓度 ≥ 0.2 mol/L时,结

合水含量逐渐趋于稳定。由于样品经离心后,其总含水量不同,因此自由水所占比例变化规律具有不确定性。

综上,盐离子的存在对蒙脱石的水化膨胀产生强烈的抑制作用,低浓度时随盐溶液浓度增大而迅速增强,离心样品总含水量迅速减少,当溶液浓度达0.2 mol/L时抑制作用强度达到峰值,不再随盐溶液浓度增高而显著增强,样品含水量变化不大。原因是随蒙脱石外界溶液中盐离子浓度增大,层间与外界的离子浓度差减小,内外压势差减小,从而使渗透水化力减小,更少的水分子进入蒙脱石层间以维持内外浓度差平衡。同时盐离子的存在通过影响结合水与蒙脱石表面的氢键力和静电引

表 2 离心后的蒙脱石样品中所含水的比例
Table 2 Ratio of water in the montmorillonite samples after centrifugation

Sample	Ratio of free water to sample/%	Ratio of bound water to sample/%	Ratio of free water to residue/%	Ratio of bound water to residue/%
1	39.9341	32.2933	143.7896	116.2776
2	26.1064	26.0364	53.5506	54.4044
3	17.6103	8.3493	23.7847	11.2767
4	18.1323	5.6374	23.7862	7.3952
5	18.2471	2.4623	23.0129	3.1054
6	18.9050	3.7265	24.4540	4.8166

力, 从而影响蒙脱石表面的结合水含量, 结合水脱水温度不断降低, 而盐离子浓度对自由水的脱水温度影响不大。盐离子的存在对蒙脱石中自由水和结合水中水合物生成的影响不同, 对自由水中所生成的水合物, 受盐离子的直接作用及自由水含量减少的影响, 对水分子与蒙脱石间的范德华力影响不大; 而对结合水中水合物的生成的影响, 除直接作用和结合水含量减少外, 盐离子还减弱了结合水与蒙脱石表面的氢键力和渗透水化力。

3.3 不同去除自由水方法对蒙脱石样品热重结果的影响

与其他多孔介质(如石英砂等)相比, 蒙脱石样品中所含水由自由水和结合水组成, 而石英砂样品仅含自由水。为了对蒙脱石中结合水展开进一步研究, 采用烘干法和冷冻干燥法对蒙脱石样品进行预处理, 以达到去除样品中自由水的目的。

3.3.1 烘干法

前期实验得出 75 ℃时自由水能从蒙脱石内脱除, 而结合水不受影响, 仍被保留在蒙脱石中^[24,25]。因此实验将蒙脱石样品在 75 ℃下烘干除去自由水, 用热重法测定蒙脱石样品结合水的失重率, 由此分析蒙脱石内结合水的含量。图 5(a)为蒙脱石样品的 TG 曲线, 由图可知, 随温度升高, 蒙脱石中结合水蒸发, 样品质量减少。当样品质量不变时, 蒙脱石的结合水完全蒸发。由图 5(a)

可发现, 随盐溶液浓度增加, 蒙脱石样品的残余质量比不断增大, 失重率不断减小, 蒙脱石中所含结合水质量越来越少。分析表 3 同时发现在低浓度盐溶液条件下结合水所占样品比例远小于离心法, 即烘干法中在低浓度条件 75 ℃下烘干会将一部分结合水同自由水一起脱去, 使测试结果偏小。图 5(b)为对 TG 曲线进行一阶求导所得的 DTG 曲线。由图 5(b)和表 3 可知, 随 NaCl 溶液浓度增加, DTG 曲线的波峰不断减小且向低温方向偏移, 样品失重率和拐点温度不断减小, 与离心样品的实验结果一致。即盐离子对蒙脱石表面与结合水的氢键平衡有较大影响^[27]。随盐溶液浓度增加, 蒙脱石吸附结合水的能力不断减弱, 结合水含量及其脱水温度不断降低, 从而对其中水合物的生成产生进一步的影响。

表 3 蒙脱石样品的失重率、拐点及结合水的比例
Table 3 Weight loss rates, inflection points and ratio of bound water of montmorillonite samples

Sample	Weight loss rate/%	Inflection point/℃	Ratio of bound water to sample/%
1	5.85	90.94	6.23
2	5.01	89.23	5.28
3	4.28	86.75	4.48
4	3.92	78.074	4.09
5	2.07	76.274	2.11
6	1.41	65.728	1.43

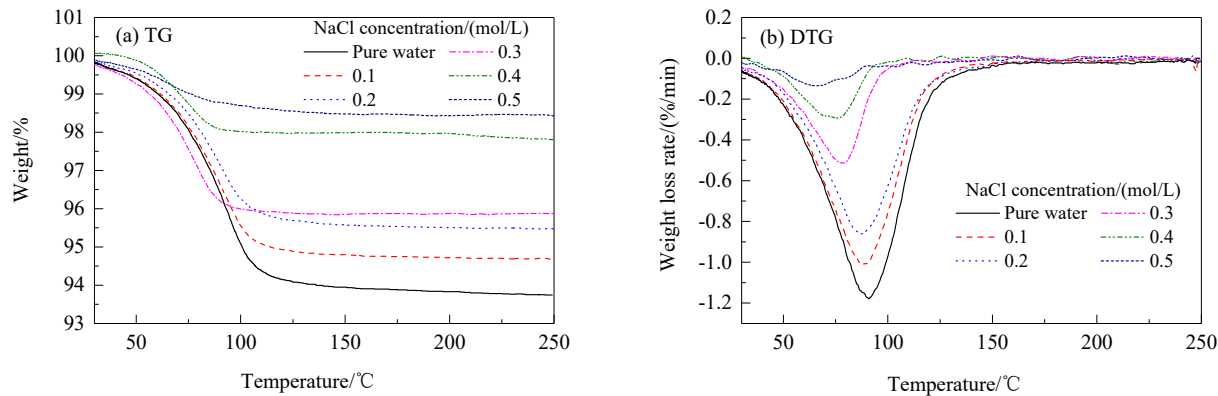


图 5 烘干法处理的蒙脱石样品的 TG-DTG 曲线
Fig.5 TG-DTG curves of montmorillonite samples prepared with drying method

3.3.2 冷冻干燥法

将蒙脱石样品1和2冷冻干燥后,进行相同条件下的TG实验,结果如图6所示。对比图6(a)和6(b),蒙脱石样品的失重率随盐离子的加入有所减小,即结合水的含量有所下降,但冷冻干燥后的蒙脱石样品在TG实验中的失重率远低于离心的蒙脱石样品,即冷冻干燥法会将蒙脱石中的结合水同自由水一并脱去。实验无法得

到蒙脱石中结合水的含量,冷冻干燥样品中约1.5%的失重对应的可能是实验操作过程中蒙脱石从空气中吸附的水。因此冷冻干燥法不能用于蒙脱石中水含量分析。但冷冻干燥法所得的蒙脱石样品中水的去除较75℃烘干更快捷、彻底,可作为初始样品的制备方法并提供对照组的蒙脱石样品。

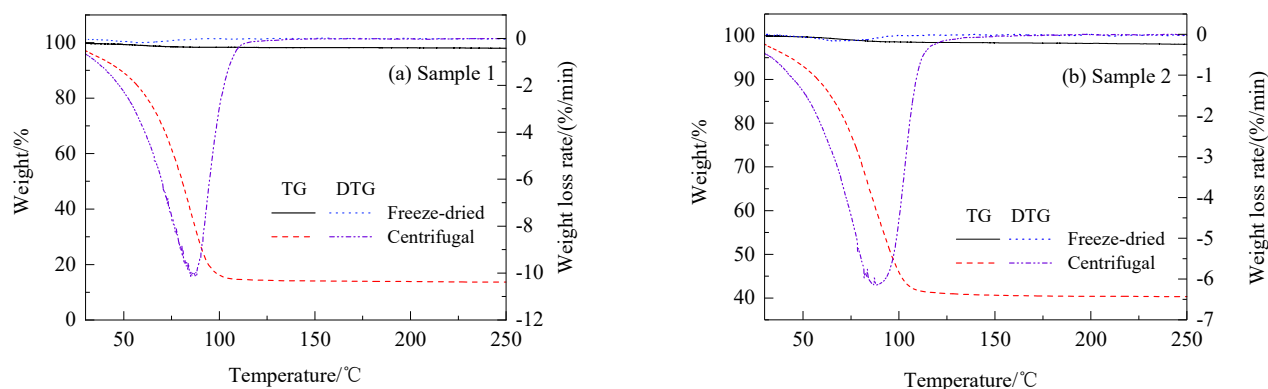


图6 冷冻干燥法及离心法处理的蒙脱石样品1和2的TG-DTG曲线
Fig.6 TG-DTG curves of montmorillonite sample 1 and 2 prepared with freeze-dried and centrifugal method

4 结论

通过热失重法结合离心法、烘干法和冷冻干燥等样品预处理方法,研究了蒙脱石的水化膨胀特性与外界溶液中盐溶液浓度的关系,并对比了不同处理方法间的差异,得到以下结论:

(1) 由于蒙脱石层间与外界溶液的浓度差,水分子受渗透水化力的作用进入矿物层间,蒙脱石表现出强烈的吸水性及膨胀性,实验所用蒙脱石样品在纯水条件下体积可膨胀至原体积的7.6倍。

(2) 盐离子的加入使渗透压势差减小,蒙脱石总含水量随盐离子浓度增加而降低,膨胀程度由6.6缩小至1.6,其中自由水和结合水含量均随盐溶液浓度的增大而降低。当盐离子浓度为0.2 mol/L时,蒙脱石的水化膨胀受到的抑制作用强度达到峰值。

(3) 盐离子影响结合水与蒙脱石间的氢键力和静电引力,使蒙脱石的脱水温度降低,主要是由于结合水的脱水温度发生了显著的改变。

(4) 离心法结合热重及Peakfit能较好地研究蒙脱石中结合水和自由水的含量;烘干法所处理的蒙脱石样品在热重结果中结合水含量偏低,部分结合水和自由水一同脱去;冷冻干燥法使蒙脱石中的结合水和自由水一同脱出,无法单一脱出自由水从而分析结合水含量,仅可

作为干燥蒙脱石样品的制备方法。

参考文献

- [1] Collett T S, Wendlandt R F. Formation evaluation of gas hydrate-bearing marine sediments on the Blake Ridge with downhole geochemical log measurements [J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results, 2000, 164: 199-215.
- [2] Clennell M B, Henry P, Hovland M, et al. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: gas hydrate growth and stability conditioned by host sediment properties [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2006, 912(1): 887-896.
- [3] Balsam W L, Damuth J E. Further investigations of shipboard vs. shore-based spectral data: implications for interpreting leg 164 sediment composition [J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results, 2000, 164: 138-141.
- [4] Brindley G W. Bentonites-geology, mineralogy, properties and uses [J]. Earth-Science Reviews, 1979, 15(1): 78-79.
- [5] Kastner M. Oceanic minerals: their origin, nature of their environment, and significance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3380-3387.
- [6] 袁建滨. 粘土中结合水特性及其测试方法研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 18-31.
Yuan J B. Study on the characteristics of water in clay and its test method [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012: 18-31.
- [7] 王平全, 李晓红. 用热失重法确定水合粘土水分含量及存在形式 [J]. 天然气工业, 2006, 26(1): 80-83, 164.
Wang P Q, Li X H. The determination of water content and bound

- water type on hydro-clay surface by thermal-weightlessness [J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(1): 80–83, 164.
- [8] 王平全. 粘土表面结合水定量分析及水合机制研究 [D]. 成都: 西南石油学院, 2001: 34–91.
- Wang P Q. Quantitative analysis of bond water on clay surface and its hydration mechanism [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2001: 34–91.
- [9] 宫宝安, 齐少梅. 水在蒙脱石中的吸附与脱除 [J]. *物理学报*, 1995, 44(1): 157–163.
- Gong B A, Qi S M. Adsorption and removal of water in montmorillonite [J]. *Acta Physica Sinica*, 1995, 44(1): 157–163.
- [10] 张龙, 邓明毅, 冯泽远, 等. 无机盐对蒙脱土结合水的影响 [J]. *应用化工*, 2015, 44(2): 243–246.
- Zhang L, Deng M Y, Feng Z Y, et al. Effect of inorganic salts on the combined water of montmorillonite [J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(2): 243–246.
- [11] 刘佳. 金属阳离子对水溶液中蒙脱石膨胀性和凝聚的影响 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016: 29–32.
- Liu J. Effects of metal cation on expansibility and coagulation of montmorillonite in aqueous solution [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016: 29–32.
- [12] Uchida T, Takeya S, Chuvilin E M, et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2004, 109(B5): B05206.
- [13] Nguyen N N, Nguyen A V. The dual effect of sodium halides on the formation of methane gas hydrate [J]. *Fuel*, 2015, 156: 87–95.
- [14] Park S H, Sposito G. Do montmorillonite surfaces promote methane hydrate formation? Monte Carlo and molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(10): 2281–2290.
- [15] Kotkoskie A U, Al-Ubaidi B, Wildeman T R, et al. Inhibition of gas hydrates in water-based drilling muds [J]. *SPE Drilling Engineering*, 1992, 7(2): 130–136.
- [16] Qi Y X, Wu W D, Liu Y F, et al. The influence of NaCl ions on hydrate structure and thermodynamic equilibrium conditions of gas hydrates [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 325: 6–10.
- [17] Kim K S, Kang J W, Kang S P. Tuning ionic liquids for hydrate inhibition [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(22): 6341–6343.
- [18] Lu H L, Matsumoto R. Experimental studies on the possible influences of composition changes of pore water on the stability conditions of methane hydrate in marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 93(2/3/4): 149–157.
- [19] 宋永臣, 杨明军, 刘瑜, 等. 离子对甲烷水合物相平衡的影响 [J]. *化工学报*, 2009, 60(6): 1362–1366.
- Song Y C, Yang M J, Liu Y, et al. Effect of ions on phase equilibrium of methane hydrate [J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(6): 1362–1366.
- [20] 刘昌岭, 陈强, 业渝光, 等. 多孔介质中甲烷水合物生成的排盐效应及其影响因素 [J]. *石油学报*, 2006, 27(5): 56–60.
- Liu C L, Chen Q, Ye Y G, et al. The salt-removing effect and its influencing factors of methane hydrate formation in porous media [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27(5): 56–60.
- [21] Yeon S H, Seol J, Seo Y J, et al. Effect of interlayer ions on methane hydrate formation in clay sediments [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(5): 1245–1248.
- [22] Yeon S H, Seol J, Koh D Y, et al. Abnormal methane occupancy of natural gas hydrates in deep sea floor sediments [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(2): 421–424.
- [23] 贾佳林, 张郁, 李刚, 等. 南海海泥中甲烷水合物生成特性的实验研究 [J]. *现代地质*, 2013, (6): 111–116.
- Jia J L, Zhang Y, Li G, et al. Experimental study on formation behavior of methane hydrate in sea mud from South China Sea [J]. *Geoscience*, 2013, (6): 111–116.
- [24] 王平全, 陈地奎. 用热失重法确定水合粘土水分含量及存在形式 [J]. *西南石油学院学报*, 2006, (1): 52–55, 8.
- Wang P Q, Chen D K. Determining moisture content and existing form in hydrated clay by thermogravimetric method [J]. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2006, (1): 52–55, 8.
- [25] Gong B A, Liu M, Li D B, et al. Study on dewatering process of ion exchange montmorillonite [J]. *Journal of Qingdao University (Natural Science Edition)*, 1995, (4): 17–25.
- [26] 李佩玉, 袁慰顺, 林鸿福, 等. 对影响蒙脱石层间距诸因素的探索 [J]. *中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊*, 1986, (1): 61–76.
- Li P Y, Yuan W S, Lin H F, et al. Exploration on factors affecting the spacing of montmorillonite layers [J]. *The Publication of Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences*, 1986, (1): 61–76.
- [27] Yan K F, Li X S, Chen Z Y, et al. Molecular dynamics simulation of the crystal nucleation and growth behavior of methane hydrate in the presence of the surface and nanopores of porous sediment [J]. *Langmuir*, 2016, 32(31): 7975–7984.