

页岩等温脱附体积分离计算方法及意义

何毅¹, 吴柏宣²

¹四川佳源燃气有限责任公司, 四川 成都

²成都理工大学能源学院, 四川 成都

收稿日期: 2023年4月20日; 录用日期: 2023年5月24日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

等温条件下页岩脱附出的吸附质体积一方面来自多层吸附形成的吸附膜, 另一方面来自毛细凝聚所形成的体积。选择适当的孔隙空间模型将两种不同机理形成的脱附体积分离计算, 能明确在脱附过程中不同机理对脱附体积的影响。同时, 在对实际样品进行等温吸附/解吸实验中, 通常形成滞后环, 而对滞后环形成的解释通常为毛细凝聚作用。应用脱附体积分离计算方法, 可明确毛细凝聚作用与滞后环形成的关系。

关键词

脱附, 页岩, 毛细凝聚, 多层吸附, 滞后环

Calculation Method and Significance of Desorbed Gas Volume Separation of Shale

Yi He¹, Baixuan Wu²

¹Sichuan Jiayuan Natural Gas Co. LTD, Chengdu Sichuan

²College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

Received: Apr. 20th, 2023; accepted: May 24th, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

The adsorbent volume of shale desorption under isothermal conditions is derived from the adsorption film formed by multilayer adsorption on the one hand and the volume formed by capillary condensation on the other hand. An appropriate pore space model is selected to separate and calculate the desorption volume formed by two different mechanisms, which can clarify the influence of different mechanisms on the desorption volume during desorption process. Meanwhile, in isothermal adsorption/desorption experiments on actual samples, hysteresis rings are usually formed, and the explanation of hysteresis rings is usually capillary condensation. The relationship

文章引用: 何毅, 吴柏宣. 页岩等温脱附体积分离计算方法及意义[J]. 自然科学, 2023, 11(3): 513-520.

DOI: 10.12677/ojns.2023.113061

between capillary coagulation and hysteresis ring formation can be determined by the separation calculation method of desorption volume.

Keywords

Desorption, Shale, Capillary Condensation, Multilayer Desorption, Hysteresis Loop

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多孔材料等温吸附/解吸过程中, 由于孔径和压力的变化, 其吸附量或解吸量会受控于不同的作用力或势场[1], 因此不同压力段的吸附/解吸受控于不同机理。多孔材料吸附/解吸的研究已明确了在吸附过程中的吸附体积主要为多层吸附膜及毛细凝聚形成的体积[2]。对于实际页岩样品而言, 解吸气体体积由毛细凝聚物脱附和多层吸附膜脱附体积组成。研究其解吸过程中不同作用机理形成的解吸量对研究其界面的性质及指导后期生产有重要意义。此外, 解吸过程中滞后环形成的原因为毛细凝聚现象[3]。通过对脱附过程中不同机理形成的脱附体积进行分离计算, 研究等温条件下页岩中两种脱附机制在脱附过程中的体积比重以及毛细凝聚与滞后环形成的关联性。

2. 多孔固体等温吸附过程分析

2.1. 应用经典吸附理论解释吸附过程

在对表面吸附研究过程中, Langmuir 吸附理论及 BET 吸附理论是至今应用较为广泛的以研究吸附量与压力之间的相互关系进而研究吸附剂吸附性能的两种方法。

Langmuir 吸附理论假定吸附为单分子层吸附, 且吸附质分子之间无相互作用力[1]。而实际吸附过程中, 吸附质在孔隙空间中的吸附过程为逐层堆积或孔隙充填状态, 并且不具有特征吸附位, 因此应用 Langmuir 吸附理论解释吸附过程的分子附着状态时, 只能解释较低压力区, 发生多层吸附和毛细凝聚之前的吸附过程。

BET 吸附理论较 Langmuir 吸附理论的优越性在于采用了多分子层吸附模型[1], 肯定了吸附质分子之间的相互作用, 但同时假设了多层吸附中吸附质分子之间的作用力远小于第一层分子与吸附剂表面的作用力。当孔隙空间中的吸附质发生相态变化时, BET 吸附理论的物理模型就不再适用。

2.2. 多孔固体吸附/脱附回路分析

多孔固体实际吸附过程中, 首先在孔隙内表面形成多层吸附分子层[4]。吸附初期状态可用 Langmuir 或 BET 吸附式表征。根据 Kelvin 定律[5], 在毛细孔中气体凝聚为液相所需的压力比在平铺表面发生液相凝聚的压力小。因此在达到毛细凝聚发生的压力条件时, 在相应半径的孔中形成毛细凝聚液。此时在吸附曲线上表现为吸附量快速增加。随着压力的继续增大, 会在半径更大的孔中发生毛细凝聚直至无限接近于吸附质完全充满整个孔隙空间的状态。

而多孔固体脱附过程中, 随着压力降低首先在大孔和介孔中发生脱附。而脱附过程中随着压力降低, 首先脱附的为在大孔和介孔中毛细凝聚所形成的吸附质, 其次脱附多分子层吸附层。

3. 等温脱附体积分离计算方法

3.1. 脱附体积分离计算模型

在多孔固体吸附脱附研究中, 较为常见的有三种模型[6] [7] [8]: 平板模型、球形模型和圆筒模型。由于平板模型存在无限大边界, 因此在模拟多孔固体吸附过程中不能很好体现毛细凝聚现象。而用球形模型模拟吸附过程存在两大问题: 一是球形空间为封闭空间, 不利于模拟实际材料孔隙空间的连通性; 二是球形空间模拟吸附时剩余孔隙空间半径随时在变化, 因此计算繁琐, 不易操作。因此本次研究选用圆筒模型(图 1)。

圆筒模型是介于平板模型和球形模型之间的一种较为优越的模型。圆筒模型假定所有孔隙均为两端开口的圆筒形且所有的孔连通。在利用圆筒模型进行吸附过程模拟时不仅能克服平板模型因无限大边界不能模拟毛细凝聚过程的困难, 并且易于计算。因此在定量分析脱附过程中具有一定优越性。

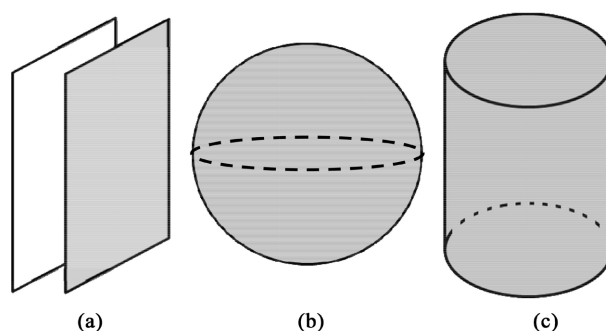


Figure 1. Various aperture models ((a) plate model; (b) spherical model; (c) cylinder model)

图 1. 各种孔径研究模型((a) 平板模型; (b) 球形模型; (c) 圆筒模型)

3.2. 脱附量体积分离计算

设圆筒半径为 r_p , 毛细凝聚半径为 r_k , 多分子层厚度为 t , 如图 2 所示。则三者之间满足关系式:

$$r_k + t = r_p \quad (1)$$

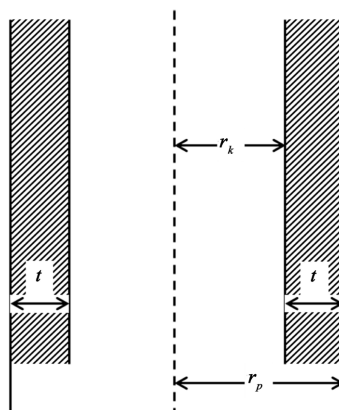


Figure 2. Capillary condensation and multilayer adsorption thickness

图 2. 毛细凝聚与多层吸附厚度

根据实测相对压力 P/P_0 与吸附体积 V 之间的关系计算多层吸附层厚度 t , 毛细管凝聚半径 r_k , 以及每次脱附暴露的表面积 ΔS , 分别计算出脱出的毛细管凝聚物体积 ΔV_k , 以及多层吸附膜减薄的体积 ΔV_f [9] [10] [11] [12]。

发生毛细凝聚部分半径满足 Kelvin [13] 方程:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V_m \cos\theta}{RT r} \quad (2)$$

式中:

R 为气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

T 为实验温度, K ;

P 为实验压力, MPa ;

P_0 为实验温度下吸附质的饱和蒸汽压, MPa ;

r 为孔半径, nm ;

θ 为润湿接触角, $^\circ$;

V_m 为液体摩尔体积, cm^3/mol ;

γ 为液体表面张力, Mm/m 。

在运算过程中为使计算简化, 润湿接触角 θ 取 0° 。由于孔隙中同时存在毛细凝聚物与多层吸附膜, 多层吸附膜厚度 t 由 Halsey 方程[11]确定:

$$t = t_m \times \left[\frac{5}{\lg\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

式中:

t 为多层吸附膜厚度, nm ;

t_m 为单层吸附质分子厚度, nm 。

则吸附剂孔隙半径可由参数 r_k 与 t 求出。

根据实验所得吸附体积数据, 可得第 i 次压降脱附出的气体量(mm^3/g):

$$\Delta V_i = V_{i-1} - V_i \quad (4)$$

假定在最高压力处, 所有的孔均发生毛细凝聚, 则第一次压降脱附出的气体量即为第一次压降脱附出的毛细凝聚物的体积:

$$\Delta V_1 = \Delta V_{k1} \quad (5)$$

式中:

V_{ki} 为第 i 次压降脱附出的毛细凝聚物体积, mm^3/g 。

则第 i 次压降暴露出的孔体积为:

$$\Delta V_{pi} = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k + \Delta t} \right)^2 * \Delta V_{ki} \quad (6)$$

根据所选模型内表面与半径及体积之间的关系, 暴露的孔体积对应暴露的表面积为:

$$\Delta S_i = \frac{2\Delta V_{pi}}{r_p} \quad (7)$$

式中:

ΔS_i 为第 i 次压降所暴露的孔体积的内表面积, mm^2/g 。

根据 BJH 算法[14][15][16][17][18]中多分子层吸附膜减薄的吸附质体积的算法, 第 i 次压降对应的暴露表面积 ΔS_i 用于计算第 $i+1$ 次压降的多层吸附体积变化量 ΔV_{fi+1} :

$$\Delta V_{fi+1} = 0.85\Delta t_i \sum \Delta S_i \quad (8)$$

由此, 第 $i+1$ 次压降所脱附出的毛细凝聚物体积为:

$$\Delta V_{ki+1} = \Delta V_{i+1} - \Delta V_{fi+1} \quad (9)$$

在计算过程中, 相邻两次压降对应的暴露表面积 ΔS , 毛细凝聚脱附体积 ΔV_k , 多层吸附脱附体积 ΔV_f 相互影响相互制约, 因此在计算过程中应逐级进行。

4. 页岩脱附过程定量分析

页岩样品脱附过程中, 脱附的体积实际也是由毛细凝体积和多层吸附体积组成。定量计算脱附过程中各不同机理下的体积, 对于明确页岩脱附的实际物理过程有重要意义。

4.1. 实测页岩样品脱附体积分离计算结果

运用上述方法, 对 4 个实际页岩样品进行测量并分别计算脱附过程中不同脱附机理所占脱附量。

首先对样品进行等温吸附、脱附实验, 得到不同压力点对应的吸附量。其次按照上文所述方法分别计算毛细凝聚和多层吸附体积。根据实验条件及吸附质与吸附剂的性质, 计算过程中各参数赋值如下:

$$T = 77.35 \text{ K};$$

$$\gamma = 8.88 \text{ mN/m};$$

$$V_m = 34.67 \text{ cm}^3/\text{mol};$$

$$R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})。$$

以 D1 样品为例计算结果如下(表 1)。

Table 1. D1 sample desorption volume V_{de} capillary condensation volume V_k and multilayer adsorption volume V_f calculation

表 1. D1 样品脱附体积 V_{de} 毛细凝聚体积 V_k 与多层吸附体积 V_f 计算

p/p_0	v (mm^3/g)	r_k (nm)	t (nm)	V_k ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}$)	V_f ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}$)	V_{de} ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}$)
0.9916	11.3969	262.1894	2.9763	0.0000	0.0000	0.0000
0.9292	9.2111	30.0405	1.4456	3.3810	0.0000	3.3810
0.8746	8.7445	16.4636	1.1830	3.8207	0.2820	4.1027
0.8170	8.4490	10.9112	1.0314	4.2173	0.3425	4.5598
0.7643	8.2193	8.2070	0.9380	4.5279	0.3872	4.9151
0.7490	8.1235	7.6322	0.9156	4.6421	0.4212	5.0633
0.6896	7.8287	5.9366	0.8420	5.0893	0.4300	5.5193
0.6381	7.4622	4.9103	0.7904	5.6170	0.4692	6.0862
0.5828	7.0369	4.0858	0.7434	6.2369	0.5072	6.7440
0.5347	6.6127	3.5231	0.7076	6.8447	0.5555	7.4002

Continued

0.4857	6.2010	3.0542	0.6747	7.4324	0.6046	0.0370
0.4362	5.7829	2.6589	0.6442	8.0215	0.6623	8.6837
0.3840	5.3114	2.3047	0.6142	8.6836	0.7294	9.4131
0.3436	4.5085	2.0648	0.5921	9.8418	0.8132	10.6550
0.3004	3.7774	1.8344	0.5692	10.8848	0.9011	11.7858
0.2461	3.0708	1.5732	0.5408	11.8588	1.0200	12.8788
0.1897	2.5598	1.3268	0.5110	12.4639	1.2053	13.6692
0.1366	2.0037	1.1081	0.4812	13.0996	1.4298	14.5294
0.0791	1.7578	0.8694	0.4438	13.2177	1.6921	14.9098
0.0471	1.5666	0.7218	0.4171	13.1728	2.0327	15.2055

按同样方法对样品 D2、D3、D4 进行脱附体积计算。得到如下计算结果(图 3)。

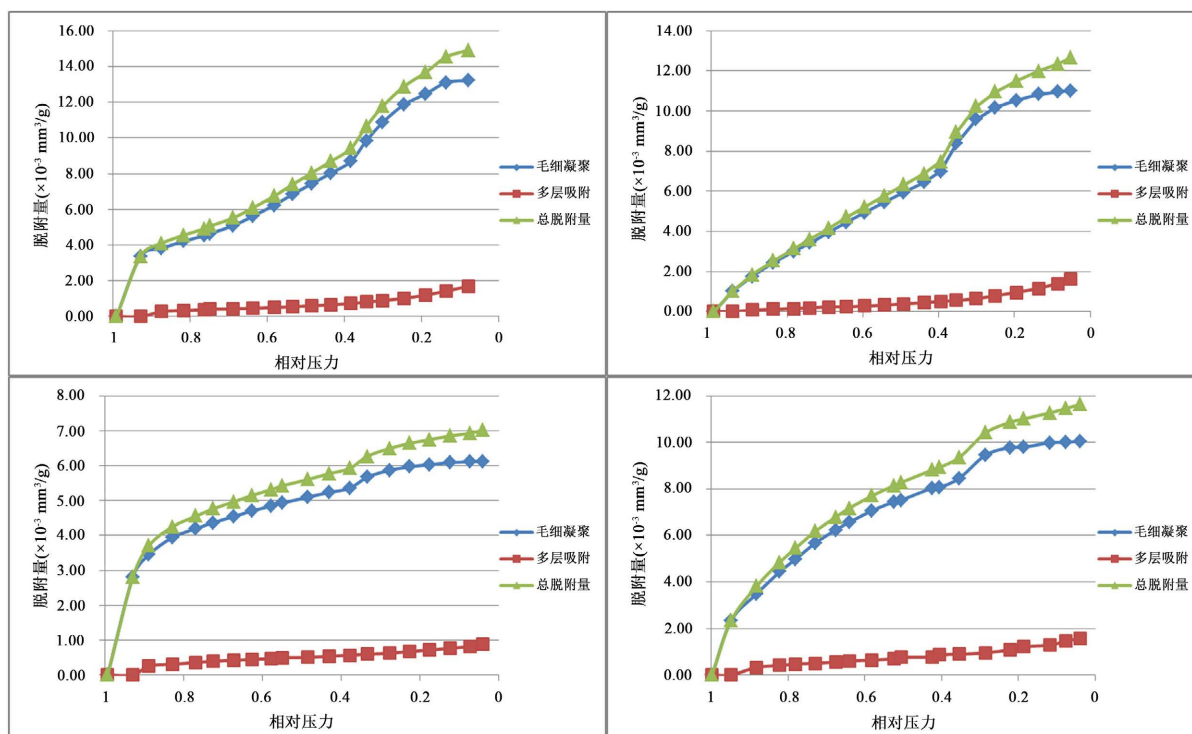


Figure 3. Different sample desorption volume calculation results (from left to right and top to bottom: D1, D2, D3, D4)

图 3. 不同样品脱附体积计算结果(从左到右, 从上到下: D1, D2, D3, D4)

4.2. 脱附体积分离计算结果分析

通过对 4 个样品的脱附量进行分离计算表明, 随着压力的降低从样品中脱附出的气量逐渐增加。4 个样品均呈现毛细凝聚体积在总脱附量中占主要比重的特征。表明影响页岩样品脱附量的主要作用机制为毛细凝聚作用。仅在压力降至较低相对压力范围内(通常为 0.3)时, 多层吸附对应的脱附量才逐渐增加。

分析脱附体积数量, 除 D1 样品外, D2、D3、D4 样品均表现出在相对压力降低至 0.3 之前, 脱附体

积主要为毛细凝聚体积。相对压力降低至 0.3 以后, 毛细凝聚体积曲线表现为逐渐平缓, 而多层吸附体积开始上翘。表明在低压区域, 毛细凝聚体积已基本脱附完毕, 剩余在孔隙空间中的吸附质为多层吸附形成。当压力继续降低时, 这部分吸附体积也会陆续发生脱附。D1 样品毛细凝聚物脱附量在相对压力 0.1 左右趋于平缓, 这与样品中微孔含量有关。当样品中微孔含量较高时, 发生毛细凝聚压力较低, 因此脱附中毛细凝聚现象减弱的压力较低。

样品脱附体积计算结果表明, D1~D4 样品毛细凝聚物脱附体积(V_k)占总脱附体积(V_{de})的百分比最小值分别为 86.63%, 87.13%, 87.3%及 86.40%。表明脱附出的吸附质中以毛细凝聚形成的吸附质为主, 进而说明在页岩孔隙中吸附的吸附质以毛细凝聚物为主(图 4)。

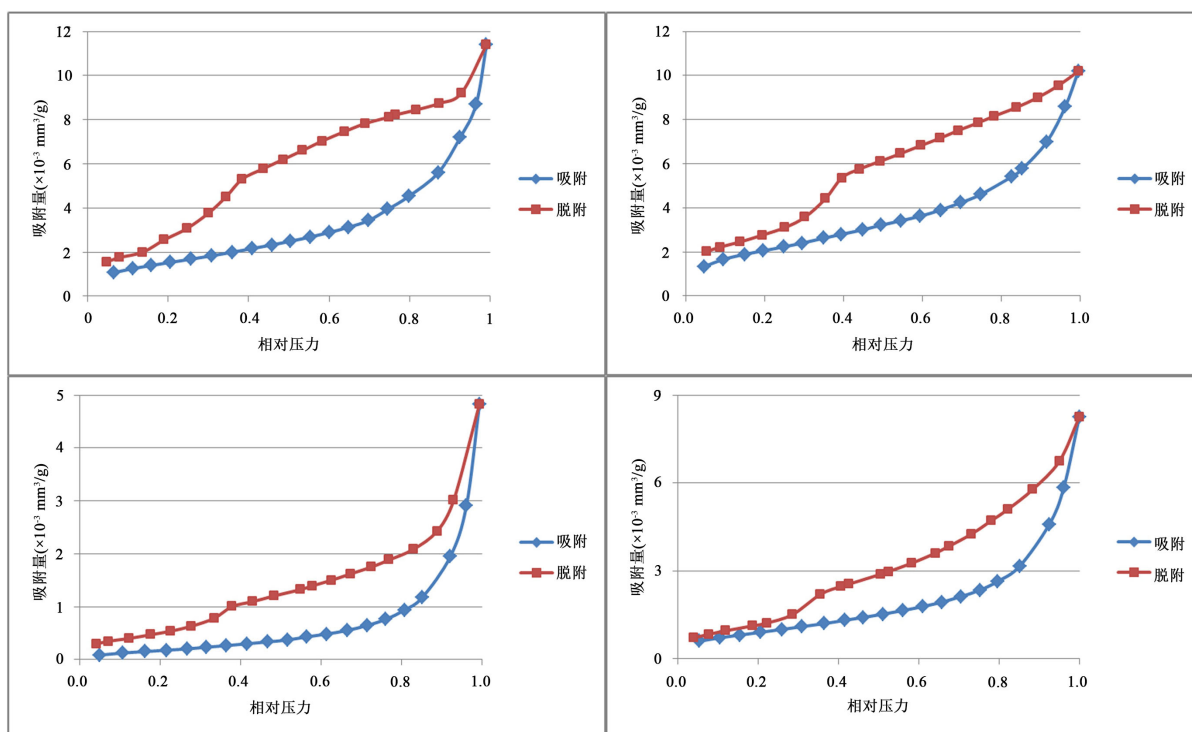


Figure 4. Different sample adsorption-desorption curve (from left to right and top to bottom: D1, D2, D3, D4)

图 4. 不同样品吸附 - 脱附曲线(从左到右, 从上到下: D1, D2, D3, D4)

对比样品脱附体积分离计算结果与样品吸附 - 脱附曲线, D2、D3、D4 样品吸附 - 脱附曲线趋于平行或重叠, 即滞后环形成的相对压力为 0.3 左右, 而 D1 样品为相对压力 0.1 左右。这与样品脱附出的毛细凝聚体积增加变缓的压力点一致, 表明在毛细凝聚作用较弱(甚至未发生毛细凝聚作用)时, 吸附/脱附回路中不形成滞后环, 从定量分离高毛细凝聚体积的角度验证了滞后环的形成是毛细凝聚作用所致[19][20]。

5. 结论

1) 页岩等温脱附过程中, 首先脱附的是毛细凝聚形成的体积。当相对压力较低时, 脱附出的体积以多层吸附体积为主。

2) 页岩等温脱附的毛细凝聚物的体积占样品脱附总体积的 86%以上, 表明页岩中的吸附以毛细凝聚为主。

3) 脱附体积中的毛细凝聚体积增长变缓对应的相对压力与等温吸附/脱附回路中滞后环形成的相对压力点一致, 从定量分离高毛细凝聚体积的角度验证了滞后环形成原因为毛细凝聚的观点; 相比于前人定性分析, 从定量计算的角度验证更具有科学性和准确性。

参考文献

- [1] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 32-56.
- [2] Neimark, A.V. and Rabinovich, A.B. (1985) Theory of Adsorption and Capillary Condensation in Porous Solids with Corpuscular Structure—Adsorption of Nitrogen on Mineral Adsorbents. *Colloid Journal of the Ussr*, **47**, 945-950.
- [3] 陈永. 多孔材料制备与表征[M]. 第1版. 合肥: 中国科技大学出版社, 2010: 24-77.
- [4] Broughton, D.B., Dranoff, J.S., Chi, C.W. and Breck, D.W. (1997) Adsorption—Discussion. *Chemical Engineering Progress*, **73**, 51-53.
- [5] 马伟. 固水界面化学与吸附技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 142-157.
- [6] 黄成毅, 张启元, 严继民. 采用水蒸气吸附的孔结构分析方法的研究——吸附层厚及孔径分布的计算[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(4): 333-345.
- [7] 严继民, 张启元. 比表面积与孔径分布的测定和计算中一些问题的研究IV——关于无模型法孔结构分析[J]. 分子科学与化学研究, 1983(2): 75-84.
- [8] 黄英, 金彦任, 黄振兴. 活性炭孔径分布测定与计算中的一些问题研究: 对几种孔径分布计算模型的分析比较[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(2): 176-182.
- [9] 关岳, 孙钦廉, 邬行彦, 等. 比表面积和孔径分布测定与计算方法的改进[J]. 化学学报, 1990, 48(5): 424-430.
- [10] 刘培生. 多孔材料孔径及孔径分布的测定方法[J]. 钛工业进展, 2006, 23(2): 29-34.
- [11] 谢晓永, 唐洪明, 王春华, 等. 氮气吸附法和压汞法在测试泥页岩孔径分布中的对比[J]. 天然气工业, 2006, 26(12): 100-102+202-203.
- [12] 李国英, 刘乃立, 吴才明. 苯吸附层厚方程及其在孔结构测定中的应用[J]. 催化学报, 1981, 2(4): 268-274.
- [13] Perot, A. (1887) ROBERT VON HELMHOLTZ.—Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen (Recherches sur les vapeurs et la production du brouillard, en particulier dans le cas des dissolutions); Wiedemann's Annalen, t. XXVII, p. 508, 543; 1886. *Journal of Physics: Theories and Applications*, **6**, 102-106. <https://doi.org/10.1051/jphysap:018870060010200>
- [14] 张引枝, 汤忠, 贺福, 等. 由氮吸附等温线表征中孔型活性炭纤维的孔结构[J]. 离子交换与吸附, 1997, 13(2): 113-119.
- [15] 王瑞, 张宁生, 刘晓娟, 等. 页岩气吸附与脱附机理研究进展[J]. 科学技术与工程, 2013(19): 5561-5567.
- [16] 孔德涛, 宁正福, 杨峰, 徐大喜. 页岩气吸附规律研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(6): 108-111+117.
- [17] 杨侃, 陆现彩, 徐金覃, 等. 气体吸附等温线法表征页岩孔隙结构的模型适用性初探[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 817-821.
- [18] 崔峻, 乐英红, 刘毅, 等. MCM-41 分子筛和催化剂的特殊吸附等温线[J]. 化学学报, 1997, 55(10): 974-978.
- [19] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚: 固体的表面与孔[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 1986: 89-112.
- [20] 孙大明, 席光康. 固体的表面与界面[M]. 第2版. 合肥: 安徽教育出版社, 1996: 250-272.