

胡云皓,于青春. 碳酸钙纳米孔隙中凝聚水数学模型及实验研究[J]. 中国岩溶, 2020, 39(3): 311-318.
DOI:10.11932/karst2020y24

碳酸钙纳米孔隙中凝聚水数学模型及实验研究

胡云皓,于青春

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要:岩石纳米孔隙中的凝聚水与许多水文地质工程地质问题关系密切;干旱区凝聚水是维持当地生态平衡的重要水资源,石雕石刻文物保护中凝聚水问题是需要考虑的关键因素之一,页岩气工程中页岩纳米孔隙中的凝聚水对页岩气的聚集和流动有重要影响,全球碳循环问题中凝聚水会影响CO₂与碳酸盐岩的作用。本文给出了单位体积岩石形成的凝聚水的质量与温度、相对湿度、孔隙度、颗粒大小之间数学关系式。在这一关系式中,通过分离压理论计算吸附水,通过开尔文方程考虑了毛细作用。把解析计算结果与三个平行样四个不同湿度下的凝聚水量实验值对比,对所提出的数学表达式进行了验证。实验时选取直径500 nm的碳酸钙球形颗粒,采用夯实的方法加工成样,把样品置于恒温恒湿环境中令水汽在孔隙中凝聚,定期对样品称重计算凝聚水质量,直到凝聚过程达到平衡。

关键词:纳米碳酸钙孔隙;凝聚水数学模型;相对湿度

中图分类号:P641.2 **文献标识码:**A

文章编号:1001-4810(2020)03-0311-08 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



0 引言

许多水文地质工程地质研究,如干旱区水资源评价、石雕石刻文物保护、页岩气开采、全球碳循环研究等,均需要考虑岩石纳米孔隙中的凝聚水,但对这方面的研究才刚刚开始。

在干旱地区,凝聚水是重要的水资源^[1]。由于降水稀少且蒸发强烈,凝聚水量很可能大于降水量,成为水文循环的重要组成部分^[2]。郭占荣等^[3]在吉昌对凝聚水量进行测量,结果表明凝聚水能使地面以下0~5 cm的土壤含水量达到0.43%,可勉强维持耐旱植物生存,能起到防风固沙的作用,维持干旱地区生态稳定性。梁永平等^[4]在内蒙桌子山地区利用同位素法分析地下水补给来源,结果表明碳酸盐岩中的凝聚水可以补充岩溶地下水。

岩石纳米孔隙中凝聚水被认为是石雕石刻文物

最为普遍、最为严重的三大危害之一。凝聚水的存在会加速石雕石刻的风化,其原因是空气中的CO₂会以凝聚水为媒介加速碳酸盐岩孔隙溶蚀,对文物造成不可恢复性破坏^[5]。杨刚亮等^[6]对龙门石窟进行了长达三年的观测,认为过高的相对湿度是凝聚水形成的内因,洞窟内外较大的温差和通风状况是凝聚水形成的外因。

页岩纳米孔隙中凝聚现象的研究对页岩气开采具有重要的意义,对明确天然气的储存条件、评价页岩气和致密油藏的产量至关重要^[7]。李靖等^[8-9]认为页岩纳米孔隙中在表面力和毛细力作用下形成的凝聚水,并在实验中发现凝聚水能够完全堵塞无机微孔(小于6~7 nm),可能阻止页岩气的储存和运移。Wang等^[10-11]的研究表明,凝聚水能够优先占据无机质亲水矿物表面,导致能够吸附甲烷的表面积降低。

基金项目:国家自然科学基金项目(41877196, U1612441)

第一作者简介:胡云皓(1996—),男,博士研究生,从事凝聚水方面研究。E-mail:2005180011@cugb.edu.cn。

通信作者:于青春(1963—),男,教授,主要从事水、工、环方面研究。E-mail:yuqch@cugb.edu.cn。

收稿日期:2019-07-14

在实际环境下,页岩储层往往具有一定含水量^[12]。干、湿页岩室内吸附实验的结果差异将导致页岩吸附气含量评估的巨大差异,研究凝聚水在纳米孔隙中的形成对准确评估气藏资源量至关重要。

岩溶环境系统的行为对全球变化有深远影响^[13-14]。我国碳酸盐岩出露广泛、地层古老坚硬,其孔隙多为纳米级孔隙^[15]。凝聚水在碳酸盐岩中的储存和运移会与孔隙中的CO₂相互作用,对碳循环产生影响^[16-17]。凝聚水在碳酸盐岩纳米孔隙中的赋存和运移机理仍有待研究^[18-19]。碳酸盐岩(特别是灰岩)的主要成分是碳酸钙,研究碳酸钙纳米孔隙中凝聚水的赋存规律是研究凝聚水对碳循环影响的基础。

目前许多学者在其研究中阐明了凝聚水的重要性,并已开展了一定的野外观测工作。但由于凝聚水形成的影响因素众多,如温度、湿度、介质成分、孔隙大小等,开展条件可控的室内实验,对各影响因素进行系统研究是必要的。

本文选取纳米碳酸钙球形颗粒作为实验样品,以高纯度样品排除由于介质非均匀性带来的干扰。分析指定温度、湿度条件下凝聚水达到最大量时平衡凝聚量与温度、相对湿度、孔隙度、颗粒大小的定量关系。基于分离压理论,计算纳米碳酸钙表面水膜吸附水体积;基于开尔文方程,计算碳酸钙颗粒间液体桥凝聚水体积。将水膜体积与液体桥体积相加得到碳酸钙平衡凝聚水量。把实验结果与理论计算结果进行对比分析,对本研究的理论进行验证。

1 实验方法

1.1 实验样品及仪器

实验选用均质球形的纳米碳酸钙粉末,其纯度为99.9%,粒径为500 nm,白度92%。将样品分层铺满于内径39 mm,高度20 mm的铁盒中,用击实仪将其均匀压实获得样品。为保证结果的可靠性,实验设置三个平行样。

样品的体积等于铁盒的内积,铁盒的内积由铁盒和铁盒装满蒸馏水的质量差值确定。在样品的质量已知条件下,由比重瓶法及公式(1)测定样品的颗粒密度为2.512 g·cm⁻³。

$$G_s = \frac{m_d}{m_{bw} + m_d - m_{bus}} G_w \quad (1)$$

式中: G_s 为颗粒密度(g·cm⁻³); m_d 为所用样品质量(g); m_{bw} 为比重瓶装满蒸馏水时的质量(g); m_{bus} 为比

重瓶加入样品后再装满蒸馏水后的质量(g); G_w 为23℃时水的比重,0.998 g·cm⁻³。

样品孔隙度通过公式(2)求得:

$$n = \frac{V_n}{V} = 1 - \frac{m_d}{G_s V} \quad (2)$$

式中: n 为孔隙度,无量纲; V 为包括孔隙在内的样品体积(cm³); V_n 为样品中孔隙的体积(cm³)。

由于样品制作困难,实际制成的三个平行样品孔隙度略有差异,纳米碳酸钙样品的参数详见表1。本研究利用恒温箱、蒸发皿、过饱和盐溶液组合为样品提供一个指定温度和相对湿度的环境。过饱和盐溶液提供水蒸气源,蒸发皿提供密闭的空间,恒温箱(精度±0.3℃)提供恒定的温度环境。通过文献可以获得过饱和盐溶液在某一温度环境下的相对湿度值^[20]。

表1 纳米碳酸钙样品参数

编号	质量/g	体积/cm ³	孔隙度
#1	23.601	19.954	0.529
#2	24.025	19.870	0.519
#3	23.138	20.082	0.541

1.2 实验过程

实验采用氯化钠、氯化钾、硝酸钾和硫酸钾四种过饱和盐溶液控制蒸发皿内的相对湿度进行水凝聚实验。具体操作如下:样品和实验仪器的预处理是将样品置于105℃烘箱中干燥,每三小时对样品进行称重,直到连续三次样品质量变化在0.002 g以内认为样品已经干燥并取平均数作为样品干质量。于蒸发皿内加入适量水和适量盐样品,放置在30℃恒温箱中静置3 h,若盐类结晶消失,则反复多次少量添加盐直至在30℃条件下静置3 h仍有结晶存在认为溶液到达过饱和。

观测凝聚水形成时,首先将样品从烘箱中取出迅速置于蒸发皿中,再将蒸发皿置于恒温箱中进行水凝聚实验。考虑到称量过程会破坏密闭的蒸发皿内的湿度平衡条件,故每隔24 h打开蒸发皿迅速称取一次样品的质量再迅速放回蒸发皿,封闭蒸发皿后放入恒温箱,重复上述操作直至连续三天样品质量变化在0.01 g以内视为凝聚达到平衡,并取此三天质量平均数计算样品平衡凝聚量。



图1 实验样品及实验仪器

Fig. 1 Experimental samples and apparatus

2 平衡凝聚量的理论计算方法

在实验观测时,区分吸附水和凝聚水存在很大困难,作者们野外或室内实验观测到的凝聚水量为凝聚水和吸附水二者之和。二者的形成机理不同,吸附水是水汽分子受固体颗粒表面吸附作用形成的,凝聚水是由于毛细力作用下饱和蒸汽压降低形成的。我们在下文的理论计算中对吸附水和凝聚水分别进行计算。但在最后计算单位体积岩石凝聚水总体积时仍沿用前人的方法,把凝聚水和吸附水合在一起称为凝聚量(单位 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。本文的凝聚量指的是在一定的温度、压力、相对湿度条件下凝聚过程达到平衡,凝聚水量达到最大值时的平衡凝聚量。

2.1 颗粒表面吸附水

在相对湿度低情况下,水分子会吸附在颗粒表面。颗粒表面吸附水的水膜厚度根据分离压理论计算。颗粒表面存在的附加作用力可维持吸附水水膜的稳定性,该作用力称为分离压^[21]。水膜分离压与相对湿度存在如下关系^[22]:

$$\Pi(h) = -\frac{RT}{V_m} \ln RH \quad (3)$$

式中: $\Pi(h)$ 为分离压 (pa); R 为普适气体常数 $\text{J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为温度 (K); RH 为相对湿度,无量纲参数。

分离压 $\Pi(h)$ 由分子间作用力 Π_m , 静电力 Π_e 以及结构力 Π_s 组成^[12], 且这三部分作用力均是水膜厚度 h 的函数, 即:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h) \quad (4)$$

分子间作用力主要包括色散力、取向力和诱导力这三种短程作用力以及由于短程作用力在分子间的传播而形成的长程作用力^[12], Starov 等在叠加了各个分子间短程作用力及长程作用力的基础上, 给出了分子间作用力表达式^[23]:

$$\Pi_m(h) = \frac{A_H}{h^3} \quad (5)$$

式中: A_H 为哈梅克常数 (J); h 为水膜厚度 (nm); 在本文中, 分子间作用力表现为碳酸钙—水膜—空气三相相互作用力。

纳米碳酸钙颗粒表面通常带负电荷。虽然水分子不带电, 但水分子是极性分子, 可以被颗粒表面的电荷极化, 因此, 颗粒表面与水分子之间也存在静电力^[12]。界面处的静电力可由以下公式给出^[23]:

$$\Pi_e(h) = \frac{\epsilon \epsilon_0 (\xi_1 - \xi_2)^2}{8\pi h^2} \quad (6)$$

式中: ϵ 表示液态水相对介电常数, 无量纲参数; ϵ_0 表示真空介电常数 (F/m); ξ_1 和 ξ_2 分别表示纳米碳酸钙—水膜界面和水膜—空气界面的电势; $\xi_1 - \xi_2$ 为表面电势差。

对于极性分子而言(如水分子), 由于受到固体表面极性或者电荷的影响, 在靠近固体表面的分子将发生定向排列形成过渡层。该过渡层内的分子结构与体相分子结构不同, 在一定程度上将影响固体表面对其他分子的吸附, 该作用力称为结构力^[21]。由于纳米碳酸钙表面电荷与水分子的氢键的相互作用, 靠近纳米碳酸钙表面的水分子将产生定向排列, 形成强结合水层, 强结合水层对纳米碳酸钙颗粒吸附水分子有促进作用。结构力可用半经验公式得到^[23]:

$$\Pi_s(h) = ke^{-\frac{h}{\lambda}} \quad (7)$$

式中: k 为固体表面相关系数(无量纲常数), 一般通过实验拟合获得; λ 是水分子特征长度 (nm)。

将公式(5)、(6)、(7)与(4)联立可解得在指定相对湿度下水膜的厚度, 单位体积纳米碳酸钙样品中吸附水量 m_l ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 有以下表达式:

$$m_l = \frac{M[(r+h)^3 - r^3]\rho_w}{G_s r^3 V} \quad (8)$$

式中: M 为样品纳米碳酸钙样品的总质量 (g); r 为样品颗粒的半径 (nm); ρ_w 表示水的密度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

2.2 颗粒间液体桥凝聚水

Fisher 等^[24-25]最早提出了颗粒间液体桥的概念。随着相对湿度的增加, 吸附层水膜厚度可达到 3 nm 左右。若相对湿度继续升高, 水会在颗粒间形成液体桥。由于液体表面张力的作用, 液体桥不是一个等径曲面, 而是弯月状曲面。需要用两个曲率半径 e_1 和 e_2 来描述液体桥形状。 e_1 是与弯月面轮廓相重合

的圆半径,故称 e_1 为轮廓曲率半径;液体桥横截面为圆, e_2 是最小圆的半径,故称 e_2 为颈部曲率半径,由这两个曲率半径可确定液体桥的几何形状。

但在Fisher等提出的概念模型中并没有考虑吸附水膜厚度,因此,在实际应用中理论值与实测值存在较大差异。故本研究选取考虑水膜厚度的颗粒间液体桥模型,选用的纳米碳酸钙为粒径500 nm的球形颗粒,颗粒平均间距 $2d$ 。(图2)

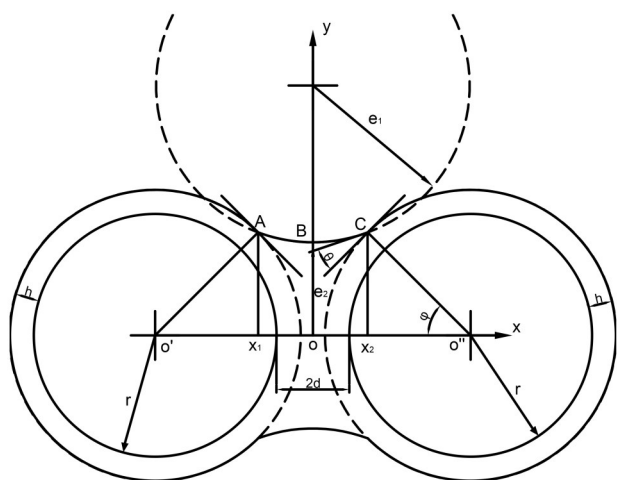


图2 颗粒间液体桥示意图

Fig. 2 Schematic of liquid bridge between particles

在前人模型^[26-27]基础上,如果我们考虑水膜厚度,可得 e_1 和 e_2 有以下表达式:

$$e_1 = \frac{(r+h)(1-\cos\psi)+d}{\cos(\psi+\theta)} \quad (9)$$

$$e_2 = (r+h)\sin\varphi - e_1[1-\sin(\varphi+\theta)] \quad (10)$$

式中: φ 是填充角; θ 是平均固液接触角。

根据图示所建立的平面直角坐标系,得到液体桥上界面弧线方程:

$$y = e_1 + e_2 - \sqrt{e_1^2 - x^2} \quad (11)$$

液体桥的体积可由下式积分得:

$$V_L = \int_{x_1}^{x_2} \pi y^2 dx - V_s \quad (12)$$

式中: V_s 是积分过程中与水膜重合的部分,其计算公式为:

$$V_s = 2 \int_d^{x_2} \pi [(r+h)^2 - (x-r-h-d)^2] dx \quad (13)$$

把积分的上下限 $x_1 = -e_1 \cos(\varphi+\theta)$ 和 $x_2 = e_1 \cos(\varphi+\theta)$ 带入方程(13),联立方程(12)解得液体桥体积为:

$$\begin{aligned} V_L = & 4\pi e_1^3 \cos(\varphi+\theta) + 2\pi e_1 e_2^2 \cos(\varphi+\theta) + \\ & 4\pi e_1^2 e_2 \cos(\varphi+\theta) - \frac{2\pi}{3} e_1^3 \cos^3(\varphi+\theta) - \\ & \pi(e_1^3 + e_1^2 e_2) [\pi - 2(\varphi+\theta)] - 2\pi e_1^3 \sin(\varphi+\theta) \cos(\varphi+\theta) \\ & - 2\pi e_1^2 e_2 \sin(\varphi+\theta) \cos(\varphi+\theta) - \\ & \frac{2\pi(r+h)^3}{3} (2 - 3\cos\varphi + \cos^3\varphi) \end{aligned} \quad (14)$$

式中:碳酸钙平均固液接触角 θ 为常量,颗粒间距 $2d$ 是与颗粒堆积方式有关的定值参数,只有填充角 φ 是与弯液面产生的附加压强 P_c 有关的变值参数。

想求得液体桥体积的具体数值,需要推求公式(14)中变值参数与附加压强的关系。

在本模型中,弯液面附加压强 P_c 可由拉普拉斯公式给出:

$$P_c = \sigma \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) \quad (15)$$

式中: σ 为液体张力系数。在弯液面是凹形的情况下,大气压强 P_a ,液面处压强 P 和附加压强 P_c 的关系是 $P = P_a - P_c$,故弯液面处的饱和蒸汽压 P 比大气压的饱和蒸汽压 P_a 小,即 $P_a - P = P_c$ 。液体和空气通过液面这个气液二相界面发生水分子的交换且该作用不断进行。如果1 mol的水蒸汽在弯液面处凝聚,则吉布斯自由能发生的变化量为:

$$\Delta G = V_m(p_a - p) = V_m P_c \quad (16)$$

式中: V_m 表示气体的摩尔体积($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

吉布斯自由能的变化量 ΔG 也是大气中饱和蒸汽的化学势与弯液面处饱和蒸汽化学势的差值,即

$$\begin{aligned} \Delta G = \mu_a - \mu &= \left[\mu^\theta + RT \ln \left(\frac{p_a}{p^\theta} \right) \right] - \left[\mu^\theta + RT \ln \left(\frac{p}{p^\theta} \right) \right] \\ &= RT \ln \left(\frac{p_a}{p} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

式中: μ^θ 表示标准态化学势, T 表示开尔文温度, p^θ 表示标准大气压。

联立公式(15)、(16)和(17)联立可得本模型的开尔文方程:

$$\ln \frac{p_a}{p} = \frac{\sigma V_m}{RT} \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) \quad (18)$$

在本模型中,当孔隙中蒸汽压高于弯液面处的饱和蒸汽压时,弯液面处发生凝聚,故开尔文方程中的大气中饱和蒸汽压与弯液面饱和蒸汽压的比值可用相对湿度 RH 代替,即方程可转化为:

$$\ln RH = -\frac{\sigma V_m}{RT} \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) \quad (19)$$

公式(19)反映出相对湿度与毛细凝聚水量的关系:在已知相对湿度的条件下,可以得到一组轮廓和颈部曲率半径。此时,若颗粒间能够建立起满足这组曲率半径的液体桥时,凝聚就会发生。若颗粒间无法形成满足曲率半径的液体桥,只会在颗粒表面形成水膜或部分水膜,不会形成液体桥。故当空气中相对湿度较高时,水分子凝聚形成的液体桥数目增多,液体桥体积增大,样品的含水量也会增大,使样品含水饱和度增大。

联立公式(9)、(10)、(19)可以解出湿润角 φ ,进而得到在给定相对湿度条件下颗粒间能够形成的液体桥体积。

2.3 单位体积样品凝聚量

获得了液体桥体积,还需确定单位体积纳米碳酸钙中形成的液体桥数目。但是液体桥的数目无法直接获得,我们通过计算样品颗粒的平均配位数(即与某一颗粒仅通过液体桥接触的颗粒数目)来获取主要的颗粒堆积方式,根据堆积方式和孔隙度获得液体桥的数目。

平均配位数根据 Meissner 等的方法^[28]计算:

$$k = 2 \exp[2.4(1-n)] \quad (20)$$

式中: k 表示样品颗粒的平均配位数,无量纲; n 表示样品的孔隙度,由实验直接测得,无量纲。当孔隙度介于0.25和0.65之间时, k 与 n 之间的相关性差异不超过 $\pm 10\%$ 。

根据样品颗粒的平均配位数,可计算获得单位体积样品的液体桥凝聚水量 m_2 (单位: $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)^[29]:

$$m_2 = \frac{3knV_L\rho_w}{8(6-\pi)r^3} \quad (21)$$

考虑颗粒表面水膜与颗粒间液体桥,纳米碳酸钙中凝聚水总量包括构成水膜的水量和形成液体桥的水量,即单位体积样品的凝聚水量 m 可由下式表达:

$$m = m_1 + m_2 = \frac{M[(r+h)^3 - r^3]\rho_w}{G_s r^3 V} + \frac{3knV_L\rho_w}{8(6-\pi)r^3} \quad (22)$$

3 实验结果及讨论

3.1 实验结果

经过更换过饱和盐溶液调节蒸发皿内相对湿度

的多组平行实验,得到了三个样品凝聚量随时间变化的过程线(图3)。

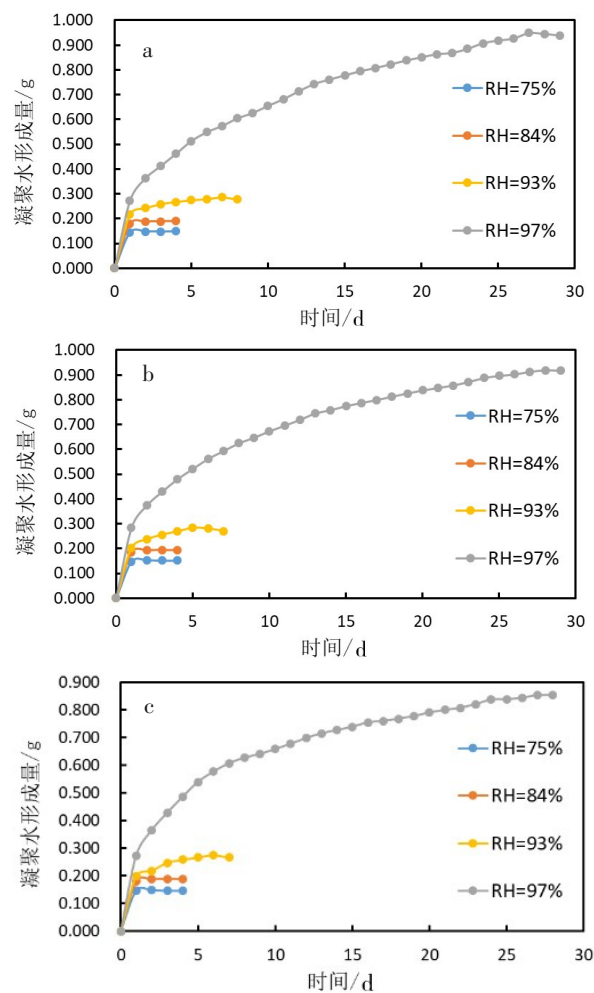


图3 样品中凝聚水量随时间变化图(a:#1;b:#2;c:#3)

Fig. 3 Change of the amount of condensed water in samples with time (a:#1;b:#2;c:#3)

由图3可知三个样品的凝聚过程线有一个共同规律,即相对湿度越高,样品的平衡凝聚量越大,且样品凝聚达到凝聚/蒸发平衡所需时间也越长。相对湿度从75%升高到93%,样品的平衡凝聚量和达到平衡所需时间增加并不大。而相对湿度从93%升高到97%,凝聚量和凝聚时长显著增大,这是由于微观尺度上颗粒间液体桥体积显著增大,反映在宏观尺度上为样品的凝聚量和达到平衡所需时间显著增大。表2为三个样品在四个不同相对湿度条件下凝聚达到平衡时的凝聚量结果。

在凝聚初期,凝聚速率较快,然后逐渐变慢,直至凝聚过程达到平衡,凝聚量达到最大值。凝聚速率的变化规律有以下原因:其一,随着水膜厚度增加

表2 不同相对湿度条件下样品凝聚量观测结果表(T=303.15 K)

Table 2 Measurements of condensed water in samples with different relative humidity (T=303.15 K)

		相对湿度/%			
		75	84	93	97
平衡凝聚量/g	#1	0.148	0.189	0.281	0.944
	#2	0.152	0.193	0.278	0.916
	#3	0.148	0.188	0.269	0.850

以及液体桥曲率半径的增大,颗粒表面和液体桥弯液面势能降低;其二,水膜与液体桥的形成占据了样

品孔隙体积,减小水分子运动空间从而降低水分子运动速率;其三,随着凝聚过程地进行,样品孔隙中水分子浓度与外部环境中水分子浓度的差值减小,使水分子运动减弱。

3.2 解析解与实验结果对比讨论

表3是计算理论平衡凝聚量时所需参数及其具体数值。液体桥体积的计算中,由公式(20)以及样品的孔隙度确定样品的堆积方式主要为立方堆积,根据堆积方式和孔隙度确定颗粒的间距 $2d$ 分别为#1:17.87 nm、#2:14.26 nm、#3:22.35 nm。

表3 凝聚量计算参数数值表

Table 3 Parameters for calculating the amount of condensed water

参数名称及符号	单位	数值	参考值范围
温度 T	K	303.15	—
碳酸钙颗粒密度 G_s	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.512	—
水的液体张力系数 $\sigma(T=303.15\text{ K})$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	7.12×10^{-2}	—
水的密度 $\rho_w(T=303.15\text{ K})$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9956	—
平均固液接触角 θ	$^\circ$	36 ^[30]	—
水的摩尔体积 V_m	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	1.8×10^{-5}	—
普适气体常数 R	$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	8.3144	—
哈梅克常数 A_H	J	$1.2\times 10^{-19[31]}$	$5\times 10^{-20}\sim 2\times 10^{-19}$
真空介电常数 ϵ_0	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	8.85×10^{-12}	—
水的相对介电常数 ϵ	—	81.5	—
电势差 $\xi_1 - \xi_2$	mV	60 ^[32]	40~80
结构力系数 k	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	$1\times 10^{-7[32]}$	$0\sim 1\times 10^{-7}$
水的特性长度 λ	nm	1.5 ^[32]	1.0~2.5

图4是平衡凝聚量实测值与理论值对比图。三个平行样的击实程度略有差别,图4的理论曲线是对三个样品的凝聚量分别进行计算,再取三个样品的平均值做出的曲线。

从图4可看出实验值与计算值吻合较好。凝聚量由吸附水和毛细作用的凝聚水两部分组成。二者的比例受多个因素控制,颗粒大小、堆积方式、相对湿度、材料亲水性(接触角)等。由理论计算可知,相对湿度从75%增长到97%,水膜厚度仅增长了约2 nm,而液体桥曲率半径显著增大使液体桥体积显著增大,这导致了吸附水、凝聚水和凝聚量随相对湿度升高有如下规律:吸附水随湿度升高增长不明显,凝聚水随湿度升高增长显著。在低相对湿度条件下,

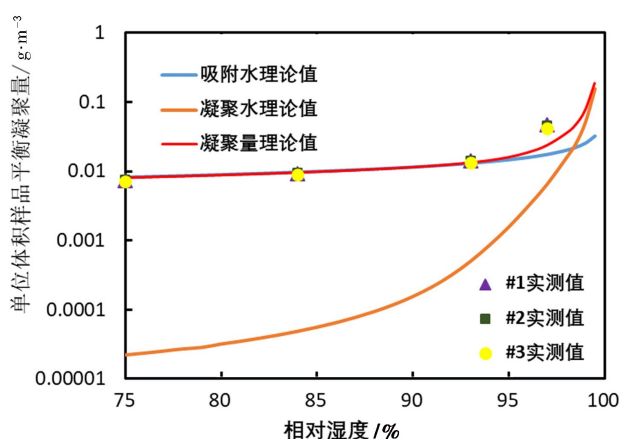


图4 平衡凝聚量实测值与理论值对比图

Fig. 4 Comparison of measured and theoretical values of condensed water in unit volume of sample

凝聚量随湿度升高增长不明显,此时吸附水占主要部分;在高湿度条件下,凝聚量随湿度显著增长,此时以毛细作用形成的凝聚水为主。

本文的凝聚量模型可以对各种条件下的凝聚量进行计算(预测),或分析各因素对凝聚量的影响。如图5是颗粒粒径 D 分别为500、400、300、200、100、50 nm时凝聚量随相对湿度变化的计算结果(计算中:温度303.15 K;孔隙度52.79%;接触角 36°)。

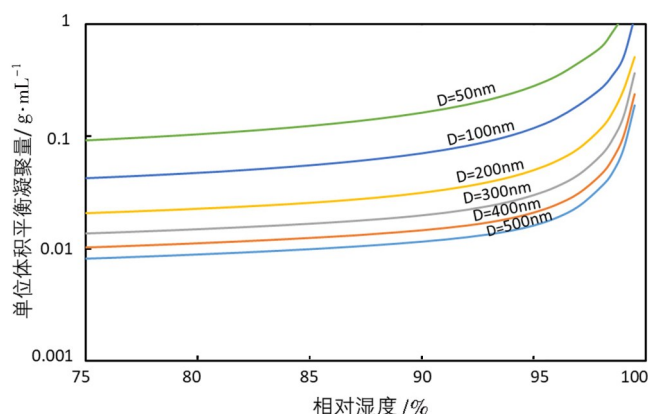


图5 不同粒径条件下凝聚量与相对湿度的关系曲线

Fig. 5 Curves showing relationships between the condensed water amount and relative humidity in particles of different sizes

4 结 论

野外或室内实验观测到的凝聚水为吸附水和凝聚水两部分构成。二者的形成机理不同,吸附水是水汽分子受固体颗粒表面吸附作用形成的,凝聚水是在毛细力作用下饱和蒸汽压降低形成的。

颗粒表面吸附作用使水汽在颗粒表面形成吸附水膜,其水量可以通过分离压理论进行计算。假设介质的颗粒为球形,在颗粒半径和堆积方式已知的条件下可以计算液体桥曲率半径,进而结合开尔文公式计算液体桥的饱和蒸汽压和凝聚水的体积达到最大(凝聚过程达到平衡)时的值。本研究给出了定量描述凝聚水量与颗粒半径、堆积方式、温度、相对湿度、接触角等变量之间的方程式。

理论计算表明,在其他条件不变的情况下,总体上凝聚量随颗粒粒径减小而增大。凝聚量随相对湿度的升高而增加。相对湿度低时,凝聚量对相对湿度的变化不敏感,相对湿度达到一定高度时,凝聚量会随相对湿度增加而迅速增加。介质颗粒越细,凝聚量变化明显变快的起始相对湿度越低。

影响凝聚水形成的因素很复杂,特别是材料性

质及其非均质性。通过条件可控的室内试验逐渐查清主要控制因素是必要的。本研究采用纯净碳酸钙纳米颗粒观测不同湿度下凝聚水的形成,理论计算与实验观测结果吻合较好。

参考文献

- [1] 孙自永,余绍文,周爱国,等.新疆罗布泊地区凝结水试验[J].地质科技情报,2008,27(2): 91-96.
- [2] 余绍文,孙自永,周爱国,等.罗布泊北部地区凝结水对地下水补给作用的模拟[J].地质科技情报,2011(6): 116-121.
- [3] 郭占荣,韩双平.西北干旱地区凝结水试验研究[J].水科学进展,2002,13(5):623-628.
- [4] 梁永平,阎福贵,侯俊林,等.内蒙桌子山地区凝结水对岩溶地下水补给的探讨[J].中国岩溶,2006,25(4):320-323.
- [5] 张傲,方云,徐敏,等.龙门石窟碳酸盐岩体文物风化作用模拟试验研究[J].中国岩溶,2012,31(3):227-233.
- [6] 杨刚亮,方云,李随森,等.龙门石窟凝结水危害与定量测试试验研究[J].石窟寺研究,2018(第8辑):353-383.
- [7] Barsotti E, Tan S P, Saraji S, et al. A review on capillary condensation in nanoporous media: implications for hydrocarbon recovery from tight reservoirs. Fuel, 2016(184): 344-361.
- [8] Li J, Li X F, Wu K L, et al. Water Sorption and Distribution Characteristics in Clay and Shale: Effect of Surface Force[J]. Energy & Fuels, 2016,30(11): 8863-8874.
- [9] Li Jing, Xiangfang Wu, Keliu Feng, et al. Thickness and stability of water film confined inside nanoslits and nanocapillaries of shale and clay[J]. International Journal of Coal Geology, 2017(179): 253-268.
- [10] Wang L, Wan J, Yu, Q, et al. Experimental and modeling study of methane adsorption onto partially saturated shales. Water Resources Research, 2018,54, 5017-5029.
- [11] Chalmers G R, Bustin M R. The effects and distribution of moisture in gas shale reservoir systems[J]. AAPG Annual Convention and Exhibition,2010.
- [12] 李靖,李相方,王香增,等.页岩黏土孔隙含水饱和度分布及其对甲烷吸附的影响[J].力学学报,2016,48(5):1217-1228.
- [13] 袁道先.新形势下我国岩溶研究面临的机遇和挑战[J].中国岩溶,2009,28(4):329-331.
- [14] 刘再华,岩石风化碳汇研究的最新进展和展望[J].科学通报,2012,57(2-3):95-102.
- [15] 马龙杰,彭博,于青春.柴达木盆地东部石炭系致密灰岩孔渗特征[J].中国岩溶,2017,36(1):15-22.
- [16] 万军伟,晁念英,沈继方,等.湖北清江罗家坳河间地块岩溶系统碳循环特征[J].中国岩溶,1999,18(2): 123-129.
- [17] 蒋忠诚,覃小群,曹建华,等.中国岩溶作用产生的大气CO₂碳汇的分区计算[J].中国岩溶,2011,30(4): 363-367.
- [18] 张永祥,董英,陈鸿汉,等.北方半干旱区不同岩溶系统的碳循环研究[J].中国岩溶,1997,16(4):296-303.
- [19] 曹建华,蒋忠诚,袁道先,等.岩溶动力系统与全球变化研究进展[J].中国地质,2017,44(5): 874-900.
- [20] ASTM E104-02 (2012). Standard Practice for Maintaining

- Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions [S].2012.04.01.
- [21] Tharwat T. Encyclopedia of Colloid and Interface Science[J]. Springer,2013.
- [22] A W Adamson. Physical Chemistry of Surfaces Wiley [J]. Physical Chemistry of Surfaces,1990,524(11).
- [23] Starov VM, Velarde MG, Radke CJ. Wetting and Spreading Dynamics[M]. CRC Press, 2007.
- [24] Fisher L R, Israelachvili J N. Direct experimental verification of the Kelvin equation for capillary condensation [J]. Nature, 1979,277:548-549.
- [25] Fisher L R, Israelachvili J N. Direct measurement of the effect of meniscus forces on adhesion: A study of the applicability of macroscopic thermodynamics to microscopic liquid interfaces [J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 1981, 3 (4):303.
- [26] Yu G. Tselishchev V A. Val'tsifer. Influence of the Type of Contact between Particles Joined by a Liquid Bridge on the Capillary Cohesive Forces [J]. Colloid Journal, 2003, 65 (3): 385-389.
- [27] V P Mehrotra, K V S Sastry. Pendular bond strength between unequal-sized spherical particles [J]. Powder Technology, 1980, 25:203-214.
- [28] H P Meissner, A S Michaels, Robert Kaiser. Crushing Strength of Zinc Oxide Agglomerates [J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1964, 3: 202-205.
- [29] Afrassiabian, Zahra, Leturia, et al. An overview of the role of capillary condensation in wet caking of powders [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2016, 110: 245-254.
- [30] 汪杰,孙思佳,丁浩,等. 碳酸钙表面改性及在水介质中的聚团行为 [J]. 中国粉体技术, 2017, 23(6): 64-70.
- [31] Tetsu K, Tokunaga. Physicochemical controls on adsorbed water film thickness in unsaturated geological media [J]. Water Resources Research, 2011, 47 (8). DOI: 10.1029/2011WR010676.
- [32] Churaev NV. Contact angles and surface forces [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1995, 58(2):87-118.

Mathematical modeling and experimental study on water condensation in nanopores of calcium carbonate

HU Yunhao, YU Qingchun

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract Condensed water in nanopores of rocks is closely related to many hydrogeological and engineering geological issues. In arid areas, condensed water is an important resource to maintain local ecological balance. For the protection of stone carvings cultural relics, condensed water is one of the key factors to be considered. Condensed water in nanopores of shale has an important influence on the accumulation and flow of shale gas in the project of shale gas engineering. In global carbon cycle problems, condensed water affects the interaction between CO₂ and carbonate rocks. This paper presents the mathematical relationship between the amount of condensed water and temperature, relative humidity, porosity and particle size. In this relationship, the adsorption water is calculated based on the disjoining pressure theory, and the role of capillary condensation is considered by Kelvin equation. The analytical results are compared with measured values of three parallel experiments on condensed water at four different relative humidity to verify the proposed mathematical expression. In the experiment, spherical particles of calcium carbonate with diameter of 500 nm were selected and processed into samples by tamping. The samples were placed in a constant temperature and humidity environment to condense water vapor in the pores. The samples were weighed periodically to determine the quality of the condensed water until the condensation process reached equilibrium.

Key words nanopores of calcium carbonate, mathematical model of condensed water, relative humidity

(编辑 张玲)