

二氧化碳在高岭石孔隙中吸附的分子模拟

左骁遥¹, 房晓红^{1, 2}, 曾凡桂^{1, 3}

(1. 太原理工大学 地球科学与工程系, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 太原理工大学 煤与煤系气地质山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 为了研究二氧化碳在高岭石孔隙中的吸附行为, 应用 Materials Studio 软件, 通过巨正则蒙特卡洛和分子动力学模拟方法, 对 2 nm、5 nm 以及 8 nm 的高岭石孔隙在 0.25 km 到 2.5 km 范围内每间隔为 0.25 km 的埋深下对于二氧化碳的吸附作用进行了研究。研究结果为: 随着高岭石孔径的增大, 二氧化碳的吸附量增大, 等量吸附热减小, 而随着埋深的增大, 二氧化碳的吸附量以及等量吸附热减小, 吸附量和等量吸附热在埋深为 0.75 km 时达到最大。等量吸附热均小于 42 kJ/mol, 表明二氧化碳在高岭石孔隙中的吸附为物理吸附。二氧化碳分子在靠近壁面的位置出现三个吸附峰, 由靠近壁面的位置往孔隙内部分别是主要吸附层、次要吸附层以及游离层。

关键词: 高岭石孔隙, 二氧化碳, 吸附, 埋深, 孔径

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.033

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0163-05

近年来, 关于地表下二氧化碳的地质构成的研究迅速增加, 主要是为了降低人为的二氧化碳排放量, 这被认为是导致全球变暖的一个重要因素。二氧化碳在地表以下主要的存在方式有 (1) 溶解于地表以下的油气层; (2) 吸附于地表以下的煤层。由于现阶段二氧化碳的地下储存技术还不够完善, 在许多方面仍存在问题^[1], 主要包括 (1) 二氧化碳可能在储层中发生泄漏, 大量的二氧化碳气体进入大气层或者水中, 给地球造成巨大的影响; (2) 必须通过深入研究地质构造、岩石性质以及地理分布和系统试验来选择二氧化碳封存地点; (3) 二氧化碳的储存可能造成一定的地质活动, 造成危害。近年来, 一些国内外学者开始对粘土矿物吸附二氧化碳展开了研究, 其中, Andreas Busch^[2] 等的试验发现在澳大利亚西北大陆架卡那封盆地顶部所采用白垩纪的 Muderong 页岩中, 二氧化碳的浓度是要比煤和胶结砂岩中的浓度要高许多。而且, 粘土矿物具有较大的内外

比表面积和较发育的孔隙结构, 所以, 粘土矿物具有很强的吸附二氧化碳的能力。二氧化碳在粘土矿物中的储存潜力是可观的, 在一定程度上可以减少二氧化碳的泄露。目前对粘土矿物吸附气体的研究主要通过试验的方法进行, 也有小部分通过分子模拟的方法, 研究内容主要集中在以下两个方面: (1) 影响粘土矿物吸附气体的因素 (吸附时间、温度、粘土矿物用量、埋深等); (2) 粘土矿物对气体吸附量、吸附点位、吸附能、动力学过程等; 其中第一个方面主要采用试验的方法, 第二个方面主要采用分子模拟的方法进行研究。

李文华等^[3] 采用巨正则蒙特卡洛和分子动力学的方法研究了二氧化碳在不同含水层的蒙脱石孔隙中的吸附行为。Ahmad Kadoura 等^[4] 采用蒙特卡洛的方法分别研究了在温度为 298.15 K, 压力分别 0、1、2、3、4、5 MPa 时的甲烷、二氧化碳以及甲烷 / 二氧化碳在含水蒙脱石上的吸附行为。可以发现, 大多数学者所采用的粘土矿物为蒙脱石或者伊利石,

收稿日期: 2019-02-16

作者简介: 左骁遥 (1993-), 男, 硕士。

对高岭石对二氧化碳的吸附研究还比较少。目前,对于二氧化碳的储存研究多集中在 800 m 到 2 km 的埋深范围内。因此本文取埋深 0.25 km 到 2.5 km 的范围内每间隔 0.25 km 作为研究对象。

本文利用 Materials Studio 软件,构建高岭石 2 nm、5 nm 以及 8 nm 的孔隙模型,且经过几何优化后,采用巨正则蒙特卡洛和分子动力学的方法进行二氧化碳在不同埋深下的吸附模拟,从分子水平上研究不同温度与压强下二氧化碳在高岭石孔隙中的吸附行为。

1 模型的构建与优化

1.1 初始模型的构建及优化

高岭石所采用的初始模型数据为 Bish^[5] 的试验数据,初始晶胞参数(即试验值)如下: $a = 5.15 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.94 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.39 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 91.93^\circ$ 、 $\gamma = 89.80^\circ$ 、 $\beta = 105.05^\circ$ 。空间群为 P1,其分子式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,共 34 个原子,属于低级晶族中的三斜晶系,为 TO 型二八面体的层状矿物,层间不含阳离子和水分子,单胞只有一层结构单元层。

初始模型采用 CASTEP 模块进行优化,该模块参数选取采用周俊杰等^[6]的参数设置,选择密度泛函理论(DFT)的 GGA-PW91 交换关联函数, Ecut,即平面波的截断能设置为 500 eV,自洽场 SCF 收敛精度设置为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,核与电子间相互作用为超软赝势(Ultrasoft potential),K 点值为 $4 \times 2 \times 3$ 。高岭石在优化前后的晶胞参数相对误差如下表 1 所示,表中所显示的为相对误差范围在 0%~2% 之间,表明经过优化后的模型是合理的。

表 1 高岭石优化前后的晶胞参数及相对误差
Table 1 Cell parameters of kaolinite after optimization and relative error

高岭石	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
优化前	5.15	8.94	7.39	91.93	105.05	89.80
优化后	5.21	9.04	7.46	91.87	104.54	89.79
相对误差 /%	1.17	1.12	0.95	0.07	0.49	0.01

注: 相对误差 = |模拟值 - 试验值| / 试验值 × 100 %

1.2 孔隙模型的构建及优化

页岩储层中的主要成分为粘土矿物,其中粘土矿物的主要成分有高岭石、蒙脱石、伊利石。

这几种粘土矿物都属于层状结构,其晶层间的孔隙大多数为狭缝状,其中高岭石的晶层之间的孔隙小于 $10 \text{ nm}^{[7]}$ 。因此本文分别构建了 2 nm、5 nm 以及 8 nm 的高岭石孔隙。孔隙模型构建方法简介如下:(1)在软件中构建高岭石的(001)表面。(2)添加真空层使得高岭石模型具备三维周期性边界条件。(3)通过建立 $4 \times 2 \times 2$ 的超胞来扩,大表面,从而方便研二氧化碳在高岭石层间区域以及狭缝中的分布情况。(4)点击 build layers 命令构建孔隙,依次设置 2、5 以及 8 nm 的真空层厚度。

采用 Forcite 模块对已构建的高岭石孔隙模型进行优化。因为孔隙的尺寸已知,所以在优化时高岭石的晶胞参数是固定的。在优化时最先采用最陡下降法(Steepest descent),而后再使用拟牛顿法^[8](Quasi-Newton),在该方法中,选取范德华作用为 Atom Based 法,静电作用为 Ewald 加和法,电荷计算为电荷平衡法(Qeq),力场采取 dreiding 力场^[9],最大迭代次数和非截断半径分别为 1×106 和 $9.5 \text{ \AA}$ 。

1.3 二氧化碳分子的构建及优化

吸附质二氧化碳分子为直线型,分子中的碳氧键键长为 $1.09 \text{ \AA}$,二氧化碳模型在软件中 Visualizer 窗口手动绘制,然后在 Forcite 模块中进行优化,从而得到二氧化碳稳定的构型。

2 计算方法

本模拟分别以 0.25 km、0.5 km、0.75 km、1 km、1.25 km、1.5 km、1.75 km、2 km、2.25 km、2.5 km 埋深为研究对象来进行研究,不同埋深下所对应的压力和压力见表 2。

表 2 不同埋深下的温度和压力
Table 2 Temperature and pressure of different buried depth

埋深 /km	温度 /K	压力 /MPa
1	310	15
2	340	30
3	370	45
4	400	60
5	430	75

注: 设定地表(0 km)温度为 280 K,压力为 0.1 MPa,温度梯度和压力梯度分别为 30 K/km 、 15 MPa/km 。

2.1 巨正蒙特卡洛模拟

在 Sorption 模块下进行二氧化碳在高岭石孔隙缝中的吸附计算。可以假设吸附剂的所有原子是固定的，而二氧化碳分子可以在狭缝中自由运动。选取固定压力任务，并且采用 Metropolis 方法，在上表 2 中找到相应的埋深所对应的温度和压力。选取模拟平衡步数和过程步数为 1.5×10^6 步，其他条件（即力场、电荷的计算、静电作用等）的设置和上述狭缝模型优化时的设置相同。然后选取 Return lowest energy frames 将能量降到最低以进行下一步分子动力学的模拟。

2.2 分子动力学模拟

在上述蒙特卡洛模拟对吸附的模拟计算基础上进行分子动力学模拟。模拟采用正则系综（NVT），温度设置依然对应上述表 2 中不同埋深所对应的温度，其余设置（即力场、电荷的计算、静电作用等）同蒙特卡洛模拟。选取 Nose 控温方式，时间的步长为 1 fs，总模拟时间为 1000 ps，前 500 ps 用来平衡体系，后 500 ps 用来统计分析。

3 模拟计算结果分析

3.1 吸附量

下表 3 为高岭石孔隙模型在埋深为 0.25 ~ 2.5 km 下对二氧化碳的吸附量。

表 3 不同埋深不同孔径下二氧化碳的吸附量 / (mmol·g⁻¹)
Table 3 Absolute adsorption quantity of carbon dioxide under different buried depth and pore width

名称	0.25 km	0.5 km	0.75 km	1 km	1.25 km	1.5km
2 nm	2.68	4.19	5.97	5.68	5.61	5.43
5 nm	4.30	8.08	12.60	12.30	12.20	12.17
8 nm	7.28	13.14 4	21.13	20.28	20.22	20.20
名称	1.75 km	2 km	2.25km	2.5km		
2 nm	5.31	5.19	5.01	4.88		
5 nm	12.12	5.19	11.95	11.75		
8 nm	20.17	12.08 20.14	20.00	19.78		

从表 3 中可知二氧化碳的吸附量随着孔隙宽度的增大而增多。高岭石对二氧化碳得吸附量随着埋深的增加缓慢减小，最大的平均吸附量位于 0.75 km

的埋藏深度处，符合 Andreas Busch 等^[11]10~15 MPa 时，高岭石对二氧化碳的吸附量达到最大，而后趋于平稳的试验结论。李文华^[12]计算了埋深 1~3 km 时高岭石对甲烷的吸附量：孔隙宽度为 2 nm 时，甲烷的吸附量为 3.04 ~ 3.94 mmol/g 之间；孔隙宽度为 5 nm 时，甲烷的吸附量为 5.00 ~ 7.56 mmol/g 之间；孔隙宽度为 8nm 时，甲烷的吸附量为 6.97 ~ 11.18 mmol/g 之间，表明本模拟结果符合同等条件下高岭石对二氧化碳的吸附能力强于甲烷的结论。表明高岭石吸附二氧化碳驱替甲烷是可行的。

3.2 等量吸附热

表 4 不同埋深和孔隙下二氧化碳的等量吸附热 / (kJ·mol⁻¹)
Table 4 Isosteric adsorption heat of carbon dioxide under different buried depth and pore width

名称	0.25 km	0.5 km	0.75 km	1km	1.25 km
2 nm	7.37	7.88	8.80	8.59	8.52
5 nm	6.17	6.75	7.83	7.65	7.56
8 nm	6.15	6.64	7.50	7.35	7.13
名称	1.5 km	1.75 km	2 km	2.25 km	2.5 km
2 nm	8.48	8.34	8.20	8.04	7.92
5 nm	7.47	7.33	7.19	7.09	6.98
8 nm	7.12	7.01	6.88	6.81	6.67

由表 4 可以看到等量吸附热在埋深在 0 到 0.75 km 时逐渐增大，而在埋深大于 0.75 km 以上时，等量吸附热随着埋深的增加而缓慢减小。该模拟得出的高岭石对二氧化碳的等量吸附热大于前人模拟得出的同等条件下高岭石对甲烷的等量吸附热，表明高岭石对二氧化碳的吸附能力大于对甲烷的吸附能力。通过表 4 可以看出，等量吸附热均小于 42 kJ/mol，说明二氧化碳在高岭石狭缝中的吸附为物理吸附。二氧化碳在高岭石狭缝中的等量吸附热随着孔隙的增大而减小，说明随着孔隙的增大，虽然吸附量增大，但是二氧化碳和高岭石孔隙之间的作用力却减弱，导致等量吸附热减小。

3.3 二氧化碳的分布

在 sorption 模块下完成吸附模拟后，在 forcite 模块下进行分子动力学优化，优化后的模型吸附构型图见图 2。



图2 高岭石 2 nm 孔径 1 km 埋深的吸附

Fig.2 Adsorption configurations of 2 nm slit of 1 km of kaolinite

本文只截取了 2 nm 孔隙时 1 埋深下的构型图，其余孔隙之下的吸附模型只是在吸附量上有所不同。从图 2 中可以看到，二氧化碳分子在两侧靠近孔隙壁面的地方会聚集在一起形成大致平行于壁面的吸附层，在远离壁面的地方二氧化碳分子零散分布在孔隙中央为游离状态。同时，由图 2 看出，二氧化碳分子只存在于高岭石孔隙中，在两层结构单元层中没有分布，因为二氧化碳的分子动力学直径为 0.33nm^[10]，大于孔隙模型层间域，故二氧化碳分子无法进入。

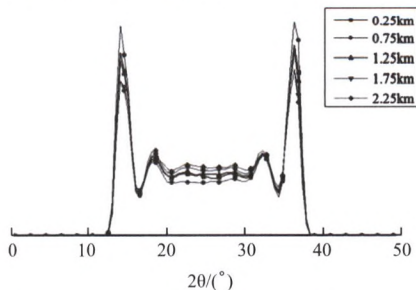


图3 二氧化碳在 2 nm 孔径下不同埋深中的浓度分布

Fig.3 Concentration profile of carbon dioxide in 2 nm slit under different buried depth

图 3 为二氧化碳份子在 2 nm 高岭石孔隙中的浓度分布图，可以看出，经过分子动力学模拟，不同埋深下的二氧化碳分布峰型相似，且在孔隙中央两侧二氧化碳的分布来看具有一定的对称性。二氧化碳分子在靠近壁面的位置出现三个吸附峰，靠近壁面的主要是二氧化碳份子和壁面相互作用所形成的主要的吸附层；中间的吸附层主要靠二氧化碳分子之间的范德华力作用所聚集形成；孔隙

中央主要是没有聚集的二氧化碳份子，为游离态。

对二氧化碳分子在吸附量最大的 0.75 km 埋深下三种孔径中的浓度分布研究后，可以看到，随着高岭石孔径的逐渐增加，三种吸附层峰值均呈现减小的趋势。这其中的原因是（1）尽管二氧化碳的吸附量随着高岭石孔径的增加而增加，但吸附量的增加比例不及孔隙大小的增加比例，即单位体积孔隙中二氧化碳的吸附量是在减小的；（2）高岭石孔径在增大后，壁面对于二氧化碳分子的吸附能力会减弱，这样会使得更多的二氧化碳分子进入孔径深部，形成更多的游离态分子。也可以用二氧化碳的自扩散系数来解释，自扩散系数是用来表述粒子的扩散行为一个参数，可以通过以下方程得到：

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

其中， $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$

为粒离子的均方位移（MSD）。由以上公式可以得出二氧化碳自扩散系数随着高岭石孔径的增大而增大，所以随着孔径的增大，二氧化碳分子更易扩散，从而使得吸附层峰值减小。

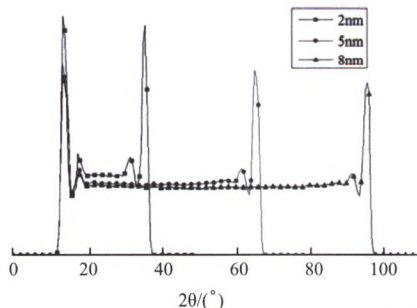


图4 二氧化碳在 0.75 km 埋深下三种孔径时浓度分布

Fig.4 Concentration profile of carbon dioxide in 0.75 km buried depth with different slit

3.4 二氧化碳地质封存

二氧化碳地质封存技术已经证明是减缓大气 CO₂ 排放的有效手段^[13]。近年来，关于页岩在二氧化碳封存中的研究也逐步出现增多，而作为页岩中的主要粘土矿物，高岭石在此研究中发挥至关重要的作用。本文经过对一定条件下高岭石对二氧化碳的吸附分子模拟，对高岭石吸附二氧化碳的吸附机制进行研究，从而为高岭石对二氧化碳的地质封存提供一些理论依据。

4 结 论

- (1) 二氧化碳的绝对吸附量随着高岭石孔隙的增大而增大，但单位体积孔隙内二氧化碳吸附量随孔隙增大而减小。
- (2) 二氧化碳的绝对吸附量随着高岭石孔隙的增大而增大，但单位体积孔隙内二氧化碳吸附量随孔隙增大而减小。
- (3) 孔隙中的二氧化碳按其聚集程度可分为主要吸附层、次要吸附层和游离层，且随着高岭石孔隙的增大，三个吸附层吸附量都减小。

参考文献：

[1] 李雪静，乔明. 二氧化碳捕获与封存技术进展及存在的问题分析 [J]. 中外能源，2008,13(5):104-107.

[2] Andreas Busch, Sascha Alles, Yves Gensterblum . Carbon dioxide storage potential of shales[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control,2008, 2(3):329-341.

[3] 李文华，房晓红，曾凡桂，等. 蒙脱石吸附 CH₄ 和 CO₂ 的分子模拟 [J]. 东北石油大学学报 ,2014,28(3):25-30.

[4] Kadoura A,Nair A K N,Sun S.Adsorption of carbon dioxide,

methane, and their mixture by montmorillonite in the presence of water[J].Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 225:331-341.

[5] Bish D L.Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K[J].Clays and Clay Minerals,1993,41(6):738-744.

[6] 周俊杰，李文静. 高岭石电子结构的量化计算 [J]. 工业技术创新 ,2014(3):258-262.

[7] 王茂桢，柳少波，任拥军，等. 页岩气储层粘土矿物孔隙特征及其甲烷吸附作用 [J]. 地质论评，2015,61(1):207-216.

[8] 孙仁远，张云飞，范坤坤，等. 页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟 [J]. 化工学报 ,2015,66(6):2118-2122.

[9] Stephen L M,Barry D O,William A G.DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J].Journal of Physical Chemistry,1990,94(26):8897-8909.

[10] 张福良，刘诗文，等. 我国二氧化碳地质储存环境选择及安全分析 [J]. 生态经济 ,2014,30(8):1.

[11] Andreas Busch, Sascha Alles, Yves Gensterblum . Carbon dioxide storage potential of shales [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control,2008,2(3):329-341.

[12] 李文华，房晓红，曾凡桂，等. 蒙脱石吸附 CH₄ 和 CO₂ 的分子模拟 [J]. 东北石油大学学报 ,2014,28(3):25-30.

[13] 张洪涛，文冬光，李义连，等. 中国 CO₂ 地质埋存条件分析及有关建议 [J]. 地质通报 .2005,24(12):1107-1110.

Molecular Simulation of Carbon Dioxide Adsorption in Kaolinite Pores

Zuo Xiaoyao¹, Fang Xiaohong^{1,2}, ZengFanggui^{1,3}

(1.Department of Earth Science and Engineering,Taiyuan University of Tecnology, Taiyuan, Shanxi, China; 2.Key Laboratory of New Materials Interface Science and Engineering, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 3.Key Laboratory of Coal and Coal-measure Gas Geology of Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: In order to study the adsorption behavior of carbon dioxide in kaolinite pores, the adsorption of carbon dioxide in kaolinite pores of 2 nm, 5 nm and 8 nm was studied by using the macrocanonical Monte Carlo method and molecular dynamics simulation method with the aid of Materials Studio software at the buried depths of 0.25 km, 0.5 km, 0.75 km, 1 km, 1.25 km, 1.5 km, 1.75 km, 2 km, 2.25 km, 2.5 km. The results show that with the increase of kaolinite pore size, the adsorption capacity of carbon dioxide increases, and the adsorption heat decreases. With the increase of buried depth, the adsorption capacity and the adsorption heat of carbon dioxide decrease. The adsorption capacity and the adsorption heat of carbon dioxide reach the maximum when the buried depth is 1 km..The adsorption heat is less than 42 kJ. mol⁻¹, indicating that the adsorption of carbon dioxide in the pores of kaolinite is physical adsorption. There are three adsorption peaks near the wall of carbon dioxide molecule, from the position near the wall to the inside of the pore are the main adsorption layer, the secondary adsorption layer and the free layer.

Keywords: Kaolinite slit; Carbon dioxide; Adsorption; Buried depth; Ore width