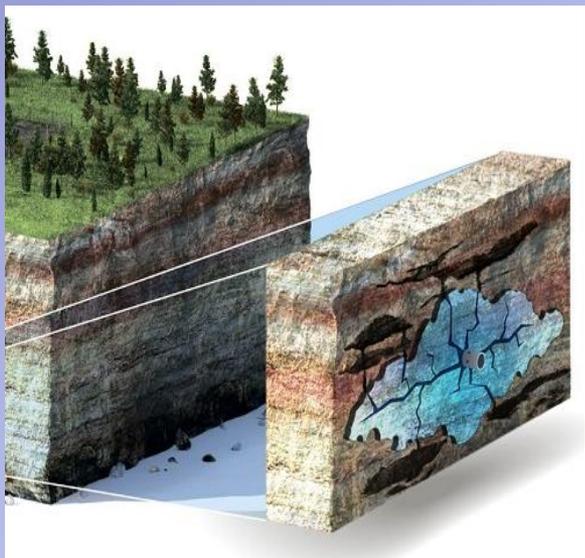


**НАО «КАРАГАНДИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АБЫЛКАСА САГИНОВА»**

**Кафедра «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»**



**Автор:**

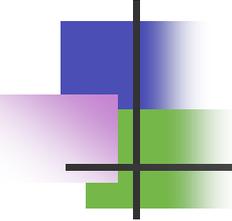
**к.т.н., доц. Пономарева М.В.**

# **ЛЕКЦИЯ**

**Тема:** АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В  
НАСЫЩЕННЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

**Дисциплина:** Петрофизика  
нефтяного пласта

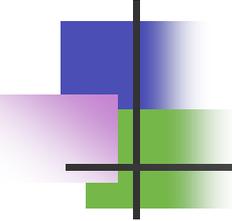
**Образовательная программа:**  
7М07201 «Геофизические методы  
поисков и разведки МПИ»



# План лекции

---

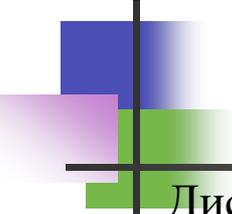
1. Общие представления об адсорбции
2. Значение адсорбции в нефтегазовых пластах
3. Природа адсорбционных сил
4. Уравнение адсорбции Гиббса
5. Теплота адсорбции
6. Изотермы адсорбции



## Цель лекции

---

*Цель лекции* – рассмотреть адсорбционные процессы в насыщенных пористых средах, значение адсорбции в нефтегазовых пластах, изучить природу адсорбционных сил, теплоту и изотермы адсорбции.



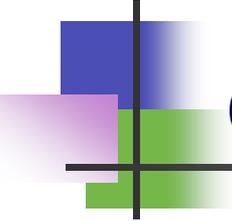
## Роль и место темы лекции в дисциплине, связь с другими дисциплинами

---

Дисциплина «Петрофизика нефтяного пласта» дает понятие об основных физических и физико-химических свойствах пластов-коллекторов, связей петрофизических величин между собой и с геофизическими параметрами, методики определения того или иного петрофизического свойства нефтяных пластов.

Эти знания необходимы для углубленного изучения адсорбционных процессов, протекающих в насыщенных пористых средах, а так же методик определения данных параметров. Знание адсорбционных процессов, протекающих в насыщенных пористых средах позволяет осуществить наиболее эффективную и рентабельную нефтедобычу, поэтому их изучение является весьма важной и актуальной задачей.

Знания полученные при изучении материалов данной лекции используются при изучении таких дисциплин как «Интерпретация промыслово-геофизических исследований», «Спецкурс эксплуатации нефтегазовых месторождений», при прохождении профессиональных практик и написании магистерской диссертации.



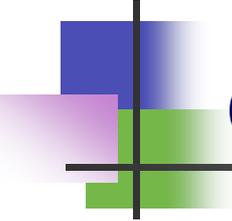
## Общие представления об адсорбции

---

В общем случае явления, связанные с самопроизвольным перераспределением веществ между различными частями гетерогенной системы, называют **сорбцией**. Сорбция (от латинского **sorbio**-сгущать) – это изменение (как правило, увеличение) концентрации компонента либо у поверхности раздела фаз (**адсорбция**), либо в объеме одной из фаз (**абсорбция**). Сорбция может трактоваться как образование раствора. Поверхностная сорбция одно из важнейших сорбционных явлений. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция на поверхности твердых тел. Адсорбция может происходить на поверхностях раздела:

**твердое тело – газ,**  
**твердое тело – раствор,**  
**раствор – газ.**

Твердое тело, у поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, адсорбированное вещество – **адсорбат**, а адсорбирующий компонент жидкого раствора называется **адсорбтив**.



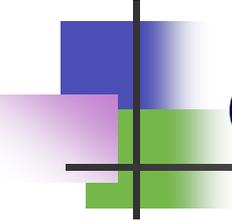
# Общие представления об адсорбции

---

**Физическая и химическая адсорбция.** Адсорбцию принято делить на физическую и химическую (хемосорбцию). Резкой границы между ними не существует, хотя в предельных случаях они различаются легко.

**Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами и не происходит химического взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.**

При этом молекулы адсорбата на поверхности не теряют своей индивидуальности. Попадая на поверхность адсорбента, молекула адсорбата удерживается силовым полем поверхности в течение некоторого времени, а затем десорбируется.

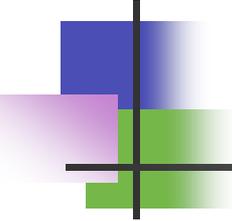


## Общие представления об адсорбции

---

В начальный период скорость адсорбции намного превышает скорость десорбции, но постепенно эта разница уменьшается, скорости выравниваются, то есть наступает адсорбционное равновесие, и молекулы адсорбата образуют на поверхности адсорбента адсорбционный слой. При этом свободная энергия поверхности уменьшается.

Химическая адсорбция называется также активированной адсорбцией, так как она подобно химическим реакциям характеризуется определенной энергией активации, то есть некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией всех молекул, необходимым для осуществления химической реакции.



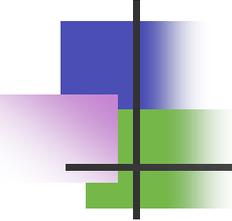
## Общие представления об адсорбции

---

Энергия активации вычисляется из зависимости постоянной скорости реакции  $k$  и температуры по *формуле Аррениуса*:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

где  $E$  – энергия активации, определяющих число эффективных столкновений, равное общему числу столкновений, умноженному на  $e^{-\frac{E}{kT}}$  и поэтому, показывающий резкий рост реагирующих (активных) молекул с повышением температуры.



## Общие представления об адсорбции

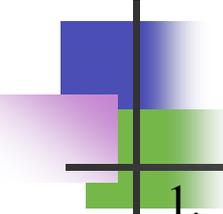
---

Таким образом, наиболее существенное различие между двумя типами адсорбции заключается в природе сил, вызывающих ее.

Силы, действующие между адсорбентом и адсорбатом, аналогичны силам, проявляющимся в процессах конденсации; при хемосорбции силам, действующим при химических реакциях.

При достаточно низких температурах ван-дер-вальсова адсорбция наблюдается для любых веществ, тогда как хемосорбция не для всех веществ.

Равновесие при физической адсорбции устанавливается быстро и обратимо. При этом возможны следующие варианты физической адсорбции:

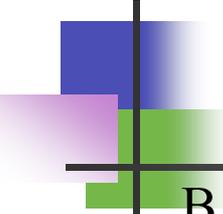


# Общие представления об адсорбции

1. **Адсорбция неполярного адсорбата на неполярном адсорбенте** – это универсальное дисперсионное взаимодействие, существующее в любых системах, где есть электроны. Оно, в частности, не зависит от температуры, и сила взаимодействия между двумя молекулами не зависит от присутствия других молекул. Кроме того, дисперсионные силы аддитивны, поэтому, например, в пористых средах их вклад в адсорбцию существенно возрастает.

2. **Адсорбция неполярного адсорбата на полярном адсорбенте** (например, ионные кристаллы) – здесь добавляются электрические силы притяжения молекул адсорбата, которые индуцируются в диполи в электрическом поле адсорбента – то есть индукционное притяжение. Аналогично проявляется адсорбция и при взаимодействии полярного адсорбата с неполярным адсорбентом.

3. **Адсорбция полярного адсорбата на полярном адсорбенте** сопровождается ориентационным кулоновским взаимодействием диполей адсорбата с электрическим полем адсорбента. Причем и индукционные и ориентационные силы не являются аддитивными: присутствие других молекул в поле взаимодействия двух молекулярных диполей ослабляет это взаимодействие, что имеет место в пористых средах с развитой поверхностью адсорбента.



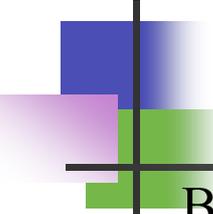
## Общие представления об адсорбции

---

В целом энергия взаимодействия складывается из трех указанных видов взаимодействия.

Наибольший вклад (для неполярных молекул - основной) вносит дисперсионное взаимодействие.

Целый ряд веществ, содержащихся в пластовых флюидах, может вследствие изменения термодинамических условий осаждаться на поверхности зерен пористой среды. Это может происходить со смолами и асфальтенами, которые входят в состав нефтей, с солями, которые содержатся в пластовой воде, или с различного рода добавками к закачиваемой в породы воде. Сорбционные процессы имеют существенное значение и при фильтрации газа в пористой среде. Количество сорбированного газа может достигать до 11-15% от его объема, заключенного в порах. Процесс сорбции газа породой можно рассматривать как двухэтапный – осаждение молекул газа на поверхности и диффузия внутрь блока зерен породы.



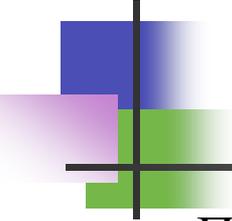
## Значение адсорбции в нефтегазовых пластах

---

В пластовой нефти присутствуют поверхностно-активные и полярные вещества, которые могут адсорбироваться породой. Пластовая вода также может быть поверхностно активна. При наличии активных центров на поверхности пор породы такие компоненты нефти, как **асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты, адсорбируются полярными группами к поверхности, неполярными** – наружу, вследствие чего поверхность становится гидрофобизованной.

Если поверхность неполярна, то в результате адсорбции нефти углеводородными радикалами к поверхности она покрывается гидратированной оболочкой полярных групп и может приобрести гидрофильные свойства.

**Адсорбция на разделе твердое тело – раствор играет большую роль в процессе миграции нефти и воды, разработки нефтяных месторождений, интенсификации добычи нефти и т.д.**

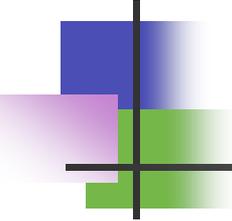


## Значение адсорбции в нефтегазовых пластах

---

При контакте нефти с горной породой возникающий на границе раздела нефть-порода адсорбционный слой с прилегающим граничным слоем, состоящим из поверхностно-активных компонентов нефти, под действием термобарокаталитических факторов за длительный период формирования залежи подвергается структурной и химической перестройке. В результате «эволюции» граничного слоя в зонах контакта породы с нефтью формируется твердая пленка, состоящая из уплотненных коксообразных продуктов превращения нефти. Толщина пленки составляет 0,3 - 0,5 мкм.

Нефти при фильтрации через различные горные породы изменяют свой состав и свойства. Направленность этих изменений обуславливается, прежде всего, адсорбционными процессами. На адсорбционные процессы, происходящие в пористой среде, большое влияние оказывает минералогический состав пород-коллекторов.



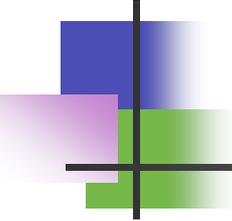
## Значение адсорбции в нефтегазовых пластах

---

Например, глинистые минералы влияют на перераспределение углеводородных групп нефтей при фильтрации.

Меньшая величина адсорбции асфальтенов для газонасыщенной нефти является следствием адсорбции молекул газа, содержащегося в нефти. Таким образом, степень газонасыщенности нефтей оказывает существенное влияние на величину адсорбции асфальтенов из нефтей. Установлено также, что в газонасыщенных нефтях величина адсорбции асфальтенов в исследованных диапазонах давлений от атмосферного до 10 МПа не зависит от давления.

На величину адсорбции при прочих равных условиях большое влияние оказывают статические или динамические условия: время достижения равновесной адсорбции в статических условиях составляет от 48 часов до 72 часов, в динамических условиях – более 380 часов.



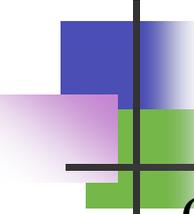
## Природа адсорбционных сил

---

Адсорбция пористым телом внешне выглядит как поглощение в объеме пор, но при этом не происходит внедрение сорбируемого вещества внутрь соседней фазы, происходит лишь накопление его у поверхности. В строгом определении адсорбции она рассматривалась как избыток вещества вблизи поверхности по сравнению с равным объемом вдали нее.

В ряде случаев удобнее рассматривать не избыток вещества, а все количество адсорбата вблизи поверхности.

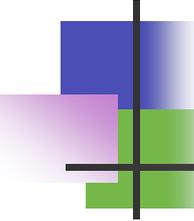
Это количество обозначают символом  $a$  и называют полным содержанием или просто адсорбцией. Так как для пористых твердых тел бывает затруднительно знать величину поверхности, то часто адсорбцию относят не к единице поверхности, а к единице массы (моль/кг или моль/г).



## Природа адсорбционных сил

Одно из определений адсорбции следующее – явление изменения концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объемной фазой называется адсорбцией. Адсорбционные явления многообразны, так как многообразны возможные сочетания агрегатного состояния и состава пограничных фаз.

Дж. Гиббс сформулировал более строгое определение понятия адсорбции – адсорбцией данного компонента на границе раздела двух фаз называется разность между фактическим количеством этого компонента в системе и тем его количеством, которое было бы в системе, если бы концентрации в обеих сосуществующих фазах были постоянны вплоть до некоторой геометрической поверхности разделяющей их. Эта разность может быть положительной или отрицательной, обозначается символом  $\Gamma$  и имеет размерность [моль/м]. Величину  $\Gamma$  еще называют избыточной адсорбцией по Гиббсу.

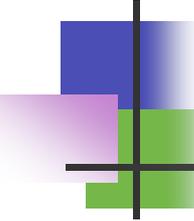


## Уравнение адсорбции Гиббса

---

В приведенном определении адсорбция отнесена к геометрической поверхности, не имеющей толщины (что особенно удобно при выводе уравнений), фактически, граница между фазами представляет собой очень тонкий (поверхностный) слой, в котором все свойства отличаются от свойства объемных фаз и изменяются не скачкообразно, а непрерывно. Поэтому, изучая границу раздела фаз, нужно рассматривать состояние трех фаз: двух объемных и одной поверхностной.

Если происходит адсорбция молекул, то этот процесс называется молекулярной адсорбцией. Ионная адсорбция - это изменение концентрации ионов на поверхности раздела фаз.



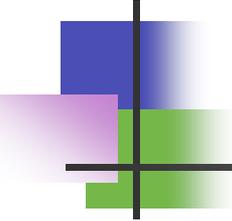
## Уравнение адсорбции Гиббса

---

Уравнение, устанавливающее связь между всеми параметрами адсорбции величиной поверхностного натяжения  $\sigma$ , концентрацией компонента  $C$  в одной из фаз, его адсорбцией  $\Gamma$ , было выведено Дж. Гиббсом. Оно является общим термодинамическим уравнением, справедливым для любых составов и природы поверхности раздела фаз:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

где  $C$  - концентрация компонента,  $\sigma$  - поверхностное натяжение.



## Уравнение адсорбции Гиббса

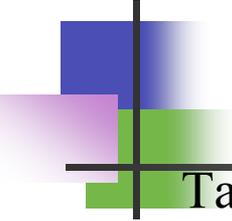
---

Это уравнение показывает, что если при адсорбции поверхностное натяжение  $\sigma$  уменьшается с ростом концентрации  $C$ , то есть  $d\sigma/dC < 0$ , то адсорбция  $\Gamma > 0$ . Это соответствует **поверхностно-активным веществам**.

Если поверхностное натяжение  $\sigma$  растет с ростом концентрации  $C$ , то  $d\sigma/dC > 0$  и адсорбция  $\Gamma < 0$ . Это соответствует **поверхностно-инактивным веществам**.

Если известна зависимость натяжения  $\sigma$  от концентрации  $C$ , то можно для каждого значения концентрации найти  $d\sigma/dC$  и по уравнению Гиббса вычислить значение адсорбции  $\Gamma$ .

Растворение веществ в жидкостях обычно сопровождается изменением поверхностного натяжения.



## Уравнение адсорбции Гиббса

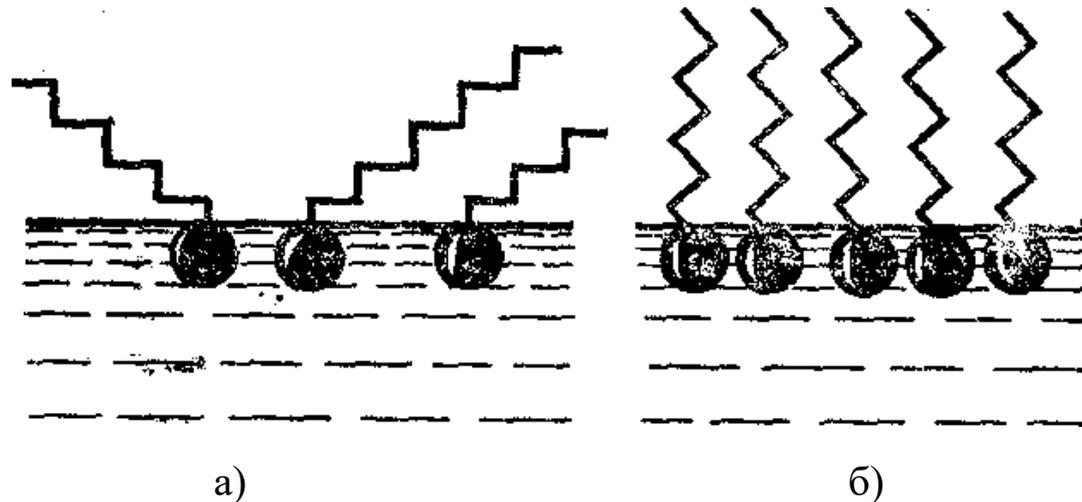
Так, при растворении неорганических солей в воде поверхностное натяжение на границе водный раствор-воздух незначительно повышается, а при растворении органических веществ (спирта и др.) оно значительно понижается.

**Вещества, понижающие поверхностное натяжение раствора, называются поверхностно активными.** Они адсорбируются поверхностным слоем, то есть сосредотачиваются в поверхностном слое в большей концентрации, чем в основном объеме раствора.

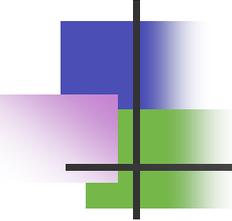
Понижение поверхностного натяжения растворов обусловлено тем, что притяжение растворенных молекул к молекулам растворителя меньше, чем взаимное притяжение последних. При таком соотношении молекулярных сил молекулы растворенного вещества выталкиваются из объема на поверхность фазового раздела, то есть происходит адсорбция его из раствора, что и вызывает понижение свободной поверхностной энергии или поверхностного натяжения.

# Уравнение адсорбции Гиббса

С увеличением концентрации поверхностно активного вещества в растворе адсорбционный слой уплотняется, что сопровождается понижением поверхностного натяжения. На рисунке 1 показаны ненасыщенный и насыщенный адсорбционные слои.



Ненасыщенный (а) и насыщенный (б) адсорбционный слой  
Рисунок 1

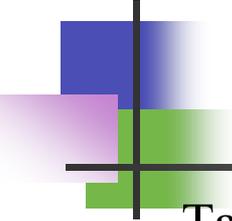


# Теплота адсорбции

---

Интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат зависит от состояния адсорбента, от того, какое количество адсорбата предварительно адсорбировано его поверхностью (от заполнения поверхности). Поэтому различают два основных понятия: интегральная и дифференциальная теплота адсорбции, подобно тому, как эти понятия употребляются применительно к теплотам растворения.

Интегральной теплотой адсорбции  $Q$  называется полное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции  $n$  молей адсорбата. Ее относят к единице массы адсорбента (Дж/кг). Дифференциальной теплотой адсорбции  $q$  называют отнесенное к 1 моль адсорбата дополнительное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции бесконечно малого количество адсорбата.



## Теплота адсорбции

---

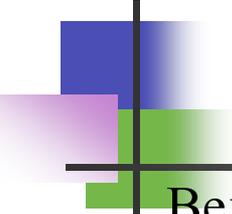
Таким образом, **интегральная** и **дифференциальная** **теплота адсорбции** определяется по формулам

$$q = \frac{dQ}{da}, \quad \text{или} \quad Q = \int_{a_1}^{a_2} q da$$

где  $a$  - величина адсорбции.

Теплота физической адсорбции превышает теплоту конденсации обычно не более, чем на  $\sim 20$  кДж/моль.

Хемосорбция протекает довольно медленно и обычно необратима. Теплота хемосорбции обычно высока (100-200 кДж/моль).



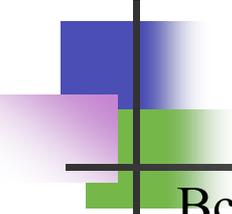
## Теплота адсорбции

---

Величина адсорбции  $a$  - функция природы адсорбента и адсорбата зависит от взаимодействия между ними. Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента имеет ту же природу, что и взаимодействие молекул внутри одной фазы.

Некоторое усложнение состоит, в том, что при адсорбции взаимодействуют молекулы, принадлежащие разным фазам, а на границе раздела фаз неизбежно существует асимметрия сил взаимодействия. Кроме того, молекулы адсорбата взаимодействуют не с единичной молекулой адсорбента, а с их совокупностью, благодаря чему силы взаимодействия в зависимости от их природы могут либо возрастать, либо ослабевать.

Для данной пары адсорбент-адсорбат величины адсорбции  $a$  или  $\Gamma$  - определяется двумя основными термодинамическими параметрами состояния: температурой  $T$  и давлением  $p$  при газообразном адсорбате или температурой  $T$  и концентрацией  $C$  при адсорбции из растворов.



## Теплота адсорбции

---

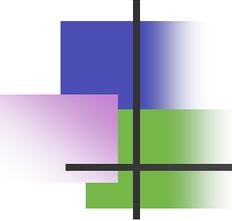
Все три величины - адсорбция  $a$ , температура  $T$  и давление  $p$  (концентрация  $C$ ) - связаны функциональной зависимостью, называемой термическим уравнением обратимой сорбции:

$$f(a, p, T) = 0, \text{ или } f(\Gamma, c, T) = 0.$$

В теории адсорбции часто рассматривают адсорбционное равновесие при условии, что один из параметров, входящих в термическое уравнение, поддерживают постоянным.

Адсорбция, если она выражена не как избыток, а как полное содержание всегда возрастает с повышением равновесного давления (концентрации).

Так как адсорбция - процесс экзотермический, то при повышении температуры величина адсорбции снижается.



## Изотермы адсорбции

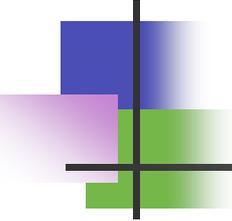
---

Уравнения, связывающее величину адсорбции с температурой при постоянном равновесном давлении или постоянной равновесной концентрации носит название соответственно **изобары и изопикны адсорбции**.

Теория адсорбционного равновесия ставит задачей на базе определенной модели процесса адсорбции составить ее математическое описание.

Уравнение в идеале должно количественно описывать зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбата в объемной фазе при различных температурах, а также правильно предсказывать изменение теплоты адсорбции от заполнения адсорбента.

Наиболее часто при этом находят **уравнение изотермы адсорбции**.



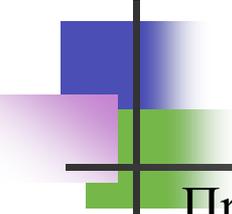
## Изотермы адсорбции

---

Форма изотермы адсорбции на твердых телах зависит от многих параметров: свойств адсорбента и адсорбата, взаимодействия адсорбент-адсорбат, взаимодействия молекул адсорбата между собой в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. В области малых давлений (концентраций) и соответствующих им малых заполнений поверхности взаимодействие между молекулами адсорбата незначительно и сводится к простейшей форме, описываемой законом Генри:

$$A = kp, \text{ или } a = kC$$

Величина адсорбции пропорциональна концентрации адсорбтива в растворе. Коэффициент пропорциональности  $k$  (коэффициент Генри) - является мерой интенсивности адсорбции.



## Изотермы адсорбции

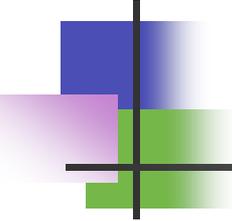
---

При больших давлениях (концентрациях) и соответствующих им больших заполнениях адсорбцию часто выражают эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = \frac{\chi}{m} = \beta c^{1/n}$$

где  $\chi$  — количество адсорбированного вещества,  $m$  — масса адсорбента,  $\beta$  и  $n$  — константы, характерные для каждой адсорбированной системы.

Уравнение Фрейндлиха применимо для адсорбции недиссоциируемых или слабо диссоциируемых веществ, когда вещества адсорбируются в виде целых молекул. Такие явления происходят при молекулярной адсорбции, которая характеризуется следующим правилом: чем лучше данный растворитель смачивает твердую поверхность, тем меньше адсорбция молекул растворенного вещества из растворителя на данной поверхности, и наоборот.



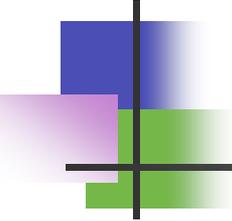
## Изотермы адсорбции

---

Уравнение Фрейндлиха нельзя применять при очень малых и очень больших концентрациях, когда кривая зависимости адсорбции от концентрации принимает вид прямой линии и показатель  $1/n$  становится равным нулю или единице.

Как и все обратимые процессы, адсорбция подчиняется принципу подвижного равновесия. Так, при повышении температуры равновесие сдвигается в сторону эндотермического процесса.

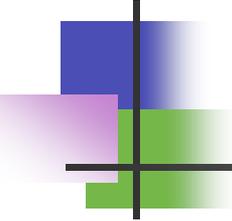
Это означает, что с повышением температуры равновесие сдвигается в сторону десорбции и количество адсорбированного вещества уменьшается. С повышением давления, как правило, увеличивается количество адсорбированного газа.



# Контрольные вопросы

---

1. Дайте определение явления адсорбции.
2. В чем состоит различие между адсорбцией и абсорбцией?
3. Объясните сходство и различие явлений физической и химической адсорбции.
4. От каких факторов зависит процесс адсорбции?
5. Объясните причину возникновения различных вариантов физической адсорбции.
6. Как проявляются адсорбционные процессы в нефтегазовых системах?
7. Что такое изотермы адсорбции?
8. Запишите формулы, описывающие изотермы адсорбции Генри и Фрейндлиха.



## Рекомендуемая литература

---

1. Мухаметова З.С., Физика нефтяного и газового пласта. Электронный учебно-методический комплекс, 2-ое издание, переработанное, Уфа, 2013.
2. Физика пласта: Учебное пособие / Авт.-сост. Т.Б. Кочина, В.Н. Спиридонова, Н.Н. Родионцев, И.А. Круглов. – Нижневартовск: Изд-во Нижнеарт. гос. ун-та, 2017.
3. Мирзажданзаде А.Х., Аметов И.М., Ковалев А.Г. Физика нефтяного и газового пласта. М., Недра, 2012.
4. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. М., Недра, 2012.
5. Ковалева Л.А. Физика нефтегазового пласта. – Учебное пособие. Уфа, РИО БашГУ, 2013.
6. Воронина Н.В., Чупров В.В. Лабораторный практикум по дисциплине Физика пласта, Ухта: УГТУ, 2017.
7. Ермилов О.М. и др. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. М., Недра, 2012.
8. Технология добычи нефти и газа. Лабораторный и расчетный практикум для студентов специальности 185 «Нефтегазовая инженерия и технологии»/В.Г. Топоров, С.Ф. Поверенный, Е.П. Варавина, Е.А. Яцкевич. – Х.: НТУ «ХПИ», 2018.