

文章编号:0253-9993(2013)05-0817-05

气体吸附等温线法表征页岩孔隙结构的模型 适用性初探

杨 侃¹,陆现彩¹,徐金覃¹,尹宏伟¹,胡文瑄^{1,2}

(1. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 地球科学与工程学院,江苏 南京 210093;2. 南京大学 能源科学研究院,江苏 南京 210093)

摘要:针对常见的基于探针气体吸附等温线的孔隙表征方法,通过选择3件标准样品(介孔和微孔材料以及纳米碳管),对比分析了BJH法、HK法和QSDFT法的结果。研究发现BJH法和HK法分别仅适用于介孔和微孔的表征,而QSDFT法对介孔和微孔的表征都适用。鉴于页岩孔隙具有孔径分布广、孔隙结构复杂的特点,因此建议在分析页岩孔隙结构时宜采用QSDFT方法。同时,还分析了2件采自四川筇竹寺组的页岩样品,分析结果表明:该页岩富含微孔。按照BJH法得到的孔径分布进行的估算,所得甲烷吸附容量显著低于QSDFT方法的结果。

关键词:气体吸附等温线;页岩;孔径分布;BJH法;HK法;QSDFT法

中图分类号:P618.13 **文献标志码:**A

Preliminary verification of common calculation methods of pore size distribution of shale based on gas adsorption isotherm

YANG Kan¹, LU Xian-cai¹, XU Jin-tan¹, YIN Hong-wei¹, HU Wen-xuan^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Engineering, State Key Lab for Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Institute of Energy Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In this study, three standard samples (including one microporous sample, one mesoporous sample and one nanotube sample) were used to evaluate the applicability of three commonly used methods (BJH, HK and QSDFT) for the calculation of pore size distribution. The BJH method is found to be only valid for the characterization of mesopores and the HK is only valid for micropores. The QSDFT method works well for both mesopores and micropores and therefore is suggested to be used in characterizing the pores of shale samples due to the nature of the complexity in its pore structure. At the same time, two shale samples from Qiongzhusi formation of Sichuan basin were analyzed. According to the calculation results, the shale sample is rich in micropores (<2 nm). The gas potential would be greatly underestimated if the BJH method is used in the evaluation of shale methane adsorption.

Key words: adsorption isotherm; shale; pore size distribution; BJH; HK; QSDFT

有机质和无机矿物通常形成复杂的孔体系,这些复杂的孔体系为甲烷的吸附提供大量的吸附位,从而有利于页岩气的富集^[1-7]。钟太贤等^[8]采用压汞法和低温气体吸附法研究了中国南方古生界海相龙马溪组页岩的孔隙特征,研究发现该组页岩样品的平均孔径约为7 nm。Chalmers等^[9]对北美Barnett等地页岩的研究发现,大孔和介孔通常是粒间孔或者存在于

干酪根聚集体中,介孔通常充当联通不同干酪根聚集体中大孔的通道。所有样品的孔体积和比表面积都随孔径的减小而增加(尤其是微孔部分),这说明微孔部分对比表面积的贡献极其重要^[10-12]。因此在衡量页岩甲烷吸附量的时候,不能简单的只考察页岩总的孔体积而是要详细查明页岩样品的孔径分布才能对页岩甲烷吸附量做出更准确的评价。

收稿日期:2013-01-25 责任编辑:王婉洁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214703);国家自然科学基金资助项目(41103029,41072096)

作者简介:杨侃(1982—),男,山东青岛人,博士后。Tel:025-83594664, E-mail:yangkank@nju.edu.cn

本文将在低温氮气吸附实验的基础上,针对2个人工合成标样(微孔和介孔材料)和一个纳米碳管材料,对比基于气体吸附等温线的计算孔径分布几种常用方法的优缺点和适用范围。最后,对2个四川盆地的页岩岩芯样品进行孔径分布表征方法的对比。

1 样品和实验方法

采用2个标准样品分别是13X分子筛(孔结构特征为直径1.37 nm的球形孔与直径0.75 nm的圆柱形孔^[13])和Silica-Alumina(平均孔直径为 (11.6 ± 1.5) nm)。采用的人工合成纳米碳管样品孔径约为1.5 nm。2个页岩样品(威远—资阳地区Zi4-4225m和川中Anping1-5035m)都是四川筇竹寺组的海相页岩钻井岩芯,矿物组成以黏土矿物,石英和碳酸盐为主,有机质含量为0.5%~4.0%, R_0 值为2%~4%^[14]。

使用美国Micromeritics公司的ASAP 2010M+C型全自动比表面测定仪,按标准的测定程序,获得了样品的低温(77.4 K)氮气吸附脱附等温线。样品预先在100℃下持续抽真空24 h以去除挥发性物质,样品质量为0.5 g左右,相对压力选择为0.000 01~0.998 00(111个点),并完成脱附过程。

研究所采用的气体吸附等温线法的最小探测范围为所使用的探测气体分子的直径,可探测孔径大于0.5 nm的开口孔隙^[15]。据IUPAC的孔径分类:微孔<2 nm,介孔2~50 nm,大孔>50 nm。常用的基于气

体吸附等温线的计算孔径分布的方法有3种。①BJH方法^[9,16],Barrett等^[16]提出的基于Kelvin方程的BJH法是介孔孔径分布常用的方法,其有效表征范围是大于2 nm的介孔。②HK方法^[17-18],由Horvath和Kawazoe^[17]建立的HK法将相对压力与有效孔径联系起来,是常用表征微孔材料孔径分布的经典方法。③DFT方法^[19-21],经典DFT法^[19]通过求解体系的巨势函数,对密度分布的积分,就能获得特定孔径下在该温度压力条件的吸附量。通过计算一系列标准孔径下的等温线,就可以对实验吸附等温线进行拟合,从而获得实验样品的孔径分布信息。在经典的DFT方法中孔壁被假定为光滑的,为了考虑孔壁表面形态不平整、能量不均一性的影响,笔者采用了改进的DFT方法(quenched solid density functional theory, QSDFT),该方法通过引入表面粗糙度,改善了多种微孔-介孔材料的孔隙表征精度^[20-21]。

2 结果分析

2.1 标准样品和人工合成纳米碳管

人工合成标样Silica-Alumina的孔隙特点是圆柱形的孔,孔直径约为11.6 nm。图1给出的是该标样的吸附等温线以及用不同方法计算得到的孔径分布。从图1中可知BJH法和QSDFT法给出的孔径分布都比较好的反映了该标样的孔结构特征,但是HK法给出的结果是1 nm以下的孔为主,这与样品孔结构特征不符,说明HK法对于介孔的表征较差。

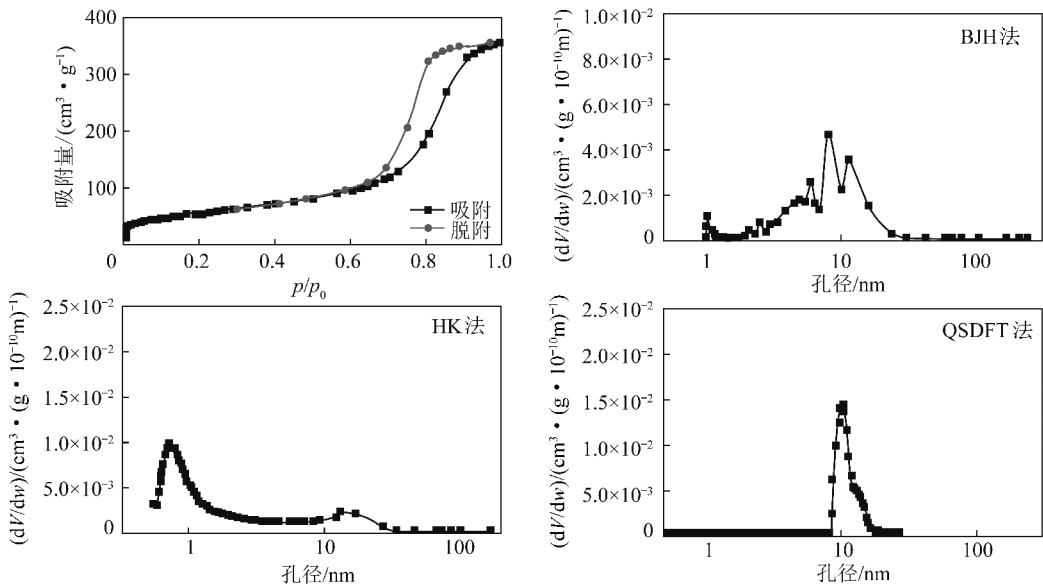


图1 标样Silica-Alumina的吸附等温线以及用不同方法计算得到的孔径分布

Fig. 1 Isotherm of Silica-Alumina and its PSDs calculated by different methods

图2为13X分子筛的吸附等温线以及用不同方法计算得到的孔径分布。13X为典型的沸石分子筛,孔

喉为直径0.75 nm左右的圆柱形孔。从图2可知,BJH法无法获得1 nm以下的微孔信息,而HK法和QSDFT

法都计算获得了 1 nm 以下的微孔信息,得到的孔径值分别是 0.84 nm 和 0.76 nm,说明 QSDFT 法对于微孔材料的表征较 HK 法更为精确。图 3 给出的是纳米碳管的吸附等温线及孔径分布。从吸附等温线看,该样

品有微孔和介孔 2 个尺寸范围的孔隙,分别对应纳米碳管的内孔和碳管间孔。从滞后环的形态看,介孔应该有两个比较集中的尺度范围。QSDFT 法计算得到的微孔为 1.5 nm 左右,介孔为 10 nm 左右。

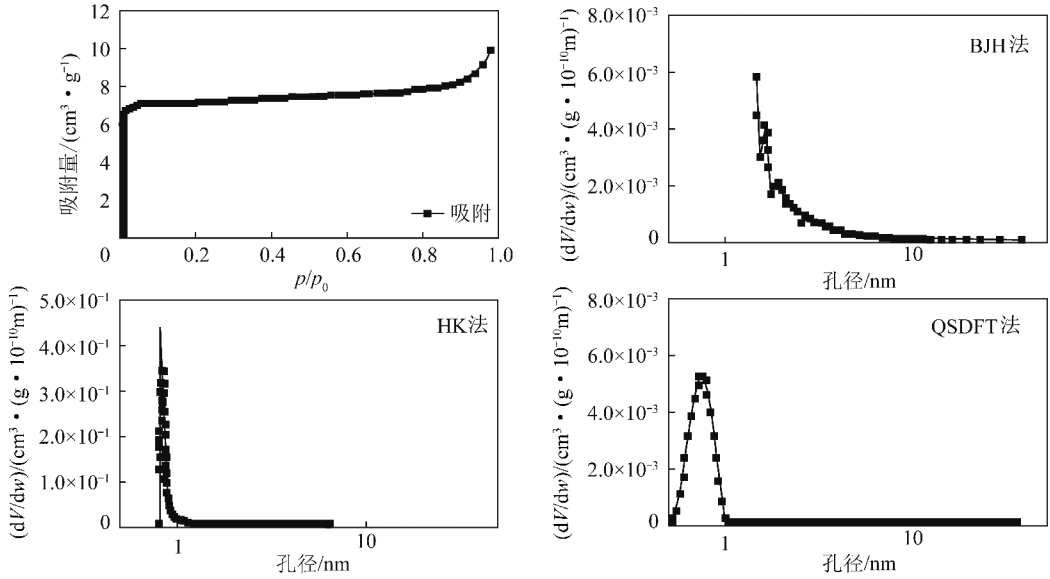


图 2 标样 13X 分子筛的吸附等温线以及用不同方法计算得到的孔径分布

Fig. 2 Isotherm of molecular sieve 13X and its PSDs calculated by different methods

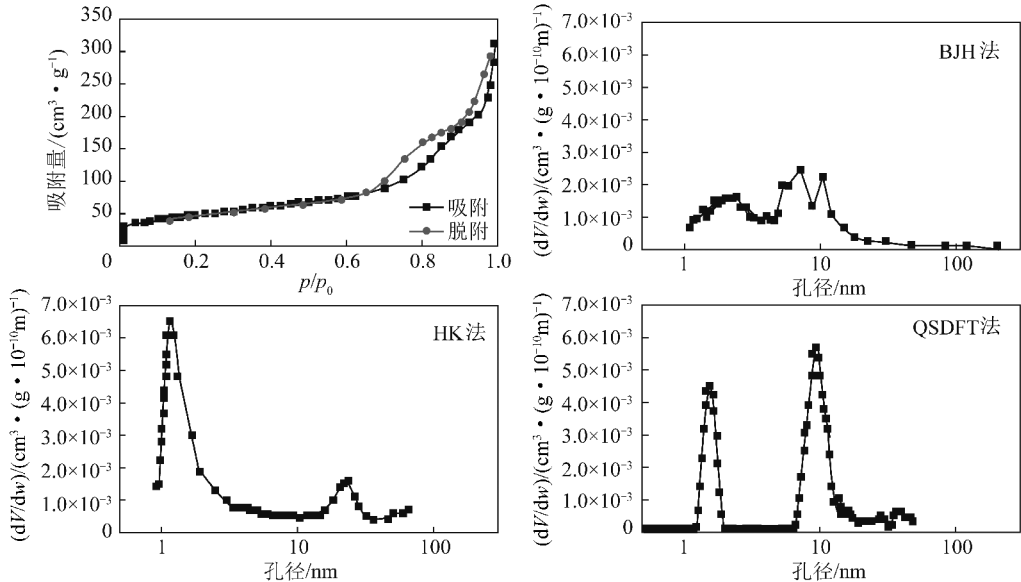


图 3 纳米碳管的吸附等温线以及孔径分布计算结果的对比

Fig. 3 Isotherm of carbon nanotube and its PSDs calculated by different methods

由上述 3 件样品的分析结果看, QSDFT 法的微孔计算结果与 HK 法的计算结果基本一致,介孔部分的结果与 BJH 法的结果基本一致。但是无论是 BJH 法还是 HK 法都无法对全孔径范围(包含微孔和介孔)进行有效的表征。因而对于同时包含微孔和介孔的材料,应该采用 QSDFT 法进行表征更为合适。

2.2 页岩样品分析

页岩样品是含有丰富的微纳米孔隙的天然样品,

包括微孔、介孔和大孔等多种尺度的孔隙,因而 QSDFT 方法是表征页岩样品的首选方法。

图 4 给出的是页岩样品 Zi4-4225m 的吸附等温线以及孔径分布计算结果的对比。由 QSDFT 法的计算结果可知,该页岩样品以 0.6 nm 左右的微孔为主,并伴有少量 1~3 nm 的孔。BJH 法结果为 1 nm 左右的孔为主,而 HK 法的结果为 0.7 nm 左右的孔为主,并伴有少量小于 4 nm 的孔。这说明对于该页岩样品

来说,其孔结构以微孔为主,BJH法的结果的偏差较大,但是HK法也可以较好地反映该样品的孔结构特征。

图5给出的是页岩样品 Anping1-5035m 的吸附

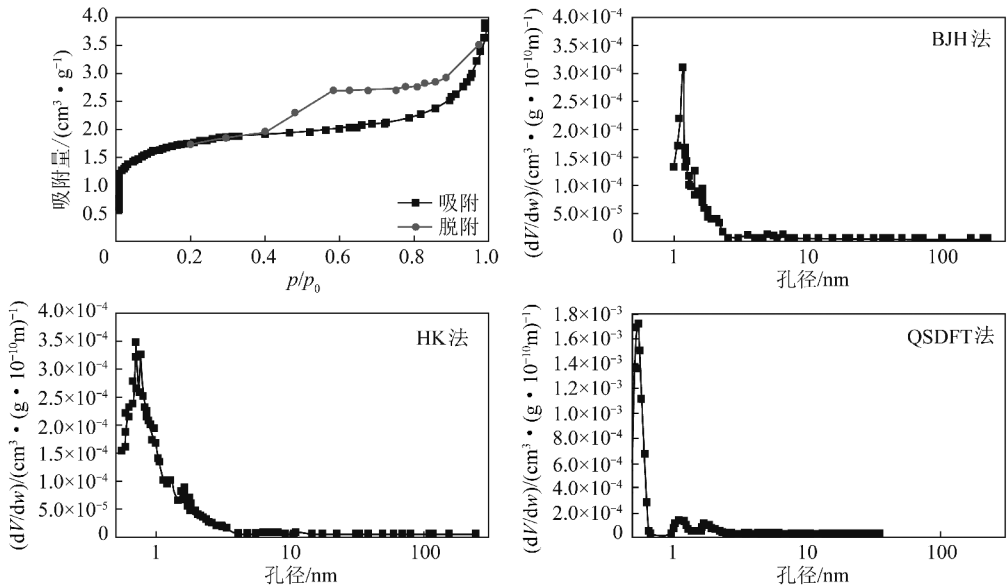


图4 页岩样品 Zi4-4225m 的吸附等温线以及孔径分布计算结果的对比

Fig. 4 Isotherm of Zi4-4225m and its PSDs calculated by different methods

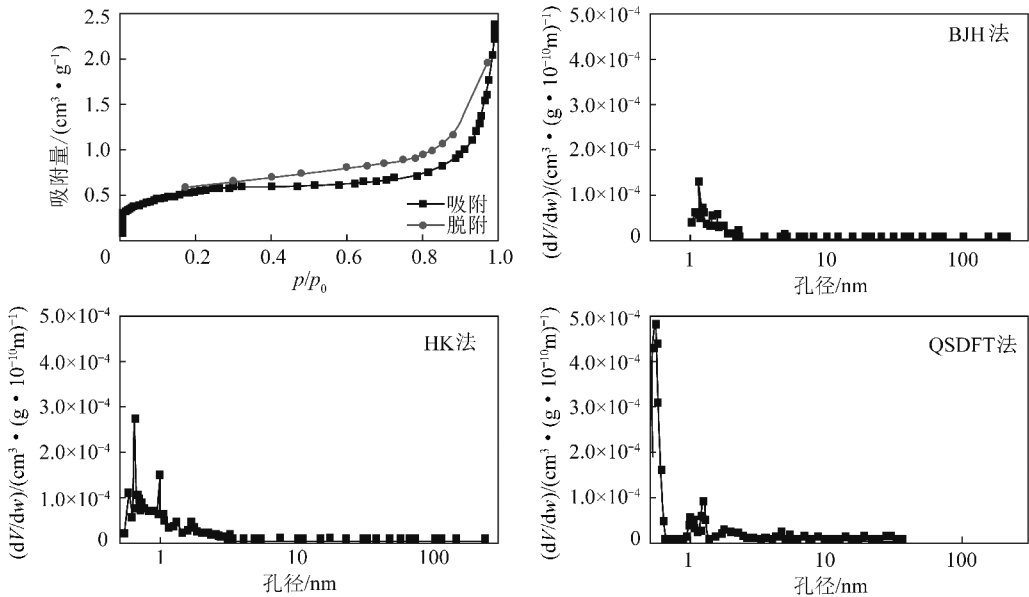


图5 页岩样品 Anping1-5035m 的吸附等温线以及孔径分布计算结果的对比

Fig. 5 Isotherm of Anping1-5035m and its PSDs calculated by different methods

四川2个页岩样品的孔径分布都是以微孔为主,这与Chalmers等^[18]对北美Barnett等地区的页岩样品的研究结果是一致的,说明页岩样品微孔为主的孔隙特征具有普遍性。

笔者在煤岩对甲烷吸附容量的计算结果表明^[11-12],微孔体积含量是煤岩甲烷吸附容量的决定因素,单位孔体积下在2 000 m 的深度0.5 nm 孔的

等温线以及孔径分布计算结果的对比。由QSDFT法的计算结果可知,该页岩样品以0.55 nm左右的微孔为主,并伴有少量1 nm和2 nm的孔。HK法反映了类似的孔结构特征,BJH法偏差较大。

甲烷绝对吸附容量是5 nm孔的3倍以上。由于微孔在气体吸附能力上要明显高于介孔,因而在相同孔体积的前提下,微孔比例越大则相应的甲烷吸附容量也越大。如果按照BJH法得到的孔径分布进行甲烷吸附量的估算,那么其得到的页岩样品甲烷吸附容量将被严重低估。综上所述,对于页岩样品来说,进行孔径分布的表征宜采用QSDFT法。

3 结 论

(1) BJH 法仅适用于介孔的表征, HK 法仅适用于微孔的表征, 而 QSDFT 法对介孔和微孔的表征都适用, 并且其微孔的表征更精确, 因而 QSDFT 更适合对页岩孔隙结构进行表征。

(2) 通过对 2 个四川页岩样品的孔径分布计算发现, 该页岩的孔以微孔为主, 如果按照 BJH 法得到的孔径分布进行甲烷吸附量的估算, 那么其得到的页岩样品甲烷吸附容量将被严重低估。

参考文献:

[1] 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义[J]. 地球科学进展, 2010, 25(6): 597-604.
Zhang Xuefen, Lu Xiancai, Zhang Linye, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance [J]. Advances in Earth Science, 2010, 25(6): 597-604.

[2] Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 70(1-3): 223-239.

[3] 朱炎铭, 陈尚斌, 方俊华, 等. 四川地区志留系页岩气成藏的地质背景[J]. 煤炭学报, 2010, 35(7): 1160-1164.
Zhu Yanming, Chen Shangbin, Fang Junhua, et al. The geologic background of the Siluric shale gas reservoiring in Szechwan, China [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(7): 1160-1164.

[4] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3): 438-444.
Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444.

[5] 黄金亮, 邹才能, 李建忠, 等. 川南志留系龙马溪组页岩气形成条件与有利区分析[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 782-786.
Huang Jinliang, Zou Caineng, Li Jianzhong, et al. Shale gas accumulation conditions and favorable zones of Silurian Longmaxi Formation in south Sichuan Basin, China [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 782-786.

[6] 柳蓉, 刘招君, 柳世友, 等. 依兰盆地煤与油页岩赋存特征及成矿规律研究[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 776-781.
Liu Rong, Liu Zhaojun, Liu Shiyu, et al. Coal and oil shale occurrence characteristic and metallogenic regularity in Yilan Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 776-781.

[7] Meng Zhaoping, Xiao Xianming. Analysis of the mechanical property of mudstone/shale in paralic coal measures and its influence factors [J]. Journal of Coal Science & Engineering (China), 2013, 19(1): 1-7.

[8] 钟太贤. 中国南方海相页岩孔隙结构特征[J]. 天然气工业, 2012, 32(9): 1-4.
Zhong Taixian. Characteristics of pore structure of marine shales

in South China [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(9): 1-4.

[9] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.

[10] Zhang T W, Ellis G S, Ruppei S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.

[11] Yang K, Lu X C, Lin Y Z, et al. Deformation of coal induced by methane adsorption at geological conditions [J]. Energy & Fuels, 2010, 24: 5955-5964.

[12] Yang K, Lu X C, Lin Y Z, et al. Effects of CO₂ adsorption upon coal deformation during geological sequestration [J]. Journal of Geophysical Research, 2011, 116(B8): 1978-2012.

[13] Broussard L, Shoemaker D P. The structures of synthetic molecular sieves [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1960, 82: 1041-1051.

[14] 胡琳, 朱炎铭, 陈尚斌, 等. 中上扬子地区下寒武统筲竹寺组页岩气资源潜力分析[J]. 煤炭学报, 2012, 37(11): 1871-1877.
Hu Lin, Zhu Yanming, Chen Shangbin, et al. Resource potential analysis of shale gas in Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in Middle & Upper Yangtze region [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(11): 1871-1877.

[15] 杨侃, 陆现彩, 刘显东, 等. 基于探针气体吸附等温线的矿物材料表征技术 II——多孔材料的孔隙结构[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(4): 362-368.
Yang Kan, Lu Xiancai, Liu Xiangdong, et al. Characterization technique of mineral material based on probe gas adsorption isotherm II: nano-pore structure of porous material [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(4): 362-368.

[16] Barrett E P, Joiner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: computations from nitrogen isotherms [J]. Journal of American Chemistry Society, 1951, 73(1): 373-380.

[17] Horvath G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1983, 16(8): 470-475.

[18] Hasegawa G, Kanamori K, Nakanishi K, et al. New insights into the relationship between micropore properties, ionic sizes, and electric double-layer capacitance in monolithic carbon electrodes [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(50): 26197-26203.

[19] Olivier J P, Conklin W B, Rouguerol J. Characterization of porous solids [M]. Amsterdam: Elsevier, 1994.

[20] Ravikovitch P I, Neimark A V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials [J]. Langmuir, 2006, 22: 11171-11179.

[21] Neimark A V, Lin Y Z, Ravikovitch P I, et al. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons [J]. Carbon, 2009, 47: 1617-1628.