

# 氮气吸附法和压汞法 在测试泥页岩孔径分布中的对比<sup>\*</sup>

谢晓永<sup>1,2</sup> 唐洪明<sup>1,2</sup> 王春华<sup>2</sup> 白蓉<sup>2</sup> 王自力<sup>2</sup>

(1. “油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油大学 2. 西南石油大学资源与环境学院)

谢晓永等. 氮气吸附法和压汞法在测试泥页岩孔径分布中的对比. 天然气工业, 2006, 26(12):100-102.

**摘 要** 泥页岩比表面大, 孔隙小, 结构复杂, 易吸水膨胀, 一般方法很难准确描述其孔径分布情况。对泥页岩孔径分布的研究在石油钻井, 完井, 储层描述, 泥页岩盖层封闭性等方面有着重要的意义。实验分别使用氮气吸附法和压汞法对同一泥页岩进行孔径分析。氮气吸附法中使用 BJH 原理分析泥页岩的中孔径, 使用 DA 原理分析泥页岩的微孔径; 压汞法中使用 Washburn 公式分析泥页岩整体孔隙, 对两种方法实验结果进行对比。氮气吸附法在泥页岩微孔和中孔分析方面有优势, 能分别对泥页岩的微孔和中孔进行详细的描述; 而压汞法受泥页岩孔径分布不均一性影响相对较小, 能弥补氮气吸附法在大孔分析方面的不足。把氮气吸附法和压汞法测得的孔径分布结果结合使用, 可以得到泥页岩从微孔到大孔的孔径分布情况。

**主题词** 钻井 完井 泥页岩 氮气吸附法 压汞法 孔径分布

泥页岩是一种重要的沉积岩, 对其研究在石油勘探开发中具有举足轻重的作用。泥页岩比面积大, 孔隙小, 结构复杂, 是重要的生油岩石, 也是重要的盖层岩石, 在一些泥岩裂隙油气藏中还可作储集层。其微孔隙在生油岩中是油气初次运移重要通道。盖层中微孔隙含量对盖层的封闭性起着重要的作用。在工程领域, 由于泥页岩地层的吸水膨胀性, 钻井和完井过程中, 会引起地层垮塌, 造成钻井事故, 甚至并眼报废。即使采用欠平衡钻井, 也可能存在同样的问题。要解决这些问题, 就需要详细了解泥页岩中孔径分布这个最基础的参数。目前广泛使用压汞法进行测试, 但是由于压汞法要求的圆柱体模型与泥页岩的层状孔隙相差甚远, 同时受技术水平的限制, 其对泥页岩微孔径和中孔径的分析准确度不高。而氮气吸附法能很详细的测试出泥页岩的微孔径和中孔径的分布情况。孔径范围定义<sup>[1]</sup>: 大于 50 nm 为大孔; 2~50 nm 为中孔, 小于 2 nm 为微孔。

## 一、测试原理

### 1. 氮气吸附法原理

氮气吸附法<sup>[2]</sup>将烘干脱气处理后的样品置于液氮中, 调节不同试验压力, 分别测出对氮气的吸附

量, 绘出吸附和脱附等温线。根据滞后环的形状确定孔的形状, 按不同的孔模型计算孔分布、孔容积和比表面积。

(1) 孔半径计算。氮气吸附法用递推法计算不同孔径区间的孔半径, 常用的是 Kelvin 原理。Kelvin 原理假设孔隙为圆柱状。计算公式如下<sup>[1]</sup>:

$$r_k = \frac{-2\gamma_m}{RT \ln(p/p^0)} \quad (1)$$

式中:  $\gamma$  为在  $N_2$  沸点时的表面张力;  $V_m$  为液  $N_2$  时的摩尔体积;  $R$  为气体常数;  $T$  为  $N_2$  的沸点 (77 K);  $p/p^0$  为  $N_2$  的相对压力;  $r_k$  为孔的 Kelvin 半径。

(2) 孔径分布计算。对于大多数的中孔使用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 原理进行计算孔径分布, 计算公式如下<sup>[1]</sup>:

$$V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 \left( \Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{ej} \right) \quad (2)$$

式中:  $V_{pn}$  为孔隙容积;  $r_{pn}$  为最大孔半径;  $r_{kn}$  为毛细管半径;  $V_n$  为毛细管体积;  $t_n$  为吸附的氮气层厚度;  $A_{ej}$  为先前排空后的面积。

对于泥页岩的层状微孔隙模型, 使用 DA (Dubinin-Astakhov) 原理计算。DA 公式如下<sup>[1]</sup>:

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{-RT \ln p/p^0}{E} \right)^n \right] \quad (3)$$

\* 本文为国家重点实验室“油气藏地质及开发工程”基金项目(编号: PLN0413)。

作者简介: 谢晓永, 1982 年生, 硕士研究生; 从事储层微观分析及保护技术研究。地址: (610500) 四川省成都市新都区西南石油大学国家重点实验室 207 室。电话: (028) 83032806。E-mail: assurexie@163.com

式中:  $W$  是在压力  $p/p_0$  和温度  $T$  时吸附的质量;  $W_0$  为吸附的总质量;  $T$  为温度;  $E$  为特征能量;  $n$  为非整数值(通常为  $1\sim 3$ )。  $n$  和  $E$  是在微孔区域内相对压力低时不断地将非线性曲线与吸附等温线拟合计算得到的。然后将得到的  $n$  和  $E$  值带入下式, 就能计算出微孔径分布情况。

$$\frac{d(w/w_0)}{dr} = 3n \left( \frac{K}{E} \right)^n r^{-(3n+1)} \exp \left[ - \left( \frac{K}{E} \right)^n r^{-3n} \right] \quad (4)$$

式中:  $r$  为半径;  $K$  为相互作用常数,  $2.96 \text{ kJ} \cdot \text{nm}^3 / \text{mol}$ 。

## 2. 压汞法原理

压汞法假设多孔材料的内部空隙呈小不等的圆柱状, 并且每条孔隙都能延伸到样品外表面, 从而与汞直接接触, 接触角约为  $140^\circ$ 。根据 Wasburn<sup>[2-3]</sup> 公式:  $r = 2\beta_{\text{Hg}} \cos \theta / p$ 。在一定压力下, 汞只能渗入相应既定大小的孔中压入汞的量就代表内部孔的体积, 逐渐增加压力, 同时计算汞的压入量, 可测出多孔材料孔隙容积的分布状态。压汞法使用的 Wasburn 公式对大孔的分析很准确, 但是对微孔和中孔的分析就存在较大误差, 原因如下: ① Wasburn 公式假设孔隙为圆柱体, 与泥页岩的层状孔隙和微裂缝相差很大; ② 压汞法假设测试样品孔隙表面是光滑的, 但是泥页岩孔隙表面形态凹凸不平, 增大了毛细管压力, 测试时就将表面粗糙的大孔体积计算入微孔体积内; ③ 当施加压力达到孔喉毛细管压力阈值时, 汞就进入孔隙内, 计算注入总量。当出现外表微孔连接内部中孔或大孔时, 就把进入内部孔隙的汞算入小孔范围内。而氮气吸附法就不受以上几点的影响, 能分别计算出微孔和中孔的分布。

## 二、实验部分

着重介绍氮气吸附法实验, 实验使用仪器是美国 Quantachrome 公司生产的 nove2000e 自动氮气吸附仪, 采用容量法, 以高纯氮气为吸附质。

### 1. 实验步骤

本次实验选用的样品是南海某油气田的硬脆型泥页岩, 该油气田在钻遇此泥页岩层时经常出现井壁坍塌, 甚至卡钻事故, 具有代表性。具体实验步骤如下: ① 对样品进行洗油处理; ② 将样品分成两份备用, 一份做压汞实验, 一份做氮气吸附实验; ③ 氮气吸附法测试中, 将样品制成粒径约  $3 \text{ mm}$  的颗粒状, 重量约  $1 \text{ g}$ , 烘干后装入专用试管中, 置于仪器脱气室内进行脱气处理; ④ 脱气完成后将试管置于液氮中, 移至分

析室进行分析, 测试氮吸附量和压力, 生成等温吸附—脱附曲线; ⑤ 分析等温吸附—脱附曲线滞留环形态, 使用相应原理进行计算, 得到孔径分布曲线。

### 2. 实验结果与分析

(1) 氮气吸附法。从等温吸附—脱附曲线看, 低压端有凸起, 高压端大幅度向下凹, 属于第 II 类吸附线。低压端凸起, 表明该泥页岩有大量微孔和中孔存在, 气体在孔内吸附时, 其第一层吸附热比气体凝聚开始时的液化热的数值大, 物质对气体的吸附能力大于气体的凝聚力; 高压端陡升, 并且未能达到吸附饱和, 说明样品中含有大于  $50 \text{ nm}$  的大孔隙, 这在后面压汞法孔径分布图中也有所表现。从滞后环形态看, 属于 B 型滞后环<sup>[5]</sup>, 其反映的是一种典型的具有平行壁的狭缝状毛细孔。因此, 选择一种计算平行壁层状微孔隙分布的 DA 原理进行分析。经分析, 该样品微孔径分布呈单峰, 微孔径范围在  $0.2\sim 2 \text{ nm}$ , 主峰范围  $0.7\sim 1.8 \text{ nm}$ 。

DA 原理只对吸附曲线中压力低于  $0.3 p/p_0$  的实验数据进行线性拟合, 得到微孔分布曲线, 这种方法在分析 B 型滞后环的层状孔隙样品(如层状黏土, 活性炭等)有很大优势。能够较为准确的计算出微孔径分布。对于压力大于  $0.3 p/p_0$  吸附曲线段, 即泥页岩中的中孔, 使用 BJH 原理计算其分布。经分析看出: ① 孔喉半径范围为  $1.6\sim 30 \text{ nm}$ ; ② 在微孔径(小于  $2 \text{ nm}$ ) 处有一峰, 其峰值范围  $1.7\sim 2.2 \text{ nm}$ , 相对于 DA 原理微孔径分布曲线有所偏移, 主要原因是 BJH 原理针对大孔设计, 对微孔径的计算有所偏差; ③ 该泥页岩中孔径分布很均匀, 没有明显优势峰出现, 从电镜观察, 主要是一些相对孤立的微孔和晶间孔、泥质片状矿物片与片间的微缝, 各类微孔间连通性差。将 DA 原理计算的微孔径分布与 BJH 原理计算的中孔径分布组合, 就得到该泥页岩微孔—中孔的分布曲线。

(2) 压汞法。由压汞曲线分布图(图 1)可得出以下认识。① 包含微孔到大孔, 孔喉半径分布范围  $3.8\sim 9375 \text{ nm}$ 。② 孔喉分布呈双峰, 一个大峰和一小峰, 两峰分别代表不同粒径级别孔喉的分布区间: 大主峰孔喉半径分布范围为  $3.8\sim 73.2 \text{ nm}$ , 主要为泥页岩中的微孔和中孔, 这部分孔隙占页岩全部孔喉体积的  $90\%$  以上; 小主峰孔喉分布范围为  $585.8\sim 4689.5 \text{ nm}$ , 主要为泥页岩中的大孔, 这部分孔隙所占全部孔喉体积的  $4.56\%$ , 电镜观察到这部分孔主要是页岩片理间的页岩层面缝和层理缝, 以及部分粒间孔。

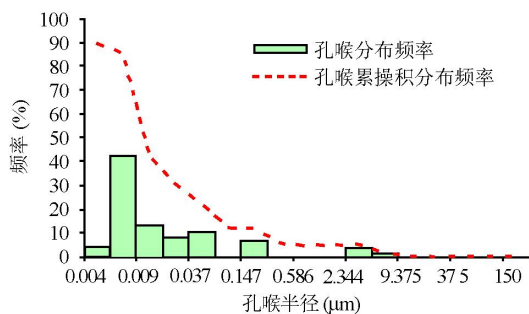


图 1 压汞法孔径分布图

(3)分析。①两种方法测得的泥页岩孔径分布曲线形态基本吻合。压汞法孔径分布图范围为 3.8 ~ 9375 nm,从微孔到大孔都有涉及;氮气吸附法主要测试了 50 nm 以下的微孔和中孔分布情况,范围 0.2~30 nm。②压汞法受其测试原理的限制,在高压测试时,不能区分出泥页岩微孔和中孔的分布情况,把两种孔径累加在一起计算分布。因此,对微孔和中孔的分析很粗略,只能反映出微孔和中孔总体分布情况。而氮气吸附法根据等温吸附—脱附曲线形态确定孔径类型,针对不同的孔径模型和不同孔径大小具有不同的计算原理,能分别对微孔和中孔进行详细描述。③泥页岩孔隙主要由微孔和中孔组成,但是也存在部分大孔。氮气吸附法测试时受样品大小和孔隙分布不均一性的限制,可能忽视大孔的存在。压汞法受样品大小影响相对较小,能够测试出泥页岩的大孔分布情况。④氮气吸附法在泥页岩微孔和中孔分析方面有优势,压汞法在大孔分析

方面具有优势。因此,把两种方法结合运用,能够对泥页岩的孔径分布进行从微孔到大孔的全面描述。

### 三、结 论

氮气吸附法能有效地克服泥页岩的大比表面和小孔径的困难,针对其微裂缝和层状微孔隙的孔隙特征,运用 DA 原理计算微孔分布、BJH 原理计算中孔分布,能较为准确的反映出泥页岩的微孔—中孔分布情况;压汞法能弥补氮气吸附法的不足,对泥页岩的大孔进行分析。把氮气吸附法与压汞法结合使用,能够详细地描述泥页岩从微孔径到大孔径的分布情况。

### 参 考 文 献

- [1] Surface Area and Poresize by Gas Sorption[M].Operation Manual,2004.
- [2] 胡容泽.粉末颗粒和孔隙的测量[M].北京:冶金工业出版社,1982.
- [3] 刘玉新.颗粒材料孔结构形态的测量和表征[J].国粉体技术,2000(8):21-23.
- [4] 罗兴树,杨坤鹏.泥页岩比表面积测定方法实验研究[J].西南石油学院学报,1997(8):49-53.
- [5] 高敬琼,等译.吸附、比表面积与孔隙率[M].北京:化学工业出版社,1989.

(修改回稿日期 2006-07-21 编辑 钟水清)