

广州地化所在页岩纳米孔隙结构表征方面取得新进展

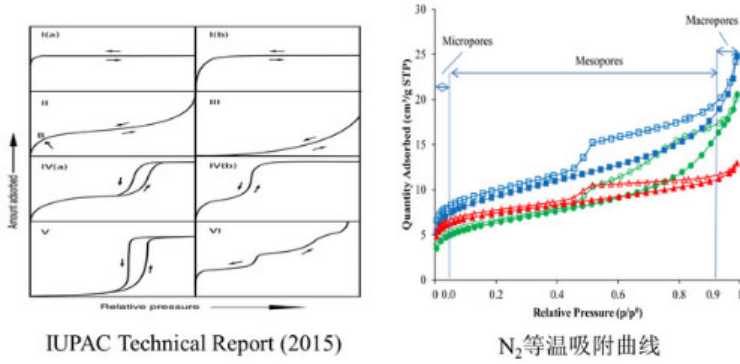


图1 N₂等温吸附曲线类型判定

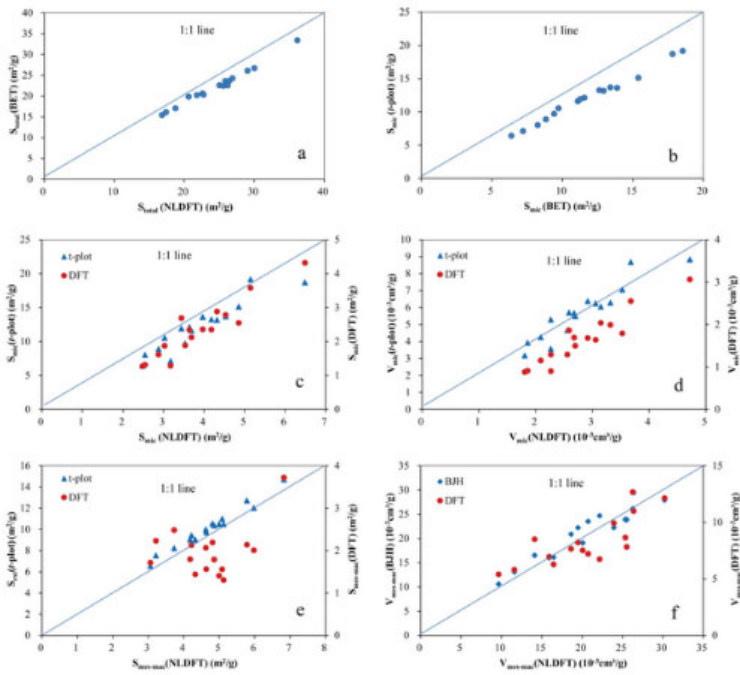


图2 各分析方法与NLDFT法在页岩纳米孔隙结构微孔、介孔及大孔表面积及体积比较

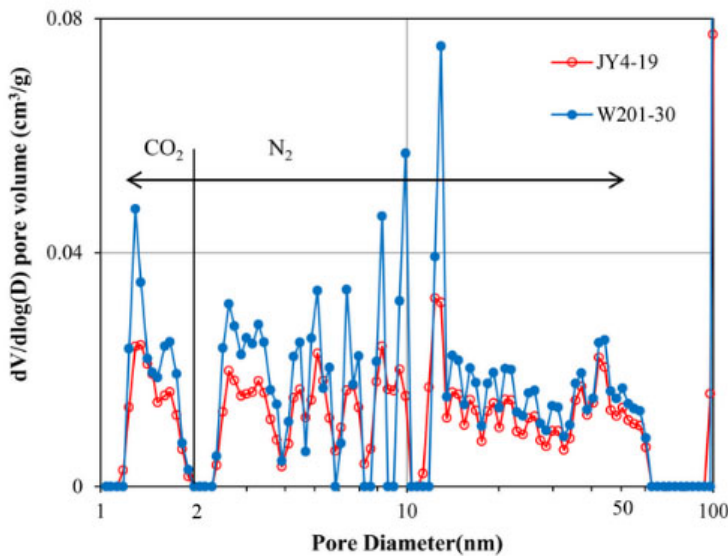


图3 基于N₂和CO₂结合的NLDFT法孔径分布图

目前，在进行页岩纳米 (<100nm) 孔隙结构分析时，常使用低压N₂和CO₂

吸附等测试手段来分析页岩纳米孔隙结构特征，但是这些方法主要适用于微米级孔隙储层或单一孔隙结构材料的传统分析，不适合于以纳米孔为主的具有强不均质性的页岩样品。

传统的Brunauer – Emmett – Teller (BET) 法由于自身理论局限，只适合于介孔和大孔材料，不适合具有微孔的材料分析，而这一限制在目前页岩孔隙结构研究中普遍被忽视；少数学者对传统BET法进行了修正，但是对页岩纳米孔隙结构的研究仍是不够的。t-plot 方法是基于BET法原理基础上的对微孔结构的分析方法，对于页岩研究也不适用。而基于Kelvin热力学方程的Barrett – Joyner – Halenda (BJH) 方法对狭窄介孔的计算具有明显的低估。Dubinin – Radushkevich (D – R) 模型对微孔材料适用性方面也存在不确定性。

Density functional theory (DFT) 和 non-local DFT (NLDFIT) 法在应用过程中不存在使用限制问题，但是目前的商业软件只能选择单一的孔隙形态模型，无法根据强不均质性页岩的多种孔隙形态并存选择多种孔隙形态模型，这就使孔隙结构参数计算存在着一定的失真。至于nano-CT、FIB-SEM等三维研究手段则严重依赖于后期计算模拟和数据重建的辨识度和精确度，而目前最先进的nano-CT和FIB-SEM仪器也很难达到2 nm以下的纳米孔隙研究尺度。

近期，中国科学院广州地球化学研究

所研究员熊永强课题组提出基于低压N₂和CO₂

等温吸附曲线的NLDFIT法来分析和表征页岩纳米孔隙结构特征。研究表明：(1) 根据最新的IUPAC技术报告，页岩的N₂等温吸附曲线是I(b)、II、和IV(a)型的组合，不是传统认为的I型、II型或IV型(图1)；

(2) 通过数值比较与可靠性统计分析，N₂和CO₂联合的NLDFIT法与BET法、修正的BET方程、BJH法、t-plot法及DFT法相比，更适合于页岩纳米孔隙结构表面积和体积表征(图2)；

(3) 基于N₂和CO₂联合的NLDFIT法可以分析大约0.33 – 100 nm的页岩纳米孔隙结构(图3)，并且具有较高的可靠度和精确度。上述方法对于页岩纳米孔隙结构准确表征具有重要意义。

相关成果近期发表在Microporous and Mesoporous

Materials上。该研究受中科院战略性先导科技专项及中国地质调查局项目联合资助。

论文信息：Wei M.M., Zhang L., Xiong Y.Q., Li J.H., Peng P., 2016. Nanopore structure characterization for organic-rich shale using the non-local-density functional theory by a combination of N₂ and CO₂ adsorption. Microporous and Mesoporous Materials 227, 88 – 94.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95748.html>