

石油技术

页岩氮气吸附 BET 比表面积测定 误差校正方法

祝武权¹ 汤达祯¹ 喻廷旭² 汪雷¹

(中国地质大学(北京)海相储层演化与油气富集机理教育部重点实验室和能源学院¹,北京 100083;
四川省煤田地质工程勘察设计研究院²,成都 610072)

摘要 基于多分子层吸附理论的 BET 模型是最成熟、最常用于比表面测试的计算方法,然而,针对页岩样品在液氮温度下的氮气吸附数据,选取 0.05~0.30 间的相对压力点(适用于中孔材料)进行 BET 比表面计算时,将出现回归曲线相关系数较差、常数 C 为负值(无物理意义)情况,这一问题往往被测试者忽视。通过页岩的二氧化碳吸附数据运用 DFT 模型,计算出页岩的微孔分布可知,页岩含有大量 0.5~1.0 nm 之间的微孔,页岩纳米级孔隙分布范围广的特点是出现上述问题的根本原因,即页岩并非孔径分布较窄的介孔材料。通过调整相对压力点的选取范围,在相对压力 0.05~0.20 下计算页岩比表面其相关系数能达到 0.999 9 以上,且在 Y 轴上产生正截距,该相对压力范围更为合理,计算出的 BET 比表面更为可靠。

关键词 BET 比表面 相对压力 常数 C DFT 模型

中图法分类号 TE132; **文献标志码** A

页岩的吸附能力是影响其含气量的关键因素之一,直接影响到页岩气井的产能^[1,2],因此,页岩比表面的准确测定对于研究页岩气的吸附能力、资源评估等具有重要理论和现实意义。气体吸附法是测页岩纳米级孔和比表面的有效方法^[3~5],实践表明,绝大多数物质的测定选择氮气作为吸附质,测试的结果准确性和重复性都很理想^[6,7]。在利用氮气测比表面的计算方法中,BET 模型是最常用、最成熟的用于比表面测试的计算方法^[8]。目前页岩比表面测试中,所有全自动比表面分析仪都设置了 BET 自动测量/自动报告功能(P/P_0 设置为 0.05~0.35),测试者不关心回归曲线相关系数是否达到要求,不知道常数 C 是否合理。然而,仪器上给出的压力点测量和计算范围只适合大多数中孔(孔径 2~50 nm)样品,而不一定适合页岩样品,在应用 BET 方程前认清页岩孔隙类型(属微孔,中孔还是大孔)就显得尤为重要,对上述问题,开展了实验研究,试图寻求更准确的比表面积计算校正方法。

1 样品和实验方法

实验用页岩样品采自鄂—尔多斯南部渭北地区太原组、山西组和桂中坳陷泥盆系东岗岭组地层,将

页岩样品粉碎至 60~80 目,采用美国麦克仪器公司 ASAP2020 比表面孔径分析仪进行测试。脱气系统极限真空度为 5 μmHg(1 Pa = 7.5 μmHg),分析系统极限真空度为 1×10^{-5} mmHg(使用分子泵),吸附脱附测定是在液氮温度(77.4 K)下,根据静态容量法测量原理从最低压力开始逐次导入一定量的氮气,根据传感器测量出各平衡压力下的吸附量,从而得到吸脱附等温线,根据该曲线计算得到 BET 比表面积信息。此外针对页岩微孔测试,选取二氧化碳吸附质,在冰点温度下进行吸附测试,根据 DFT 模型计算出页岩的微孔孔径分布特征。经典 DFT 法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^[9,10]。

样品的脱气条件会直接影响吸附测定结果,样品脱气处理条件选择的原则是:在不改变样品物理性质和孔结构的前提下,通过加热抽空的办法,把滞留在表面和孔道中的吸附物(如水分、有机质和某些气体等)除净,使吸附质气体分子有效地吸附在被测颗粒的表面或填充在孔隙中,本次实验根据页岩特征脱气条件设置为在 110 °C,5 μmHg 真空度下脱气 10 h。

2 BET 等温吸附方程

BET 吸附理论认为,固体对气体的物理吸附是 Vander waals 引力造成的后果,因为分子之间也有

2015 年 5 月 28 日收到 国家自然科学基金青年项目(40802027)资助
第一作者简介:祝武权(1991—),男,四川泸州人,硕士研究生。研究方向:煤层气地质。E-mail:zhuwuquan123123@163.com。

Vander waals 力, 所以分子撞在已被吸附的分子上时也有被吸附的可能, 也就是说, 吸附可以形成多分子层。该模型假定: 吸附表面在能量上是均匀的, 即各吸附位具有相同的能量, 固体吸附剂对吸附质气体的吸附可以是多层的, 第一层未饱和吸附时就可由第二层、第三层等开始吸附, 因此各吸附层之间存在着动态平衡, 自第二层开始至第 N 层, 各层的吸附热都等于吸附质的液化热。

BET 吸附等温方程

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

式中 V 为气体吸附量, mmol/g ; V_m 为表面盖满一个单分子层时的饱和吸附量, mL/g ; P 为吸附质压力, mmHg ; P_0 为吸附温度下吸附质的饱和蒸气压, mmHg ; P/P_0 为相对压力; C 为 BET 方程的常数, 其值为 $\exp[(E_1 - E_2)/RT]$, E_1 为第一吸附层的吸附热, E_2 为吸附质的液化热。该值表示吸附剂与吸附质之间相互作用的程度, 只能为正值。

由 BET 吸附等温方程式可见, 当物理吸附的实验数据按照 $1/[V(P_0/P) - 1]$ 与 $\frac{P}{P_0}$ 作图时应得到一条直线, 由图解法或最小二乘法求出 BET 直线的斜率 $A = (C - 1)/(V_m C)$, 纵轴上的截距为 $B = 1/(V_m C)$, 所以 $C = A/B + 1$, $V_m = 1/(A + B)$, 求出单分子层吸附量 V_m , 在单分子层吸附量 V_m 求得的基础上, 根据公式:

$$S_{\text{BET}} = A_m N_A V_m / 22414$$

式中: S_{BET} 为样品的比表面积; A_m 为单个吸附分子的平均截面积, nm^2 (77 K 温度下, 氮分子横截面积取 0.162 nm^2); N_A 为阿伏伽德罗常数, 6.02×10^{23} 。

3 实验结果及讨论

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出的物理吸附等温线分类^[7], 页岩属于 II 型吸附等温线(图 1), 在非常低的相对压力(< 0.01)下微孔被顺序充填, 等温线初始段呈明显上升, 然后弯曲成平台, 拐点的存在表明单层吸附到多层吸附的转变, 继续增加气体分子的通入量会导致多层吸附, 持续的多层吸附伴随着介孔内的毛细管凝聚过程。毛细管凝聚是在孔道中的被吸附气体随分压比增高而转化为液体的过程, 描述这一过程的经典方程是开尔文方程, 该方程量化了平衡气体压力与凝聚气体的毛细管尺寸的比例, 利用 BJH 法等计算方法可以根据平衡气体压力计算孔径。随着吸附质平衡压力趋于饱和, 孔就被吸附质完全填充。如果知道吸附质的密度, 就可以计算出其所占的体积, 因而就可以相应

地计算出样品的总孔体积。如果此时将吸附过程逆向进行, 从体系中逐步减少气体量, 还可以得到脱附等温线, 由于吸附和脱附机理不同, 吸附和脱附等温线很少能够重叠。等温线的迟滞现象与样品的孔形有关。IUPAC 划分出了 4 种特征类型迟滞回线, 页岩属 H3 型迟滞回线, 说明页岩具有片状颗粒材料和缝形孔的特征^[10]。

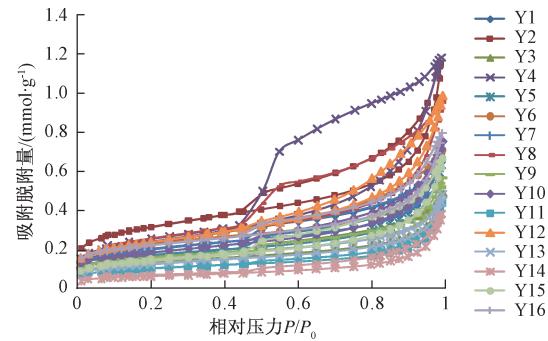


图 1 页岩氮气吸附脱附等温线

Fig. 1 Absorption/desorption isotherms of shales

由以上等温吸附过程分析可知, 页岩氮气吸附经历微孔充填、单分子层吸附、多分子层、毛细管凝聚、毛细管填充过程, 不同的吸附过程阶段可用不同的理论模型计算相关参数。BET 比表面积即是建立在多分子层吸附阶段, 因此多分子层吸附段相对压力点的选取成为计算 BET 比表面积的关键, 如果相对压力点选取过低, 由于发生的单分子层并非多分子层吸附, 造成比表面积计算值比实际值偏低; 相对压力点选取过高, 由于发生毛细管凝聚使得计算值比实际值偏高。一般认为孔径分布较窄的介孔材料在相对压力 $0.05 \sim 0.3$ 之间运用 BET 求取比表面可靠性强, 但由于页岩并非单一介孔材料, 其具有大孔毋庸置疑, 二氧化碳的冰点(273 K)吸附相对氮气的吸附温度(77 K)提高了很多, 大大提高了气体扩散速度, 故对含有微孔的样品, 选择二氧化碳在冰点吸附, 具有效率高, 易扩散, 容易得到饱和吸附量的特点, 更适合于含有微孔材料(孔径小于 2 nm)的饱和吸附能力的测试。通过页岩的二氧化碳吸附数据运用 DFT 模型计算出页岩的微孔分布特征^[11], 从图 2 可以看出, 页岩含有大量 $0.5 \sim 1.0 \text{ nm}$ 之间的微孔。因此, 页岩纳米级孔隙具有分布范围广, 非均一性强的特点, 在选取相对压力点 $0.05 \sim 0.30$ (图 3)时存在一定的局限。从表 1 可以看出, 若选取相对压力 $0.05 \sim 0.30$ 之间的点计算页岩 BET 比表面, 将出现回归曲线相关系数较差、常数 C 出现负值(无物理意义)情况, 这是比表面计算中绝不允许出现的。

针对回归曲线相关系数较差、常数 C 出现负值

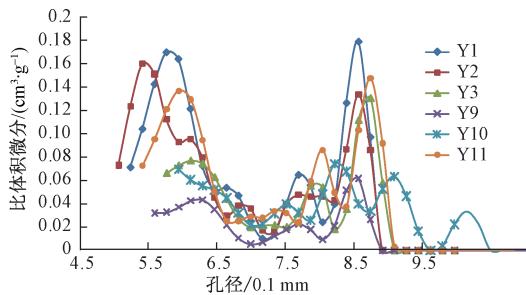


图2 页岩二氧化碳吸附 DFT 模型孔径分布
Fig. 2 Pore size distribution based on DFT model

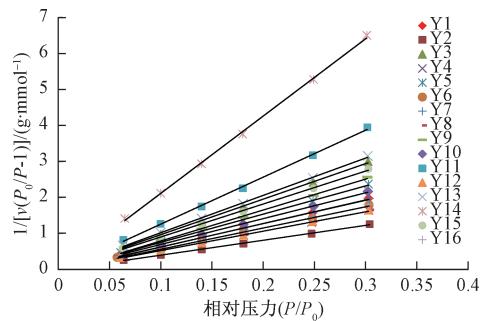


图3 页岩氮气吸附相对压力为 0.05 ~ 0.30 的 BET 图
Fig. 3 BET surface area plot at relative pressure between 0.05 and 0.30

问题,ASTM^[12]建议依据样品各自孔径分布特点,将相对压力的使用范围缩小(向前推),图4为页岩在相对压力0.05~0.20下的BET图。由图4和表1可以看出,在这个相对压力范围内选取相对压力点计算页岩BET比表面积,其线性关系都很好,相关系数均达到0.999 9以上,且在Y轴上由负截距转换为正截距,说明对于页岩样品,相对压力取值在

0.05~0.20计算表面积更为合理。页岩样品在相对压力0.05~0.20得到的比表面结果普遍比0.05~0.30高,两者误差在8.64%~25.22%之间,并且比表面越小误差越大,因此,相对压力点的不恰当选取将低估页岩样品的实际比表面,对页岩储层的储气能力评估带来一定影响。

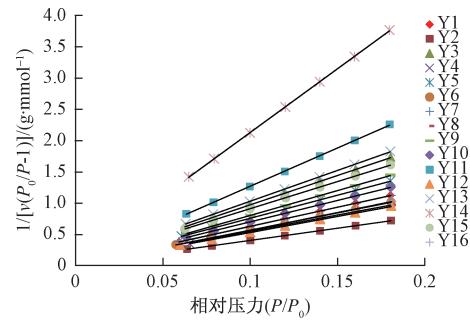


图4 页岩氮气吸附相对压力为 0.05 ~ 0.20 的 BET 图
Fig. 4 BET surface area plot at relative pressure between 0.05 and 0.20

4 结论

(1)根据鄂尔多斯南部渭北地区太原组、山西组及延长组和桂中坳陷泥盆系东岗岭组16块页岩样品低温氮吸附测试可知,按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出的物理吸附等温线和迟滞回线分类标准,页岩属于II型吸附等温线、H3型迟滞回线,说明页岩样品氮气吸附经历微孔充填、单分子层吸附、多分子层、毛细管凝聚、毛细管填充过程,且具有以缝形孔为主的特征。

表1 氮气吸附 P/P_0 取值范围对页岩比表面积的影响
Table 1 Influence of P/P_0 to specific surface area

样品	$P/P_0 = 0.05 \sim 0.30$			$P/P_0 = 0.05 \sim 0.20$			误差/%
	C	R^2	BET/(m³ · g⁻¹)	C	R^2	BET/(m³ · g⁻¹)	
Y1	-241.41	0.998 6	14.083 9	359.99	0.999 92	15.905 5	11.45
Y2	-394.11	0.998 9	22.820 3	262.7	0.999 94	24.977 2	8.64
Y3	-534.86	0.999 1	8.941 8	246.43	0.999 95	10.392 2	13.96
Y4	-528.86	0.999 3	17.228 2	314.23	0.999 98	18.933 1	9.01
Y5	-270.08	0.998 6	11.559 2	305.85	0.999 93	13.242 4	12.71
Y6	-262.64	0.998 4	15.720 5	276.31	0.999 93	17.699 9	11.18
Y7	-293.04	0.998 7	14.173 3	300.95	0.999 92	15.970 9	11.26
Y8	-414.59	0.999 3	17.161 4	141.1	0.999 99	18.790 6	8.67
Y9	-141.92	0.998 2	10.529 3	948.63	0.999 91	12.273 7	14.21
Y10	-406.58	0.999 2	12.711 8	340.11	0.999 95	14.279 5	10.98
Y11	-292.69	0.998 6	6.533 8	264.69	0.999 92	7.954 5	17.86
Y12	-134.97	0.999 3	17.104 9	239.71	0.999 97	18.783 4	8.94
Y13	-934.34	0.999 1	8.467 4	215.94	0.999 96	9.876 4	14.27
Y14	-774.25	0.999 2	3.573 3	216.09	0.999 94	4.778 3	25.22
Y15	-163.02	0.999 3	9.727 5	181.27	0.999 96	11.225 3	13.34
Y16	-147.97	0.998 4	15.315 3	1220.41	0.999 91	17.304 8	11.49

(2) 二氧化碳在冰点温度下的吸附相对氮气在液氮温度下吸附温度大大提高,有利于气体扩散速度,对含有微孔的页岩样品,选择二氧化碳作为吸附介质能准确的测出页岩的微孔信息,通过页岩的二氧化碳吸附数据运用 DFT 模型计算出页岩的微孔分布可知,页岩含有大量 0.5~1.0 nm 之间的微孔,页岩纳米级孔隙具有分布范围广,非均一性很强的特点。

(3) 选取相对压力点 0.05~0.30 进行 BET 比表面计算适用于孔径分布较窄的介孔材料,页岩样品纳米级孔隙分布范围广,若选取相对压力 0.05~0.30 计算 BET 比表面计算将出现回归曲线相关系数较差、常数 C 出现负值(无物理意义)情况。页岩在相对压力 0.05~0.20 下计算比表面其相关系数能达到 0.999 9 以上,且在 Y 轴上产生正截距,该相对压力范围更为合理。相对压力点的不恰当选取将低估页岩样品的实际比表面,对页岩储层的储气能力评估带来一定影响。

参 考 文 献

- 1 李玉喜,乔德武,姜文利,等.页岩气含气量和页岩气地质评价综述.地质通报,2011;30(2):308—317
Li Yuxi, Qiao Dewu, Jiang Wenli, et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary. Geological Bulletin of China, 2011; 30(2):308—317
- 2 陈尚斌,朱炎铭,王红岩,等.中国页岩气研究现状与发展趋势.石油学报,2010;31(4):689—694
Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Research status and trends of shale gas in China. Acta Petrolei Sinica, 2010; 31 (4):689—694
- 3 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.矿物岩石地球化学通报,2006;25(4):362—368
Yang Kan, Lu Xiancai, Liu Xiandong, et al. Characterization technique Ⅱ of mineral material based on probe gas adsorption isotherm: surface energy heterogeneity. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006; 25(4):362—368
- 4 谢晓永,唐洪明,王春华,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
Xie Xiaoyong, Tang Hongming, Wang Chunhua, et al. Contrast of nitrogen adsorption method and mercury porosimetry method in analysis of shale's pore size distribution. Natural Gas Industry, 2006; 26 (12):100—102
- 5 田华,张水昌,柳少波,等.压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征.石油学报,2012;33(3):419—427
Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods. Acta Petrolei Sinica, 2012; 33(3):419—427
- 6 中国国家标准化管理委员会.GB/T 19587—2004 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积.北京:中国标准出版社,2004
Standardization Administration of China. GB/T 19587—2004 determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method. Beijing: China Standard Press, 2004
- 7 近藤精一,石川达雄,安部郁夫,等,吸附科学.李国希,译.北京:化学工业出版社,2006
Jin Tengjingyi, Shi Chuandaxiong, An Buyufu, et al., Adsorption Science. Translated by LI Guoxi. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- 8 Bustin R M, Bustin A, Ross D, et al. Shale gas opportunities and challenges. San Antonio, Texas:AAPG Annual Convention,2008
- 9 杨侃,陆现彩,徐金覃,等.气体吸附等温线法表征页岩孔隙结构的模型适用性初探.煤炭学报,2013; 38(5): 817—821
Yang Kan, Lu Xiancai, Xu Jintan, et al. Preliminary verification of common calculation methods of pore size distribution of shale based on gas adsorption isotherm. Journal of China Coal Society, 2013; 38 (5): 817—821
- 10 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.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. Journal of China Coal Society, 2012; 37(3):438—444
- 11 邵晓红,张现仁,汪文川.密度泛函与分子模拟计算介孔孔径分布比较.物理化学学报. 2003; 19(6):538—542
Shao Xiaohong, Zhang Xianren, Wang Wenchuan. Comparison of density functional theory and molecular simulation methods for pore size distribution of mesoporous materials. Acta Physico-chimica Sinica, 2003; 19(6):538—542
- 12 ASTM Committee D32. Anual book of ASTM standards. ASTM International , West Consho Hocken, United States, D4365—95 , 2001

(下转第 56 页)

递. 时间频率学报,2006;29(2):100—106
Yang Xuhai, Wang Xiaohan, LI Zhigang, et al. Satellite-TV time

transfer based on improved satellite orbit. Journal of Time and Frequency, 2006;29(2):100—106

Common-view Time Transfer Based on Digital Satellite TV

LIU Xiao-long^{1, 2}, HUA Yu¹, XIANG Yu¹, LIU Hui-qing³

(National Time Service Center, Chinese Academy of Sciences¹, Xi'an 710600, P. R. China; University of Chinese Academy of Sciences², Beijing 100039, P. R. China; College of Physics Science and Technology, Hebei University³, Baoding 071002, P. R. China)

[Abstract] A method for common-view time transfer based on digital satellite television was studied, choosing PCR of television signal to complete time transfer, fundamental principle was analyzed to realize common view based on digital satellite television, and the principle to extract relevant information from the television signal was illustrated. The delay difference between receivers is obtained by co-clock comparison test of zero baseline. Some meaningful conclusions are get by long-distance common view time comparison test.

[Key words] digital satellite TV common view data process

~~~~~  
(上接第 32 页)

## The Accurate Determination Method for BET Specific Surface Based on Nitrogen Adsorption of Shale Sample

ZHU Wu-quan<sup>1</sup>, TANG Da-zhen<sup>1</sup>, YU Ting-xu<sup>2</sup>, WNAG Lei<sup>1</sup>

(School of Energy Resources, Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education, China University of Geosciences ( Beijing)<sup>1</sup>, Beijing 100083, P. R. China; Geological Engineering Investigation and Design Research Institute, Sichuan Provincial Coalfield Bureau<sup>2</sup>, Chengdu 610072, P. R. China)

**[Abstract]** The theory of BET model which based on multi-molecular layer adsorption is the most commonly and mature method used for specific surface testing. For the nitrogen adsorption data of shale samples which at liquid nitrogen testing temperature, selecting the relative pressure from 0.05 to 0.30 between ( indicated for mesoporous materials) the BET specific surface of the sample can be calculated, but it will appear the problem of poor correlation coefficient and negative constant C which is not allowed to happen, the problem is often subject to ignore. The micropore pore size distribution calculated by carbon dioxide adsorption data using the DFT model shows shales contain a mount of microporous which aperture between 0.5 ~ 1.0 nm. The characteristics of shales nanometer pore distribution is the fundamental reason for the emergence of above problems. In other words, shale is not the mesoporous materials and narrower pore size distribution. On the contrary, by selecting the relative pressure which from 0.05 to 0.20 calculating the specific surface, the correlation coefficient reached more than 0.999 9, and emerged positive intercept on the Y axis, the relative pressure range is more reasonable, and the calculated BET specific surface is more reliable.

**[Key words]** BET specific surface    relative pressure    constant C    DFT model