

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/ T 6154—1995

岩石比表面和孔径分布测定 静态氮吸附容量法

1995-12-25 发布

1996-06-30 实施

中国石油天然气总公司 发布

前 言

岩石比表面和孔径分布等参数，是评价盖层封盖能力和天然气藏分布规律的重要参数。本标准所规定的各项技术要求，旨在为了保证分析质量，使分析结果和综合研究有较好的一致性。

本标准的附录 A、附录 B 是提示的附录。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：石油勘探开发科学研究院廊坊分院。

本标准主要起草人：武 平 杨桂梅 黄蓉清

岩石比表面和孔径分布测定

静态氮吸附容量法

1 范围

本标准规定了静态氮吸附容量法测定岩石的比表面和孔径分布的方法。

本标准适用于泥岩、页岩、致密砂岩、灰岩、膏岩和煤等岩石的比表面和孔径分布的测定，孔直径有效测定范围在 1.5nm~200nm 之间。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 5816—86 催化剂、吸附剂表面积测定法

SY 5336—88 常规岩心分析推荐作法

3 原理

岩石的表面分子存在剩余的表面自由场，气体分子与固体表面接触时，部分气体分子被吸附在固体表面上。当气体分子的热运动足以克服吸附剂表面自由场的位能时发生脱附，吸附与脱附速度相等时达到吸附平衡。当温度恒定时，吸附量是相对压力 p/p_0 的函数，吸附量可根据玻义耳—马略特定律计算。测得不同相对压力下的吸附量即可得到吸附等温线。由吸附等温线即可求得比表面和孔径分布。

4 材料及试剂

4.1 氮气：钢瓶装，纯度不低于 99.9%；

4.2 氦气：钢瓶装，纯度不低于 99.9%；

4.3 液氮：温度 77K；

4.4 标准筛：0.28mm、0.45mm。

5 仪器装置

仪器装置按 GB/T 5816—86 的第 2 章规定。测定装置见图 1。

6 样品准备

6.1 含油样品应先洗油，按 SY 5336—88 的 4.6。

6.2 将有代表性样品粉碎过筛，取粒径在 0.28mm~0.45mm 间的样品 5g~10g 装入样品袋并放进采样标签。包括采样日期、样号、井号、井深、层位等项目。

6.3 将制好的样品在 105℃ 条件下烘 8h 放入干燥器备用。

7 试验步骤

7.1 样品管脱气

7.1.1 样品管装入脱气装置，加热至 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 抽真空脱气。

7.1.2 脱气装置系统真空度达到 1.33Pa 以下时，继续抽空脱气 2h，关闭加热套，冷却至室温，充氮气至常压。

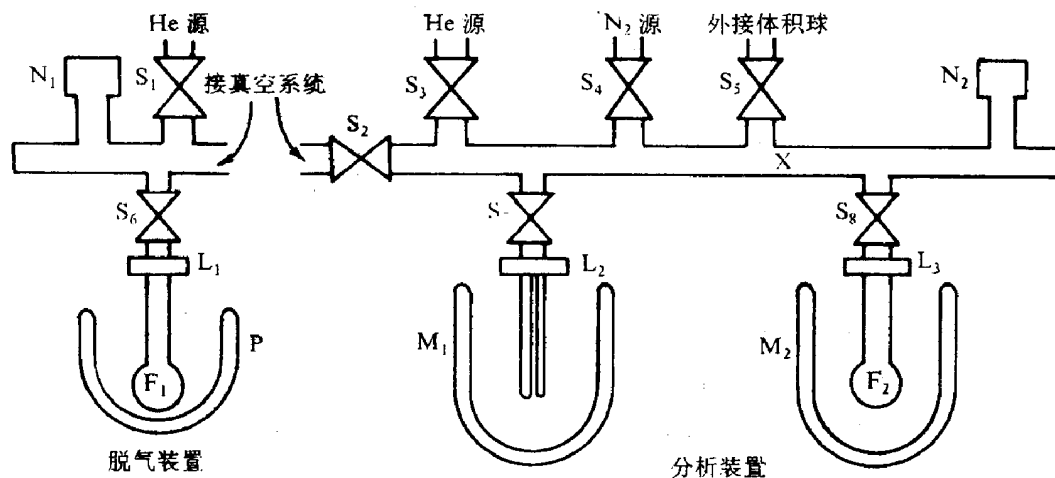
7.1.3 取下样品管，盖塞子称量，此质量为 m_1 。

7.2 样品脱气

7.2.1 将备好的样品装入样品管后装入脱气装置，加热至 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 抽真空脱气。样品装入量按岩性确定：泥岩、页岩等取 $1\text{g} \sim 3\text{g}$ ，致密砂岩、灰岩、膏岩和煤岩取 $2\text{g} \sim 5\text{g}$ 。

7.2.2 重复 7.1.2 操作，继续抽空脱气 4h。

7.2.3 取下样品管，盖上原塞称量，此质量为 m_2 ，样品质量 $m = m_2 - m_1$ 。



$S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$ —电磁阀; L_1, L_2, L_3 —接头; N_1, N_2 —压力传感器;
 F_1, F_2 —样品管; M_1, M_2 —杜瓦瓶; X —歧管; P —电热套

图1 比表面和孔径分布分析流程图

7.3 自由空间体积的测定

7.3.1 将压力传感器调至零点，并检测分析装置是否漏气。

7.3.2 把装样后已脱气的样品管装入分析装置中 L_3 的接口处，并将样品管浸入装有液氮的杜瓦瓶 M_2 中，控制样品在液氮液面以下至少 5.0cm 处，并在整个测定过程中保持液氮面恒定。

7.3.3 向歧管充氮气至 $7.99 \times 10^4 \text{Pa} \sim 11.99 \times 10^4 \text{Pa}$ ，记录平衡前系统压力 p_1 和平衡前歧管温度 T_1 。

7.3.4 向样品管充入氮气，平衡 5min 后，记录平衡后系统压力 p_2 ，平衡后歧管温度 T_2 和液氮温度 T_s 。

7.3.5 自由空间体积按式 (1) 计算。

7.4 吸附等温线的测定

7.4.1 分析装置抽真空排除分析系统及样品管内氮气，使真空度达到 1.33Pa 以下。

7.4.2 向分析装置充入一定量的氮气，经过一段时间吸附后，在 5min 内压力变化不超过 13.3Pa 时，即可认为达到了吸附平衡。记录吸附平衡后系统压力 p ，吸附平衡后歧管温度 T ，吸附平衡后液氮温度 T'_s 和氮气的饱和蒸气压 p_0 。按式 (2) 计算吸附量 V_a 。

7.4.3 向分析装置再充入一定量的氮气, 重复 7.3.2 操作, 如此重复进行在 $p/p_0 = 0.010 \sim 0.995$ 之间至少测量 15 个点。

7.4.4 从 $p/p_0 = 0.995$ 开始逐渐降低相对压力做脱附分支试验, 在 $p/p_0 = 0.995 \sim 0.250$ 之间至少测量 20 个点。

7.4.5 根据分析要求, 若只求比表面, 在 $p/p_0 = 0.050 \sim 0.350$ 之间必须实测 5~7 个吸附点, 按照式 (3) ~ 式 (11) 计算, 即可结束试验。

8 数据处理

8.1 自由空间体积的计算

自由空间体积按下式计算:

$$V_s = \frac{t_s V_d}{p_2} \left[\frac{p_1}{t_1} - \frac{p_2}{t_2} \right] \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_s ——自由空间体积, $\text{cm}^3(\text{STP})$;

t_s ——液氮温度, K;

V_d ——歧管体积, $\text{cm}^3(\text{STP})$;

p_1 ——平衡前系统压力, Pa;

t_1 ——平衡前歧管温度, K;

p_2 ——平衡后系统压力, Pa;

t_2 ——平衡后歧管温度, K。

8.2 吸附量计算

吸附量按下式计算:

$$V_a = \frac{V - 273.2p/[1.013 \times 10^4 (V_s/T'_s + V_d/T)]}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_a ——吸附平衡后单位质量的吸附量, $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$;

V ——充入气体量, $\text{cm}^3(\text{STP})$;

m ——样品质量, g;

p ——吸附平衡后系统压力, Pa;

T ——吸附平衡后歧管温度, K;

T'_s ——吸附平衡后液氮温度, K。

8.3 比表面计算

8.3.1 用吸附等温线计算 V_m

吸附等温线有五种类型, 见附录 A (提示的附录)。对岩石样品测得的吸附等温线只有 I 型、II 型和 IV 型。通过吸附等温线, 采用 BET 方程或朗格缪尔方程计算单分子层饱和吸附量 V_m 。

8.3.1.1 用 BET 方程计算 V_m

8.3.1.1.1 BET 方程:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} p/p_0 \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_m ——单位质量样品的单分子层饱和吸附量, $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$;

p_0 ——氮气饱和蒸气压, Pa;

C ——与吸附质净摩尔吸附热有关的常数。

8.3.1.1.2 在吸附等温线上任意取相对压力在 0.050~0.350 之间的几组数据 $[(p/p_0)_i, (V_a)_i]$ 。

8.3.1.1.3 根据取值按照 $V' = (p/p_0) / [V_a(1-p/p_0)]$ 计算得相应数据 $[(p/p_0)_i, V'_i]$ 以纵轴为 V' ，横轴为 p/p_0 作图，得直线的纵轴截距 I' ，斜率 S' 。

8.3.1.1.4 由 BET 方程得：

$$I' = \frac{1}{V_m C} \dots\dots\dots (4)$$

$$S' = \frac{C-1}{V_m C} \dots\dots\dots (5)$$

由 S' 和 I' 可算出氮气在样品上的单分子层饱和吸附量 V_m ：

$$V_m = \frac{I'}{S' + I'} \dots\dots\dots (6)$$

8.3.1.2 用朗格缪尔方程计算 V_m 。

8.3.1.2.1 朗格缪尔方程：

$$\frac{p/p_0}{V_a} = \frac{b'}{V_m} + \frac{1}{V_m} p/p_0 \dots\dots\dots (7)$$

式中： b' ——朗格缪尔常数。

8.3.1.2.2 在吸附等温线上任取几组数据， $[(p/p_0)_i, (V_a)_i]$ 。

8.3.1.2.3 根据取值按照 $V' = (p/p_0) / V_a$ 计算得 $[(p/p_0)_i, V''_i]$ 以纵轴为 V'' ，横轴为 p/p_0 作图，得直线的纵轴截距 I'' ，斜率 S'' 。

$$I'' = \frac{b'}{V_m} \dots\dots\dots (8)$$

$$S'' = \frac{1}{V_m} \dots\dots\dots (9)$$

由 S'' 和 I'' 即可算出氮气在样品上的单分子层饱和吸附量 V_m ：

$$V_m = \frac{1}{S''} \dots\dots\dots (10)$$

8.3.2 由 V_m 求比表面 S

从 V_m 可以算出样品表面吸附的氮气分子个数，再从已知的每个氮气分子的横截面积，即可算出样品的比表面 S 。计算公式为：

$$S = 4.353 \times V_m \dots\dots\dots (11)$$

式中： S ——样品的比表面， m^2/g 。

8.4 孔径分布计算

在吸附等温线的脱附分支上，在相对压力 0.995~0.250 间，由高到低取 10 个点，将每一点对应的 V_a 值换算成液态氮气体积 V_a' ，然后将各点对应的 p/p_0 值和 V_a' 值记录于表内，其格式见附录 B（提示的附录）。再按下述所列计算步骤及公式，将表列各参数算出列于表内。

8.4.1 开尔文半径 r_K 按下式计算：

$$r_K = - \frac{0.9574}{\ln(p/p_0)} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中: r_K ——开尔文半径, nm。

对于每一个相对压力值和下一个减小的相对压力值求出所对应的 r_K 的平均值 \bar{r}_K 。

8.4.2 按 Harkins-Jura 公式计算吸附层平均厚度:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \lg(p/p_0)} \right]^{0.5} \times 10^{-1} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中: t ——吸附层平均厚度, nm。

8.4.3 孔半径 r_p 按下式计算:

$$r_p = r_K + t \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中: r_p ——圆柱形孔模型的半径, nm。

对于每一个 r_p 值和下一个 r_p 值求出相对应的 r_p 值的平均值 \bar{r}_p 。

8.4.4 体积校正因子 Q 按下式计算:

$$Q = [\bar{r}_p / (\bar{r}_K + \Delta t)]^2 \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中: \bar{r}_p ——圆柱形孔半径相邻两个值的平均值, nm;

\bar{r}_K ——开尔文半径相邻两个值的平均值, nm;

Δt ——相邻两个吸附层平均厚度之差, nm。

8.4.5 ΔV_k 按下式计算:

$$\Delta V_k = \Delta V_a' - \Delta V_f \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中: ΔV_k ——发生毛细冷凝时, 单位质量样品的孔中液态氮体积, mm^3/g ;

$\Delta V_a'$ ——相对压力降低引起单位质量样品的脱附液态氮量, mm^3/g ;

ΔV_f ——膜减薄时, 从孔壁脱附单位质量样品的液氮体积, mm^3/g 。

8.4.6 ΔV_p 按下式计算:

$$\Delta V_p = Q \times \Delta V_k \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中: ΔV_p ——平均孔半径 r_p 的每一组孔单位质量样品的孔体积, mm^3/g 。

8.4.7 ΔS_p 按下式计算:

$$\Delta S_p = \frac{2 \times \Delta V_p}{\bar{r}_p} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中: ΔS_p ——孔体积 ΔV_p 中包含的孔壁比表面积, m^2/g 。

8.4.8 ΔV_f 按下式计算:

$$\Delta V_f = 0.85 \times \Delta t \times \sum \Delta S_p \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中: $\sum \Delta S_p$ ——对应于每个相对压力点以前所有孔壁比表面积之和, m^2/g 。

9 精密度

重复试验的相对误差不大于 8%。

10 报告

10.1 报告格式见表 1。

10.2 给出横轴为相对压力 p/p_0 ，纵轴为吸附量 V_a ，用算术坐标绘制吸附等温线图。

10.3 给出横轴为平均孔直径 \bar{D}_i ，用对数坐标，纵轴为 $\Delta V_p / (\lg \bar{D}_i - \lg \bar{D}_{i-1})$ 值，用算数坐标，绘制出孔径分布图。

表 1 岩石比表面、孔径分布测定报告（格式）

仪器名称及型号:		样品名称:		井号:	
井深: m		层位:		岩性:	
样品脱气温度: °C		BET 比表面: m ² /g		朗格缪尔比表面: m ² /g	
相对压力	单位质量样品的吸附量 cm ³ /g(STP)	孔直径范围 nm~nm	平均孔直径 nm	单位质量样品的孔体积 mm ³ /g	比表面积 m ² /g

吸附等温线类型

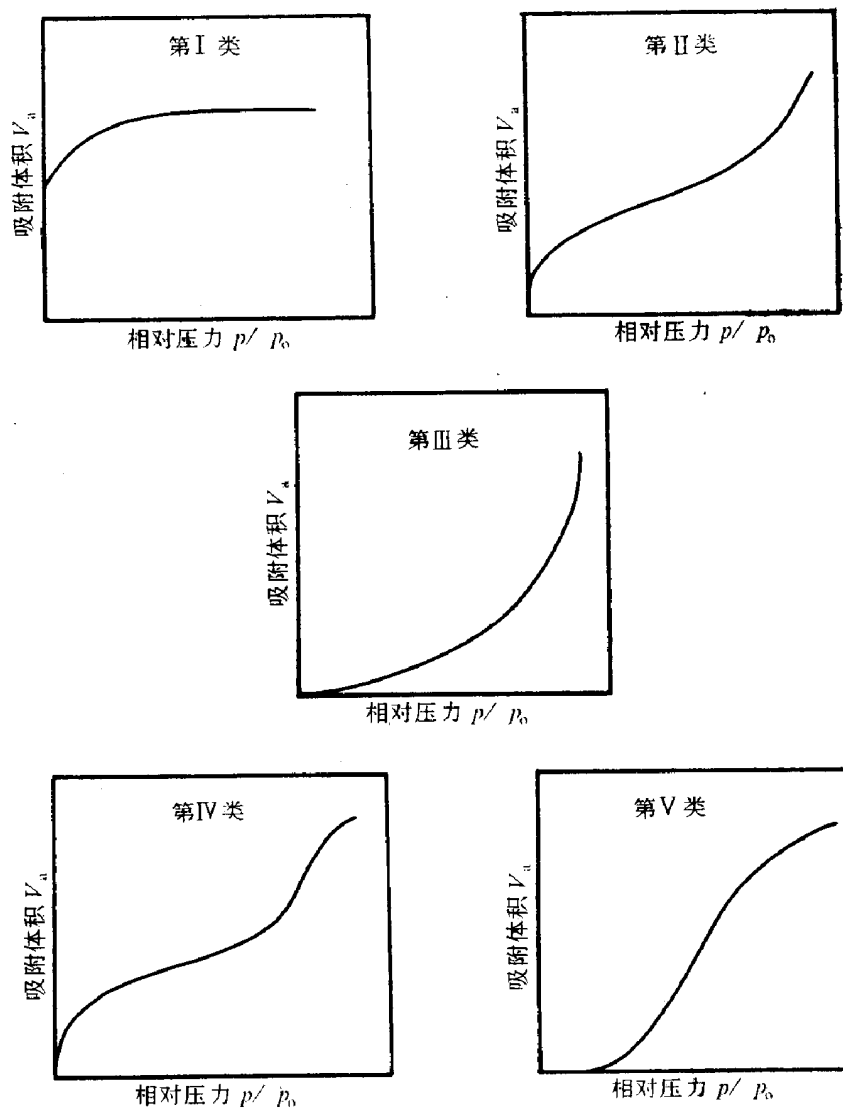


图 A1 吸附等温线的五种类型

孔径分布计算表格式

表 B1 孔径分布计算表

序号	p/p_0	r_k nm	\bar{r}_k nm	l nm	Δl nm	r_p nm	\bar{r}_p nm	Q	V_a' mm ³ /g	$\Delta V_a'$ mm ³ /g	ΔV_f mm ³ /g	ΔV_k mm ³ /g	ΔV_p mm ³ /g	ΔS_p m ² /g	$\sum \Delta S_p$ m ² /g
1															
2															
3															
4															
5															
6															
7															
8															