

不同温度作用下油页岩内部孔隙结构精细表征

高 涛, 赵 静

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 利用显微 CT 试验分析系统和压汞仪, 对取自抚顺西露天矿的油页岩试样经过高温作用热解后的孔隙结构进行度量表征, 得出: ① 300~600 °C 温度段是抚顺油页岩内部有机质热解的主要阶段; ② 在显微 CT 能分辨的孔隙尺度(>1.94 μm) 范围内, 油页岩的孔隙不发育; 在压汞法测定的孔隙尺度(7 nm~1.94 μm) 范围内, 油页岩的孔隙较为发育。高温作用后, 油页岩内部的有机质不断发生热解, 各孔径阶段的孔隙不断形成, 孔隙结构也在发生变化, 各孔径阶段的孔隙逐渐连通, 超大孔(>1.94 μm) 和中孔(0.1~1 μm) 的孔隙率逐渐增大, 小孔(0.01~0.1 μm) 和微孔(<0.01 μm) 的孔隙率也基本处于增大的状态, 为油气物质的产出提供通道。

关键词: 油页岩; 孔隙结构; 热解; 孔隙率

中图分类号: TU45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4051(2018)12-0153-04

Advanced characterization of pores in oil shale at different temperatures

GAO Tao, ZHAO Jing

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The oil shale samples from Fushun west open-pit mine were pyrolyzed at high temperature. The pore structure of the samples was characterized by a micro-CT experimental system and mercury injection apparatus. The results show that 300-600 °C are the main stage of organic matter pyrolysis inside Fushun oil shale; the pores of the oil shale are not developed in the range of the pore size(>1.94 μm) that can be resolved by the micro-CT. The pores of the oil shale are more developed in the range of pore size(7 nm-1 mm) measured by the mercury injection method. After the effect of high temperature, the organic matter in the oil shale is continuously pyrolyzed, pores in each aperture are constantly formed, the pore structure is constantly changed, pores connected gradually. The porosity of super large pores (>1.94 μm) and middle hole (0.01-0.1 μm) increased gradually, the porosity of small holes(0.01-0.1 μm) and micropore(<0.01 μm) are also in an increasing state basically, which provide a channel for hydrocarbon substances.

Keywords: oil shale; pore structure; pyrolysis; porosity

0 引 言

油页岩又称油母页岩, 是一种含有油母质和少量沥青质的层状沉积岩^[1-2]。油页岩的用途非常广

泛, 如经过燃烧后发电、经过干馏提取热解页岩油和热解页岩气、燃烧或干馏后产生的灰渣还可用于制造水泥等^[3-4]。经过干馏后提取页岩油、页岩气是油页岩的主要用途, 油页岩已成为目前全世界较为重要的石油和天然气的补充资源。我国油页岩资源较为丰富, 开发潜力巨大, 已引起广大学者的重视^[5]。油页岩中热解产生的油气主要来源于有机质, 有机质热解后在有机质原来赋存的部位会形成孔隙或裂隙, 油页岩中的矿物质在高温作用下也将产生一系列的物理化学反应, 这些作用共同影响油页岩固体骨架的孔隙结构特征。油页岩固体骨架的结构特征将决定油气产物的产出率, 尤其在原位注热开采油

收稿日期: 2018-01-17 **责任编辑:** 宋菲

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(编号:51704206); 山西省应用基础研究面上青年基金项目资助(编号:201701D221238)

第一作者简介: 高涛(1994—), 男, 汉族, 山西吕梁人, 硕士研究生。

通讯作者简介: 赵静(1986—), 女, 汉族, 山西晋中人, 博士, 讲师, 主要从事非常规油气资源开发与利用研究, E-mail: zhaojing19860207@163.com。

引用格式: 高涛, 赵静. 不同温度作用下油页岩内部孔隙结构精细表征[J]. 中国矿业, 2018, 27(12): 153-156. doi:10.12075/j.issn.1004-4051.2018.12.017

页岩中,热解后油页岩固体骨架的孔隙结构特征及其孔隙的相互连通性是影响开采的主要因素。目前已有很多测量方法应用于岩石的孔隙结构测定,如扫描电镜法、小角散射法、氮气吸附法、高压压汞法和显微CT法^[6-10],每种方法的测量都具有局限性,所以需要将多种方法相结合来对油页岩内部的孔隙结构进行精细表征。本文利用显微CT法和压汞法对高温作用热解后的油页岩试样的孔隙结构进行表征。这两种方法的结合为油页岩内部的真实结构的分析提供了一种可行的研究方法。

1 实验概况

实验中使用的试样取自抚顺西露天矿,试样在实验室内使用玻璃钻头钻取,钻取完成后对试样进行切割打磨,最终制成直径为3.8 mm,高15 mm的圆柱体试样;进行常温测试的试样在干燥箱内进行烘干;其余各温度的试样在马弗炉内进行加热使其发生热解;对每个油页岩试样在加热前后进行称重,以获得抚顺油页岩的热解失重数据。

1.1 显微CT实验

实验所用仪器设备为 μ CT225kVFCB型高精度(微米级)显微CT试验分析系统,实验对象为经过马弗炉加热热解后的试样,本次选取的试样为常温和高温段(400℃、500℃和600℃)。

实验中首先将试样固定在显微CT扫描工作台上,然后设置试件的X轴、Y轴、Z轴方向的数据,以使试样位于扫描区域的中心,尽量使放大倍数达到最大值,随后设置扫描的电流和电压值,使得扫描图像的清晰度达到最佳,待所有的参数设置完成后,打开射线进行扫描。每个试样的扫描过程均是一样的。

1.2 压汞实验

实验采用Pore Master 33压汞仪,可测范围1.5 kPa~231 MPa(0.2~33 000 PSI),可测孔径范围为0.007~1 000 μ m,测试分为低压(1.5~350 kPa)和高压(140 kPa~231 MPa)两个阶段,首先进行低压的测试,在低压测试过程中汞液将注满测试管,完成后将测试管从低压站取出进行高压测

试。油页岩试样经过显微CT实验后,同一个样品再进行压汞实验,这样可使实验数据的对比性增强。

2 实验结果

2.1 热解失重结果分析

根据实验试样加热前后的称重数据绘制油页岩热解失重随温度的变化曲线,如图1所示。从图1中可以看出,本次试样的热解失重可以分为两个阶段,低温失重阶段(20~300℃)和高温失重阶段(300~600℃)。低温失重阶段(20~300℃)主要是油页岩中的游离水分和部分结合水分析出,此温度段的失重比例较小,不到1%;高温失重阶段(300~600℃)主要是油页岩内部有机质热解阶段,此阶段的失重率达到了21.28%,其中400~500℃反应最为剧烈,失重率达到了14.23%,此阶段的失重达到了高温失重阶段失重率的67%。所以显微CT和压汞实验选择的温度为20℃、400℃、500℃和600℃。

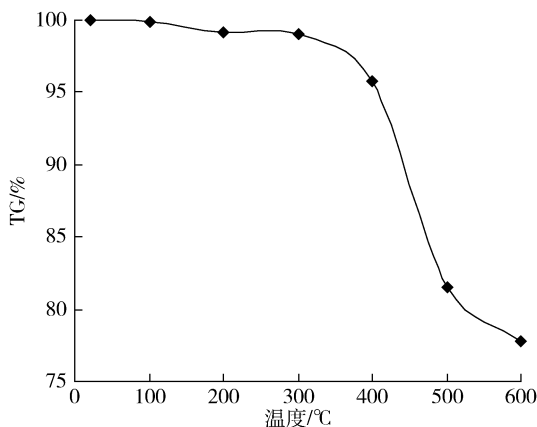


图1 油页岩样热解失重随温度的变化曲线

2.2 显微CT实验结果

图2为不同温度下油页岩试样显微CT三维重建图像。实验中油页岩试样扫描的放大的倍数是100倍,根据实验设备精度及放大倍数换算,分辨率为1.94 μ m,即每个像素点的大小为1.94 μ m。油页岩三维重建区域的大小为350 dpi×350 dpi×350 dpi,每个温度下油页岩试样的孔隙率为孔隙像

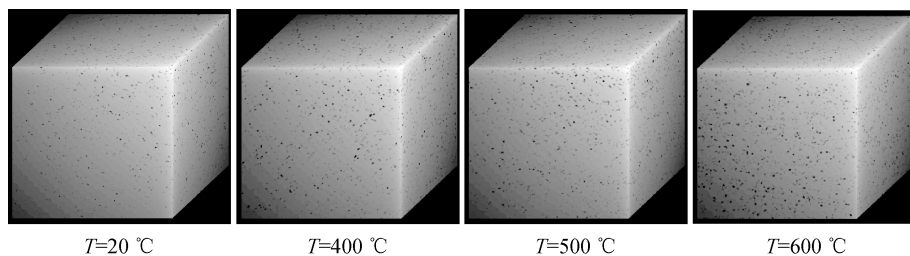


图2 不同温度下油页岩样CT三维重建图像

素的数量与三维重建区域总像素数量之比。从图 2 中可以看出,原始状态下油页岩试样内部的孔隙较少,孔隙率为 1.77%;随着温度的升高,孔隙数量逐渐增多,400~600 °C 的油页岩试样的孔隙率分别是 3.7%、3.87% 和 4.55%,但孔隙率增大的幅度较小,说明在显微 CT 能分辨的孔隙尺度范围内,油页岩的孔隙不发育。

2.3 压汞实验结果

压汞测试实验中可以获得不同压力下的进汞量,利用 Washburn 方程计算(接触角 θ 取 140°),可以获得孔径分布数据及比表面积,孔隙率为总进汞量与试样体积的比值。各实验温度下的孔隙参数见表 1。分析表 1 数据可以得到,油页岩试样的累计进汞量随着温度的升高而增大;比表面积在 500 °C 时最大,继续升温,比表面积降低,说明当温度达到 600 °C 时,各孔径阶段的孔隙相互连通形成孔径更大的孔隙结构,使得比表面积降低;孔隙率随温度的升高呈增大趋势,孔隙率在 400 °C 时的孔隙率发生了较大的变化,约增大了 3 倍,说明在压汞法测定的孔隙尺度范围内,油页岩的孔隙较为发育。

3 油页岩内部孔隙结构精细表征

根据显微 CT 实验设备的精度及本次实验的扫描放大倍数,显微 CT 法测得的孔隙最小尺度为 1.94 μm ;压汞法测得的孔隙尺度为 7 nm~1 mm。根据两种实验方法的测试尺度以及孔隙的常规分类,便于分析对比,将孔隙的分布划分为:超大孔(>

1.94 μm)、大孔(1~1.94 μm)、中孔(0.1~1 μm)、小孔(0.01~0.1 μm)和微孔(<0.01 μm)。

表 2 为根据压汞实验结果整理得到的在不同孔径阶段孔隙分布数据。图 3 为油页岩不同孔径累计孔隙率曲线,从表 2 和图 3 中分析可以得出,在常温状态,油页岩试样内部的超大孔最多,其余各孔径阶段的孔隙体积较小。在 400~600 °C,超大孔和中孔的孔隙率逐渐增大,小孔和微孔的孔隙率也基本处于增大的状态,说明经过高温作用后,油页岩内部的有机质不断发生热解,各孔径阶段的孔隙不断形成,孔隙结构也在发生变化,各孔径阶段的孔隙逐渐连通,为页岩油和页岩气的运移采出提供了通道。

与上文显微 CT 实验分析结果相比,在 400~600 °C,压汞法测得的超大孔含量明显低于 CT 测得的结果,这是由于压汞测试过程中孔隙形态的墨水瓶效应造成的,即孔隙是通过细小的孔吼和表面连通的,主要是由于热解产生的油质产物在运移的过程中堵塞了部分孔。

表 1 压汞法测得的孔隙特征参数

编号	温度/ °C	累计进汞量/ (mL/g)	比表面积/ (m ² /g)	孔隙率/ %
a	20	0.0283	1.507	5.34
b	400	0.1156	2.949	20.33
c	500	0.2040	9.528	29.76
d	600	0.2046	7.817	31.29

表 2 油页岩不同孔径孔隙的孔隙率(压汞法)

样品编号	温度/°C	>1.94 μm	1~1.94 μm	0.1~1 μm	0.01~0.1 μm	<0.01 μm	总孔隙率/%
a	20	4.45	0.00	0.17	0.28	0.43	5.34
b	400	1.71	0.39	15.78	2.46	0.00	20.33
c	500	2.55	0.71	18.53	7.57	0.39	29.76
d	600	3.26	0.00	20.51	7.28	0.47	31.52

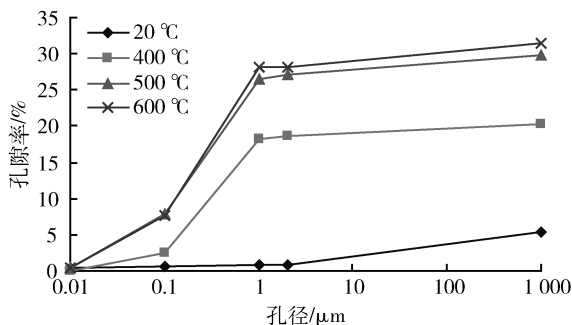


图 3 油页岩样累计孔隙率曲线

4 结论

1) 300~600 °C 温度段是抚顺油页岩内部有机质

热解的主要阶段,此阶段的失重率达到了 21.28%,其中 400~500 °C 反应最为剧烈,失重率达到了 14.23%,此阶段的失重达到了高温失重阶段失重率的 67%。

2) 在显微 CT 能分辨的孔隙尺度(>1.94 μm)范围内,油页岩的孔隙不发育;在压汞法测定的孔隙尺度(7 nm~1.94 μm)范围内,油页岩的孔隙较为发育。高温作用后,油页岩内部的有机质不断发生热解,各孔径阶段的孔隙不断形成,孔隙结构也在发生变化,各孔径阶段的孔隙逐渐连通,超大孔和中孔的孔隙率逐渐增大,小孔和微孔的孔隙率也基本处于增大的状态,为油气物质产出的提供通道。油质

产物在运移的过程中堵塞了部分孔,使得压汞测得的超大孔含量明显低于 CT 测得的结果。

参考文献

[1] 徐顺福.一种值得重视发展利用的能源——油页岩[J]. 炼油技术与工程,2004,34(3):60-63.

[2] 李术元,马跃,钱家麟,等.世界油页岩研究开发利用现状——并记 2011 年国内外三次油页岩会议[J]. 中外能源,2012,17(2):8-17.

[3] DYNI J R. Geology and resources of some world oil shale deposits[J]. Oil Shale,2003,20(3):193-252.

[4] QIAN J L,LI S Y. UNESCO encyclopedia of life sustainable support [J]. Oil Shale,2003,20(2):1-2.

[5] 刘招君,董清水,叶松青,等.中国油页岩资源现状[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2006,36(6):869-875.

[6] 罗明勇,曾强,庞晓鹭,等.水蒸气等温吸附表征水泥基材料孔隙结构[J]. 硅酸盐学报,2013,41(10):1401-1408.

[7] ALIGIZAKI K K. Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements [M]. Abingdon: Modern Concrete Technology,2006.

[8] 张先伟,孔令伟,郭爱国,等.基于 SEM 和 MIP 试验结构性黏土压缩过程中微观孔隙的变化规律[J]. 岩土力学与工程学报 2012,31(2):406-412.

[9] 张先伟,孔令伟.利用扫描电镜、压汞法、氮气吸附法评价近海黏土孔隙特征[J]. 岩土力学,2013,34(2):134-141.

[10] 白斌,朱如凯,吴松涛,等.利用多尺度 CT 成像表征致密砂岩微观孔喉结构[J]. 石油勘探与开发,2013,40(3):329-333.

(上接第 139 页)

下沉量与塑性区分布、井筒位移与应力变化进行了数值计算、分析,得出开采第八分层以下矿体时对顶板、井筒不造成影响,进一步确定了安全开采深度,即安全开采深度为-442 m。基于安全深度理论对保安矿柱进行重新圈定,与原有传统方法相比,减少了大量圈定范围,释放了大量压矿量,提高了矿产资源利用率,提高了矿山经济效益。

参考文献

[1] 金小田,金世伦,谢世禄,等.缓倾斜薄矿体保安矿柱的回收[J]. 中国矿业,2004,13(6):74-75.

[2] 王宏伟,王志方.用“安全深度”对竖井矿柱的圈定与开采[J]. 化工矿山技术,1994,23(5):12-15.

[3] 刘成录,徐乃忠,谢海峰.安全开采深度在建(构)筑物下采煤中的试验研究[J]. 煤炭科学技术,2003,31(6):18-20.

[4] 石长岩,张合君,吕波,等.深部开采地表岩移、保安矿柱与安全深度研究[J]. 金属矿山,2000(5):15-17.

[5] 任安圣,刘小燕.建筑物下安全开采深度的观测试验研究[J]. 中国矿业,2008,17(2):55-58.

[6] 扬重工.安全开采深度的预计[J]. 有色矿山,1985(8):1-7.

[7] 王志方.深井开采的安全深度[J]. 有色矿冶,1996(3):4-7.

[8] 崔希民,刘艳华.地下资源安全开采深度的研究[J]. 矿业研究与开发,2000,20(6):1-2.

[9] 李培现,谭志祥,邓喀中.地表移动概率积分法计算参数的相关因素分析[J]. 煤矿开采,2011,16(6):14-18.

[10] 沈震,徐良骥,刘哲,等.基于 Matlab 的概率积分法开采沉陷预计参数解算[J]. 金属矿山,2015(9):170-174.

[11] 王宇,李真,李富生.基于 FLAC^{3D}的空区下矿体回采隔离保安矿柱厚度研究[J]. 矿业研究与开发,2016,36(10):103-108.

[12] 秦世界,张和生,李国栋.基于 FLAC^{3D}的煤矿开采沉陷预计及与概率积分法的对比分析[J]. 煤炭工程,2014,46(6):96-98.

(上接第 152 页)

[12] 刘泽容,杜庆龙,蔡忠.应用变差函数定量研究储层非均质性[J]. 地质论评,1993,39(4):297-301.

[13] 张惠良,杨海军,寿建峰,等.塔里木盆地东河砂岩沉积期次及油气勘探[J]. 石油学报,2009,30(6):835-842.

[14] 王招明,田军,申银民,等.塔里木盆地晚泥盆世——早石炭世东河砂岩沉积相[J]. 古地理学报,2004,6(3):289-296.

[15] 金毅,潘懋,马狮.地质变量变异函数统一套合方法的原理及验证[J]. 中国矿业大学学报,2010,39(3):420-425.

[16] 方晓刚,李宇鹏.应用开源程序进行矿业地质统计学中的三维变差函数分析[J]. 中国矿业,2014,23(S2):365-373.

[17] 王强.储层随机建模在油藏描述中的应用[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2007:55-83.

[18] 孙洪泉.地质统计学及其应用[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,1990.

[19] 吴键,李凡华.三维地质建模与地震反演结合预测含油单砂体[J]. 石油勘探与开发,2009,36(5):623-627.

[20] 薛源,胡丹,白林,等.基于产状数据的三维岩层分界面模拟[J]. 中国科技论文,2015,10(3):327-330.

[21] 尹楠鑫,徐怀民,谭吕,等.渤海湾盆地歧口 18-1 沙河街组浊积扇高分辨率地震储层预测[J]. 天然气地球科学,2014,25(2):266-272.

[22] CAMBARDELLA C A, MOORMAN T B, NOVAK J M, et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, 58: 1501-1511.

[23] 李琼,鄢永玲,李正文.地层介质非均质性预测方法技术研究[J]. 矿物岩石,1999,19(3):86-89.

[24] 徐寅.塔里木盆地塔中-东河砂岩岩性地层油气藏评价方法研究[D]. 北京:中国石油大学(北京),2012:43-63.