

流体敏感性损害对页岩纳米孔的影响

何金钢

(东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室,黑龙江大庆 163318)

摘要:通过页岩流体敏感性损害试验和液氮吸附试验研究龙马溪组黑色页岩在流体矿化度和 pH 值变化时岩石渗透率和纳米孔隙结构的变化。结果表明:龙马溪组页岩经流体损害后,速敏、盐敏和碱敏损害程度表现为中等偏强到强;页岩微孔和中孔分布并不均匀连续,孔径为 1~30 nm,以 0.3 和 3.8 nm 分别为峰值的双峰分布;盐敏损害对岩石纳米孔的影响较小,碱敏损害使页岩孔喉直径减少 13.20%,比表面积增加 32.85%,同时产生大量 1 nm 孔隙,孔径分布由损害前的双峰状改变为三峰状分布;流体对岩石的溶蚀作用及新矿相的生成是页岩产生盲端微孔和连通微孔阻塞的原因。

关键词:页岩;纳米孔隙;流体损害;孔隙结构

中图分类号:TE 357.46 **文献标志码:**A

Influence of fluid sensitivity damage on nano-pores of shale reservoir

HE Jin-gang

(Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery of Ministry of Education of China,
Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: The shale permeability and nano-pore structure variation of the black shale in Longmaxi group were studied subjecting different fluid salinities and pH via a fluid sensitivity damage method and nitrogen adsorption experiment. The results show that the degrees of the sensitivities of the shale rock sample to flow, salt and alkali damages can be ranked as medium to strong. The distributions of micropores and medium pores in shale are not uniformity. The pore diameter varies from 1 to 30 nm, with a bimodal distribution peaks at 0.3 nm and 3.8 nm. Salt sensitivity damage has little impact on the nano-pores, while alkali sensitivity damage can make shale pore diameter reduce by 13.20%, and the specific surface areas increase by 32.85%. Alkali sensitivity damage can generate a large number of micropores around 1 nm in diameter, which makes the original bimodal distribution of pore sizes into tri-modal peaks. The fluid dissolution and new ore generated are the reasons that might produce many blind-end micropores and may also block some connected micropores.

Key words: shale; nano-pore; fluid damage; pore structure

中国南方海相黑色页岩储层存在吸附作用及超低渗透的特点^[1-7],页岩气以“自生自储”方式储集^[8-9]。受到纳米级孔隙气体扩散效应影响^[10],页岩孔隙结构直接控制着页岩气解吸过程。在页岩储层作业及压裂过程中通常伴随着储层敏感性损害^[11-14],纳米级孔隙结构发生变化,制约着页岩气在储层中的解吸和渗流速度。笔者从页岩流体敏感性损害评价出发,利用液氮吸附法对比流体敏感性损害前后纳米级孔隙结构的变化,提出合理的工作

液矿化度和 pH 值建议。

1 岩样的选取

岩样取自于重庆市彭水县,为下志留统龙马溪组黑色碳质页岩。有机质类型主要为腐泥型和偏腐植混合型,有机质成熟度(R_o)为 1.62%~2.26%,平均为 2.04%,有利于天然气的生成。有机碳含量为 3.11%~10.8%,平均为 6.90%。岩样发育粒间溶孔、粒内微孔隙、溶缝及晶内溶缝。渗透率为

$(0.000\,141 \sim 0.087\,6) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 平均为 $0.022\,1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。孔隙度为 $0.313\% \sim 9.693\%$, 平均为 2.637% 。岩样中黏土矿物含量较高 ($21.21\% \sim 34.84\%$), 其中伊利石占黏土总量的 $52.13\% \sim 92.44\%$, 仅含少量蒙脱石。

2 流体敏感性试验方法与试验结果

流体敏感性试验方法及程序按中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T5358-2002《储层敏感性流动试验评价方法》进行。每种类型试验使用 3 块岩心。表 1 为龙马溪组页岩敏感性评价结果, 损害率为损害前、后渗透率的差值与损害前渗透率的比值。龙马溪组页岩速敏损害率平均为 66.77% ; 盐敏损害呈中等偏强, 损害率平均为 56.92% , 表明伊利石/蒙皂石间层等盐敏矿物含量高; 碱敏临界 pH 值为 7, 页岩黏土微结构不稳定, 严重的碱敏损害说明其极易生成无机垢, 平均损害率为 89.44% 。

表 1 龙马溪组页岩敏感性评价结果

Table 1 Sensitivity evaluation result of Longmaxi shale					
敏感性评价	岩样号	孔隙度 $\varphi/\%$	气体渗透率 $k_g/10^{-3} \mu\text{m}^2$	损害率 $f/\%$	损害程度
速敏	LJ2-4	1.16	0.390	65.91	中等偏强
	LJ3-1	1.77	0.750	57.50	中等偏强
	LJ3-10	1.87	0.430	76.89	强
盐敏	CT3-3	2.10	0.920	56.00	中等偏强
	CT3-6	1.97	0.920	53.48	中等偏强
	CT3-8	0.22	0.087	61.27	中等偏强
碱敏	PCWL-1	9.62	1.200	87.49	强
	YY2-2-20	8.75	0.800	90.82	强
	YY2-2-42	8.38	0.840	90.00	强

2.1 流体损害前后流体成分变化

流体损害过程即岩石的物理、化学等原有平衡

表 2 敏感性试验前后流体阳离子成分

Table 2 Fluid cationic analysis before and after sensitivity evaluation					10^{-6}
试验	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺	Mg ⁺	总数
碱敏试验后	3 300.574	55.298	37.400	6.190	3 540.646
碱敏试验前	4 589.000	0.000	0.000	0.000	4 589.000
盐敏试验后	23.588	19 087.912	285.441	63.708	19 460.649
盐敏试验前	0.000	30 000.000	0.000	0.000	30 000.000

2.2 流体损害前后页岩成分变化

XRD 矿物成分分析(表 3)表明, 页岩在经过盐敏损害试验后的矿物组成变化较小。页岩在进行碱敏损害试验后的矿物组成百分比发生较大的变化, 其中黏土矿物的含量急剧降低, 下降约 15% 。石英与长石等脆性矿物含量相对上升, 其他矿物含量变

化不大。矿物组成的变化表明页岩在进行流体敏感性试验的过程中, 在碱液的作用下黏土矿物大量消耗或脱落运移, 岩石的孔喉直径增加。总体上, 由于阳离子产生的新矿相及黏土运移使孔喉阻塞的程度远大于页岩在碱液作用下黏土消耗孔喉增加的程度, 因此在整体上页岩的渗透率大幅下降。

离子色谱分析结果(表 2)表明, 碱敏损害试验 ($\text{pH}=13.3$) 中反应后流体的离子质量分数分别为 $w(\text{Na}^+) = 3\,300.574 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{K}^+) = 55.298 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Ca}^{2+}) = 140.229 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Mg}^{2+}) = 44.544 \times 10^{-6}$, 总的离子质量分数为 $3\,540.646 \times 10^{-6}$ 。反应前碱液中 $w(\text{Na}^+) = 4\,589 \times 10^{-6}$ 。损害前后的 Na^+ 含量发生变化的原因是部分 Na^+ 参加反应生成了新矿相(方程(1)~(3))^[15]并消耗、停留在页岩孔隙中。同时, 储层流体中的 Ca^{2+} 以 CaCO_3 、甚至 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式析出, 堵塞岩石孔隙, 少量通过流体携带出来。盐敏试验反应后流体的 $w(\text{Na}^+) = 23.588 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{K}^+) = 19\,087.912 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Ca}^{2+}) = 285.441 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Mg}^{2+}) = 63.708 \times 10^{-6}$, 总的离子质量分数为 $19\,460.649 \times 10^{-6}$ 。最高矿化度溶液为 3% 氯化钾溶液, 其中 $w(\text{K}^+) = 30\,000 \times 10^{-6}$, 岩石损害后流体中产生的其他离子由 K^+ 置换得到。离子色谱分析表明, 阳离子大量消耗在与页岩的反应过程中, 并以稳定的形式赋存在岩石的微观孔喉中, 生成的新矿相减小了喉道直径, 使得渗透率急剧下降。

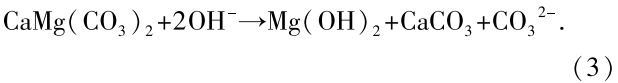
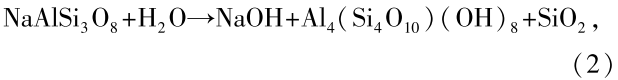
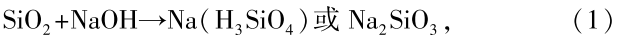


表 3 损害前后矿物成分

Table 3 Mineral composition change before and after formation damage

损害	序号	矿物组成/%					
		石英	正长石	斜长石	方解石	白云石	黏土
原始状态	10 个样品平均	52.0	6.3	10.3	1.2	4.8	25.6
碱敏损害	YY2-2-42	68.5	2.5	3.5	6.4	4.4	14.7
	YY2-2-20	82.4	3.6	5.6	1.1	1.8	5.5
盐敏损害	CT3-8	60.4	4.3	12.1	0.0	1.6	21.6
	CT3-6	53.5	6.0	15.2	0.0	1.8	23.5

3 页岩纳米孔隙研究结果

3.1 页岩纳米孔隙结构

液氮吸附法在表征纳米孔隙结构时能得到结构的统计信息和总体特征^[16]。通过对比岩石损害前后页岩纳米孔隙的变化,能够从微观上解释页岩宏观上的损害机制,同时明确流体损害后页岩气赋存状态和解吸-渗流过程的变化。纳米孔隙研究采用 Quantachrome 公司的 NOVA2000e 孔径测定仪,样品在真空中 150 ℃ 充分脱气后除去杂质气体,在 77.46 K 液氮中进行等温物理吸附-脱附测定,孔径测定为 0.35 ~ 500 nm,吸附-脱附相对压力(p/p_0)范围 $\leq \pm 0.11\%$ 。通过测定得到样品的吸附、脱附等温线数据和平均孔径数据,孔径分布采用 DFT 模型计算,比表面积采用 BET 模型线性回归获得。

图 1 为页岩吸附等温升压过程的吸附曲线和降压过程的脱附曲线的部分结果。吸附曲线在形态上

略有差别,试验曲线为 BET 分类^[17]的 II 型吸附等温线。低压段($p/p_0=0 \sim 0.4$)曲线向上微凸上升缓慢,为吸附单分子层向多分子层过渡;中压段($p/p_0=0.4 \sim 0.8$)吸附量缓慢增加,为多分子层吸附过程;高压段($p/p_0=0.8 \sim 1.0$)吸附曲线急剧上升,在接近饱和蒸汽压时未呈现吸附饱和现象,表明页岩中含有一定量的中孔和大孔,同时由于毛细凝聚而发生大孔容积充填。吸附和脱附曲线在中压段形成滞回环。根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)分类^[18],前 3 个样品的吸附曲线在饱和蒸汽压附近急剧上升,脱附曲线在相对压力 0.5 处急剧上升,为 H3 型滞回环。后 3 个样品的吸附曲线在饱和蒸汽压附近急剧上升,脱附曲线在相对压力 0.5 处上升缓慢,为 H4 型滞回环。页岩储层的孔隙主要由纳米孔组成,吸附等温线表明颗粒内部孔隙结构具有平行壁的狭缝状特征。

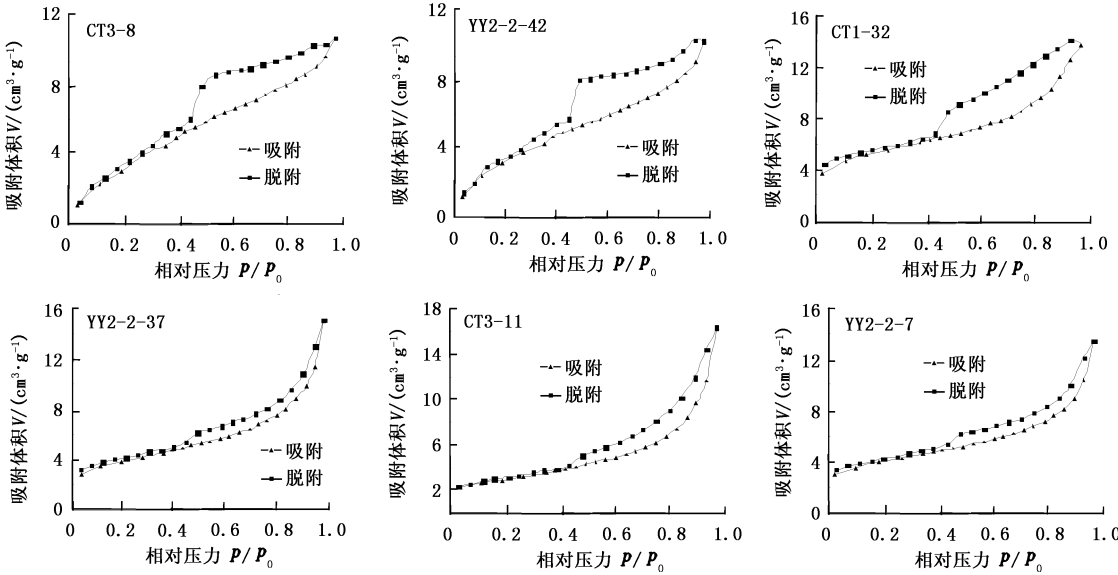


图 1 页岩吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of shale

图 2 为页岩孔径分布曲线。孔径在 1 ~ 30 nm 为双峰分布,其中 0.3 和 3.8 nm 为峰值区,大于 10

nm 曲线与坐标轴平行,表明页岩的微孔和中孔分布并不均匀连续,存在离散集中分布区。页岩孔径分

布曲线统计参数(表 4)表明:岩样的比表面积平均为 14.741 m²/g,氮吸附平均孔喉半径为 5.803 4 nm,氮吸附孔隙体积平均为 0.020 57 cm³/g。

表 4 页岩孔径分布曲线统计参数

Table 4 Statistical parameters of pore size distribution for shale

岩心数	孔隙度 $\varphi/\%$	气测渗透率 $k_g/10^{-3} \mu\text{m}^2$	比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	氮吸附平均孔喉 半径 r/nm	氮吸附孔隙体积 $V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
10	1.519 1 ~ 5.314 8	0.000 574 ~ 0.036 7	9.996 ~ 19.843	3.473 8 ~ 10.094	0.015 16 ~ 0.026 15
平均	2.483 7	0.012 8	14.741	5.803 4	0.020 57

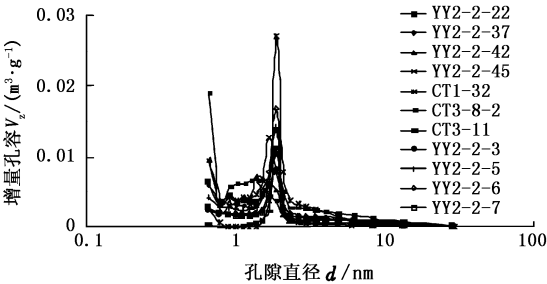


图 2 页岩孔径分布曲线
Fig. 2 Pore size distribution of shale

3.2 纳米孔隙损害后的对比

通过对流体损害后岩样进行液氮吸附试验,能够得到损害过程中页岩纳米孔的变化。盐敏损害前后吸附曲线对比如图 3 所示。损害前后其滞回环的大体形态没有发生变化,其包络的面积也基本没有变化,页岩吸附体积变化不大。纳米孔结构分析表明,盐敏损害产生的主要原因是大孔喉发生变化,因此对于页岩气在页岩纳米孔隙中的赋存状态基本没有影响。碱敏损害前后吸附对比如图 4 所示,为 H3 型滞回环,滞回环整体形态保持良好但高度升高,岩石的吸附体积增加。曲线形态表明颗粒内部的狭缝状孔隙整体形态未发生变化,仅纳米孔隙发生变化,由于流体损害产生的新矿相及运移物质直接附着在微孔表面,减小了纳米孔孔径,将直接影响页岩气在页岩纳米孔隙中的赋存状态。

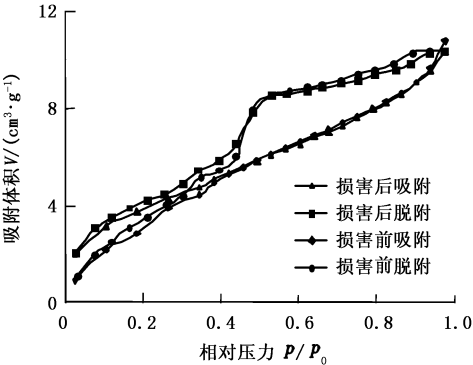


图 3 CT3-8 盐敏损害前后吸附对比
Fig. 3 Adsorption contrast before and after salt-sensitivity damage for CT3-8

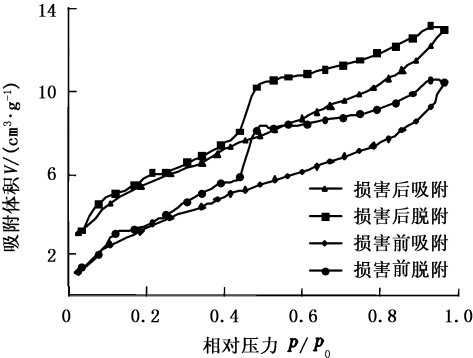


图 4 YY2-2-42 碱损害前后吸附对比
Fig. 4 Adsorption contrast before and after alkali-sensitivity damage for YY2-2-42

纳米孔隙参数对比(表 5)表明,盐敏损害前后其比表面积的变化不大,仅变化-3.8%和 0.65%。吸附平均孔喉直径的变化仅为-0.242%和 0.612%。吸附孔隙体积的变化为-4.02%和 0.647%。碱敏损害前后其比表面积增幅为 29.5%和 36.2%。吸附平均孔喉直径的减幅为 12.43%和 13.96%。吸附孔隙体积的增幅为 24.55%和 31.94%。用 DFT 法能够得到样品内部孔隙体积的分布(图 5、6),样品孔隙体积密度分布主要有 2 个峰值,其中盐敏损害分布基本没有变化,碱敏损害后峰值由原始的 0.3 和 3.8 nm 两峰值变化为 0.3、1 和 4 nm 3 个峰值,表明碱敏损害将产生大量纳米级微孔。

对比损害前后 SEM 图像(图 7),损害前大喉道结构完整,边缘锐化,损害后大喉道边缘磨圆化,部分结构溶蚀,内部产生少量结晶物质(图 7(b)中最大结晶物质的直径为 0.71 μm),同时在部分晶体上产生大量溶蚀的纳米孔隙(图 7(c)中直径为 140 nm 的溶蚀孔隙)。溶蚀物质在压力差和浓度差的作用下运移至纳米孔和微喉道并停留,使得碱敏的吸附平均孔喉半径减小。由溶蚀作用产生的新矿相将再次聚集增加岩石的比表面积,溶蚀作用产生的纳米孔隙也将增加比表面积。图 7 中黏土矿物颗粒片状结构特征产生狭缝状孔喉的特征解释了吸附等

温线反映的结果^[19-20]。

表 5 页岩纳米孔损害对比
Table 5 Nanoporous damage contrast for shale

岩心 编号	损害 类型	比表面积 $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	增幅/%	吸附平均孔喉 半径 r/nm	增幅/%	吸附孔隙体积 $V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	增幅/%
CT3-8	未损害	14. 678	-3. 8	2. 271 12	-0. 242	0. 016 67	-4. 02
	盐敏	14. 120		2. 265 62		0. 016 00	
CT3-6	未损害	15. 132	0. 65	2. 172 16	0. 612	0. 017 00	0. 647
	盐敏	15. 231		2. 185 49		0. 017 11	
YY2-2-42	未损害	13. 504	29. 5	2. 388 49	-12. 43	0. 016 13	24. 55
	碱敏	19. 173		2. 091 60		0. 020 09	
YY2-2-20	未损害	14. 123	36. 2	2. 467 97	-13. 96	0. 017 56	31. 94
	碱敏	19. 237		2. 123 44		0. 023 17	

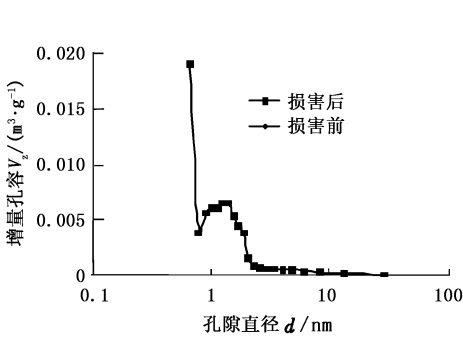


图 5 CT3-8 盐敏损害前后孔径对比
Fig. 5 Diameter contrast before and after salt-sensitivity damage for CT3-8

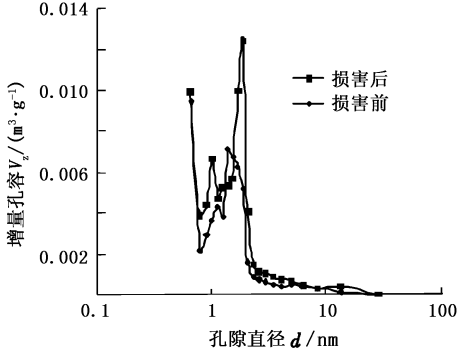


图 6 YY2-2-42 碱损害前后孔径对比
Fig. 6 Diameter contrast before and after alkali-sensitivity damage for YY2-2-42

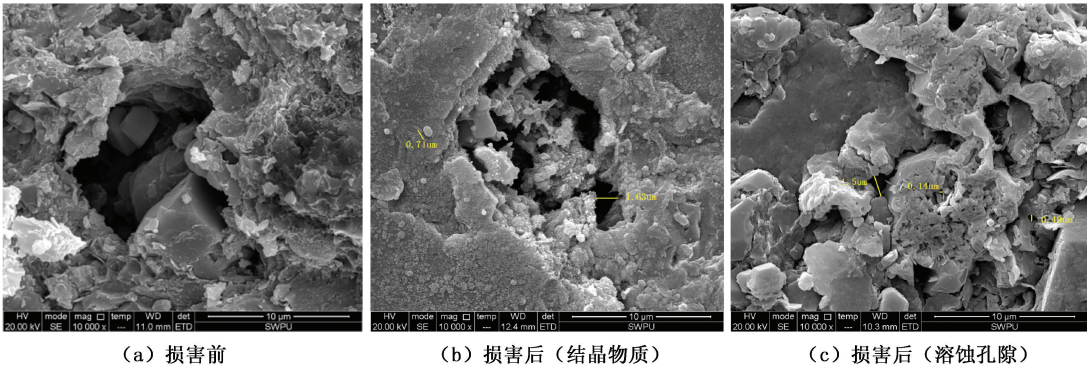


图 7 碱敏损害前后 SEM 图像对比

Fig. 7 SEM image contrast before and after alkali-sensitivity damage

纳米孔隙结构对页岩气藏的影响主要是对储存性能的影响。纳米级孔隙以及连通的纳米孔隙网络决定了页岩气的赋存和流动机制。流体敏感性损害后的页岩孔径减小、比表面积和吸附孔隙体积增加表明页岩吸附能力增强。在孔隙壁作用力场影响下 CH_4 分子通常处于吸附状态,由于孔隙壁效应和分子穿过孔隙时等密度的显示层效应使超临界 CH_4 以结构化方式存在^[16]。损害后产生大量 1 nm 孔隙,大孔道中游离态页岩气将更多地以吸附态存在

于纳米孔隙中,使页岩气藏开采速度大幅下降。同时由于新矿相生成,导致严重的颗粒运移、水相圈闭损害,也造成了气藏渗透率的大幅降低,使页岩气的开采难度再次增加。因此,页岩气井常常在中途测试时显示良好,而进行水力压裂后效果却不理想。尽量避免工作液的进入,或在不可避免时控制其矿化度和 pH 值,采用清洁压裂液,选用合适的表面活性剂以改善压裂液返排率,减少页岩与流体的接触时间成为改善页岩气藏开发效果的有效途径。

4 结 论

(1) 龙马溪组页岩经流体损害后,速敏、盐敏和碱敏损害程度表现为中等偏强到强,损害程度严重。

(2) 龙马溪组页岩微孔和中孔分布并不均匀连续,孔径在1~30 nm呈双峰分布,其中在0.3和3.8 nm分别为峰值。

(3) 盐敏损害对岩石微孔的影响较小。碱敏损害使龙马溪组页岩孔微观隙结构发生变化,产生大量1 nm孔隙,孔径分布由碱敏损害前的双峰状改变为三峰状分布。

(4) 接触流体岩石表面的溶蚀及新矿相的生成是页岩产生盲端微孔和连通微孔阻塞的原因,在页岩气开发的过程中应在各个环节减少流体进入或避免长时间与流体接触,尤其在增产改造过程中应尽量控制压裂液的pH值,采用清洁压裂液,选用合适的表面活性剂以改善压裂液返排率。

参考文献:

- [1] JENKINS D. Coalbed and shale-gas reservoirs[J]. JPT, 2008,24(2):92-99.
- [2] 张金川,徐波,聂海宽,等. 中国页岩气资源勘探潜力[J]. 天然气工业,2008,28(6):136-140.
ZHANG Jin-chuan, XU Bo, NIE Hai-kuan, et al. Exploration potential of shale gas resources in China[J]. Natural Gas Industry, 2008,28(6):136-140.
- [3] 李建忠,董大忠,陈更生,等. 中国页岩气资源前景与战略地位[J]. 天然气工业,2009,29(5):11-16.
LI Jian-zhong, DONG Da-zhong, CHEN Geng-sheng, et al. Prospects and strategic position of shale gas resources in China[J]. Natural Gas Industry, 2009,29(5):11-16.
- [4] WANG Xiu-li, WANG Tian-jiao. The shale gas potential of China[R]. SPE 142304, 2011.
- [5] SUTTON R P, COX S A, BARREE R D. Shale gas plays: a performance perspective [R]. SPE 138447, 2010.
- [6] 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[J]. 地质通报,2011,30(2/3):308-317.
LI Yu-xi, QIAO De-wu, JIANG Wen-li, et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary[J]. Geological Bulletin of China, 2011,30(2/3):308-317.
- [7] 张金川,李玉喜,聂海宽,等. 渝页1井地质背景及钻探效果[J]. 天然气工业,2010,30(12):114-118.
ZHANG Jin-chuan, LI Yu-xi, NIE Hai-kuan, et al. Geo-

logic setting and drilling effect of the shale cored well Yuye-1, Panshui County of Chongqing[J]. Natural Gas Industry, 2010,30(12):114-118.

- [8] 孙超,朱筱敏,陈菁,等. 页岩气与深盆地成藏的相似与相关性[J]. 油气地质与采收率,2007,14(1):26-31.
SUN Chao, ZHU Xiao-min, CHEN Jing, et al. Similarity and correlation on reservoir forming factors between shale gas reservoirs and deep basin gas reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2007,14(1):26-31.
- [9] 王祥,刘玉华,张敏,等. 页岩气形成条件及成藏影响因素研究[J]. 天然气地球科学,2012,21(2):351-356.
WANG Xiang, LIU Yu-hua, ZHANG Min, et al. Conditions of formation and accumulation for shale gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2012,21(2):351-356.
- [10] 李治平,李智锋. 页岩气纳米级孔隙渗流动态特征[J]. 天然气工业,2012,32(4):50-53.
LI Zhi-ping, LI Zhi-feng. Dynamic characteristics of shale gas flow in nanoscale pores[J]. Natural Gas Industry, 2012,32(4):50-53.
- [11] 康毅力,罗平亚. 储层保护系统工程:实践与认识[J]. 钻井液与完井液,2007,24(1):1-7.
KANG Yi-li, LUO Ping-ya. System engineering of reservoir preservation: practice and theory[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2007,24(1):1-7.
- [12] 张浩,康毅力,李前贵,等. 鄂尔多斯盆地北部致密砂岩气层粘土微结构与流体敏感性[J]. 钻井液与完井液,2005,22(6):22-25.
ZHANG Hao, KANG Yi-li, LI Qian-gui, et al. Clay microstructure and fluid sensitivity of fine gas sands in the north of Ordos Basin[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005,22(6):22-25.
- [13] 何金钢,康毅力,游利军,等. 流体损害对页岩储层应力敏感性的影响[J]. 天然气地球科学,2011,22(5):915-920.
HE Jin-gang, KANG Yi-li, YOU Li-jun, et al. Effects of mineral composition and microstructure on stress-sensitivity of mudrocks [J]. Natural Gas Geoscience, 2011,22(5):915-920.
- [14] 何金钢,康毅力,游利军,等. 岩石矿物成分和微结构对应力敏感影响研究[J]. 天然气地球科学,2012,23(1):129-134.
HE Jin-gang, KANG Yi-li, YOU Li-jun, et al. Influence of the fluid damage on shale reservoir stress sensitivity[J]. Natural Gas Geoscience, 2012,23(1):129-134.

- [15] 刘大伟, 康毅力, 李前贵, 等. 高含酸性气碳酸盐岩气藏流体敏感性实验研究[J]. 油田化学, 2007, 25(3):193-196.
- LIU Da-wei, KANG Yi-li, LI Qian-gui, et al. Experimental research on fluid sensitivity of carbonate gas reservoirs with high content of acidic gas[J]. Oilfield Chemistry, 2007, 25(3):193-196.
- [16] 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[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3):439-444.
- CHEN Shang-bin, ZHU Yan-ming, WANG Hong-yan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3):439-444.
- [17] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(4):376-383.
- HE Yu-sheng, LI Zhong, XI Hong-xia, et al. Research progress of gas-solid adsorption isotherms[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, 20(4):376-383.
- [18] 刘辉, 吴少华, 姜秀民, 等. 快速热解褐煤焦的低温氮吸附等温线形态分析[J]. 煤炭学报, 2005, 30(4):507-510.
- LIU Hui, WU Shao-hua, JIANG Xiu-min, et al. The configuration analysis of the adsorption isotherm of nitrogen in low temperature with the lignite char produced under fast pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(4):507-510.
- [19] 韩向新, 姜秀民, 王德忠, 等. 燃烧过程对页岩灰孔隙结构的影响[J]. 化工学报, 2007, 58(5):1296-1300.
- HAN Xiang-xin, JIANG Xiu-min, WANG De-zhong, et al. Effect of combustion process on pore structure of oil shale ash[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2007, 58(5):1296-1300.
- [20] 孙佰仲, 王擎, 李少华, 等. 桦甸油页岩及半焦孔结构的特性分析[J]. 动力工程, 2008, 28(1):163-167.
- SUN Bai-zhong, WANG Qing, LI Shao-hua, et al. Analysis of specific area and porous structure of oil shale and semi-coke[J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(1):163-167.

(编辑 李志芬)