

决定平均束缚水饱和度的是生产层的几何形态。应该将每一深度的储集表面积乘上相应

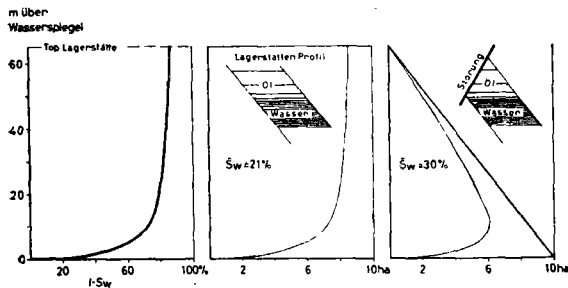


图5 束缚水平均饱和度计算的例子

注：自左至右的德文字为：高出水头的米数，储集层之顶，储集层的剖面，阻挡  
 Öl——油      Wasser——水

的  $S_w$  值，得出其与渗油孔隙空间有关的容积。图5的中央及右面图介了一个截面保持为21%的生产层，和一个再生截面为30%的生产层的平均水饱和度。对于另外的生产层来说截面可以是16%或40%。

在普查勘探过程中，油浸岩心即使已被水大大冲淡，借助于毛细压力曲线仍能进行估价。

结 束 语

上面只举了一些毛细压力曲线的例子，但是这已足够表明正确地认识液体的分布是多么重要。这些研究仅仅是一个起点。

(张义纲译自 Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie Vol.17 No.6, 1964)

储集岩显微结构的测定方法

(意) 卡罗埃尔夫公司

概 论

多孔物质(其中包括储集岩和作为盖层的帽岩)的显微结构通常表现为三种几何性态:比表面,孔隙大小和孔隙容积。

比表面包括颗粒内壁毛细表面的总和及其外表面。多孔物质的毛细表面远大于外表面,例如一个硅酸盐颗粒的外表面是  $1 \text{ cm}^2$ , 其内表面可以是  $100 \text{ m}^2$ 。

孔隙也是按它们的横截面和开口半径来描述的。通常考虑的范围是2.5到  $10^6$  埃。“孔隙容积”是定义为上述范围内孔隙的总容积。

方 法

测定多孔物质显微结构的方法其目的是定量计算比表面,测出孔隙的大小和容积。今天最常用的方法包括电子显微镜, X光角散射,渗透率仪,汞和氦排替法,压汞法和各种吸附法。其中最重要的方法是气吸附法和压汞法。

气吸附法可以测定孔隙的比表面和孔隙大

小的分布,范围是2.5到300埃的孔隙。它是基于各种气体的等温吸附和脱附的性质。一般用氮气,特殊的用氩气和氦气或丁烷之类的烃气。

表面积测定方法的原理是 Brunauer Emmet 和 Teller 提出的,所以叫做 BET 法<sup>[1]</sup>。近年来虽然有了不少的变化,它仍然是最通用的理论。

运用 Foster, Shull 和 Barrett 的方法可以根据等温吸附和脱附的原理测定孔隙的分布。按吸附气体的容积( $V_{\text{吸附}}$ 厘米<sup>3</sup>/克)和压力( $P/P_0$ )作出关系曲线。 $P/P_0$ 是吸附温度下平衡压力  $P$  和饱和压力  $P_0$  之间的比值。通常是在该气体液化的温度下作出等温测定的。

在吸附过程中,由于分压的递升,孔隙表面为越来越多的气体分子所复盖。曾经证明在相对压力为0.25到0.30时形成了一层单分子复盖层。这就用来根据这一条件下吸附气体的体积计算出表面积(图1的下方)。

在  $P/V_{\text{吸附}}$  ( $P_0 - P$ ) 和  $P/P_0$  的关系图上,

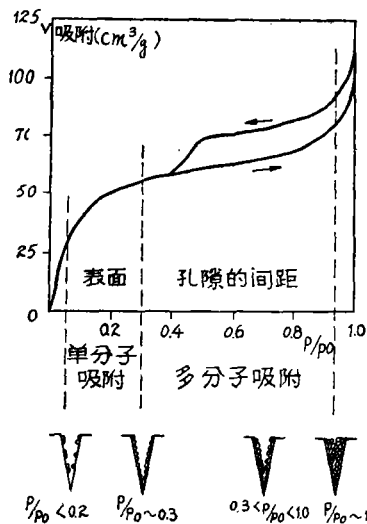


图1 活性粘土上氮气的等温吸附

形成单分子层所需要的压力区间是一根直线(图2),根据这一直线可以计算出单分子容积。于是可以用  $V_{单} = 1/(m + b)$  来表示这一直线,将吸附单分子容积  $V_{单}$  乘上比表面所需要的气体  $F$  值就求得了面积。

例如,氮气的  $F$  值是  $4.39 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  气体(标准状态下),也就是  $1 \text{ cm}^3$  氮可形成  $4.39 \text{ m}^2$  的单分子层。

图2中的方程式是:

$$\frac{P}{V_{吸附}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{单} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{单} \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

$$= b + m \frac{P}{P_0}$$

其中  $V_{吸附}$  = 在平衡压力下吸附气体的容积 ( $\text{cm}^3/\text{角度}$ )

$P$  = 平衡压力 (mm Hg)

$P_0$  = 饱和压力 (mm Hg)

$C$  = 常数

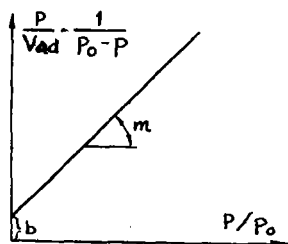


图2

$$V_{单} = \text{吸附气体单分子层的容积} (\text{cm}^3 / \text{角度})$$

$m$  是坡度

$b$  是颗粒之间的平均距离

$$\text{求出 } V_{单} = \frac{1}{m + b}$$

$$O = V_{单} \cdot F \quad O \text{ 是孔隙的总表面积}$$

其次用卡尔文方程式<sup>[2]</sup>计算孔隙的大小。

这一方程式给出了孔隙半径与在一孔隙中形成弯月面的蒸汽压之间的关系。在这种途径下,根据吸附和脱附等温性质的差异,我们确认卡尔文方程式可以用来计算孔隙的大小。这是说:在吸附的每一个实验压力下用卡尔文方程式可以得出正确的孔隙大小。

$$\sigma = - \frac{2 \cdot M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{d \cdot R \cdot T \cdot \ln P/P_0}$$

其中:  $M$  = 分子量

$\sigma$  = 表面张力 (达因/厘米)

$\theta$  = 接触角 (角度)

$d$  = 气体密度 ( $\text{克}/\text{cm}^3$ )

$R$  = 气体常数 (尔格/角度)

$T$  = 吸附温度 ( $^{\circ}\text{k}$ )

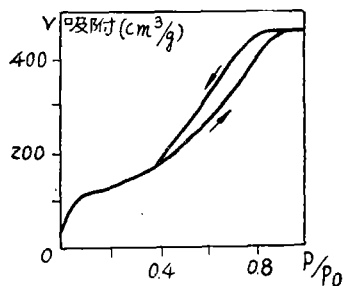


图3

按数据作出图4,就可以知道孔隙大小的分布

因此孔隙的分布定义为:湿润孔隙内表面的液体的蒸汽压随孔隙半径的缩小而降低的情况。

通过图解微分可以得到一条表示孔隙大小微分分布的或多或少的理想曲线。必须用图4中复盖层的厚度校正值得来确定分布曲线。在一定的场合下，特别是孔隙半径非常小的物质，是得不到滞后值的，因此无法检验孔隙大小的分布。假定孔隙具有圆柱体的形状，根据 BET 法测得的比表面和相应的孔隙容积可以计算出孔隙的平均半径。然而可以测定的孔隙大小只是 15 到 300 埃。

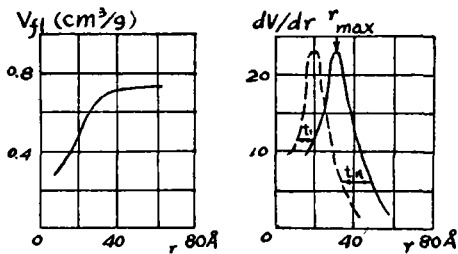


图4 孔隙大小的分布

积分  
 $V_{fe}$  = 在液态下吸附气体的容积  
 $\gamma$  = 孔隙半径  
 $t_1, t_n$  = 压入压力 (kg/cm<sup>2</sup>)

为了测定较大的孔隙，曾试验了吸附法，其中之一是压汞法。它的基础是汞在外加压力下可以渗入到不同半径的孔隙中去。

Washburn 第一个提出了有关的方程式

$$\gamma = -\frac{\sigma \cdot \cos \theta}{K \cdot P} (\text{Å})$$

其中  $\sigma$  = 表面张力 (达因/厘米)

$\theta$  = 接触角 (角度)

$K$  = 比例常数

$P$  = 压入压力 (kg/cm<sup>2</sup>)

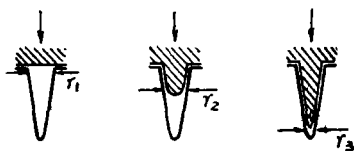


图5 压汞渗入

这一方程式一方面考虑了表面压力，一方面考虑了润湿角。润湿角同样取决于多孔物质，然而一般取作 140°。

当外加压力为 1 kg/cm<sup>2</sup> 时，水银可以渗入

到半径为 75,000 埃的孔隙。随着压力的升高，水银渗入更微小的孔隙。如果用的压力是 1000 kg/cm<sup>2</sup>，就可以渗入半径小于 75 埃的孔隙。从而这一方法的测定范围与吸附法连接了起来。若想测量可见的大孔隙，则可以在真空系统中进行压汞法测定。

## 仪 器

### 一、吸附仪

吸附仪可以在整个压力范围内作出等温吸附和脱附的测定，因此它可以测定比表面以及孔隙的分布。操作图如图 6。

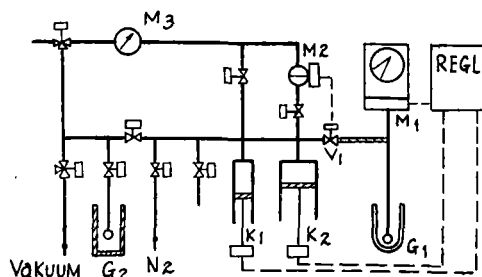


图6 吸附仪示意图

样品放在浸于冷浴的小室  $G$  中。吸附容器内的压力连续地由绝对压力记录器  $M$ ，记下来。圆筒  $A$  用来测量容积和作为气体储集器。一个自动控制的机械装置将一定数量的气体通过活塞  $K_1$  送入吸附腔。将容积的测量 ( $A_1, M_3$ ) 和差压的调制  $M_2$  连接起来，这样就克服了在大容积中测量微小的容积变化的矛盾。

另一个活塞  $A_2$  是作脱附用的；它比较大并且是反方向的。脱附压力的测量原理与吸附同。 $G_2$  是脱气炉。

由一个特定装置自动控制不同物质的吸附差速以及在吸附压力的各个范围内吸附速度的变化。这一系统使得测定值更客观一些。

这一仪器是几乎全部自动化的并易于操作。重现性可达 1%。

### 二、压汞法孔隙率仪

压汞法用来测量直径为 100 到 1,000,000 埃的孔隙。它是测量在施加压力下渗入孔隙的

水银的数量的。

压汞法有几种形式(图7)

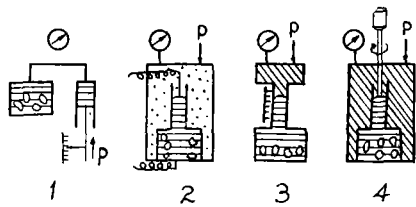


图7

在第1种情况下,水银是由活塞压入孔隙的。施加的压力和活塞的移动指示了压入的数量与压力之间的关系。在第2、3、4的情况下,压力是由另外的物质递送给水银的。这一物质可以是气体也可以是液体。在第2种情况下是通过导线的电阻在膨胀计中测量水银面的;在第3种情况下是用肉眼观察的;在第4种情况下是用了一个电键盘。

我们的仪器是相当自动化的,可以直接测出压力与孔隙半径之间的关系。测量的孔隙半径范围是75到75,000埃,若抽真空,则测定范围可扩伸到100微米。

仪器的示意图见图8

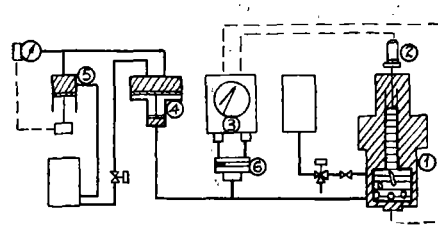


图8

①是压力容器,可达1000 kg/cm<sup>2</sup>。其中有一个玻璃膨胀计装着样品和水银。③是压力记录器,有二个量程,可由自动阀门⑥选择。压力是由在低压下工作的油泵⑤施加的,通过压力倍增器④升高。这一压力最终压在膨胀计的水银面上。由马达②推进一根杆子,杆子通过电子系统接至记录器。压入样品的水银数量就可以直接读出。

(张义纲译)

文 献

- [1] Brunauer S.; Emment P. H., and Teller E. J. J. Amer. Chem. Soc. 60,309 (1938)
- [2] Barret E. P., Joyner L. G., and Halendor P. P., J. Amer Chem. Soc.73,373 (1951)

## 气 体 法 测 定 有 效 孔 隙 率

中心实验室 物性组

### 一、方法提要

本法依据玻意耳—马略特定律,当温度不变时,一定质量的气体体积和压强的乘积是一个恒量,即  $P_0V_0 = P_1V_1$ , 从气态方程式表示

$$\text{为 } \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{P_1V_1}{T_1}, \text{ 也就是说, 一定质量的气}$$

体,无论它的状态如何变化,它的压强和体积的乘积与它的绝对温度之比始终不变。在测定孔隙率时,我们可以认为是在温度不变下进行的,即  $T_0 = T_1$ , 所以  $P_0V_0 = P_1V_1$ 。

本法需预先测定仪器的总体积,然后在一

定压力下让气体渗入孔隙孔穴,求出不可压缩的岩样颗粒体积和封闭孔隙体积。而后用封腊法或水银排开法测定岩样总体积,二者之间的差数,即为有效孔隙体积。除以岩样总体积,即为该岩样的有效孔隙率。

由于气体分子的活动能力大于液体分子,故测得有效孔隙率一般都大于油浸法孔隙率。

### 二、公式的推导

计算公式

$$V_{\text{岩}} = V_{\text{总}} - (V_{\text{液}} - V_{\text{Hg}}) \left( 1 + \frac{P\delta}{\Delta P} \right)$$