

页岩比表面积与孔隙结构关系的分析

郑永香¹, 刘建军², 张伯虎¹

(1. 西南石油大学地球科学与技术学院, 四川成都610500; 2. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 湖北武汉430071)

摘要: 比表面积和孔隙结构是页岩的两个重要特性。比表面积对于岩石基质的吸附特性和膨胀性能具有重要的影响。现有的比表面积测量方法在测定页岩比表面积时, 由于页岩含有大量微纳米孔隙, 测得的页岩比表面积精度不高。研究基于比表面积与孔隙结构的关系, 建立比表面积与孔隙结构之间的数学模型, 并讨论了随孔隙在基质中的数量比例和体积比例两种参数下, 页岩的比表面积与孔隙结构之间的关系。结果表明微孔对于页岩的比表面积具有重要贡献, 且比表面积与小孔隙的体积占比之间为正相关关系, 与小孔的数量占比之间则需要通过不同情况进行判断。为页岩气的吸附特征研究和岩石的膨胀特性研究提供了一定的理论依据。

关键词: 比表面积; 孔隙结构; 页岩; 吸附解吸; 数学模型

中图分类号: TE311

文献标识码: A

Analysis of the Relationship between Specific Surface Area and Pore Structure of Shales

ZHENG Yongxiang¹, LIU Jianjun², ZHANG Bohu³

Abstract: The Specific surface area and pore structure are two important characteristics of shale. The specific surface area has an important influence on the adsorption characteristics and expansibility of shale. When measuring the specific surface area of shale gas, the result of specific surface area of shales is not so precise because of a large number of micro-nano pores. Based on the relationship between the specific surface area and space structure, the mathematical model is established, and the relationship between the specific surface area and pore structure of shale is discussed with two parameters, the number ratio and volume ratio. Results show that the microporous for specific surface area has important contribution to the shale, and small specific surface area is positive correlation relationship with pore volume ratio. This paper provides a theoretical basis for the study of shale gas adsorption characteristics and shale expansion characteristics.

Key words: Specific surface area; Pore structure; Shale; Adsorption desorption; Mathematical model

页岩的表面积和孔隙结构对页岩的吸附解吸特征具有重要的影响。页岩的吸附能力与页岩的比表面积有关^[1-2]。页岩的膨胀特性与页岩的比表面积有关^[3-4]。现有的比表面积的测试方法主要通过低温氮气吸附方法, 根据 BET 等温吸附理论或者 LANGMUIR 等温吸附理论测定多孔材料的比表面积^[5-8]。

很多学者研究只是从实验方面提及到比表面积与孔隙结构之间具有一定的相关性, 并未充分解释

两者之间有什么具体关系。本文将从页岩的比表面积与孔隙结构出发, 建立数学模型, 具体分析页岩比表面积与孔隙结构的关系。

1 页岩比表面积与孔隙数量占比之间的关系

1.1 数学模型的建立

页岩基质内分布有大孔、中孔、小孔和少量裂隙。

收稿日期: 2018-09-25

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX05037001)

作者简介: 郑永香(1991-), 河北邢台人, 男, 在读博士研究生, 主要从事岩土体多场耦合研究。

设某一页岩的孔隙度为 φ , 其体积为 A , 其包含的总孔隙数为 n , 将孔隙分类, 其中第 i 类空隙的体积为 v_i , 表面积为 s_i , 占总空隙个数的比例为 w_i . 则其比表面积可表示为

$$H = \frac{s_1 w_1 n + s_2 w_2 n + \dots + s_i w_i n}{A} = \frac{\sum s_i w_i n}{A} \quad (1)$$

因为该页岩样品的孔隙度为 φ , 所以,

$$\varphi = \frac{v_1 w_1 n + v_2 w_2 n + \dots + v_i w_i n}{A} = \frac{\sum v_i w_i n}{A} \quad (2)$$

因为不同样品的孔隙个数的不确定的, 所以, 联立 (1)(2) 将 n 消去, 由 (2) 得到

$$n = \frac{\varphi A}{\sum v_i w_i} \quad (3)$$

把 (3) 代入 (1) 可得,

$$H = \frac{\sum s_i w_i}{\sum v_i w_i} \varphi \quad (4)$$

1.2 比表面积与孔径的关系

将孔隙自身的表面积与体积之比成正比定义为孔隙的比表面积, 用 h 表示, 如 (5) 所示,

$$h = \frac{s}{v} \quad (5)$$

对于基质孔隙, 在三维尺度上近似一致, 可以将孔隙近似为球体或者正方体球形和正方体的孔隙比表面积分如 (6)、(7) 所示。

$$h = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} \quad (6)$$

$$h = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} \quad (7)$$

可得, 在单一基质孔隙情况下, 式中 a 和 d 可认为是孔隙的等效直径。因此, 页岩介质的比表面积与孔隙的等效直径成反比关系, 在孔隙度一定时, 孔隙的等效直径越小, 页岩的比表面积越大。

1.3 单一孔隙时比表面积与孔隙结构的关系

假设页岩介质均匀, 只有一种孔隙形状和大小。此时 (4) 可化为

$$H = \frac{s}{v} \varphi = h\varphi \quad (8)$$

因此, 单一孔隙情况下, 页岩的比表面积 H 和孔隙自身的比表面积 h 成正比。由 1.2 可知, h 与孔径成反比, 因此基质的孔径越大, 页岩的比表面积越小。

1.4 两种孔隙时比表面积与孔隙结构的关系

假设页岩孔隙由两种孔隙类型组成。则 (4) 可

以表示为

$$H = \frac{s_1 w_1 + s_2 w_2}{v_1 w_1 + v_2 w_2} \varphi \quad (9)$$

由假设可知, $w_1 + w_2 = 1$, 则 (9) 可以化为

$$H = \frac{s_1 w_1 + s_2 (1 - w_1)}{v_1 w_1 + v_2 (1 - w_1)} \varphi = \frac{w_1 (s_1 - s_2) + s_2}{w_1 (v_1 - v_2) + v_2} \varphi \quad (10)$$

对 H 求导可得

$$H' = \varphi \left[\frac{s_1 - s_2}{v_2 + w_1 (v_1 - v_2)} - \frac{(s_2 - w (s_1 - s_2))(v_1 - v_2)}{(v_2 + w_1 (v_1 - v_2))^2} \right] \quad (11)$$

由于 $v_2 + w_1 (v_1 - v_2) = v_2 (1 - w_1) + w_1 v_1$, $1 - w_1$ 大于 0, 故 (11) 可化简为

$$H' = \varphi \frac{s_1 v_2 - s_2 v_1}{(v_2 + w_1 (v_1 - v_2))^2} \quad (12)$$

由 (12) 可知, 若要 H' 大于零, 则需要满足 $s_1 v_2 - s_2 v_1 > 0$, 即

$$\frac{s_1}{v_1} > \frac{s_2}{v_2} \quad (13)$$

(13) 表示类型 1 的孔隙比表面积小于类型 2 孔隙的比表面积, 此时, 页岩的比表面积 H 随着孔隙类型 1 的占比增加而增加。这意味着小孔隙占比越大, 页岩的比表面积越大。根据孔隙分类, 小于 2 nm 为微孔, 2 ~ 50 nm 为中孔, 大于 50 nm 为大孔, 两种孔隙的孔径选择 2 nm 和 100 nm 进行研究。根据 (7)、(9) 可以得到两种孔隙时孔隙占比与页岩比表面积的关系。如图 1 所示。

由图可知页岩的比表面积与小孔的比例呈正相关, 且随着小孔比例增加页岩比表面积的增长速率变大。

1.5 三种孔隙时比表面积与孔隙结构的关系

为了研究多种孔隙情况下, 页岩比表面积与孔隙结构的关系, 假设页岩孔隙由三种孔隙类型组成。则 (4) 可以表示为

$$H = \frac{s_1 w_1 + s_2 w_2 + s_3 w_3}{v_1 w_1 + v_2 w_2 + v_3 w_3} \varphi \quad (14)$$

我们研究在某一孔隙的数量占比确定的情况下, 另外两种孔隙比例变化时页岩比表面积的变化关系。因此设 $w_3 = m$, 又因为 $w_1 + w_2 + w_3 = 1$, 则 (14) 可化为

$$H = \frac{s_1 w_1 + s_2 w_2 + s_3 w_3}{v_1 w_1 + v_2 w_2 + v_3 w_3} \quad (15)$$

$$\varphi = \frac{s_1 w_1 + s_2 (1 - w_1 - m) + s_3 m}{v_1 w_1 + v_2 (1 - w_1 - m) + v_3 m}$$

对 H 求 w_1 的偏导数可得

$$H' = \frac{s_1 - s_2}{mv_3 + v_2(1 - m - w_1) + v_1 w_1} - \frac{(v_1 - v_2)(ms_3 - s_2(m + w_1 - 1) + s_1 w_1)}{(mv_3 + v_2(1 - m - w_1) + v_1 w_1)^2} \quad (16)$$

显而易见, $mv_3 + v_2(1 - m - w_1) + v_1 w_1$ 大于 0, 因此 (16) 整理后可得

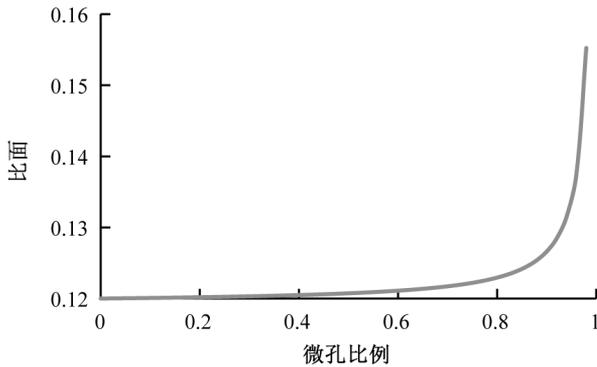


图 1 页岩比表面积与微孔数量比例的关系

Fig.1 The relationship between specific surface area and the number ratio of micropores

$$H' = \frac{(s_1 v_2 - s_2 v_1 - m s_1 v_2 + m s_2 v_1 + m s_1 v_3 - m s_3 v_1 - m s_2 v_3 + m s_3 v_2)}{(mv_3 + v_2(1 - m - w_1) + v_1 w_1)^2} \quad (17)$$

可知, 要使得 H' 大于零, 则应满足

$$R = s_1 v_2 - s_2 v_1 - m s_1 v_2 + m s_2 v_1 + m s_1 v_3 - m s_3 v_1 - m s_2 v_3 + m s_3 v_2 > 0 \quad (18)$$

可通过 (18) 来判定 w_3 确定时, 页岩比表面积随着 w_1 的变化情况, 若 $R > 0$, 则比表面积随着 w_1 增加, 若 $R < 0$, 则比表面积随着 w_1 增加而减小。此时, R 的值与 w_3 、孔隙的自身体积和面积有关。

三种孔隙的孔径选择 2 nm, 25 nm 和 100 nm 进行研究。根据 (14) 可以得到三种孔隙时孔隙占比与页岩比表面积的关系。如图 2(a) 所示。此外, 还根据 (15), 分别研究小孔、中孔和大孔的数量占比在 0.2 时, 另外两种孔隙之间的占比与页岩比表面积之间的关系, 得到的结果如图 2(b), 2(c), 2(d) 所示。

由图 2 可得, 页岩的比表面积随着大孔的比例减小而增大。当大孔的比例减小时, 中孔和小孔的比例增大, 此时页岩比表面积增加, 这与 1.4 得到的规律一致。因此认为, 此种条件下, 在多孔介质中, 小孔径孔隙越多, 其比表面积越大, 吸附能力也越强。图 2(b) 与 2(c) 的结果与 1.3 类似, 都是随着较小孔径的增加, 这说明对应的 R 值也大于零。图 2(d) 中,

页岩的比表面积随着小孔的数量占比增加而降低。计算其 R 值, 将 $s_1=50.24$, $s_2=7\ 850$, $s_3=125\ 600$, $v_1=33.493$, $v_2=65\ 416.7$, $v_3=4\ 186\ 666.7$, $m=0.2$ 代入 (18) 中, 得到 $R=-4.8\ 862e+9 < 0$ 。因此页岩比表面积随着小孔个数的增加而降低。这是因为, 当大孔的个数占比 w_3 确定时, 随着小孔占比的增加, 在孔隙度不变的情况下, 页岩单位体积内的孔隙个数随之增多, 而 w_3 为个数占比, 此时大孔的个数并不是不变而是随之增多, 进而导致页岩比表面积的下降。因此在通过孔隙的个数占比来判断页岩比表面积情况时, 应该先通过 R 值来判断, 进而页岩比表面积与孔隙个数占比之间的关系。

2 页岩比表面积与孔隙体积占比之间的关系

2.1 数学模型的建立

设某一页岩的孔隙度为 φ , 其体积为 A , 其包含的总孔隙数为 N , 将孔隙分类, 其中第 i 类空隙的体积为 v_i , 表面积为 s_i , 该类空隙的个数为 n_i , 占总空隙体积的比例为 w_i 。则其比表面积可表示为

$$H = \frac{\sum s_i n_i}{A} \quad (19)$$

$$n_i = \frac{A \varphi w_i}{v_i} \quad (20)$$

联立 (5)、(19) 和 (20) 可得

$$H = \frac{\sum s_i \frac{A \varphi w_i}{v_i}}{A} = \frac{A \varphi \sum s_i \frac{w_i}{v_i}}{A} = \varphi \sum w_i \frac{s_i}{v_i} \quad (21)$$

$$\text{或 } H = \varphi \sum w_i h_i \quad (22)$$

由 (21) 或 (22) 可知, 页岩的比表面积与自身的孔隙度和孔隙的比表面积有关。当孔隙孔径分布比例确定时, 页岩的孔隙度越大, 页岩的比表面积越大; 当页岩的孔隙度确定时, 页岩的比表面积与不同孔隙的体积占比有关。孔隙比表面积大的孔隙占比越高, 则页岩的比表面积越大, 吸附能力越强。

2.2 两种孔隙时页岩比表面积与孔隙结构的关系

当有两种孔隙时, (22) 可写为

$$H = \varphi(h_1 w_1 + h_2 w_2) = \varphi(h_1 w_1 + h_2(1 - w_1)) = \varphi((h_1 - h_2) w_1 + h_2) \quad (23)$$

对其求导, 可得

$$H' = \varphi(h_1 - h_2) \quad (24)$$

要满足 H 导数大于零, 则需要满足 $h_1 - h_2 > 0$ 。比

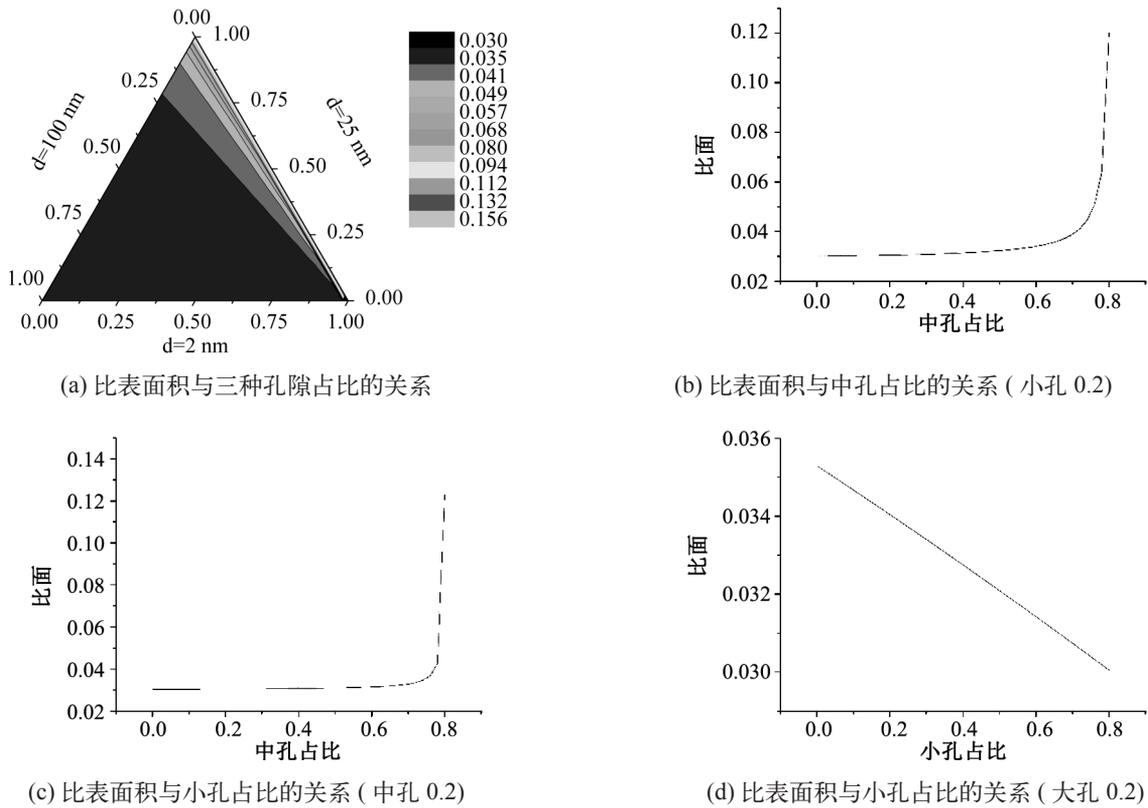


图2 页岩比表面积与孔隙结构的关系 (数量占比)

Fig.2 The relationship between specific surface area and the pore structure characteristic

表面积随着较大的比表面积的孔隙的体积占比增多而增加。选择两种孔径分别为 2 nm 和 100 nm 的圆孔进行研究。其结果如图 3 所示。可以看出, 页岩的比表面积随着小孔体积占比增加而增大, 且两者之间为线性关系。

2.3 三种孔隙时页岩比表面积与孔隙结构的关系

当有三种孔隙结构时, (22) 可写为

$$H = \varphi(h_1 w_1 + h_2 w_2 + h_3 w_3) = \varphi(h_1 w_1 + h_2(1 - w_1 - w_3) + h_3 w_3) = \varphi((h_1 - h_2)w_1 + h_2 + h_3 w_3) \quad (25)$$

对其求导可得

$$H' = \varphi(h_1 - h_2) \quad (26)$$

求得的导数与 (24) 相同, 这意味着当某一种孔隙确定时, 页岩的比表面积随着具有较大的自身比表面积的孔隙的体积占比增多而增加, 随着具有较小的自身比表面积的孔隙的体积占比降低而减小。类似于 1.5, 选择孔径分别为 2 nm, 25 nm 和 100 nm 的三种孔隙进行研究。根据 (25) 得到页岩比表面积与三种孔隙体积占比之间的关系如图 4(a) 所示。当小孔为占比为 1.0 是, 比表面积达到最大值, 且比表面积与小孔的占比有明显的关系。此外, 分别研究小孔、中孔和大孔的数量占比在 0.2 时, 另

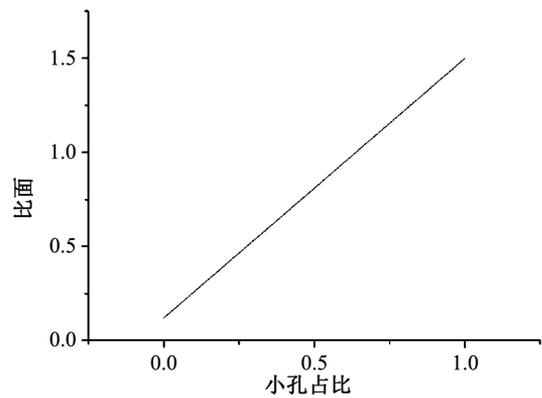


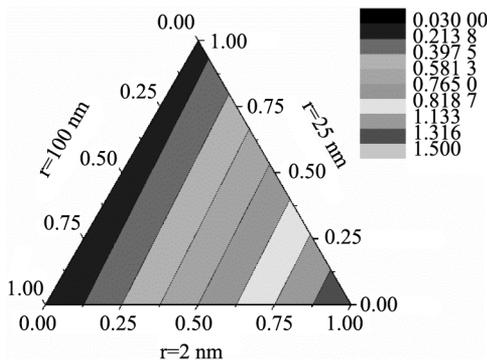
图3 页岩比表面积与小孔体积比例的关系

Fig.3 The relationship between specific surface area and the volume fraction of small pore

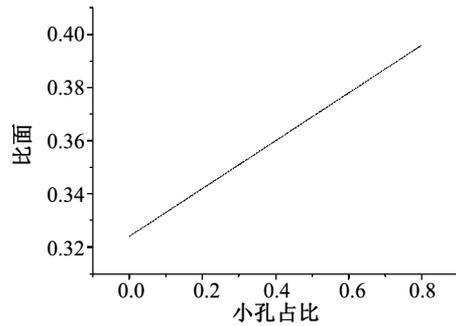
外两种孔隙之间的占比与页岩比表面积之间的关系, 得到的结果如图 4(b), 4(c), 4(d) 所示。

3 结论

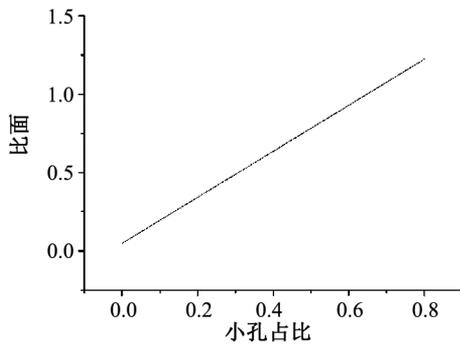
- 1) 多孔介质的孔隙结构均匀, 只有一种孔隙构成时, 孔隙的自身比表面积越大, 页岩的比表面积越大。
- 2) 当孔隙包含两种孔隙结构, 切孔隙度一定时,



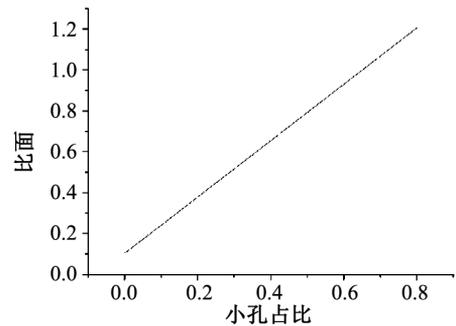
(a) 比表面积与三种孔隙占比的关系



(b) 比表面积与中孔占比的关系 (小孔占比=0.2)



(c) 比表面积与小孔占比的关系 (中孔占比=0.2)



(d) 比表面积与小孔占比的关系 (大孔占比=0.2)

图 4 页岩比表面积与孔隙结构的关系 (体积占比)

Fig.4 The relationship between specific surface area and the pore structure characteristic of volume

页岩的比表面积随着小孔径的占比 (数量占比和体积占比) 的增加而增大。

3) 当孔隙包含三种孔隙结构时, 当孔隙度一定, 某一类孔隙的占比 w_3 确定时, 页岩的比表面积随小孔径孔隙的体积占比增加而线性增加。但此时页岩的比表面积与孔隙的数量占比之间的关系要通过判定因子 R 来确定。当 $R > 0$ 时, 页岩比表面积与小孔径孔隙数量占比正相关, 反之, $R < 0$ 时, 页岩的比表面积与小孔径孔隙的数量占比为负相关。

参考文献:

[1]TANG H, WANG J, ZHANG L, et al. Testing method and controlling factors of specific surface area of shales[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering.2016, 143: 1-7.
 [2]CAO T, SONG Z, WANG S, et al. A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens[J]. Science China Earth Sciences. 2015, 58(4): 510-522.
 [3]PEDARLA A, PUPPALA A J, HOYOS L R, et al. Evaluation of Swell Behavior of Expansive Clays from Internal Specific Surface and Pore Size Distribution[J].

Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. 2016, 142(2): 1-10.
 [4]STEIGER R P. Fundamentals and Use of Potassium/Polymer Drilling Fluids To Minimize Drilling and Completion Problems Associated With Hydratable Clays[J]. Journal of petroleum technology. 1982: 1661-1670.
 [5]ITODO A U, ITODO H U, GAFAR M K. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method[J]. Journal of Applied Sciences and Environmental Management. 2010, 14(4): 141-145.
 [6]STREPPPEL B, HIRSCHER M. BET specific surface area and pore structure of MOFs determined by hydrogen adsorption at 20 K[J]. Phys Chem Chem Phys. 2011, 13(8): 3220-3222.
 [7]PATERSON E. Specific Surface Area and Pore Structure Of Allophanic Soil Clays[J]. Clay Minerals. 1977, 12(1): 1-9.
 [8]KRUK M, JARONIEC M, GADKAREE K P. Determination of the Specific Surface Area and the Pore Size of Microporous Carbons from Adsorption Potential Distributions[J]. Langmuir. 1999, 15(4): 1442-1448.

(责任编辑 李新)