

运动理论和实践

油水在多孔介质中的

● 沈平平 著



● 沈平平 著

运动理论和实践

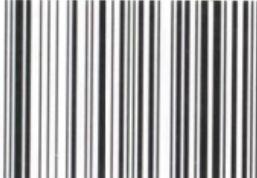
油水在多孔介质中的

石油工业出版社

责任编辑：张书芹

责任校对：陈丽

ISBN 7-5021-3249-X



9 787502 132491 >

ISBN 7-5021-3249-X/TE · 2464

定价：30.00元

石油大

TE
O

油水在多孔介质中的 运动理论和实践

沈平平 著

石油工业出版社

作者的话

依靠天然水驱或人工水驱的方法开采储集在多孔介质中的油气，是几十年来国内外普遍采用的方法。我国利用水驱方法开发陆上油田也有几十年的历史了。这些陆上油田大部分是陆相沉积的，非均质比较严重。从宏观上看，纵向上呈多层多韵律（正韵律、反韵律、复合韵律）不均匀分布；平面上物性的分布受不同沉积相带控制，非均质也相当严重。同时，油水粘度比的差异也比较大。从微观上看，储集层微观孔隙大小的变化及其分布、润湿特性及其变化、粘土矿物的组分与含量、油水粘度比及界面张力、储集层中水的矿化度等均有较大的变化。正是这种复杂性，形成了油水在各类储集层中的不同运动特征。搞清楚这些运动特征，并在实践中证实它，无疑是十分必要的。

本人从事石油开发工作三十余年，主要从事油水运动的理论研究和矿场实践，在工作中也阅读过许多国内外油田开发工作者的著作和论文，总感到在这些著作中，油藏工程类的偏重于实用性的工程计算方法，渗流力学方面的偏重于理论上的推导计算。对于一些从事油田开发的工程技术人员或者在校学习油田开发的学生来说，应该有一本介乎于纯理论与纯实践经验之间的书籍。为此，1996年春我向石油工业出版社申报了选题，并与我的学生李克文、李方明等人一起讨论了撰写提纲，拟订了具体章节。但由于种种原因，书稿一直拖了四年多才脱手。

在本书出版之际，我要向所有在本书编写过程中帮助过我的同志致以诚挚的感谢。首先感谢和我在胜利油田一起工作的涂富华、胡志云、陈能范、宗习武、韩锦文和唐仁琪等同事，因为这本书涉及的主要内容是我在胜利油田工作时与他们共同研究完成的。我想，这本书的出版也应该是他们的心愿。同时，还要特别感谢张义堂和穆龙新两位教授，他们帮助我收集整理文献资料并参与了部分章节的编写。另外，李方明和李春如两位同志参与了文章最后的统稿和文字方面的修饰，在此也一并表示谢意。我还要向石油工业出版社的咸玥瑛同志致谢，如果没有她的敦促、帮助和支持，也许现在这本书还不会和读者见面。

目 录

第一章 多孔介质研究中的微观与宏观尺度	(1)
第一节 引言	(1)
第二节 多孔介质微观研究的一般定义	(1)
第三节 多孔介质研究中细微尺度和微观尺度的界定	(3)
第四节 多孔介质研究中的宏观尺度	(4)
第二章 多孔介质的孔隙结构特征及其描述方法	(6)
第一节 引言	(6)
第二节 孔隙结构微观描述方法概述	(6)
第三节 孔喉与孔穴的定义、描述方法及其分布特征	(13)
第四节 孔隙结构均质系数与孔喉半径相对分选系数	(17)
第五节 砂岩孔隙结构的分形特征	(18)
第六节 天然裂缝的定义、描述方法及其分布特征	(26)
第七节 影响孔隙结构的因素	(29)
第三章 润湿性、界面张力、毛细管力及粘度	(35)
第一节 引言	(35)
第二节 润湿性	(35)
第三节 界面张力	(37)
第四节 毛管压力	(40)
第五节 原油粘度	(45)
第六节 油田开发过程中流体物性及其静水力学特性变化	(47)
第四章 微观油水运动规律研究	(50)
第一节 引言	(50)
第二节 孔隙结构对油水运动规律的影响	(51)
第三节 润湿性对油水运动规律的影响	(61)
第四节 油水粘度差异对油水运动规律的影响	(64)
第五节 影响油水运动规律的综合因素研究及全国砂岩孔隙结构分类	(75)
第五章 宏观储集层非均质性及其描述方法	(87)
第一节 宏观储层的非均质性	(87)

第二节	宏观储集层非均质性的地质描述方法	(90)
第三节	利用岩心、测井、试井和地震等方法确定储集层非均质性	(93)
第四节	地质建模方法表征储集层宏观非均质性	(94)
第六章	数学物理基础	(102)
第一节	多相不可混相流体运动方程	(102)
第二节	二维二相数学模型——平面油水运动规律研究（油水二相）	(109)
第三节	二相剖面数学模型——厚油层内油水运动规律研究	(115)
第四节	物理模拟的相似理论研究	(122)
第七章	宏观油水运动特征研究	(135)
第一节	引言	(135)
第二节	平面油水运动特征研究	(135)
第三节	厚油层层内油水运动特征研究	(140)
第八章	矿场实践的证实	(165)
第一节	引言	(165)
第二节	矿场厚油层内油水饱和度分布特征	(165)
第三节	矿场平面上油水饱和度分布特征	(190)

第一章 多孔介质研究中的微观与宏观尺度

第一节 引言

多孔介质是指内部含有许多微小孔洞的固体体系。一般来说，在这种体系中，孔洞相互之间都具有一定程度的连通性。

多孔介质的结构特征可概括如下：

- ①多孔介质是带有许多微小孔洞的固体，固体是孔洞的骨架；
- ②孔洞之间互相连通或是部分连通；
- ③孔洞的形状多种多样，非常复杂；
- ④孔洞中的流体在一定条件下可以流动。

地下原油储集层是多孔介质中的一种，也是本书研究的对象之一。储集层的孔隙骨架由砂岩、石灰岩和火成岩等构成，孔洞中含有原油、地层水和天然气。储集层岩石这种多孔介质在石油工程中是石油地质、油气运移、测井分析、油藏工程等许多学科研究的物质基础。从发现并开采石油以来，许多学者从宏观、微观、理论、实验（包括统计分析）等多个方面对其进行了广泛的研究。从油气储集和渗流的角度，这种多孔介质有如下重要特性：①储容性，储集层岩石的孔隙空间能够储集和容纳流体；②可流动（渗透）性，储油岩石的孔隙空间大部分是相互连通的，油水等流体能在孔隙中流动，这是石油能从地下开采到地面上来的基本条件；③润湿性，润湿性是指储集层岩石孔隙的表面与流体接触时，相互间的亲和性，由于孔隙表面矿物质的不同，这种亲和性也有显著的差异，润湿性影响油水在孔隙空间中的分布，对油水运动规律有重要的影响；④各向异性，由于储油岩石的沉积形成过程有一定的方向性，使得这种多孔介质的许多特性具有各向异性，也就是说在不同的方向上各种特性有差异，尤其是在垂直方向和水平方向上，差异一般都非常显著；⑤非均质性，储油岩石的形成和沉积过程受多种因素的影响，使这种多孔介质的性质在平面上和纵向上变化范围大，有时相差几个数量级。

以上几个重要特性对油水在多孔介质中的运动规律有重要影响，也是本书研究的重要内容。

第二节 多孔介质微观研究的一般定义

人们研究问题，其一是研究现象或结果，即在什么样的条件下会产生什么样

的结果；其二是研究导致各种结果的原因。现象或结果的研究往往是宏观的、有规律的，而且是具有某种普遍意义的；而导致各种结果的原因往往是微观上的。同样是砂岩多孔介质，但其孔隙度、渗透率往往是不同的。究其原因，大多缘于孔隙空间结构的不同。即使是同一块砂岩岩心，当通过的流体不同时，表现出的流动特征也会有所不同，这是由各种流体与岩石耦合时的物理性质差异决定的。

本书的研究对象是多孔介质及其孔隙中的流体。影响多孔介质特性及流体流动特征的基本内在因素是孔隙的结构和孔隙中流体的性质以及他们之间的相互作用。图 1.1 是孔隙结构的示意图。

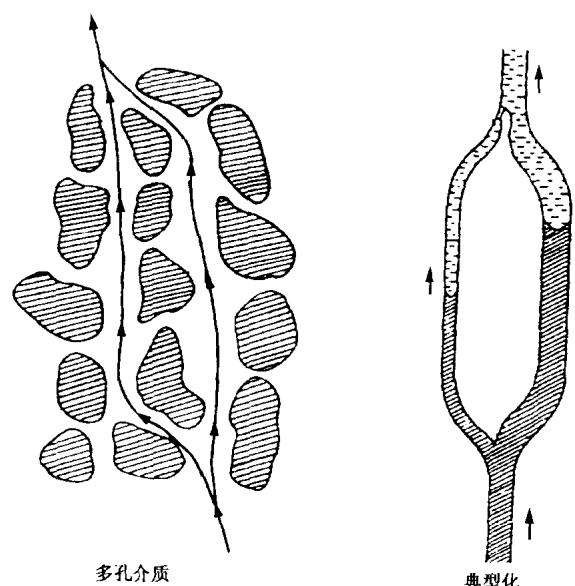


图 1.1 简单多孔介质结构模式和示意图

自然界几乎找不到孔洞骨架形态、孔洞的大小及分布密度均匀一致的多孔介质。对多孔介质微观尺度的观察就是对多孔介质不同空间点的几何形态、表面性质、孔隙结构，以及流体在不同空间点上的运动特性等的观察。观察基本上是在单个或可数的几个孔隙范围内，观察结果应反映多孔介质最基本的特征。

对于一个特定储量的注水开发油藏，人们最关心的是油藏的单井产能和采收率。影响单井产能和水驱采收率的因素很多，如储集层厚度、孔隙度、渗透率、润湿性、地下原油粘度、地层伤害程度、非均质性、水驱油效率等。

此类研究通常指宏观层次上的观察、描述和研究。

人们在研究多孔介质时和在生产实际中发现，还存在另一个层次的介于微观研究与宏观研究之间的研究，通常称之为孔隙群（通常指室内岩心样品的尺度）的研究。孔隙群范围的孔隙结构（包括大小、连通程度、分布）、表面的润湿性以及油水粘度比等影响着宏观的油水运动规律。有时候人们也把在此类范围内的研究称为微观范围内的研究。

为了区别这两种微观研究，把前面的微观研究称为细微尺度的研究，而后者则称为微观尺度的研究。

第三节 多孔介质研究中细微尺度和微观尺度的界定

孔隙的骨架、孔洞的大小、孔洞分布的密度以及孔洞中的流体等方面的差异形成了丰富多彩的多孔介质世界。人们观察某一多孔介质时，往往是针对某一时刻该多孔介质中的某一“点”。而这一“点”到底多大，则因研究目的不同而不同。

多孔介质的微观研究就是观察多孔介质的特殊性、差异性。比如孔隙度 ϕ_i 用下式定义(图 1.2)：

$$\phi_i = \frac{\Delta V_{pi}(x, y, z)}{\Delta V_{ti}(x, y, z)}$$

其中， (x, y, z) 是观察点 P 的空间坐标， ΔV_{ti} 是观察点为球心时对任一尺度为半径的球观测到的多孔介质的总体积， ΔV_{pi} 是所观测的球内多孔介质中的孔隙体积，那么，当 ΔV_{ti} 逐渐变小时，即 $\Delta V_{t1} > \Delta V_{t2} > \Delta V_{t3} > \dots$ 时，会发现针对某一特定的多孔介质， ΔV_{ti} 有一最小临界值 ΔV_{min} ，只要 $\Delta V_{ti} < \Delta V_{min}$ ， ϕ_i 的数值在 0~1 之间振荡，在极端情况时，当此球体积全部是在孔隙空间上时， ϕ_i 的值为 1；当此球体积全部是在多孔介质的固体骨架中时， ϕ_i 的值为 0。因此，对于单个孔隙或有限数量的孔隙的观察，其特性随观测范围的变化而波动。

人们观测多孔介质的对象小到足以反映其个性、特殊性的尺度称为多孔介质的细微观尺度。

对于多孔介质细微观下的描述大约有如下参数：单个或数个孔隙或孔喉的大小、孔隙的形状、固体骨架颗粒分选的好坏、砂岩之间的胶结程度、胶结物的种类、孔隙表面的润湿性、孔隙之间的连通度等。这些细微的参数很难准确地用数学或几何方法进行定量描述，但是人们还是想尽办法用某种测量来描述上述参数。如用特定几何形状的孔隙大小来描述孔隙形态，用接触角的大小反映固体表面的润湿性等。这些细微参数是理解和解释多孔介质参数特征的基础。

对于多孔介质孔隙群的描述有以下几个参数：岩心范围内的孔隙大小、形状、分布、连通性，岩心范围内的表面润湿性、孔隙度、渗透率、比表面、弥散、界面、毛细管现象等。这些微观的参数很难准确地用数字来描述。人们通常用压汞曲线来描述多孔介质中孔隙大小分布特征，用拓朴学的配位数描述孔隙之间的连通程度，用各种方法来确定孔隙群表面的润湿性等。这些微观参数是研究和解释孔隙

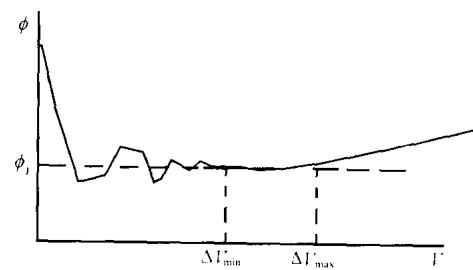


图 1.2 孔隙度变化示意图

介质宏观参数特征的基础。

如图 1.2 所示,当包含观测点 P 的观测空间 $\Delta V_{ti} > \Delta V_{\min}$ 时,孔隙度 ϕ_i 会有一段平稳的或几乎不变的观测值。该值代表包含观测点在内的球所包含的毛细管群或孔隙网络的孔隙度的平均特征,而且这个特征在 $\Delta V_{ti} > \Delta V_{\min}$ 的某一范围内基本不变,我们称这个观测范围为孔隙群区(或称微观尺度区)。

第四节 多孔介质研究中的宏观尺度

当观测空间 ΔV_{ti} 进一步扩大至大于另一临界值 ΔV_{\max} 后,包括观测点 P 在内的多孔介质的特性会向某一方向逐渐变化。比如,对于正韵律油层,观察范围由上向下沿垂直方向扩大时,孔隙度 ϕ_i 以及渗透率 K_i 都会逐渐变大;对于近井地带的地层伤害,观测点从井底向外沿径向拓展时,多孔介质的伤害程度会逐渐变小等。我们称上述观测范围为宏观非均质区。

当观测的范围大到足以让人们重视其多孔介质特性在有规律地变化时,其观测的范围已进入多孔介质的宏观尺度。这个宏观尺度应该包含大量的孔隙和颗粒,足以反映孔隙介质体系的局部平均特性。

多孔介质的重要宏观特征包括孔隙度大小及分布、渗透率大小及分布、比表面、弥散现象、毛管压力(界面张力)、吸附及润湿性等(实际上这些性质大部分是与微观特性相一致)。

人们已可以在实验室范围内用大型人造非均质岩心或大型天然岩心模拟一个注采井组的开采效果。

事实上,多孔介质的宏观区域内也可以包括均质区域和非均质区域。均质区域指渗透率、孔隙度在各处是相等的。当然,纯粹的、绝对的均质区域或各向同性区域是不存在的,它仅仅是一种近似均质的、均匀的或各向同性的,或者说是“理想的”。因此,可以把非均质区域、或各向异性区域看成是若干“理想”区域的集合。油藏数值模拟时,每个网格区域都被理想成均质的,同一网格中的渗透率、孔隙度和流体的粘度可以分别用同一值,这种处理方法正是这一思想的体现。换句话说,每个“理想”区域内的流动,对于牛顿流体,都符合达西渗流定律。因此,“理想”区域内的渗流特征反映了该区域整体的或平均的特征,这正是宏观尺度与微观尺度的区别所在。宏观描述的是一个区域的整体或平均的特征,它往往是有规律的;而微观描述的是个别和特殊。但正是许许多多的个别和特殊集合起来,才展现了一个有特点的整体。

综上所述,对于多孔介质有三个层次的观察和描述。一个是细微层次的观察

和描述,基本上是指单个孔隙;另一个是宏观层次的观察和描述;还有一个是介于此二者之间的对孔隙群的特性的观察和描述(通常指岩心范围内)。

参 考 文 献

- [1] 丁·贝尔,李竟生译.多孔介质流体动力学.北京:中国建筑工业出版社,1983
- [2] F A L Dullien. Porous media fluid transport and pore structure. Academic, New York, 1979
- [3] Robort A Greenkorn. Flow phenomena in porous media. MARCEL DEKKER, INC. New York and Basel, 1983
- [4] 郭尚平等.物理化学渗流微观机理.北京:科学出版社,1990
- [5] 罗蛰潭,王允诚.油气储集层的孔隙结构.北京:科学出版社,1986
- [6] 葛家理.油气层渗流力学.北京:石油工业出版社,1982
- [7] 沈平平.油层物理实验技术.北京:石油工业出版社,1995
- [8] J Bear. Bynamics of fluids in porous media. Elsevier: New York, 1972
- [9] S Whitaker. Advances in theory of fluid motion in porous media, in flow through porous media. American Chemical Society, Washington, D. C. Chap, 1970
- [10] R A Greenkorn and D P Kessler. Dispersion in heterogeneous non-uniform, anisotropic porous media, in flow throuhs media. Amer. Chem. Soc. Washington D. C. ,1970

第二章 多孔介质的孔隙结构特征及其描述方法

第一节 引言

影响油水在多孔介质中分布及运动的因素很多,但油水粘度比、多孔介质的润湿性及孔隙结构是三个主要的影响因素。前二项影响因素已经研究得比较深入。一般来讲,油层岩石表面混合润湿或优先水湿时,水驱油效率高,含水上升慢;油水流度比低的,宏观波及系数大,水驱油效率高。

研究油水在储集层这种多孔介质中的运动规律时,孔隙结构主要是指储集层所具有的孔隙和喉道的几何形状、大小、分布及其相互连通关系。一般来说,孔隙反映了储集层的储集能力,而喉道则控制着储集层的渗透或流动能力。因此,用哪些参数来表征或描述孔隙和喉道的大小、分布及几何形态是储集层孔隙结构研究的中心问题。

为了表征和研究孔隙结构的特征,提出的相关参数主要有孔喉半径比、配位数、孔隙几何因子 G 、微观均质系数 α 、阈压 p_d 、孔喉半径相对分选系数 CCR 、喉道相对分选系数、面孔比 W 及表征孔隙结构分形特征的分形维数等。

目前,对孔隙结构的研究所采用的方法可划分为两大类:第一类方法着眼于对孔隙喉道的研究,主要有半渗透隔板法、压汞法和离心机法。第二类方法着眼于对真实孔隙的研究,常用的方法主要是引入体视学理论的数字图像处理方法。

孔隙结构影响许多宏观参数,如孔隙度、渗透率、比表面、毛管压力等,也是油田注水开发时含水上升速度、采收率及剩余油分布的重要影响因素。这些宏观参数正是人们研究油水在多孔介质中运动特征的最为重要的内容。

本章将介绍①孔喉孔穴的定义、描述方法及分布特征;②孔隙结构均质系数 α 、孔喉半径相对分选系数 CCR ;③砂岩孔隙结构的分形特征;④微裂缝的定义、描述方法及分布特征;⑤影响孔隙结构的因素。

第二节 孔隙结构微观描述方法概述

本节将介绍孔隙结构的微观描述方法,包括对孔隙形状、大小、分布及连通特征的描述。

一、孔隙结构的直观描述

通过光学或电子显微镜,可以直接观察多孔介质样品中的孔隙结构,包括孔隙的形状、大小、分布特点、孔隙间的连通状况以及固体颗粒骨架的特点等。图2.1几种多孔介质样品显微图片表明,不同孔隙的形状、密度、分布特点、孔隙之间的连通特点均不相同,固体颗粒骨架的形式也不相同。通过对显微图片的观察,对于孔隙大小,可以用微孔、中孔、粗孔、孔穴等来描述;对于孔隙的形状,可以用三角形、菱形、椭圆形、蛇形等来形容;对于孔隙的分布,可以用较均匀分布、不均匀分布、密疏相间分布等说明;对于孔隙间的连通特点,可以用单向连通、双向连通、多向连通、链形连通、封闭孔及半封闭孔等形容;对于固体颗粒骨架,大体上可用颗粒大小、胶结强弱及颗粒的堆集形态等来描述。

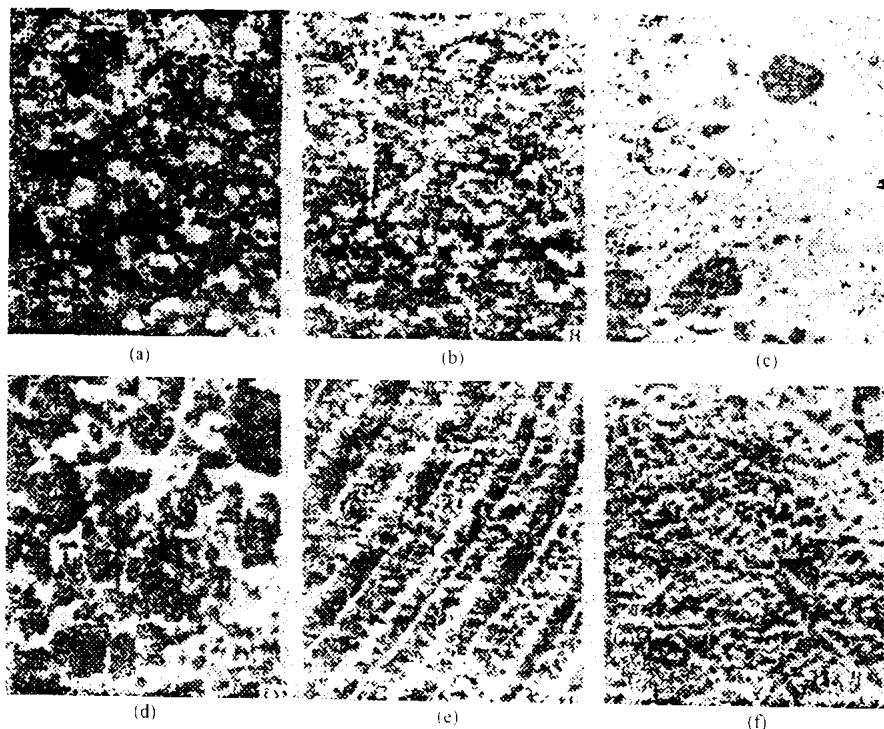


图 2.1 天然多孔材料的例子($\times 10$)(引自 Collins, 1961)

(a)海滩砂;(b)砂岩;(c)石灰岩;(d)黑面包;(e)木材;(f)人肺

二、孔隙的连通性

孔隙形状和孔隙连通度是孔隙结构直观观察的重要参数。

连通度是一拓朴学术语,它衡量一个结构的多连通。其定义是图形内部全部区域所需的非多余闭合环路的数目(图2.2)。多余环路中的任一支路必为非多余环路所涵盖,即多余环路的支路是非多余环路中支路的子集。

拓朴学的一条普通定理:

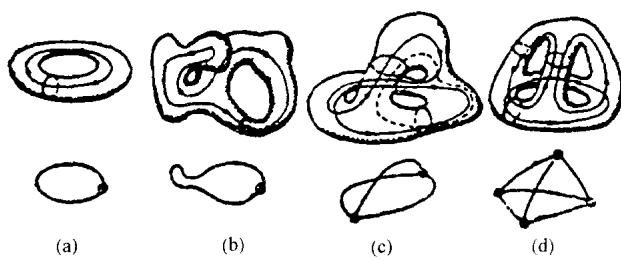


图 2.2 连通度示意图(引自 Fischmeister, 1974)

(a) $b=1, n=1, G=C=1$;
 (b) $b=1, n=1, G=C=1$;
 (c) $b=3, n=2, G=C=2$;
 (d) $b=6, n=4, G=C=3$

$$G = C = b - n + 1 \quad (2.1)$$

式中 C —连通度;

G —亏格;

b —支路数目;

n —节点数。

除了用拓朴学的连通度来描述孔隙之间的连通外,人们又引入了配位数 Z 来表征孔隙之间的连通性。“配位数”是毛管网络模型的一个参数,根据它的定义,配位数 Z 是指离开一个节点的连线数,这是非常好理解的,因为它具有直观性。图 2.3 是二维毛管网络模型及其配位数的说明,网络的一个连线代表一个孔隙或毛管,节点是该网络中孔隙或毛管段间的连接点,配位数 Z 表征毛管网络的连通性。

三、孔隙的大小分布

测量孔隙的大小,目的是为了对比,为了认识孔隙的大小对油水运动规律的影响。由于孔隙形状的不规则性,不可能有一种方法,使测出的孔隙的大小具有精确的可比性。即对不同形状的孔隙,其间大小的可比性差。用孔隙横截面等圆周长直径或等圆面积直径、或孔隙的等球体积直径来定义孔隙的大小,尽管勉为其难,但也不失为一种有比较意义的方法。

除直观测量孔隙大小外,由于多孔介质样品中孔隙数量往往是巨大的,因此统计方法是孔隙大小及孔隙大小分布最有力的分析手段。为实现这一分析,提供统计数据的测量方法有三种:压汞法、吸附等温线法及样品定量体视学方法。

1. 压汞法①

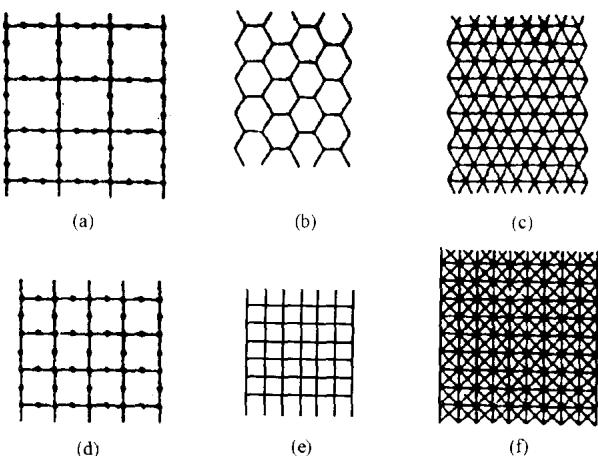


图 2.3 二维毛管网络模型及配位数
 (a)三重四边形($Z=2.66$);(b)六边形($Z=3$);(c)六重三角形($Z=6$);(d)二重四边形($Z=3$);(e)正方形($Z=4$);
 (f)四重三角形($Z=6.66$)

①一般讲用离心法、隔板法等确定的毛管压力曲线均可以用此方法计算孔隙大小分布。

压汞法是以毛管束模型为基础的,毛管束模型是研究孔隙介质的工具之一,它假设多孔介质是由直径大小不同的毛管束组成,压汞法的基本原理是,汞对于大多数固体表面均为非润湿相,对汞施加外力可以迫使汞克服毛管压力而进入多孔介质相应的孔隙中,根据进汞量(即孔隙介质的饱和度)和相应的压力,就能做出毛管压力曲线。通常把首先进入最大孔隙的压力叫阈压。然后随着压力的提高逐步进入到最小的孔隙中,直至仪器达到最高压力。

毛管压力与孔隙半径的关系如下:

$$p_c = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (2.2)$$

式中 θ ——汞与岩石的润湿角,通常 $\theta=140^\circ$, $\cos\theta=0.765$;

σ ——汞与空气的界面张力,通常 $\sigma=480 \text{ dyn/cm}$ ^①;

r ——孔隙半径, μm ;

p_c ——毛管压力,在此为 r 对应的注入压力,MPa。

则

$$r = \frac{2\sigma \cos\theta}{p_c} = \frac{0.75}{p_c} \quad (2.3)$$

这样每个 p_c 都对应一个 r 和一个饱和度。国内通常用图(2.4(a))所示的直方图表示孔隙大小分布。

国外通常用常规的数学方法定义孔隙大小的分布函数,给出了孔隙大小分布的计算公式:

$$dV = f(D_c)dD_c \quad (2.4)$$

式中 $f(D_c)$ ——孔隙直径(大小)分布函数;

dV ——对应孔隙直径增值 dD_c 的孔隙体积增量。

而孔隙大小分布函数 $f(D_c)$ 为:

$$f(D_c) = \frac{p_c}{D_c} \frac{d(V_T - V)}{dp_c} \quad (2.5)$$

式中 p_c ——毛管力;

V_T ——样品总孔隙体积;

V ——直径小于 D_c 的孔隙体积。

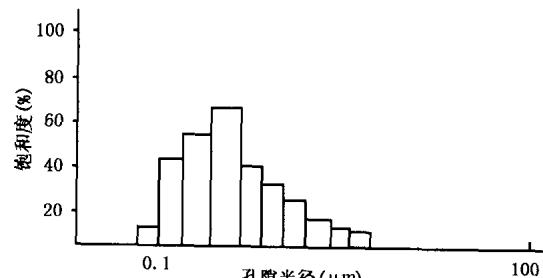


图 2.4(a) 国内常用的孔隙大小分布图

① $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ 。

有关利用压汞法研究孔隙大小分布的文章很多,在压汞仪方面,Cameron 和 Stacey,Baker 和 Morris 曾分别为获得低值毛管压力和高值毛管压力设计过各种专门的压汞仪,以便能测出小于 40\AA 的孔隙和大于 $1\mu\text{m}$ 的孔隙。

最近的研究表明,用恒速法压汞仪可以分别测出喉道大小的分布和孔穴大小的分布。

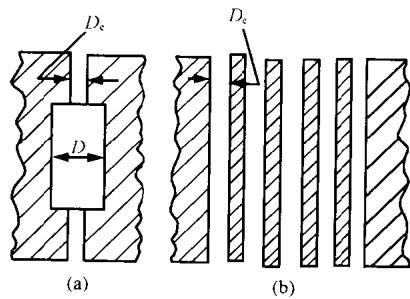


图 2.4(b) 在平行型毛管模型中使用孔隙入口直径所引起的

误差(引自 Dullien, 1975)

(a) 实际孔隙;(b) 虚假孔隙结构

压汞法理论模型是等径毛管束。它是将样品中千差万别、互相连通的孔隙喉道假想成由喉道直接控制的等径管束(图 2.4(b)),它与实际孔隙系统有偏差。由压汞曲线所得孔隙大小分布曲线的失真之处在于,压汞曲线是由喉道所控制的,而它对孔穴是不敏感的。但是几十年来,压汞法一直做为研究孔隙结构的常规方法,关键在于喉道是控制流体在多孔介质中流动的重要因素。

2. 吸附等温线法

吸附等温线法是测量较小孔隙($10\sim1000\text{\AA}$)分布的一种方法。孔隙的表面积和孔隙的大小分布

可以由气体的表面吸附(或解吸)确定,如氮、氧、氩或氦等气体的吸附或解吸。这个方法假设,孔隙里的饱和蒸汽压低于开口上的蒸汽压,利用圆型毛管束模型,这一现象由 Kelvin 方程描述为:

$$\ln(p^*/p^0) = -\frac{4\sigma}{D} \frac{\tilde{V}}{RT} \quad (2.6)$$

式中 p^0 ——液体蒸汽压;

p^* ——同一液体在直径 D 孔隙中的蒸汽压;

\tilde{V} ——摩尔体积;

R ——气体常数;

T ——绝对温度;

σ ——表面张力。

根据蒸汽压力或解吸压力的测量结果,利用上式可以推出孔隙大小分布,测出的孔隙内的凝析气体体积作为压力的函数。一个多孔介质样品在确定的蒸汽压环境下平衡,然后测出其中的液体饱和度。在动力学方面可用该方法确定催化剂的表面积,在土壤学方面由水分吸入曲线可确定孔隙大小分布。图 2.5 是典型蒸汽压及饱和度曲线。

吸附曲线存在滞后现象,它类似于测量毛管压力时出现的滞后,在气体吸附

或解吸时,会得到不同的曲线。当气体在孔隙中凝析(吸附)时,随压力的升高,凝析的液体将充满更大直径的孔隙。当流体被脱附时,直径最大的那些孔隙首先被抽空,但抽空的压力比填充相同孔隙的压力低。另外,通常认为,如果滞后回路可以重复出现的话,滞后是孔隙形状引起的。

Wheeler 首次指出,在运用 Kelvin 方程时必须将气体吸附层厚度考虑在内,因为在非常细小的孔隙中,吸附层的厚度占了孔隙半径相当大的份额,他给出了考虑吸附层厚度的计算公式。de Boer 及其合作者利用吸附层厚度 t 与 p^*/p^0 之间的关系,研究了吸附质体积 V_a 与吸附层厚度 t 的关系。这些研究结果对深入理解和分析孔隙大小分布都是有意义的。但由于此方法测定比较复杂,通常在孔隙大小分布的测定上很少使用它。

3. 定量体视学方法

体视学是只需通过客体的各个二维截面在平面上的投影来研究它在三维空间中的形象的科学。定量体视学是从定量立体显微镜中演化出来的。早期的孔隙研究是用多孔介质的铸体薄片的显微相片,以孔的内切圆、外接圆或等效圆的半径来确定孔隙大小及其分布的。

定量体视学研究的是点、线、面和体积的定量特征,以便正确地反映二维截面上的特征与三维之间的关系。

多孔介质中的孔隙空间可当作一群“粒状空隙”的堆积物。定量体视学应用于孔隙大小分布的主要困难是大多数“粒状空隙”都是非球形的。而定量体视学必须在球形堆积(仅有球半径为未知量)的假设下,或者在椭球堆积(对称椭球条件下为二个未知量,如非对称椭球则要三个未知量)条件下才有可能得到解。

用以测定球形颗粒大小分布的各种体视学方法可分成两类:①“截面分析法”,此法是用平面去截割分布的球,而且,假设球与球之间直接接触,以得到所截出的种种圆的大小分布;②“弦分析法”,以直线穿过分布的球,利用所得出的弦长或截线长的分布代表种种圆球的大小分布。

截面分析法常取决于截面上圆的大小,如果用它的直径或面积表示,又可分为“直径分析法”和“面积分析法”两类。

在方法上,弦分析法也是在截面上进行的,可以证明,用直线对分布的球作穿刺与先用平面去截球,然后再用直线去截割平面上的圆,这两种方法得到的弦长

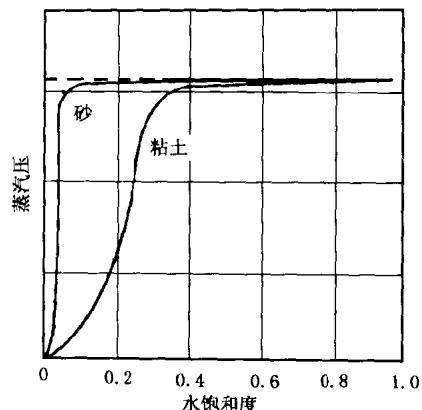


图 2.5 蒸汽压及饱和度曲线