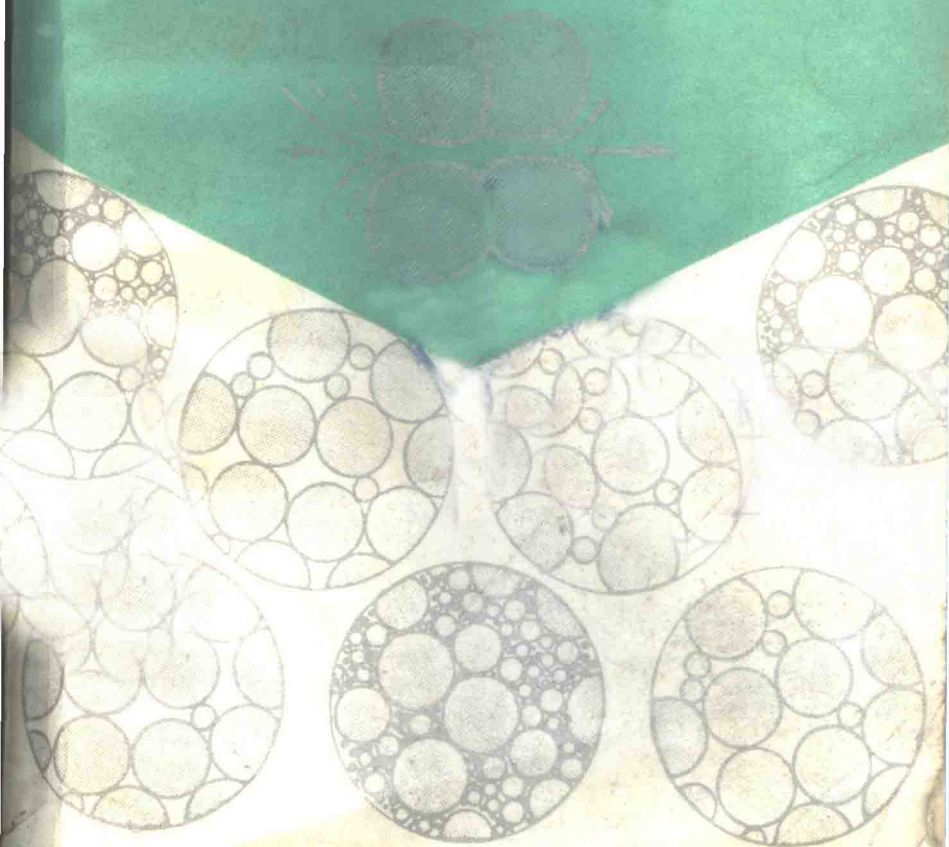


聚合物在多孔介质中的流动

(美) S. K. 拜 佳
石油工业出版社



聚 合 物 在多孔介质中的流动

〔美〕 S.K.拜佳

张贵孝 译 秦同洛 校

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书是美国石油工程专业高年级学生的教科书。内容集中地阐述了聚合物及多孔介质的性质，聚合物在多孔介质中流动的机制。文章针对性强，是从事现场化学法三次采油的工程师们可以借鉴的专著；并列出了大量的参考文献，对进行试验室研究的人员也是一本有价值的参考书。

Flow Behavior of Polymers in Porous Media

S.K.Baijal

Penn Well Publishing Company Tulsa, Oklahoma 1982

聚合物在多孔介质中的流动

〔美〕 S.K.拜佳

张贵孝 译 秦同洛 校

石油工业出版社出版

(北京安定门内外使馆东街甲36号)

妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 3印张 63千字 印1—1,300

1986年6月北京第1版 1986年6月北京第1次印刷

书号：15037·2618 定价：0.66元

前 言

本书主要是为大学本科高年级学生开始研究聚合物的基本特性及其流动行为之前对此专题有所了解而写的。

本书对有兴趣合成新型聚合物以驱替油藏中的原油，或者想概略地展视一下在石油工程这一活跃的分支领域中已获得成就的有机化学家或物理化学家们都是有用的。对于石油工业的经理人员和其它专业工作者，了解在多孔介质中聚物流动的基本原理也是有用的。

本书的主要目的是对聚合物、多孔介质的性质、聚合物在多孔介质中流动的机制给以阐明。在编写这本包括大量文献的简要的教科书时，作者试图把所有的重要参考文献都包括在内。如果还有一些参考文献没有包括在内的话，作者希望热情的科学家和工程师们将通过交叉查阅而获得有关的信息。对于这点作者敬请读者予以谅解。

目 录

前 言

第一章 多孔介质的性质	1
§1.1 孔隙度.....	2
§1.2 渗透率.....	7
§1.3 渗透率和孔隙度的关系.....	9
§1.4 胶结系数和电导率.....	10
§1.5 水力半径.....	11
§1.6 毛管压力.....	12
§1.7 界面张力和润湿性.....	14
§1.8 多孔介质的力学性质.....	17
参考文献	19
第二章 聚合物的性质	20
§2.1 聚合作用.....	23
§2.2 聚合物的尺寸.....	25
§2.3 聚合物的降解.....	28
§2.4 聚合物的流变学.....	29
§2.5 类橡胶弹性体的热力学.....	31
§2.6 聚合物分子的扩散.....	33
第三章 流变参数	35
§3.1 流度.....	35
§3.2 粘度.....	36
§3.3 阻力系数.....	38
§3.4 残余阻力系数.....	40
§3.5 筛网系数.....	42

参考文献	43
第四章 聚合物的流动	44
§4.1 非牛顿效应	46
§4.2 聚合物在多孔介质表面上的吸附	54
§4.3 滞留位置和不可进入孔隙体积	58
§4.4 机械滞留	61
§4.5 聚合物在流动过程中的降解	66
§4.6 分子间和聚合物-基岩间的相互作用	68
参考文献	72
第五章 综述	75
附 录 在流动研究中常用的聚合物的结构	82
主要书目	84

第一章 多孔介质的性质

广泛而言，多孔介质是一种具有孔洞的固体。然而，空心金属圆筒并不属于多孔介质。因此，我们必须准确地把多孔介质定义成这样一种固体物质，即它是含有相互连通或不连通的各种空洞或孔隙，并且这些洞隙呈随机分布或按某种有序的几何分布的物质。

许多天然和人造材料都是多孔物质。例如：一个装满松散砂子的容器、石灰岩或薄纸等。因此，自然界中存在各种各样具有不同孔隙尺寸和不同几何形状的多孔物质。我们可以大致把它们分成下述类型。

可渗透的多孔介质：它的大部分孔隙都相互连通，并形成流动通道，这种多孔物质对流体是可渗透的。多孔介质的渗透能力取决于那些相互连通的孔隙。相互连通的空隙空间，通常称为多孔介质的有效空隙空间。

不可渗透的多孔介质：如果从多孔物质的一端到另一端，其中的孔隙空间不能形成流动通道，这种多孔介质就是非渗透性的。当加压时，它不能传输流体。在这一类中最普遍的天然矿石就是页岩，它的孔隙度高，但都是非渗透性的。

多孔物体内部的孔洞，也可以按照孔径大小来分类。最小的称为间隙，最大的称为洞穴，这两者之间的一般称为孔隙空间。诸如石灰岩和白云岩地层中，常常由于在漫长的地质年代中，滤过溶液长期缓慢的淋滤而形成的孔隙称为孔

洞。这种孔隙空间就称为孔洞型孔隙空间。

石油工程师感兴趣的天然矿物都是多孔和可渗透的。绝大多数情况下，孔隙空间的相互连通都是随机的，因此，我们能够用统计学的方法来描述孔隙的几何结构。

为了准确描述多孔介质的宏观性质，人们已作了大量的实验，以建立起易测性质之间的关系。一般说来，多数理论都是致力于建立多孔介质孔隙大小分布与其宏观性质的关系^[1,2,3]。

§1.1 孔隙度

孔隙度是多孔介质最常用的参数，常以符号“ ϕ ”表示。并表述如下：

$$\phi = \frac{\text{孔隙体积}}{\text{多孔介质的总体积}} \quad (1.1)$$

我们如果使用有效孔隙体积，则所得的结果就称为有效孔隙度。否则即称为总的或绝对孔隙度。如前所述，并不是多孔介质的全部孔隙都是连通的，都能形成流动通道，其中一些通道可能会突然中止，如图1-1所示。



图 1-1 流动通道和不连通孔隙示意图

科茨 (Coats) 和斯密思 (Smith) 把多孔介质的这类孔道定义为死孔穴^[4]。在所有的实际工作中，进入死孔穴的

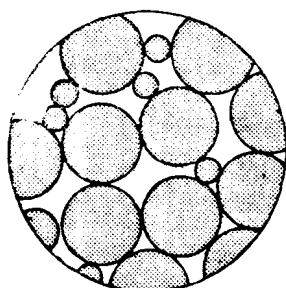
流体都将停滞在那里不再流动。因此，在一种流体驱替另一种流体时，死孔穴所占的比例将起重要的作用。

一般而言，岩石的总孔隙度取决于它的颗粒大小和填充物的几何形状。未胶结的多孔介质中，已经过很好分级的颗粒比分级差的孔隙度高，如图1-2所示。

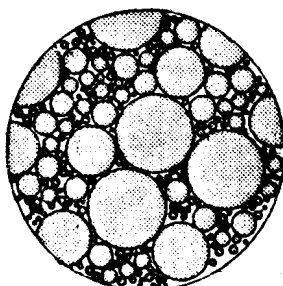
在胶结的多孔介质中，除装填的几何形状和颗粒大小外，颗粒之间的胶结程度也影响孔隙度。几种天然沉积岩层典型的孔隙度值如表1-1所示。按照沉积岩石中的生成状态，我们可以把孔隙度分成原始的（原生）孔隙和诱导的（次生）孔隙两类。典型的原生孔隙是砂岩颗粒之间的孔隙以及一些石灰岩中的鲕状和晶间孔隙。典型的次生孔隙是通常在某些页岩和石灰岩中可以看到 的裂缝。一般原生孔隙比次生孔隙要均匀得多。因此评价次生孔隙度更困难。

可按下述方法用岩样或岩屑测定孔隙度。

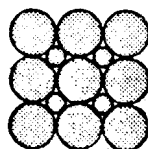
1) 在瓦什本恩-邦廷 (Washburn-Bunting) 方法中，



(a) 分级好的材料 $\phi \sim 32\%$



(b) 分级差的材料 $\phi \sim 17\%$



(c) 两种尺寸球粒的立方排列 $\phi \sim 12.5\%$

图 1-2 颗粒分级对孔隙度的影响

表 1-1(5) 几种天然沉积物质的孔隙度

沉 积 物 质	孔 隙 度 (%)
粘土	45—55
淤泥(粉砂)	40—50
中粗-粗粒的混合砂子	35—40
均匀的砂子	30—40
细砂和中砂混合砂子	30—35
砂岩	5—15
石灰岩	1—10

用测量孔隙容积中所含的空气体积来计算孔隙度。

2)测定已知总体积的岩心孔隙中所存在的流体，也能算出孔隙度。

3)如果知道总密度 (D_s) 和颗粒密度(D_g)，则可按下式计算孔隙度：

$$\phi = D_g - D_s / D_g = D_f \quad (1.2)$$

式中： D_f ——孔隙中流体的密度。

4)各种地层的原始孔隙度，可以根据一些孔隙仪装置测出的测井曲线得到。例如补偿中子测井，声波测井，或者密度测井等。更详细的叙述可查阅有关测井分析的专著。

下列地质因素可能影响天然沉积多孔介质的孔隙度：

胶结作用：通过单独或联合的次生的石英、方解石、白云石等可能的沉积作用，它影响了孔隙通道的大小、形状和连通性。

粒化作用：在这个过程中，由于上覆压力而使矿物颗粒破碎。一般会使孔隙度增高，比表面同时增大，而降低渗透

率。

压实作用：由于在例如页岩地层中，压实作用会使孔隙度大大降低。砂岩的压缩系数较低 (3×10^{-7} psi)，因而，其原生孔隙受压实作用的影响较小。

颗粒的棱角度和圆度：这些都对孔隙度产生影响。因为形状不同就会造成有利或妨碍颗粒间的填充，从而形成不同的堆积情况。

现在，让我们用统计的方法来定义孔隙度。法勒 (Fara) 和斯凯迪格 (Scheidegger) 用一个函数 $f(s)$ 对孔隙度作更一般的处理。在放大的多孔介质显微照片上，任意划一条线，线上的各点可以以任意选择的原点所作的弧长 s 来加以定义。如果与 s 对应的点位于空洞空间上，则 $f(s) = +1$ ，如位于岩体空间上，则 $f(s) = -1$ 。于是 $f(s)$ 就是多孔介质的随机函数，这个函数的平均值可用下式表示：

$$\bar{f} = \lim_{\substack{\rightarrow \\ \leftarrow}} \left[\int_{-}^{+} f(s) ds / \int_{-}^{+} ds \right] \quad (1.3)$$

f 与孔隙度 (ϕ) 的关系是：

$$\bar{f} = 2\phi - 1 \quad (1.4)$$

比表面。多孔介质的这个几何参数可以表示为：

$$S_v = \frac{\text{多孔介质的内表面积}}{\text{多孔介质的总体积}} \quad (1.5)$$

由上式知，比表面 S_v 的单位是长度的倒数。在天然多孔物体中，孔隙具有各种各样的几何形状，构成收敛型和发散型的流动通道。这些流动通道并不像一般想象的那样都是一些均匀微细的圆型导管，而是在多孔介质内部随机收敛和发散。因此，要计算天然多孔介质的这个参数是非常困难的。为了接近体系的真实性，我们用孔道大小的分布来代替精确

的孔道描述，即某一部分孔隙空间，具有一定的在 δ 到 $\delta + d\delta$ 的孔道直径范围，这种分布可以归一化为：

$$\int_0^{\infty} \alpha(\delta) d\delta = 1 \quad (1.7)$$

累积的孔径分布用起来更方便，其定义为：

$$f(\delta) = \int_0^{\delta} \alpha(\delta) d\delta, f(0) = 1 \quad (1.8)$$

颗粒大小分布，特别是对那些未胶结的多孔介质，也可用熟知的统计方法来表征。当给定填充物的几何形状后，可以建立孔隙尺寸与颗粒大小的关系。

迂曲度是孔隙系数中的另一个几何因子。这是由卡曼 (Carman) 在描述迂曲的毛细管中平均速度之间的关系时引入的，他用下式来表示这个因子：

$$\xi = (L/L_e)^2 < 1 \quad (1.9)$$

式中， L ——多孔介质的总长度；

L_e ——多孔介质的孔洞空间中流线的有效长度。

在文献中，也有把这个因子定义为多孔介质有效长度与流线总长度之比的。这个因子与多孔介质的电阻率之间的关系为：

$$R_o = R_w \frac{\xi^2}{\phi} = F R_w \quad (1.10)$$

式中： R_o ——被盐水完全 (100%) 饱和时多孔介质的电阻率；

R_w ——盐水的电阻率；

F ——地层体积系数。

由于孔隙度和地层体积系数比较容易测定，因而，上述方程就为测定迂曲度因子提供了一种快速简便的实验室方法。

§1.2 渗透率

多孔介质的渗透率可定义为，让流体流过其相互连通的孔隙网络的能力。因此，渗透率是流体传输性能的量度。可以预料，当孔隙之间相互不连通时，其渗透率一定很低。达西 (Darcy) (1856年) 提出了一个普遍的公式来表示线性多孔层的渗透率，即：

$$k = \mu q / A(\Delta P / L) \quad (1.12)$$

式中： q ——流速(体积/时间)；

μ ——流体的粘度；

$\Delta P / L$ ——水平多孔介质两端的压差。

对于径向的水平流动，上式可变为

$$k = \mu g / 2\pi h \left(\Delta P / \ln \frac{r_e}{r_o} \right) \quad (1.13)$$

式中： h ——多孔介质的厚度；

r_e ——多孔介质的外半径；

r_o ——多孔介质的内半径。

达西方程适用于线性体系中处于稳态层流的非压缩性均匀流体。在下列情况，人们可能得不到令人满意的渗透率值：

1) 当毛细管的孔口或孔隙大小，接近于流体分子的平均自由径时，例如在气体流动中，这时分子就会在孔壁上产生滑移，这种现象通常称为克林肯伯格 (Klinkenberg) 效应。

2) 流体和孔隙介质之间具有化学反应时。

3) 当流体被迫通过孔隙隔膜或毛管而产生流动电位 (即电位差) 时。

尽管达西方程有局限性，但人们仍然广泛地用它来描述不同几何形状介质中流体的流动。

当多孔介质中存在多种流体时，例如含有油、气、水的油藏，则在其它流体存在下，某流体的渗透率就称为对该流体的有效渗透率。

相对渗透率可定义为有效渗透率与100%饱和时的渗透率之比。因此，相对渗透率是流体饱和度的函数。多孔介质中湿相和非湿相的典型相对渗透率曲线示于图1-3。

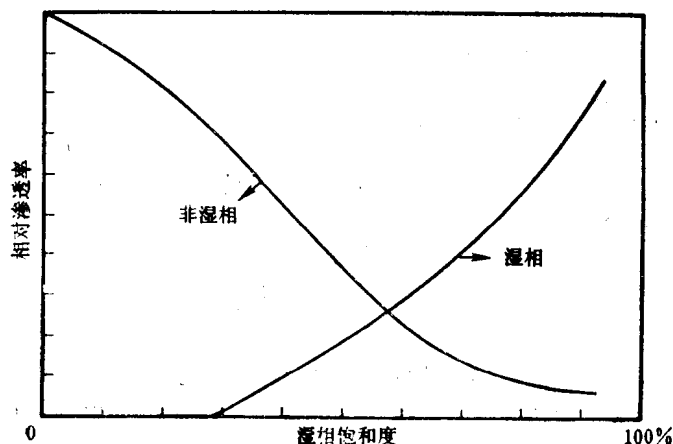


图 1-3 湿相和非湿相的典型相对渗透率曲线

A点称为非湿相的临界饱和度，低于或等于这个饱和度，非湿相都不会在多孔介质中流动。相对渗透率曲线的性质可用下列公式来描述〔8、9〕：

$$k_{nw} = 1 - 1.11 S_w \quad (1.14)$$

$$k_w = S_w^3 \quad (1.15)$$

此处脚码nw和w分别代表非湿相和湿相。

§1.3 渗透率和孔隙度的关系

根据渗透率的定义和所用的单位显然可知，渗透率与孔隙几何形状有关。因此，通过孔隙结构的几何形状的统计分析，就可以测定该多孔介质的渗透率。人们通过许多努力，试图建立起孔隙结构与渗透率相互关系的理论。谢德格尔 (Scheidgger) 对这些理论曾作过全面的评述和讨论。

最简单的多孔介质模型是一束 n 个带有不同迂曲半径的毛细管。这种模型的流动方程就是大家知道的泊肃叶 (Poiseuille's) 定律，可以下式表示：

$$q = \frac{\eta \pi}{8\mu} \bar{r}^4 \cdot \frac{\Delta P}{\xi L} \quad (1.16)$$

式中： ξ —— 迂曲系数；

$\bar{r}$ —— 毛细管的平均半径。

模型的孔隙度可用下式表示：

$$\phi = \frac{\eta \pi \bar{r}^2 \xi}{A} \quad (1.17)$$

式中： A —— 毛细管束的横切面积。

合并方程 (1.12)，(1.16)，(1.17) 可得平均半径的表达式如下：

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{8k\xi^2}{\phi^2}} \times 10^{-4} \text{ 厘米} \quad (1.18)$$

我们可以用其它参数按下式定义多孔介质的表面积，即：

$$S_v = \eta 2\pi \bar{r} \xi / A (1 - \phi) \quad (1.19)$$

如果在方程 1.18 和 1.19 之间消去 $\bar{r}$ ，就得到一个称为科泽尼 (Kozeny's) 方程^[10]的关系式：

$$k = \phi^3 / 2\xi^2 S_v^2 (1 - \phi)^2 \quad (1.20)$$

科泽尼方程把孔隙介质的基本性能与渗透率关联起来。
它的通式如下:

$$k = C_0 \left[\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \right] \frac{1}{S_v^2} \quad (1.21)$$

式中 C_0 是一个数值常数,也叫形状系数,或科泽尼常数。为了满足实验的结果,卡曼取 $C_0 = 0.2$ 代入上式,所得方程称为科泽尼-卡曼 (Kozeny - Carman) 方程:

$$k = \frac{1}{5S_v^2} \left[\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \right] \quad (1.22)$$

科泽尼-卡曼方程也可用下述方式表达:

$$k = f(\eta) \cdot f(s) d^2 \quad (1.23)$$

式中: $f(\eta)$ ——孔隙度因子 $[\phi^3/(1-\phi)^2]$;

$f(s) d^2$ ——形状因子 $[C_0/S_v^2]$ 。

对于含有 n 个球状颗粒的体系,其比表面最简单的表达式为:

$$S_v = \frac{\eta \cdot 4\pi r^2}{\eta \cdot 4\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad (1.24)$$

比表面随颗粒的大小、形状和压实程度而变化。因此,根据多孔介质的不同模型,人们对科泽尼方程提出过许多修正。

科泽尼-卡曼数学模型,把所有的孔隙组合到一个水力项中,而不考虑单个孔隙情况。如果所有的孔隙都是完全相等的或者孔隙尺寸的范围很窄,这种方法是有效的。怀利 (Wyllie) 和斯潘格勒 (Spangler) 考虑到孔隙尺寸的变化,曾做过努力来使上述方程更为普遍化。

§1.4 胶结系数和电导率

流体流动的能力也取决于颗粒间胶结的程度。实际上,

胶结系数 m 在很大程度上控制着连通孔隙的尺寸。已经提出了许多有关胶结系数与多孔介质的其它性质的关系式，但只有阿切 (Archie) 和洪伯 (Humble) 的公式，得到了广泛应用^[11]。他们的公式可表示为：

$$F = a\phi^{-m} \quad (1.25)$$

在洪伯公式中， a 和 m 都有固定的值，分别为0.62和2.15。在阿切公式中，它们则随多孔介质的类型而变。一般说来，对于胶结的砂岩 m 的变化范围为1.8~2.0，对于非胶结的砂岩 $m=1.3$ 。

阿切也把多孔介质孔隙空间含水饱和度与其电性关联起来。并以如下公式表示：

$$S_w = \sqrt[n]{\frac{R_w}{R_t}} = \sqrt[n]{\frac{R_w \cdot F}{R_t}} = \sqrt[n]{\frac{R_w \phi^{-m}}{R_t}} \quad (1.26)$$

式中： n ——饱和度指数，一般取2.0；

R_w ——孔隙中水的电阻率；

R_t ——用水完全饱和后，多孔介质的电阻率；

R_r ——多孔介质的真实电阻率。

从上面的公式，可以看出地层体积系数取决于 R_t 和 R_w 的值。值得注意的是油藏中的电导率是一个非常复杂的现象。对于这种体系已提出了许多模型。在这个课题上主要的工作是怀利等和后来的瓦克斯曼 (Waxman)，斯密兹 (Smits) 做的^[12,13,14,15]。

为了弄清多孔介质的性质，除了孔隙度和渗透率以外，还有几个其它的概念，在下面几节中将作简短的讨论。

§1.5 水力半径

水力半径 r_h 经常用来确定孔隙通道的平均半径。它被定