

孔隙介质润湿性的核磁共振刻度特征的测量

周波, 王为民, 郭和坤, 黄延章, 罗晓容

中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

摘要: 核磁共振测量技术已能够快速而无损地获得孔隙介质的物性信息, 但对于颗粒表面润湿性的测量还处于定性到半定量的水平。采用毛细管法和玻璃板法对经不同浓度二甲基二氯硅烷溶液处理的玻璃表面润湿性测量, 然后对核磁共振方法测量的孔隙介质润湿性结果进行标定, 进而得到孔隙介质润湿性系列的刻度特征。实验表明, 对于玻璃颗粒孔隙介质, 核磁共振测量的结果在作为表面处理剂的二甲基二氯硅烷溶液浓度 0%~0.7% 变化范围内才与孔隙介质润湿性的变化有着明确的对应关系。在此范围之外, 对应的驰豫时间的变化虽然较大, 但其对于润湿性的刻度已没有明确的作用。

关键词: 润湿性; 二甲基二氯硅烷; 驰豫时间; 核磁共振。

中图分类号: P618.130

文章编号: 1000-2383(2004)04-0495-05

收稿日期: 2004-03-19

Measurement on Scale of Wettability of Porous Media with NMR Methods

ZHOU Bo, WANG Wei-min, GUO He-kun, HUANG Yan-zang, LUO Xiao-rong

Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China

Abstract: NMR (nuclear magnetic resonance) method is used to obtain the property of porous media without damage. But the measurement of wettability in the porous media is still in quasi-quantitative. The capillary and surface tension methods are used to measure the relationship between the concentration of the reagent and the wettability of the glass plate. And then the wettabilities of the porous media are demarcated by NMR and the scales of a series of porous media are obtained. The results of analysis indicate that the variation of wettability in porous media corresponds with the measured data under the condition of dichlorodimethylsilane concentration from water-wet to oil-wet (from 0% to 0.7%). If out of this range, resonance time still increases with the concentration of reagent but it does not relate with the scale of the wettability.

Key words: wettability; dichlorodimethylsilane; resonance time; NMR.

润湿性指液体在分子力的作用下在固体表面的展开能力, 是决定多相流体在孔隙介质中的微观分布状态及流动特征的重要参数之一, 在油气开采、材料制造、土壤改造以及环境保护等领域的有关的学科研究中均十分重要(沈平平, 1995; Craig, 1971; Anderson, 1987)。

直观的润湿性定量表示是固体表面上两相流体共存时其界面与平板固体表面的夹角, 称为润湿角或接触角。一般把接触角小于 90°者称为润湿的, 大于 90°者称为非润湿的, 在 90°附近者称为中性润湿的(Anderson, 1987)。但对于形状极不规则的孔隙

介质, 直接的观察和润湿角的量度方法明显是不合适的。因而根据测试方法的不同, 各种人为划分的润湿性程度的指数也被用于润湿性的表征(沈平平, 1995)。

用来测量孔隙介质润湿性的方法很多。除了常用的以润湿相和非润湿相交替排驱条件下孔隙介质中某一相饱和度的测量为基础的离心泵(USBM)法和 Amott 法, 还有利用孔隙介质表面吸附某种水溶性染料的能力而提出的染色法(Morrow, 1971), 通过观察液滴在不同润湿性的孔隙介质表面的形状特征来定性判断其润湿性的液滴法(Morrow, 1971)。

等等. 一些能够反映孔隙介质润湿相特征的物理量也被用于润湿相的测量, 如电阻率指数 (Willhite, 1986)、介电常数频谱 (Dicarlo, 2000)、浸润微量热 (Dullin, 2001) 等. 一些直接、间接观察某相流体在颗粒表面分布状态的方法也可以用于孔隙介质润湿性的估计, 如 X 射线光电子光谱技术 (Standal, 1999)、低温电子扫描显微镜和环境指数电子显微镜考察润湿性 (Fleury, 1999)、原子显微镜等等. 但孔隙介质中的多相流动是极度非均一的 (Anderson, 1987), 因而这些建立于均匀假设前提下的方法本身或多或少都存在某些局限性, 只能定性地获得润湿、中性润湿、非润湿等结果.

核磁共振测试技术能够无损地获得孔隙介质内部物性信息, 可通过对于固体表面性质变化引起的弛豫时间的测量来分析固体表面性质 (Zheng, 1979). Brown and Fatt (1956) 早就开始了通过测试岩石内水的弛豫时间 (T_1) 来确认其是否为水湿; Saraf (1977) 曾系统进行了水湿玻璃珠和油湿玻璃珠堆积物中水的 T_1 测量; Borgia (1991) 利用陶瓷的油水弛豫特征来研究陶瓷的微观结构; spinler (1997) 用核磁共振方法对碳酸岩的润湿性进行了定性分析, 但是对与核磁共振时间对应的润湿性研究结果却有相当大出入; Brown and Fatt (1956) 通过对不同类型人造模型饱和水后进行核磁共振测量, 认为核磁共振弛豫时间 ($1/T_1$) 和亲水表面占样品总面积之比具有线性关系.

本文使用不同浓度二甲基二氯硅烷溶液处理的玻璃表面, 建立完整的润湿性级差系列, 研究核磁共振方法在测量的孔隙介质润湿性过程中处于时间的特征. 采用毛细管法和玻璃板法对测量结果进行标定, 进而获得孔隙介质润湿性系列的核磁共振刻度特征.

1 核磁共振测量孔隙介质润湿性原理

在均匀静磁场中, 流体中的氢核会被磁场极化, 若施加一定频率的射频场, 就会产生核磁共振; 撤掉磁场后, 氢核的振动逐渐停止下来. 与该过程对应, 仪器接收到的是一个共振幅度随时间以指数函数衰减的信号, 称为核磁共振弛豫时间 T_1 (图 1):

$$\frac{1}{T_1^i} = \frac{1}{T_v} + \rho \frac{S_i}{V_i} \tag{1}$$

式中 T_1 为弛豫时间, T_v 为与自由流体体积有关的

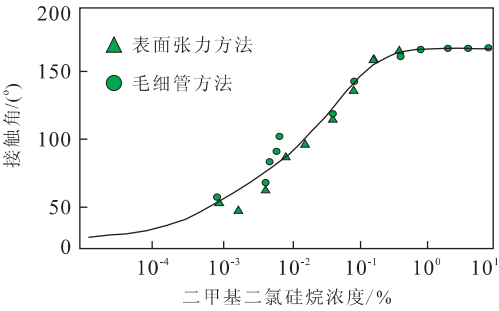


图 1 玻璃表面润湿接触角与表面活性剂溶液浓度间的关系

Fig. 1 Relationship between contact angle of glass plate and concentration of reagent in different methods

弛豫时间分量, ρ 为固体颗粒表面性质, S_i/V_i 为比表面积, 取决于孔隙结构. (1) 式右边后一项亦称为表面弛豫, 主要为流体与固体接触面上所产生的信号. 当样品的比表面积较大, 因而表面弛豫较大, 体积弛豫部分常常可被忽略. 而对于颗粒较大的堆积物 (像我们实验中的玻璃珠), 其比表面积相对较小, 而体积弛豫实际上不能被忽略. 为获得孔隙介质表面的性质, 除了由核磁共振方法获得弛豫时间, 还要通过其他方法获得样品的孔隙度和比表面积.

由于固体表面性质明显影响了接触流体所产生的磁场弛豫时间, 故此, 核磁共振方法可以用来反映润湿性的变化. 一般认为, 表面弛豫时间主要受孔隙介质颗粒表面的润湿性的影响, 二者呈正相关关系. 实验方法及过程为标定核磁共振测试结果, 首先采用性质相似的玻璃板, 分别用不同浓度的二甲基二氯硅烷溶液处理 (Buckley, 1997), 制成润湿性系列样品. 利用吊片法在 Dynamic Contact Angle Analyzer DCA-322 (U. S. A) 仪上测量其在匀速条件下经过空气—水表面时的重力变化, 推算出其润湿角. 实验中采用厚度 0.15 mm、尺寸 18 mm×18 mm、与玻璃珠成分类似的玻璃薄片, 用不同浓度的二甲基二氯硅烷浸泡 10 h 后晾干、干燥, 垂直悬挂在表面张力仪的悬线上, 由仪器自行控制, 缓缓浸入盛有蒸馏水的容器中. 当玻璃片浸入水中时, 由于表面张力的作用, 会产生一个瞬间加速度, 使得重力曲线图发生瞬时的跳跃, 由重力读数变化可获得水在玻璃片上的界面张力. 根据已知的气—水表面张力和油水界面张力可进一步换算气水界面在玻璃片上的接触角.

为确定测试结果的可靠性, 直接利用了先前 (黄延章和于大森, 2001) 对毛细管润湿性的测量结果. 选择内径为 1 mm 的毛细管, 用不同浓度的二氯二

甲基硅烷浸泡约 12 h 之后取出、晾干,并在干燥箱内干燥.将毛细管插入蒸馏水中,测量毛细管内气水弯液面上升的高度.考虑到毛细管直径很小,油水重力的影响可以忽略不计.由毛细管力公式可准确地换算得弯液面与管壁的接触角.

同样,用不同浓度的二甲基二氯硅烷溶液处理玻璃珠,制成润湿性系列样品.将不同粒度范围的玻璃珠填充于玻璃管内,用低场核磁共振方法测试经处理剂处理后的玻璃孔隙介质的弛豫时间.实验中采用粒度为 20~40,40~60,60~80 目玻璃微珠,填充到直径为 20 mm、长度为 300 mm 的玻璃管容器内制成孔隙介质模型;孔隙流体为蒸馏水,其粘度为 1.001 9 MPa·s (20 ℃),密度为 1.006 5 g/cm³ (20 ℃).

玻璃孔隙介质模型按以下步骤准备:(1)对玻璃珠和玻璃管依次用强酸和强碱清洗,加热到 500 ℃,使其表面的润湿性基本表现为强亲水性,用不同浓度的二甲基二氯硅烷溶液浸泡,使之表现为不同的润湿性.(2)将玻璃珠置入若干盛有不同浓度的二甲基二氯硅烷在苯中的溶液,浸泡约 12 h.(3)将浸泡好的样品分别取出,晾干、干燥后,由玻璃管的一端充填到玻璃管内.(4)在玻璃管两端密封、抽真空后饱和以水,实验中注意保证饱和水的孔隙中没有空气存在.

将水饱和的孔隙介质样品送到低场核磁共振仪(Magnet-2000)内进行测试.测试前先进行仪器磁场调试,使其 P90、P180 磁场调试正常,然后设置正确的回波间隔时间(RD,一般为测量弛豫时间 T_1 的 4~7 倍).调试和设置都通过以后,将样品放入仪器测量 T 值.

2 实验结果

对经不同浓度的二甲基二氯硅烷溶液处理的玻

璃片测量表面张力,通过换算获得油水接触角结果.分别以测得的接触角与二甲基二氯硅烷溶液浓度为纵横坐标作图(图 1).图 1 上还标出了先前利用玻璃毛细管直接观察油—水弯液面上的油水接触角的测量结果(黄延章和于大森,2001).

由图 1 可见,在二甲基二氯硅烷溶液浓度很小的情况下,玻璃表面的润湿性就已发生了很大的变化;润湿性变化最大的范围对应于 0.006%~0.1% 的浓度范围,当浓度达到 0.7% 时,玻璃表面润湿性已完全改变,进一步增加处理剂的浓度对润湿性基本没有影响.

图 2 给出了颗粒大小为 20~40 目(直径 0.84~0.42 mm)、40~60 目(直径 0.42~0.25 mm)、60~80 目(直径 0.25~0.18 mm)的玻璃孔隙介质模型在低场核磁共振测量的结果.图 2 分别以表面弛豫时间和二甲基二氯硅烷溶液浓度为纵横坐标作图.

由图 2 可见,3 组实验获得的结果十分相似,弛豫时间的变化范围也相差不多,但弛豫时间的绝对值在各组之间有一定的差异.可以认为这是 3 组实验中玻璃孔隙介质的比表面积不同的缘故.另外,在实验中处理剂处理的范围内,核磁共振弛豫时间随处理剂浓度的变化与用直接比例表面润湿性测量结果之间似乎并不一致.在处理剂浓度较小时表面弛豫时间的变化不大,当浓度增加到 1% 左右时表面弛豫时间突然增加.

为进一步检验测试数据的可靠性,并了解不经处理剂处理的玻璃孔隙介质颗粒表面的润湿性特征,我们还用 20~40 目的玻璃珠,在未经处理剂处理的条件下测试弛豫时间,其结果列于表 1.

表 1 中的结果表明,实验中测试的核磁共振弛豫时间存在大约 3% 的误差.相对于测得的弛豫时间范围,这个误差范围对结果的分析有一定的影响,但基本不会改变弛豫时间随表明活性剂浓度的变化趋势.另外,将表 1 中弛豫时间的平均值与图 3 中

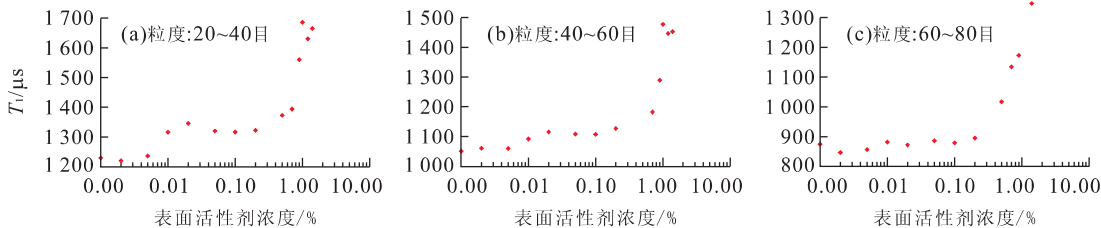


图 2 玻璃珠孔隙介质模型弛豫时间与表面活性剂浓度间的关系

Fig. 2 Relationship between T_1 of glass beads and reagent concentration

表 1 未经处理剂处理的玻璃孔隙模型弛豫时间测试结果
Table 1 T_1 results derived from the glass beads which are not dealed by the reagent

样品号	1	2	3	4	5
$T_1/\mu s$	1 221.43	1 250.21	1 210.46	1 228.35	1 257.47

20~40 目玻璃珠经 0.001% 的处理剂处理后的弛豫时间对比,可以发现两者的数值基本一致,说明当处理剂浓度小于 0.001% 时,玻璃表面的润湿性也基本不会发生变化.这一点与在玻璃表面直接测量的结果类似(图 1).

由于体积水的测试弛豫时间约为 2 600 ms,对弛豫值的影响较小,故我们使用全部弛豫时间,即实验中所用弛豫时间是根据式(1)得到的.

3 结果分析和讨论

由以上实验测试的结果,可以看出:玻璃孔隙介质表面润湿性都可受到处理剂明显的改造.随着二甲基二氯硅烷浓度的增加,玻璃表面的水润湿性逐渐降低,其关系不呈线性,表现出一较为狭窄的变化区间(图 1,2).但直接利用毛细管法和表面张力法测得的表面润湿性随活性剂浓度的变化与间接利用核磁共振方法测得的结果似乎很不相同,前 2 种方法测得的润湿角在二甲基二氯硅烷浓度为 0.001%~0.1% 之间时增加较快.而表面弛豫时间在二甲基二氯硅烷浓度为达到 1.0% 左右时迅速增加.

进一步分析这种差异产生的原因,我们认为这可能是核磁共振弛豫时间的变化是颗粒表面润湿性的先入之见的结果.因而作者尝试把处理剂浓度小于 0.7% 范围内的弛豫时间以及图 1 所示的润湿角

进行归一化处理,并将 2 个结果叠合在一起(图 3).结果发现,除个别数据点外,2 者的吻合程度相当好,在处理剂浓度在 0.001%~0.7% 的变化范围内表面弛豫时间随处理剂浓度的变化趋势基本可以用由毛细管法和玻璃板法获得的趋势线表征.

理论上,核磁共振方法所测量的结果是固体表面影响接触流体所产生的磁场弛豫时间,它主要受固体和液体之间相互作用的影响;而利用毛细管法和玻璃板法获得的接触角是以油和气体之间弯液面和固体之间的夹角来衡量润湿性的,也是固体和液体相互作用的结果.虽然表示方法不一样,但对二者起作用的本质原因是玻璃的表面性质在处理剂作用下发生了变化.在处理剂浓度超过临界浓度时,固体表面的润湿性不再受影响,但弛豫时间却持续发生大的变化.由图 3 的结果,可以考虑把核磁共振测量结果分为 2 个区间:当二甲基二氯硅烷浓度在 0.001%~0.7% 范围内时,固体表面性质从水湿到油湿的变化过程,二者的测量结果表现一致;二甲基二氯硅烷浓度在 0.7%~1.4% 这个范围内,润湿角基本趋于稳定,而核磁共振结果在该变化过程中却发生快速增长.这种现象似乎说明,固体和液体之间的相互作用随处理剂浓度的增加不断增强,但在用二甲基二氯硅烷溶液作为处理剂的情况下,处理剂浓度超过 0.7% 后,这种固-液相互作用已不反映润湿性变化了.因而,前人对于润湿性混合颗粒孔隙介质的综合润湿性的测量和分析需要重新商榷.

4 结论

通过上述的实验和分析,可以获得以下结论:
(1)通过核磁共振方法测量孔隙介质颗粒的表面性质,可以定量地表征其润湿性.
(2)对于玻璃颗粒孔

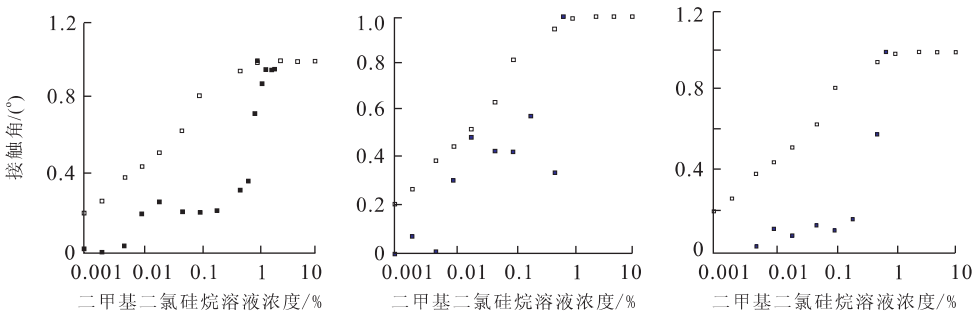


图 3 玻璃珠孔隙介质模型弛豫时间与表面活性剂浓度间关系的归一化处理结果
Fig. 3 Uniform results between renasance of glass beads porous media and concentration of surface reagent

隙介质,核磁共振测量的结果在作为表面处理剂的二甲基二氯硅烷溶液浓度 0.0%~0.7%变化范围内才与孔隙介质润湿性的变化有着明确的对应关系。当处理剂的浓度超过 0.7%,对应的驰豫时间的变化虽然较大,但对于确定润湿性不再起更明确的作用。(3)在前人的实验工作中,为保证孔隙介质颗粒成为油润湿,所用的表面处理剂的浓度往往偏大,致使核磁共振驰豫时间中真正反映颗粒表面润湿性特征的部分较少,因而无法更深入地研究孔隙介质极端亲水和亲油之间的润湿性变化。

本文对玻璃孔隙介质润湿性的定量刻划为更深入的岩石润湿性研究指出了方向。

References

- Anderson, W. G. , 1987. Wettability literature survey. *Journal of Petroleum Technology*, 192: 1605—1622.
- Borgia, G. C. , 1991. A proton relaxation study of immiscible liquid arrangement in microporous structures. *Magnetic Resonance Imaging*, 9: 695—702.
- Brown, R. J. , Fatt, S. , 1956. Measurements of fractional wettability of oilfired rocks by the nuclear magnetic relaxation method. *Society of Petroleum Engineers of AIME*, 207: 262—264.
- Buckley, J. S. , 1997. Wetting alteration of solid surface of contact angle hysteresis. *J. Colloid Interface Science*, 191(2): 378—383.
- Craig, F. F. , 1971. The reservoir engineering aspects of waterflooding. *SPE*, 3: 244—256.
- Dicarlo, D. A. , 2000. The effect of wettability on three-phase relation permeability. *Transport in Porous Media*, 39: 347—366.
- Dullin, 2001. Modern fluid physics. Petroleum Industry Press, Beijing, 68—130.
- Fleury, M. , 1999. Intermediate wettability by chemical treatments. *Journal of Petroleum Science Engineering*, 24: 123—130.
- Morrow, N. R. , 1971. Wettability and its effect on oil recovery. *Journal of Petroleum Technology*, 42: 1476—1484.
- Saraf, D. N. , 1977. Determination of wettability of porous materials by the nuclear magnetic resonance technique. *Indian Journal of Technology*, 8: 125—130.
- Shen, P. P. , 1995. Experiment technique of oil layer physics. Petroleum Industry Press, Beijing, 394 (in Chinese).
- Standal, S. , 1999. Effect of polar organic compounds on wettability as studied by adsorption and contact angles. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 24: 131—144.
- Thomos, M. M. , 1993. Adsorption of organic compounds on carbonate mineral: Model compounds and their influence on mineral wettability. *Chemical Geology*, 33(1—2): 161—181.
- Willhite, G. P. , 1986. Waterflooding. Society of Petroleum Engineers, Richardson.
- Huang, Y. Z. , Yu, D. S. , 2001. Micro-porous flow of experimental dynamics and its application. Petroleum Industry Press, Beijing, 16—17.
- Zheng, J. Z. , 1979. Organic bases in NAPLS and their impact on wettability. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39: 161—181.

附中文参考文献

- Dullin, 2001. 现代渗流物理学. 北京:石油工业出版社, 68—130.
- 沈平平, 1995. 油层物理实验技术. 北京:石油工业出版社, 394.
- 黄延章, 于大森, 2001. 微观渗流实验力学及其应用. 北京:石油工业出版社, 16—17.