

Измерения удельной поверхности силикатных пористых сред методом ЯМР-релаксации

О. В. Кишенков, А. М. Перепухов, Д. А. Александров, А. В. Максимычев, Л. И.

Меньшиков, С. И. Ткаченко

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Применение метода ядерной магнитной релаксации для нахождения удельной поверхности пористых сред основано на измерении времен продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации порового флюида. В режиме быстрого диффузионного обмена выражение для продольной и поперечной скоростей релаксации принимает вид

$$1/T_{1,2} = 1/T_{1,2b} + \rho_{1,2} S/V \quad , \quad (1)$$

где $T_{1,2b}$ – время продольной или поперечной релаксации флюида в объеме поры, S – площадь поверхности поры и V – объем поры, ρ_1 и ρ_2 – коэффициенты продольной и поперечной релаксации, которые зависят от физико-химических свойств жидкости и материала поры [1, 2]:

Для обработки экспериментальных результатов и обсуждения зависимости скорости релаксации от размера пор удобно пользоваться понятием калибра пор $d = V/S$ (V и S – объем порового пространства и площадь поверхности пор, приходящиеся на одну пору), который слабо зависит от формы пор и характеризует поперечный размер пор. В случае пористой среды, массой m , с общим объёмом V_0 , объёмом материала пор V_{ms} и объёмом порового пространства V_{pore} , справедливо

$$V_{pore}/m = (V_0 - V_{ms})/m = 1/\beta_{нас} - 1/\beta_{ms} \quad , \quad (2)$$

где $\beta_{нас}$ – т.н. «насыпная» плотность измельченного материала, β_{ms} – плотность цельной породы. Если за S_{pore} принять общую площадь пор, то удельная поверхность $S_m = S_{pore}/m$ образца выражается суммой по порам различного калибра $S_m = (1/m) \sum_i (p_i V_{pore}/d_i) = (V_{pore}/m) \sum_i (p_i/d_i)$, где p_i – доля пор i -го калибра в общем числе пор. С учётом (2), имеем

$$S_m = (1/\beta_{нас} - 1/\beta_{ms}) \sum_i p_i/d_i \quad , \quad (3)$$

Сумма $\sum_i p_i/d_i$ рассчитывается на основании распределения пор по размерам образца, получаемого обратным преобразованием Лапласа кинетики спада протонной

намагниченности, а также калибровочных коэффициентов релаксации ρ_1 и ρ_2 , получаемых для модельных пористых сред с известной внутренней геометрией [2].

Измерены времена продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации воды и углеводородов в среде кондиционированного 1М раствором HCl песка и стеклянных шаров трех размерных групп, средний диаметр шаров в которых составляет 57 мкм, 389 мкм, и 436 мкм [2]. Удельная площадь естественного кварцевого песка определена релаксационным методом, а также методом Брунауэра-Эммета-Теллера с хроматографической реализацией термической десорбции [3].

Обнаружено, что полученное значение $\rho_1 = 3.1 \cdot 10^{-3}$ см/с для воды совпадает с величиной $\rho_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ см/с, измеренной для воды в кремниевых породах с низким содержанием глины [4]. Это подтверждает применимость стеклянных шаров в качестве модельной среды для силикатных образцов. Согласно данным о распределении пор по размерам кварцевого песка, величины $\sum_i p_i/d_i$ для воды и декана равны $7,050 \text{ мкм}^{-1}$ и $13,843 \text{ мкм}^{-1}$, соответственно. Адсорбционные измерения удельной поверхности песка дают величину $S_m = 1,97 \pm 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$. Эта величина в пределах погрешности 7 % совпадает с $S_m = 1,965 \pm 0,15 \text{ м}^2/\text{г}$, полученной в соответствии с соотношением (3) на основании релаксационных данных для воды и вдвое меньше величины $S_m = 3,86 \pm 0,28 \text{ м}^2/\text{г}$, полученной при использовании углеводорода в качестве порового флюида. Расхождение результатов может быть обусловлено капиллярными явлениями, влияющими на упаковку гранул в неконсолидированной пористой среде.

Литература

1. NMR Logging Principles and Applications / ed. by G. R. Coates, L. Xiao, M. G. Prammer. – Houston: Halliburton Energy Services, 1999. – 234 p.
2. Перепухов А. М., Кишенков О. В., Гуденко С. В., Максимычев А. В., Меньшиков Л. И., Александров Д. А., Коростылёв Е. В. – Труды МФТИ. – 2012. – Т.5. – № 3. – С. 154–163.
3. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. – Сиб. предприятие РАН. – 1999. – 470 с.
4. Kleinberg R.L., Kenyon W.E., Mitra P.P. Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Rock. – J. Magn. Reson. A. – 1994. – V. 108. – P. 206–214.