

**VERDAMPFUNGSMESSUNGEN ALS INFORMATIONSQUELLE
ÜBER HAFTSÄTTIGUNG, INNERE OBERFLÄCHE UND
PORENGRÖßENVERTEILUNG IN GESTEINEN**

W. Debschütz, J. R. Schopper

Zusammenfassung

Die Methode der Verdampfungsmessung stellt ein einfaches Verfahren dar, die Haftsättigung von Gesteinen aus der Beobachtung der Verdampfungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Im weiteren ist es möglich, zumindest qualitativ, aus der Verdampfungsmessung, bei Kenntnis von Porosität und Permeabilität, eine Kapillardruckkurve und somit eine Kapillarradienverteilung zu konstruieren. Ein wesentlicher Vorteil der Verdampfungsmethode gegenüber dem Quecksilber-Injektionsverfahren ist die kontaminierungsfreie Messung der Gesteinsprobe, die somit für weitere petrophysikalische Untersuchungen zu Verfügung steht.

Im folgenden soll eine Methode beschrieben werden, welche die Verdampfung von Porenwasser aus dem Porenraum von Gesteinen beobachtet.

Bevor jedoch die eigentliche Meßmethode und die daraus gewonnenen Ergebnisse vorgestellt werden können, ist es notwendig, ein paar grundsätzliche Zusammenhänge darzustellen und so die Anwendung der Verdampfung zur Charakterisierung von Gesteinsparametern zu begründen.

Allgemein findet immer dann eine Verdampfung statt, solange der Dampfdruck über einer Flüssigkeit größer ist, als der Dampfdruck im Gasraum über der Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit der Verdampfung hängt hierbei vom herrschenden Dampfdruckgradienten ab. Über einer freien Flüssigkeit ist der Dampfdruck nur abhängig von der Temperatur der Flüssigkeit, während z.B. in einer Kapillaren durch das zusätzliche Wirken von Kapillarkräften eine Erniedrigung durch diese Kapillarkräfte eintritt.

Die quantitative Berechnung der Dampfdruckerniedrigung erfolgt mit Hilfe der Kelvin-Gleichung. Es gilt:

$$\frac{P'_D}{P''_D} = \text{EXP} \left| \frac{P_w}{\rho_w \cdot R_D \cdot T} \right|$$

- mit: P'_D = Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Wirkung von P_w
 P''_D = Dampfdruck der freien Flüssigkeit
 P_w = äußere Kraft auf Flüssigkeitsoberfläche
($P_w > 0 \hat{=}$ Tropfen , $P_w < 0 \hat{=}$ Kapillaren)
 R_D = spezifische Gaskonstante des Dampfes ($R_D = \frac{R}{M}$)
 ρ_w = Dichte der Flüssigkeit
 T = absolute Temperatur

Die Kelvin-Gleichung ist in ihrer Form der barometrischen Höhenformel sehr ähnlich, was sich anschaulich mit dem II. Hauptsatz der Wärmelehre wie folgt begründen läßt. Man denke sich hierzu eine Kapillare großer Steighöhe, beispielsweise 1000 m. Wenn im Meniskus dieser Kapillare der an ihrem unteren Ende angenommene Sättigungsdampfdruck P''_D herrschen würde, so wäre er größer als der aufgrund der barometrischen Höhenformel in der Umgebung berechnete Dampfdruck P'_D . Man hätte also ein Perpetuum Mobile II. Art. Dies widerspricht jedoch dem II. Hauptsatz der Wärmelehre, der besagt, daß es keine periodisch arbeitende Maschine gibt, die nichts anderes bewirkt als Erzeugung mechanischer Arbeit und Abkühlung eines Wärmebehälters. Die Kelvin-Gleichung verknüpft also den Dampfdruck über einer Flüssigkeit mit dem Kapillardruck und stellt somit die physikalische Begründung dar für die Anwendung von Verdampfungsmessungen zur Bestimmung von Kapillarradienverteilungen poröser Güter.

Die Bestimmung der Haftsättigung stützt sich auf die Erkenntnisse der technischen Trocknungstechnik, die bei der Trocknung kapillarporöser Güter den in Abbildung 1 dargestellten schematischen Verlauf der Trocknungs- bzw. Verdampfungsgeschwindigkeit mit der Zeit ermittelt hat.

In dieser Darstellung charakterisiert der Anfang des III. Abschnitts den Punkt maximaler Haftsättigung, während der Abschnitt II wesentlich vom abnehmenden Dampfdruck aufgrund von Kapillarkräften und vom Diffusionsweg des Dampfes durch das Gut in den Außenraum beeinflusst wird.

An dieser Stelle will ich nun zunächst die Theorie verlassen und zu realen Verdampfungsmessungen übergehen. Die Messung selbst erfolgt durch eine Waage mit Trocknungsaufsatz, von der in konstanten Zeitintervallen das Probengewicht von einem Computer abgefragt wird. Nach einigen Glättungsschritten und Umrechnungen im Computer erhält man dann ähnliche Trocknungsverlaufskurven, wie ich sie eben vorgestellt habe.

In Abbildung 2 sehen sie eine real gemessene Verdampfungskurve für einen Bentheimer Sandstein. Wie man sieht, weicht die real gemessene Kurve mehr oder weniger deutlich vom theoretischen Kurvenverlauf ab. Zur eindeutigen Festlegung der einzelnen Abschnitte in der Trocknungsverlaufskurve hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Trocknungsverlaufskurve einmal nach der Zeit zu differenzieren. Man erhält somit als Beginn eines jeden Trocknungsabschnitts ein mehr oder weniger deutliches relatives Maximum des Betrags dieser Ableitung und kann so den Punkt maximaler Haftsättigung deutlich erkennen.

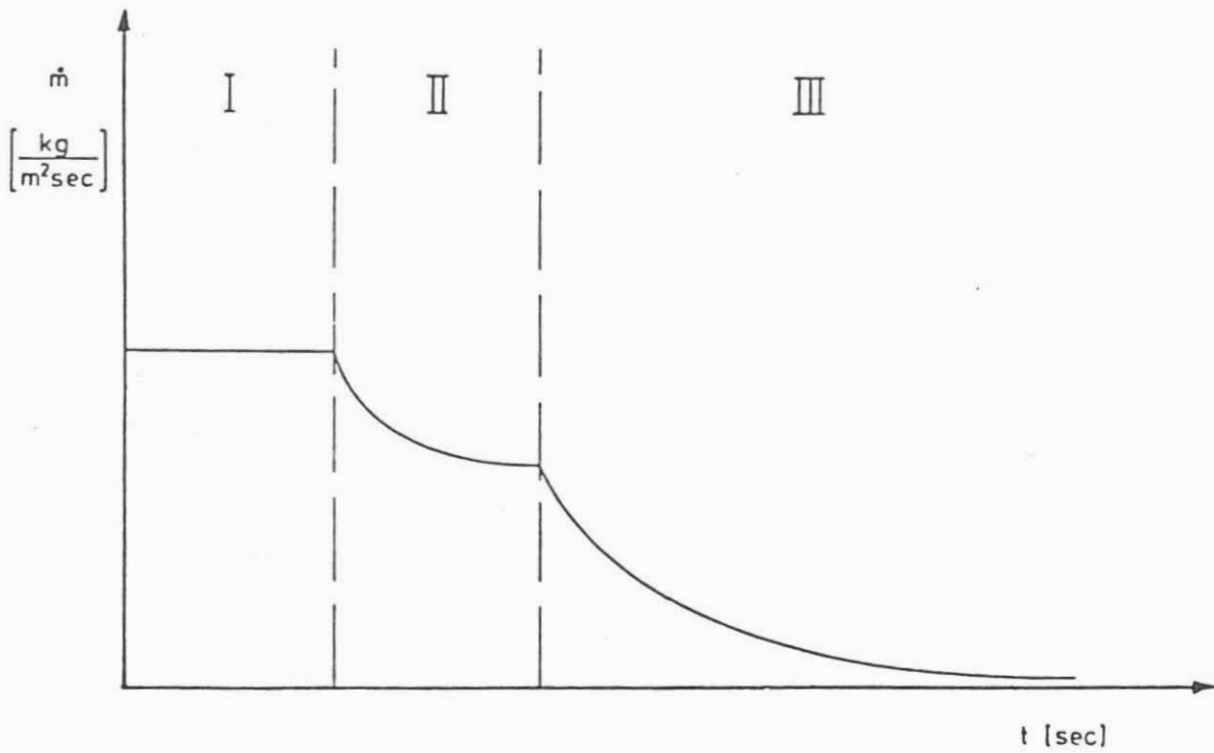


Abb. 1: Trocknungsverlaufskurve nach KRISCHER

dM/dt [(g/s) · 10⁻⁵]

SIGMA [(%) · 10⁰]

d^2M/dt^2 [(g/s²) · 10⁻⁸]

Verdampfungsmessung: Bentheimer 85

Datum: 30.07.1984

Flüssigkeit: Aqua dest.

Temperatur: ca. 40 °C

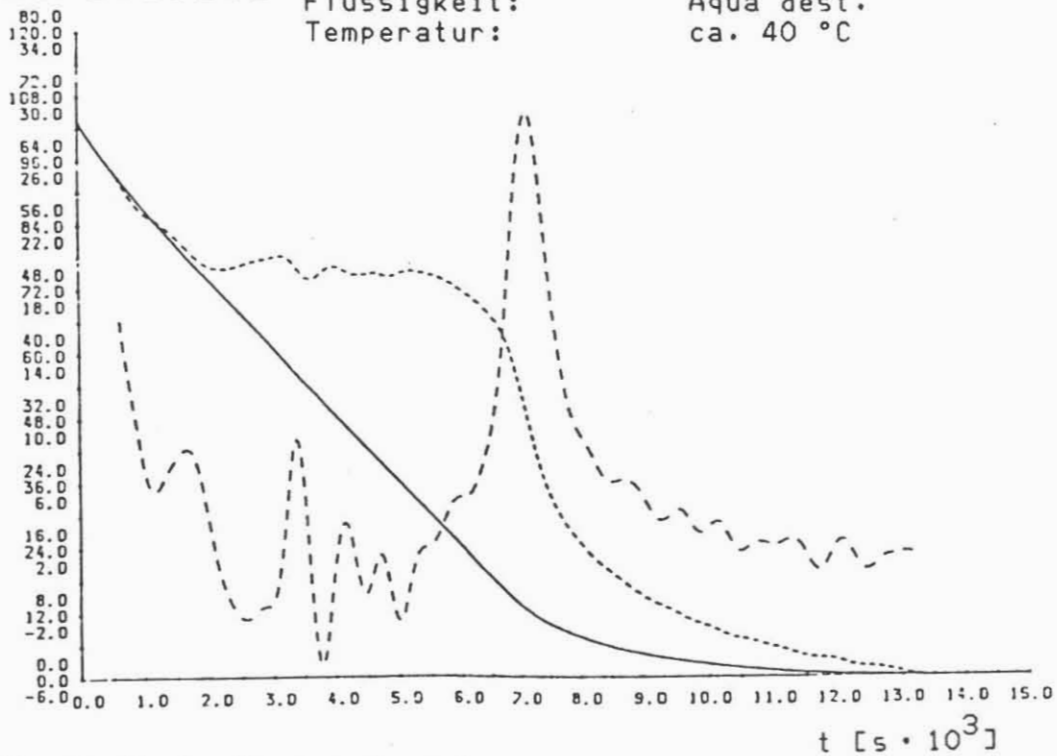


Abb. 2: Reale Verdampfungskurve

Unter der Annahme, daß die Haftsättigung als Schicht konstanter Dicke auf der inneren Gesteinsoberfläche auftritt, sollte eine Korrelation zwischen der Haftsättigung und der inneren Oberfläche gemäß der folgenden Formel existieren:

$$V_{\text{irr}} = \delta \cdot S_{\text{abs}}$$

mit: V_{irr} = Haftwasservolumen
 δ = Dicke der Haftwasserschicht
 S_{abs} = absolute innere Oberfläche

Normiert man obige Gleichung auf das Porenvolumen, so erhält man die folgende Beziehung zwischen Haftsättigung und porenraumspezifischer innerer Oberfläche:

$$\frac{V_{\text{irr}}}{V_{\text{por}}} = \Sigma_{\text{irr}} = \delta \cdot \frac{S_{\text{abs}}}{V_{\text{por}}} = \delta \cdot S_{\text{por}}$$

In Abbildung 3 sehen sie eine Korrelation der Haftsättigung gegen die porenraumspezifische innere Oberfläche. Eingetragen sind insgesamt 35 ausgewertete Messungen.

In dieser Darstellung wurde die Ursprungsgerade durch lineare Regression erzwungen, so daß man für die Schichtdicke einen Wert von 109 Å erhält. Allerdings kann man deutlich erkennen, daß die Korrelation lediglich einen Trend darstellt und recht großen Streuungen unterliegt.

Die Streuungen der Meßwerte lassen sich jedoch zum Teil, zumindest qualitativ, auf die Struktur der inneren Oberfläche zurückführen. Aus der Messung von Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen wissen wir, daß die innere Oberfläche

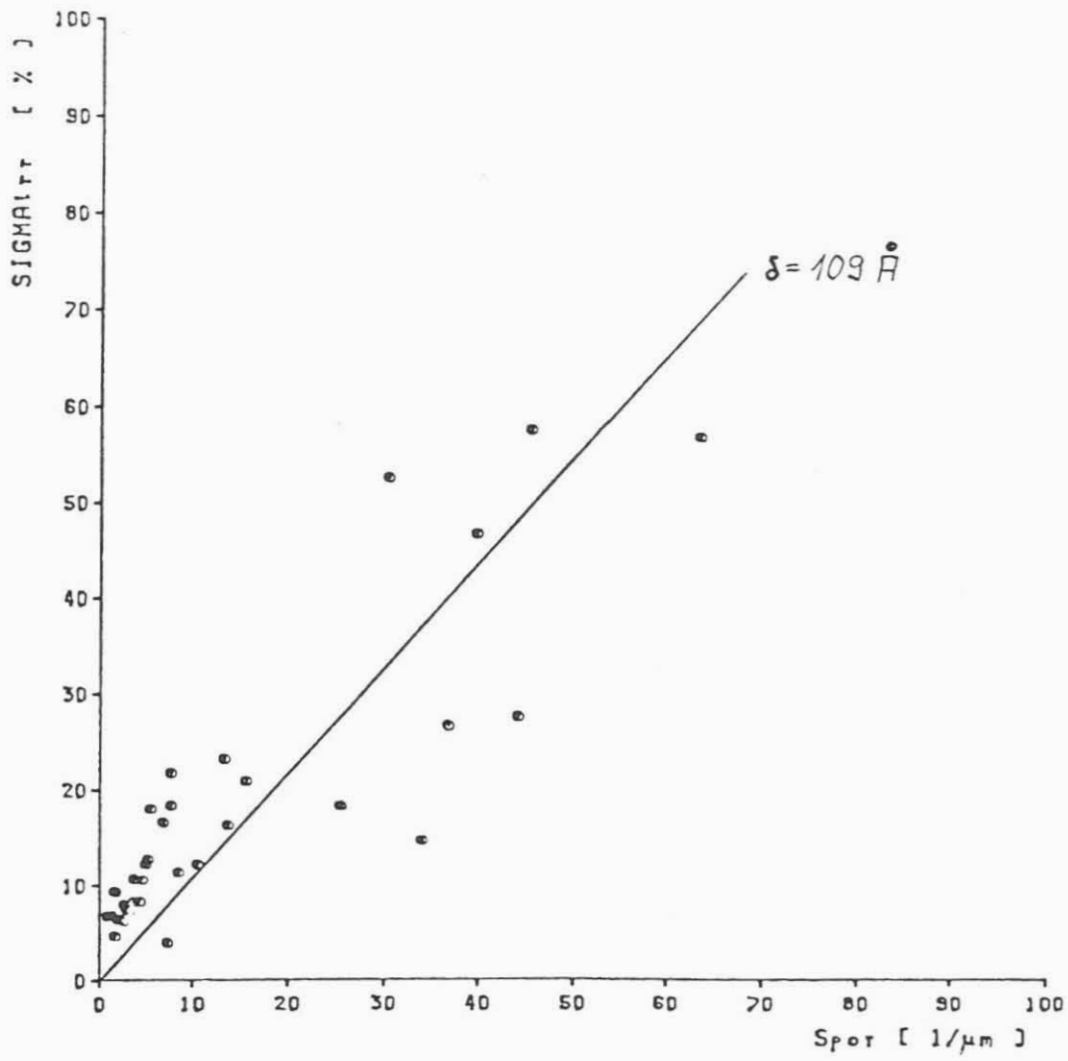


Abb. 3: Korrelation zwischen porenraumspezifischer innerer Oberfläche und der Haft sättigung

teilweise eine große Anzahl feiner Strukturen kleiner 100 Å enthält und somit die Oberfläche der Haftwasserschicht lediglich ein geglättetes Abbild der stark strukturierten inneren Oberfläche darstellen kann. Je nach Verteilung der Feinstrukturen ist also eine Haftwassersättigung denkbar, die bezogen auf die gesamte porenraumspezifische innere Oberfläche, gegenüber der mittleren Schichtdicke aus obiger Korrelation sowohl zu große als auch zu kleine Schichtdicken ergeben kann. Eine endgültige Auflösung dieser Unsicherheit ist also nur durch genaue Kenntnis der Feinstrukturen der inneren Oberfläche möglich.

Ich möchte nun den Bereich der Haft-sättigung verlassen und zum zweiten Teil, der Bestimmung der Porengrößenverteilung aus Verdampfungsmessungen übergehen. Auch hier ist es zunächst wieder notwendig, einen kurzen Exkurs in die Theorie zu machen und die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit vom vorhandenen Dampfdruckgradienten näher zu beleuchten.

Für die Beschreibung des Abtransports des Wasserdampfes aus der Probe hat sich eine Gleichung der folgenden Form als sinnvoll erwiesen:

$$\dot{m}_D = -f \cdot b \cdot \frac{dP}{dl}$$

mit: \dot{m}_D = Verdampfungsgeschwindigkeit

f = wirksame Oberfläche für den Verdampfungsvorgang

$\frac{dP}{dl}$ = treibender Druckgradient

b = Bewegungsbeiwert

Der Bewegungsbeiwert b in dieser Formel beschreibt den eigentlichen physikalischen Mechanismus, nach dem der Abtransport des Wasserdampfes erfolgt.

Setzt man als Mechanismus die einseitige Diffusion eines Dampfes in einem Gas an, so lautet die obige Gleichung mit ausgeschriebenem Bewegungsbeiwert wie folgt:

$$\dot{m}_D = f \cdot \frac{\delta}{R_D \cdot T} \cdot P \cdot \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{P - P_{DL}}{P - P'_D}$$

- mit:
- δ = Diffusionszahl
 - P = Gesamtdruck des Dampf-Gas-Gemisches
 - P_{DL} = Dampfpartialdruck im Außenraum
 - P'_D = Dampfdruck an der Flüssigkeitsoberfläche

Die Kombination der Kelvin-Gleichung, welche die Dampfdruckabsenkung durch Kapillarkräfte beschreibt, mit der Diffusionsgleichung für die Verdampfungsgeschwindigkeit stellt die direkte theoretische Verbindung her zwischen Verdampfung und Porengrößenverteilung.

Im folgenden wollen wir uns nun erst einmal eine Darstellung ansehen (Abb. 4), die in halb-logarithmischer Darstellung die Verdampfungsgeschwindigkeit gegen die Sättigung der Probe zeigt. Zum Verständnis dieser Darstellung, die auf den ersten Blick nicht mit einer HG-Kapillardruckkurve vergleichbar ist, muß man im wesentlichen zwei Dinge beachten. Zum einen nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Kapillardruck ab, da eine Erniedrigung des Dampfdrucks über der Flüssigkeit eintritt, und zum anderen wird eine Kapillardruckkurve mit einer

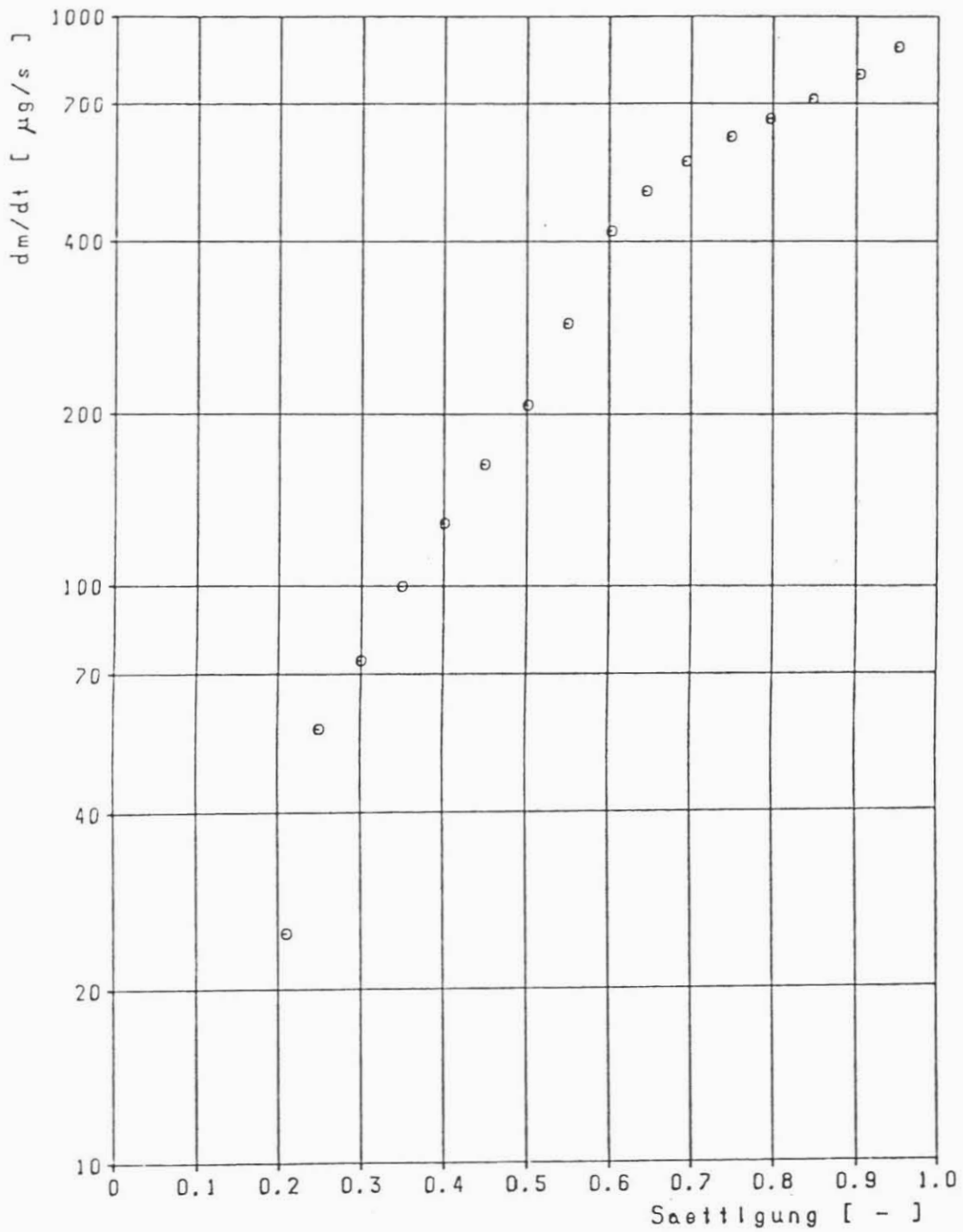


Abb. 4: Qualitative Kapillardruckkurve aus Verdampfungsmessungen
Probe : Wh 1A/6

benetzenden Flüssigkeit immer vom Punkt der vollständigen Sättigung aus aufgenommen. Um, rein qualitativ, eine Kurve zu bekommen, die der HG-Kurve ähnlich ist, reicht eine Drehung der Darstellung um 180 Grad und eine Umskalierung der Abszisse von Σ nach $(1-\Sigma)$ und der Ordinate von dm/dt nach P_c .

Eine Umrechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit in einen Kapillardruck stellt sich jedoch erst einmal als unlösbares Problem dar, da sich sowohl die Diffusionslänge l und der Diffusionsquerschnitt f , als auch der Teildampfdruck in der Luft während des Trocknungsvorganges in nicht meßbarer Weise ändern.

Eine andere Möglichkeit zur Umskalierung der Verdampfungsgeschwindigkeit in einen Kapillardruck ist der Vergleich der qualitativen Kapillardruckkurve aus Verdampfungsmessungen mit einer realen HG-Kapillardruckkurve. Aber auch mit dieser Methode erhält man keine allgemeingültigen Umrechnungsfaktoren, da hierfür eine absolute Übereinstimmung der Randbedingungen, wie Luftdruck, Temperatur und Dampfdruck im Außenraum gefordert werden müßte, was sich aber experimentell nur unter sehr großem Aufwand realisieren ließe. Aber selbst bei Realisierung konstanter Randbedingungen bliebe die probenabhängige Variation von l und A als nicht kalkulierbarer Fehler bestehen.

Es gibt jedoch eine recht vielversprechende Möglichkeit, um zunächst wenigstens einer Verdampfungsgeschwindigkeit, individuell für jede Probe, einen Kapillardruck zuzuordnen. Man benötigt dazu jedoch zusätzlich zur Porosität auch noch die Permeabilität der jeweiligen Gesteinsprobe. Im Jahre 1981 wurde von SWANSON im Journal of Petroleum Technology ein Artikel veröffentlicht, der eine spezielle Korrelation zwischen der Gesteinspermeabilität und dem HG-Kapillardruck vorstellt. Auf der Grundlage dieser Korrelation ist es nun möglich, zunächst einem Punkt der Verdampfungskurve einen realistischen Kapillardruck

zuzuordnen. Das Verfahren hierzu möchte ich nun kurz vorstellen. Normalerweise trägt man hierzu den Kapillardruck doppelt-logarithmisch über dem Produkt SIGMA*PHI, also dem aufs Totalvolumen normierten Sättigungsvolumen, auf (Abb. 5). Aus dieser Darstellung bestimmt man nun die Koordinaten desjenigen Kurvenpunktes, dessen Tangente die Abszisse unter einem Winkel von 45 Grad schneidet.

Die Berechnung der Permeabilität erfolgt aus den Koordinaten dieses Tangentenpunktes nach folgender Gleichung:

$$k = 1.6 \cdot \left| \frac{\Sigma \cdot \phi}{P_c} \right|^{2.03}$$

Vorfaktor und Exponent dieser empirischen Gleichung entsprechen nicht exakt dem Artikel von SWANSON, sondern wurden aus eigenen Messungen von RYBARCZYK 1982 im Rahmen einer Diplomarbeit ermittelt.

Will man dieses Verfahren nun auf Verdampfungsmessungen anwenden, muß man die Permeabilität als bekannte Größe voraussetzen, da ja der Kapillardruck in einem Punkt ermittelt werden soll. Im weiteren muß man als Abszisse statt $\Sigma \cdot \phi$ die Größe $\phi \cdot (1 - \Sigma)$ verwenden, da Wasser eine benetzende Flüssigkeit ist. Auf der Ordinate trägt man nun die Verdampfungsgeschwindigkeit auf.

Nach Bestimmung des Abszissenwertes für die 45 Tangente läßt sich aus der nach P_c aufgelösten obigen Gleichung unter Verwendung einer bekannten Permeabilität der HG-Kapillardruck für diesen Punkt berechnen.

Somit hat man auf diese Art jeder gemessenen Probe für einen

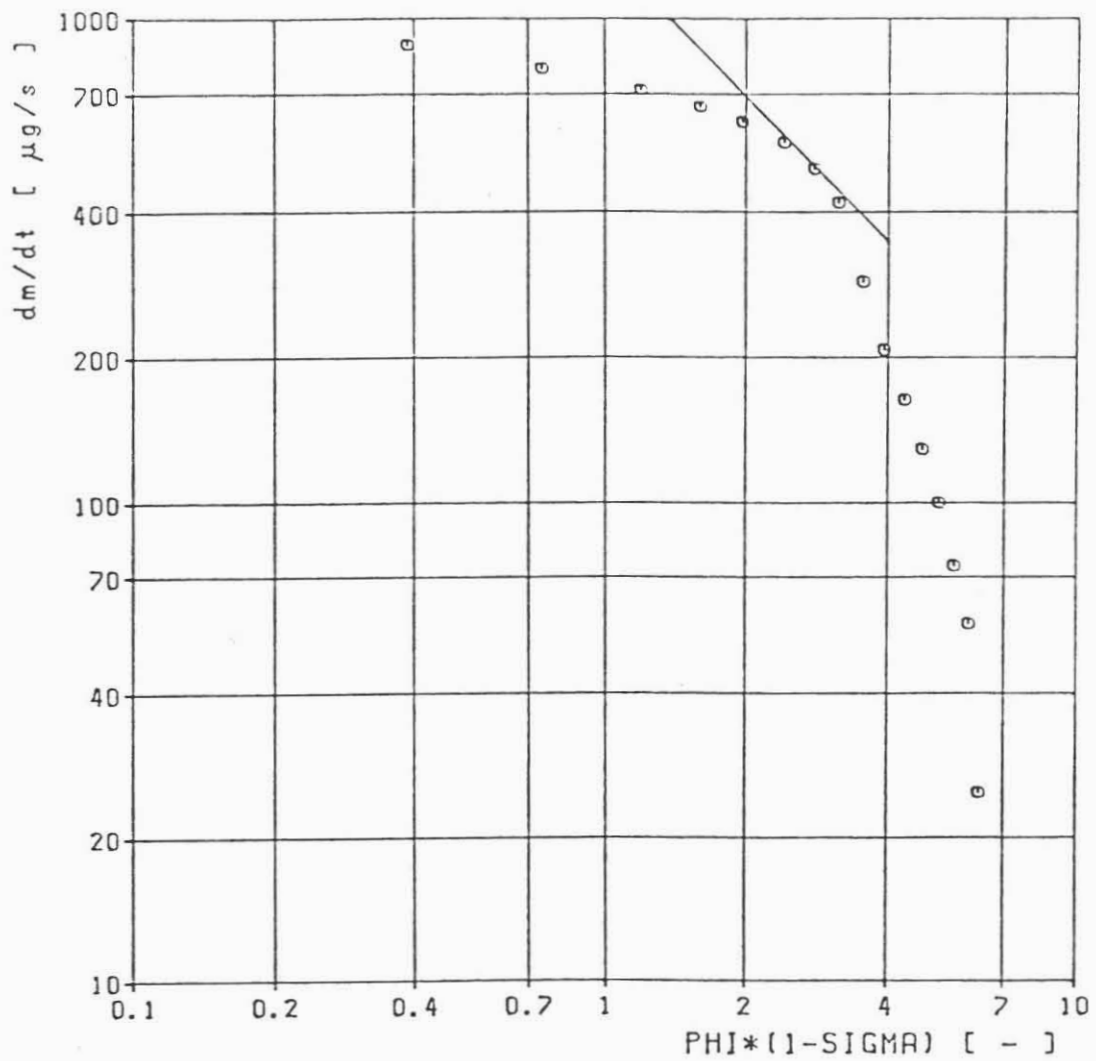


Abb. 5: SWANSON-Darstellung
Probe : Wh 1A/6

Punkt der Verdampfungskurve einen Kapillardruck zugeordnet. Eine erste quantitative Überprüfung dieses so ermittelten Druckes kann zum Beispiel dadurch erfolgen, daß man den zugehörigen Kapillarradius mit dem effektiven hydraulischen Radius, berechnet aus F und K nach der Kozeny-Carman-Beziehung vergleicht.

In Abbildung 6 habe ich einmal für 25 Proben die entsprechenden Radien gegeneinander geplottet, und wie man sieht, besteht eine recht gute Ubereinstimmung.

In Abbildung 7 sind nun noch einmal für die selben Proben die Kapillardrucke gegen die zugehörigen Verdampfungsgeschwindigkeiten aufgetragen und man erkennt hieraus recht deutlich, daß keine generelle Abhängigkeit zwischen P_c und dm/dt zwischen den unterschiedlichen Messungen besteht. Eine generelle Umrechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit in einen Kapillardruck ist also auch jetzt noch nicht möglich.

An dieser Stelle soll nun aber trotzdem der Versuch unternommen werden, eine vollständige Kapillardruckkurve aus Verdampfungsmessungen zu bestimmen. Ausgangspunkt hierzu soll der aus dem modifizierten Verfahren nach SWANSON bestimmte Kapillardruck und die zugehörige Verdampfungsgeschwindigkeit sein.

Da eine direkte Bestimmung aller Variablen in der Diffusionsgleichung auch nach Kenntnis eines Wertepaares (\dot{m}_D, P_c) nicht möglich ist, erscheint lediglich eine Normierung auf die nach SWANSON ermittelten Punkte als möglicher Weg. Zunächst habe ich den Kapillardruck für einen beliebigen Punkt der Verdampfungskurve bestimmt, indem ich den nach SWANSON ermittelten Kapillardruck mit dem Verhältnis der beiden Verdampfungsgeschwindigkeiten multipliziert habe. Zu beachten ist hierbei, daß ein steigender Kapillardruck eine Abnahme der

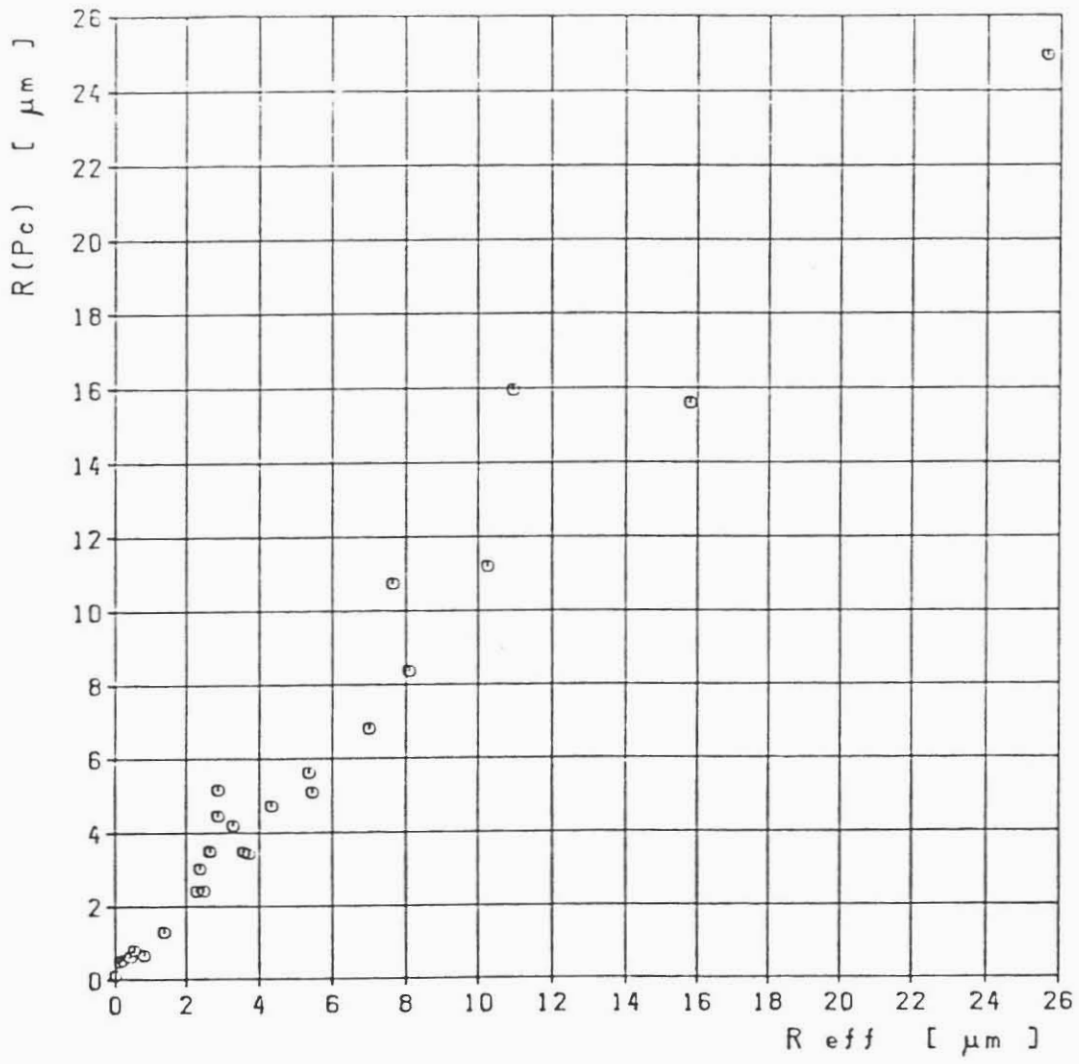


Abb. 6: Vergleich des Kapillarradius nach SWANSON mit dem effektiven hydraulischen Radius

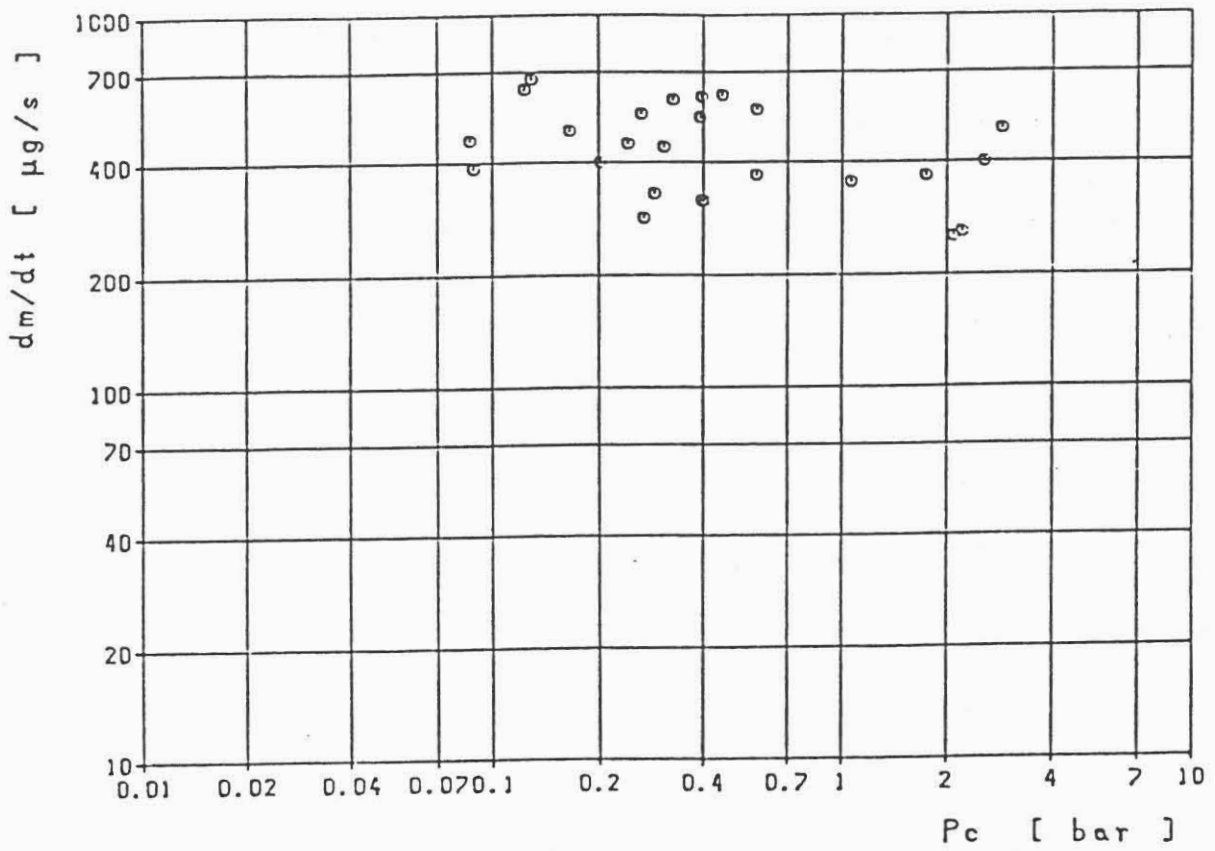


Abb. 7: Vergleich der nach SWANSON ermittelten Kapillardrucke mit der zugehörigen Verdampfungsgeschwindigkeit

Verdampfungsgeschwindigkeit bewirkt und umgekehrt.

Vergleicht man nun eine so bestimmte Kapillardruckkurve (Abb. 8) mit einer HG-Kapillardruckkurve (Abb. 9) des identischen Plugs, stellt man fest, daß die Kapillardrucke für große HG-Sättigungen aus der umgerechneten Verdampfungskurve deutlich zu niedrig sind.

Ausgehend von dieser Feststellung und mit Blick auf die KELVIN-Gleichung ist es sinnvoll, zur Umrechnung eine Exponentialfunktion der Form $\exp\left(\frac{\dot{m}_0(r)}{\dot{m}_0(\Sigma)} - 1\right)$ einzuführen. Diese Funktion hat jedoch den Nachteil, daß sie für den Bereich $\frac{\dot{m}_0(r)}{\dot{m}_0(\Sigma)} < 1$ gegen den Wert $1/e$ konvergiert, also gegenüber dem einfachen Verhältnis den Verlauf der Kapillardruckkurve flacher werden läßt. Will man für den Bereich $\frac{\dot{m}_0(r)}{\dot{m}_0(\Sigma)} < 1$ eine ähnliche exponentielle Abhängigkeit des Druckes von dem Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten, so ersetzt man lediglich $\exp\left(\frac{\dot{m}_0(r)}{\dot{m}_0(\Sigma)} - 1\right)$ durch $\exp\left(1 - \frac{\dot{m}_0(\Sigma)}{\dot{m}_0(r)}\right)$.

Die Kombination dieser beiden Teilfunktionen ergibt in doppelt-logarithmischer Darstellung eine punktsymmetrische Funktion zum Punkt (1,1), jede Teilfunktion wird nur in ihrem nicht konvergierenden Teil verwendet (Abb. 10).

In Abbildung 11 ist nun die mit Hilfe dieser Exponentialfunktion erzeugte Kapillardruckkurve dargestellt, und man sieht hier recht deutlich eine Verbesserung in der Annäherung an die real gemessene Hg-Verdampfungskurve (Abb. 9). Dies zeigt jedoch, daß zumindest näherungsweise eine synthetische Konstruktion von Kapillardruckkurven aus der recht einfach durchführbaren Verdampfungsmessung möglich ist.

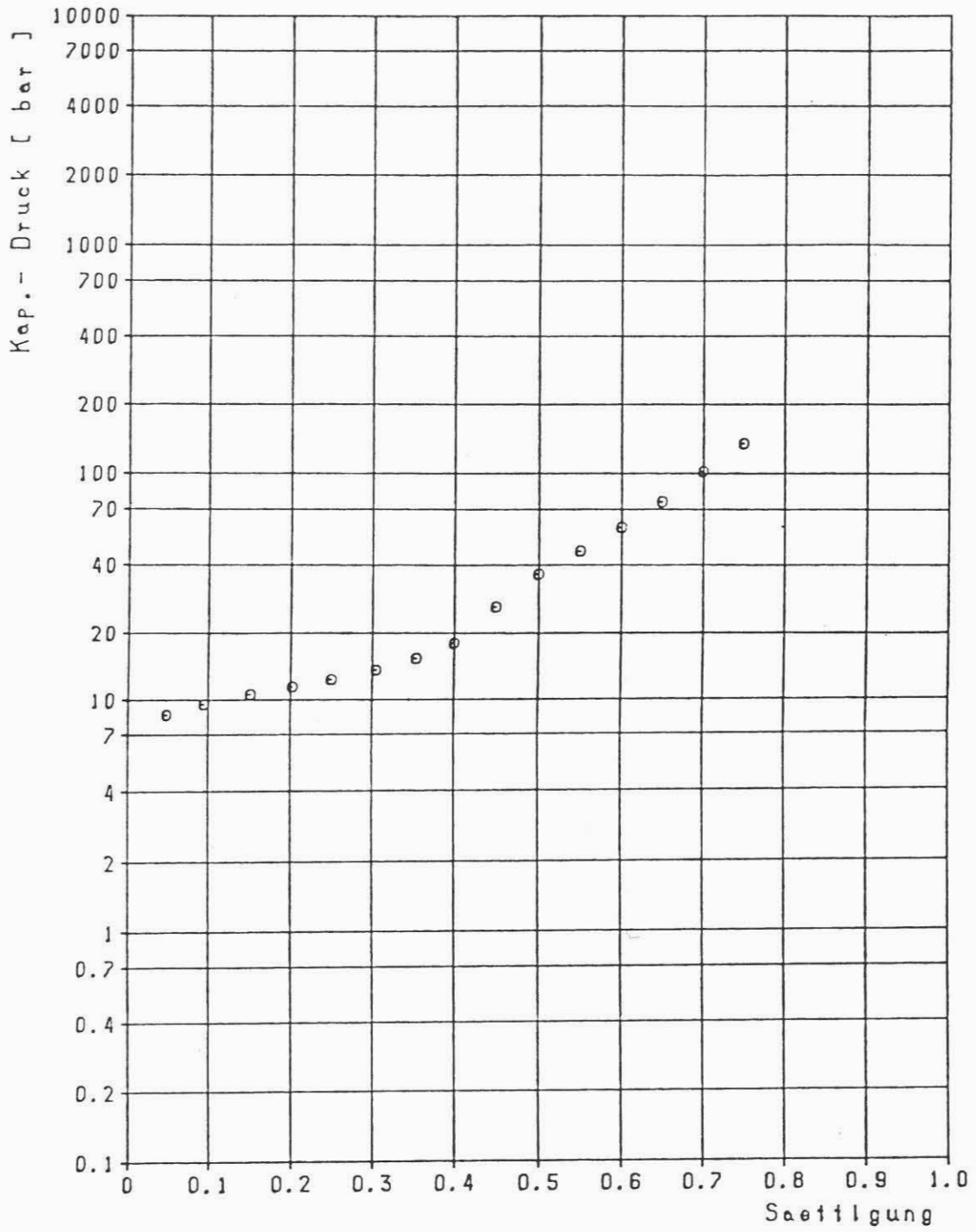


Abb. 8: Kapillardruckkurve aus Verdampfungsmessung
Probe : Wh 1A/6 (Version 1)

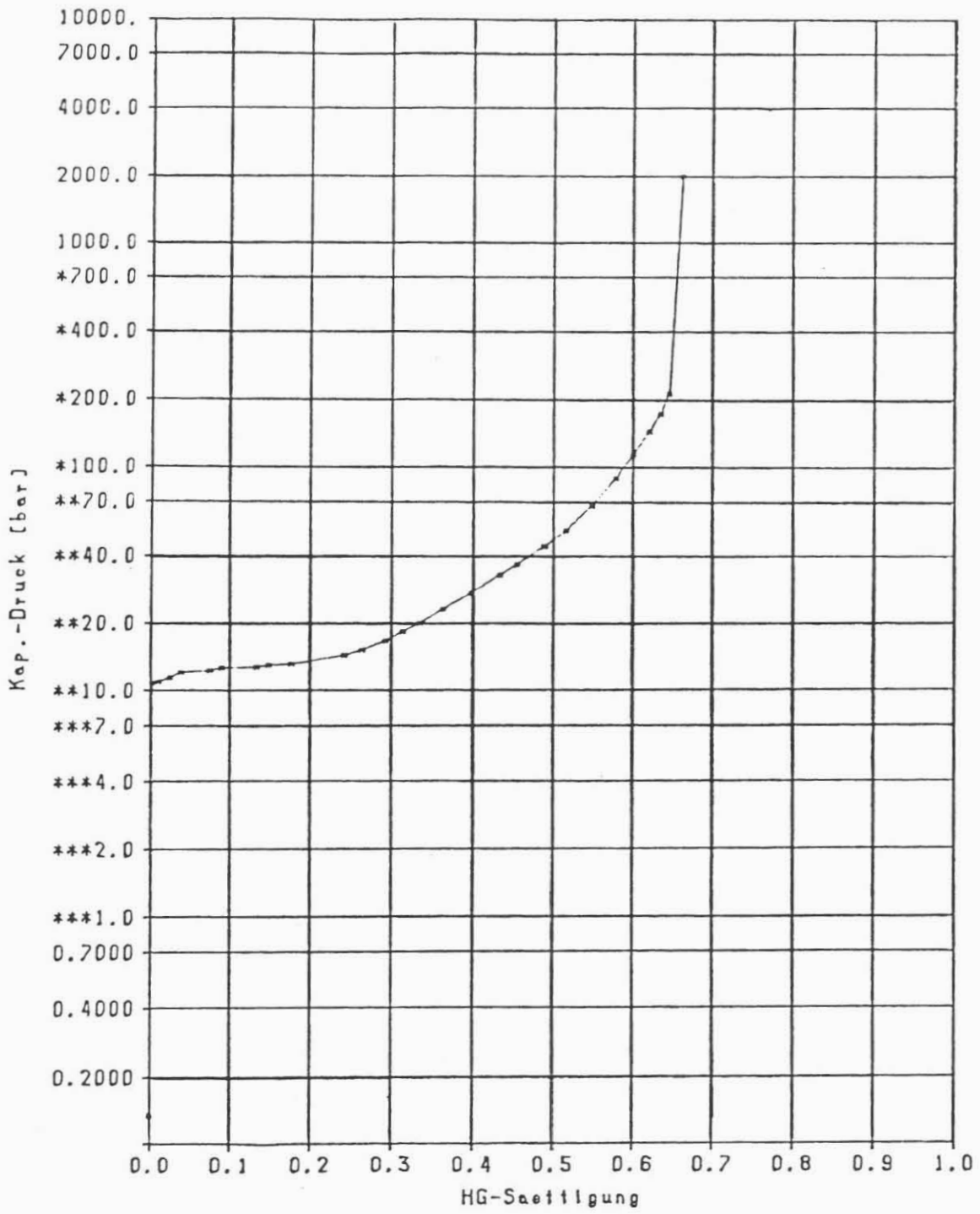
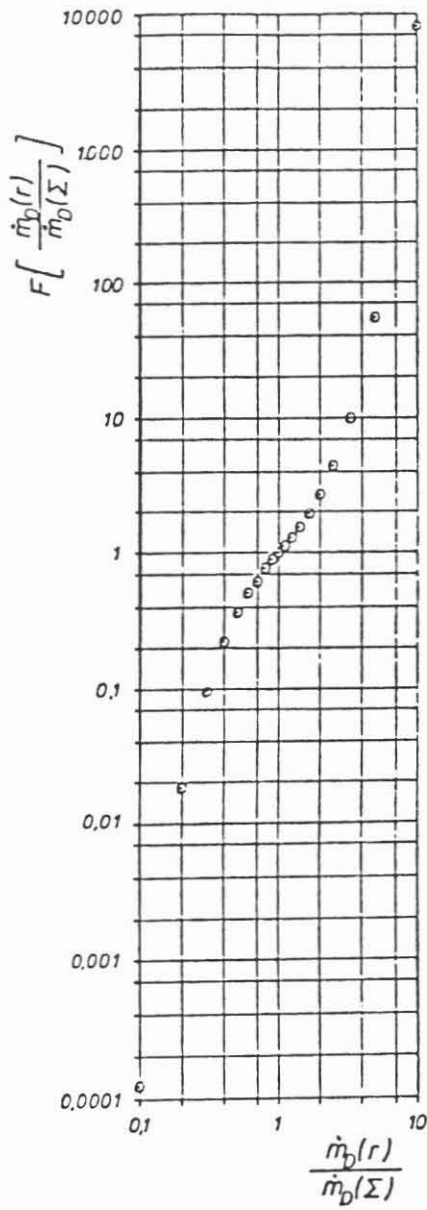


Abb. 9: Hg-Kapillardruckkurve
Probe : Wh 1A/6



Es gilt :

$$F\left[\frac{\dot{m}_p(r)}{\dot{m}_p(\Sigma)}\right] = \text{EXP}\left(1 - \frac{\dot{m}_p(\Sigma)}{\dot{m}_p(r)}\right) ;$$

$$\text{für } \frac{\dot{m}_p(r)}{\dot{m}_p(\Sigma)} < 1$$

$$F\left[\frac{\dot{m}_p(r)}{\dot{m}_p(\Sigma)}\right] = \text{EXP}\left(\frac{\dot{m}_p(r)}{\dot{m}_p(\Sigma)} - 1\right) ;$$

$$\text{für } \frac{\dot{m}_p(r)}{\dot{m}_p(\Sigma)} > 1$$

Abb. 10: Exponentialfunktion zur Umrechnung von Verdampfungs-
geschwindigkeiten in Kapillardrucke

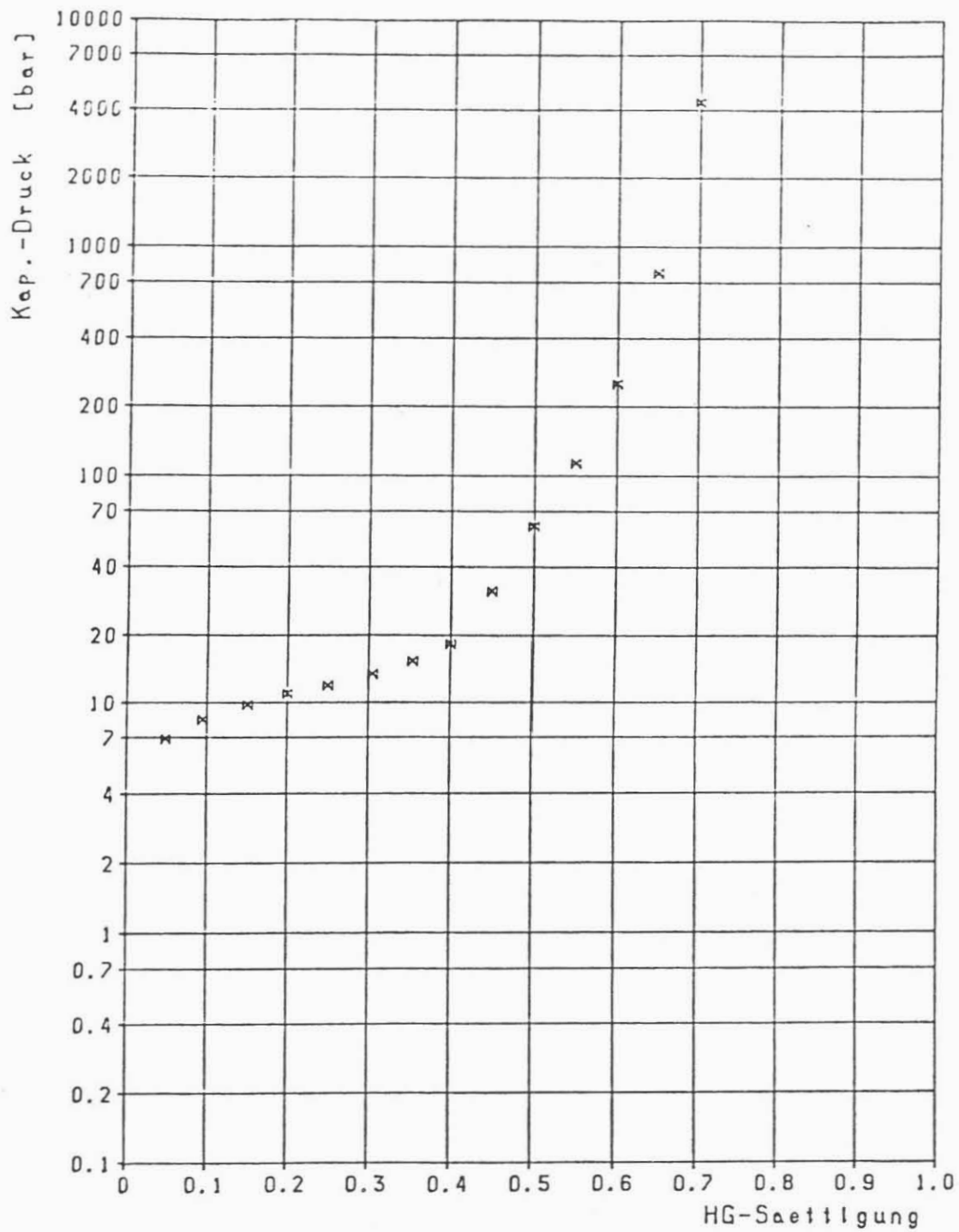


Abb. 11: Kapillardruckkurve aus Verdampfungsmessung
Probe : Wh 1A/6 (Version 2)