

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. КУСАКОВ, Н. М. ЛУБМАН и А. Ю. КОШЕВНИК

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НЕФТИ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 8 VII 1950)

Влияние давления на молекулярно-поверхностные свойства жидкостей и, в частности, на поверхностное натяжение почти совершенно не изучено. В нескольких опубликованных работах (¹⁻³) приводятся экспериментальные данные, показывающие, что поверхностное натяжение жидкостей на границе с газовой фазой с возрастанием давления уменьшается ($d\sigma / dr < 0$), что согласуется с выводами, которые могут быть получены из термодинамических соображений (⁴)*. В еще меньшей степени изучено влияние давления на поверхностное натяжение нефти как на границе с газом, так и в особенности на границе с водной фазой (⁵⁻⁸).

Изучение влияния давления на молекулярно-поверхностные свойства нефтей (поверхностное натяжение, смачивание, адсорбция на разных границах раздела) имеет фундаментальное значение для геологии и нефтепромыслового дела при решении вопросов, связанных с движением нефти, воды и газа в пористом пласте при наличии менисков на границах раздела нефть/газ, вода/газ и нефть/вода в условиях пластовых давлений и температур (⁹), а также для тех технологических процессов переработки нефти, в которых применяются высокие давления и температуры.

Отсутствие в литературе достаточного числа данных по зависимости поверхностного натяжения и давления в значительной степени объясняется экспериментальными трудностями, которые возникают при измерении поверхностного натяжения при высоком давлении.

Среди большого числа методов измерения поверхностного натяжения жидкостей для измерений при высоких давлениях предпочтение должно быть отдано тем методам, которые допускают визуальную или фотографическую регистрацию отсчетов, так как при этом все дело сводится лишь к устройству прозрачных окошек в камере высокого давления. К числу таких методов относятся: 1) методы, основанные на измерении высоты капиллярного поднятия, и 2) методы, основанные на измерении размеров пузырька газа или капли жидкости.

Первый метод, при всей его простоте, имеет два существенных недостатка, которые делают его применение, в особенности для наших целей, нецелесообразным. Эти недостатки заключаются в зависимости результатов измерений от смачивания жидкостью стенок капилляров и в невозможности измерять поверхностное натяжение жидкостей,

* См. также (¹⁶).

обладающих сравнительно высокой вязкостью. Поэтому применение методов, основанных на измерении высоты капиллярного поднятия, для таких жидкостей, как нефти, практически исключается.

Второй метод, даже несмотря на его меньшую точность, этими недостатками не обладает. Применяя вариант „висящей“ или „лежащей“ капли, можно измерять размеры капли в области, удаленной от твердой фазы (капиллярный кончик, из которого выпускается капля), и таким образом сводить к минимуму влияние смачивания. Вязкость же жидкости в этом методе вообще не играет никакой роли. Кроме того, достоинством этого метода является возможность получения строго статических значений поверхностного натяжения.

Теория этого метода уже давно хорошо разработана: существует целый ряд приемов определения поверхностного натяжения по размерам капли, основанных на использовании приближенных методов интегрирования дифференциального уравнения капиллярной статики, описывающего форму поверхности капли.

С целью проверки применимости этого метода для таких объектов, как нефти, была создана установка, состоящая из термостата с прозрачными плоско-параллельными стенками, приспособления для выпускания капель из капиллярных кончиков (с зеркально полированной торцевой плоскостью) и оптической части, позволяющей получать весьма четкое изображение меридионального сечения капли на фотопластинке со сравнительно небольшим (около 5 раз) увеличением. Существенным условием получения удовлетворительного изображения является применение хорошо корректированной оптики и светофильтра для устранения хроматической aberrации. Для измерения линейных размеров изображения капли применялся инструментальный микроскоп, обеспечивающий при линейных размерах порядка 25 мм измерения с точностью до $\pm 5\mu$, т. е. порядка 0,02%.

При измерениях поверхностного натяжения σ по методу „висящей“ капли измерялся экваториальный диаметр d_1 капли и диаметр d_2 в месте, отстоящем от вершины капли на расстоянии d_1 . Поверхностное натяжение вычислялось из соотношения (10)

$$\sigma = (\rho_1 - \rho_2) g \frac{d_1^2}{H},$$

в котором ρ_1 и ρ_2 — плотности жидкости и окружающей среды, g — ускорение силы тяжести и H — безразмерный параметр, определяющий форму капли и зависящий от отношения d_2/d_1 . Функциональная зависимость $\frac{1}{H} = f\left(\frac{d_2}{d_1}\right)$ была экспериментально установлена из измерений с водой (10) и теоретически (11) на основании известных таблиц Башфорта и Адамса (12).

При измерениях σ по методу „лежащей“ капли также измеряется экваториальный диаметр и расстояние от экваториальной плоскости до вершины капли. Величина σ вычисляется с помощью тех же таблиц.

Контрольные измерения σ были сделаны по методу максимального давления пузырька или капли с помощью прибора П. А. Ребиндера (13). Результаты измерений σ двумя методами для четырех жидкостей и для четырех нефтей (при 20°) приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, оба метода практически дают совпадающие результаты.

Для измерений при давлениях до 250 кГ/см² и температурах до 100° термостат заменялся камерой высокого давления с оптически прозрачными плоско-параллельными окошками (14) и специальным приспособлением для выпускания капель, рассчитанным на высокое давление. Устройство камеры позволяло, помимо поверхностного натя-

Таблица 1

Поверхностное натяжение жидкостей на границе с воздухом и на границе с водой ($\text{эрг}/\text{см}^2$), измеренное методом измерения размеров капли (а) и методом максимального давления (б)

Жидкость	На границе с воздухом		На границе с водой	
	а	б	а	б
Вода	72,5	72,8	—	—
Бензин	28,6	28,8	33,4	34,9
н-октан	21,4	21,3	50,6	50,9
Неполярное масло	30,8	30,7	51,2	51,6
Ухтинская нефть	31,1	37,6	33,3	—
Туймазинская нефть	27,2	27,0	30,2	29,5
Ириновская нефть	31,1	35,3	23,9	—
Романинская нефть	—	—	25,6	—

жения, измерять также зависимость плотности от давления и температуры (метод гидростатического взвешивания) и краевые углы смачивания (проекционный метод). С помощью этой установки была

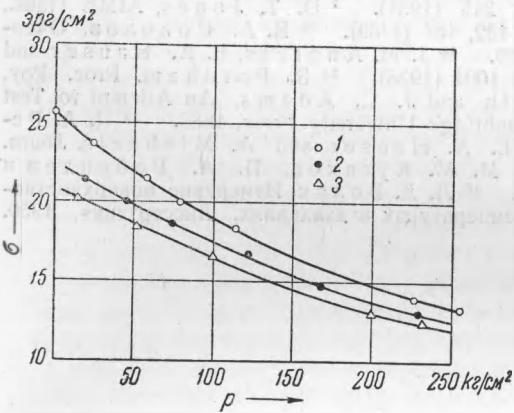


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения туймазинской нефти на границе с газом (азот) от давления при разных температурах. 1 — $t = 20^\circ$, 2 — $t = 60^\circ$, 3 — $t = 80^\circ$

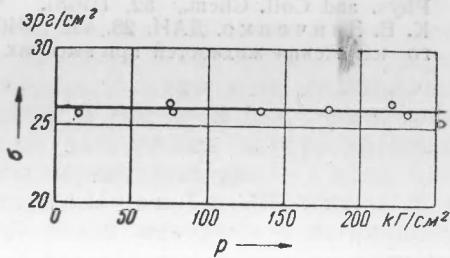


Рис. 2. Поверхностное натяжение туймазинской нефти на границе с водой при различных давлениях $t = 20^\circ$

проведена серия измерений поверхностного натяжения различных жидкостей при различных температурах и давлениях как на границе с газом (азот), так и на границе с водой. На рис. 1 приведены кривые зависимости $\sigma = f(p)$ для туймазинской нефти (девонский горизонт) при разных температурах. Как видно из этих данных, поверхностное натяжение нефти на границе с азотом монотонно с возрастанием давления убывает и при этом тем резче, чем ниже температура.

При измерениях σ на границе с водой (см. рис. 2) при температуре 20° оказалось, что поверхностное натяжение нефти практически не зависит от давления ($d\sigma/dp = 0$). Интересно отметить, что при

атмосферном давлении на границе с водой поверхностное натяжение нефти не зависит и от температуры ($d\sigma/dt = 0$).

Предварительные измерения краевого угла смачивания θ капли воды на поверхности кальцита, обработанного толуольным раствором туймазинской нефти, в атмосфере азота при разных давлениях показали, что величина θ весьма мало зависит от давления.

Таким образом, при учете роли капиллярных эффектов в процессах движения нефти, воды и газа в пористом пласте⁽¹⁵⁾ следует считать, что в случае границы раздела нефть / газ эти эффекты на больших глубинах (область больших давлений и повышенных температур) играют меньшую роль. В случае границы раздела нефть / вода роль капиллярных эффектов носит более устойчивый характер из-за почти полной независимости поверхностного натяжения на этой границе раздела от давления и температуры.

Определение поверхностного натяжения при разных давлениях и температурах может служить одним из методов изучения критических параметров нефтяных фракций, а также исследования явлений обратного испарения и конденсации.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
30 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Kundt, Ann. d. Phys., **12**, 538 (1881). ² C. I. Lynde, Phys. Rev., **22**, 181 (1906). ³ L. B. Heilprin, ibid., **59**, 921 (1941). ⁴ O. K. Rice, Journ. Chem. Phys., **15**, 333 (1947). ⁵ C. E. Beecher and I. P. Parkhurst, AIME Trans., **51** (1926). ⁶ C. A. Swartz, Physics, **1**, 245 (1931). ⁷ D. T. Jones, AIME Trans., **118**, 81 (1936). ⁸ C. R. Hocott, ibid., **132**, 184 (1939). ⁹ В. А. Соколов, Очерки генезиса нефти, М.—Л., 1948, стр. 396. ¹⁰ J. M. Andreas, E. A. Hauser and W. B. Tucker, Journ. Phys. Chem., **42**, 1001 (1938). ¹¹ S. Fordham, Proc. Roy. Soc., A, **194**, 1 (1948). ¹² F. Bashforth and J. C. Adams, An Attempt to Test the Theories of Capillary Action..., Cambridge University Press, 1883. ¹³ П. А. Ребиндер, ЖРФХО, **56**, 530 (1924). ¹⁴ E. A. Hauser and A. Michaels, Journ. Phys. and Coll. Chem., **52**, (1948). ¹⁵ М. М. Кусаков, П. А. Ребиндер и К. Е. Зинченко, ДАН, **28**, 432 (1940). ¹⁶ Л. Д. Воляк, Измерение поверхностного натяжения жидкостей при высоких температурах и давлениях, Диссертация, 1950.