

М.В. Николаева, Р.А. Атласов, С.В. Кулагин, М.Д. Филиппова, С.Ю. Попов
СВФУ им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ МЕТОДОМ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ

Аннотация. В статье представлены результаты исследования по определению краевых углов смачивания образцов нефтеносных пород Западной Якутии со скважины № 33 Мирнинской ГРЭ Западно-Якутской партии с глубины от 32 до 129,7 м. Определение краевого угла смачивающей жидкости используется для выявления оптимального состава и контроля качества твердых поверхностей, а также веществ, наносимых на поверхность. Величина угла смачивания определяет межмолекулярное взаимодействие частиц поверхности пород с жидкостями. Для определения угла смачиваемости авторами использован контактный вид смачивания. Методика измерения краевых углов смачивания основана на помещении капли тяжелой нефти на нижнюю поверхность пластины (образца), подвешенного горизонтально в воде на специальном сосуде.

В методе лежащей капли жидкость с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм; это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капель будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости – будут формироваться сферические капли, а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации. В данном методе измеряется угол лежащей капли между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз.

Для определения угла смачиваемости на станке Discoplan-TS авторами изготовлены образцы-пластинки размерами 35х60х5 мм. Для определения углов смачиваемости пород, обработанных биоцидом,

НИКОЛАЕВА Мария Валентиновна – зав. лабораторией каф. нефтегазового дела ГРФ СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: mnikolaeva1990@gmail.com

NIKOLAEVA Maria Valentinovna – Head of the laboratory, Department of Oil and Gas Field Search, Faculty of Geology and Survey, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

E-mail: mnikolaeva1990@gmail.com

АТЛАСОВ Ринат Александрович – ст. преподаватель каф. нефтегазового дела ГРФ СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: atlasov.rinat@mail.ru

ATLASOV Rinat Aleksandrovich – Senior Lecturer, Department of Oil and Gas Field Search, Faculty of Geology and Survey, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

E-mail: atlasov.rinat@mail.ru

КУЛАГИН Сергей Валерьевич – студент ГРФ СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: kulaga376@gmail.com

KULAGIN Sergey Valerievich – student, Faculty of Geology and Survey, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

E-mail: kulaga376@gmail.com

ФИЛИППОВА Мария Дмитриевна – студент ГРФ СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: retskb35@gmail.com

FILIPPOVA Maria Dmitrievna – student, Faculty of Geology and Survey, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

E-mail: retskb35@gmail.com

ПОПОВ Сергей Юрьевич – студент ГРФ СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: ndsvfu@mail.ru

POPOV Sergey Yurievich – student, Faculty of Geology and Survey, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

E-mail: ndsvfu@mail.ru

в качестве биоцида применен кислотный растворитель. В состав биоцида входят соляная кислота, хлороводородная кислота, бут-2-ин-1,4-диол (1,4-бутиндиол) и четвертичное аммонийное соединение. Растворитель вступает в реакцию с сильными окислителями, щелочами, реагирует с недрагоценными металлами при выделении водорода.

Проведено измерение краевых углов смачивания для систем вода-нефть карбонатных пород, обработанных биоцидом. Установлено, что представленные образцы после обработки биоцидом на 100 % гидрофобны и на 0 % гидрофильны.

Ключевые слова: угол смачивания, нефтеносные породы, карбонатные породы, биоцид, метод лежащей капли.

M.V. Nikolaeva, R.A. Atlasov, S.V. Kulagin, M.D. Filippova, S.Iu. Popov

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

Determining the Contact Angles of Wetting by the Sessile Drop Method of Oil-bearing Rocks in Western Yakutia

Abstract. The article presents the results of a study on determining the contact angles of wetting samples of oil-bearing rocks of Western Yakutia from well No. 33 of the Mirny Geological Survey Expedition, West Yakutia team, from depths of 32 to 129.7 m. The determination of the contact angle of the wetting liquid is used to find the optimum composition and quality control of hard surfaces, as well as substances applied to the surface. The value of the contact angle determines the intermolecular interaction of the surface particles of rocks with the liquids. To determine the wettability angle, the authors used the contact form of wetting. The method for measuring the contact angles of wetting is based on placing a drop of heavy oil on the lower surface of a plate (sample) suspended horizontally in water in a special vessel.

In the sessile drop method, a liquid with a known surface tension is placed on a solid surface with a syringe. The diameter of the drop should be from 2 to 5 mm, which ensures that the contact angle will not depend on the diameter. With too small droplets, the influence of the surface tension of the liquid itself will be great – spherical drops will form; whereas with large droplets, the forces of gravitation will begin to dominate. In this method, the angle of the sessile drop between the solid surface and the liquid at the contact point of the three phases is measured.

To determine the wettability angle on the Discoplan-TS machine, the authors made sample plates 35x60x5 mm in size. To determine the wettability of the rocks treated with biocide, an acidic solvent was used as the biocide. The biocide includes soldering acid, hydrochloric acid, but-2-in-1,4-diol (1,4-butyndiol) and a quaternary ammonium compound. The solvent reacts with strong oxidants and alkalis, as well as non-precious metals when the hydrogen is released.

The corner angles for water-oil systems of carbonate rocks treated with biocide are measured. It is established that the samples submitted after biocide treatment are 100 % hydrophobic and 0 % hydrophilic.

Keywords: contact angle of wetting, oil-bearing rocks, carbonate rocks, biocide, sessile drop method.

Введение

В рамках проекта по разработке эффективной рецептуры растворителя для разработки месторождений тяжелых нефтей и битумов, осложненных многолетнемерзлыми породами, проведены исследования по определению краевых углов смачивания образцов нефтеносных пород Западной Якутии.

Представлены следующие карбонатные горные породы: со скважины № 33 Мирнинской ГРЭ Западно-Якутской партии с глубины от 32 до 129,7 м. (рис. 1).

Задача исследования заключается в определении угла смачиваемости нефтегазонасыщенных пород. Определение краевого угла смачивающей жидкости используется для выявления оптимального состава и контроля качества твердых поверхностей, а также веществ, наносимых на поверхность. Величина угла смачивания определяет межмолекулярное взаимодействие частиц поверхности пород с жидкостями. Изучение избирательного смачивания в системе вода – жидкий углеводород («нефть») – твердая поверхность дает характеристику гидрофильности и гидрофобности поверхности: при $\theta < 90$ поверхность является гидрофильной, при $\theta > 90$ – гидрофобной [1].

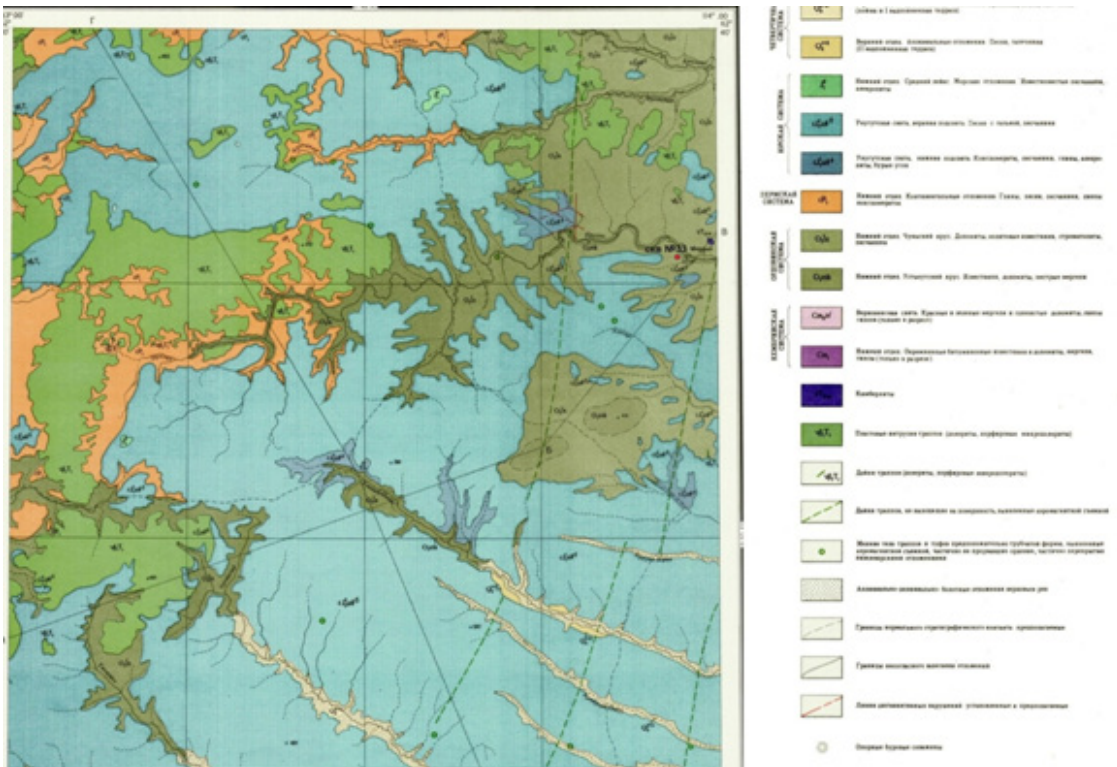


Рис. 1. Геологическая карта

Проведение измерений краевых углов смачивания

Для определения угла смачиваемости авторами использован контактный вид смачивания.

Методика измерения краевых углов смачивания основана на помещении капли тяжелой нефти на нижнюю поверхность пластины (образца), подвешенного горизонтально в воде на специальном сосуде.

В методе лежащей капли жидкость с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм; это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капель будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации [2].

В данном методе измеряется угол лежащей капли между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз (рис.2).

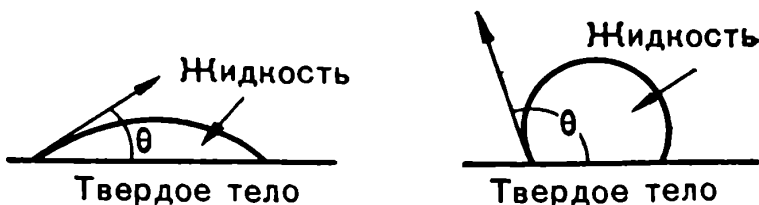


Рис. 2. Угол смачиваемости

При $\theta \geq 90^\circ$ – образец гидрофильный, $\theta < 90^\circ$ – образец гидрофобный.

Для определения угла смачиваемости на станке Discoplan-TS изготовлены образцы-пластинки размерами 35x60x5 мм.



Рис. 3. Образцы керн



Рис. 4. Образцы-пластинки

Для определения углов смачиваемости пород, обработанных биоцидом, в качестве биоцида применен кислотный растворитель – Florin SV extra stark, в состав которого входят: соляная кислота (70 %), хлороводородная кислота (25 %); бут-2-ин-1.4-диол (1.4-бутиндиол) и четвертичное аммонийное соединение (5 %). В таблице 1 представлены химические характеристики биоцида.

Таблица 1

Химические характеристики Florin SV extra stark

№ № п/п	Наименование показателей	Значение
1	Плотность при 20С°, г/см ³	1,12
2	Фракционный состав: - температура начала перегонки, С° - остаток в колбе, %	102 0,3
3	Растворимость в воде и способность смешиваться с водой	Смешивается полностью
4	Содержание механических примесей и воды	Отсутствие

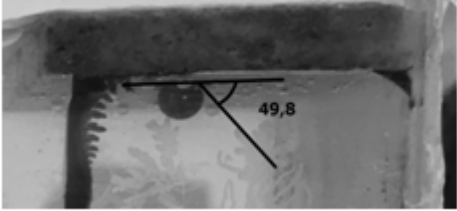
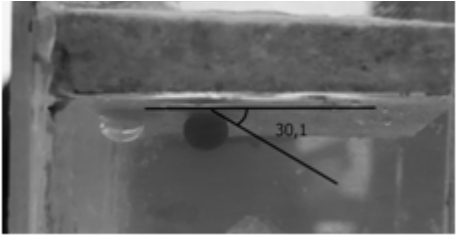
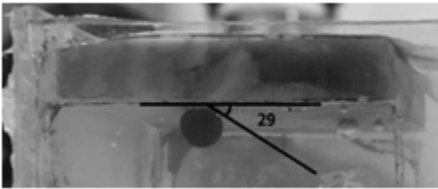
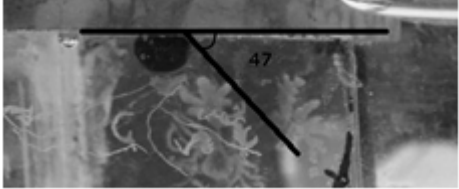
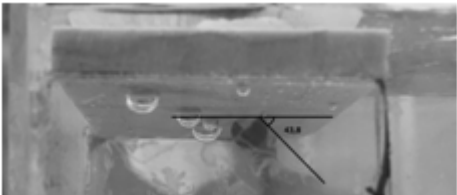
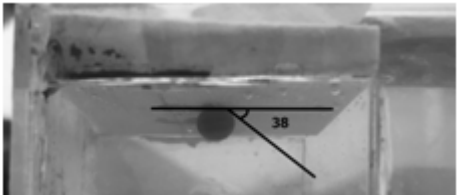
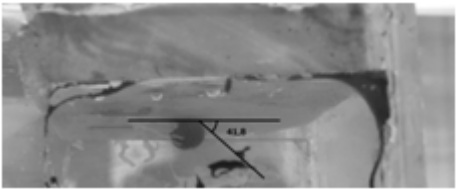
Растворитель вступает в реакцию с сильными окислителями, щелочами, реагирует с недрагоценными металлами при выделении водорода. Отметка о возможной опасности: «С» – едкий. Опасен для человека и окружающей среды: R 34 – вызывает ожог; R 37 – раздражает органы дыхания.

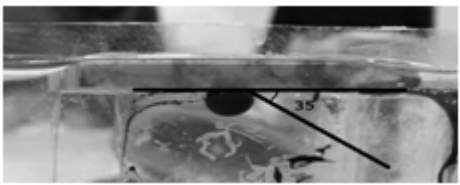
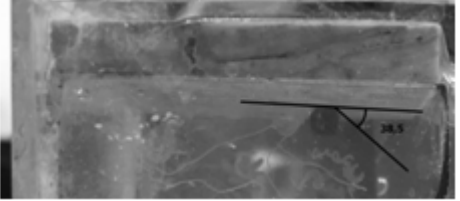
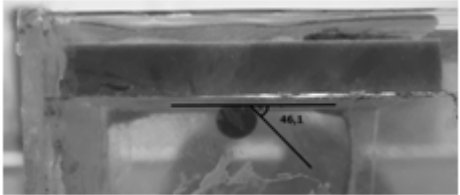
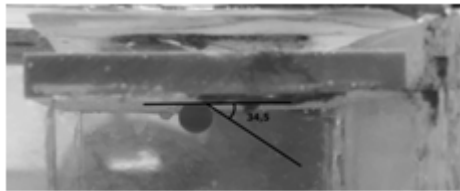
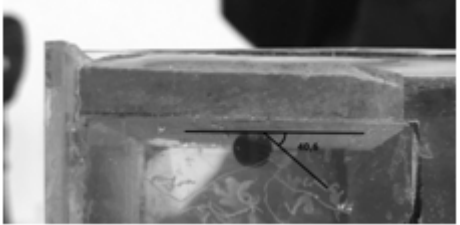
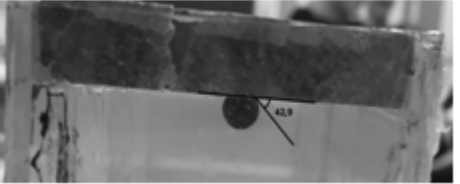
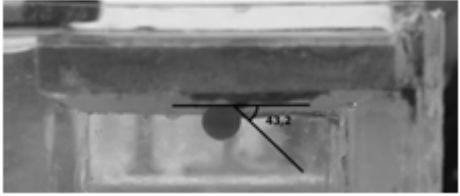
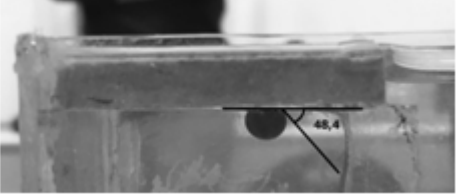
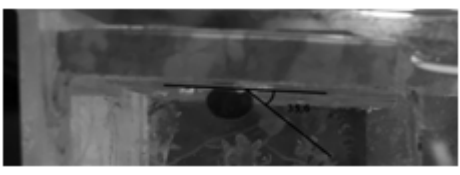

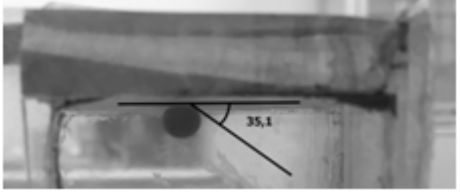
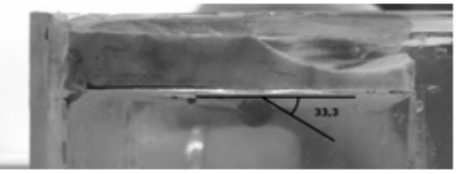
Заключение

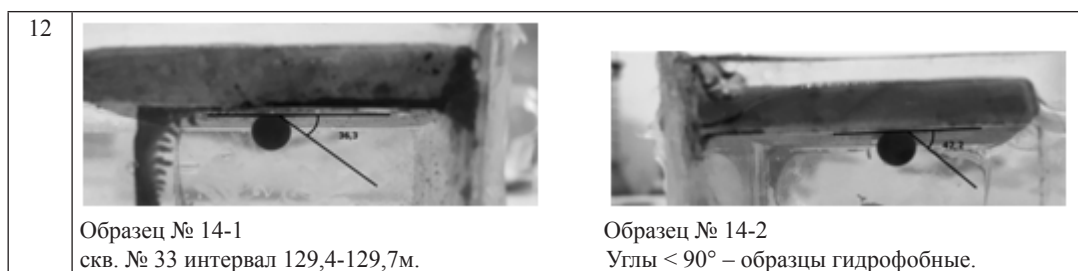
В таблице 2 представлены измерения краевых углов смачивания для систем вода-нефть карбонатных пород, обработанных биоцидом.

Таблица 2

Измерения краевых углов смачивания для систем вода-нефть карбонатных пород, обработанных биоцидом

<p>1</p>	<p>Образец № 1-1</p>  <p>с кв. № 33 интервал 32,3-32,4 м. Угол $< 90^\circ$ – образец гидрофобный.</p>
<p>2</p>	<p>Образец № 3-1</p>  <p>с кв. № 33 интервал 110,5-112,0 м. Угол $< 90^\circ$ – образец гидрофобный.</p>
<p>3</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Образец № 5-1 с кв. № 33 интервал 113,8-115,0 м.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Образец № 5-2 Углы $< 90^\circ$ – образцы гидрофобные.</p> </div> </div>
<p>4</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Образец № 6-2 с кв. № 33 интервал 115,0-116,5 м.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Образец № 6-3 Углы $< 90^\circ$ – образцы гидрофобные.</p> </div> </div>
<p>5</p>	<p>Образец № 7-1</p>  <p>с кв. № 33 интервал 117,2-117,6 м. Угол $< 90^\circ$ – образец гидрофобный.</p>

6	 <p>Образец № 8-1 скв. № 33 интервал 118,3-118,6 м.</p>	 <p>Образец № 8-2 Углы <math>< 90^\circ</math> – образцы гидрофобные.</p>
7	 <p>Образец № 9-2 скв. № 33 интервал 116,3-116,7 м.</p>	 <p>Образец № 9-3 Углы <math>< 90^\circ</math> – образцы гидрофобные.</p>
8	 <p>Образец № 10-1 скв. № 33 интервал 118,6-118,8 м.</p>	 <p>Образец № 10-2 Углы <math>< 90^\circ</math> – образцы гидрофобные.</p>
9	 <p>Образец № 11-1 скв. № 33 интервал 118,6-119,0 м.</p>	 <p>Образец № 11-2 Углы <math>< 90^\circ</math> – образцы гидрофобные.</p>
10	 <p>Образец № 12-2 скв. № 33 интервал 121,6-122,5 м.</p>	 <p>Образец № 12-3 Углы <math>< 90^\circ</math> – образцы гидрофобные.</p>
11	 <p>Образец № 13-2 скв. № 33 интервал 124,6-126,5 м.</p>	 <p>Образец № 13-3 Углы <math>< 90^\circ</math> – образцы гидрофобные.</p>



В таблице 3 представлены результаты измерений краевых углов образцов, обработанных биоцидом.

Таблица 3

Измерения краевых углов образцов, обработанных биоцидом

№ п/п	Глубина (м)	Маркировка образцов	Пластины (образцы) для исследований	Результаты (в град. °)
1	32,3-32,4	1	1-1	49,8
2	32,5-33,1	2	Пробу изготовить не удалось	
3	110,5-112,0	3	3-1	30,1
4	112,0-113,4	4	Пробу изготовить не удалось	
5	113,8-115,0	5	5-1 5-2	29 47
6	115,0-116,5	6	6-2 6-3	43,8 38
7	117,2-117,6	7	7-1	41,8
8	118,3-118,6	8	8-1 8-2	35 38,5
9	116,3-116,7	9	9-2 9-3	46,1 34,5
10	118,6-118,8	10	10-1 10-2	42,9 40,6
11	118,6-119,0	11	11-1 11-2	43,2 48,4
12	121,6-122,5	12	12-2 12-3	35,6 33,4
13	124,6-126,5	13	13-2 13-3	35,1 33,3
14	129,4-129,7	14	14-1 14-2	36,3 42,2

По результатам исследования установлено, что представленные образцы после обработки биоцидом на 100 % гидрофобны и на 0 % гидрофильны.

Литература

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
2. Иванов А.В., Сумм Б.Д. К теории избирательного смачивания неоднородных твердых поверхностей // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 139-142.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.3
4. Витязь П.А., Шелег В.К., Капцевич В.М. и др. Определение краевого угла в капиллярно-пористых материалах // Заводская лаборатория. – 1985. – № 4. – С. 53-55.
5. Киселев М.Г., Савич В.В., Павич Т.П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях // Наука и техника. – 2006. – № 1. – С. 38-41.
6. Солодов В.С., Папин А.В., Косинцев В.И., Сечин А.И., Макаревич Е.А. Методика определения краевого угла смачивания для веществ с низкой температурой кристаллизации // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – № 3. – С. 106-109.
7. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 7. – С. 98-102.
8. Дедков Г.В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модули // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 6. – С.585-618.
9. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

References

1. Summ B.D., Goriunov Yu.V. Fiziko-khimicheskie osnovy smachivaniia i rastekaniia. – M.: Khimiia, 1976. – 232 s.
2. Ivanov A.V., Summ B.D. K teorii izbiratel'nogo smachivaniia neodnorodnykh tverdykh poverkhnostei // Vestnik Moskovskogo un-ta. Ser. 2. Khimiia. – 2004. – T. 45, № 2. – S. 139-142.
3. Adamson A. Fizicheskaiia khimiia poverkhnostei. – M.: Mir, 1979. – 568 s.3
4. Vitiaz' P.A., Sheleg V.K., Kaptevich V.M. i dr. Opredelenie kraevogo ugla v kapilliarno-poristykh materialakh // Zavodskaiia laboratoriiia. – 1985. – № 4. – S. 53-55.
5. Kiselev M.G., Savich V.V., Pavich T.P. Opredelenie kraevogo ugla smachivaniia na ploskikh poverkhnostiakh // Nauka i tekhnika. – 2006. – № 1. – S. 38-41.
6. Solodov V.S., Papin A.V., Kosintsev V.I., Sechin A.I., Makarevich E.A. Metodika opredeleniia kraevogo ugla smachivaniia dlia veshchestv s nizkoi temperaturoi kristalizatsii // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2013. – № 3. – S. 106-109.
7. Summ B.D. Gisterezis smachivaniia // Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal. – 1999. – № 7. – S. 98-102.
8. Dedkov G.V. Nanotribologiiia: eksperimental'nye fakty i teoreticheskie moduli // Uspekhi fizicheskikh nauk. – 2000. – T. 170, № 6. – S. 585-618.
9. Morrison S. Khimicheskaiia fizika poverkhnosti tverdogo tela. – M.: Mir, 1980. – 488 s.