

**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**  
*Кафедра разработки и эксплуатации месторождений*  
*трудноизвлекаемых углеводородов*

**СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОРОДЫ И МЕТОДЫ ЕГО**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

**Учебно-методическое пособие**

**Казань – 2022**

**УДК 532.64**  
**ББК 24.0**

*Принято на заседании Учебно-методической комиссии ИГиНГТ  
Протокол № 6 от 24 февраля 2022 г.*

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ  
«Химия и геохимия нефти» Института органической и физической химии им.

**А. Е. Арбузова Г.П. Каюкова;**

кандидат технических наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации  
месторождений трудноизвлекаемых углеводородов КФУ **Л.Х. Бреслер**

**Алиев Ф.А.,**

**Смачивающие свойства породы и методы его определения:** учебно-  
методическое пособие / Ф.А. Алиев, Т.А. Холмуродов, С.А. Ситнов,  
М.А. Варфоломеев, А.В. Вахин. – Казань: Издательство Казанского  
университета, 2022. – 25 с.

В учебно-методическом пособии изложена теория по определению краевого угла смачивания в нормальных и пластовых условиях и приведены методические рекомендации к выполнению лабораторных работ. Также рассматривается влияния поверхностно-активных веществ в управлении смачивающих свойств горных пород.

Методическое пособие поможет бакалаврам, магистрантам и аспирантам направления «Нефтегазовое дело» при проведении лабораторных и практических занятий.

**© Коллектив авторов, 2022**

**© Издательство Казанского университета, 2022**

## **СОДЕРЖАНИЕ**

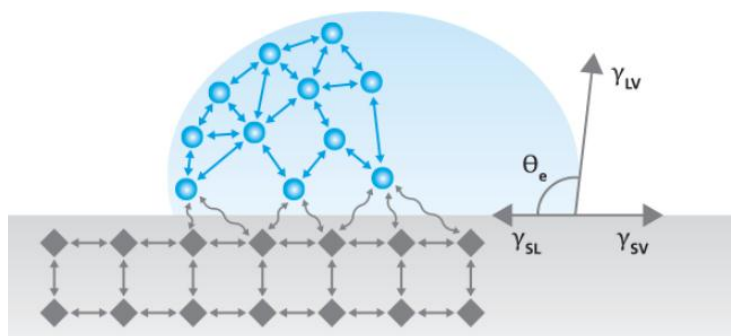
|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>                                                         | <b>4</b>  |
| <b>1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....</b>                                            | <b>6</b>  |
| 1.1. Краевой угол смачивания.....                                             | 6         |
| 1.2. Влияния смачивания на адгезионное взаимодействие .....                   | 8         |
| 1.3. Влияния поверхностно-активных веществ на смачивания .....                | 9         |
| <b>2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....</b>                                             | <b>11</b> |
| 2.1. Описание лабораторной установки .....                                    | 11        |
| 2.2. Проведение опытов (методика измерения краевого угла<br>смачивания) ..... | 13        |
| <b>3. ПРАКТИКУМ.....</b>                                                      | <b>20</b> |
| <b>4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....</b>                                           | <b>23</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>                                                | <b>24</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

Понимание краевого угла смачивания и межфазного натяжения играют важную роль в усовершенствовании вторичных и третичных методов добычи нефти. Корректная интерпретация смачиваемости пород-коллекторов является актуальной задачей, правильное решение которой откроет новые возможности для более эффективной добычи углеводородов, так как течение флюидов по пористой среде и механизм его вытеснения зависят от характера (силы) смачивания. Неправильная интерпретация поверхностных свойств минеральных пород и вследствие неправильного выбора нагнетающего флюида может привести к преждевременному прорыву воды в добывающую скважину и конусному обводнению, в результате чего уменьшается дебит нефти[1][2]. Таким образом, информация о характере смачивания пласта в некоторых случаях может стать определяющим фактором эффективности разработки месторождений в целом.

Смачиваемость это не что иное, как предрасположенность поверхности минеральных пород к притягиванию одной жидкой фазы (например воды), нежели чем другой (например, нефти)[3]. Возможные пути межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз можно описать следующим образом:

1. Силы притяжения между молекулами жидкости превышают силы притяжения молекул жидкости и твердого тела, в результате чего флюид не смачивает поверхность и капля приобретает форму с минимальной площадью поверхности, т.е. шара (рисунок 1). Самый распространённый пример ртуть на стекле и вода на жирной поверхности (рис. 2, слева) [4].
2. Силы притяжения молекул жидкости и твердого тела больше чем силы взаимодействия между молекулами жидкости, в результате чего флюид смачивает поверхность твердого тела и капля растекается по его поверхности. Так ведёт себя ртуть на цинковой пластине, вода на чистом стекле или дереве (рисунок 2, справа) [5].



**Рис. 1. Иллюстрация межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз**

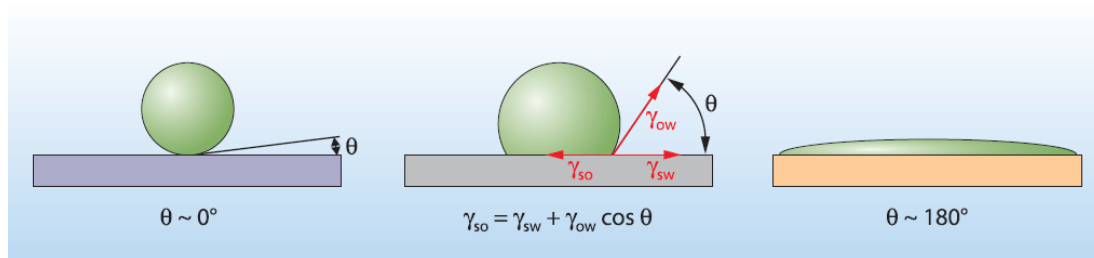
Оценку смачиваемости горных пород при добавлении различных по составу растворов можно измерить различными способами.

Существует несколько методов изучения поверхностных свойств: методы кольца Дью Нуи и пластины Вильгельми, метод вращающейся капли, а также методы висящей и лежащей капли. Но на практике в настоящее время наибольшее распространение получили методы, основанные на оптических методах исследования, в частности, метод висящей и лежащей капли [6]. Суть оптических методов заключается в обработке цифрового изображения (фотографии) капли, когда выделяется граница профиля капли с последующим подбором коэффициентов для уравнения Юнга-Лапласа, которое описывает форму осесимметричной капли на горизонтальной подложке так, чтобы измеренный и вычисленный профили капли совпадали как можно лучше. **В данном учебно-методическом пособии представлены фундаментальные теоретические положения и методика проведения смачивающих свойств пород-коллекторов, в том числе в пластовых термобарических условиях.** Целью учебно-методического пособия является овладение методикой количественной оценки смачивающих свойств (определения краевого угла смачивания) поверхности минеральных пород и закрепление теоретических основ путем выполнения практических работ.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Краевой угол смачивания

Краевой (контактный) угол смачивания (КУС) – количественная оценка смачивания твердого тела жидкостью. Контактный угол геометрически определяется как угол, образованный жидкостью на границе трех фаз, где пересекаются жидкость, газ и твердое тело. На эту трехфазную точку контакта между твердым телом, жидкостью и газом или, в некоторых случаях, твердым телом, жидкостью и жидкостью действуют три различные силы. КУС можно разделить на статические, динамические и КУС с поправкой на шероховатость. Статические (т.е. неподвижные капли) краевые углы измеряются, когда капля находится на поверхности, а трехфазная граница остается неподвижной. Статические краевые углы являются наиболее широко измеряемыми значениями смачиваемости. Определение статического КУС наиболее подходит для относительно гладких и однородных поверхностей. Статические краевые углы также используются для определения свободной поверхностной энергии (т.е. поверхностного натяжения твердого тела). Впервые Юнг Т. для количественной оценки степени смачивания предложил использовать статический краевой угол смачивания (см. рис.1). Рассмотрим каплю нефти, окруженной водой на поверхности твердого тела в статических условиях (рис. 2). Силы, действующие на единицу длины, в результате которых капля находится в равновесном состоянии, можно выразить с помощью векторов сил ( $\gamma_{so}$ ,  $\gamma_{sw}$  и  $\gamma_{ow}$ ).



**Рис. 2. Капля нефти, окруженная водой, на гидрофильной поверхности (КУС  $\theta \sim 0$ ). На гидрофобной поверхности капля нефти растекается (КУС  $\theta \sim 180$ ) вместо воды.**

Промежуточная смачиваемость (в центре рис. 2) зависит от баланса векторных сил ( $\gamma_{so}$ ,  $\gamma_{sw}$  и  $\gamma_{ow}$ )

Динамический угол контакта (ДУК) описывает процессы на границе раздела фаз во время движения или изменении статического угла контакта. Различают два типа ДУК - натекающий угол при нарастании объема капли и оттекающий угол при уменьшении капли. На идеальной поверхности эти два значения близки друг к другу. Однако чаще всего измеряемый контактный угол зависит от направления движения контактной линии. Гистерезис контактного угла представляет собой разницу между натекающим и оттекающим углом. Гистерезис краевого угла возникает в основном из-за химической и топографической неоднородности поверхности, примесей раствора, абсорбирующихся на поверхности, или набухания, перестройки или изменения поверхности растворителем.



**Рис. 3. Динамический краевой угол смачивания**

Контактные углы зависят от шероховатости поверхности. Субстраты с одинаковым химическим составом, но разной шероховатостью будут иметь разные краевые углы. Контактные углы с поправкой на шероховатость — это значения контактного угла, при которых исключается влияние шероховатости. Краевые углы с поправкой на шероховатость должны особенно использоваться при определении свободных поверхностных энергий. Коэффициент шероховатости используется для коррекции КУС с шероховатой поверхностью. Коэффициент шероховатости определяется как отношение фактической

площади твердой поверхности к проектируемой ( $r = 1$  для гладкой поверхности и  $r > 1$  для шероховатой поверхности). Уравнение Венцеля объясняет связь между коэффициентом шероховатости и измеренным и скорректированным КУС [7]. Важно отметить, что уравнение Венцеля предполагает, что жидкость полностью проникает в бороздки шероховатости.

## 1.2. Влияния смачивания на адгезионное взаимодействие

Адгезия – (лат. adhaesio – прилипание, сцепление, притяжение) – межмолекулярное явление, которое описывает склонность разнородных частиц прилипнуть друг к другу [8]. Адгезия и смачивание как поверхностное явление связаны между собой краевым углом ( $\theta$ ), который определяется соотношением работ адгезии ( $W_A = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}$ ) и когезии ( $W_K = 2\sigma_{ЖГ}$ ). Подстановка из уравнения Юнга разности ( $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}$ ) =  $\sigma_{ЖГ}\cos\theta$  в выражение для  $W_A$  позволяет рассчитать работу адгезии жидкости к твердому телу по экспериментальным значениям  $\sigma_{ЖГ}$  и  $\theta$ :  $W_A = \sigma_{ЖГ} (1 + \cos\theta)$ , где  $W_A$  – удельная работа адгезии жидкости к твердой поверхности, Дж/м<sup>2</sup>. Работа адгезии, характеризующая сцепление жидкости с твердой фазой, а работа когезии определяется как работой на разрыв тела по сечению. В свою очередь, подстановка выражений для работы адгезии и работы когезии жидкости в уравнение Юнга [9]

$$\cos \theta = \frac{W_A - \frac{W_K}{2}}{\frac{W_K}{2}},$$

В зависимости от значений угла  $\theta$  различают:

1) несмачивание: краевой угол  $180^\circ > \theta > 90^\circ$  ( $\cos\theta < 0$ ). Термодинамическое условие несмачивания –  $W_A < W_K/2$

2) неограниченное смачивание: краевой угол  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  ( $\cos\theta > 0$ ). Термодинамическое условие смачивания:  $W_K/2 < W_A < W_K$

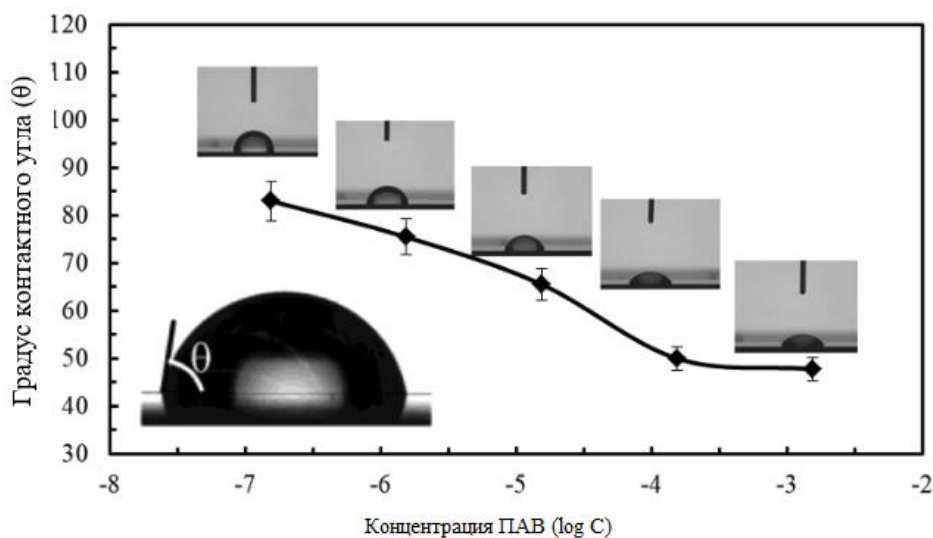
3) полное смачивание (растекание): равновесный краевой угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку. Термодинамическое условие растекания:  $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ}$ . В этом случае  $W_A > W_K$ .

Адгезия и смачивание объединяют явления, возникающие при контакте флюида с поверхностью. Если адгезия имеет место быть между твердым телом и флюидом, то смачивание является результатом взаимодействий на границе раздела трех фаз, одна из которых является твердым телом. Стоит отметить, что остальные фазы должны быть несмешивающимися. Связь между адгезией и смачиванием наблюдается в уравнении Юнга [10].

### **1.3. Влияния поверхностно-активных веществ на смачивания**

Согласно общепринятому определению, поверхностно-активные вещества (ПАВ) состоят из органических соединений с диффузной структурой и гораздо большей площадью поверхности, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз, снижают поверхностные силы. Часть молекул таких веществ состоит из гидрофильной группы, а другая часть – из гидрофобной, которая представляет собой дифильные группы: фенолы, карбоновые кислоты, органические амины, сульфоновые кислоты и их соли, а также различные другие органические соединения. Поверхностно-активные вещества имеют асимметричную структуру, следовательно, они адсорбируются на таких поверхностях, как вода-воздух (пар), вода - углеводороды (вода - нефть), вода - твердые вещества. ПАВ схематично может быть обозначено как  $O\sim$  или  $O\sim\sim$ , где круглая часть этой формы представляет полярные группы, а прямая линия – неполярные углеводородные радикалы. В настоящее время разработка технологии для получения поверхностно-активных веществ, имеющих устойчивость к соленой среде и высоким температурам, является одной из важнейших задач нефтедобычи. Для повышения нефтеотдачи используется поверхностно-активные вещества с высоким потенциалом снижения межфазного натяжения, их обычно добавляют в систему нефть-вода для снижения межфазного натяжения примерно на 20-30 мН/м. Этот метод кажется

очень простым для извлечения остаточной нефти из пластов после методов первичной добычи. При добавлении к извлекаемой нефти ПАВ изменяет значение краевого угла смачиваемости за счёт адсорбционных процессов поверхностно-активных веществ на межфазных границах раздела нефть-вода (рис.4) [11][12].



**Рис. 4. Краевой угол смачивания растворов ПАВ при различных концентрациях**

Поверхностно-активные вещества бывают ионные и неионногенные, в зависимости от их способности диссоциировать в водных растворах. Ионогенные поверхностно-активные вещества в свою очередь делятся на катионные, анионные и амфотерные (амфолитные). По растворимости ПАВ можно разделить на органорастворимые и водорастворимые. Органорастворимые ПАВ считаются наиболее эффективными для снижения смачиваемости, уменьшения межфазного натяжения, снижения вязкости нефти за счет функциональных групп в составе ПАВ.

ПАВ состоит из двух основных частей: 1) гидрофильная (полярная) и 2) гидрофобная (неполярная). Гидрофильная часть притягивается к молекулам воды, а гидрофобная – к молекулам нефти. В процессе вытеснения нефти ПАВ оказывает воздействие на следующие факторы: межфазное натяжение на границе нефть-вода, поверхностное натяжение на границах вода-порода и нефть-порода, обусловленное их адсорбцией на соответствующих поверхностях раздела фаз. [13][14].

## 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Описание лабораторной установки

Эксперименты проводятся с использованием прибора определения формы капли DSA100 в НИЛ «Внутрипластовое горение» Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ. Данный прибор позволяет проводить оценку измерения краевого угла смачивания с одновременной фотофиксацией и анализом формы контура капли. Внешний вид оборудования представлен на рисунке 5, а технические характеристики в таблице 1.

**Таблица 1**

**Технические параметры оптического прибора определения формы капли DSA100 с камерой высокого давления для определения краевого угла смачивания**

|                                                                                                                                 |                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>Измерение краевого угла:</u>                                                                                                 |                                                                                                         |
| Методы:                                                                                                                         | лежащая капля, плененный пузырек                                                                        |
| Диапазон измерения:                                                                                                             | 1...180°                                                                                                |
| Разрешение:                                                                                                                     | ± 0,1°                                                                                                  |
| Тип расчета:                                                                                                                    | программой (по форме капли)                                                                             |
| Оценка формы капли:                                                                                                             | 6 методов (полином, длина-высота, конический сегмент, окружность, Юнг-Лаплас, расстояния между точками) |
| <u>Видеокамера</u>                                                                                                              |                                                                                                         |
| Модуль высокоскоростной камеры CF31 (CCD камера с размером чипа 1/3", оптическим фильтром KA22 и картой PCI express (IEEE1394b) |                                                                                                         |
| Скорость записи:                                                                                                                | 61 ... 311 кадр/сек                                                                                     |
| Мин.разрешение                                                                                                                  | 780 x 60 пкс                                                                                            |
| кадров:                                                                                                                         |                                                                                                         |
| Макс.разрешение                                                                                                                 | 780 x 580 пкс                                                                                           |
| кадров:                                                                                                                         |                                                                                                         |
| Фильтр оптический:                                                                                                              | инфракрасный                                                                                            |
| <u>Оптическая система</u>                                                                                                       |                                                                                                         |
| Зум:                                                                                                                            | ручной                                                                                                  |

|                             |                                            |                                 |
|-----------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|
| Макс. зуммирование:         | 7х                                         |                                 |
| Поле обзора (мин):          | 3.7х2.7 мм                                 |                                 |
| Поле обзора (макс):         | 23.2х17.2 мм                               |                                 |
| <u>Система дозирования:</u> | Атмосферные условия                        | Пластовые условия               |
| Тип управления              | автоматизированное                         | ручное                          |
| Тип крепления:              | лифт (перемещение по вертикали)            | стационарное                    |
| Управление лифтом:          | автоматизированное                         | —                               |
| Тип шприцов:                | стеклянные (500 мкл)<br>пластиковые (1 мл) | магистраль из нержавеющей стали |
| Тип крепления игл:          | Luer-Lock (с резьбой)                      | —                               |
| Скорость дозирования:       | 0,1-10 мкл/мин                             | не определена                   |
| <u>Столик для образцов:</u> |                                            | —                               |
| Размер площадки:            | 105 х 105 мм                               | 18 х 28 мм                      |
| Перемещение по оси X:       | зафиксирована                              | 20 мм (ручное управление)       |
| Перемещение по оси Y:       | зафиксирована                              | —                               |
| Перемещение по оси Z:       | 40 мм (ручное управление)                  | —                               |
| Макс.нагрузка:              | 5 кг                                       | —                               |



**Рис. 5. Внешний вид прибора определения формы капли DSA100 для определения краевого угла смачивания**

## **2.2. Проведение опытов (методика измерения краевого угла смачивания)**

Для достижения наилучшего качества изучаемого изображения исследуемую каплю воды просвечивают с одной из сторон, с другой стороны наблюдают контур капли. Таким образом, в ходе проведения лабораторного эксперимента на экране монитора наблюдается масштабированное изображение капли с нанесенным на нее графически краевым углом смачивания. На смачиваемой поверхности водная фаза растекается, при этом краевой угол смачивания стремится к нулю. Если поверхность не смачивается, образуется сферическая капля, а краевой угол приближается к  $180^\circ$ . Поэтому наиболее эффективные смачивающие свойства характеризуются наименьшим значением краевого угла смачивания.

Порядок проведения измерений:

1. Первоначально производится подготовка поверхности образца перед измерением КУС: в случае использования эталонных поверхностей (стекло, фторопласт и т.д.) очистка поверхности образцов производится, соответственно, хлороформом, а затем ацетоном для удаления загрязнений, имеющих неполярную и полярную природу. При использовании реальных объектов (образцы пород с различным минеральным составом) обработка растворителем осуществляется лишь в случае проведения горячей экстракции для дебитуминизирования породы.

2. Исследуемый образец помещают на столик для образцов так, чтобы была видна поверхность контакта капли жидкости с исследуемой поверхностью. При необходимости для получения качественного изображения капли осуществляют масштабирование и фокусировку при помощи двух регулировочных винтов на приборе.

3. С применением автоматического шприца-дозатора на конце иглы формируют каплю одинакового объема, помещают каплю на поверхность исследуемого образца. Далее с применением автоматической функции анализа формы капли производят подбор наиболее правильного и оптимального метода определения контура капли и, соответственно, фиксирование адекватного значений КУС (полином, длина-высота, конический сегмент, окружность, Юнг-Лаплас, расстояния между точками). Для получения более точных значений производят 3 параллельных дозирования капли на одну и ту же поверхность. Конечное значение контактного угла рассчитывалось как среднее арифметическое.

Примечание: при необходимости измерения КУС в пластовых условиях применяют камеру высокого давления и ручной способ дозирования капли.

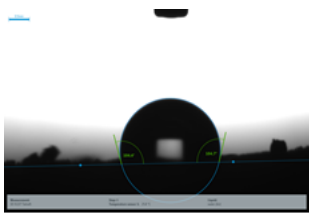
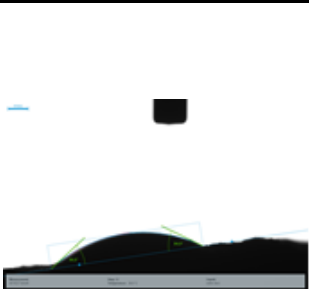
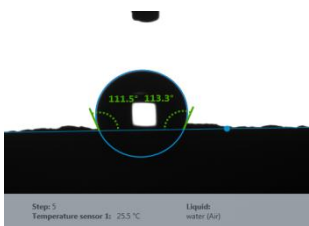
Алгоритм проведения измерений аналогичен при использовании автоматизированного режима в атмосферных условиях.

Динамика изменения КУС может быть определена в случае:

1) образцов пород различных отложений и формаций: пермь, доманик, бажен, и с различным минеральным составом коллектора: терригенная, карбонатная (таблица 2);

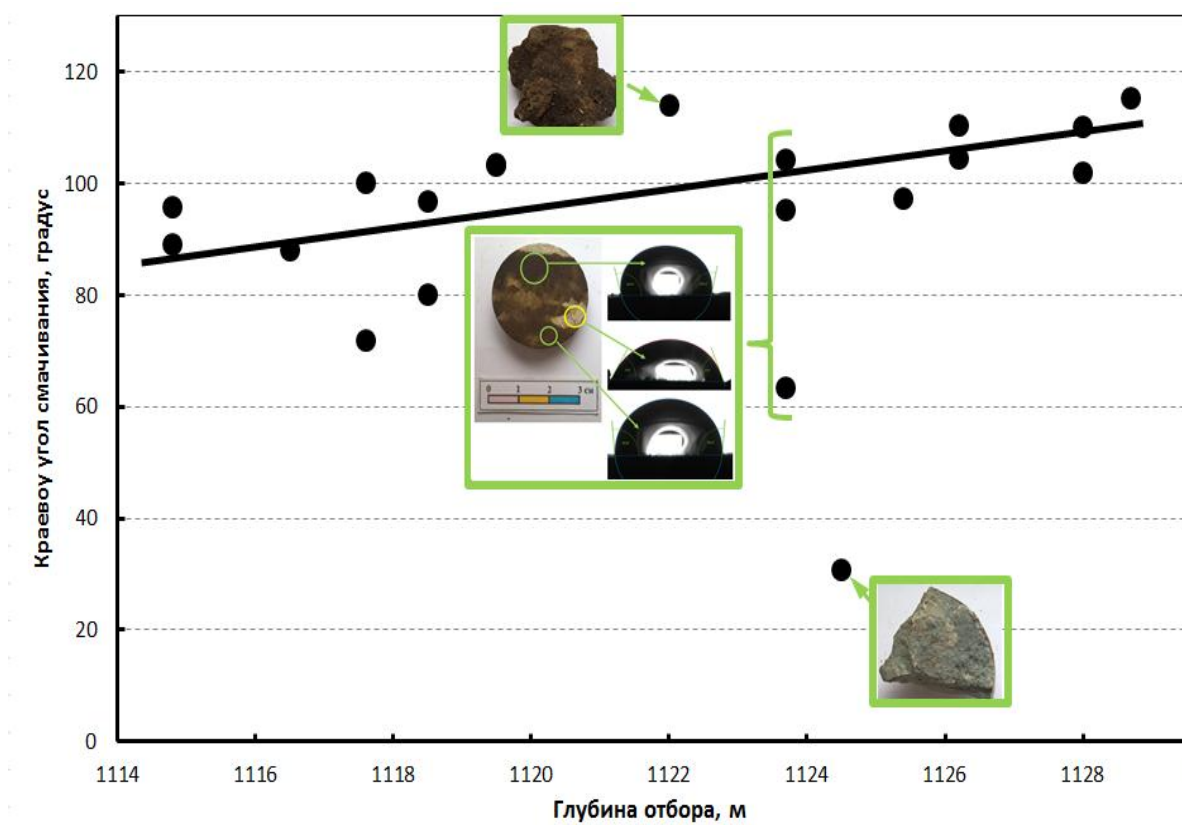
**Таблица 2**

**Поверхностные свойства образцов пород коллектора различного минерального состава и характера отложений**

| Образец породы-коллектора    | Внешний вид образца                                                                 | Литологическое описание                                                               | Фотоизображение капли                                                                 | Краевой угол смачивания, град |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Пермь                        |   | Рыхлая порода, высокая нефтенасыщенность, неполярная                                  |   | 101,03                        |
| Доманик (без УВ)             |  | Известняк плотный, пористо-кавернозный, нефтенасыщенный по порам и трещинам, полярный |  | 51,5                          |
| Доманик (кероген содержащая) |  | Переслаивание серых карбонатных и темно-серых до черных разностей                     |  | 107,3                         |

Видно, что образцы кардинально отличаются по значениям КУС при смачивании водой. Порода пермских отложений (нефтенасыщенная), а также керогенсодержащая доманиковая преимущественно гидрофобны вследствие высокого содержания органика, как подвижной, так и нерастворимого органического вещества – керогена (доманик, кероген содержащая). Безуглеводородная доманиковая порода отличается меньшим значением контактного угла и является преимущественно гидрофильной.

2) образцов пород различной глубины отбора (Рис. 6);



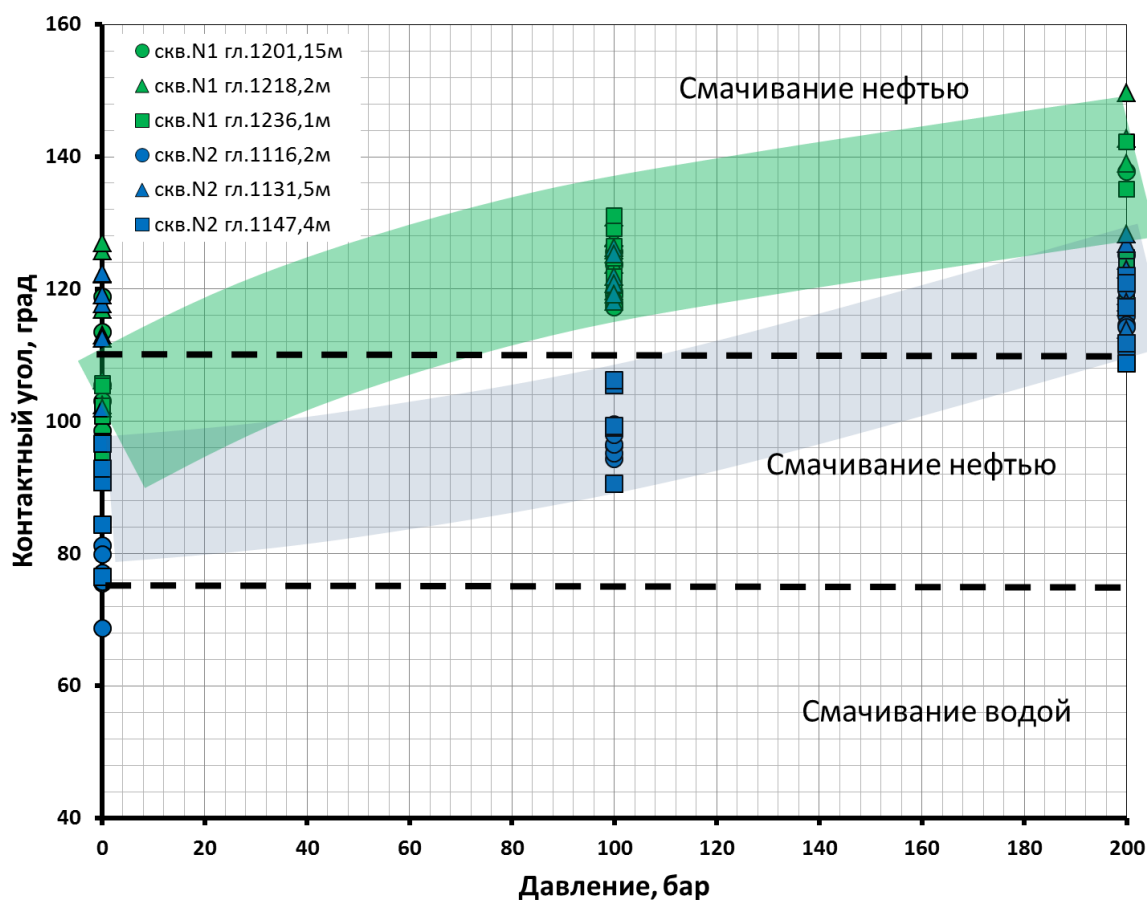
**Рис. 6. Зависимость КУС от глубины отбора образцов**

В отдельных случаях величина КУС варьируется в широком диапазоне из-за неоднородной нефтенасыщенности. В целом наблюдается повышение КУС с глубиной отбора. Предварительно можно утверждать, что это обусловлено изменением состава битумоида. С глубиной меняется содержание асфальто-смолистых соединений, соотношение между смолами и

асфальтенами. Однако возможна и различная степень нефтенасыщенности и содержание нерастворимого органического вещества.

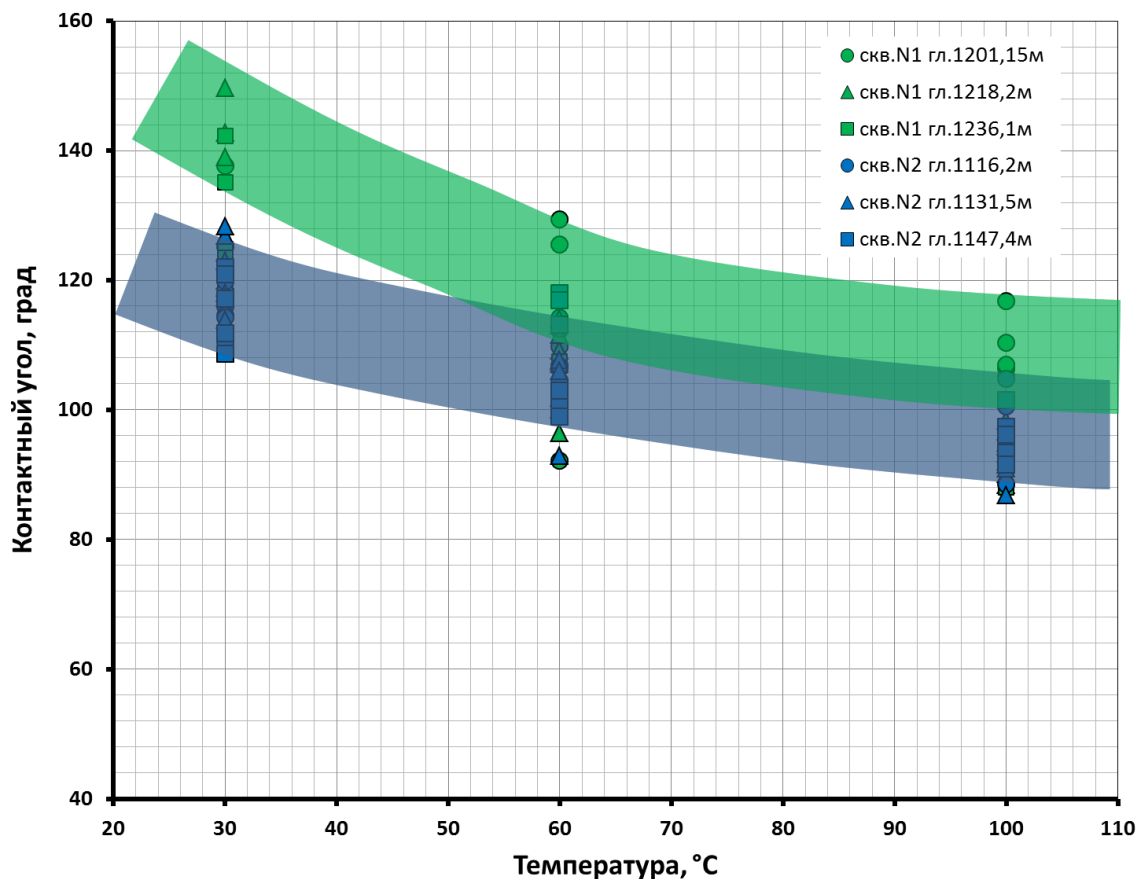
### 3. Изменения термобарических условий (температуры и давления) (рисунки 2.3-2.6).

С ростом давления величина КУС повышается для серии образцов выбранных для исследования скважин N1 и N2. При невысоком давлении величина смачивания соответствует переходной зоне. С повышением давления по скважине N1 величина КУС переходит в зону смачивания нефтью при давлении 60 бар. Для скважины N2 такой переход происходит при гораздо более высоком давлении – около 120 атм. При давлении выше 160 бар поверхность породы для обеих скважин становится преимущественно смачивающейся нефтью в результате снижения поверхностного натяжения воды на границе с газовой фазой (рис. 7).



**Рис. 7. Зависимость КУС от давления при фиксированной**

### пластовой температуре 30°C



**Рис. 8. Зависимость КУС от пластовой температуры при фиксированном давлении 200 бар**

При повышении температуры величина КУС снижается для образцов обеих скважин при фиксированном давлении 200 бар. Из зоны преимущественного смачивания нефтью снижаясь до переходной зоны (Рис. 8).

В полученных зависимостях по глубине при фиксированной температуре 30°C и при различном давлении проявляется значительная зависимость поверхностных свойств от конфигурации залежи (Рис. 9). Средний интервал отбора для обеих скважин отличается более высоким значением КУС. С повышением температуры обнаруженные закономерности нивелируются (рис. 10). При приближении к температуре кипения воды значение КУС практически не зависят ни от глубины, ни от принадлежности к определенной зоне пласта.

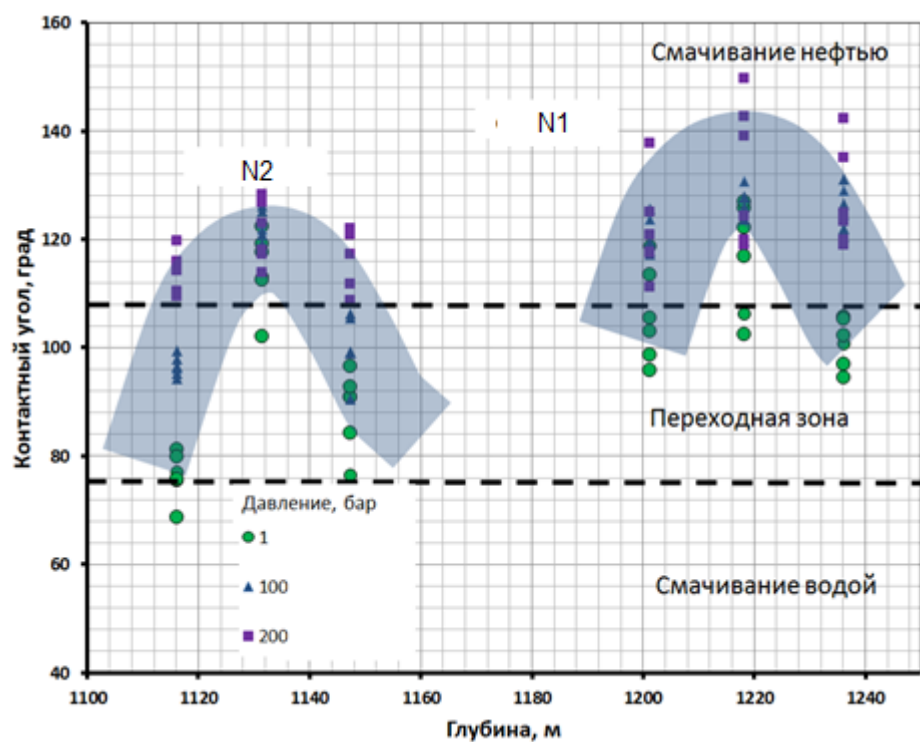


Рис. 9. Зависимость КУС от глубины давления при фиксированной пластовой температуре 30°C

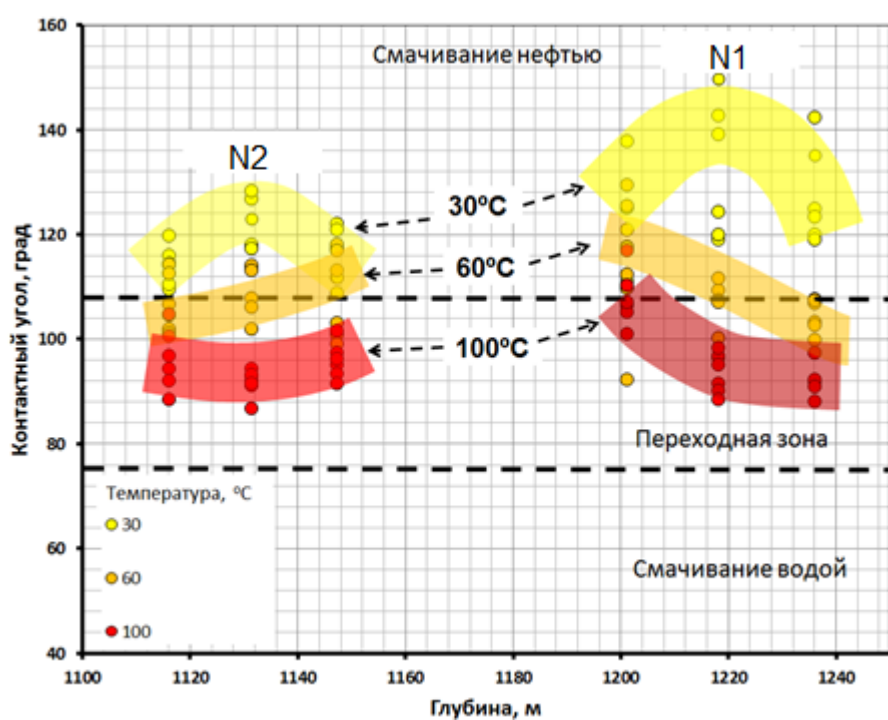


Рис. 10. Зависимость КУС от пластовой температуры при фиксированном давлении 200 бар

### 3. ПРАКТИКУМ

#### Задача №1

Вычислите работу адгезии ( $W_a$ ) используя уравнение Дюпре — Юнга, для жидкостей, смачивающих поверхность тефлона, используя таблицу 3

**Таблица 3**

| Жидкость                           | Вода  | Формамид | Бензол | Н-додекан | Н-декан |
|------------------------------------|-------|----------|--------|-----------|---------|
| $\sigma_{жг}$ мДж/м <sup>2</sup> . | 72,75 | 58,2     | 28,9   | 25,4      | 23,9    |
| $\cos\theta$ град.                 | 108   | 92       | 46     | 42        | 35      |

**Решение:**

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos\theta)$$

$$W_a = 72,75(1 + \cos 108) = 50,3$$

| Жидкость                 | Вода | Формамид | Бензол | Н-додекан | Н-декан |
|--------------------------|------|----------|--------|-----------|---------|
| $W_a$ мДж/м <sup>2</sup> | 50,3 | 56,2     | 49,0   | 44,3      | 43,5    |

#### Задача №2

Найти  $W_a$  в системе вода – графит, зная, что  $\theta = 90^\circ$ , а  $\sigma_{жг} = 50$  мДж/м<sup>2</sup>.  
Определите коэффициент растекания воды на графите.

**Решение:**

Работа адгезии через краевой угол решается уравнением Дюпре - Юнга:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos\theta) = 50 (1 + \cos 90^\circ) = 50 \text{ мДж/м}^2,$$

$$\text{работа когезии } W_k = 2 \sigma_{жг} = 2 \cdot 50 = 100 \text{ мДж/м}^2.$$

Коэффициент растекания рассчитывается по разнице работы адгезии и когезии  $= W_a - W_k = 50 - 100 = -50 \text{ мДж/м}^2$ , т. е. вода не растекается по графиту.

### Задача №3

Определите краевой угол по результатам работы адгезии (Таблица 4) и тип поверхности твёрдого тела, где поверхностное натяжение равно  $72,75 \text{ мДж/м}^2$ .

**Таблица 4**

| Твердое тело | Работа адгезии, мДж/м <sup>2</sup> . |
|--------------|--------------------------------------|
| №1 стекло    | 144 мДж/м <sup>2</sup>               |
| №2 -парафин  | 52,8 мДж/м <sup>2</sup>              |

### Решение:

Приведем уравнения Дюпре – Юнга:  $\cos \Theta = (W_a / \sigma_{жг}) - 1$ .

| Твёрдое тело | $\cos \Theta$ | Угол смачивания $\Theta$ | Вывод (тип поверхности) |
|--------------|---------------|--------------------------|-------------------------|
| №1 стекло    | 0,973         | $\Theta < 90^\circ$      | гидрофильная            |
| №2 -парафин  | - 0,274       | $\Theta > 90^\circ$      | гидрофобная             |

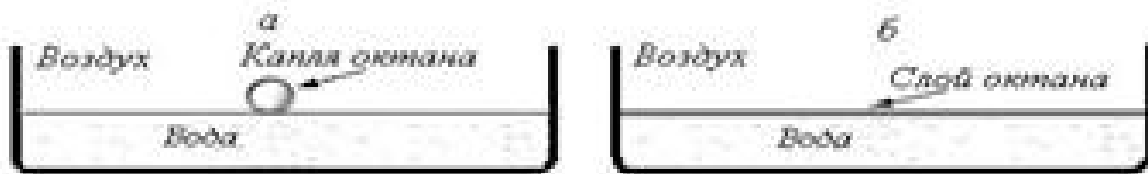
### Задача №4

На плоскую поверхность вода – воздух площадью  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  помещена капля октана сферической формы радиусом 0,5 см. Поверхностное натяжение октана равно  $21,78 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ , а работа адгезии на границе октан – вода составляет  $43,53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Поскольку обе жидкости нерастворимы друг в друге, а плотность октана меньше, чем воды, капля октана растечется по поверхности воды, покрывая ее непрерывным тонким слоем.

Определить изменение свободной поверхностной энергии системы (F) при растекании капли. На основании полученного результата объяснить причину растекания капли.

**Решение:**

Условие задачи проиллюстрировано на рис. 2.7. Введем следующие обозначения: вода – жидкость 1; октан – жидкость 2; Г - воздух; Ж2- Ж1 система октан - вода;  $S_{\text{пов}}$  - площадь поверхности растекания капли октана; R - радиус капли; поверхностная энергия на границе раздела фаз:  $E_{\text{ж1Г}}$  - вода - воздух;  $E_{\text{ж2Г}}$  - октан - воздух;  $E_{\text{ж1ж2}}$  - вода – октан. Поверхностное натяжение октана  $s_{\text{ж2Г}} = 21,78 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Площадь поверхности капли октана  $4\pi R^2$ .



**Рис. 11. Условие растекания капли октана на поверхности воздух – вода**

**Тогда после подстановки численных значений получим**

**а – до растекания; б – после растекания**

Далее вычисляем следующие параметры:

1. Величина поверхностной энергии системы до растекания капли

$$\begin{aligned} FS_1 &= FS_{\text{ж1Г}} + FS_{\text{ж2Г}} = S_{\text{повсж1Г}} + 4\pi R^2 s_{\text{ж2Г}} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} s_{\text{ж1Г}} + 4 \cdot 3,14 (0,5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} s_{\text{ж1Г}} + 6,84 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

2. Величина поверхностной энергии системы после растекания капли

$$\begin{aligned} FS_2 &= FS_{\text{ж1ж2}} + FS_{\text{ж2Г}} = S_{\text{пов}} S_{\text{ж1ж2}} + S_{\text{пов}} S_{\text{ж2Г}} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} S_{\text{ж1ж2}} + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 21,78 \cdot 10^{-3} = \\ &= 5 \cdot 10^{-3} S_{\text{ж1ж2}} + 108,9 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

3. Изменение поверхностной энергии системы после растекания капли октана

$$\Delta FS = FS_2 - FS_1 = 5 \cdot 10^{-3} S_{ж1ж2} + 108,9 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3} S_{ж1Г} + 6,84 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-3} (S_{ж1ж2} - S_{ж1Г}) + 102,06 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.}$$

Из уравнения следует, что  $S_{ж1ж2} - S_{Гж1} = S_{Гж2} - W_a$ ,

где  $W_a$  – работа адгезии для поверхности жидкость 1 – жидкость 2, т. е. вода – октан; по условию задачи  $W_a = 43,53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

$$\begin{aligned} \Delta FS &= 5 \cdot 10^{-3} \cdot (21,78 \cdot 10^{-3} - 43,53 \cdot 10^{-3}) + 102,06 \cdot 10^{-6} = \\ &= -108,75 \cdot 10^{-6} + 102,06 \cdot 10^{-6} = -6,69 \cdot 10^{-6} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

При растекании капли октана по поверхности воды имеет место убыль свободной поверхностной энергии системы ( $\Delta FS < 0$ ), что служит признаком самопроизвольности процесса растекания капли. Неполлярная фаза октан стремится увеличить площадь контакта с близкой ей по полярности неполярной фазой – воздухом.

#### 4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое краевой угол смачивания (КУС)?
2. Назовите методы изучения поверхностных свойств?
3. В чем заключается суть оптических методов исследования?
4. Напишите уравнение Юнга-Лапласа, которое описывает форму капли?
5. Чем отличаются статические КУСы от динамических?
6. Что такое гистерезис КУС и причины его возникновения?
7. Какая связь между адгезией и смачиванием?
8. Термодинамическое условие растекания?
9. Что такое ПАВ и его влияние на смачивания?
10. Классификация ПАВов в зависимости от их способности диссоциировать в водных растворах?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leach R.O. et al. A Laboratory and Field Study of Wettability Adjustment in Water Flooding // J. Pet. Technol. 1962. Vol. 14, № 02. P. 206–212.
2. Siddiqui M.A.Q. et al. Current understanding of shale wettability: A review on contact angle measurements // Earth-Science Rev. Elsevier, 2018. Vol. 181. P. 1–11.
3. Marmur A. et al. Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology // Surf. Innov. Thomas Telford Ltd, 2017. Vol. 5, № 1. P. 3–8.
4. Поддубный А.А., Петрусевич В.В., Кацубо П.А. Оценка изменения гидрофобности поверхности дорожно-строительных материалов посредством определения краевого угла смачивания // Горная механика и машиностроение, 2021. № 3. P. 80–84.
5. Марчук И.В. et al. Определение поверхностного натяжения и контактного угла смачивания по форме поверхности осесимметричных пузырей и капель // Теплофизика и аэромеханика. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики ..., 2015. Vol. 22, № 3. P. 311–317.
6. Соболева О.А. Методическая разработка по курсу «Коллоидная химия». 2007.
7. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Ind. Eng. Chem. ACS Publications, 1936. Vol. 28, № 8. P. 988–994.
8. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов // М. Научно-образовательный центр по нанотехнологиям. 2010.
9. Пономарева М.А., Шрагер Г.Р., Якутенок В.А. Использование уравнения Дюпре Юнга для решения задачи о растекании жидкости при ограниченном смачивании // Вестник Томского государственного

университета. Математика и механика. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение, 2008. № 1 (2). P. 90–96.

10. Adkins S. et al. A new process for manufacturing and stabilizing high-performance EOR surfactants at low cost for high-temperature, high-salinity oil reservoirs // SPE improved oil recovery symposium. OnePetro, 2010.

11. Arzt E. et al. Functional surface microstructures inspired by nature—From adhesion and wetting principles to sustainable new devices // Prog. Mater. Sci. Elsevier, 2021. Vol. 120. P. 100823.

12. Adkins S. et al. Development of thermally and chemically stable large-hydrophobe alkoxy carboxylate surfactants // SPE improved oil recovery symposium. OnePetro, 2012.

13. Safari M. et al. Underlying mechanisms of shale wettability alteration by low salinity water injection (LSWI) // J. Dispers. Sci. Technol. Taylor & Francis, 2021. Vol. 43, № 1. P. 33–41.

14. Kamal M.S., Shakil Hussain S.M., Fogang L.T. A zwitterionic surfactant bearing unsaturated tail for enhanced oil recovery in high-temperature high-salinity reservoirs // J. Surfactants Deterg. Wiley Online Library, 2018. Vol. 21, № 1. P. 165–174.