



第四屆國際石油會議

報告論文集

石油工業出版社

中譯本出版說明

1955年6月在意大利首都——羅馬召开了第四屆国际石油會議。被邀参加會議的有44个国家的著名学者、科学家和工程师。在会上討論了自1951年第三屆国际石油會議以来，石油工業在地質勘探、鑽井、采油、煉制、儲运以及油品应用和分析等方面的發展情况。會議共进行了10天。閉会后，曾將会上所宣讀的專題报告按照專業彙編成集出版。

这部报告論文集的中譯本是根據羅馬版原本并参考莫斯科版俄文本翻譯的。为了便利讀者，中譯本將分10卷出版：

- 第1卷——地質；
- 第2卷——地球物理勘探及測井；
- 第3卷——鑽井；
- 第4卷——石油及天然氣开采；
- 第5卷——石油及頁岩油的加工(上下册)；
- 第6卷——石油化学加工；
- 第7卷——石油及石油产品的性質和研究；
- 第8卷——油品的应用；
- 第9卷——煉油厂設備、金屬材料及其防腐；
- 第10卷——油品的儲运。

这部报告論文集对于我国的广大石油工作者以及其他有关工業部門中的工程技術人員和科学研究人員，都有很大的參考价值。

目 录

关于油層的彈性-塑性驅动方式	A. П. 克雷洛夫等(1)
“束縛”水薄層的厚度	M. M. 庫沙柯夫等(8)
非均質系統滲濾的研究及其在油田開發的水动力学計算中的应用	Ф. А. 特列賓(17)
液体在裂縫性地層中的流动	W. J. 白克(27)
石油总采收率与各种地層参数的关系	S. E. 勃克萊(40)
裂縫性石灰岩油層在水驅和气頂驅时石油采收率的理論研究	W. J. 貝魯克斯(47)
苏联開發油田的基本原則	A. П. 克雷洛夫(62)
加利福尼亞極重質石油的开采問題	J. J. 馬克庫洛烏(67)
在伊朗油瀆上限制产量的效应	W. J. 格拉哈姆等(81)
以“热效驅动”来增高采收率	J. 万·郝宁庚等(101)
委內瑞拉最近采用的油層处理	J. W. 小布特勒等(113)
用很粘的液体形成垂直裂縫	C. A. 赫利斯丹諾維奇等(131)
油气混合物的管流	P. B. 瓦肯德爾(139)
平均地層压力	D. B. 郝諾(147)
油層流体 P.V.T 关系的研究	W. R. 万維杰克等(169)
石油生产中硫化氫和二氧化碳的腐蝕效应	W. F. 罗吉斯等(181)
含大量硫化氫天然气的体积变化及形成水化物条件之研究	R. 莫林尼洛等(199)
天然气用冷凝法脫水及脫油	J. 亞曼等(209)

关于油層的彈性-塑性驅動方式

A. П. 克雷洛夫和 Г. М. 巴連布拉特著

本文研究彈性液体在多孔介質（此多孔介質之特点是孔隙度与加載或卸載时应力之依賴关系不一样）中滲濾时的压力恢复問題的提法，同时也研究在多孔介質变形具有不同程度的不可逆性的情况下彈性液体向排出坑道及向一口井滲濾时的压力恢复問題的解决。

一、古典滲濾理論的建立，是基于以下的假設的，即發生滲濾之多孔介質是絕對剛性的，并且在滲濾过程中不会变形。对于相当大的範圍內之問題來說，这个假設是完全正确的，并能导出令人滿意的与实际相符的結果。然而，在不久以前，在石油現場上發現很多事实，若从这个假設出發來闡明这些事实，就会引起一些不協調的結果（例如，在美国某一油田中已知的水的“超壓縮性”之現象——見M. 馬斯凱特的著作[1]）。如果注意到多孔介質之可变形性，是能很自然的說明这种事实的。

很多著者曾企圖在研究中考慮在滲濾过程中多孔介質的可变形性。

B. H. 謝尔卡喬夫曾引出了在彈性多孔介質中彈性液体不稳定滲濾的方程式。K. 切爾查哥[3]，H. M. 盖尔謝瓦諾夫[4]，M. A. 畢奧[5—8]，B. A. 富拉林[9—15]都曾进行过大量的与土壤固結問題有关的在可变形的土壤中滲濾理論之研究。在这些著作中曾發展了在变形的多孔介質中彈性液体不稳定滲濾問題的最一般的提法，这种提法使得有可能在原則上考慮孔隙度和作用于介質的应力張量之不变数之关系的非綫性特性，介質之各向異性，以及多孔介質之其他性質。

在有关压力恢复之研究中，有意义地是研討这样一类多孔介質中的不稳定滲濾問題，这种多孔介質在加載及卸載过程中具有不同的孔隙度变化特性。恰如已知的，这种类型的应力与变形性質不同的关系可作为材料在塑性状态的特征。在[3, 4, 16]中肯定的指出了就上述意义來說的組成油層的岩石之孔隙度与作用在多孔介質骨架中应力的非彈性性質的关系。在抽汲液体时地層中之液体压力下降，以后，随着抽汲的停止或抽汲的減弱，或者由于采用了保持地層压力的措施，液体压力重新开始增加。由于在地層頂部岩層压力之不可变性，在多孔介質骨架上之載荷开始增加，而后又开始減少。在这些問題中估計到多孔介質变化之非彈性性質，显然應該具有重大的意义。应当指出，估計孔隙度与作用在多孔介質骨架中应力之間的关系的不同性質之所以具有重大意义，还因为它是地下水动力学中研究滯后現象的典型；显然，这种現象早先是没有研究过的。这种类型之問題也應該出現在含气液体运动之理論以及地下水动力学之其他部分中。

当然，正如所期待的那样，沿着發生滲濾之多孔介質在滲流液体之压力下降及随后又恢复时将傳播着特殊的卸荷波；X. A. 拉赫馬吐林[17]曾研究过这种波在致密坚硬的塑性体中傳播的規律。然而滲濾問題之特征决定了这种波之傳播規律完全与在致密坚硬的塑性体中之傳播規律不同。

二、当作用于多孔介質中之壓縮应力增加时，介質之孔隙度就減少，这主要是由于構成多孔介質之顆粒排列得更加緊密，并且随着壓縮应力之增長孔隙度之降低也随之減緩。

这种組成多孔介質之顆粒的重新移置过程，在很多情形下帶有不可逆的特性（參閱所引用的H. M. 盖尔謝瓦諾夫之論文），也就是在壓縮应力增加及随后又減少时，應該呈现出显著的殘余变形；而殘余孔隙度應該小于原始孔隙度。組成油層的某些岩石的孔隙度的类似变化特性，可用很多試驗來闡明；在所引用的K. 切爾查哥，H. M. 盖尔謝瓦諾夫，及Г. B. 伊沙可夫之著作中可以找到

某些試驗的簡述。

在其上部岩層之定压作用下，含有液体的介質，其孔隙度 m 双重地取决于液体的压力。一方面，由于組成多孔介質之顆粒受压缩时其体积改变的緣故，孔隙度之变化取决于液体之压力。这部分孔隙度之改变，整个地來說实际上很小，可以認為这一部分是完全可以逆的。另一方面，显然是最重要的一个方面，孔隙度通过应力取决于压力，因为在液体压力变化时，作用在多孔介質中之应力張量必然改变，而在应力張量变化时孔隙度也改变。

由于介質微粒之彈性变形，这种孔隙度的变化是部分可逆的；但由于多孔介質結構的不可逆变化，它在相当大的程度上是不可逆的。

当孔隙中液体的压力是常数时，孔隙度取决于作用在多孔介質骨架中之应力張量。如無限量一样，孔隙度可能仅仅取决于这个張量之不变数。

这时着重指出，在試驗中确定的不是孔隙度与作用在多孔介質骨架中之真实应力之关系，而是孔隙度与此应力之某一部分之关系，这部分应力我們称为虛假应力。

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - P(1-m)\delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3),$$

式中 σ'_{ij} ——虛假应力張量之分量； σ_{ij} ——真实应力張量之分量；当 $i=j$ 时， $\delta_{ij}=1$ ；当 $i \neq j$ 时（按照固結原則切应力不取决于液体之压力，并且仅仅为多孔介質所承受）， $\delta_{ij}=0$ 。

如同無向量一样，孔隙度可能仅仅取决于虛假应力張量之不变数。按照 H. M. 盖尔謝瓦諾夫的意見，孔隙度与第二和第三不变数之关系一般可忽略不計，这样我們就得到：

$$m = m(\theta, P), \quad \theta = \frac{\sigma'_1 + \sigma'_2 + \sigma'_3}{3}, \quad (2,1)$$

式中 $\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma'_3$ ——主要的虛假的正应力。

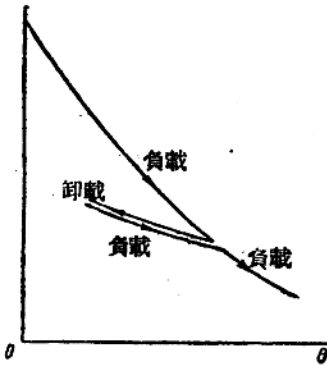


圖 1

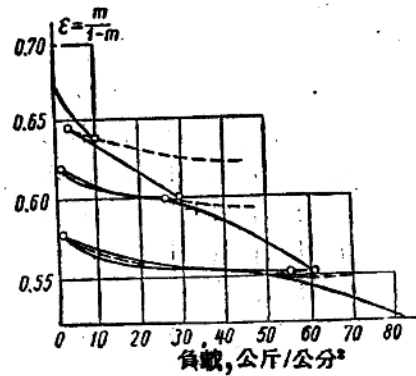


圖 2

由以上所述可得，在某个一定 P 时关系式(2,1)有如圖 1 所示之形式。在 K. 切尔查哥書中有着很多孔隙度与加于多孔介質上之載荷的关系曲綫圖；圖 2 就是所借用的这些圖表中的一个。这一对砂子所做出之圖表，虽然也完全能推广到其他压力范围内，但我們比較感兴趣却是这个圖表較好地說明了上述的孔隙度与載荷关系之特性。

由公式(2,1)中得到

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_\theta \frac{\partial P}{\partial t} + \left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_P \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (2,2)$$

式中 $\left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_\theta$ 为当应力为常数时孔隙度对压力之微商，而 $\left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_p$ 是当液体压力为常数时孔隙度对 θ 之微商，并且，按照上述，后者的数值实际上取决于 θ 之增加或减少。

三、我們引出液体压力之基本方程式。連續方程式有着以下形式

$$\frac{\partial m \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \bar{V} = m \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial m}{\partial t} + \rho \operatorname{div} \bar{V} + \bar{V} \operatorname{grad} \rho = 0, \quad (3,1)$$

式中 ρ ——液体的密度； \bar{V} ——滲濾速度。我們假設在地層頂部之压力在各个时候仍然是常数，也就是說在“液体-多孔介質”系統中总的应力状态不随時間而变化。其次，我們忽略在多孔介質中由于液体压力之再分配而引起的切应力之再分配，也就是說我們將認為压力之变化可由正应力之变化来补偿。那时我們將得到：

$$\sigma_i^t + m p = \varphi_i(x, y, z), \quad \sigma_i^t + p = \varphi_i(x, y, z) \quad (i=1, 2, 3);$$

$$\theta + p = \varphi(x, y, z), \quad \frac{\partial}{\partial t}(\theta + p) = 0, \quad (3,2)$$

式中 φ_i, φ ——被“液体-多孔介質”系統总应力状态所确定的座标的某些函数。

应当指出：考虑地層頂部压力之变化(一般說来，沿着地層走向的压力是不同的)，仅仅能导致在液体压力之結果方程式中出現的非齐次性。

滲濾液体之密度与它的压力，彼此之間受某一关系式所制約，可以初步近似地認為此关系式是綫性的：

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{p - p_0}{K_{\kappa}} \right), \quad (3,3)$$

式中 ρ_0 与 p_0 ——分别为某一标准状态下的液体密度与压力； K_{κ} ——滲濾液体之压缩系数。我們指出下面一个重要的情况。在液体压力及油層中所發生的岩石之应力下， $\left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_p$ ， $\left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_\theta$ ，以及 K_{κ}^{-1} 的数值都是非常小的，这样一来，甚至在压力及 θ 比較显著地变化时，孔隙度和液体密度之变化仍是不大的。因此，在方程式(3,1)中，仅仅在孔隙度和密度之变化被乘以1个單位的那些項中考虑孔隙度和液体密度之可变性，而在孔隙度或密度之变化被乘以这样小的数值的那些項中，則可以忽略不計。

这样，可以初步近似地把 $\frac{m \partial \rho}{\partial t}$ 項写成下面的形式

$$m \frac{\partial \rho}{\partial t} = m \frac{d \rho \partial p}{d p \partial t} \approx \rho_0 m_0 \frac{1}{K_{\kappa}} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (3,4)$$

(因为孔隙度之变化被乘以小的数值 $\frac{1}{K_{\kappa}}$ ，我們可以把它略去)。其次，利用关系式(2,2)及(3,2)，

將 $\rho \frac{\partial m}{\partial t}$ 項写成下面的形式

$$\rho \frac{\partial m}{\partial t} = \rho \left(\frac{\partial m}{\partial p} \right)_\theta \frac{\partial p}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_p \frac{\partial \theta}{\partial t} \approx \rho_0 \left[\left(\frac{\partial m}{\partial p} \right)_\theta - \left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_p \right] \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (3,5)$$

在这里我們略去了与液体密度变化有关的各小項。利用达西定律并忽略由于考虑液体密度之可变性及介質滲透率变化而得到的小数值(介質滲透率之变化就是由于孔隙度之变化而引起的)，我們就可得到

$$\rho \operatorname{div} \bar{V} = - \frac{\rho_0 k(m_0)}{\mu} \operatorname{div} \operatorname{grad} p. \quad (3,6)$$

方程式(3,1)之最后一項是小的滲濾速度和小的液体密度梯度值之乘积，也可以初步近似地

把它略去。

將关系式(3,4)–(3,6)代入方程式(3,1)中, 得到压力之方程式

$$\frac{\partial p}{\partial t} = a^2 \Delta p, \quad a^2 = \frac{k(m_0)}{\mu \left\{ \frac{m_0}{K_{\text{ж}}} + \left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_p - \left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_p \right\}} \quad (3,7)$$

四、在 K. 切尔查哥, H. M. 盖尔谢瓦诺夫及 Г. B. 伊沙可夫之著作中所援引的試驗数据完全肯定地指出, 在某些岩石中, 当 θ 增加或减少时, $\left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_p$ 数值彼此間有差别, 有时差别还非常大。因此, 如同上述, θ 变化之間隔不大, 在这个間隔中可以忽略 $m(\theta, p)$ 关系之非綫性特性, 并認為

$$\left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_{\text{加载}} = -\frac{1}{K_1}, \quad \left(\frac{\partial m}{\partial \theta} \right)_{\text{卸载}} = -\frac{1}{K_2}, \quad \left(\frac{\partial m}{\partial p} \right)_\theta = \frac{1}{K_3}, \quad (4,1)$$

$K_1, K_2, K_3 = \text{常数},$

而且显然 $K_2 \geq K_1$ 。

这样, 我們得到, 滲濾液体之压力在液体压力减少时符合方程式

$$\frac{\partial p}{\partial t} = a_1^2 \Delta p, \quad a_1^2 = \frac{k(m_0)}{\mu \left\{ \frac{m_0}{K_{\text{ж}}} + \frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_1} \right\}}, \quad (4,2)$$

而在液体压力增加时符合方程式

$$\frac{\partial p}{\partial t} = a_2^2 \Delta p, \quad a_2^2 = \frac{k(m_0)}{\mu \left\{ \frac{m_0}{K_{\text{ж}}} + \frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_2} \right\}} \quad (4,3)$$

我們研究下面的問題。假設由于抽汲液体使得地層某个区内的压力下降, 然后, 随着停止抽汲或抽汲强度减少(或者由于采用了某些保持压力的措施), 压力又重新开始增加。

显然, 地層中任意一点之压力將以类似的方式而变化(这就是說, 所研究的地層点距起始的地区愈远, 其所具有的某一滞后就愈大)。

由以上所述, 可以得出在相当的边界及原始条件下确定压力的問題:

$$\text{在 } \frac{\partial p}{\partial t} \leq 0 \text{ 时, } \frac{\partial p}{\partial t} = a_1^2 \Delta p, \quad (4,4)$$

$$\text{在 } \frac{\partial p}{\partial t} \geq 0 \text{ 时, } \frac{\partial p}{\partial t} = a_2^2 \Delta p. \quad (4,5)$$

$\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ 的点子形成卸载波之前緣, 在此前緣上在所研究的地層点上压力达到最小值。卸载波可分成液体压力符合方程式(4,4)的区域, 和压力符合方程式(4,5)的区域。由上述中应得到, 在卸载波之前緣上滿足关系式

$$\Delta p = 0. \quad (4,6)$$

因为速度和滲透率是連續的, 而液体的粘度是常数, 故在卸载波之前緣上問題之解直接与連續微商有关。确定压力和卸载波傳播規律之問題, 显然地, 不能归結为任何傳統的数学物理的問題。

我們要記住, 在上面所有的敘述中, 我們曾設想, 在地層中压力之下降及恢复之过程是第一次發生。如果压力之下降及恢复之过程已經早就發生了, 那么, 一直到在以前發生的过程中在这一地点上得到最小孔隙度为止(并且一般來說, 在不同地層点上最小孔隙度也是不同的), 孔隙度

之变化將沿着發生卸載的曲綫而进行 (其程度可以按照 K. 切尔查哥, H. M. 盖尔謝瓦諾夫論文中的試驗結果来判断), 这样就使所获得的确定压力的問題复杂化了。

如果当各个井在工作时, 由于它們开始和停止开采, 压力發生了多次的下降及恢复, 那么在开采整个油藏过程中研究地層中进行之过程时, 照例我們將有一次过程: 压力降低之过程 (增加載荷)——当沒有采取保持地層压力的措施时; 或者是压力下降和恢复的过程——当采用保持压力的措施时。因为一般保持压力之措施采用較迟, 故在初期油藏的开采只是利用地層能量, 这就不可避免地使地層中的压力随着下降。由于在开始时所發生的压力下降及恢复过程之不可逆性, 所發生之問題在闡明初期的压力下降及恢复之效果方面, 在确定恢复地層压力所需的注入量方面等等, 都有着重要的实际意义。

应当指出, 在本文中我們并不打算全面的提出問題, 而只是研究所观察現象的最本質的特征。

五、根据上面所發揮的一般的見解, 我們曾研究过在液体向排出坑道及向一口井滲濾时有关压力恢复之問題。

在向排出坑道滲濾时压力恢复之問題, 有如下述。在地層中液体的原始压力等于 P 。在开始的瞬間从坑道內开始抽汲液体, 这样在坑道中液体的压力就降到某一数值 $P_0 < P$, 并在到达 $t = t_0$ 以前保持不变。到 t_0 时停止从坑道中抽汲液体, 压力也就开始恢复。用著作[18]中所給出的方法来求解。在圖 3 中繪制下面函数的曲綫圖:

$$z_1 = \frac{P_1 - P_0}{P - P_0}, \quad (5.1)$$

式中 p ——坑道中之压力, 表明在参数 $\sigma = \frac{a_2^2 - a_1^2}{a_1^2}$ 的某些数值时与 $\ln t/t_0$ 成函数关系的坑道中压力的恢复, 参数 σ 确定多孔介質变形不可逆性之程度。

在液体向一口井滲濾时之压力恢复問題如下。在地層中液体的原始压力等于 P 。在开始时以等于 $2\pi Q$ 之常产量从井中开始抽出液体。

到 t_0 时停止抽汲液体, 而压力开始恢复。問題同样可用著作[18]中所給出的方法来解决。在圖 4 中繪制下面的函数之曲綫圖:

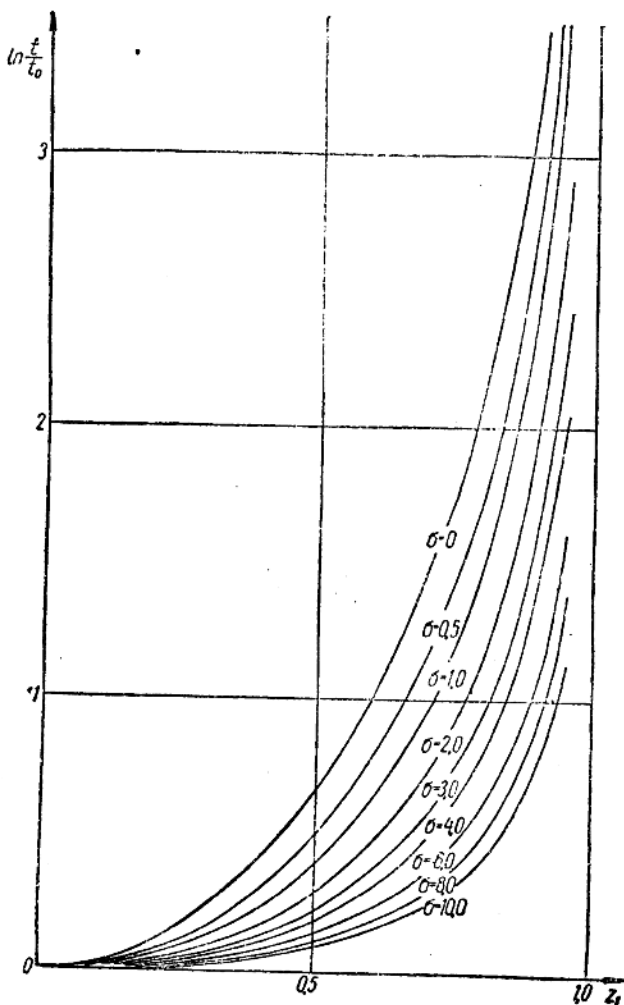


圖 3

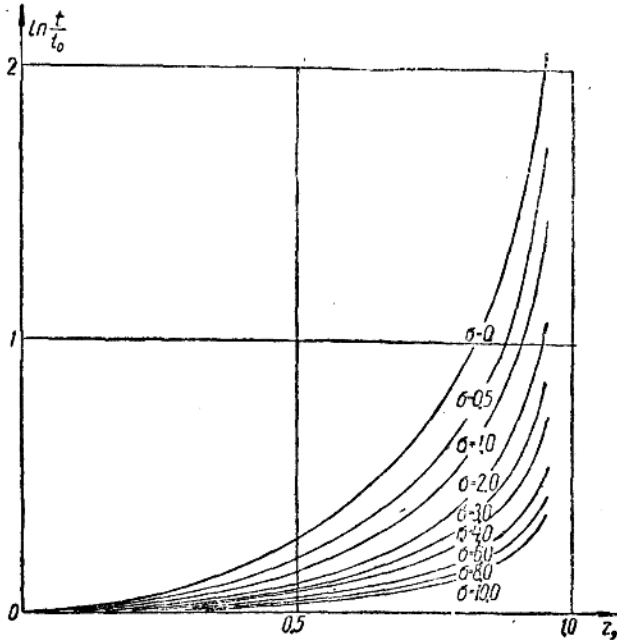


圖 4

$$z_2 = \exp\left[-\frac{P-P_2}{Q \frac{\mu}{k}}\right], \quad (5,2)$$

式中 P_2 ——井中之液体压力，表明在
某些参数值 σ 时与 $\ln t/t_0$
成函数关系的井中压力的
恢复；

μ ——粘度；

k ——渗透率。

圖中的計算結果指出，多孔介質變
形之不可逆性對於壓力恢復過程來說有
着重大的意義，這樣按照彈性驅動方式
之理論($\sigma=0$)計算壓力恢復時，在很多
情況下應進行很重要的校正。

這裡所觸及的問題在[19,20]中有
更詳細的研究。

参 考 文 献

- [1] Muskat M. The Flow of Homogeneous Fluids through porous media Michigan. Second ed. (1946).
- [2] Щелкачев В. Н. Доклады АН СССР, 52, №2 (1946).
- [3] K. v. Terzaghi. Erdbaumechanik (1925).
- [4] Герсеванов Н. М. Основы динамики грунтовой массы. Госстройиздат (1933).
- [5] Biot M. A. J. Appl. Phys., 12, 155—164 (1941).
- [6] Biot M. A. J. Appl. Phys., 12, 426—430 (1941).
- [7] Biot M. A. and Glingan F. M. J. Appl. Phys., 12, 578—581 (1941).
- [8] Biot M. A. and Glingan F. M. J. Appl. Phys., 13, 35—40 (1942).
- [9] Флорин В. А. Доклады АН СССР, 59, №1 (1948).
- [10] Флорин В. А. Доклады АН СССР, 59, №2 (1948).
- [11] Флорин В. А. Известия АН СССР, Отделение техн. наук, №9 (1948).
- [12] Флорин В. А. Теория уплотнения земляных масс. Стройиздат, (1948).
- [13] Флорин В. А. Известия АН СССР, Отделение техн. наук, №11 (1951).
- [14] Флорин В. А. Известия АН СССР, Отделение техн. наук, №6 (1953).
- [15] Флорин В. А. Известия АН СССР, Отделение техн. наук, №9 (1953).
- [16] Исаков Г. В. Нефтяное хозяйство, №11 (1948).
- [17] Рахматулин Х. А. Прикладная математика и механика, 9, вып. 1 (1945).
- [18] Баренблатт Г. И. Известия АН СССР, Отделение техн. наук, №9 (1954)

- 7
- [19] Баренблатт Г. И. и Крылов А. П. Известия АН СССР, Отделение техн. наук, № 2 (1955).
- [20] Баренблатт Г. И. Там же.
- [21] Чарный И. А. Подземная гидромеханика, М.—Л., ГИТТЛ (1948).
- [22] Пирвердян А. М. Доклады АН АзССР, 6, вып. 1 (1950).

刘蔚宁译

“束縛”水薄層的厚度

M. M. 庫沙柯夫和 Л. М. 梅傑尼茲卡婭著

一、引言

油滲固体表面的分子性質，在水驅油的过程中起着重大的作用。石油采收率对压力降依賴的性質，决定着水驅油的条件，这一性質同样也受油滲表面的分子性質亦即亲水和憎水程度的限制。

从广泛流行的关于油田形成过程的学說出發，一般都認為大多数油滲的岩石开始时都为水所潤湿，而在較后的时代油滲中才有石油出現[1]。但是在石油的移流及积聚过程中，原来处于岩層中的水不可能完全被驅赶出来，而仍要剩下一部分水。这一部分水称作所謂“束縛”水或者“封存”(共生)水。

油層中的“束縛”水，对水驅油、油層的滲透率、混气石油和水在油層中的运动速度都有影响。这一点对注水問題——面积注水和外緣注水有着重大的意义。同样在計算石油儲量时也必须考慮到“束縛”水。

H. T. 林特洛甫和 B. M. 尼古拉也夫最先指出了考虑“束縛”水的必要性[2]。C. П. 扎克斯發表了在数量上測定各种岩石和岩样模型中“束縛”水含量以及研究“束縛”水对石油采收率影响方面的一些重要的实验性研究著作[3, 4]。正如許多作者所指出的，“束縛”水在油滲中可能成两种状态存在：滯留在毛細管中；成薄層复盖在構成油滲的固相表面上[3—8]。然而應該指出，一般用試驗的方法測定出来的岩样中总的“束縛”水量，既包括滯留于毛細管中的水，也包括成薄膜存在的水。

为了研究“束縛”水成为潤湿岩石的膜狀(薄層)而存在的条件，曾經預先研究了一些电解質水溶液在單根毛細管内壁上薄層的厚度；这种單一的毛細管是模仿毛細管狀的孔隙制成的，它是几何形狀复杂的多孔介質孔隙空間的基本單位。

在文献中，只有少数著作[9—14]研究薄液体潤湿層的厚度，并且其中大多数著作都只提到量測平坦的固体表面上的液体薄層的厚度。B. B. 澤烈金和 M. M. 庫沙柯夫，曾用光学(干扰的)方法測定了水和鹽类水溶液的潤湿膜的均衡厚度[15, 16]，他們指出，在各种固体的平滑的表面上，这种薄層的厚度大約是 10^{-5} 公分。同时还發現，在这一固体的表面上潤湿膜的平均厚度取决于它的去楔压力；这一压力为过剩的毛細管压力所平衡。潤湿膜的厚度随着压力的增加而减小。澤烈金的許多著作研究了滯后于后退弯月面而停留在固体壁上的液層的厚度[23—26]。C. C. 高茲洛夫斯基的著作，也談及測量滯后于后退弯月面而停留于毛細管内部表面上的液体膜層的厚度[17]，根据他的量測，玻璃管中液体薄膜的厚度为 10^{-3} — 10^{-4} 公分，并取决于液体弯月面推进的速度。

在本文中要研究各种鹽类的水溶液在毛細管(玻璃的或石英的)内壁与空气或烴类液体之間所形成的薄層的平均厚度。早先由澤烈金和庫沙柯夫所提出的研究薄層厚度的光学(干扰)方法，我們沒有应用。高茲洛夫斯基[17]所利用的研究方法仅只适合于量度与空气接触时潤湿于毛細管内部表面上的薄層的平均厚度。

二、量測方法

在本文中用来确定水溶液薄層厚度的方法，能够測出無論是在与空气之分界面上，或者是在

与碳氢化合物液体之分界面上所形成的薄层之平均厚度,它系以量测薄层的导电性为根据的。用来量测薄层厚度的仪器的简图见图1。在薄层为圆柱状的假定下来计算薄层的平均厚度 h 。当按照所量出的这一薄层电阻的结果,以及列成表的盐类溶液导电性的数据来计算薄膜的平均厚度时,通常在溶液浓度相当高的情况下可以忽略掉“表面导电性”的效应[18—22]。

为了检验按照量测薄膜导电性来测出润湿水膜厚度的方法的不变性,变换了给桥式线路供电的电流的电压(从20到100伏特)和频率(从400到5000赫芝)。这些量测指出,所测出的液体薄层平均厚度的数值,实际上与电流之电压及频率无关。除此以外,曾经检验过液层平均厚度与限制这一薄层的烃类液滴或空气泡长度的关系。这时发现,在液体薄层一方面为空气相、而另一方面为固相(玻璃或石英)所包围的情况下,形成了平均厚度实际上同样并不取决于空气泡长度的薄层。在这种情况下,液层的平均厚度与时间的关系可取为定值。同样,如果水溶液的薄层是在烃类的液体与玻璃之间形成,那么一般说来不会形成均衡的液层,它将随着时间而变薄,而最终完全被驱出。在另外一些试验中,人们研究在上述那些分界面上所形成的薄膜厚度时,总是只取单一长度的液滴来进行。

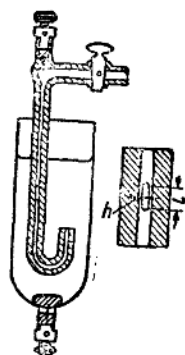


图1 用来量测薄层厚度之仪器的简图

三、试验的结果

曾对下列各种分界面进行过研究:

1. { 空气-电解质的水溶液-玻璃
空气-电解质水溶液-石英
2. { 烃类的液体-电解质的水溶液-玻璃
烃类的液体-电解质的水溶液-石英
3. 空气-地层水-石英
4. { 石油-地层水-玻璃
石油-地层水-石英

1. 系统: 空气-电解质的水溶液-玻璃或石英

研究在空气与固相(石英, 玻璃)之间所形成的电解质的水溶液薄层后指出, 这些薄层实际上都是均衡的, 因为它的厚度不随时间而改变。

图2表示浓度相等的(0.5当量浓度) KCl , $NaOH$ 和 $AlCl_3$ 之水溶液所形成的薄层厚度变化之动态。在一定温度下可以得到厚度均衡的薄层, 同样也为研究电解质水溶液之薄层厚度与温度关系的试验所证实; 试验指出, 薄层厚度随着温度的增加而减小。

这些试验的结果见图3。在图3中, 对带有一价, 二价和三价的阳离子(浓度为0.7当量)的电解溶液, 绘出了薄层厚度与温度的关系曲线。图3中的曲线指出, 阳离子的价数愈少, 薄层的平均厚度就愈小, 当提高温度时厚度甚至可以返回到零($AlCl_3$)。

着重指出, 绘于图3中的 $h=f(t)$ 曲线上的每一试验点子, 都与一定温度下的均衡的薄层厚度相对应。不管是加热或者冷却薄层, 都可以得到厚度的数值。

在不同直径的玻璃的和石英的毛细管中量测均衡的液层之厚度表明, 确定薄层去楔压力的 $\frac{\sigma}{r}$ 值与薄层厚度的关系曲线(图4), 和泽烈金和库沙柯夫[14]在平面上的类似分界面处所得到的薄层去楔压力的等温线一样。由图4可以看出, 润湿液体薄层的厚度, 可用其去楔压力来确定。

并且当和接触的物相之表面張力为定值时取决于孔道半徑。

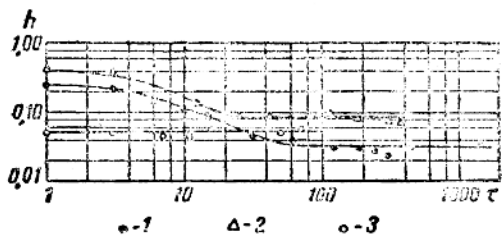


圖 2 电解質水溶液在空气和玻璃之間所形成的薄層之平均厚度 $h(\mu)$ 随着時間 τ (分) 的变化

1—空气—0.5当量濃度的 $AlCl_3$ 溶液—玻璃；2—空气—0.5当量濃度的 KCl 溶液—玻璃；3—空气—0.5当量濃度的 $NaOH$ 溶液—玻璃。

毛细管半徑 $r=0.03$ 公分。

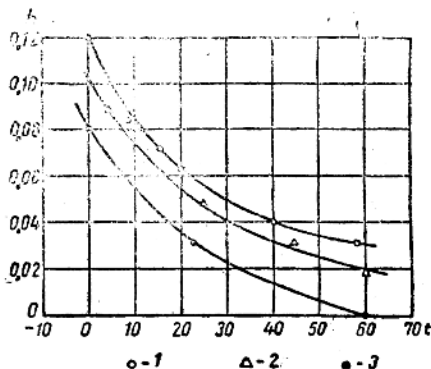


圖 3 电解質水溶液在空气与玻璃之間所形成的薄層厚度 $h(\mu)$ 与溫度 $t(^{\circ}C)$ 的关系

1—0.7当量濃度的 KCl 溶液；2—0.7当量濃度的 $BaCl_2$ 溶液；3—0.7当量濃度的 $AlCl_3$ 溶液。

毛细管半徑 $r=0.03$ 公分。

为了举例說明电解質濃度对在空气与石英之間所形成的液層厚度之影响，在圖 5 中繪出了

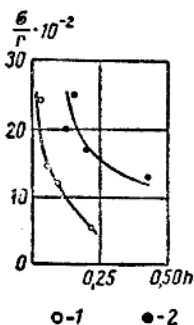


圖 4 0.5当量濃度的 $AlCl_3$ 溶液在玻璃和石英制的毛细管中在与空气之分界面上所形成的液層厚度 $h(\mu)$ 与 $\left(\frac{\sigma}{r} \text{ 尔格/公分}^2\right)$ 数值之关系

1—玻璃制的毛细管；

2—石英質的毛细管。

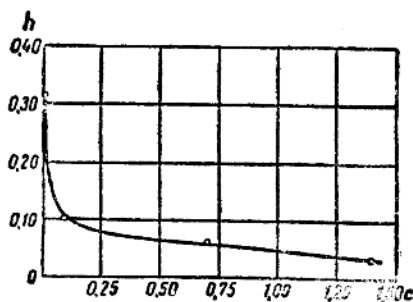


圖 5 电解質水溶液薄層厚度 $h(\mu)$ 与其濃度 c (当量) 的关系

毛细管半徑 $r=0.037$ 公分。

不显著。电解質濃度对潤湿薄膜厚度之影响，可以用澤烈金和庫沙柯夫所發現的离子去溶合作用来闡明[14]。

2. 系統：烴类的液体-电解質的水溶液-玻璃或石英

当在烴类的液体(庚烷)和玻璃之間形成水溶液的薄層时；这一薄層之厚度將逐漸減少，并在最終的時間間隔中实际上返回到零。上述分界面处液体薄層厚度之变化及其最終之消灭，具有一定的規律性，并且能够以令人满意的精确度表现出来。

液体薄層之被排出，不仅可以从量测电阻随時間增加(一直到导电性消失)的結果中看出来，而且当用肉眼在显微镜中观察半徑較大的毛细管中 ($r=0.13$ 公分) 的电解質水溶液 中的庚烷液滴时，也能够看出来。在这种观察中可以看到，在形成薄層之后經過若干時間(30—50秒)，从庚烷

液滴有特殊的“小橋”伸向毛細管內壁，这些“小橋”由于强烈的折射可以清楚地看到。此时庚烷和玻璃之間的電解質水溶液的薄層仍旧存在，并且根据測量电阻的結果它的厚度相当于 10^{-6} 公分（毛細管的內徑 $r=0.13$ 公分）。这样，这些“小橋”的形状逐渐变化，它們出現了，扩大了，而到最后用肉眼可見的全部薄層都被它們所排擠出去。此时形成了毛細管壁被液滴所潤湿的周边。但是液体薄層在某一時間內仍旧存在，因为在这一時間內仍可能測量出导电性。当以小直徑的毛細管来观察时，就不能用肉眼看到薄層的被排出，因为，显而易見，在这种情况下薄層的被排出是比較均衡的發生的。由于在烴类液体和玻璃質毛細管內壁之間并不会形成均衡的液層，在这些情况下只能指出在这一時間內液層的平均厚度。液層之平均厚度与時間之关系曲線，見圖 6，它們表示在不同半徑的毛細管中，在庚烷及玻璃之間所形成的液体(1.8%的 $AlCl_3$ 的溶液)薄層被排擠出来的特性。由这些曲線可以看出，薄層的厚度 h 随着時間有規律的减小，而且液層的被排擠在半徑較小的毛細管中比在半徑較大的毛細管中进行得要快得多。当排擠液層时重力并不起作用，因为在毛細管內的水平和垂直位置上实际上都在同样地排擠液層。

在烴类的液体-電解質的水溶液-玻璃的分界面上，電解質的水溶液薄層随着時間而变薄的过程，及其最終之消失，不可能根据与粘性液体从薄的圓柱狀層中流出有关系的古典的水动力学概念来加以闡明。为了論証这一問題，曾經研究了電解溶液在庚烷和玻璃之間所形成的薄層厚度变化的情况；这一研究不仅在室溫下进行了，而且也在 $t=45^{\circ}C$ ，即液体粘度減小的情况下进行了。此时曾經發現，溫度較高时的液層初期厚度，比溫度較低时要小些，而以液層的被排擠实际上則是相同的，并且与溫度無关。可以提出这样的假定，即由于在兩种液体的分界面上毛細管的表面形状变化無常，排擠出潤湿着玻

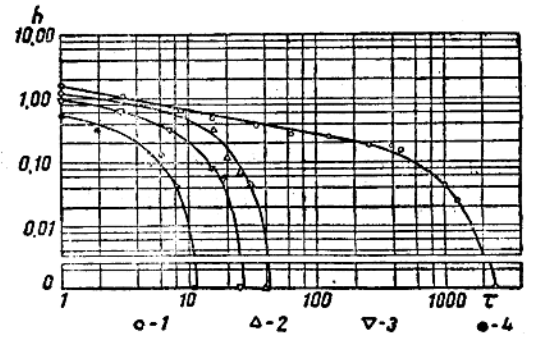


圖 6 1.8%的 $AlCl_3$ 水溶液在不同半徑的玻璃質毛細管中在与庚烷的分界面处形成的薄層平均厚度 $h(\mu)$ 随時間 τ (分) 的变化
 1— $r=0.13$ 公分； 2— $r=0.06$ 公分； 3— $r=0.05$ 公分；
 4— $r=0.03$ 公分。

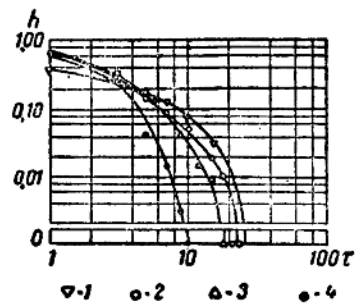


圖 7 電解質的濃度对在庚烷及玻璃之間所形成的薄層平均厚度 $h(\mu)$ 随時間 τ (分) 变化的影响
 1—庚烷-0.1 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃；
 2—庚烷-0.5 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃；
 3—庚烷-0.7 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃；
 4—庚烷-1.4 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃。
 毛細管半徑 $r=0.03$ 公分。

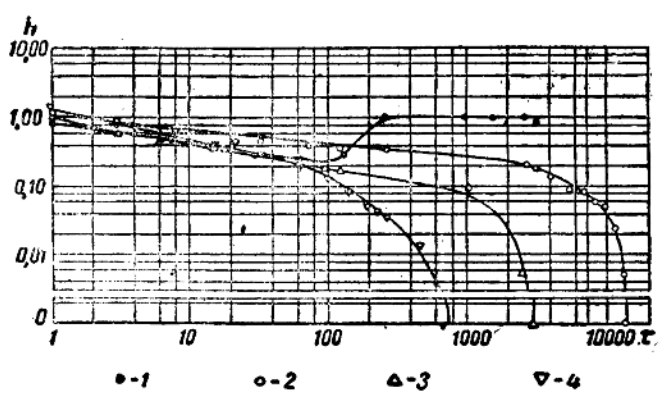


圖 8 電解質的濃度对在庚烷和玻璃之間所形成的薄層平均厚度 $h(\mu)$ 随時間 τ (分) 而变化的影响
 1—庚烷-0.01 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃；
 2—庚烷-0.1 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃；
 3—庚烷-0.5 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃；
 4—庚烷-1.43 当量濃度的 KCl 溶液-玻璃。

璃表面的液体薄層是在与去楔压力相反的作用下發生的。

曾經研究过电解質陽离子价数对液体薄層厚度随着時間而減小的影响。当时曾經發現，随着电解質陽离子价数的增加液層的厚度也略为增大。

对于半徑較小和較大的毛細管，研究电解質(KCl)濃度对液層厚度随着時間而变化的影响之試驗結果，分別列于圖7和圖8中。由圖7和圖8可以看出，电解質的濃度显著地影响着液層存在時間的長短：电解質的濃度愈小，液層就愈难被排挤出来；反之，电解質的濃度愈高，液層就能很快地被排挤出来了。在半徑較大的毛細管中，充分冲淡了的溶液甚至可以形成穩定的液層。

如同由圖8中看出的，0.01当量濃度的KCl溶液所形成的液層厚度，开始时減小，而以后就成为定值了。

如果固相是石英，在庚烷和石英之間所形成的水溶液薄層实际上是均衡的，亦即其厚度可以保持常数。均衡的液層，無論是在帶有一价陽离子的电解液中，或者是在帶有三价陽离子的电解液中都可以得到(圖9)。一边为烃类液体表面，另一边为石英表面所包圍的电解質水溶液薄層的均衡厚度的存在，与玻璃-电解質水溶液-烃类液体的分界面上的液層不同，在后一种分界面上薄層是逐渐被排挤出来的；这种液層的均衡厚度的存在，可以用石英表面比較亲水的性質來說明。

在石英和不極化的烃类液体之間所存在的电解質水溶液薄層之均衡厚度，可在不同半徑的毛細管中加以測定。在圖10中可見，处于庚烷和石英之間的电解質薄層的均衡厚度，和空气和石英之間的薄層一样，可以用它的去楔压力来确定；去楔压力被过剩的毛細管压力所均衡。

当把表面活性物質(十八烷酸)掺入到不極化的烃类液体(庚烷)中时，电解質水溶液的薄層即行破裂，而由于繼續將薄層排挤出来的結果，烃类的液体即潤湿石英的表面。圖11中的曲綫表示0.5当量濃度的KCl溶液薄層之“破裂”；这一溶液薄層一边为石英，另一边为掺

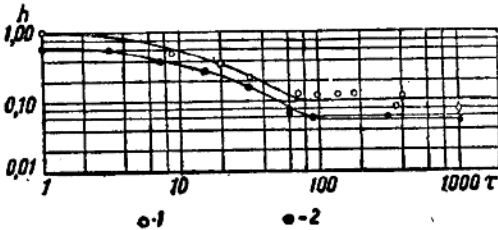


圖9 KCl和AlCl₃水溶液在庚烷和石英之間所形成的薄層厚度h(μ)随着時間τ(分)的变化
1—0.5当量濃度的KCl溶液；2—0.5当量濃度的AlCl₃溶液。毛細管半徑r=0.037公分。

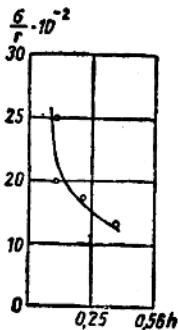


圖10 在石英質的毛細管中0.5当量濃度的AlCl₃溶液在与庚烷之分界面处所形成的液層厚度h(μ)与 $\frac{\sigma}{r}$ (尔格/公分²)数值的
关系

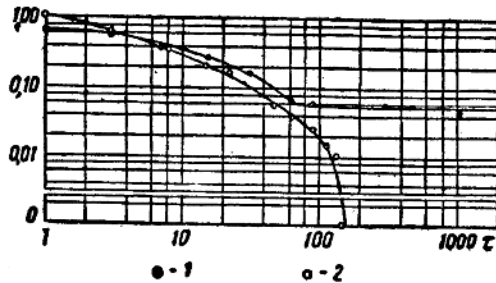


圖11 0.5当量濃度的KCl水溶液在石英与掺入或沒有掺入表面活性物質的烃类液体之間所形成的薄層平均厚度h(μ)随着時間τ(分)的变化

1—庚烷-0.5当量濃度的KCl溶液-石英；2—含有0.1%的十八烷酸的庚烷-0.5当量濃度的KCl溶液-石英。毛細管半徑r=0.037公分。

入了0.1%的十八烷酸溶液之庚烷所包围。为了加以对比，在同一图中还划出了一条曲线；这条曲线表示在液层为不极化液体所包围，从而形成均衡厚度的情况下薄层厚度变化的动态。

由于不极化烃类液体中的表面活性物质的影响，电解质水溶液薄层发生“破裂”；这一点无论是在电解液含一价阳离子(KCl)的情况下，无论是在电解液含三价阳离子(AlCl₃)的情况下，都可以发现。

一边为掺有表面活性物质的不极化烃类液体，而另一边为石英所包围的电解质水溶液薄层之“破裂”，显而易见，可以用石英表面之憎水性来解释；石英表面憎水性之产生，是由于部分的表面活性物质(十八烷酸)从烃类介质转移到水相中去而吸附在石英表面上的缘故。

3. 系统：空气-地层水-石英

为了估计可能在油滞含气区毛细管孔隙中形成的水膜厚度，我们曾测定各种不同的地层水一方面为空气，而另一方面为石英所包围时的薄膜厚度。

所用的各种地层水，它们的物理-化学性质(参考附表)不同。例如，杜玛兹和拉达耶夫油田的地层水是高度矿化的水，而奥尔忠尼启则油田的水则是高碱性的、矿化程度较弱的水。日勃兹油田的水，也含盐不多，是一种弱碱性水。图12表示上述各种地层水薄层厚度的变化情况；这些地层水的薄层一方面为空气，另一方面为石英所包围。

图12中的试验结果证明，杜玛兹和拉达耶夫油田的地层水，在石英质毛细管中在与空气之分界面处并不形成均衡的润湿性的薄膜。形成的薄层逐渐被排挤出去。这些结果可以用处于地层水中之盐类离子的去溶合作用来解释，因为在杜玛兹和拉达耶夫油田的地层水中盐类离子的含量是很大的。奥尔忠尼启则和日勃兹油田的地层水，在与空气之分界面处形成了厚度均衡的液层(奥尔忠尼启则油田的地层水所形成的液层厚度，略大于日勃兹油田的地层水)。

在与空气分界面处(即当液层存在之情况下)，地层水薄层的均衡厚度平均约为 5×10^{-6} 公分。

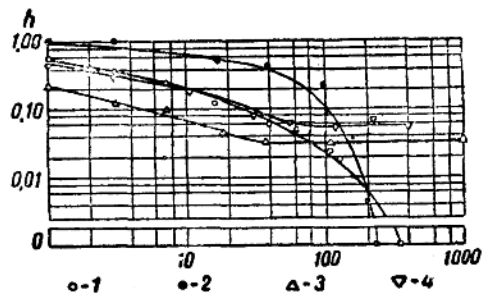


图 12 各种地层水在空气和石英之间所形成的薄层平均厚度 $h(\mu)$ 随着时间 t (分)的变化

1—杜玛兹地层水；2—拉达耶夫地层水；3—奥尔忠尼启则的地层水；4—日勃兹地层水。
毛细管半径 $r=0.037$ 公分。

各种地层水的物理-化学性质

地 层 水	密度 ρ_{20} 克/公分 ³	在与空气分界面上的表面张力 σ_{20} 尔格/公分 ²	在与同一油田的石油分界面上的表面张力 σ_{20} 尔格/公分 ²	在与石油粘度相等的液体分界面上的表面张力 σ_{20} 尔格/公分 ²	pH	导电系数 κ_{20} 欧姆 ⁻¹ × 公分 ⁻¹
杜玛兹油田的	1.184	80.5	20.1	57.2	5.2	0.2520
拉达耶夫油田的	1.160	80.1	31.4	—	7.0	0.1660
奥尔忠尼启则油田的	1.012	66.2	1.4	40.3	9.4	0.0221
日勃兹油田的	1.018	72.3	5.4	—	7.3	0.0360

4. 系统：石油-地层水-石英或玻璃

为了研究在石油及固相之间润湿性的液体薄层之厚度，曾经进行过关于量测地层水在石油及

玻璃，以及在石油与石英之間薄層厚度方面的試驗。曾經对杜瑪茲油田的，拉达耶夫油田的和奥尔忠尼啓則油田的石油和与其相应的地層水进行过研究。正如从所列的表中看到的，头两种石油和与之相应的地層水(杜瑪茲油田的和拉达耶夫油田的)，無論在水的矿化程度方面，無論是在石油的極性方面，因而也就是在其与地層水分界面上之表面張力方面，都与奥尔忠尼啓則的截然不同。

圖 13 所示为研究杜瑪茲地層水在石油与石英之間所形成的薄層厚度方面的試驗結果。

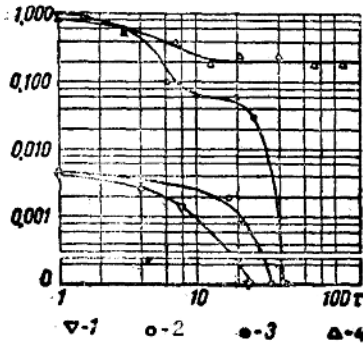


圖 13 杜瑪茲地層水在石油与石英之間所形成的薄層平均厚度 $h(\mu)$ 随時間 τ (分)的变化

1—地層水-石油-石英；2—地層水-与石油等粘度的液体-石英；3—0.1当量濃度的 $AlCl_3$ 溶液-石油-石英；4—0.1当量濃度的 $AlCl_3$ 溶液-与石油等粘度的液体-石英。

毛細管半徑 $r=0.037$ 公分。

由所引材料可見，杜瑪茲地層水在石油与石英之間并不形成均衡的潤湿薄膜(当杜瑪茲地層水处于石油与玻璃之間時也會得到相同的結果)。最初形成很薄的膜(10^{-7} 公分左右)，这一薄膜很快就破裂了。显而易见，薄層的“破裂”，既与杜瑪茲地層水中的大量鹽类离子之去溶合作用有关系，也与石油含有表面活性物質。从而使石英表面憎水化(当將十八烷酸掺入庚烷中時也發生类似的憎水作用)有关系。这种解釋已被兩类試驗所証实：在第一类試驗中，量測了地層水在与杜瑪茲石油等粘度的不極化烴类液体之分界面上的薄層厚度；第二类試驗中，量測了低濃度的电解液(0.1当量濃度的 $AlCl_3$ 溶液)在与杜瑪茲石油分界面上之厚度，以及这一电解液在与石油等粘度的不極化烴类液体分界面上之厚度。如同从所援引的曲綫圖上看出的，杜瑪茲地層水在与石油等粘度液体的分界面上，其薄層厚度随着時間所發生的变化，实际上与其在和石油之分界面上所發生的变化是相同的。这一結果說明，水的性質在液層厚度之形成及其随時間的变化中起着决定性的作用。同时还要指出，石油使石英表面憎水化同样也有助于將地層水薄層挤排出来。这可以从低濃度的电解液在与石油的分界面上薄層破裂，而在与石油等粘度的不極化烴类液体的分界面上薄層保持均衡看出来。

当以拉达耶夫地層水在与拉达耶夫石油之分界面处进行試驗时，發現在石油和石英之間在开始时不会形成潤湿薄膜，看来，这是与水的薄層很快地破裂有关，而这种很快的“破裂”则是由于水的高度矿化所引起的。

奥尔忠尼啓則的地層水，当其处于石油和玻璃之間，同样，当其处于石油和石英之間時，薄膜厚度与時間的关系可以取为定值，亦即形成均衡的潤湿液層。奥尔忠尼啓則地層水在石油和玻璃之間所形成的薄層厚度的变化情况，示于圖 14 中。由这一曲綫圖可見，在与石油之分界面上，奥尔忠尼啓則地層水的均衡液層相当厚，大約为 10^{-8} 公分。奥尔忠尼啓則地層水的均衡潤湿液層之存在，無法用水本身的性質(鹼性)来解釋，因为同样的水在与石油等粘度的液体分界面处并不形成均衡的潤湿薄膜。奥尔忠尼啓則地層水的均衡潤湿液層存在的决定性因素，在与石油之分界面处地層水的表面張力特別小。表面張力的数值較小標誌着过剩的毛細管压力 $\frac{\sigma}{r}$ 数值也較小。于是，与过剩的毛細管压力成比例的薄層的去楔入压力也就較小。处于石油和石英之間的奥尔忠尼啓則地層水薄層的厚度，和在石油和玻璃之間的厚度一样。为了研究在毛細管半徑为定值时，潤湿性液体在石油与石英之間的薄層厚度与过剩的毛細管压力之間的关系。曾經研究过在石油-水的界面上液層厚度 h 与表面張力 σ 的关系。由于奥尔忠尼啓則的石油在与地層水的界面处有着十分小的表面張力(近乎 1 尔格/公分²)，利用它来作表面張力数值变化范围較大(从 1.5 到 40 尔格/公分²)的溶液是比較方便的。

在圖 15 中表明奥尔忠尼啓則地層水薄層厚度 h 与其在和石油的各种溶液分界面上的表面張力