

Министерство образования Российской Федерации
Российский государственный университет нефти и газа
им. И.М. Губкина

Факультет разработки нефтяных и газовых месторождений

Кафедра нефтегазовой подземной гидромеханики
направление 553600 – «Нефтегазовое дело»

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

на тему: «Исследование нефтяных дисперсных систем рефрактометрическим методом»

Выполнил:

Орлов И. Р., группа НД – 00 – 1

ПОДПИСЬ

Руководитель:

д.т.н., проф. Евдокимов И.Н.

ПОДПИСЬ

Работа допущена к защите

Зав. кафедрой: проф. Кадет В.В.

ПОДПИСЬ

Дата защиты _____

Оценка ГАК _____

Москва 2004г.

Содержание.

Введение	3
1. Обзорная часть	4
2. Приборы и материалы	13
3. Измерения и анализ полученных данных	25
Заключение	35
Использованная литература	36

Введение.

Современное состояние ресурсной базы нефти характеризуется ростом доли трудно разрабатываемых запасов.

В процессе разработки и эксплуатации месторождений за счет изменения термобарических и геолого-промысловых условий, а также фильтрационных процессов происходит существенное изменение состава и фазового состояния добываемой продукции. Поэтому эффективная разработка и эксплуатация месторождения требует проведения широкомасштабных исследований по всему эксплуатационному фонду скважин. То есть необходимо знать физико-химические свойства нефти, её состав, условия залегания и многие другие факторы. Для продуктивного развития отрасли необходимо внедрение новых методов определения этих параметров.

Замечено, что свойства нефти даже в покое изменяются во времени и сильно зависят от внешних условий. Иногда в результате небольшого изменения внешних факторов, например, температуры или состава, свойства нефти меняются резко. Поэтому для изучения внутренней структуры и состава нефти больше подходят методы, которые не вносят в исследуемую среду дополнительные возмущения. Для этих целей подходят оптические методы. Считается, что на свойства изучаемых веществ они не сильно влияют.

В данной работе произведено исследование нефти рефрактометрическим методом. А также получен и опробован метод определения зависимости плотности от температуры, основанный на рефрактометрических измерениях.

1. ОБЗОРНАЯ ЧАСТЬ.

1.1. ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ В ПРЕДЕЛАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Химический состав нефти меняется как от залежи к залежи в пределах одного месторождения, так и в пределах каждой залежи. Наблюдения за изменением состава и свойств нефти могут помочь при анализе разработки нефтяных месторождений, уточнить такие сведения о разработке, как направление движения жидкостей в пласте, приток жидкости из отдельных пластов и т. д.

Методы анализа должны быть объективными дающими определенные легко воспроизводимые количественные сведения о свойствах нефти. Наиболее подходят для этой цели физико-химические методы.

Физические свойства нефти (очень низкая электропроводность, присутствие воды, которую часто невозможно удалить из нефти полностью) делают мало пригодными для этих целей электрохимические методы анализа. Наиболее подходящими являются оптические методы.

Следует иметь в виду, что при добыче нефти из скважин мы имеем дело с единой нефтеводонасыщенной системой пласт — забой скважины — ствол скважины с оборудованием для подъема нефти на поверхность. При бурении скважины ее призабойная зона обогащается веществами, принесенными промывочной жидкостью. В процессе эксплуатации скважины ведется обработка призабойной зоны различными реагентами: поверхностно-активными веществами, соляной кислотой, ингибиторами коррозии и т.д. Нефть взаимодействует с эксплуатационным оборудованием, обогащаясь продуктами этого взаимодействия и коррозии. Все это приводит к тому, что атомарный состав нефти, добываемой из скважины, может отличаться от состава нефти, сходящейся в пласте. Атомарный состав нефти может претерпевать изменения, обусловленные проведением разных работ в скважинах. Из этого следует, что необходимо судить о составе нефти по ее

свойствам, мало зависящим от указанных факторов. Из оптических методов этому условию отвечают рефрактометрические, поляриметрические и спектрофотометрические методы исследования.

Рефрактометрические методы — методы измерения преломляющей способности нефти, определяемой групповым составом нефти и тесно связанной с ее плотностью.

1.2. ПОНЯТИЕ РЕФРАКЦИИ.

Рефракция - это явление преломления света на границе раздела двух сред, различных по оптической плотности.

Рефрактометрия - это измерение преломления света. Количественно рефракцию оценивают по углу или показателю преломления света. Поэтому рефрактометрический метод анализа - это метод, основанный на зависимости угла или показателя преломления света от состава системы (так как каждая система отличается определенной оптической плотностью).

Чаще всего для количественной оценки преломления света используют показатель преломления. Различают понятия абсолютного и относительного показателя преломления.

Преломление света связано с изменением скорости света при переходе из одной среды в другую.

Абсолютный показатель преломления света N -это отношение скорости света в вакууме v_v к скорости прохождения света в другой среде v_{cp} .

$$N = \frac{v_v}{v_{cp}}$$

Так как, скорость света в вакууме максимальная, показатель преломления не может быть меньше единицы.

Относительный показатель преломления света n_{12} — это отношение скорости света в одной среде к скорости прохождения света в другой среде.

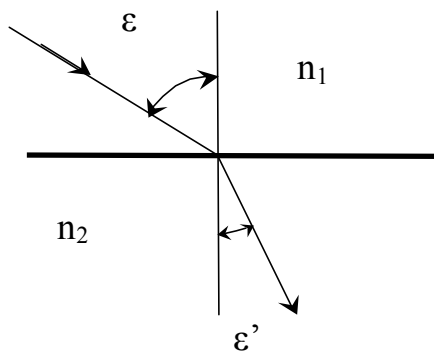


Рис.1 Схема преломления луча света

Так как показатель преломления не может быть меньше единицы, под первой средой всегда имеется в виду менее оптически плотная. Если первой средой является воздух, то

$$n_{12} = \frac{v_{\text{воздух}}}{v_{\text{сп}}}$$

Если ни одна из сред не является воздушной, то

$$n_{12} = \frac{v_{\text{сп1}}}{v_{\text{сп2}}}$$

Согласно закону преломления света, относительный показатель преломления света равен отношению синуса угла падения к синусу угла преломления

$$n_{12} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Скорость света в каждой среде может быть рассчитана, исходя из показателя преломления относительно воздуха:

$$v_{\text{сп1}} = \frac{v_{\text{возд}}}{n_1}$$

и

$$v_{\text{сп2}} = \frac{v_{\text{возд}}}{n_2}$$

Подставив значение скоростей света в каждой среде, получим

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Показатель преломления зависит от природы вещества, температуры, длины волны падающего света, концентрации (для растворов) и давления (для газов).

Каждое вещество в твердом или растворенном состоянии состоит из определенных частиц (молекул, ионов), которые в различной степени препятствуют прохождению света, поэтому при прочих равных условиях показатель преломления для каждого вещества - своя величина. С увеличением температуры показатель преломления уменьшается, поэтому для определения показателя преломления при постоянной температуре рефрактометры снабжены устройствами для термостатирования.

При рассмотрении данного вопроса хотелось бы показать, что показатель преломления может быть представлен в другой форме с мнимой частью

$$\hat{n} = n \cdot (1 + ik)$$

Проследим, как получается выражение в данном виде

Рассмотрим однородную изотропную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , магнитной проницаемостью μ и проводимостью σ . Используя, что

$$j = \sigma \cdot E$$

$$D = \epsilon \cdot E$$

$$B = \mu \cdot H$$

Запишем уравнения Максвелла в виде

$$\text{rot}H - \frac{\epsilon}{c} \dot{E} = \frac{4\pi}{c} \sigma \cdot E \quad (1)$$

$$\text{rot}E + \frac{\mu}{c} \dot{H} = 0 \quad (2)$$

$$\text{div}E = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad (3)$$

$$\operatorname{div} H = 0 \quad (4)$$

Легко видеть, что для электромагнитного возмущения, падающего извне на проводник, можно заменить уравнение (3) на уравнение $\operatorname{div} E = 0$. Действительно, если мы применим операцию дивергенции к уравнению (1) и используем уравнение (3), то получим

$$-\frac{\varepsilon}{c} \operatorname{div} \dot{E} = \frac{4\pi}{c} \sigma \frac{4\pi}{\varepsilon} \rho$$

Дифференцируя уравнение (3) по времени, найдем

$$\operatorname{div} \dot{E} = \frac{4\pi}{\varepsilon} \dot{\rho}$$

Исключая $\operatorname{div} \dot{E}$ из двух последних уравнений, получим

$$\dot{\rho} + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \rho = 0 \quad (5)$$

или после интегрирования

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \text{ где } \tau = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma} \quad (6)$$

Таким образом, видно, что плотность электрического разряда ρ экспоненциально уменьшается со временем. Время релаксации τ чрезвычайно мало для любой среды, обладающей заметной проводимостью. Для металлов это время значительно меньше периода колебаний волны. Для разумного значения ε , которого можно ожидать, τ так мало по сравнению с периодом световой волны, что в металле ρ всегда практически равно нулю. Тогда уравнение (3) можно переписать в виде

$$\operatorname{div} E = 0 \quad (7)$$

Из (1) и (2) после исключения H и использования (7) следует, что E удовлетворяет волновому уравнению

$$\nabla^2 E = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \ddot{E} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \dot{E} \quad (8)$$

Наличие члена с E означает затухание волны, т.е. при распространении через среду волна постепенно ослабевает.

Если поле монохромно и обладает циклической частотой ω , т.е. если \mathbf{E} и \mathbf{H} имеют вид $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, то производя $\frac{\partial}{\partial t} \equiv -i\omega$, и уравнения (1) и (2) можно переписать следующим образом:

$$\text{rotH} + \frac{i\omega}{c}(\varepsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega})E = 0 \quad (9)$$

$$\text{rotE} - \frac{i\omega\mu}{c} = 0 \quad (10)$$

Тогда уравнение (8) примет вид

$$\nabla^2 E + \hat{k}^2 E = 0 \quad (11)$$

где

$$\hat{k}^2 = \frac{\omega^2 \mu}{c^2}(\varepsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}) \quad (12)$$

Если ввести величину

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (13),$$

то они формально станут идентичными с соответствующими уравнениями для непроводящих сред, где фигурируют вещественная диэлектрическая проницаемость ε .

Аналогично с непроводящими средами станет еще ближе, если, кроме комплексного волнового числа \hat{k} и комплексную диэлектрическую проницаемость $\hat{\varepsilon}$, ввести также комплексную фазовую скорость \hat{v} и комплексный показатель преломления \hat{n} , которые определяются как

$$\hat{v} = \frac{c}{\sqrt{\mu\hat{\varepsilon}}}, \hat{n} = \frac{c}{\hat{v}} = \sqrt{\mu\hat{\varepsilon}} = \frac{c}{\omega} \hat{k} \quad (14)$$

положим

$$\hat{n} = n \cdot (1 + i\kappa) \quad (15)$$

где \mathbf{n} и $\mathbf{\kappa}$ вещественны, и назовем $\mathbf{\kappa}$ показателем затухания. Величины \mathbf{n} и $\mathbf{\kappa}$ легко выразить через материальные постоянные ε , μ , σ . Возводя в квадрат обе части (15), получим

$$\hat{n}^2 = n^2(1 + 2i\kappa - \kappa^2)$$

Кроме того, из (14) и (15) имеем

$$\hat{n}^2 = \mu\hat{\varepsilon} = \mu \cdot \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)$$

Приравнивая вещественные и мнимые части в этих двух выражениях для n^2 , получим

$$n^2(1 - \kappa^2) = \mu\varepsilon \quad (16)$$

$$n^2\kappa = \frac{2\pi\mu\sigma}{\omega} = \frac{\mu\sigma}{\nu} \quad (17)$$

Отсюда следует, что

$$n^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\mu^2\varepsilon^2 + \frac{4\mu^2\sigma^2}{\nu^2}} + \mu\varepsilon \right\} \quad (18)$$

$$n^2\kappa^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\mu^2\varepsilon^2 + \frac{4\mu^2\sigma^2}{\nu^2}} - \mu\varepsilon \right\} \quad (18)$$

1.3. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТИ

Изменения химического состава нефти по простиранию и мощности пласта приводят к изменению коэффициента преломления нефти, представляющего отношение скоростей распространения света в воздухе и в исследуемой среде. Коэффициент преломления исследуемого вещества имеет наибольшую величину для лучей света с наименьшей длиной волны. С увеличением длины волны света коэффициент преломления уменьшается. Поэтому определения коэффициента преломления проводятся для лучей света с длинами волн, соответствующими длинам волн наиболее ярких фраунгоферовых линий в спектрах излучения некоторых веществ. Обычно определяют коэффициент преломления среды для желтой линии натрия (линия Д, длина волны 589 миллимикрон) при температуре исследуемой среды 20°C. Обозначается эта величина коэффициента преломления $n_{D, 20}^{\alpha}$.

Определение коэффициента преломления нефти проводится с помощью рефрактометра. Наиболее распространенным прибором этого типа, к тому же удобным и простым в обслуживании и дающим достаточно, точные результаты, является рефрактометр ИРФ-454Б 2.

Определение коэффициента преломления — очень быстрая операция и даже при повторных исследованиях время, затрачиваемое на анализ одной пробы очень невелико.

Следует иметь в виду, что из тонкой пленки нефти нанесенной на призму рефрактометра, очень быстро улетучиваются наиболее легкие предельные углеводороды, и коэффициент преломления при этом заметно увеличивается. Поэтому следует как можно быстрее нанести каплю нефти на стекло и сразу закрыть измерительную головку прибор.

Изучение распределения величины коэффициента преломления нефти на Манчаровской площади показало, что наименьшим значением коэффициента преломления обладает нефть, отобранная в своде складки. С приближением к первоначальному водонефтяному контакту по падению пласта коэффициент преломления увеличивается. Проведенные на Манчаровском месторождении исследования показали, что между величиной коэффициента, преломления и разностью отметок плоскости первоначального ВПК и точкой, где отобрана нефть, имеется корреляционная связь. Уравнение регрессии этой связи на 19/IX 1965 г. имело вид:

$$n_{\alpha}^{20} = 1,5263 - 0,000172H,$$

где n_{α}^{20} — коэффициент преломления нефти при температуре 20 °С и атмосферном давлении; H — разность отметок первоначального ВПК и кровли продуктивного пласта в скважине.

Коэффициент корреляции этой связи r^2 равен 0,686. Абсолютная величина коэффициента корреляции довольно низкая.

Увеличение нефти с приближением к ВНК отражает увеличение содержания в нефти ароматических соединений, которые по сравнению с метановыми и нафтеновыми углеводородами имеют наибольший коэффициент светопреломления.

С приближением к водонефтяному контакту увеличивается содержание в нефти асфальтенов. Благодаря тому, что содержание ароматических углеводородов также увеличивается, нефти этих участков пласта представляют

собой достаточно устойчивые коллоидные системы, дисперсной фазой которых являются асфальтово-смолистые вещества.

Аналогичные результаты были получены при исследовании коэффициентов преломления нефтей Игметовской и Яркеевской площадей Манчаровского нефтяного месторождения. На этих площадях также отмечено наличие корреляционной связи между коэффициентом преломления нефти и расстоянием до первоначального водонефтяного контакта. Коэффициенты корреляции имеют абсолютную величину от 0,65 до 0,75.

Как уже указывалось, определение коэффициент преломления нефти проводится очень быстро. Однако, из-за нерезкой границы освещенного и неосвещенного полей в окуляре точность определения этого коэффициента низкая. Вероятно, по этой причине и коэффициент корреляции связи между коэффициентом преломления нефти и расстоянием до ВНК по абсолютной величине невысокий. Это затрудняет использование данных о коэффициентах преломления добываемых нефтей для контроля за движением пластовых нефтей.

2. ПРИБОРЫ И МАТЕРИАЛЫ.

При проведении эксперимента были использованы следующие приборы:

1. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М.
2. Термостат U2.
3. Пикнометр (стандартный) ($V=50\text{мл}$)
4. Весы (стандартные)
5. Термометр

2.1. РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-454 Б2М.

Устройство и порядок выполнения работ.

Предназначен рефрактометр лабораторный ИРФ-454 Б2М (рис.1) предназначен для измерения показателя преломления n_D .

Эксплуатироваться он в помещениях с кондиционированным или частично кондиционированным воздухом при температуре от 18 до 20°C и относительной влажности не более 80%.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Диапазон измерения

показателя преломления n_D от 1.2 до 1.7

Предел допустимой

основной погрешности n_d

по показателю преломления 10^{-4}

Сходимость показаний

показателя преломления n_d не более $5 \cdot 10^{-5}$

Температура измеряемой жидкости от 10 до 60°C

Масса рефрактометра с принадлежностями, кг, не более 4.1

РЕФРАКТОМЕТРА СОСТОИТ ИЗ

Рефрактометр ИРФ-454 Б2М 1

Блок рефрактометрический 1

Термометр 2

1. Принцип действия и оптическая схема

Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления .

Рефрактометром можно исследовать вещества с показателем преломления от 1,2 до 1,7, а также определять массовую долю растворимых в воде сухих веществ.

Все измерения следует проводить в «белом» свете (дневном или электрическом). Показатель преломления прозрачных сред следует измерять в проходящем свете, а полупрозрачных и мутных - в отраженном. Для этого несколько капель исследуемой жидкости поместить между двумя гипотенузными гранями АВ призмы 1 и А₁В₁ призмы 3. Лучи света проходят осветительную призму 3, рассеиваясь на выходе матовой гранью А₁В₁ входят в исследуемую жидкость и падают на полированную грань АВ измерительной призмы 1 (рис. 3).

Поскольку на рефрактометре исследуются вещества, показатель преломления которых меньше показателя преломления измерительной призмы, то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкости и стекла, войдут в измерительную призму 1.

По закону преломления имеем:

$$\sin \varphi = n/N$$

$$\sin \beta = N \cdot \sin \beta'$$

$$\text{причем } \beta' = \varphi - \alpha$$

Исключая промежуточные углы β' и φ из уравнений (1), (2), (3), получим формулу для определения показателя преломления исследуемого вещества

$$n = \sin \alpha (N^2 - \sin^2 \beta)^{1/2} + \cos \alpha \cdot \cos \beta$$

где N - показатель преломления измерительной призмы;

β - угол выхода луча из измерительной призмы;

α - преломляющий угол измерительной призмы.

При рассмотрении пучка лучей, выходящих из призмы 2 (рис. 4) в зрительную трубу (7—линза склеенная, 8—сетка, 9-окуляр), верхняя часть поля зрения будет освещена, а нижняя останется темной. Получаемая граница светотени определяется пучком, выходящим из призмы 2 под предельным углом β . Граница светотени с перекрестием, штрихи шкалы 16 и отсчетный штрих призмы 10 оптической системой (16- шкала, 12—объектив, 11-зеркало) проецируются в фокальную плоскость окуляра 9.

Наблюдая в окуляр 9, следует совместить границу светотени с перекрестием сетки 3, разворачивая зеркало 4 и жестко связанную с ним шкалу 16, а потом снять значение показателя преломления компенсатор 6, состоящий из двух призм прямого зрения (призм Амичи).

Призмы Амичи вращаются вокруг оптической оси в противоположные стороны.

Для выставления начала отсчета необходимо перемещать объектив 12 в плоскости, перпендикулярной поверхности штрихов шкалы 16.

Для подсветки шкалы 16 и окраски поля зрения служат зеркало 13 и светофильтр 14.

При работе в отраженном свете измерительную призму 2 необходимо подсвечивать зеркалом 1.

2. Конструкция.

Основные сборочные единицы смонтированы в металлическом корпусе.

На корпус выведены маховики и заглушка, направляющие типа «ласточкин хвост» 1, 13 (см. рис. 2) для установки рефрактометрического блока; в верхней части корпуса размещен окуляр.

Корпус закрыт крышкой, в которую вмонтированы светофильтр и зеркало 11.

Рефрактометрический блок состоит из двух частей: верхней и нижней. Нижняя неподвижная часть является измерительной, а верхняя - осветительной призмой. Осветительную призму за рукоятку 8 следует откинуть на угол $\sim 100^\circ$.

УСТРОЙСТВО РЕФРАКТОМЕТРА

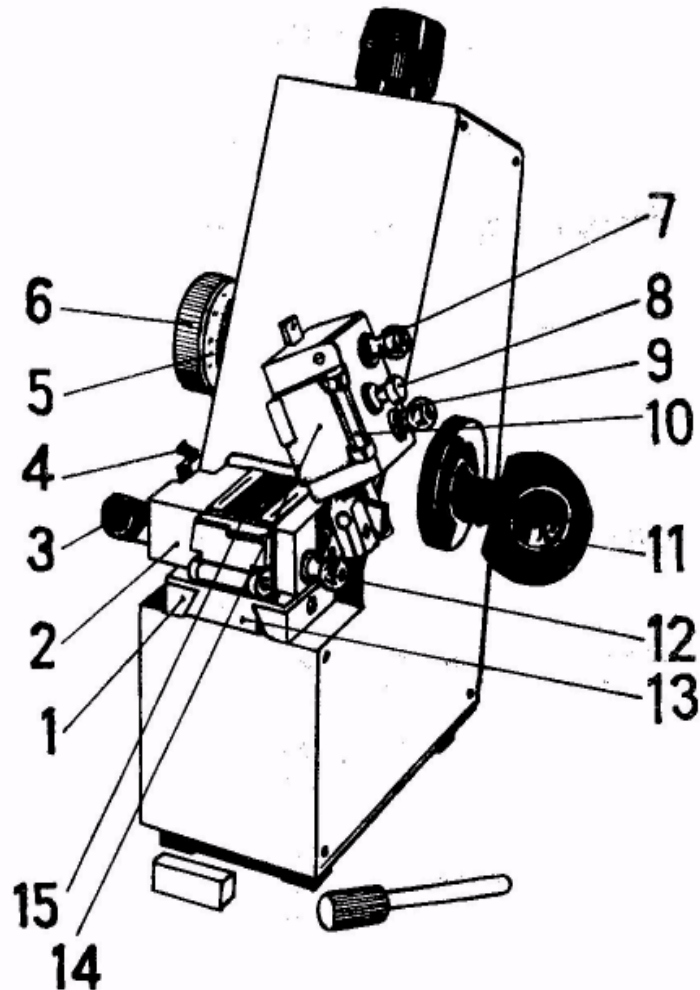


Рис. 2. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М.

- 1 - направляющая; 2 - рефрактометрический блок; 3 - штанцер;
4 - крючок; 5 - шкала; 6 - нониус; 7 - штанцер; 8 - рукоятка;
9 - штанцер; 10 - шарнир; 11 - зеркало; 12 - штанцер;
13 - направляющая; 14 - заслонка; 15 - зеркало

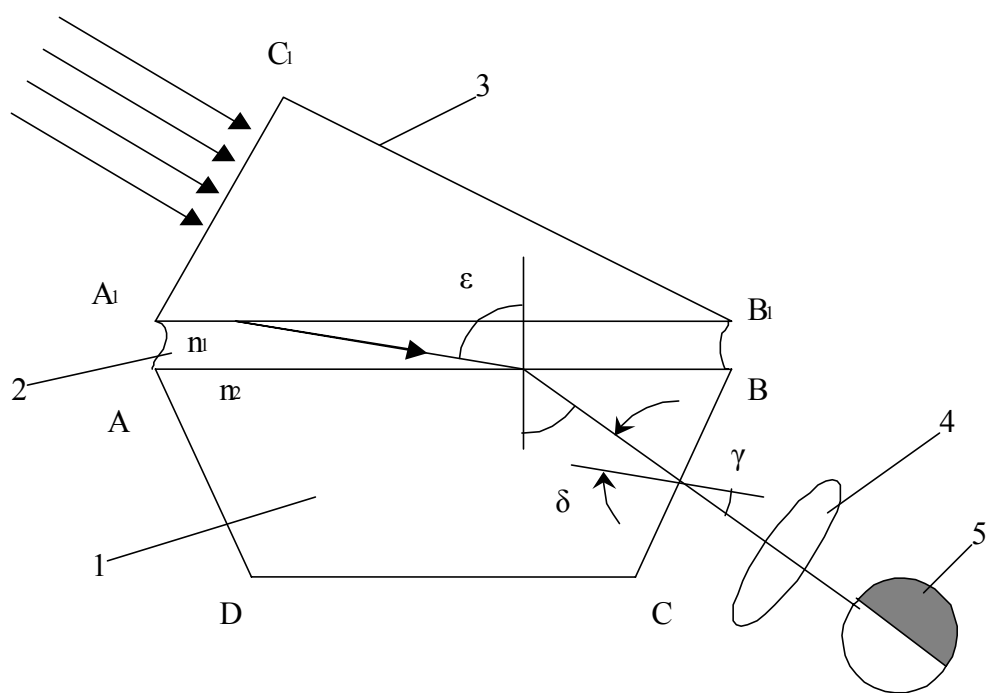


Рис.3. Схема призм рефрактометра

1 - призма измерительная; 2 - жидкость исследуемая; 3 - призма осветительная

Так как показатель преломления исследуемого вещества (особенно жидкости) в значительной мере зависит от температуры, то для контроля температуры измерительной призмы следует использовать термометр, а при необходимости для поддержания постоянной температуры в оправках призм предусмотрены камеры, через которые пропускают воду. Подавать и отводить воду через резиновые шланги, надеваемые на штуцера 3, 7, 9, 12. При установке на корпусе рефрактометрического блока его следует довести по направляющим до упора и зафиксировать котировочным ключом.

Поиск границы раздела светотени и совмещение ее с перекрестием сетки 8 (см. рис. 4) проводить разворотом зеркала и шкалы, вращая маховик.

Величина показателя преломления исследуемого вещества со шкалы 16 (см. рис. 3) системой: призма 15, объектив 12, зеркало 11, призма 10 - проецируется в фокальную плоскость окуляра.

Объектив 12 перемещается в плоскости, перпендикулярной поверхности штрихов шкалы. Для этого необходимо снять заглушку 2 и котировочным ключом осторожно повернуть головку винта в требуемую сторону. Призмы Амичи маховиком поворачиваются одновременно в разные стороны, изменяя при этом угловую дисперсию компенсатора и устраняя цветную кайму границы раздела света и тени. Вместе с маховиком 3 вращается шкала 5, с которой следует снять отсчет. Шкала разделена на 120 делений. Поворот маховика на одно деление шкалы соответствует повороту призм Амичи на 3° . Десятые доли деления шкалы 5 следует определять по нониусу 6. Одно деление нониуса соответствует повороту призм Амичи на $0,3^\circ$.

Зеркало 11 служит для подсветки шкалы и имеет разворот в двух плоскостях.

2.2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ РЕФРАКТОМЕТРА

Перед началом работы проверяется юстировка рефрактометра. Так как юстировка обязательна после установки рефрактометрического блока. Контроль юстировки можно осуществить по дистиллированной воде или по контрольной пластине. Производился контроль по дистиллированной воде

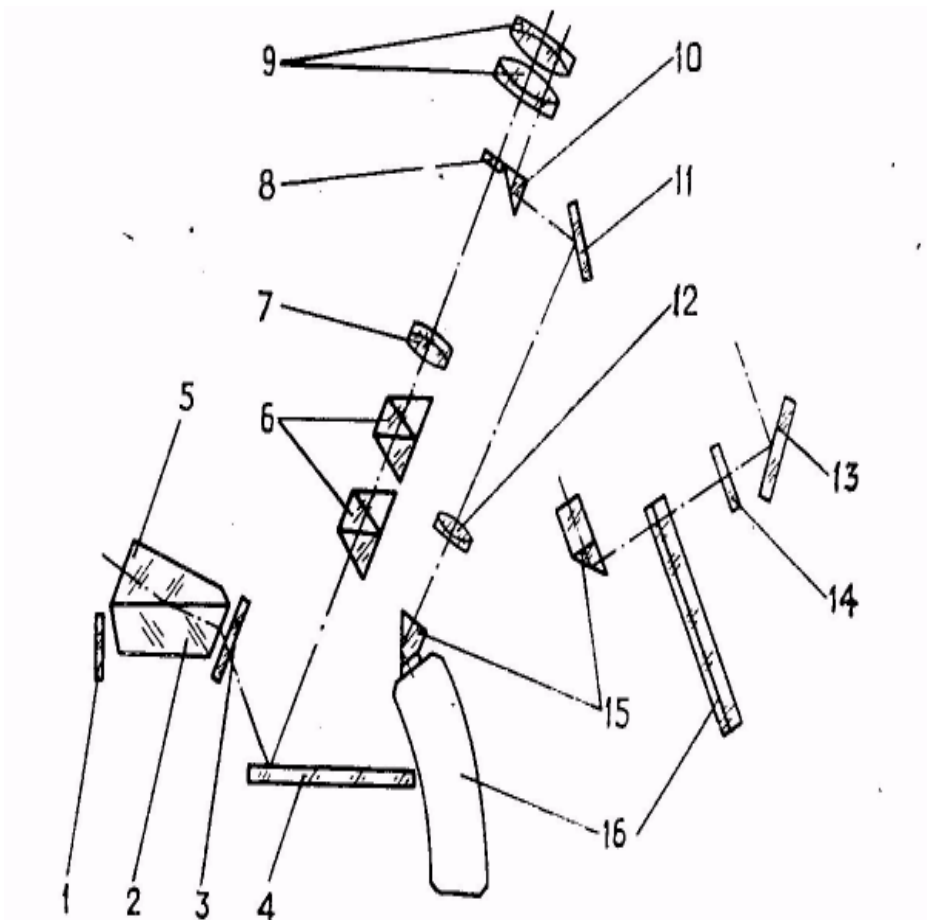


Рис. 4 Схема оптическая рефрактометра ИРФ-454 Н2М

- 1 - зеркало; 2 - призма измерительная; 3 - стекло защитное; 4 - зеркало; 5 - призма осветительная; 6 - компенсатор; 7 - линза склеенная; 8 - сетка; 9 - окуляр; 10 - призма AP-900;
- 11 - зеркало; 12-объектив; ,13 - зеркало; 14- светофильтр;
- 15 - призма; 16 - шкала

(рис.5, табл.1) и потом сравнились значения опытных данных по глицерину с табличными данными(рис.6,табл.2.).

Контроль юстировки рефрактометра лучше производить при температуре 20°C.

При использовании контрольных пластин для юстировки окружающая температура не должна выходить за пределы (20±2)°C. а при юстировке по дистиллированной воде необходимо провести термостатирование с точностью ± 0,2 °C, в противном случае следует пользоваться таблицу. Нанесение дистиллированной воды на призму и измерение ее проводить по методике работы с жидкостями.

Если средняя величина пятикратных отсчетов отличается более чем на $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ от значения n_d награвированного на контрольной пластине, а для дистиллированной воды - от данных в таблице, то рефрактометр следует подъюстировать. Для этого необходимо отвернуть заглушку 2 (см. рис.2) и котиловочным ключом подвинтить головку винта, совместив значение шкалы, соответствующее награвированному на контрольной пластине значению показателя преломления, с отсчетным индексом. Граничная линия светотени при этом должна проходить точно через центр перекрестия.

После юстировки по воде мною был проведен опыт для сравнения экспериментальных и справочных значений с глицерином.

ПОРЯДОК РАБОТЫ

1. Установка окуляра

Вывинтить окуляр до упора. Затем повернуть его по часовой стрелке до тех пор, пока перекрестие в верхней части освещенного поля зрения не будет видно резко. Одновременно он фокусируется на резкость и изображение шкалы в нижней части поля зрения.

2. Установка освещения

Источником света может служить электролампа или дневной свет. Рекомендуется использовать матовую электролампу мощностью 25-40 Вт, устанавливаемую на некотором расстоянии от рефрактометра.

Таблица 1

Значения показателя преломления воды от температуры (данные юстировки)

t, C	N	t, C	n
15	1,3334	21	1,3329
16	1,3333	22	13328
17	1,3332	23	1,3327
18	1,3332	24	1,3326
19	1,3331	25	1,3325
20	1,333		

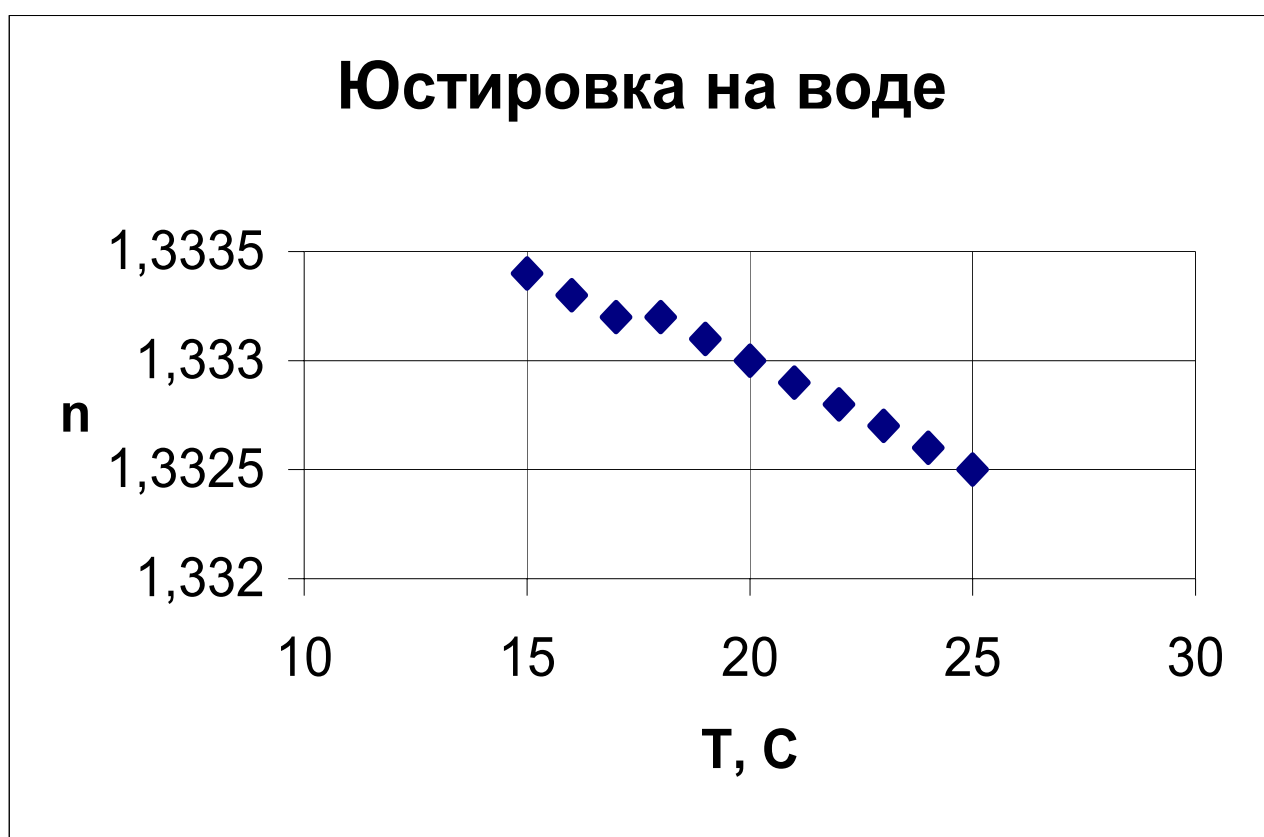


Рис.5 График зависимости показателя преломления воды от температуры по данным юстировки

Таблица 2 Значение показателя преломления глицерина от температуры, полученные в результате эксперимента и по справочнику.

справочник		Эксперимент	
%, глицерина	n	%, глицерина	n
0	1,3333	11,3	1,3525
10	1,348	14,4	1,3495
20	1,3575	19	1,3545
30	1,3707	23	1,348
40	1,3841	30,5	1,3735
50	1,3981	39,4	1,381
60	1,413	53	1,3995
70	1,4279	70,2	1,424

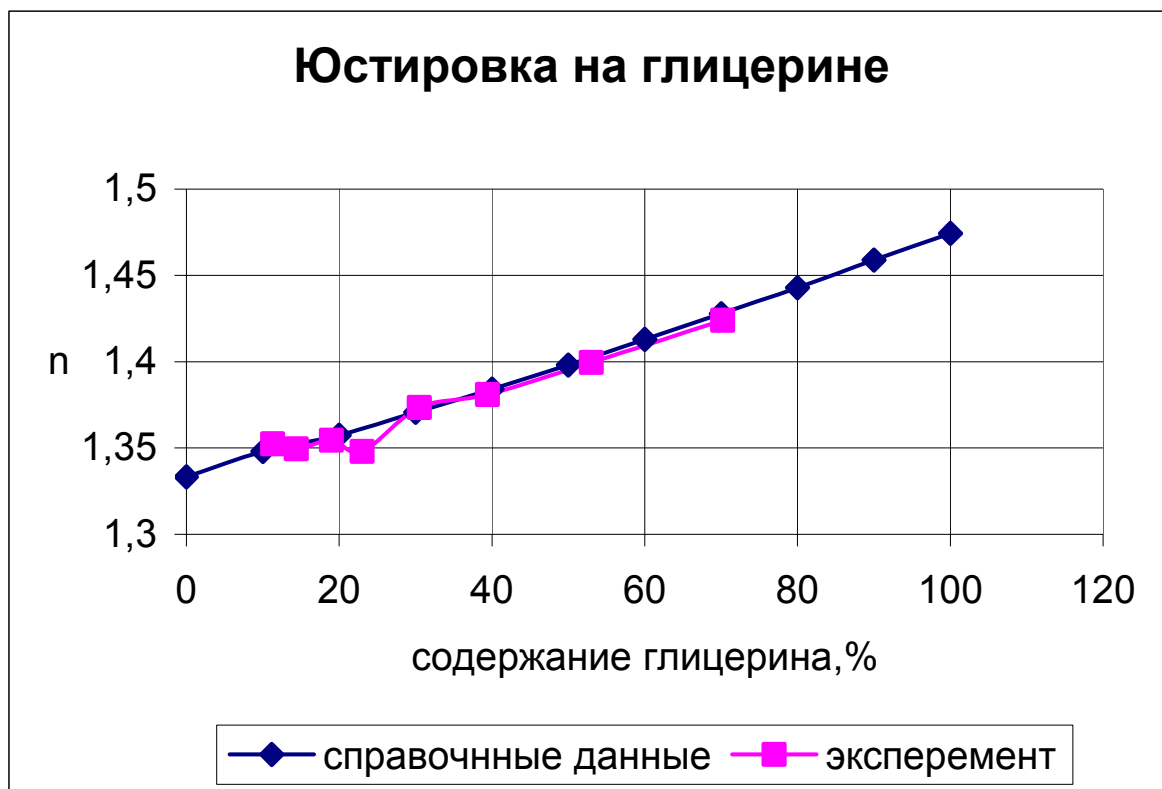


Рис 6. График зависимости показателя преломления глицерина по справочнику и по эксперименту после юстировки.

Рефрактометр и источник света установить так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направить свет во входное окно измерительной призмы.

3. Установка образца

Работая с жидкими веществами, то просто на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанести две-три капли жидкости. Опустить осветительную призму и прижать ее крючком 4 (см. рис. 4).

Измерения прозрачных жидкостей проводить в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом.

Нефть и другие жидкие углеводороды чаще всего являются окрашенными и мутными пробами. Поэтому измерения лучше производить в отраженном свете. Для этого закрыть заслонку 14 и откинуть зеркало 15, с помощью которого направить свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

4. Измерение показателя преломления

После установки исследуемого образца на измерительной призме установить окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала 11 добиться наилучшей освещенности шкалы. Вращением маховика границу светотени ввести в поле зрения окуляра.

Вращать маховик до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, маховиком навести границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления, соответствующей выбранному рефрактометрическому блоку, снять отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 10 (см. рис. 4).

5. Чистка призм

Поверхности призм числиться после каждого измерения. Окончив отсчет, открывается рефрактометрический блок и чистой мягкой салфеткой или

листочком фильтровальной бумаги удалиться основное количество жидкости с рабочих поверхностей призм и оправ.

Так как в данном эксперименте измерения проводились на нефти, а это темный образец, то измерения проводились в отраженном свете. Был выбран красный светофильтр, так как именно в этом спектре лучше всего просматривается граница.

2.2 ТЕРМОСТАТ U2.

Для снятия температурных зависимостей рефрактометр соединяется с термостатом. В данной работе использован термостат U2, интервал температур на котором может быть использован, составляет от 0 до +100 °С.

Термостат расположен приблизительно на одинаковой высоте с рефрактометром. Вода подается к рефрактометрическому блоку через штуцер 7 (см. рис. 2). Штуцер 9 соединить короткой резиновой трубкой со штуцером 12. Через штуцер 3 вода стекает к термостату.

Термостат устанавливается на необходимую температуру измерения. Температура контролируется по термометру рефрактометра с погрешностью $\pm 0,2$ °С. Учитывая потерю тепла в соединительных шлангах между рефрактометрическим блоком и термостатом, устанавливается температура в термостате несколько выше требуемой рабочей температуры.

Термостат всегда соединяется с рефрактометрическим блоком при комнатной температуре и только после этого включается обогрев, чтобы не подвергать рефрактометр внезапной смене температуры.

На холодную измерительную призму не наносятся горячие пробы, а на горячую - холодные. Нельзя также в промежутках между измерениями горячие призмы чистить холодной жидкостью.

Все остальные приборы (пикнометр, весы и термометр) использованные при эксперименте стандартного образца.

3. ИЗМЕРЕНИЯ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ.

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

В лаборатории на кафедре физики была собрана установка из рефрактометра и термостата, с помощью которой были проведены измерения показателя преломления нефти от температуры. Измерения проводились в отраженном свете, так как нефть непрозрачная жидкость и в отраженном свете она не просматривается.

Объектом для исследований была нефть Ромашкинского месторождения НГДУ «Азнакаевнефть» ЦДНГ 4, площадь Зеленогорская, горизонт Д 1, взята из пробоотборника №2.

При эксперименте комнатная температура изменялась от 25 до 28 °С.

Методика выполнения эксперимента по измерению показателя преломления нефти:

1. Начало измерений производится при минимальной температуре - температуре водопроводной воды.
2. Устанавливается температура на образце в рефрактометре в течение 20-30 минут.
3. Далее производится измерение показателя преломления. Снятие значения показателя преломления с прибора производится 3 раза, затем определяется как среднеарифметическое.

Затем температура повышается на 1-2 °С с помощью термостата, и опыт повторяется вновь.

Таким образом, получены зависимости показателя преломления ромашкинской нефти в диапазоне температур от +10 до +45 °С. График зависимости показан ниже на рис.7 (график построен в программе EasyPlot).

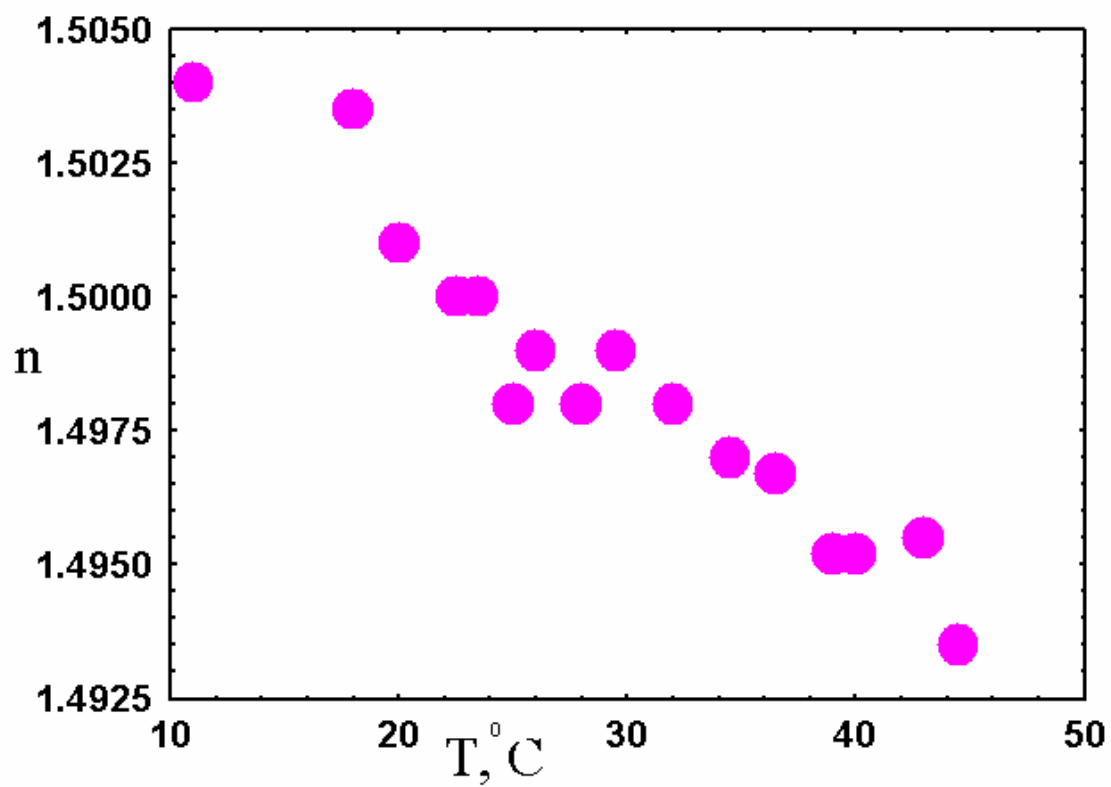


Рис.7 Зависимость показателя преломления ромашкинской нефти от температуры.

В дальнейшем эта зависимость приводят к установлению уже другой зависимости – плотности нефти от температуры. Для этого перехода использовалась формула Лоренц-Лорентца, связывающая показатель преломления с плотностью.

3.2. ФОРМУЛА ЛОРЕНЦ-ЛОРИЕНТЦА.

У каждой молекулы электрический дипольный момент \mathbf{p} , возникающий под влиянием поля, пропорционален эффективному полю \mathbf{E}' , т. е.

$$p = \alpha E \quad (1)$$

Здесь предполагается, что рассматриваемая нами молекула изотропна, но поскольку нас интересует лишь эффект, усредненный по всем возможным ее ориентациям, нет необходимости считать каждую отдельную молекулу изотропной. В этом случае α будет представлять среднюю поляризуемость, а так как \mathbf{p} имеет размерность $[el]$, \mathbf{E}' — размерность $[eI^2]$ (e — заряд, I — длина), то α будет иметь размерность $[I^3]$, т. е. размерность объема.

Если, как и раньше, N — число молекул в единице объема, то полный электрический момент \mathbf{P} единицы объема будет равен

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = N\alpha\mathbf{E}' \quad (2)$$

Исключая \mathbf{E}' из уравнений (3) и (2)

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (3),$$

получим

$$P = \eta \cdot E \quad (4)$$

Причем выражение для диэлектрической восприимчивости запишется в явном виде следующим образом:

$$\eta = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha} \quad (5)$$

Подставляя это значение η в формулу (6),

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \cdot \eta \quad (6)$$

находим для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha} \quad (7)$$

В свою очередь (7) дает зависимость средней поляризуемости от ε и N или (если использовать соотношение Максвелла $\varepsilon = n^2$) от n и N , а именно:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (8)$$

или в другом виде, чаще используемом в современной литературе

$$R_n = \frac{(n^2 - 1) \cdot \mu}{(n^2 + 2) \cdot \rho}$$

По удивительному совпадению соотношение (8) было получено независимо и практически одновременно двумя учеными с почти идентичными фамилиями, Лорентцом и Лоренцом, и поэтому называется формулой Лорентц — Лоренца. Как мы видим, она служит мостом, связывающим феноменологическую теорию Максвелла с теорией атомного строения вещества.

Вместо средней поляризуемости α часто пользуются другой величиной A , называемой молекулярной рефракцией (в случае одноатомных веществ она называется также атомной рефракцией). Это, по существу, полная поляризуемость моля вещества, определяемая как

$$A = \frac{4\pi}{3} N_m \alpha \quad (9)$$

Здесь $N_m = 6,02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро, равное числу молекул в одном моле. Если W — молекулярный вес, ρ — плотность, p — давление и T — абсолютная температура, то молярный объем равен

$$\frac{N_m}{N} = \frac{W}{\rho} = \frac{RT}{p} \quad (10)$$

где использован закон Бойля. Следовательно, молекулярную рефракцию можно записать в двух, формах

$$A = \frac{W}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{RT}{p} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (11)$$

Выражение (10) показывает, что A имеет размерность и порядок величины молярного объема.

Для газа n^2 почти равно единице, так что

$$\alpha \approx \frac{n^2 - 1}{4\pi N}, \quad A \approx \frac{W}{\rho} \frac{n^2 - 1}{3} = \frac{RT}{p} \frac{n^2 - 1}{3} \quad (12)$$

Формула (11) дает в явном виде зависимость показателя преломления от плотности для света какого-то определенного цвета. Она должна выполняться при изменении плотности при условии, что сохраняется изотропия. В случае *газов* мы действительно обнаруживаем, что $n^2 - 1$ и ρ почти пропорциональны друг другу, как это следует из второй формулы (12). И даже при высоком давлении, когда n заметно отличается от единицы, молекулярная рефракция остается по существу постоянной, что видно из табл. 3.

Таблица 3

Молекулярная рефракция A воздуха при температуре около $14,5^\circ\text{C}$ для различных давлений (D-линий натрия)

Давление, атм	n	A
1.00	1.0002929	2.170
42.13	1.01241	2.177
96.16	1.02842	2.178
136.21	1.04027	2.174
176.27	1.05213	2.170

Оказывается, что молекулярная рефракция остается также практически постоянной и при конденсации газа в жидкость (табл.4)

Таблица 4

Молекулярная рефракция A различных соединений для D-линии натрия

Вещество	Формула	W	n	ρ	A
Кислород	O ₂	32	1,221	1,124	2,00
Соляная кислота	HCl	36,5	1,245	0,95	6,88
Вода	H ₂ O	18	1,334	1,00	3,71
Серовуглерод	CS ₂	76	1,628	1,264	21,33
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58	1,3589	0,791	16,14

Используя (11), можно показать, что молекулярная рефракция смеси двух веществ в хорошем приближении равна сумме вкладов от каждого вещества. Таким образом, если смешиваются две жидкости с рефракциями A_1 и A_2 и если единичный объем первой жидкости содержит N_1 молекул, а второй – N_2 молекул, то молекулярная рефракция смеси будет равна

$$A = \frac{N_1 A_1 + N_2 A_2}{N_1 + N_2} \quad (13)$$

Этот результат также оказывается в достаточно хорошем согласии с экспериментом (табл.5).

Таблица 5

Молекулярная рефракция для D-линий натрия смеси воды и серной кислоты

Относительное содержание H ₂ SO ₄ , вес. %	$\frac{N_1}{N_1 + N_2}$	W	n	ρ	A (получено по (22))	A (получено по (20))
0	0	18,00	1,3336	0,9991	3,72	3,72
19,98	0,044	21,52	1,3578	1,1381	4,19	4,15
39,76	0,109	26,72	1,3817	1,2936	4,80	4,81
59,98	0,216	35,28	1,4065	1,4803	5,86	5,86

80,10	0,425	52,00	1,4308	1,6555	7,95	7,93
100	1	98	1,4277	1,8417	13,68	13,68

Наконец, рассмотрим зависимость молекулярной рефракции A соединения от атомных рефракций составляющих его атомов. Если молекула состоит из N_1 атомов с рефракцией A_1 , N_2 атомов с рефракцией A_2 и т. д., то, очевидно,

$$A = N_1 A_1 + N_2 A_2 \quad (14)$$

Эта формула также довольно хорошо согласуется с экспериментом, как видно из табл. 7. Рефракции составляющих атомов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Атомные рефракции различных элементов для D-линий натрия

Элемент	Символ	Атомный вес	A
Водород	H	1	1,02
Углерод	C	12	2,11
Кислород	O	16	2,01
Сера	S	32	8,23
Хлор	Cl	35,5	5,72

Таблица 7

Молекулярные рефракции различных соединений для D-линий натрия

Вещество	Символ	A (рассчитано по (20))	A (рассчитано по (23))
Соляная кислота	HCl	6,62	6,74
Вода	H ₂ O	3,71	4,05
Серовуглерод	CS ₂	21,78	18,57
Ацетон	C ₃ H ₆ O	15,98	14,46

3.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ НЕФТИ.

Как уже говорилось ранее, в современной литературе используется другая, немного модифицированная запись формулы Лоренц - Лорентца

$$R_n = \frac{(n^2 - 1) \cdot \mu}{(n^2 + 2) \cdot \rho}$$

В дальнейших рассуждениях ее мы и будем использовать (здесь R_n - молярная рефракция, μ - дипольный момент, ρ - плотность, n - показатель преломления)

Преобразуем эту формулы к виду

$$\rho = \frac{(n^2 - 1) \cdot \mu}{(n^2 + 2) \cdot R_n}$$

Таким образом, получена формула, напрямую выражающая зависимость плотности от показателя преломления, но в нее входит параметр $\frac{R_n}{\mu}$, который зависит только от природы вещества, то есть в данном интервале температур он остается постоянным, таким образом, существует явная зависимость плотности нефти от показателя преломления.

Для определения коэффициента $\frac{R_n}{\mu}$ производится измерение показателя преломления и плотности нефти при одной температуры. Мы определяем показатель преломления нефти с помощью рефрактометра, выставляя на термостате комнатную температуру, в это же время определяем плотность нефти пикнометрическим способом (пикнометр объемом 50 мл).

Для ромашкинской нефти были измерены плотность и показатель преломления при температуре $T=25,5$ °С. При этой температуре показатель преломления нефти равен $n=1,4990$, а плотность нефти, измеренная пикнометрическим методом, равна $\rho=0,872 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$

Зная все параметры, которые входят в формулу Лоренц - Лорентца, находим параметр $\frac{R_n}{\mu}$.

$$\frac{R_n}{\mu} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2) \cdot \rho} = \frac{(1.4990^2 - 1)}{(1.4990^2 + 2) \cdot 0.872} = 0.3367$$

Считая далее это отношение постоянным для данной нефти в данном интервале температур, производится расчет плотности ромашкинской нефти при данной температуре по значению показателя преломления, непосредственно измеренному при эксперименте(табл.8).

Таблица 8

Сводная таблица данных по экспериментам с ромашкинской нефтью

<i>T, °C</i>	<i>n</i>	<i>R_w/μ, см³/2</i>	<i>ρ, г/см³</i>
<i>11</i>	<i>1.504</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8794</i>
<i>18</i>	<i>1.5035</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8787</i>
<i>20</i>	<i>1.501</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.875</i>
<i>22.5</i>	<i>1.5</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8735</i>
<i>23.5</i>	<i>1.5</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8735</i>
<i>25</i>	<i>1.498</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8705</i>
<i>26</i>	<i>1.499</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.872</i>
<i>28</i>	<i>1.498</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8705</i>
<i>29.5</i>	<i>1.499</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.872</i>
<i>32</i>	<i>1.498</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8705</i>
<i>34.5</i>	<i>1.497</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.869</i>
<i>36.5</i>	<i>1.4967</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8686</i>
<i>39</i>	<i>1.4952</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8664</i>
<i>40</i>	<i>1.4952</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8664</i>
<i>43</i>	<i>1.4955</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8668</i>
<i>44.5</i>	<i>1.4935</i>	<i>0.3367</i>	<i>0.8638</i>

По значениям плотности ромашкинской нефти построили зависимость плотности от температуры, в данном диапазоне изменения плотности данная зависимость с хорошим приближением аппроксимируется линейной функцией ($\rho = -4,36 \cdot 10^{-4}T + 0,884$), это объясняется тем, что показатель преломления в данном диапазоне температур изменяется незначительно и представляет собой гладкую функцию. Так как основной составляющей показателя преломления являются тяжелые фракции нефти – асфальтены, смолы и парафины, то поведение показателя преломления как гладкой функции без скачков – практически линейной в данном интервале температур означает, что не происходит комплексообразований парафинов, асфальтенов, смол. Это делает возможным применение этого метода определения плотности в данном интервале температур.

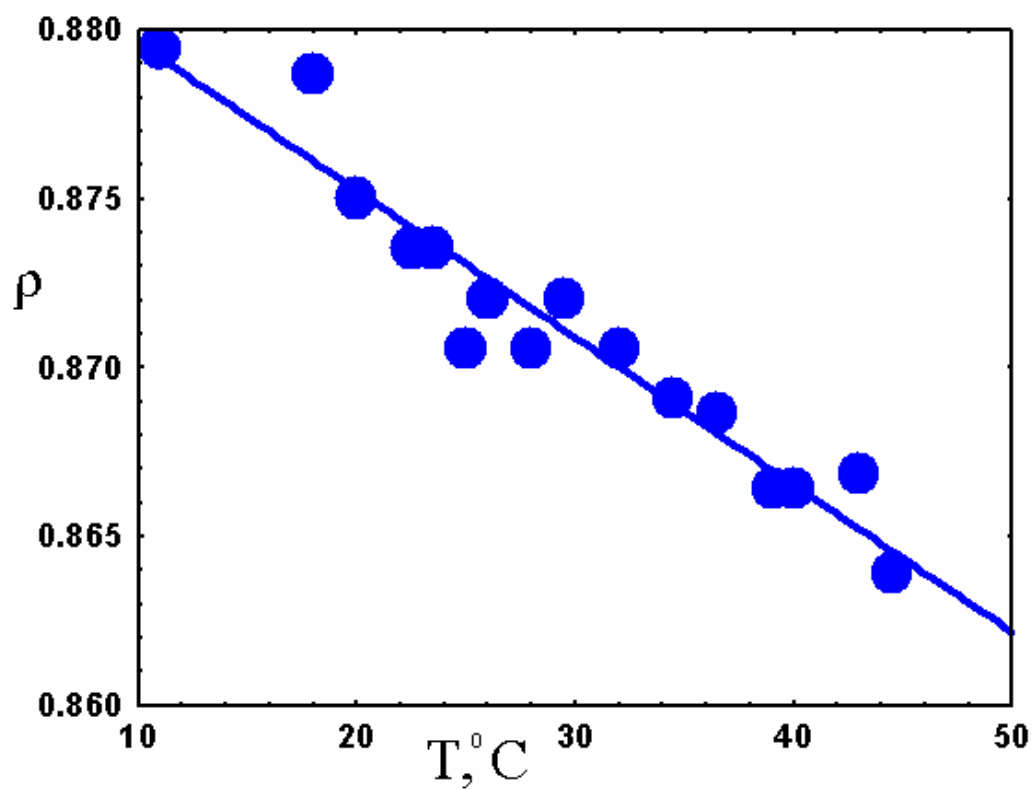


Рис.8 Зависимость плотности ромашкинской нефти от температуры, прямая описывающая данную зависимость имеет вид $\rho = -4,36 \cdot 10^{-4}T + 0,884$

Заключение.

В результате проделанной работы проведены исследования ромашкинской нефти и разработана и опробована методика получения зависимости плотности нефти от температуры в температурном диапазоне от 10 до 45⁰С. Как видно из определения зависимости показателя преломления от температуры, он в данном интервале температур меняется не значительно и представляет собой гладкую функцию, что делает возможным применение формулы Лоренц - Лорентца для нефти в данном интервале температур. Хотелось бы отметить, что основную составляющую показателя преломления нефти дают тяжелые фракции нефти – асфальтены, парафины и другие тяжелые фракции. Так как показатель преломления изменяется не значительно, и в данном интервале температур не имеют скачков, то в данных условия не имеет место комплексообразования парафинов и асфальтенов, что и делает возможным применение рефрактометрического метода определения плотности, как альтернатива пикнометрическому методу.

Список использованной литературы:

1. В.В.Девликамов, Г.А. Бабаялян, И.Л. Махасин. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М., изд-во «Недра»,1970. – 160 с.
2. В.В. Девликамов, З.А. Хабибуллин, М.М. Кабиров. Аномальные нефти. М., изд-во «Недра»,1975. – 168 с.
3. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. – М.: Издательство МГУ, 1994. – 320 с.
4. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
5. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 270 с.
6. Е.А.Мухина. Физико-химические методы анализа. М., изд-во «Химия»,1995.-416 с.
7. М.Борн, Э.Вольф. Основы оптики. М., изд-во «Наука»,1970.-856 с.
8. Р.Фейман, Р.Лейтон, М.Санде. Феймановские лекции по физике. М., изд-во «Мир»,1977. - 496 с.
9. Латышев А.А. Разработка и применение оптических методов исследования пластовых флюидов для повышения эффективности освоения глубокозалегающих нефтегазовых месторождений. М., автореферат ,2003.-23 с.
10. С.Н.Павлова, З.В.Дриацкая и др. Нефти восточных районов СССР. М., изд-во «Мир» ,1962. -608 с.
- 11.Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. Fuel. 2002. Vol 82. No. 7, P. 817 – 823.
12. Орлов И.Р.Определение зависимости плотности нефти от температуры рефрактометрическим методом. Нефть и газ-2004.58-я межвузовская студенческая конференция научная конференция. Тезисы докладов.

Секция 2. Разработка нефтяных и газовых месторождений, бурение скважин М. ЗАО Изд. дом ЛАРГОТ, 2004. -6 с.