界面張力に關する実験*

松 本 仙 一**

(昭和29年4月27日受理)

Experiment of Interfacial Tension

By

Sen-ichi MATSUMOTO

Abstract: In this study the interfacial tension of oil against solutions of light different commercial surface active agents and the emulsification of these solutions are determined.

I. 緒 言

油層中の原油と水の間の界面張力を低下させると毛細管圧力は低くなり、油層内の小さな孔隙における油の流れが容易になる。従つて水攻法に使用する水に界面（表面）活性剤を入れ、水—油の界面張力を下げることによつて油の回収率は増加されるであろうし、またたとえ回収総量に変化はないとしても、他の条件が同一であれば界面張力を下げることにより、同一油量の回収が時間的に短縮されるということは期待できるのである。

この目的に使用する界面活性剤は油層状態において化学反応を起し、また原油とエマルジョンを作る等採油障害を生ずるようなものであつてはならないし、接触する地層に容易に吸着されるものであつてはならない。この吸着の問題は地層の性質によつて異なり、實際問題としてかなり複雑である。これについてはさらに研究することとし、この報文には水攻法に使用できるような界面活性剤を見出すため、数種類の市販の界面活性剤を用い、主としてそれ等溶液と油との界面張力を測定し、併せてそれ等溶液と油のエマルジョン形成性について、若干の実験を行つた結果を記す。

II. 実験方法

この実験における界面（表面）張力測定は、液滴法 (pendant drop method)¹⁾によつた。しかしこの場合、液滴の落下に要する時間が問題となる。すなわち、一般論として“添加物質が液の表面張力を下げる場合には

その物質は液の内部よりも表面に多く移行し（正吸着と称す）、これに反し表面張力を高める場合は、その物質は液の表面よりも内部に多く集まる（負吸着と称す）”という Willard Gibbs の吸着理論からすれば、界面活性剤溶液の場合は、いわゆる正吸着 (positive adsorption) で溶質は溶液の表面(界面)に多く集まる。従つてその溶液がなんらかの運動状態(例えば攪拌等)にあつて、その表面(界面)が平衡状態にない時には、その表面(界面)張力は静止状態におけるそれよりも大きい値を示すことが推定せられ、実験的に確かめられておる²⁾。

この性質は液滴法による表面(界面)張力測定においても明らかに認められる。すなわち液滴の落下に要する時間の小なる場合は張力の値は大きく、時間大となるにつれて漸次張力の値は小さくなり、遂には一定値に達す

第 1 図

* 文部省科学研究費による研究

** 東京大学工学部採油教室

る。しかして同一溶質の場合には、濃度大なる方が運動状態と静止状態の張力の差は少ない。測定にはこの一定値を得るような割合で液滴を落すよう注意せねばならぬ。第1図にその1例を示す。

測定値が一定にならない原因は以上の説明以外にもあると考えられるが、いずれにしても1滴の滴下時間を3分以上にする必要があることが、第1図より認められる。

III. 実験に使用した試料

この実験に使用した活性剤は8種類で、これを分類すれば第1表の通りである。このうちライポン粉末、ネオ

ゲンおよびモノゲンはペースト状、シルケロール・カチオーゲンH・カチオン BB およびノイゲンYは液状のものを使用した。また使用した油は第2表に示すような性質をもつたもので、軽油は市販のものである。西山原油は採収後数年経ており、保存状態も良くないから、油の性質も採収当時とは大分異つていられる。また雄物川原油は雄物川網式10号井より1953年11月30日に採収されたものであり、当実験室に送付されて後は一応良好な保存状態にあるものである。

またこの実験には油田水として雄物川水攻法注入水を使用した。これは前記雄物川原油と同時日に採収された

第1表 使用した界面活性剤

① イオン活性剤	アニオン活性剤	(1)ライポン(アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ)	ライオン油脂 K.K.
		(2)シルケロール(クレゾールおよびアルコール配合品)	第一工業製薬 K.K.
		(3)セNDERL(アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ)	〃
		(4)ネオゲン(アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ)	〃
		(5)モノゲン(高級アルコール硫酸エステルソーダ塩)	〃
② 非イオン活性剤	カチオン活性剤	(1)カチオーゲンH(アルキルピコチニウムクロライド)	
		(2)カチオン BB	
		(1)ノイゲンY(ポリエチレングリコールラウリル酸エステル)	第一工業製薬 K.K

第2表 使用した油の性質

		軽油	西山原油	雄物川原油
比重(15/4°C)		0.844	0.851	0.849
表面張力dyne/cm (22°C)		34.06	33.52	31.70
粘性 (レッド秒ウツ)	15°C	36.0	34.1	37.6
	20 〃	34.4	32.1	36.2
	30 〃	32.1	29.7	34.1
	40 〃	30.4	28.5	32.2
	50 〃	29.4	28.0	—

ものであるが、送付されたものは濁濁しており、沈澱を生じていたので、東洋濾紙 No. 5 A にて濾過し実験に供した。その水は比重 1.011 (15/4°C), Cl⁻ 7,550 mg/l, 22°C における表面張力 69.54 dyne/cm であつた。

IV. 界面活性剤溶液の表面張力
および油との界面張力

(1) 活性剤を清水および1%食塩溶液に溶かした場合 前記界面活性剤を清水に溶かした場合と、食塩の1%溶液(重量%)に溶かした場合の表面(界面)張力の測定

第 3 表 (温度 22°C)

界面活性剤	清水に 0.1 % の界面活性剤を溶かした場合				1 % 食塩溶液に 0.1 % の界面活性剤を溶かした場合	
	表面張力 dyne/cm	軽油との界面張力 dyne/cm	西山原油との界面張力 dyne/cm	雄物川原油との界面張力 dyne/cm	表面張力 dyne/cm	軽油との界面張力 dyne/cm
	[清水]				[1 % 食塩溶液]	
	71.43	27.57	25.42	25.68	72.74	22.71
1 ライポン	29.31	3.48	2.39	—	—	—
2 シルケロール	52.08	14.23	13.40	—	45.43	11.31
3 センデール	44.82	11.39	11.73	17.84	35.77	2.05
4 ネオゲン	30.61	3.14	1.38	—	—	—
5 モノゲン	38.44	4.09	—	—	—	—
6 カチオーゲンH	41.25	2.54	2.39	8.94	32.55	—
7 カチオン BB	58.31	10.48	—	—	35.76	—
8 ノイゲン Y	40.54	5.11	3.78	7.35	40.85	6.04

第 6 表 雄物川原油との界面張力 dyne/cm

温度℃	清 水	雄物川 水攻法 注入水	セ ン デ ー ル				カ チ オ ー ゲ ン H				ノ イ ゲ ン Y			
			A		B		A		B		A		B	
			0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%
22	25.68	15.09	18.70	17.84	7.94	6.32	16.41	8.94	7.83	5.74	14.26	7.35	9.99	3.92
30	24.06	12.40	17.27	16.47	7.20	5.00	15.04	7.62	6.87	4.52	12.51	6.96	8.92	3.65
40	22.72	9.24	15.30	14.30	6.53	3.97	13.50	6.68	5.79	3.31	10.02	6.09	7.57	3.17
50	—	7.35	13.25	11.85	5.98	3.35	12.20	5.06	4.73	—	—	5.14	—	2.58

A: 清水に活性剤を溶かした場合

B: 雄物川水攻法注入水に活性剤を溶かした場合

第 2 図 A: 清水に溶した場合
B: 雄物川水攻法注入水に溶した場合

S: センデール, K: カチオーゲン H,
N: ノイゲン Y, O: 雄物川原油, L: 軽油

長時間経過すると沈澱を生ずる。

5) 3者の界面張力の値を比較すると次のようになっている。

濃度 清水の場合

0.001% カチオーゲンH<センデール<ノイゲンY

0.01% ノイゲンY<カチオーゲンH<センデール

0.1% ノイゲンY<カチオーゲンH<センデール

濃度 注入水の場合

0.001% ノイゲンY<センデール<カチオーゲンH

0.01% カチオーゲンH<センデール<ノイゲンY

0.1% ノイゲンY<カチオーゲンH<センデール

(3) 温度の影響 次に界面(表面)張力変化現象における最も重要な因子の1つである温度の影響について、センデール・カチオーゲンH およびノイゲンYの0.1, 0.01%溶液につき測定した結果が第6表および第2図であり、さらに 22℃における雄物川原油との界面張力を1とし、温度上昇に伴う界面張力の低下率を求めたものが、第3図および第4図であるが、これ等を見ると次の

第 3 図 温度の影響 (1)

——清水に溶した場合——

第 4 図 温度の影響 (2)

——注入水に溶した場合——

ようになっている。

活性剤溶液と雄物川原油との界面張力は温度が上昇すると、

1) センデールは0.01%では清水・注入水いずれの場合でも大体同じような割合で低下するが、0.1%では注入水において著しく低下する。

2) カチオーゲンHは0.01%、0.1%のいずれも清水より注入水における方が大きく低下する。

3) ノイゲンYは0.01%では、清水における方が注入水におけるよりもわずかに大きく低下し、0.1%の場合はその逆になっている。

4) センデール・カチオーゲンHは濃度小なるものより濃度大なる方が大きく低下しているが、ノイゲンYはその反対になっている。しかして濃度による低下率の差は温度の上昇とともに大となっている。

5) 次に3種の活性剤溶液について、温度上昇に伴う雄物川原油との界面張力の低下率を比較すると、

清水の場合は

ノイゲンY (0.01%) > オチオーゲンH (0.1%) > センデール (0.1%) > $\begin{cases} \text{センデール (0.01\%)} \\ \text{ノイゲンY (0.1\%)} \\ \text{カチオーゲンH (0.01\%)} \end{cases}$

注入水の場合は

カチオーゲンH (0.1%) > センデール (0.1%) > カチオーゲンH (0.01%) > ノイゲンY (0.01%) > ノイゲンY (0.1%) > センデール (0.01%)

となっている。

6) 清水に活性剤を加えたものはすべて清水のみの場合よりも低下率は大きい、注入水の場合には0.1%カチオーゲンHを除いた他のものは、すべて注入水のみの場合よりも低下率は小さくなっている。

V. エマルジョンの形成性に関する実験

界面張力をいかに大きく低下させる活性剤であつても、油層状態においてエマルジョンを作り易いものであつてはならない。このエマルジョンの形成性について行つた実験についてのべる。エマルジョンを作る方法には種々あるけれども、この実験では“2相を1操作で乳化する方法”によつた。すなわち活性剤溶液と油を1:1にてメスシリンダー内で15秒間激して振盪攪拌して、エマルジョンのでき具合をみた。その結果を第7表および第8表に示す。この2つの表からライボン・ノイゲンYは軽油における方ができ難く、シルケロール・センデール・ネオゲン・カチオーゲンHは雄物川原油においてでき難く、カチオンBBはいずれにおいても変りない。

今までの種々の結果から見るとセンデール・カチオー

第 7 表 軽油の場合 (20~22°C)

溶 液	エマルジョンになつた 軽油の容量%	
	1 時間後	24 時間後
1. ラ イ ボ ン 0.1%	10	10
2. シルケロール "	5	3
3. センデール "	10	1
4. ネ オ ゲ ン "	100	100
5. カチオーゲンH "	8	2
6. カチオン BB "	0	—
7. ノイゲン Y "	20	20

第 8 表 雄物川原油の場合 (20~22°C)

溶 液	エマルジョンになつた 雄物川原油の容量%	
	1 時間後	24 時間後
1. ラ イ ボ ン $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	16 4	6 1
2. シルケロール $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	2 0	0 —
3. センデール $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	6 0	0 —
4. ネ オ ゲ ン $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	30 4	2 1
5. モ ノ ゲ ン $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	6 4	1 0
6. カチオーゲンH $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	2 0	0 —
7. カチオン BB $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	0 0	— —
8. ノイゲン Y $\begin{cases} 0.1\% \\ 0.01\% \end{cases}$	100 0	100 —

第 9 表 (20~22°C)

溶 液	エマルジョンになつた 雄物川原油の容量%	
	1 時間後	2 時間後
カチオーゲンH 0.1%	2	0
センデール 0.1%	2	0

ゲンHは一応好ましい結果を与えているので、さらにこれを注入水とのかしたものと雄物川原油とのエマルジョン試験を行つてみた結果が第9表である。

この場合センデールにおいては溶液の方が濁るか、カチオーゲンHでは濁らない。これ等のエマルジョン試験および界面張力等から、カチオーゲンHの方がよいように思われる。これ等溶液と原油との界面張力は油層状態においては、その圧力・温度および溶解ガス等の関係からさらに低い値を示すであろう。しかしながら、単に界面張力を低下させることのみが油の回収に好結果を与え

るということは、すべての場合にあってはまるとは限らない。十分に油層状態を把握して後対処すべきである。

VI. 結 論

以上の実験結果を纏めてみると次のようになる。

1) 液滴法による表面(界面)張力測定においては、一定値が得られるように液滴の落下に要する時間を十分おそく(1滴の落下時間3分以上)しなければならない。

2) 清水に活性剤を溶かした場合、一般に表面張力の低下率より油との界面張力の低下率の方がはるかに大きい。

3) この実験に使用した活性剤を食塩溶液に溶かした場合、その表面張力はイオン系のものは大きな影響をうけ、その値はかなり低下するが、非イオン系のものは影響をうけないようである。

4) 雄物川水攻法注入水に活性剤を溶かした場合は、清水に溶かした場合よりも一般に小なる表面(界面)張力値を示す。

5) 温度の上昇に伴つて界面張力はかなり低下する。活性剤溶液—雄物川原油の界面張力は、活性剤を雄物川注入水に溶かした場合の方が、清水に溶かした場合よりも一般に温度の影響が大きい。

6) ライボン・ネオゲン・ノイゲンYは油とエマルジョンを作り易いが、その他は比較的作り難い。界面張力およびエマルジョンの実験から、使用した8種類の界面活性剤のなかではカチオーゲンH(カチオン系)が最も好ましい結果を与えている。

7) 雄物川注入水にセンドール・カチオーゲンHおよびノイゲンYを溶かした場合、その水のなかに天然に含まれている物質はその活性剤の作用を妨げないで、むしろこれを清水におけるよりも、より有効に作用させる傾向があるように思われる。

謝辞 この実験について東大藤井助教授に種々御指導を賜つた。また実験に使用した試料は帝国石油株式会社および第一工業製薬株式会社より恵与された。末尾ながら記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 松本仙一： 界面張力の測定，石油技術協会誌，第17巻第6号。
- 2) Emil J. Burcik： The Rate of Surface Tension Equilibrium Attainment and Possible Applications to Petroleum Technology, *The Journal of Petroleum Technology* December, 1952.