

利用表面电势表征砂岩储层岩石表面润湿性

华 朝¹, 李明远^{1,2}, 林梅钦¹, 朱子涵¹, 马彦琪²

(1. 中国石油大学提高采收率研究院, 北京 102249; 2. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:利用 Stern 双电层模型研究岩石表面荷电机理,考察岩石表面电势与表面基团的对应关系,从微观岩石表面基团的电性变化出发,分析归纳岩石表面电势与砂岩储层岩石表面润湿性间的关系。结果表明:岩石表面上分布有各类带电或中性基团,这些表面基团与液体分子之间存在相互作用力,包括范德华力、库伦力和氢键,油藏润湿性是这些分子间作用力的性质、大小和综合作用的宏观表现;岩石表面电势的正负和绝对值反映了岩石表面化学基团的电性和密度,可用于表征评价岩石表面润湿性。

关键词:表面基团; 表面电势; 表面电荷; 分子间作用力; 润湿性

中图分类号:O 647; TE 311

文献标志码:A

引用格式:华朝,李明远,林梅钦,等. 利用表面电势表征砂岩储层岩石表面润湿性 [J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(2):142-150.

HUA Zhao, LI Mingyuan, LIN Meiqin, et al. Characterization of sandstone surface wettability by surface potential [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(2): 142-150.

Characterization of sandstone surface wettability by surface potential

HUA Zhao¹, LI Mingyuan^{1,2}, LIN Meiqin¹, ZHU Zihan¹, MA Yanqi²

(1. Research Institute of Enhanced Oil Recovery in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The mechanism of rock surface charge formation was investigated by Stern electric double layer model. The relationship between the surface potential and the surface groups on rock surface was studied. On the basis of the micro-level charge change of rock surface groups, the relationship between the rock surface potential and the wettability of sandstone surface was analyzed. The results show that there are various groups with or without charges on the rock surface. The intermolecular forces between these surface groups and liquid molecules are van der Waals forces, Coulomb forces, and hydrogen bonds. And the wettability of sandstone surface is the macroscopic behavior of these intermolecular forces. The surface potential on rock surface indicates the charge and number of surface groups on rock surface, which can be used for evaluating the sandstone surface wettability.

Keywords: surface groups; surface potential; surface charge; intermolecular force; wettability

润湿性是影响油、水在岩石孔隙中分布、流动的一个主要因素^[1],同时直接制约着油、水两相相对渗透率^[2-4]、毛细力^[4]以及石油采收率^[5-6]。由于岩石表面粗糙度、非均质性及分子级别的表面渗吸作用,润湿性评价方法存在很多局限。接触角法^[7-10]不确定度高,测试重复较差;Amott 法^[11]测试过程复杂,周期长,对中性润湿条件不敏感;USBM 法^[12-13]

不能确定一个系统是否属于分润湿性和混合润湿性;自吸速率法^[14]仅适用强水湿到中性润湿岩样;核磁共振弛松法^[15]操作过程复杂,受表面处理效果影响较大;相对渗透率曲线法^[2-3]难以检测出润湿性的小变化。岩石表面润湿性实质上是液体与岩石表面之间作用力的宏观表现^[16-18],了解岩石表面与液体间存在的作用力和液体分子间的作用力^[19-22]至

收稿日期:2014-09-22

基金项目:国家重大科技专项(2011ZX05009);国家自然科学基金项目(51274211)

作者简介:华朝(1987-),男,博士研究生,研究方向为胶体与界面化学。E-mail:bingmeng1987@163.com。

关重要。岩石表面亲水性的强弱与其表面电势具有密切关系,这是由于岩石表面电势是岩石表面上各化学基团种类和密度的体现,并且这些化学基团直接决定了岩石-液体之间的相互作用力,从而决定了岩石表面润湿性。笔者用岩石表面电势来表征岩石表面润湿性,建立一种新的、有效的润湿性表征方法。

1 岩石表面上的双电层模型

低渗透油藏砂岩中主要的造岩矿物包括石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石和黏土矿物。在水介质中,这些矿物表面易受水及无机离子的作用,在固-液界面会发生电荷质点(离子、配衡离子等)的不等电量的相互转移,导致产生矿物-水相界面的电位差,使得矿物颗粒表面带有电荷,在相界面处形成双电层(图 1)。改变矿物颗粒表面的带电量主要有两种方式:①难溶的氧化物矿物和硅酸盐矿物表

反号离子的扩散层。在扩散层中,反号离子浓度由 Stern 层至液体内部逐渐降低。 φ_0 表示固体表面与溶液间的电位差,又称表面电位。 φ_δ 表示 Stern 层中反离子的电性中心平面与溶液间的电位差,又称 Stern 电位。 ζ 表示固体表面与溶液沿滑动面相对运动时产生的电位差,又称动电位或 Zeta 电位。一般情况下,由于 Stern 面与滑动面的距离较小,可忽略 Zeta 电位和 Stern 电位的差值。对于定位离子为 H^+ 或 OH^- 的硅酸盐矿物,表面电位 $\varphi_0=0$ 时溶液的 pH 值称为零电点(PZC),Zeta 电位 $\zeta=0$ 时溶液的 pH 值称为等电点(IEP)。当无特殊吸附存在时,矿物的零电点等于等电点。

盐溶液中任意离子的化学势^[19]为

$$\mu = ze\varphi_x + kT \ln n_x. \tag{1}$$

式中, φ_x 为距离固体表面 x 处的电势; n_x 为距离固体表面 x 处的离子数密度(离子数/L); z 为离子的化合价; e 为单位电荷; k 为 Boltzmann 常数; T 为反应温度。

在平衡状态下,溶液中各处的化学势相等,从而根据式(1)可以得出点 x 处离子数密度的 Boltzmann 分布:

$$n_x = n_\infty e^{-ze\varphi_x/kT}. \tag{2}$$

式中, n_∞ 为距离固体表面无穷远处($\varphi=0$ 处)的离子数密度。

因此距离固体表面 x 处的电荷密度 ρ 可以表示为

$$\rho_x = \sum_i z_i e n_{i\infty} e^{-z_i e \varphi_x / kT}. \tag{3}$$

式(3)右边的指数函数可按泰勒公式展开成 φ_x 的 n 次多项式,当 φ_x 很小时,展开式中关于 φ_x 的高次项可以忽略,又由于盐溶液体系为电中性,正负离子的电荷数量相等,则等式(3)可以转化^[38]为

$$\rho_x = - \frac{e^2 \varphi_x}{kT} \sum_i n_{i\infty} z_i^2. \tag{4}$$

距离固体表面 x 处过量电荷密度的 Poisson 方程^[19]为

$$\rho_x = - \varepsilon_0 \varepsilon (d^2 \varphi_x / dx^2). \tag{5}$$

式中, ε 为水溶液的介电常数; ε_0 为真空中的介电常数,联立式(4)和式(5)可得^[38]:

$$\frac{d^2 \varphi_x}{dx^2} = \varphi_x \frac{\sum_i n_{i\infty} e^2 z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} = \varphi_x \kappa^2. \tag{6}$$

式中, κ 为双电层的厚度(即所谓的 Debye 长度)的倒数^[19,31]:

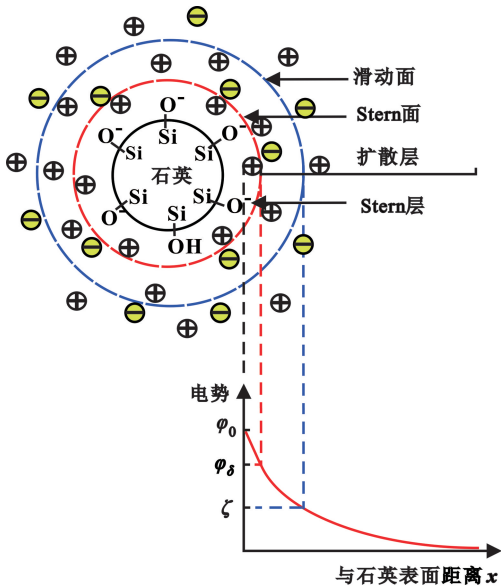


图 1 石英表面上双电层模型示意图

Fig.1 Schematic illustration of electric double layer on squartz surface

面吸附或解理 H^+ 而带电^[23-30];②离子交换^[28-36]。带电的矿物表面会吸引周围液体介质中的反号离子,这些反号离子在两相界面呈扩散状态分布而形成扩散双电层。在矿物表面的双电层中,表面电荷主要集中在 1~2 个原子厚度的表面层中,构成了双电层的内层。在靠近表面 1~2 个水分子厚的区域内,液体介质中的反号离子受固体表面强烈的吸引^[37](存在静电作用和范德华吸引力),形成紧密的吸附层,称为固定吸附层或 Stern 层。Stern 层外是

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{\sum_i n_{i\infty} e^2 z_i^2}} \quad (7)$$

根据式(6)的边界条件: $\varphi_{\infty} = 0, \varphi_{x=0} \rightarrow \varphi_0$, 求解方程式(6), 可得距离表面一定距离 x 处的电势与表面电势的关系, 可用波尔兹曼定律来描述^[38]:

$$\varphi_x = \varphi_0 e^{-\kappa x} \quad (8)$$

因为 $n_{i\infty}$ 的浓度单位为离子个数 / L , 若以浓度 $c_{i\infty}$ 表示, 则 $n_{i\infty} = c_{i\infty} N_A$ (N_A 为 Avogadro 常数), 式(8)可以表示为

$$\varphi_x = \varphi_0 \exp \left[- \left(\frac{e^2 N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \sum_i c_{i\infty} z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} x \right] \quad (9)$$

其中, φ_0 表示表面电势。Satoru^[37] 和 Gan^[39] 理论推导出了表面电势和溶液 pH 值间的关系为

$$\varphi_0 = -2.3 \frac{k_B T}{e} (\text{pH} - \text{pH}_0) \quad (10)$$

式中, pH_0 代表固体表面上的等电点。

根据上述的双电层理论, 在固体表面与溶液界面由于电荷的不均分布会产生电势差。故在电解质溶液中, 固体表面电荷密度和表面电势存在对应关系。例如在 NaCl 、 CaCl_2 电解质的溶液中, 应用 Gouy-Chapman 提出的扩散双电层的简化模型可以计算出固体的表面电荷密度^[19]为

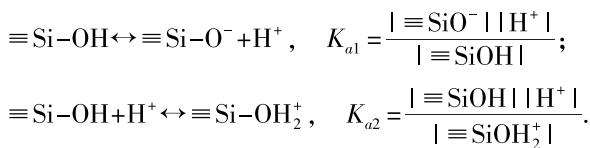
$$\sigma = \sqrt{8 \varepsilon_0 \varepsilon k T} \sinh \left(\frac{e \varphi_0}{2 k T} \right) \{ [\text{Na}^+]_{\infty} + [\text{Ca}^{2+}]_{\infty} (2 + e^{-e \varphi_0 / k T}) \}^{1/2} \quad (11)$$

式(11)被称为 Grahame 方程。

2 岩石表面电势与基团

砂岩储层矿物主要成分包括石英、长石、方解石和白云石, 岩石颗粒间的填充物多为黏土矿物, 包括绿泥石、伊/蒙混层矿物、高岭石和伊利石。注入水或地层水的化学性质(无机离子组分、含量)会导致岩石表面和原油所带电量发生改变, 从而影响岩石-盐水-油体系中岩石表面与液体之间的相互作用力, 进而改变岩石表面润湿性。

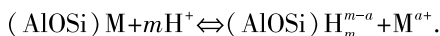
石英(SiO_2)表面硅醇($\equiv \text{Si}-\text{OH}$)基团会随水溶液的 pH 值变化而改变, 当水溶液中的氢离子浓度升高时, 石英表面的负硅醇($\equiv \text{Si}-\text{O}^-$)基团向电中性硅醇($\equiv \text{Si}-\text{OH}$)基团转化, 当氢离子浓度达到一定程度时, 电中性硅醇($\equiv \text{Si}-\text{OH}$)基团又可转变为正电性硅醇($\equiv \text{SiOH}_2^+$)基团, 石英样品的等电点约等于 2。石英表面电势由表面硅醇基团的质子化和去质子化作用决定^[24,40-41]:



式中, K_{a1} 和 K_{a2} 分别为硅醇基团和质子化硅醇基团的解离常数。

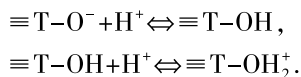
长石是一类架状基型的硅酸盐, 一般化学式可用 $\text{M}(\text{T}_4\text{O}_8)$ 表示, 主要有钠长石 $\text{Nva}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 、钾长石 $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 和钙长石 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, 它们具有相似的晶体结构和表面电势。长石晶体结构中 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体之间以桥键氧相连, 四面体与钾、钠、钙等阳离子间以非桥键氧相接^[42]。长石表面由阳离子和阴离子中心组成, 钾、钠、钙长石表面的阳离子分别为 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} , 阴离子中心为极性的硅醇基团($\equiv \text{Si}-\text{O}^-$)或者铝醇基团($\equiv \text{Al}-\text{O}^-$)。长石矿物表面的带电量主要取决于阳离子和离解后的硅醇基团的比例, 受溶液 pH 值、盐离子类型及浓度控制。随着 pH 的减小, 钾长石表面的负电荷将会相应减少, 长石样品的等电点约等于 1.5。发生在长石表面上的反应主要有^[28-29]:

(1) 离子交换反应:

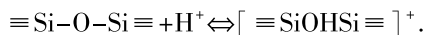


式中, M 为钾、钠、钙等元素; (AlOSi) 为一个交换单元, 定义为硅和铝原子间的一个桥键氧。长石表面的离子交换反应可看作是溶液中 M^{a+} 和 H^+ 在长石表面上竞争吸附的结果。

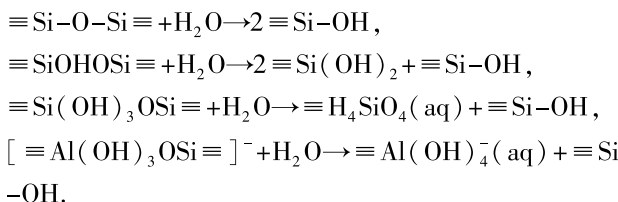
(2) 质子化反应:



式中, T 为 Si 或 Al 元素。 SiOSi 中的桥键氧也可吸附一个 H^+ :



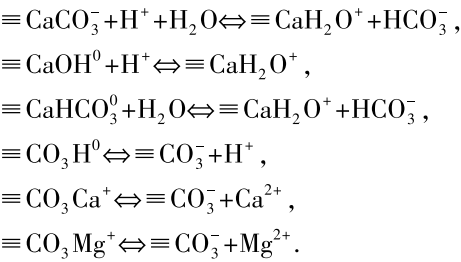
(3) 水解反应:



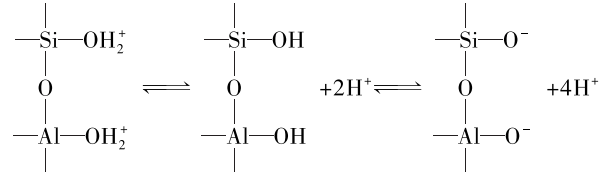
阳离子会在长石上表面上发生离子交换或吸附行为。Demir^[23,30] 比较了 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 在钾长石、钠长石表面上的离子交换和吸附能力。研究发现阳离子与长石间离子交换能力与它们离子半径相关, 当溶液介质中阳离子半径略小于长石中阳离子半径时, 离子交换容易发生, 其中 Ca^{2+} 和 Na^+ 的离子

半径相近,分别为 0.94、0.98 Å;Ba²⁺和 K⁺的离子半径相近,分别为 1.29、1.33 Å。实验结果表明 Ca²⁺能与钠长石表面上的 Na⁺快速达到离子交换平衡,平衡之后 Ca²⁺会在钠长石表面发生离子吸附作用,降低了其表面上的负电量;Ba²⁺、Na⁺能与钾长石发生离子交换,离子交换过程中钾长石表面电荷不变。由于水溶液中长石表面带有负电,溶液介质中的阳离子都能在长石表面上发生吸附,起到压缩双电层的作用,降低长石表面的 Zeta 电位,其中二价阳离子的影响效果更加显著。

方解石、白云石同属碳酸盐,它们具有相似的晶体结构。白云石的晶体结构可视为是在方解石的(CaO₆)八面体层中插入(MgO₆)八面体。方解石和白云石矿物表面带有正电荷,它们的等电点位于较强的碱性 pH 范围^[43],其中方解石的表面等电点为 pH=6.5~10.5^[44],白云石的为 8.0±0.1^[45]。它们表面覆盖有各种复杂的表面基团,各种基团间的转化受溶液 pH 值控制,以方解石为例进行说明^[25]:



高岭石、蒙脱石等黏土矿物都属于硅酸盐,它们的定位离子都是 H⁺、OH⁻。高岭石底面上通常带有不变的结构电荷,这是由于晶格底面上金属离子会发生类质同晶型取代,如 Si⁴⁺被 Fe³⁺或 Al³⁺置换,Al³⁺被 Mg²⁺置换。其端面边缘处暴露的羟基会发生质子化或去质子化,这个过程取决于溶液的 pH 值,该反应过程如下^[46-47]:



在 pH< IPE_{edge} (IPE_{edge}≈7.3) 时,高岭石端面带正电;pH=IPE_{edge} 时,端面不带电;pH> IPE_{edge} 时,端面带负电^[26-27],其中 IPE_{edge} 表示为高岭石端面处的等电点。随着溶液中 H⁺浓度的增加,高岭石端面的正电荷将会相应增多,即当 pH>IEP 时,高岭石表面电势随着溶液 pH 值减小而降低。然而高岭石的等电点与硅、铝元素的比例相关,Al₂O₃ 含量越高,高岭石表面的等电点越大,如表 1^[48] 所示。

长石在盐溶液中会选择吸附它们的共同盐离子,钾长石选择吸附 K⁺,钠长石选择吸附 Na⁺,共同离子的吸附作用会减少长石表面的负电量。单价盐离子对高岭石表面电位的影响不同于长石,在水溶液中,单价阳离子会与高岭石表面吸附的 H⁺发生交换,导致高岭石表面的 Zeta 电位的绝对值变大。然而,在溶有多价阳离子的水溶液中,高岭石表面的 Zeta 电位的绝对值会变小,这是由于多价阳离子将压缩扩散层使其变薄,更多的反离子将挤进滑动面内,导致高岭石表面的 Zeta 电势绝对值变小。根据式(7)可知,多价反离子浓度越大,双电层的厚度越小,Zeta 电位的绝对值越小。

表 1 不同高岭土样品的等电点

Table 1 IEP of different kaolins

样品	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	IEP
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	46.87	39.84	0.85	—
Ka-MC	41.41	38.35	0.93	3.78
Ka-JX	44.22	37.66	0.85	3.62
Ka-ML	44.73	38.16	0.85	3.34
Ka-DYG	47.03	37.20	0.79	2.82

3 液体与岩石表面间的黏附功

亲水-疏水转变的经典边界条件是固液间的黏附功(W_a)等于液相内部的内聚功(W_c)^[49]。这两种功可以通过表面能(γ)定义如下:

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_L - \gamma_{sl}, \tag{12}$$

$$W_c = 2\gamma_L. \tag{13}$$

式中,γ_{sv}为固体表面能;γ_L为液体表面能;γ_{sl}为固液界面能。

当溶液中没有活性组分时,纯水的内聚功 W_c=2×73=146 mJ·m⁻² (T=20℃),若从分子作用力的角度来判断固体表面的润湿性,则只有固-水间的黏附功 W_a≥146 mJ·m⁻² 时,水才能在固体表面上完全铺展。

为了认识不同表面基团对润湿性的影响,将水在二氧化硅表面上的黏附功分解成 3 个部分^[49]:

$$W_a = W^d + W^h + W^i. \tag{14}$$

式中,W^d为黏附功中色散力的贡献部分;W^h为黏附功中氢键作用的贡献部分;Wⁱ为黏附功中离子的贡献部分。

对于理想的非极性固体(纯碳氢化合物、石墨、硫磺),W^h和 Wⁱ等于 0,固液间黏附功仅包含 W^d 一项,W^d 可以通过固液界面参数来表示^[50]:

$$W^d \approx 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d}. \tag{15}$$

式中, γ_L^d 和 γ_S^d 分别为液、固表面能中的色散力贡献部分。其中一些物质表面能中色散力贡献部分的数据如表 2^[50] 所示, 通过这些参数可以计算得出水与固体界面黏附功的色散力贡献部分 W^d 。对于任何物质: $W^d < 146 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 因此如果固体表面不带有极性或离子基团, 它们表面将呈疏水性。例如完全烷基化的二氧化硅, 它们表面被烷基(—R)所覆盖, 此时 W^h 和 W^i 都接近为 0, $W^d \approx 103.56 < 146 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 所以固体表面呈现疏水性^[49,51]。沥青质的吸附和沉积导致石英表面变成疏水性, 也具有同样的改性机制^[52]。

表 2 各物质色散力产生的表面能对水与固体界面黏附功的贡献

Table 2 Contribution of dispersion forces to surface energy and work of adhesion to water

物质	$\gamma_L^d /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\gamma_S^d /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	$W^d /$ ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
水	21.8	—	—
固体石蜡	—	25.5	47
石墨	—	110.0	98
二氧化硅	—	123.0	103
水银	—	200.0	132

溶液的 H^+ 会改变固体的表面基团, 实际也就改变了二氧化硅表面与水之间黏附功中的各分量 (W^d 、 W^h 、 W^i), 其中不同 pH 值溶液中石英-溶液界面处水分子的结构模型如图 2^[51, 53] 所示。当 pH 不断增大时 ($\text{pH} > \text{pzc}$), 溶解后的负电性硅醇 ($\equiv \text{Si}-\text{O}^-$) 基团比例将不断增大, 固液间黏附功也将不断增大, 使得二氧化硅表面变得更加亲水^[24]。例如当 $\text{pH} = \text{IEP}$ 时, $W^i = 0 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; 当 $\text{pH} = 12$ 时, $W^i = 70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; 当 $2 < \text{pH} < 12$ 时, W^i 与二氧化硅表面电势约成正比^[49]。

Alain^[40] 将固液间黏附功分解成两个部分贡献: 色散力和非色散力, 即

$$W_a = I_{SL}^d + I_{SL}^{nd} \tag{16}$$

对石英-水-辛烷体系, 有 $I_{SW}^d \approx I_{SO}^d, I_{SO}^{nd} = 0$ 。通过 Young-Dupr 方程可以推导出水与二氧化硅表面间的非色散力:

$$I_{SW}^{nd} \approx \gamma_w - \gamma_o + \gamma_{wo} \cos \theta \tag{17}$$

由式(17)可知, 可以通过测定在辛烷中水对石英表面的接触角计算水与二氧化硅表面间的非色散力(氢键、库伦力)。在等电点条件下, 水与固体表面间的非色散力只存在氢键作用, 因此可以通过氢键的摩尔能来计算水与固体间的非色散力 I_{SW}^{nd} :

$$I_{SW}^{nd} = \frac{n}{N} E_H \tag{18}$$

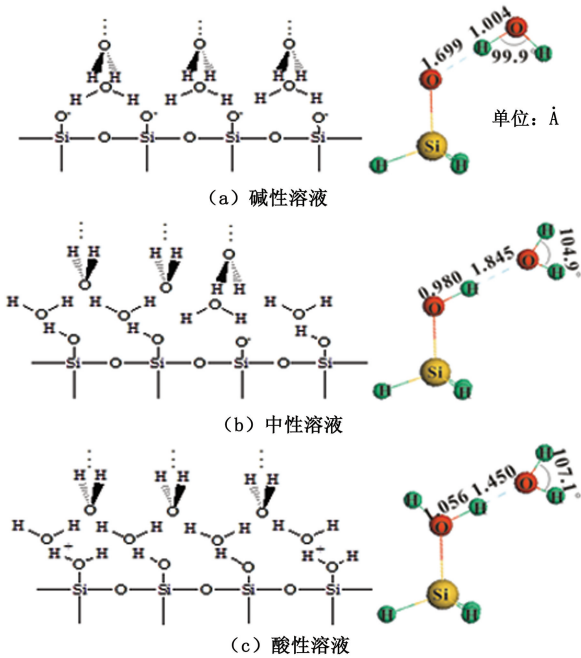


图 2 石英-不同 pH 值溶液界面处水分子的结构模型示意图

Fig. 2 Schematic structural models of interfacial water molecular on quartz/solution interface at different pH

式中, N 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; E_H 为氢键的摩尔能, 24 kJ/mol ^[54]; n 为指固体表面单位面积上的羟基个数。由此可知, 固体表面单位面积上的羟基个数决定了水与固体间的非色散力 I_{SW}^{nd} 。

4 岩石表面电势与润湿性的关系

在等电点处, 水在氧化物表面接触角最大。在等电点两侧, 接触角呈对称下降趋势^[55-56]。Carre 和 Lacarriere^[40] 通过测定接触角确定固体表面的等电点。实验测得在十六烷和辛烷中洁净玻璃表面上水的接触角与溶液 pH 值间的关系, 发现两种情况下, 在 $\text{pH} = \text{IEP}$ 时水相接触角有最大值。根据在等电点处辛烷中水在玻璃表面上的接触角值计算, 得到玻璃表面单位面积上存在的氢键数 $n = 2.5 \text{ 个/nm}^2$ 。这个计算结果与经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的二氧化硅表面的硅醇基团密度大约相等^[57]。假设石英表面扩散双电层形成一个电容为 C 的电容器, 可以推导出接触角与水溶液 pH 间的关系:

$$\cos \theta = \cos \theta_{pzc} + \frac{CV^2}{2\gamma} = \cos \theta_{pzc} + \frac{C}{2\gamma} \left(2.303 \frac{RT}{F} \right)^2 (\text{pzc} - \text{pH})^2 \tag{19}$$

式中, pzc 为固体表面上的等电点; V 为表面电势; F 为法拉第常数 (96500 C/mol); γ 为测试液体的表面张力; θ 为测试液体在固体表面上的接触角。

Ralston^[58] 和 Hanly^[59] 研究发现, 溶液 pH 值、盐

离子浓度影响着 TiO_2 、 SiO_2 固体表面带电基团的数量和扩散层中反离子浓度,从而决定了固体表面电势及扩散双电层厚度,通过对固体表面自由能进行分析计算,建立了表面电势和接触角间的关系:

$$\cos \theta = \cos \theta_{\text{psc}} + \frac{8n_0 k T}{\kappa \gamma} \left(\cosh \frac{ze\varphi_0}{2kT} - 1 \right). \quad (20)$$

在水介质中,盐离子通常会压缩扩散层使其变薄,更多的反离子将挤进滑动面内,导致固体表面的 Zeta 电势绝对值变小,从而改变了固体与水间的黏附功,进而影响到水在固体表面上的接触角。对于具有相同表面电位的固体表面,接触角随盐浓度增大显著减小^[60]。

Austad^[32] 研究发现当注入水中的矿化度下降时,岩石表面吸附的阳离子将发生脱附,岩石-水界

面层处溶液 pH 值增大,从而导致吸附在岩石表面的极性有机物脱附,岩石表面的亲水性增强。

Takahashi^[37] 和 Hirasaki^[17] 用表面力模型解释了油、水对岩石表面的润湿性,其模型示意图如图 3 所示。利用改进的 Young-Laplace 方程和分离压等温线可以确定过渡区域的界面轮廓的形状。其中改进的 Young-Laplace 方程为

$$P_c = \Pi + 2H^{\alpha\gamma} \sigma^{\alpha\gamma}. \quad (21)$$

式中, $H^{\alpha\gamma}$ 为弯液面的平均曲率; $\sigma^{\alpha\gamma}$ 为油、水界面张力; P_c 为拉普拉斯压力或毛管力; Π 为分离压。分离压是指单位膜面积上能量对膜厚度的偏微分,是范德华力、静电力和结构力之和:

$$\Pi = \Pi_{\text{DLR}} + \Pi_{\text{LVA}} + \Pi_s. \quad (22)$$

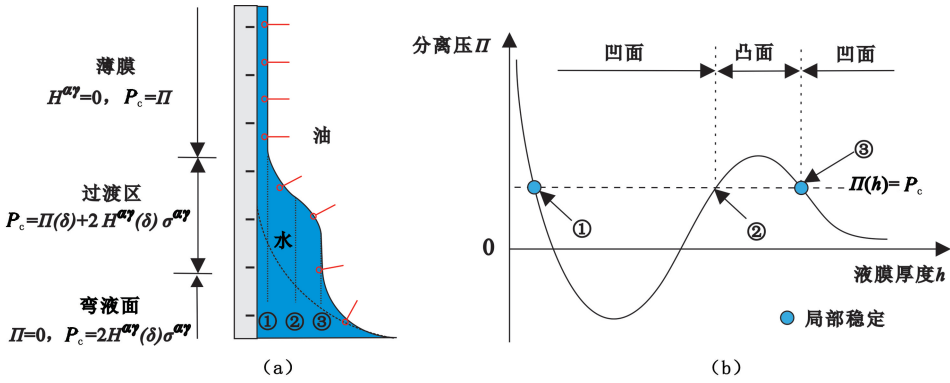


图 3 油-水-岩石体系中的分离压

Fig. 3 Disjoining pressure in an oil-water-solid system

对于两平行板体系,范德华力可以表示^[37,61-62]为

$$\Pi_{\text{LVA}}(h) = -\frac{A \left(15.96 \frac{h}{\lambda_{\text{lw}}} + 2 \right)}{12\pi h^3 \left(1 + 5.32 \frac{h}{\lambda_{\text{lw}}} \right)^2}. \quad (23)$$

式中, A 为岩石-油-水体系中 Hamaker 常数; λ_{lw} 为特征波长,约 100 nm; h 为两平板间距离。

水溶液 pH 值、盐浓度、原油组分和矿物表面基团决定了岩石表面电势和原油表面电势,从而决定了两个表面间的静电力。静电力可以由两个相界面处的 Zeta 电位 ζ_1 、 ζ_2 估算^[63]:

$$\Pi_{\text{DLR}}(h) = n_b k_B T \left(\frac{2\varphi_{r1} \varphi_{r2} \cos h(\kappa h) - \varphi_{r1}^2 - \varphi_{r2}^2}{(\sin h(\kappa h))^2} \right). \quad (24)$$

式中, φ_{ri} 是简化电势, $\varphi_{ri} = e\zeta_i / (k_B T)$; n_b 是体相溶液离子浓度; k_B 是玻尔兹曼常数。

相对范德华力和静电力,结构力是作用距离小于 5 nm 的短程力,结构力可以表示^[37]为

$$\Pi_s(h) = A_s e^{-h/h_s}. \quad (25)$$

式中, A_s 为系数; h_s 为指数模型的特征衰减长度。 $A_s = 1.5 \times 10^{10}$ Pa, $h_s = 0.05$ nm^[37]。

岩石表面润湿性是由毛管压力、分离压和液膜厚度决定^[17,64],理论推导出它们间的关系式为

$$1 - \cos \theta = \frac{1}{\sigma} \int_{h_0}^h (P_c - \Pi) dh. \quad (26)$$

水溶液 pH 值、盐浓度的变化会引起岩石-盐水、油-盐水界面体系的 Zeta 电位改变。对于石英-盐水体系,当 $\text{pH} > \text{IEP}$ ($\text{IEP} \approx 2-3$)^[65] 时,石英表面的 Zeta 电位为负,且 Zeta 电位的绝对值随 pH 值的增大而增大,同样对于原油-盐水体系,当 $\text{pH} > \text{IEP}$ (Leduc 原油: $\text{IEP} \approx 5$)^[66] 时,原油表面 Zeta 电位为负,且 Zeta 电位的绝对值随 pH 值的增大而增大。Takahashi^[37] 理论计算发现随着溶液 pH 值增加 ($\text{pH} < 4$),岩石-盐水-原油体系分离压数值变得更负,溶液 pH 值继续增大 ($\text{pH} > 4$) 时,分离压数值越来越大。因此在较高 pH 值或较低 pH 值条件下,水在岩石表面上的润湿膜比较稳定,这种情况下岩石表面亲水性较强。

5 结 论

(1)岩石表面分布有不同电性的基团,这些基团与液体分子之间的相互作用力存在差异。岩石表面亲水性由这些分子间作用力控制。因此可以通过改变岩石表面氢键数、表面基团带电量或者进行表面接枝来改变岩石表面润湿性。

(2)注入水或地层水的化学性质会影响岩石表面基团的离解程度,从而导致岩石表面电势变化;岩石表面电势反映了岩石表面化学基团的电性和密度,从而决定了砂岩储层岩石表面润湿性。用岩石表面电势来表征岩石表面润湿性是一种新颖有效的方法。

参考文献:

- [1] 杨胜来,魏俊之. 油层物理学[M]. 北京:石油工业出版社, 2004.
- [2] WANG F. Effect of wettability alteration on water/oil relative permeability dispersion and flowable saturation in porous media[J]. SPEJ, 1988,3(2):617-628.
- [3] OWENS W W, ARCHER D. The effect of rock wettability on oil-water relative permeability relationships[J]. Journal of Petroleum Technology, 1971,23(7):873-878.
- [4] HEIBA A A, DAVIS H T, SCRIVEN L E. Effect of wettability on two-phase relative permeabilities and capillary pressures[R]. SPE 12172, 1983.
- [5] MORROW N R. Wettability and its effect on oil recovery[J]. J Pet Technol, 1990,42(12):1476-1484.
- [6] KENNEDY H T, BURJA E O, BOYKIN R S. An investigation of the effects of wettability on oil recovery by water flooding[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1955,59(9):867-869.
- [7] MATTIA D. Templated growth and characterization of carbon nanotubes for nanofluidic applications[D]. Ann Arbor: Drexel University, 2007.
- [8] SEFIANE K, SHANAHAN M E, ANTONI M. Wetting and phase change: opportunities and challenges[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011,16(4):317-325.
- [9] MUSTER T H, PRESTIDGE C A, HAYES R A. Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001,176(2):253-266.
- [10] SHANG J, FLURY M, HARSH J B, et al. Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010,353(1):1-9.
- [11] ANDERSON W. Wettability literature survey-part 2: wettability measurement[J]. Journal of Petroleum Technology, 1986,38(11):1-246.
- [12] MORROW N R. Physics and thermodynamics of capillary action in porous media[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1970,62(6):32-56.
- [13] DIXIT A B, BUCKLEY J S, MCDOUGALL S R, et al. Empirical measures of wettability in porous media and the relationship between them derived from pore-scale modelling[J]. Transport in Porous Media, 2000,40(1):27-54.
- [14] MORROW N R, MA S, ZHOU X, et al. Characterization of wettability from spontaneous imbibition measurements[J]. Journal of Canada Petroleum Technology, 1999,38(13):94.
- [15] LOOYESTIJN W J, HOFMAN J. Wettability-index determination by nuclear magnetic resonance[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2006,9(2):146-153.
- [16] DRUMMOND C, ISRAELACHVILI J. Surface forces and wettability[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002,33(1):123-133.
- [17] HIRASAKI G J. Wettability: fundamentals and surface forces[J]. SPE Formation Evaluation, 1991,6(2):217-226.
- [18] ABDALLAH W, BUCKLEY J S, CARNEGIE A, et al. Fundamentals of wettability[J]. Technology, 1986,38:1125-1144.
- [19] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces: revised third edition[M]. San Diego: Academic Press, 2011.
- [20] BUCKLEY J S, MORROW N R. Characterization of crude oil wetting behavior by adhesion tests[R]. SPE 20263, 1990.
- [21] NASRALLA R, NASR-EL-DIN H. Double-layer expansion: is it a primary mechanism of improved oil recovery by low-salinity waterflooding? [R]. SPE 154334, 2012.
- [22] VLEDDER P, GONZALEZ I, CARRERA F J, et al. Low salinity water flooding: proof of wettability alteration on a field wide scale[R]. SPE 129564, 2010.
- [23] DEMIR C, BENTLI I, GULGONUL I, et al. Effects of bivalent salts on the flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar[J]. Minerals Engineering, 2003,16(6):551-554.
- [24] 朱子涵. 砂岩储层岩石表面的亲水性与 CO₂ 的影响[D]. 北京:中国石油大学化学工程学院, 2011.

- ZHU Zihan. Hydrophilicity of sandstone surface and effect of CO₂ on it [D]. Beijing: College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, 2011.
- [25] HIORTH A, CATHLES L M, MADLAND M V. The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability [J]. *Transport in Porous Media*, 2010,85(1):1-21.
- [26] GREENWOOD R, LAPCIKOVA B, SURYNEK M, et al. The zeta potential of kaolin suspensions measured by electrophoresis and electroacoustics [J]. *Chemical Papers*, 2007,61(2):83-92.
- [27] MILLER J D, NALASKOWSKI J, ABDUL B, et al. Surface characteristics of kaolinite and other selected two layer silicate minerals [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2007,85(5):617-624.
- [28] BRANTLEY S L, STILLINGS L. Feldspar dissolution at 25 °C and low pH [J]. *American Journal of Science*, 1996,296:101-127.
- [29] 曲希玉. CO₂ 流体—砂岩相互作用的实验研究及其在 CO₂ 气储层中的应用 [D]. 长春:吉林大学地球科学学院, 2007.
- QU Xiyu. The experiment research of CO₂-sandstone interaction, and application CO₂ gas reservoir [D]. Changchun: College of Earth Sciences, Jilin University, 2007.
- [30] DEMIR C, ABRAMOV A A, CELIK M S. Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts [J]. *Minerals Engineering*, 2001,14(7):733-740.
- [31] YUKSELEN Y, KAYA A. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003,145(1/4):155-168.
- [32] AUSTAD T, REZAEIDOUST A, PUNTERVOLD T. Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs [R]. SPE 129767, 2010.
- [33] SUIJKERBUIJK B, HOFMAN J, LIGTHELM D, et al. Fundamental investigations into wettability and low salinity flooding by parameter isolation [R]. SPE 154204, 2012.
- [34] LAGER A, WEBB K J, BLACK C J J, et al. Low salinity oil recovery-an experimental investigation [J]. *Petrophysics*, 2008,49(1):1-12.
- [35] ARNARSON T S, KEIL R G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite [J]. *Marine Chemistry*, 2000,71(3):309-320.
- [36] SPOSITO G. The chemistry of soils [M]. Oxford: Oxford University Press, 2008:127-154.
- [37] TAKAHASHI S. Water imbibition, electrical surface forces, and wettability of low permeability fractured porous media [D]. Ann Arbor: Stanford University, 2009.
- [38] HIEMENZ P C, RAJAGOPALAN R. Principles of colloid and surface chemistry, revised and expanded [M]. Boca Raton: CRC Press, 1997:468-530.
- [39] GAN Y, FRANKS G V. Charging behavior of the gibbsite basal (001) surface in NaCl solution investigated by AFM colloidal probe technique [J]. *Langmuir*, 2006,22(14):6087-6092.
- [40] CARRE A, LACARRIERE V. Study of surface charge properties of minerals and surface-modified substrates by wettability measurements [J]. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, 2006,4:1-14.
- [41] HAIR M L, HERTL W. Acidity of surface hydroxyl groups [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970,74(1):91-94.
- [42] 秦善. 结构矿物学 [M]. 北京:北京大学出版社, 2011:131-137.
- [43] POKROVSKY O S, MIELCZARSKI J A, BARRES O, et al. Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation [J]. *Langmuir*, 2000,16(6):2677-2688.
- [44] AMANKONAH J O, SOMASUNDARAN P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite [J]. *Colloids and Surfaces*, 1985,15:335-353.
- [45] POKROVSKY O S, SCHOTT J, THOMAS F. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999,63(19):3133-3143.
- [46] BOLLAND M, POSNER A M, QUIRK J P. pH-independent and pH-dependent surface charges on kaolinite [J]. *Clays Clay Miner*, 1980,28:412-418.
- [47] WANG S, NAN Z, CAO X, et al. Sorption and desorption behavior of lead on a Chinese kaolin [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011,63(1):145-149.
- [48] HU Y, LIU X. Chemical composition and surface property of kaolins [J]. *Minerals Engineering*, 2003,16(11):1279-1284.
- [49] LASKOWSKI J, KITCHENER J A. The hydrophilic/hydrophobic transition on silica [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969,29(4):670-679.
- [50] FOWKES F M. Attractive forces at interfaces [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964,56(12):40-52.
- [51] YE S, NIHONYANAGI S, UOSAKI K. Sum frequency

- generation (SFG) study of the pH-dependent water structure on a fused quartz surface modified by an octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayer [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(16):3463-3469.
- [52] KIM S T, BOUDH-HIR M E, MANSOORI G A. The role of asphaltene in wettability reversal. [R]. SPE 20700, 1990.
- [53] XIAO Y, LASAGA A C. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH^- catalysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(13):2283-2295.
- [54] MURRELL J N, JENKINS A D. Properties of liquids and solutions [M]. New York: Wiley, 1994:163-186.
- [55] BILLETT D F, HOUGH D B, OTTEWILL R H. Studies on the contact angle of the charged silver iodide-solution-vapour interface [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1976, 74(1):107-120.
- [56] PUAH L S, SEDEV R, FORNASIERO D, et al. Influence of surface charge on wetting kinetics [J]. *Langmuir*, 2010, 26(22):17218-17224.
- [57] HER R K. The chemistry of silica [M]. New York: Wiley, 1979:624-657.
- [58] RALSTON J. Solid-liquid interactions and functional surface wettability [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2005, 58(9):644-654.
- [59] HANLY G, FORNASIERO D, RALSTON J, et al. Electrostatics and metal oxide wettability [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(30):14914-14921.
- [60] FOKKINK L G, RALSTON J. Contact angles on charged substrates [J]. *Colloids and Surfaces*, 1989, 36(1):69-76.
- [61] GREGORY J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 83(1):138-145.
- [62] JOESTEN M D, DEKKER L J S M. Hydrogen bonding [M]. New York: Marcel Dekker, 1974:26-89.
- [63] GREGORY J. Interaction of unequal double layers at constant charge [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 51(1):44-51.
- [64] BASU S, SHARMA M M. Measurement of critical disjoining pressure for dewetting of solid surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 181(2):443-455.
- [65] KIM J, LAWLER D F. Characteristics of zeta potential distribution in silica particles [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2005, 26(7):1083-1089.
- [66] BUCKLEY J S, TAKAMURA K, MORROW N R. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils [J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1989, 4(3):332-340.

(编辑 刘为清)