



碳酸盐岩油藏提高采收率研究的新认识: 固液界面影响

刘治界^{1,4}, 姜莎莎^{1,4}, 田茂章³, 王芳^{1,4}, 马骋^{2*}, 宋新民^{3,4}, 黄建滨^{2,4*}

1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

2. 北京分子科学国家研究中心, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

3. 提高石油采收率国家重点实验室, 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

4. 北京大学石油与天然气研究中心, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: JBHuang@pku.edu.cn; 1906392059@pku.edu.cn

收稿日期: 2023-01-14; 接受日期: 2023-02-01; 网络版发表日期: 2023-04-19

摘要 碳酸盐岩油藏开发是目前增加我国原油产量的主攻方向之一. 本文针对碳酸盐岩油藏岩石及模拟岩石样品开展固液界面作用的研究工作, 从岩石的化学组成、比表面积、表面荷电情况、接触角及表面活性剂吸附量等方面, 系统考察了方解石、白云石以及中东油藏碳酸盐岩样品在洗油过程中的固液界面相互作用结果, 并分析了相关体系的洗油效率. 结果证实了方解石、白云石样品与中东油藏碳酸盐岩样品在组成、结构及表面性质等方面高度一致, 可用于碳酸盐岩油藏固液相互作用研究的模拟样品. 进而揭示了表面活性剂在碳酸盐岩表面吸附量低、对其表面润湿性改变小且洗油效率相关性差的特点, 表明固液界面相互作用不是影响碳酸盐岩油藏提高采收率效果的关键因素.

关键词 表面活性剂, 固液界面, 润湿性, 中东碳酸盐岩油藏, 提高采收率

1 引言

表面活性剂是目前国内外三次采油阶段化学驱的核心组分之一, 其对油藏界面相互作用的影响是提高采收率研究的关键: 表面活性剂高效降低油水界面张力, 并通过加溶、乳化等大幅提高驱替水相的原油携带量^[1,2]; 同时表面活性剂的固液界面吸附也可能减弱岩层与原油的相互作用, 进而提高驱替效果, 减少原油在地层的残留^[3,4]. 因此, 对表面活性剂作用于油藏界面(液液界面和固液界面), 进而提高采收率的机理研

究, 对原油开发具有重要的指导意义. 特别是近年来, 我国原油对外依存度大, 在“一带一路”的倡议下, 加强与原油储量丰富的中东地区合作, 加大中东碳酸盐岩油藏的勘探开发力度已成为保障我国能源安全的重要途径^[5,6]. 化学驱技术的研究也逐步拓展到碳酸盐岩型油藏提高采收率的应用中, 因此了解化学驱中表面活性剂对碳酸盐岩、油、水之间界面相互作用的影响已成为当下我国化学驱技术突破的关键环节.

然而, 目前我国表面活性剂化学驱体系的研究主要以“超低界面张力”作为工作的关键性因素^[7,8], 随着

引用格式: Liu Z, Jiang S, Tian M, Wang F, Ma C, Song X, Huang J. New insights of enhancing oil recovery in carbonate reservoir: effects of solid/liquid interface. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1257-1264, doi: 10.1360/SSC-2023-0014

开采的广泛进行, 以超低界面张力作为唯一关键性指标考虑已经暴露出了较大的问题, 很多未达到超低界面张力(10^{-3} mN/m数量级)的驱油体系仍可以有效提高采收率^[9,10]. 因此, 全方位了解表面活性剂驱油过程对液液界面和固液界面的影响, 确定碳酸盐岩油藏采收率提高的关键因素就具有重要的科学意义. 然而, 与液液界面已经开展的研究工作相比, 由于不同地区油藏岩石的差异大, 且岩层非均质、非连续的特点^[11,12], 固液界面相互作用的研究相对较少^[13], 特别是表面活性剂在碳酸盐岩表面的吸附及其对岩石润湿性改变的机理研究则基本属于空白阶段.

为了更加清晰地了解表面活性剂在油藏驱油中的作用机制, 有效助力我国在中东地区的原油勘探开发, 本文针对中东碳酸盐岩油藏, 开展表面活性剂对固液界面相互作用影响的研究, 从岩石组成、结构、比表面积、表面荷电性质、表面活性剂吸附量和接触角等方面, 系统分析了中东油藏碳酸盐岩样品的表界面性质, 并对比方解石、白云石、石英砂等模拟样品, 发现方解石、白云石与中东油藏碳酸盐岩在上述表界面性质上高度一致, 可在固液界面研究中作为模拟物. 进而分析了阴离子、阳离子和非离子型表面活性剂在岩石表面的吸附量及接触角的变化, 考察了上述表面活性剂对含油岩石的洗油效率, 发现表面活性剂在碳酸盐岩表面吸附量低、对其表面润湿性改变小且与洗油效率相关性差的特点, 从而得出了固液界面作用不是碳酸盐岩油藏提高采收率关键因素的结论. 本工作研究将有助于寻找和确定表面活性剂驱油过程中的关键因素, 为全面了解碳酸盐岩油藏的表面活性剂的驱油机理, 提高原油采收率奠定了重要基础.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)、十二烷基磺酸钠(SLS, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)、苜基十二烷基二甲基氯化铵(BDDAC, 分析纯, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、十二烷基氯化吡啶(DPyC, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技

有限公司)、1-十二烷基-3-甲基氯化咪唑(DMImC, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)、辛基苯基聚氧乙烯醚(TX-100, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)、去离子水(由实验室超纯水机制备, 电阻率为18.2 M Ω cm).

岩石样品和油样: 中东碳酸盐岩油藏岩石(Middle East carbonate reservoir rocks, MECRR, 中国石油勘探开发研究院)、方解石(安诺伦(北京)生物科技有限公司)、白云石(河北王召矿物样品有限公司)、原油(中国石油勘探开发研究院)、油砂(由方解石与原油自制, 含油量约为7.3%).

仪器: X射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰帕纳科公司)、元素分析仪(EA, 德国元素公司)、X射线衍射仪(XRD, 日本理学株式会社)、扫描电子显微镜(SEM, 日本日立株式会社日立高新技术)、能谱仪(EDS, 日本日立株式会社日立高新技术)、比表面积分布测定仪(美国微米公司)、紫外可见分光光度计(日本东京日立有限公司)、接触角测试仪(德国德飞公司)、Zeta电位仪(美国布鲁克海文仪器公司)、热重-差热同步测定仪(美国热分析仪器公司)、球磨机(青岛聚创环保集团有限公司)、恒温水浴振荡(上海知楚仪器有限公司)、高速离心机(上海美瑞克仪器有限公司).

2.2 表面活性剂吸附量测定

取15 g岩石固体样品和25 mL表面活性剂溶液加入试管中, 在恒温水浴振荡器中以200 r/min振荡72 h, 温度设为30 $^{\circ}$ C, 表面活性剂吸附达到平衡, 测定平衡吸附量. 将含有固体样品和表面活性剂的悬浊液以8000 r/min的速度离心10 min分离固体和上清液. 通过紫外可见分光光度计绘制吸光度-浓度标准曲线, 依据标准曲线测得上清液中的平衡浓度. 吸附量的计算公式如式(1)所示, Γ 为平衡吸附量, mol/g; c_0 和 c_e 分别为初始浓度和平衡浓度, mol/L; m 为岩石固体质量, g; V 为溶液体积, L.

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

2.3 洗油效率评价

取0.5 g油砂和5 mL表面活性剂溶液在试管中进行混合, 在恒温水浴振荡器中以200 r/m振荡24 h, 振荡24 h后洗油实验可以达到平衡, 油砂残余含油量基本

不变. 实验温度设为30℃, 表面活性剂的质量分数为0.3%. 油砂经表面活性剂溶液洗涤后, 再用去离子水洗涤3次, 清除油砂表面黏附的表面活性剂或无机盐, 通过离心的方式获得油砂固体样品. 然后在70℃烘箱中干燥3 h, 去除多余的水分. 通过热重分析的方法获得表面活性剂的洗油效率(网络版补充材料1, 图S1), 计算公式如式(2)所示:

$$R = \frac{m_e}{m_0} \times 100\% = \frac{x_e - x_0}{(1 - x_0) \times x_e} \times 100\% \quad (2)$$

R 为洗油效率(%); m_0 和 m_e 分别是含油岩石的初始含油质量和洗油质量(g); x_0 和 x_e 分别是表面活性剂洗油前后的热重质量百分数(%).

3 结果与讨论

3.1 碳酸盐岩油藏岩石基本性质及模拟物的确定

为探究中东碳酸盐岩油藏岩石(Middle East carbonate reservoir rocks, MECRR)的固液界面作用机制, 首先需要了解岩石样品的化学组成和表面性质. 我们通过XRF和EA测量了MECRR的元素组成, 并结合方解石、白云石和石英砂样品进行对比, 结果如表1所示.

从表1可以看出, MECRR、方解石与白云石的主要元素均为Ca、C、O、Mg, 而石英砂的主要元素为Si、O、Fe、Al. 我们按照主要元素的组成对四种岩石样品进行了相似度对比, 结果如图1所示: 方解石、白云石与MECRR在元素组成上高度一致, 而石英砂偏差较大^[14](详细的元素结果见表S1, 网络版补充材料).

利用XRD与SEM表征MECRR、方解石与白云石的结构, 结果如图2所示. 根据XRD结果(图2a), MECRR的衍射峰主要为29.4°的方解石特征峰与31.0°的白云石特征峰^[15,16], 根据峰强度对比可知, MECRR中的两种结构分别占90%与10%. 结合XRF和EA的元素分析结果可得, MECRR的主要组成为CaCO₃与

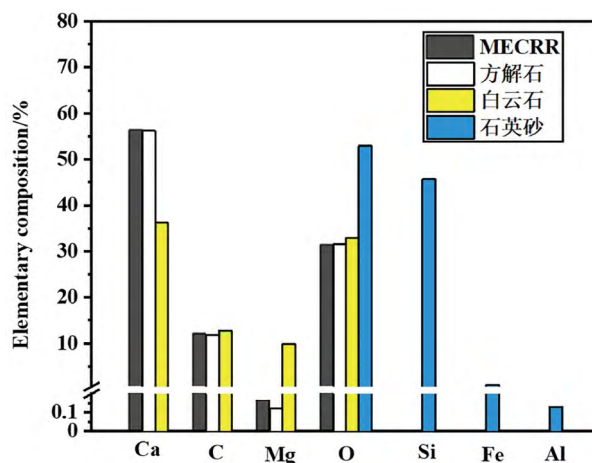


图1 MECRR、方解石、白云石、石英砂的主要元素组成(网络版彩图)

Figure 1 The main element composition of MECRR, calcite, dolomite and quartz sand (color online).

CaMg(CO₃)₂, 与方解石、白云石类似. SEM结果(图2b)表明, MECRR的粉末样品与方解石、白云石类似, 皆为表面无孔的平整表面结构.

通过表征岩石样品的接触角、比表面积、颗粒Zeta电势和岩石浸出液pH确定MECRR与方解石、白云石和石英砂的表面性质, 结果如表2所示. 从表中数据可知, MECRR样品与三种岩石对比样品的接触角均小于90°, 为亲水型表面; MECRR、方解石和白云石均为弱正电性表面(Zeta电势≈10 mV), 而石英砂为强负电性表面(Zeta电势≈-70 mV); MECRR、方解石和白云石浸出液呈碱性(pH≈9), 而石英砂浸出液为中性(pH≈7).

结合氮气BET吸附的测定结果及立方体模型的比表面积计算结果分析岩石样品的孔隙情况, 如表3所示. MECRR、方解石和白云石均为比表面积小的岩石类型, 根据氮气BET吸附原理测定的比表面积为1.05、1.13、0.80 m²/g, 孔体积为0.002、0.003、

表1 岩石中不同元素的质量分数(%)

Table 1 The mass fraction of different elements in the rock (%)

样品名称	Ca	O	C	Mg	Si	Al	Fe
MECRR	56.31	31.26	11.96	0.16	0.11	0.08	0.06
方解石	56.21	31.50	11.86	0.12	0.04	0.04	0.03
白云石	36.16	32.92	12.79	9.86	0.08	0.07	0.07
石英砂	0.04	52.93	-	0.03	45.68	0.13	1.02

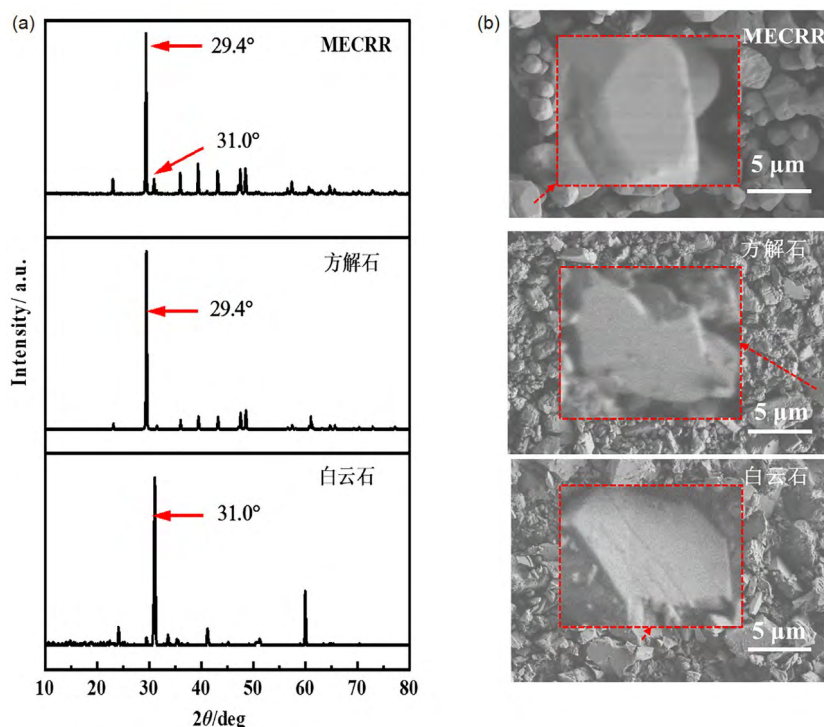


图 2 MECRR、方解石、白云石: (a) XRD图; (b) SEM图(网络版彩图)
 Figure 2 MECRR, calcite, dolomite: (a) XRD images; (b) SEM images (color online).

表 2 MECRR、方解石、白云石、石英砂的表面性质

Table 2 Surface properties of MECRR, calcite, dolomite and quartz sand

岩石样品	比表面积 (m^2/g)	Zeta电势 (mV)	接触角 θ ($^\circ$)	浸出液pH
MECRR	1.05	9	39 ± 5	9.2
方解石	1.13	10	30 ± 5	9.6
白云石	0.80	10	33 ± 4	9.7
石英砂	12.9	-70	15 ± 4	7.1

表 3 MECRR、方解石、白云石与石英砂的孔隙情况分析

Table 3 Pore analysis of MECRR, calcite, dolomite and quartz sand

	密度 (g/cm^3)	模型比表面积 (m^2/g)	实测比表面积 (m^2/g)	孔隙体积 (cm^3/g)	孔隙情况
MECRR	2.77	1.08	1.05	0.002	无孔
方解石	2.71	1.10	1.13	0.003	无孔
白云石	2.85	1.05	0.80	0.003	无孔
石英砂	2.65	1.13	12.9	0.024	多孔

$0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$, 可忽略不计. 结合测定所用的样品粒径 (经球磨处理的 $2 \mu\text{m}$ 样品) 与样品密度进行分析, 按照无孔立方体模型计算出来的理论比表面积为 $1.10 \text{ m}^2/\text{g}$, 同样也证明了 MECRR、方解石和白云石均

为无孔结构, 与 SEM 表征结果和 BET 吸附测量的孔体积结果一致. 而石英砂的比表面积较大 ($12.9 \text{ m}^2/\text{g}$), 与 MECRR 相差较大, 从而预示着 MECRR、方解石和白云石在吸附行为上具有很高的 consistency, 而传统的油

藏岩石模拟样品石英砂差别较大。

综合对MECRR与方解石、白云石、石英砂的化学组成和表面性质分析结果, 可以得出, MECRR主要以含 CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的方解石和白云石组成, 表面为亲水型、弱正电性表面且为无孔结构; 与三类模拟岩石的对比分析结果(图3)表明, 方解石、白云石在化学组成和表面性质方面与MECRR高度一致, 可作为MECRR固液界面作用研究的模拟物。

3.2 表面活性剂吸附对碳酸盐岩固液界面润湿性的影响

为了深入了解表面活性剂对MECRR的固液界面的影响, 对MECRR样品、模拟物方解石、白云石样品通过球磨过筛处理得到平均粒径约为 $2\ \mu\text{m}$ 粉末样品, 并测量三种岩石粉末样品对BDDAC、SDBS和TX-100三种表面活性剂的吸附量进行对比, 结果如表4所示。

吸附量测定结果表明, 表面活性剂在方解石和白云石表面吸附量极低, 吸附量最大的SDBS也仅为 $\mu\text{mol/g}$ 数量级, MECRR的吸附量测定结果与方解石和白云石一致。结合岩石样品的比表面积与表面电荷分析, 方解石和白云石对表面活性剂的吸附量主要受头基与岩石表面的静电吸引作用影响: 表面为弱正电性的碳酸盐岩类岩石样品, 对阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂由于无明显的静电吸引作用, 因此无吸附作用; 有静电吸引的阴离子表面活性剂可在碳酸盐岩类岩石样品表面吸附, 但由于所选碳酸盐岩岩石的比表面积均较小, 且表面电势低, 因此吸附量均 $<10\ \mu\text{mol/g}$ 。Ma等^[17]的研究工作中, 也通过对阳离子表面活性剂十六烷基氯化吡啶(CPyC)和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)在方解石与表面带负电的 SiO_2 的吸附量证实了这一观点。

将片状方解石样品浸泡在表面活性剂溶液中并振荡24 h使表面活性剂在样品表面饱和吸附, 测量方解石样品在BDDAC、SDBS和TX-100吸附前后的接触角变化情况, 结果如表5所示。

由表中结果可知, 方解石在经过三种表面活性剂处理后均未观察到明显的接触角变化(处理前后接触角均为 $20^\circ\sim 30^\circ$), 表明方解石对表面活性剂的吸附无法改变其表面润湿性本质。结合方解石对三种表面活性剂吸附量的测定结果与接触角变化结果, 分析润湿

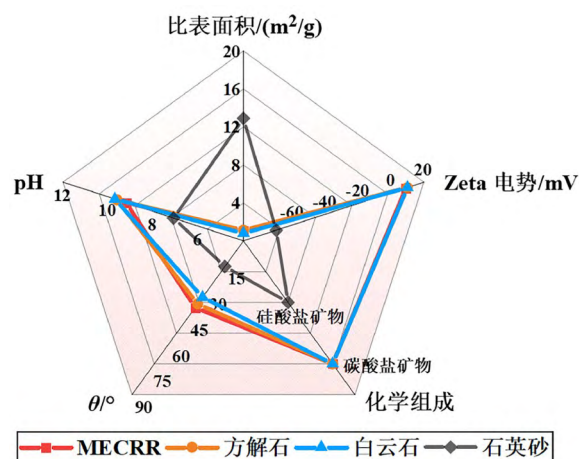


图3 MECRR、方解石、白云石、石英砂的基本性质: 比表面积、Zeta电势、化学组成、接触角、pH (网络版彩图)

Figure 3 Basic properties of MECRR, calcite, dolomite, quartz sand: specific surface area, Zeta potential, chemical composition, contact angle, pH (color online).

表4 表面活性剂在方解石、白云石和MECRR表面的吸附量

Table 4 The adsorption capacity of surfactants on the surface of calcite, dolomite and MECRR

岩石固体	BDDAC ($\mu\text{mol/g}$)	TX-100 ($\mu\text{mol/g}$)	SDBS ($\mu\text{mol/g}$)
方解石	0.00	0.00	6.60
白云石	0.00	0.00	4.22
MECRR	0.06	0.00	8.73

表5 不同表面活性剂在方解石表面的吸附量和接触角

Table 5 Adsorption capacity and contact angle of different surfactants on calcite surface

	初始 接触角 ($^\circ$)	吸附后 接触角 ($^\circ$)	接触角 变化值 ($^\circ$)
BDDAC	30 ± 5	23 ± 5	7
SDBS	30 ± 5	21 ± 3	9
TX-100	30 ± 5	19 ± 5	11

性未发生改变的主要原因: 方解石对BDDAC和TX-100的吸附量为0, 因此无法改变方解石的表面润湿性, 吸附后方解石表面仍为亲水型; 而SDBS在方解石表面的吸附量约为 $6.6\ \mu\text{mol/g}$, SDBS的吸附等温线为S型(图4a), 表面SDBS吸附后, 岩石表面为SDBS分子的亲水基团(图4b), 因此吸附后的固体表面仍为亲水型表面, 与接触角测量结果一致。

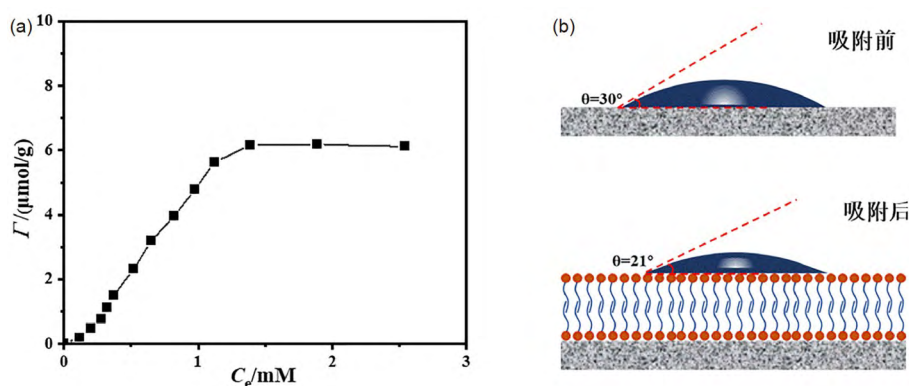


图4 SDBS在方解石表面的吸附等温线(a)和分子排列示意图(b) (网络版彩图)

Figure 4 Adsorption isotherm (a) and molecular arrangement diagram (b) of SDBS on calcite surface (color online).

综上, 碳酸盐岩岩石样品由于其表面为弱正电性且比表面积小, 对阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂无吸附作用, 对阴离子表面活性剂有少量吸附。但三种表面活性剂吸附处理后的方解石接触角均未观察到明显变化, 润湿性未发生本质改变, 碳酸盐岩表面在表面活性剂吸附前后接触角均小于 90° , 为亲水型表面, 说明表面活性剂无法影响碳酸盐岩的润湿性本质, 也预示着碳酸盐岩油藏中固液界面相互作用不是表面活性剂提高采收率的关键因素。

3.3 固液界面作用对表面活性剂洗油效率的影响

进一步通过测定表面活性剂的洗油效率来分析固液界面作用对采收率的影响。将球磨过筛后的方解石粉末样品浸泡于中东油藏原油样品, 经过 120°C 老化处理14天模拟含油的岩石样品, 并进行水洗预处理。将处理后的方解石粉末样品分散于表面活性剂溶液中搅拌洗油, 测定不同表面活性剂对含油方解石的洗油效率, 结果如表6所示。

洗油效率的测定结果表明, 尽管BDDAC、SDBS和TX-100均无法有效影响方解石表面润湿性, 但三种表面活性剂的洗油效率差异显著, 表明润湿性改变不是影响表面活性剂洗油效率的关键因素。分析表面活性剂吸附量与洗油效率的相关性可知, 方解石对BDDAC与TX-100的吸附量均为0, 但BDDAC的洗油效率为86%, TX-100的洗油效率为34%, 吸附量相同的表面活性剂洗油效率差异明显, 说明表面活性剂吸附量不是影响洗油效率的关键; 分析接触角改变情况与洗油效率的关系可得, 经BDDAC、TX-100和SDBS吸

表6 不同类型表面活性剂的洗油效率

Table 6 Oil washing efficiencies of different surfactants

表面活性剂	洗油效率 (%)
BDDAC	86
SDBS	19
TX-100	34
SLS	19
SDS	23
DTAC	84
DMImC	86
DPyC	81

附后的方解石接触角均为 20° 左右, 而洗油效率分别为86%、34%和19%, 这表明对岩石接触角改变相同的表面活性剂, 洗油效率差别明显, 说明固体接触角不是影响洗油效率的关键因素。

值得注意的是, 测定结果中, 8种表面活性剂的洗油效率差异较大, 最高为86%而最低仅为19%, 说明表面活性剂结构性质改变对洗油效率影响显著。所研究的8种表面活性剂的疏水链长相近, 头基类型不同, 其中BDDAC、DTAC、DPyC、DMImC的洗油效率明显高于SDBS、SDS、SLS、TX-100。从分子结构特点上分析, BDDAC、DTAC、DPyC、DMImC头基中均含杂原子N, 且头基带正电, 这是相比于洗油效率较低的SDBS、SDS、SLS、TX-100等表面活性剂最大的结构特点, 因此, 可能在与原油的极性组分相互作用方面具有促进作用, 进而影响油水界面张力和油水乳化过程。这意味着在中东碳酸盐岩油藏提高采收率的研究

中, 表面活性剂体系研究对提高采收率具有重要意义. 综合对中东碳酸盐岩油藏驱油过程中对采收率的影响因素分析, 可以得出固液界面不是表面活性剂提高采收率的关键因素, 而应聚焦在其他研究方面, 如液液界面相互作用^[18-20], 本课题组^[21,22]正在进行相关工作研究.

4 结论

本文针对中东碳酸盐岩油藏, 开展了表面活性剂对固液界面相互作用影响的研究, 系统分析了中东油藏碳酸盐岩样品的化学组成和表界面性质, 考察了中东油藏碳酸盐岩岩石的化学组成、表面荷电特点、表面润湿性特点和比表面积. 通过对比分析方解石、白

云石等岩石模拟样品, 确定方解石和白云石可以作为中东油藏碳酸盐岩岩石模拟物. 进一步通过测定多种类型表面活性剂在岩石表面的吸附量、对接触角的改变情况和洗油效率, 发现了表面活性剂在碳酸盐岩表面吸附量极低或不吸附对其表面润湿性改变很小且与洗油效率相关性差的特点, 从而表明在中东碳酸盐岩油藏的采收率研究中, 可以不考虑固液界面的因素, 应聚焦在其他研究方面, 如液液界面的研究.

另外, 在多种表面活性剂对含油碳酸盐岩的洗油效率中, 我们还发现不同表面活性剂的洗油效率差异显著, 这意味着表面活性剂体系的研究对提高碳酸盐岩这类油藏的采收率具有重要意义, 而且液液相互作用的研究可能是提高采收率的关键因素.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Kamal MS, Hussein IA, Sultan AS. *Energy Fuels*, 2017, 31: 7701–7720
- Guo DH, Jiang L. *Chem Bull*, 2002, 65: 4 (in Chinese) [郭东红, 江龙. 化学通报, 2002, 65: 4]
- Liu F, Wang M. *Fuel*, 2020, 267: 117112
- Rashidi M, Kalantariasl A, Saboori R, Haghani A, Keshavarz A. *J Petrol Sci Eng*, 2021, 196: 107644
- Akbar M, Vissapragada B, Alghamdi AH, Allen D, Herron M, Carnegie A, Dutta D, Olesen JR, Chourasiya RD, Logan D, Stief D, Netherwood R, Russell SD, Saxena K. *Oilfield Rev*, 2000, 12: 20–41
- Zhao L, Li D, Guo X, Xue J, Wang C, Sun W. *Energy*, 2021, 227: 120445
- Mpelwa M, Tang S, Jin L, Hu R. *J Dispersion Sci Tech*, 2020, 41: 2091–2099
- Chen X, Sotomayor M, Alshaer HJ, Song H, Panthi K, Balhoff M, Mohanty KK. *Fuel*, 2022, 311: 122589
- Feng H, Kang W, Zhang L, Chen J, Li Z, Zhou Q, Wu H. *J Petrol Sci Eng*, 2018, 171: 974–981
- Ding M, Wang Y, Li Z, Zhong D, Yuan F, Zhu Y. *J Ind Eng Chem*, 2019, 77: 198–208
- Sun H, Vega S, Tao G. *J Petrol Sci Eng*, 2017, 156: 419–429
- Sánchez-Martín MJ, Dorado MC, Hoyo CD, Rodríguez-Cruz MS. *J Hazard Mater*, 2008, 150: 115–123
- Guo DH, Jiang L. *J Henan Univ (Nat Sci)*, 1998, 1: 35–38, 71 (in Chinese) [郭东红, 江龙. 河南大学学报(自然科学版), 1998, 1: 35–38, 71]
- Anas Boussaa S, Kheloufi A, Boutarek Zaourar N. *J African Earth Sci*, 2017, 135: 213–219
- Souayah M, Al-Maamari RS, Aoudia M, Karimi M, Hadji M. *Energy Fuels*, 2018, 32: 11222–11233
- Ivanishin IB, Nasr-El-Din HA. *J Petrol Sci Eng*, 2021, 202: 108463
- Ma K, Cui L, Dong Y, Wang T, Da C, Hirasaki GJ, Biswal SL. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 408: 164–172
- Guo DH, Jiang L. *Chem*, 2002, 10: 692–695 (in Chinese) [郭东红, 江龙. 化学通报, 2002, 10: 692–695]
- Zhao X, Zhan F, Liao G, Liu W, Su X, Feng Y. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 620: 465–477
- Tian MZ, Zhao X, Song XM, Ma DS, Zhang Q, Luo WL, Sang GQ, Chen Z. *Appl Chem Ind*, 2015, 44: 1421–1426 (in Chinese) [田茂章, 赵新, 宋新民, 马德胜, 张群, 罗文利, 桑国强, 陈昭. 应用化工, 2015, 44: 1421–1426]
- Cao XL, Zhao HN, Ma C, Ma BD, Zhang JC, Yan L, Huang JB. *Acta Physico-Chim Sin*, 2014, 30: 1297–1302 (in Chinese) [曹绪龙, 赵海娜, 马骋, 马宝东, 张继超, 严兰, 黄建滨. 物理化学学报, 2014, 30: 1297–1302]

- 22 Tian MZ, Zhang F, Ma C, Ma DS, Jiang LX, Xue RR, Liu KED, Huang JB. *Acta Physico-Chim Sin*, 2017, 33: 1665–1671 (in Chinese) [田茂章, 张帆, 马骋, 马德胜, 蒋凌翔, 薛荣荣, 刘卡尔顿, 黄建滨. 物理化学学报, 2017, 33, 8: 1665–1671]

New insights of enhancing oil recovery in carbonate reservoir: effects of solid/liquid interface

Zhijie Liu^{1,4}, Shasha Jiang^{1,4}, Maozhang Tian³, Fang Wang^{1,4}, Cheng Ma^{2*}, Xinmin Song^{3,4}, Jianbin Huang^{2,4*}

¹ School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China

² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

³ State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China

⁴ Institute of Oil & Gas, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding authors (email: JBHuang@pku.edu.cn; 1906392059@pku.edu.cn)

Abstract: Exploitation of the carbonate reservoir is considered to be one of the main strategies to increase the crude oil output in China. In this article, we investigated the solid/liquid interface interaction on the carbonate reservoir rock samples (from Middle East reservoir) as well as the simulated rock samples (calcite, dolomite). Specifically, the solid/liquid interface interaction in the process of oil washing was systematically investigated in many different aspects (chemical composition, specific surface area, surface charge, contact angle, surfactant adsorption capacity, *etc.*). While, the corresponding oil washing efficiency of the related system was determined. The results demonstrated that the calcite and dolomite samples were highly consistent with the Middle East carbonate reservoir rock samples in terms of composition, structure and surface properties. Therefore, they could be used as the simulation samples for the study of solid/liquid interaction in carbonate reservoir. Furthermore, our study revealed that the adsorption capacity of surfactant on the surface of carbonate rocks was low. Meanwhile, the change of surface wettability was small and it exhibited no obvious correlation with oil washing efficiency. These results indicated that the solid/liquid interface interaction was not the key point of impacting the enhanced oil recovery in carbonate reservoirs.

Keywords: surfactant, solid/liquid interface, wettability, the Middle East carbonate reservoir, enhanced oil recovery

doi: 10.1360/SSC-2023-0014