

# 碳酸盐岩油藏低矿化度水驱润湿调控提高采收率作用机理

刘芳洲<sup>1</sup>, 王代刚<sup>1\*</sup>, 李勇<sup>2</sup>, 宋考平<sup>1</sup>, 魏晨吉<sup>2</sup>, 齐新轩<sup>1</sup>

1 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249

2 中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院, 北京 100083

\* 通信作者, dgwang@cup.edu.cn

收稿日期: 2024-10-15; 修回日期: 2025-01-17

国家自然科学基金面上项目(52174043)、中国石油科技创新基金(2022DQ02-0208)和国家自然科学基金企业联合基金项目(U22B6005)联合资助

**摘要** 低矿化度水驱是一种通过调控注入水的离子成分或浓度提高原油采收率的新技术, 目前低矿化度水驱的适用油藏条件和提高采收率作用机理仍未达成共识。本文以中东地区海相碳酸盐岩油藏柱塞岩样为研究对象, 开展了系列低矿化度水润湿调控驱油室内实验, 基于胶体稳定性(DLVO)理论建立了一个典型原油/盐水/岩石系统的界面反应模型, 联立增广 Young-Laplace 公式计算了润湿角和总分离压力, 通过文献实验数据验证模型可靠性, 阐明了离子浓度和离子类型对分离压力曲线和润湿角的影响。结果表明, 在低矿化度环境中, 碳酸盐岩孔隙表面在流体冲刷作用下亲水性更强, 驱油效率更高, 低矿化度水驱提高了 3.2% 的原油采收率; 在恒定电荷的假设下, 基于扩展 DLVO 理论建立的原油/盐水/岩石系统数学模型可以准确预测润湿角的变化; 相比于离子浓度, 离子类型对分离压力和润湿角的影响更大, 在二价离子中,  $Mg^{2+}$  离子对碳酸盐岩的润湿调控作用强于  $Ca^{2+}$  离子; 当水膜厚度较小时, 范德华引力是影响分离压力的主要作用力, 随着水膜厚度增大, 双电层力逐渐变为主要作用力。本研究有助于更深入地理解低矿化度水驱提高采收率的润湿调控机制。

**关键词** 低矿化度水驱; 分离压力; 扩展 DLVO 理论; 润湿调控; 提高采收率

**中图分类号:** TE357.6; TE312

## Mechanism of enhanced oil recovery by wettability control-based low salinity water flooding in carbonate reservoir

LIU Fangzhou<sup>1</sup>, WANG Daigang<sup>1</sup>, LI Yong<sup>2</sup>, SONG Kaoping<sup>1</sup>, WEI Chenji<sup>2</sup>, QI Xinxuan<sup>1</sup>

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

2 Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Received: 2024-10-15; Revised: 2025-01-17

**Abstract** Low salinity water flooding is a new technology for enhancing oil recovery by adjusting the ion composition or concentration of injected water. However, the applicable reservoir conditions and enhanced oil recovery mechanism of low salinity

引用格式: 刘芳洲, 王代刚, 李勇, 宋考平, 魏晨吉, 齐新轩. 碳酸盐岩油藏低矿化度水驱润湿调控提高采收率作用机理. 石油科学通报, 2025, 10(02): 206–218

LIU Fangzhou, WANG Daigang, LI Yong, SONG Kaoping, WEI Chenji, QI Xinxuan. Mechanism of enhanced oil recovery by wettability control-based low salinity water flooding in carbonate reservoir. Petroleum Science Bulletin, 2025, 10(02): 206-218. DOI: 10.3969/j.issn.2096-1693.2025.03.007

water flooding have not yet reached a consensus. In this paper, a series of laboratory experiments of wettability control-based low salinity flooding are carried out with plunger rock samples from marine carbonate reservoirs in the Middle East as the research object. Based on the theory of Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory (DLVO), an interfacial reaction model of a typical crude oil/brine/rock system is established, and the contact angle and total separation pressure are calculated simultaneously with the augmented Young-Laplace formula. The reliability of the model is verified by the literature experimental data, and the effects of ion concentration and ion type on the separation pressure curve and contact angle are clarified. The results show that in low salinity environments, the pore surface of carbonate rock is more water-wet under the action of fluid flushing, the oil displacement efficiency is higher, and the low salinity water improves the crude oil recovery by 3.2%; under the assumption of constant charge, the mathematical model established based on the DLVO theory for the crude oil/brine/rock system can accurately predict the change of contact angle; compared with the ion concentration, ion type has a greater impact on separation pressure and contact angle. Among divalent ions,  $Mg^{2+}$  ions exhibit a more pronounced influence on wettability control compared to  $Ca^{2+}$  ions. When the water film thickness is minimal, van der Waals force is the main force affecting the separation pressure. As the thickness of water film increases, the electric double layer force gradually becomes the main force. This study contributes to a deeper understanding of the wettability control mechanism of low salinity water flooding for enhanced oil recovery.

**Keywords** low salinity water flooding; disjoining pressure; extended DLVO theory; wettability control; enhanced oil recovery

**DOI:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2025.03.007

## 0 引言

石油是不可再生的能源和大量化工产品的原料,也是世界上最重大的战略物资之一,关系到国家的国防、经济和能源安全。目前,中国大多数老油田进入了开发后期,表现出流动阻力大、含水率高、采收率低下等特点,寻找低成本效益和环保的提高石油采收率技术迫在眉睫。对岩石表面进行润湿调控,使岩石表面向水湿转变是提高采收率的重要机制之一。研究表明,新型材料纳米流体、碱、表面活性剂和低矿化度水都可以单独或协同对岩石的润湿状态产生影响。随着人们对开发油藏经济和环保的需求持续增加,使得低矿化度水驱(LSWF)成为潜在的理想提高采收率手段。低矿化度水驱是一种通过降低或改变注入盐水的离子含量来提高采收率的新技术。这项技术因其简单的工艺和低廉的成本而受到广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。Morrow等人<sup>[3]</sup>最先针对低矿化度水驱开展了一系列室内实验,其研究表明改变盐水成分会影响石油采收率。Agbalaka等人<sup>[4]</sup>通过一系列岩心实验发现,低矿化度水可以在二次采油和三次采油中提高采收率。LSWF作为一种较新的提高采收率技术,国内外的相关研究也越来越深入,但是对其作用机理仍然没有一个确定的结论。目前从宏观尺度和微观尺度发现的低矿化度水驱提高采收率的机制包括:润湿调控<sup>[5-6]</sup>、微粒迁移<sup>[7]</sup>、pH变化<sup>[8]</sup>、多组分离子交换<sup>[9]</sup>、表面电荷变化<sup>[10]</sup>、双电层膨胀<sup>[11]</sup>和矿物溶解<sup>[12]</sup>。在以上所有机理中,润湿调控是低矿化度水驱最重要的机理,部

分岩心驱油实验表明,在弱水湿条件下采收率达到最高,这表明润湿性与低矿化度水驱提高采收率之间存在非常复杂的关系<sup>[13]</sup>。Lighthelm等人<sup>[14]</sup>提出了双电层膨胀机理,当注入水的矿化度降低时,双电层之间的斥力增强,砂岩表面的水膜变厚,砂岩的亲水性增强,Al-Shalabi等人<sup>[15]</sup>的研究进一步验证了该机理在碳酸盐岩中的适用性。邓等人<sup>[16]</sup>的研究表明双电层膨胀和多离子交换是砂岩岩心润湿性变化的主导机制。Tang等人<sup>[17]</sup>提出了微粒迁移机理,当注入水的矿化度降低时,微粒之间的静电斥力增加,导致微粒发生脱离和迁移,从而提高微观波及效率和采收率。然而,这一机理存在大量争议,一方面,微粒迁移与提高原油采收率之间没有明显的相关性。另一方面,许多学者认为微粒迁移并未导致岩心表面发生显著变化,而是引起润湿性发生改变的因素,进而提高采收率<sup>[18]</sup>。崔等人<sup>[19]</sup>采用胶体稳定性理论和扩散双电层理论建立了砂岩的界面反应模型,计算了不同水驱矿化度与离子价型下的稳定水膜厚度和岩石润湿角。以上分析表明,在低矿化度水驱过程中,多种机制协同发挥了作用<sup>[20]</sup>,而某些机制只在特定条件下发挥作用<sup>[21]</sup>。

目前,国内外学者对低矿化度水的驱油机制已经有了一定的认识,但对其适用性和作用机制仍认识不清。本研究以中东地区典型海相碳酸盐岩油藏柱塞岩样为对象,开展了低矿化度水—表面活性剂润湿调控驱油室内实验研究,为进一步分析润湿调控的作用机制,笔者引入胶体稳定性(DLVO)理论描述了一个典型的原油/盐水/岩石系统并建立分离压力方程,根据

Poisson–Boltzmann方程(PBE)求解双电层力, 联立基于热力学分析的修正公式预测润湿角, 通过文献的实验数据对数学模型进行验证, 确定合适的PBE边界条件, 最后, 预测了离子的浓度和类型对分离压力曲线和碳酸盐岩样润湿角的影响。

## 1 碳酸盐岩润湿调控驱油室内实验

### 1.1 实验材料和装置

#### (1)实验材料

实验岩心: 实验所用岩心均取自中东某碳酸盐岩藏, 主要用于开展油水非稳态渗流实验、Zeta电位测定和润湿角测定, 具体参数见表1。

实验用水: 在常压状态下, 参考目标区块实际储层地层水组分, 使用20 °C蒸馏水配置矿化度为114 928 mg/L的模拟地层水/高矿化度水(FW/HSW), 另外, 根据研究需要配制了低矿化度水(LSW)和低矿化度表面活性剂(LSS)两种驱替流体, 溶液的离子组成见表2, 实验所用阴离子表面活性剂为十二烷基硫酸钠。另外, 为计算双电层力, 在不同浓度(10 mg/L, 100 mg/L, 1000 mg/L)下配置了NaCl、MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>盐水/原油乳液, 然后分别将岩心2粉末与盐水进行混合, 配置了NaCl、MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>盐水/碳酸盐岩悬浮液。

实验用油: 实验所用油样取自中东某碳酸盐岩油藏, 在20 °C下粘度为199.8 mPa·s, 密度为8.925 g/mL。

#### (2)实验装置

Nano ZS90Zeta电位分析仪(英国马尔文仪器有限公司); SL200A系列动态/静态接触角仪(美国科诺工业有限公司); 相渗实验装置, 包括恒速恒压泵、耐高温高压岩心夹持器、手摇泵、高精度压力传感器、液

样收集器、电子天平和秒表等。

### 1.2 实验方法

#### (1)Zeta电位的测定

Zeta电位是衡量颗粒间相互排斥或吸引力强度的重要参数, 也是反映溶液体系稳定性的关键指标, Zeta电位的绝对值越大, 体系越稳定<sup>[22]</sup>。实验中, 将配置好的NaCl、MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>盐水/原油乳液, 以及NaCl、MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>盐水/碳酸盐岩悬浮液分别置于烧杯中, 使用搅拌器在常温下搅拌5 min, 以确保分散均匀。在常温常压条件下, 采用马尔文纳米粒度电位分析仪测定盐水/原油和盐水/碳酸盐岩体系的Zeta电位, 对每种样品自动测量3次, 取平均值作为最终结果。

#### (2)润湿角的测定

岩石润湿性是表征储层物性的基本参数, 是水、岩石和原油共同作用的结果<sup>[23]</sup>。实验中, 首先对岩心2进行洗油和烘干处理, 然后抽真空饱和地层水。然后, 将饱和地层水的岩心置于夹持器中, 以2.5 mL/min的速度进行饱和原油处理。饱和原油的岩心随后在原油环境中老化30 d, 将老化后的岩心2切割成5 mm厚的岩片, 并进行磨平与抛光处理。处理后的岩片浸入水溶液中, 在常温常压下, 向岩心片表面滴加2 μL原油, 并调整至水平状态, 静置30 min以形成稳定的三相润湿角。最后, 使用润湿角测量仪测定岩心—原油—不同溶液体系中油滴在岩心表面上的接触角。

#### (3)油水非稳态渗流实验

油水相对渗透率曲线能够反映油水两相在多孔介质中的流动规律<sup>[24]</sup>。实验中, 将岩心1洗油、烘干, 称干重, 记录各项初始数据。然后, 将岩心置于夹持器中, 实验温度设为20 °C, 围压为5 MPa, 以流速

表1 天然岩心物性参数

Table 1 Physical properties of natural cores

编号	长度/cm	直径/cm	渗透率/mD	孔隙度/%
1	4.341	2.528	109.265	27.13
2	4.073	2.516	105.779	20.09

表2 流体离子组成

Table 2 Ionic composition of fluid

	Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	矿化度/(mg·L <sup>-1</sup> )	离子强度/(mol·L <sup>-1</sup> )
FW(HSW)	38 987	731	4705	70 137	368	114 928	2.139
LSW	2370	70	120	3440	70	6070	0.120
LSS	采用低矿化度水配置质量分数为0.3%的表面活性剂溶液						

0.1 mL/min进行油驱水，逐步增加驱替速度直至不再产水，以建立束缚水饱和度，并测定束缚水饱和度下的油相渗透率。随后，以0.2 mL/min恒速进行高矿化度水驱，同时记录时间、产油量、产液量、进出口压力、压差及温度参数，并根据产油量的下降适当延长记录时间间隔。最后，当大于2.0 PV的时间间隔内收集的产液含水率大于99.5%时，结束实验，采用JBN方法处理非稳态油水相渗实验数据。实验结束后，将岩心取出洗净，再按同样步骤开展低矿化度水和低矿化度表面活性剂的非稳态相渗实验，实验装置图如图1所示。

### 1.3 实验结果与分析

#### (1) Zeta电位

原油与盐水的Zeta电位结果如图2a所示。结果表明，NaCl乳液的Zeta电位绝对值随溶液浓度的下降而增大，MgCl<sub>2</sub>乳液和CaCl<sub>2</sub>乳液的Zeta电位绝对值随溶液浓度的下降而减小，当溶液浓度为10 mg/L时，NaCl乳液的Zeta电位绝对值最大，分散体系的稳定性最好。碳酸盐岩与溶液的Zeta电位结果如图2b所示。溶液与不同矿物的Zeta电位变化趋势类似，随着溶液浓度的降低，Zeta电位的绝对值逐渐增加。在所有类

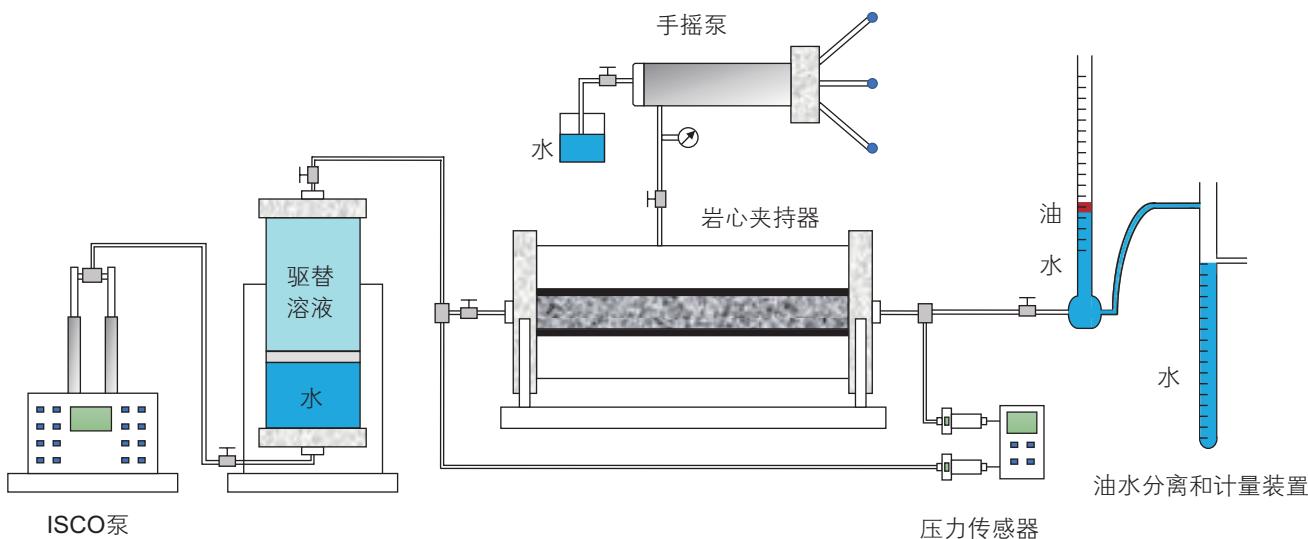


图1 油水非稳态渗流实验装置图

Fig. 1 Diagram of the experimental device for unsteady-state oil-water two-phase flow

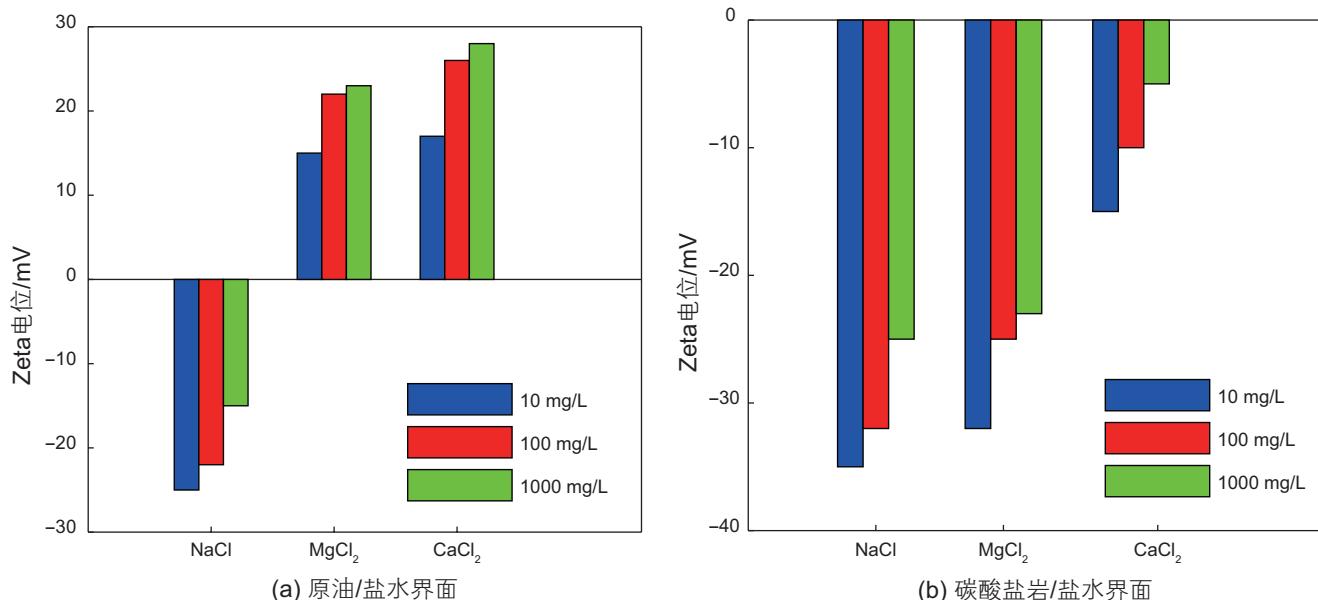


图2 盐水类型和浓度对Zeta电位的影响

Fig. 2 Effect of brine type and concentration on Zeta potential

型的悬浮液中,  $\text{NaCl}$ 悬浮液的Zeta电位绝对值最大, 体系也最稳定。与岩石/盐水界面相比, 盐水类型对原油/盐水界面的表面电荷影响更大。

## (2) 润湿角

不同溶液在岩心切片的润湿角测定结果如图3所示, 结果表明, 随着溶液矿化度的降低, 润湿角减小。分析认为, 注入低矿化度水后, 低价态离子与地层水中的高价离子发生离子交换, 碳酸盐岩与低矿化度水、低矿化度水与原油界面间的负电性增强, 原油中的有机极性物质和与高价阳离子结合而成的有机金属配合物从岩石表面脱附, 导致岩石向水湿转变, Yang等人的<sup>[25]</sup>研究也提出了类似的润湿调控机理。

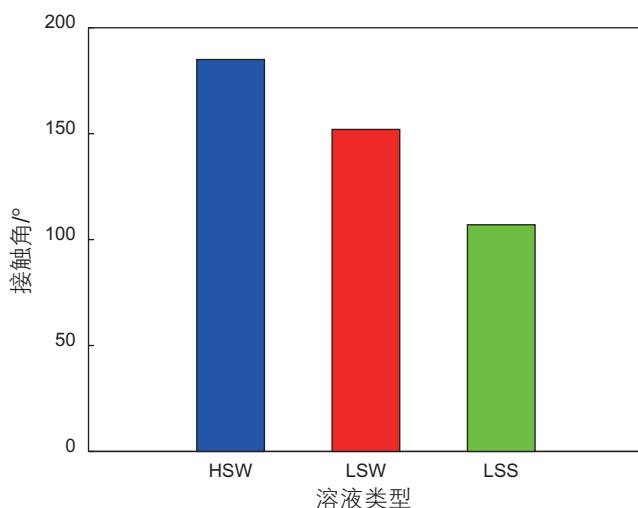
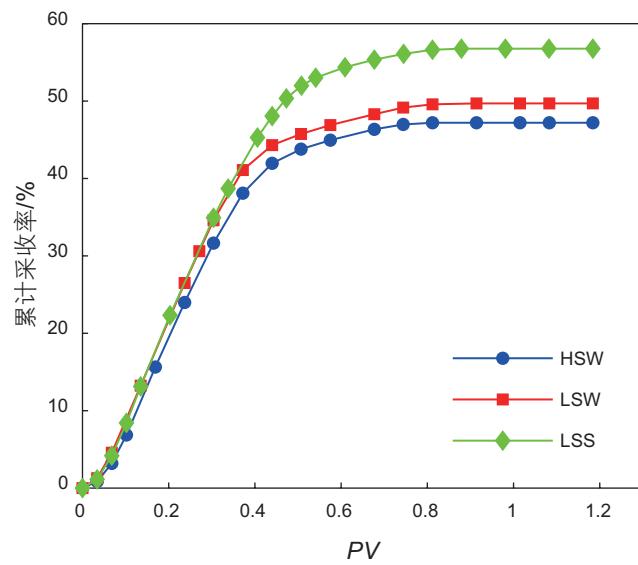


图3 溶液类型对润湿角的影响

Fig. 3 Effect of solution type on contact angle



(a) 采收率随注入体积变化曲线

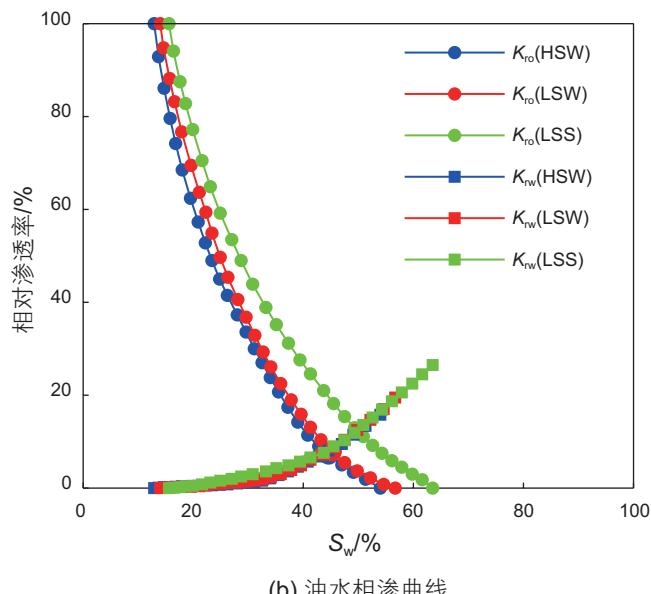
图4 溶液类型对采收率曲线和油水相渗曲线的影响

Fig. 4 Effect of solution type on oil recovery curves and oil-water relative permeability curves

## (3) 油水两相渗流特征

图4a对比了3种驱替流体的采收率随注入体积的变化规律, 从图中可以看出, 低矿化度水配合阴离子表活剂作为驱替流体的采收率要明显高于单纯水驱, 这是因为表面活性剂的加入, 一方面, 由原油的粘附功公式  $W=\sigma\sigma_w(1-\cos\theta)$  可知<sup>[26]</sup>, 表面活性剂通过降低油水界面张力和改善润湿性, 显著降低了油膜的粘附功, 从而大幅提高了对原油的剥离能力; 另一方面通过增加驱替流体粘度并降低原油粘度, 有效增强了原油的流动性, 改善了流度比, 动用了普通水驱无法波及的细小孔隙赋存油滴。相比于传统的高矿化度水驱, 低矿化度表面活性剂驱进一步将采收率提高了3.2%。

图4b对比了高矿化度水驱、低矿化度水驱和低矿化度表面活性剂驱的油水相对渗透率变化情况。结果表明, 3种驱替流体的相渗曲线整体形状相似, 随着含水饱和度的增加, 油相渗透率迅速下降, 水相渗透率缓慢上升, 分析认为, 油相在岩石中占据着吼道和孔隙内壁, 在水相不断注入的过程中, 只能驱替大孔道中的油, 此时毛管力为阻力, 孔隙内壁的附着油阻碍了水相的流动。驱替流体的矿化度对相渗曲线的影响较小, 加入表面活性剂后, 束缚水饱和度下降, 这说明表面活性剂影响了岩心对驱替流体的渗流能力, 同时, 残余水饱和度显著升高, 曲线右侧端点明显右移, 两相的共渗点向右上方移动, 油水两相区共渗范围变宽, 使得岩心中的残余油占比出现了明显的降低, 采收率显著提高。



(b) 油水相渗曲线

## 2 岩石 / 盐水 / 原油系统界面反应模型

### 2.1 薄水膜的扩展DLVO理论

DLVO理论是描述带电胶体稳定性的重要理论, 该理论解释了胶体稳定性和电解质影响, 带电胶体稳定性主要受胶体粒子间的吸引力和排斥力影响。我们将DLVO理论应用在原油/盐水/岩石系统, 假设岩石表面和原油之间存在一个薄水膜, 如图5所示。在DLVO理论中, 假设原油/盐水界面和盐水/岩石界面的表面电荷/电势呈均匀分布, 且双电层中的离子视为点电荷, 离子大小忽略。

采用分离压力表征原油/盐水和盐水/岩石界面之间的相互作用力, 分离压力是指倾向于分离两个界面的作用力。当分离压力为正时, 原油/盐水/岩石系统两界面之间存在排斥力, 水膜更稳定, 岩石表面更偏向水湿, 当分离压力为负时, 水膜稳定性变差, 岩石表面偏向油湿。Israelachvili<sup>[27]</sup>提出将分子间作用力分为3种类型: (1)电荷、离子、永久偶极子等之间的相互作用力; (2)范德华力; (3)在极短距离内平衡的吸引力和排斥力。在本文中, 总分离压力包括范德华力、结构力和双电层力, 公式如下:

$$\Pi(h) = \Pi_{DL}(h) + \Pi_{LV}(h) + \Pi_s(h) \quad (1)$$

式中,  $h$ 为碳酸盐岩和原油表面之间的距离(水膜厚度), m;  $\Pi$ 是总分离压力, Pa;  $\Pi_{DL}$ 是双电层力, Pa;  $\Pi_{LV}$ 是范德华力, Pa;  $\Pi_s$ 是结构力, Pa。

#### (1) 范德华力

范德华力由分子之间的瞬时和诱导电荷引起, 作用力较弱但作用范围较长, 普遍存在于所有微观界面之间, 范德华力定义为<sup>[28]</sup>:

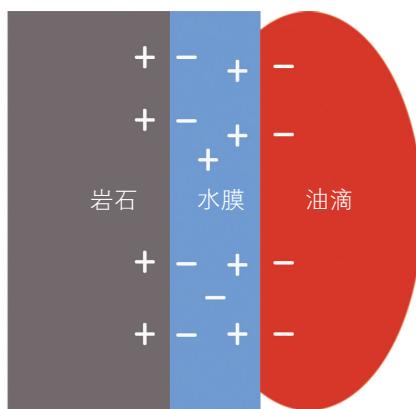


图5 原油/盐水/岩石系统界面反应物理模型

Fig. 5 Physical model of interfacial reaction in the crude oil/brine/rock system

$$w = -\frac{C}{r^6} \quad (2)$$

其中,  $r$ 是分子间的间隔;  $C$ 是系数, 由分子类型控制。

本文采用Gregory等人的经验公式计算范德华力<sup>[29]</sup>:

$$\Pi_{LV}(h) = -\frac{A(15.96(h/\lambda_{lw}) + 2)}{12\pi h^3(1 + 5.32(h/\lambda_{lw}))^2} \quad (3)$$

其中,  $\lambda_{lw}$ 是London波长,  $\lambda_{lw}=100$  nm;  $A$ 是Hamaker常数, J, 计算公式如下:

$$A = (\sqrt{A_{rock}} - \sqrt{A_{water}})(\sqrt{A_{oil}} - \sqrt{A_{water}}) \quad (4)$$

其中,  $A_{rock}$ 、 $A_{water}$ 和 $A_{oil}$ 是真空中碳酸盐岩/碳酸盐岩、水/水、油/油组分对的Hamaker常数<sup>[30]</sup>,  $A_{oil}=6.2 \times 10^{-20}$ ,  $A_{rock}=10.1 \times 10^{-20}$ ,  $A_{water}=3.7 \times 10^{-20}$ 。在本文中, 忽略低矿化度水的矿化度对Hamaker常数的影响。

#### (2) 结构力

在界面附近的液体分子结构与整体分子结构不同<sup>[31]</sup>, 在非常短的范围内(小于2 nm), 水分子呈层状排列。当两个界面相互接近时, 层状结构的水分子被挤出, 此时出现结构力<sup>[32]</sup>。结构力是短程排斥力, 随着水膜厚度的增加呈指数衰减, 计算公式如下<sup>[33]</sup>:

$$\Pi_s(h) = A_s(e^{-\frac{h}{h_s}}) \quad (5)$$

其中,  $A_s$ 是结构力指数模型的系数,  $A_s=1.5 \times 10^{10}$  Pa;  $h_s$ 是指数模型的特征衰减长度,  $h_s=0.05$  nm<sup>[34]</sup>。

#### (3) 双电层力

本文采用Poisson-Boltzmann方程计算原油/盐水界面和碳酸盐岩/盐水界面之间的双电层力。双电层力主要受两个界面的表面电势和水膜厚度影响, 对于原油/盐水界面和碳酸盐岩/盐水界面, 一维PBE的计算公式如下<sup>[35]</sup>:

$$\frac{d^2\psi}{dh^2} = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i z_i \rho_i \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (6)$$

其中,  $\psi$ 是电势;  $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $k_B=1.38 \times 10^{-23}$  J/K;  $T$ 是开式温度,  $T=298.15$  K;  $\rho_i$ 是 $i$ 离子的密度;  $z_i$ 是盐水的化合价;  $e$ 是电子电荷,  $e=1.6 \times 10^{-19}$  C;  $\epsilon$ 是盐水的相对介电常数<sup>[36]</sup>,  $\epsilon=73$ ;  $\epsilon_0$ 是真空介电常数,  $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$  F/m。

假设原油/盐水界面和碳酸盐岩/盐水界面之间的压力均匀分布, 双电层力的计算公式如下:

$$\Pi_{DL}(h) = kT \sum_i \rho_i \left[ \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad (7)$$

PBE是一个二阶非线性微分方程, 直接求解该方程十分困难。大部分研究人员采用Derjaguin近似<sup>[37]</sup>或

表面单元积分法<sup>[38]</sup>近似求解该方程。然而,这些近似计算方法仅适用于表面电势较低的情况,有一定局限性。为准确计算双电层力,本文采用了Zhang等人<sup>[35]</sup>提出的算法数值求解双电层力,主要方法如下:首先,求解方程(6)需要设置两个边界条件,即指定第一界面( $x=0$ )和第二界面( $x=x_h$ )的电荷或电势。为简化问题,假设第一个界面的电势始终为正,并且高于第二界面的电势绝对值。接着,对方程(7)进行积分,降低微分方程的阶数:

$$S^2 = \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 = 2 \sum_i \beta_i \exp(-\nu_i y(x)) + C \quad (8)$$

其中,  $C$ 是积分常数,将方程(8)与方程(7)联立得到双电层力方程:

$$P^{\text{EDL}} = \frac{\Pi^{\text{EDL}}(h)}{\bar{n}} k_B T = -\frac{1}{2} (C + 2 \sum_i \rho_i) \quad (9)$$

积分常数  $C$  控制电双层力的方向(吸引力或排斥力)和大小,积分常数的数值由第二界面的边界条件决定。在实际计算中,通过迭代不同的积分常数求解方程(8),直到得到第二界面的指定值。

本文设置两种边界条件约束方程:(1)原油/盐水界面和碳酸盐岩/盐水界面粒子表面均保持恒定电势(PP);(2)原油/盐水界面和碳酸盐岩/盐水界面粒子表面均保持恒定电荷(CC)。下文将对两种边界条件的计算结果进行验证。

在所有分子间作用力中,双电层力和范德华力可以作为吸引力或排斥力,结构力是短程排斥力,图6

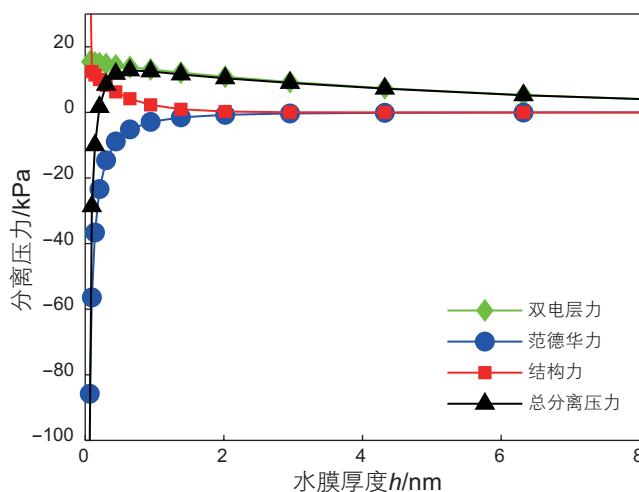


图6 范德华力、结构力、双电层力和总分离压力随水膜厚度变化曲线

Fig. 6 Variation curves of Van der Waals, structural, electrical forces and total disjoining pressure with water film thickness

为范德华力、结构力、双电层力和总分离压力随水膜厚度的变化曲线。结果表明,当水膜非常薄时,范德华力和双电层力是控制总分离压力的主要作用力,当水膜较厚时,双电层力是主要作用力。

## 2.2 润湿角修正方法

对于光滑、均匀、刚性和不可溶的理想固体表面,采用Young-Laplace公式计算润湿角<sup>[38]</sup>:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sf} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lf}} \quad (10)$$

其中,  $\sigma_{lf}$ 、 $\sigma_{sl}$ 和 $\sigma_{sf}$ 分别为气/液、固/液和固/气之间的界面张力, N/m。

实际情况下,压力、温度、岩石矿物组成和原油性质等因素均会影响润湿角,根据Young-Laplace公式估算的润湿角可能存在一定误差。为减小计算误差,采用Hirasaki等人提出的基于热力学分析的润湿角修正表达式<sup>[40]</sup>:

$$\cos \theta - 1 = \frac{1}{\sigma_{ow}} \left[ \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh + h_0 \Pi(h_0) \right] \quad (11)$$

其中,  $h_0$ 是平衡薄膜厚度, m;  $\sigma_{ow}$ 是油水界面张力, N/m, 并与Young-Laplace公式方程的假设类似:固体表面是理想表面,界面张力保持恒定。

平衡薄膜厚度由下式给出:

$$\Pi(h_0) = P_c \quad (12)$$

其中,  $P_c$ 是毛管压力,代表润湿相和非润湿相之间的压差, Pa。

## 2.3 计算流程

润湿角和分离压力的计算流程如图7所示,首先,通过实验测得岩石/盐水和原油/盐水界面的Zeta

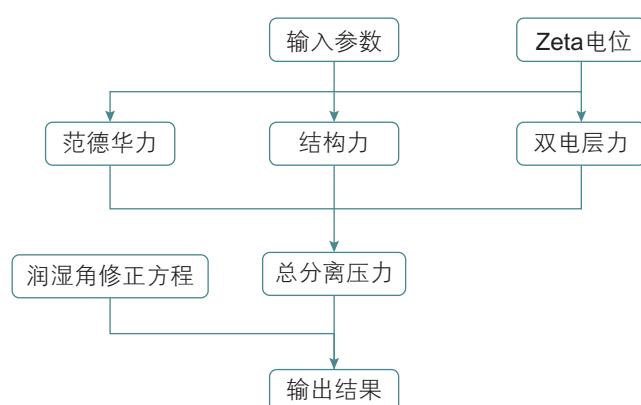


图7 总分离压力和润湿角计算流程图

Fig. 7 Flow chart for calculating total disjoining pressure and contact angle

电位, 设置输入参数, 包括盐水的离子组成、浓度、温度和压力等。然后, 数值求解了CC和PP假设下的PBE方程, 计算了盐水的双电层力随水膜厚度的变化关系, 以及相同条件下的范德华力和结构力, 将所有力相加得到总分离压力。最后, 联立润湿角修正方程, 计算得到总分离压力和润湿角。

#### 2.4 模型验证

为验证本文界面反应模型的准确性, 将基于扩展DLVO理论的润湿角预测值与实测值进行比较, Zeta电位和润湿角测量值来源于Alshakhs<sup>[39]</sup>等人的实验数据。他们分析了海水(SW)和MgSO<sub>4</sub>盐水对Zeta电位和润湿角的影响, 其中SW盐水的摩尔浓度为 $0.82 \times 10^{-3}$  M; MgSO<sub>4</sub>盐水的摩尔浓度为 $0.59 \times 10^{-3}$  M。

根据文献中的Zeta电位实验结果(表3)计算水膜的总分离压力, 另外, 为确定合适的PBE边界条件, 分别计算了在恒定电势和恒定电荷条件下的分离压力, 并采用公式(11)计算润湿角。

计算结果如图8所示。实验测得SW与碳酸盐岩的润湿角为31.3°, 在恒定电荷假设下计算的理论润湿角为33.7°, 在恒定电势假设下计算的理论润湿角为52.6°。实验测得MgSO<sub>4</sub>与碳酸盐岩的润湿角为28.9°, 在恒定电荷假设下计算的理论润湿角为30.7°, 在恒定电势假设下计算的理论润湿角为19.6°。在恒定电荷假设下, DLVO理论预测的润湿角与测量的润湿角值存在一定误差, 但可以准确预测润湿角变化的方向, 并与实验观察结果相同, 在下文中, 均采用恒定电荷边界条件进行计算。

### 3 低矿化度水驱润湿调控影响规律

非稳态油水相渗实验和润湿角测定结果表明, 低矿化度水具有调控润湿性并提高采收率的能力。为了明确低矿化度水驱的润湿调控影响规律, 进一步研究了离子浓度和离子类型对分离压力曲线和润湿角的影响。

#### 3.1 离子类型的影响

当矿化度为10 mg/L时, 离子类型对分离压力

曲线的影响如图9a所示。NaCl溶液的分离压力大于MgCl<sub>2</sub>溶液和CaCl<sub>2</sub>溶液, NaCl水膜的稳定性最好。当水膜厚度非常小时, 组成总分离压力中的范德华引力是主要作用力, 随着水膜厚度增大, 分离压力曲线的形状主要受双电层力的影响。由上文可知, Zeta电位和PBE的边界条件是控制双电层力大小的主要因素, NaCl溶液使原油/盐水界面的Zeta电位骤降, 双电层力增大, 因此水膜更稳定, 碳酸盐岩表面更偏向水湿。离子类型对润湿角的影响如图9b所示, NaCl溶液、MgCl<sub>2</sub>溶液和CaCl<sub>2</sub>溶液与碳酸盐岩润湿角分别为34.32°、78.04°和89.34°, NaCl溶液对碳酸盐岩表面的润湿调控作用最强, Mg<sup>2+</sup>离子的润湿调控作用强于Ca<sup>2+</sup>离子。部分低矿化度水驱室内实验表明: 适当增加Ca<sup>2+</sup>离子和Mg<sup>2+</sup>离子的浓度是提高采收率的关键因素<sup>[41]</sup>。本文研究结果表明, Mg<sup>2+</sup>离子对碳酸盐岩表面润湿调控效果更显著。

低矿化度水与碳酸盐岩表面作用机理复杂, 润湿调控是多种因素同时作用的结果, 分析认为, 不同离子在润湿调控中产生差异的主要原因包括: (1)表面电荷变化, 离子类型直接影响碳酸盐岩表面的电荷分布, 进而调控双电层力。单价离子(如Na<sup>+</sup>)能显著降低原油/盐水界面的Zeta电位, 增强双电层力, 从而

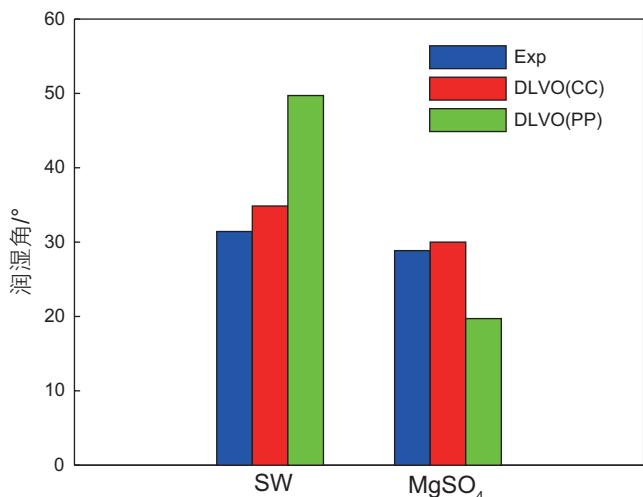


图8 润湿角测量值与DLVO预测值比较结果

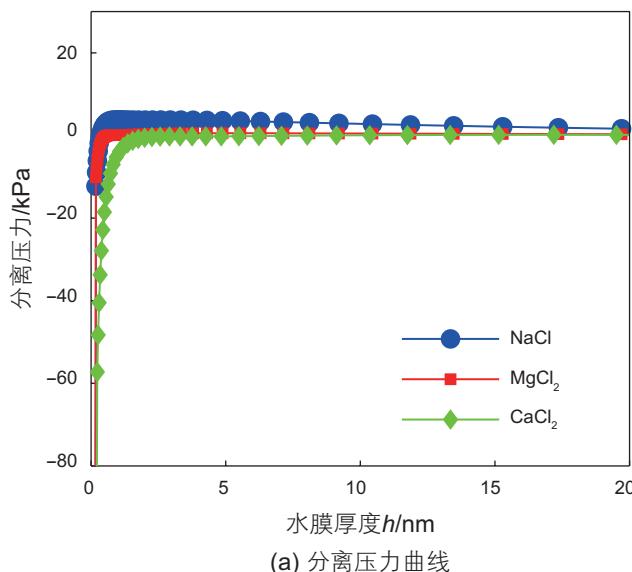
Fig. 8 Comparison between measured and DLVO-predicted contact angles

表3 碳酸盐岩/盐水和原油/盐水的Zeta电位测量结果<sup>[41]</sup>

Table 3 Zeta potential measurement results of carbonate rock/brine and crude oil/brine

碳酸盐岩/盐水 Zeta电位/mV		原油/盐水 Zeta电位/mV	
SW	15	35	
MgSO <sub>4</sub>	10	60	

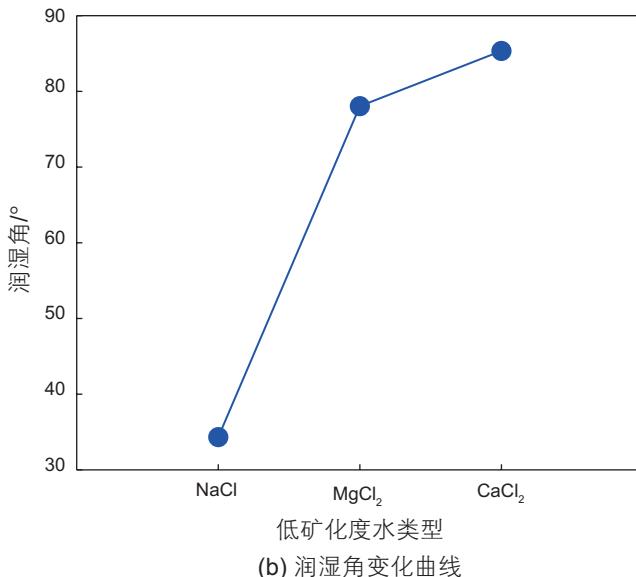
提高水膜的稳定性,使岩石表面更倾向于水湿;(2)矿物溶解与表面结构变化,二价离子(如 $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ )与碳酸盐岩表面的化学作用较强,能引起局部矿物的溶解,导致岩石表面结构变化,同时剥离结合在表面的有机物,这一过程对润湿性调控有重要影响;(3)双电层与范德华力的综合效应,润湿调控是双电层力和范德华力共同作用的结果,当水膜较厚时,双电层力占主导作用,单价离子(如 $Na^+$ )更有利于增强双电层力;当水膜较薄时,范德华力的作用增强,二价离子(如 $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ )对润湿性的影响更显著。



(a) 分离压力曲线

### 3.2 离子浓度的影响

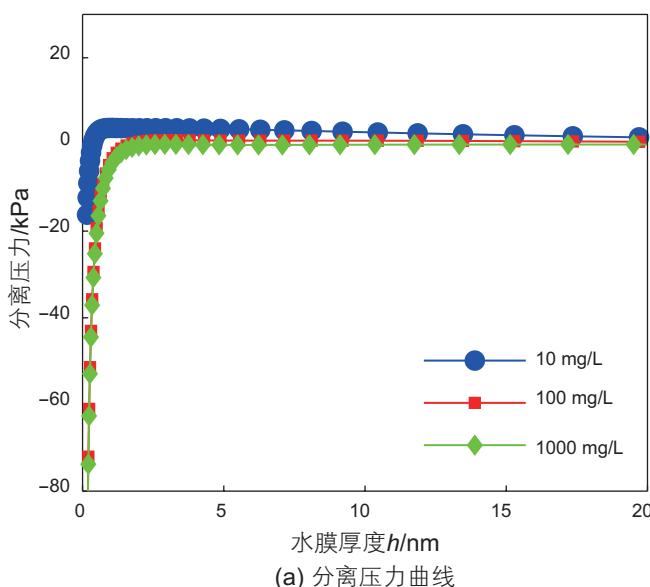
$NaCl$ 溶液矿化度对碳酸盐岩的分离压力曲线和润湿角的影响如图10所示。当矿化度从1000 mg/L降低至10 mg/L时,碳酸盐岩表面由油湿转向水湿,润湿调控效果最好。在矿化度为10 mg/L时,  $NaCl$ 溶液产生正分离压力,表明原油/盐水/岩石系统界面间存在较强的斥力作用。范德华力和双电层力同时增大引起了碳酸盐岩表面发生润湿改性的现象,由图2a可知,导致双电层力增大的化学效应是原油/盐水界面的电位



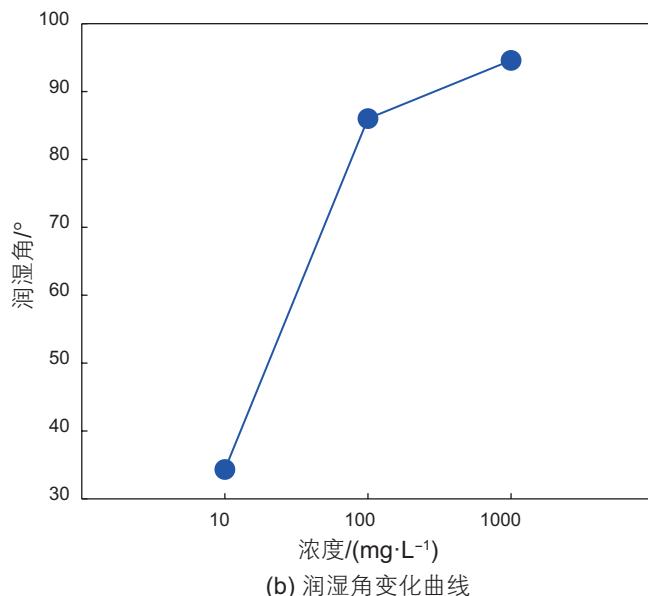
(b) 润湿角变化曲线

图9 离子类型对碳酸盐岩分离压力曲线和润湿角影响(离子浓度=10 mg/L)

Fig. 9 Effect of ion type on the disjoining pressure curve and contact angle of carbonate rock (ion concentration = 10 mg/L)



(a) 分离压力曲线

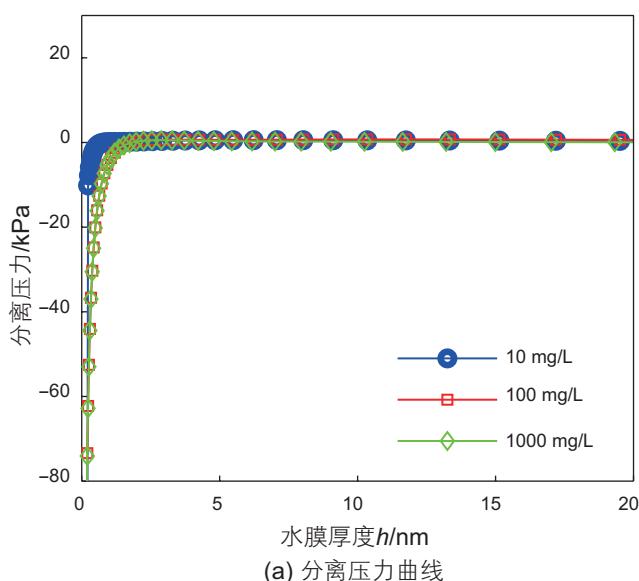
图10  $NaCl$ 溶液浓度对碳酸盐岩分离压力曲线和润湿角的影响Fig. 10 Effect of  $NaCl$  solution concentration on the disjoining pressure curve and contact angle of carbonate rock

变化。在悬浮液中, 碳酸盐岩矿物表面上离子的优先溶解和解离, 形成双电层结构。当矿化度为 10 mg/L、100 mg/L 和 1000 mg/L 时, NaCl 溶液与碳酸盐岩的润湿角分别为 34.32°、86.12° 和 94.58°。

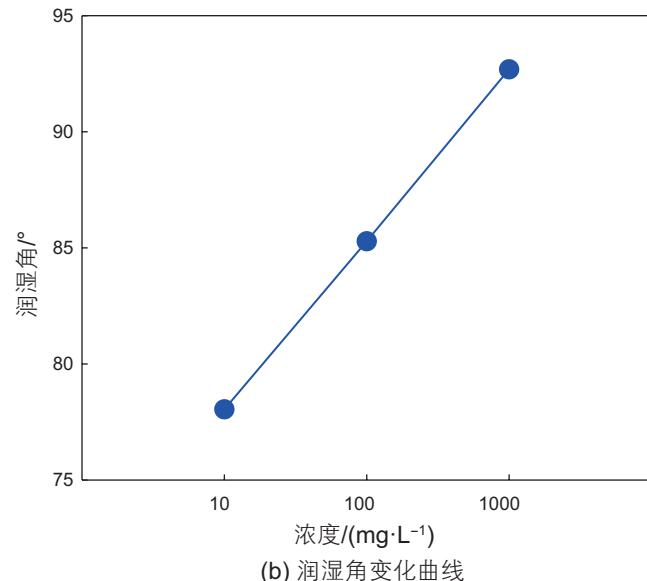
$MgCl_2$  溶液矿化度对碳酸盐岩分离压力曲线和润湿角的影响如图 11 所示。在不同矿化度条件下,  $MgCl_2$  溶液均产生负分离压力, 表明原油/盐水/岩石系统界面间存在较强的引力作用。随着  $MgCl_2$  溶液矿化度增大, 分离压力曲线的变化微弱, 界面间仍为引力作用, 润湿角呈线性增加的趋势。当矿化度为

10 mg/L、100 mg/L 和 1000 mg/L 时,  $MgCl_2$  溶液与碳酸盐岩的润湿角分别为 78.04°、82.28° 和 92.69°。与  $NaCl$  溶液相比,  $MgCl_2$  溶液浓度对碳酸盐岩的分离压力和润湿角的影响较小。

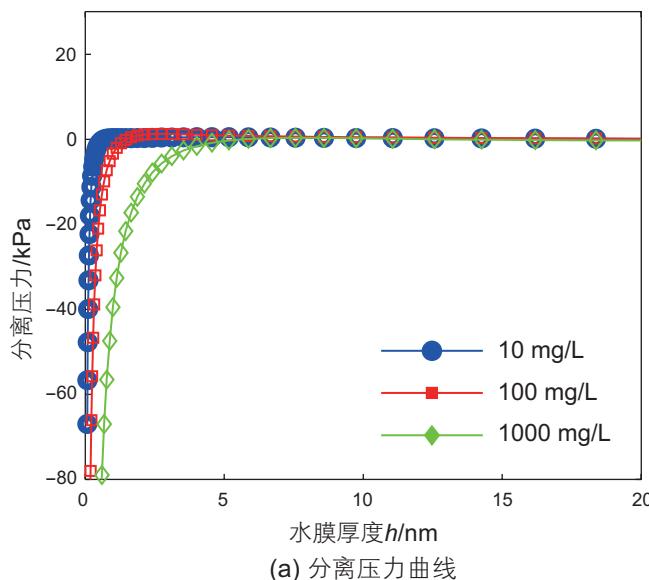
$CaCl_2$  溶液矿化度对碳酸盐岩表面分离压力曲线和润湿角的影响如图 12 所示。在不同矿化度条件下,  $CaCl_2$  溶液均产生负分离压力, 表明原油/盐水/岩石系统界面间存在较强的引力作用, 随着矿化度增大, 分离压力降低。当矿化度为 10 mg/L、100 mg/L 和 1000 mg/L 时,  $CaCl_2$  溶液与碳酸盐岩的润湿角分别为



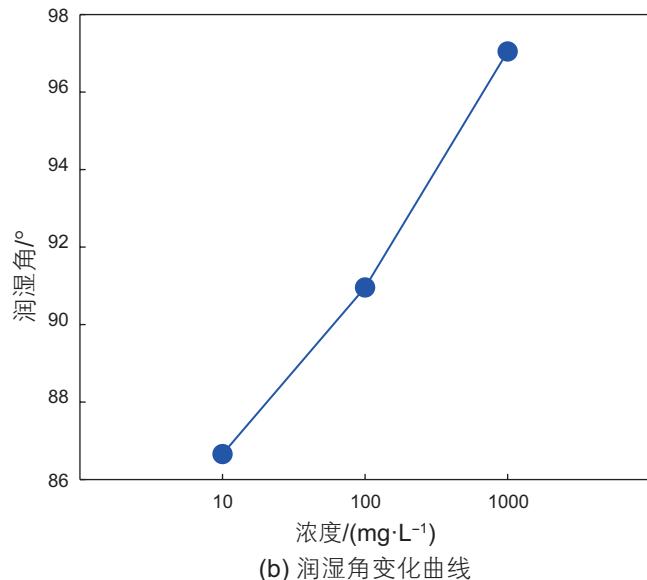
(a) 分离压力曲线



(b) 润湿角变化曲线

图 11  $MgCl_2$  溶液浓度对碳酸盐岩分离压力曲线和润湿角的影响Fig. 11 Effect of  $MgCl_2$  solution concentration on the disjoining pressure curve and contact angle of carbonate rock

(a) 分离压力曲线



(b) 润湿角变化曲线

图 12  $CaCl_2$  溶液浓度对碳酸盐岩分离压力曲线和润湿角的影响Fig. 12 Effect of  $CaCl_2$  solution concentration on the disjoining pressure curve and contact angle of carbonate rock

86.65°、90.96°和97.05°。在二价阳离子中,  $Mg^{2+}$ 离子对碳酸盐岩的润湿调控作用强于 $Ca^{2+}$ 离子。

## 4 结论

本文开展系列低矿化度水润湿调控驱油实验, 分析了低矿化度水驱过程中碳酸盐岩界面性质及油水渗流特征, 引入胶体稳定性理论建立了典型原油/盐水/岩石系统的界面反应数学模型, 研究了低矿化度水中离子浓度和离子类型对碳酸盐岩表面润湿调控效果的影响规律, 结论如下:

1) 低矿化度水驱能够促进碳酸盐岩表面向水湿方向转变, 与高矿化度水驱相比, 低矿化度表面活性剂驱的采收率更高, 提高采收率幅度为3.2%。驱替流体

的矿化度对相渗曲线的影响较小, 加入阴离子表面活性剂后, 油水两相区共渗范围变宽, 采收率显著提高。此外, 低矿化度水的类型对原油/盐水界面表面电荷的影响要显著高于对岩石/盐水界面的影响。

2) 基于扩展DLVO理论建立的原油/盐水/岩石系统界面反应模型能够很好地预测分离压力曲线和润湿角的变化, 并与实验观察结果相同。相比于离子浓度, 离子类型对分离压力和润湿角的影响更大, 在二价离子中,  $Mg^{2+}$ 离子的润湿调控作用强于 $Ca^{2+}$ 离子。

3) 当水膜厚度较小时, 范德华引力是影响总分离压力的主要作用力, 随着水膜厚度增大, 碳酸盐岩的润湿性主要受双电层力的影响, 引起双电层力增大的化学效应是原油/盐水界面的电位变化。

## 参考文献

- [1] 闫飚, 范洪富, 伍国栋. 低矿化度水驱提高原油采收率研究进展[J]. 油田化学, 2022, 39(3): 554–563. [YAN B, FAN H F, WU G D. Research progress of low salinity water flooding for EOR[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(3): 554–563.]
- [2] LIU F L, WANG M R. Review of low salinity waterflooding mechanisms: Wettability alteration and its impact on oil recovery[J]. Fuel, 2020, 267: 117112.
- [3] MORROW N R, TANG G, VALAT M, et al. Prospects of improved oil recovery related to wettability and brine composition[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 20(3): 267–276.
- [4] AGBALAKA C C, DANDEKAR A Y, PATIL S L, et al. Coreflooding studies to evaluate the impact of salinity and wettability on oil recovery efficiency[J]. Transport in Porous Media, 2009, 76(1): 77–94.
- [5] DRUMMOND C, ISRAELACHVILI J. Surface forces and wettability[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002, 33(1–3): 123–133.
- [6] DING H N, RAHMAN S. Experimental and theoretical study of wettability alteration during low salinity water flooding—an state of the art review[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 622–639.
- [7] FOGDEN A, LEBEDEVA E V. Changes in wettability state due to waterflooding[J]. Petrophysics – The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description, 2012, 53(6): 420–429.
- [8] AKSULU H, HAMSO D, STRAND S, et al. Evaluation of low-salinity enhanced oil recovery effects in sandstone: Effects of the temperature and PH gradient[J]. Energy & Fuels, American Chemical Society, 2012, 26(6): 3497–3503.
- [9] KUZNETSOV D, COTTERILL S, GIDDINS M A, et al. Low-salinity waterflood simulation: mechanistic and phenomenological models[C]//SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference, 2015.
- [10] MAHANI H, MENEZES R, BERG S, et al. Insights into the impact of temperature on the wettability alteration by low salinity in carbonate rocks[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(8): 7839–7853.
- [11] NASRALLA R A, ALOTAIBI M B, NASR-EL-DIN H A. Efficiency of oil recovery by low salinity water flooding in sandstone reservoirs[C]//SPE Western Regional Meeting, 2011.
- [12] PU H, XIE X, YIN P, et al. Low salinity waterflooding and mineral dissolution[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2010.
- [13] MORROW N R, LIM H T, WARD J S. Effect of crude-oil-induced wettability changes on oil recovery[J]. SPE Formation Evaluation, 1986, 1(1): 89–103.
- [14] LIGTHELM D J, GRONSVELD J, HOFMAN J P, et al. Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition[C]//SPE Europec featured at EAGE Conference and Exhibition, 2009.
- [15] AL-SHALABI E W, SEPEHRNOORI K, DELSHAD M. Does the double layer expansion mechanism contribute to the LSWI effect on hydrocarbon recovery from carbonate rocks?[C]//SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition, 2013.
- [16] 邓九果, 姜宇, 徐鹏程, 等. 基于润湿性改变的低矿化度水驱提高采收率[J]. 当代化工, 2024, 53(6): 1351–1356. [DENG J G,

- JIANG Y, XU P C, et al. Enhanced oil recovery by low salinity water flooding based on wettability change[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2024, 53(6): 1351–1356.]
- [17] TANG G-Q, MORROW N R. Influence of brine composition and fines migration on crude oil-brine-rock interactions and oil recovery–[J]. *Journal of petroleum science and engineering*, 1999, 24(2–4): 99–111.
- [18] REZAEIDOUST A, PUNTERVOLD T, STRAND S, et al. Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms[J]. *Energy & Fuels*, American Chemical Society, 2009, 23(9): 4479–4485.
- [19] 崔传智, 韦自健, 吴忠维, 等. 基于DLVO理论的低矿化度水驱对岩石润湿性的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020, 44(1): 106–114. [CUI C Z, WEI Z J, WU Z W. Effect of low-salinity waterflooding on rock wettability based on DLVO theory[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2020, 44(1): 106–114.]
- [20] SHENG J J. Critical review of low-salinity waterflooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 120: 216–224.
- [21] BARTELS W-B, MAHANI H, BERG S, et al. Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective[J]. *Fuel*, 2019, 236: 338–353.
- [22] 高春宁, 邱平, 武平仓, 等. 表面活性剂对油藏砂岩表面性质的影响[J]. 武汉大学学报(理学版), 2011, 57(1): 43–46. [GAO C N, QIU P, WU P C, et al. Effect of surfactant on surface properties of reservoir sandstone[J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2011, 57(1): 43–46.]
- [23] 王志华, 刘晓宇, 戚亚明, 等. 壁面特性对凝析油析蜡聚集及黏壁过程影响的微观机理[J]. 石油学报(石油加工), 2024, 40(6): 1635–1646. [WANG Z H, LIU X Y, QI Y M, et al. Micromechanism of the effect of wall characteristics on waxes precipitation, aggregation, and adhesion in condensates[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2024, 40(6): 1635–1646.]
- [24] 郑炀, 时新磊, 岳宝林, 等. 利用相渗实验和测压流度评价地层绝对渗透率[J]. 石油科学通报, 2024, 9(4): 563–573. [ZHENG Y, SHI X L, YUE B L, et al. A method for permeability evaluation based on relative permeability experiments and pressure mobility[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2024, 9(4): 563–573.]
- [25] YANG J, DONG Z, DONG M, et al. Wettability alteration during low-salinity waterflooding and the relevance of divalent ions in this process[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(1): 72–79.
- [26] 姚同玉, 李继山, 周广厚. 影响驱油剂洗油效率的参数分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2008, 32(3): 99–102. [YAO T Y, LI J S, ZHOU G H. Analysis of parameters influencing oil displacement efficiency of oil displacement agent[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2008, 32(3): 99–102.]
- [27] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces[J]. *Quarterly Review of Biology*, 2011, 2(3): 59–65.
- [28] ISRAELACHVILI J N, CHU B. Intermolecular and surface forces : with applications to colloidal and biological systems[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1987, 116(1): 77.
- [29] GREGORY J. Interaction of unequal double layers at constant charge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 51(1): 44–51.
- [30] 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.
- [31] LIANG Y, HILAL N, LANGSTON P, et al. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 134: 151–166.
- [32] GUO H, KOVSCEK A R. Investigation of the effects of ions on short-range non-DLVO forces at the calcite/brine interface and implications for low salinity oil-recovery processes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 295–311.
- [33] HIRASAKI G, MORROW N. Shape of meniscus/film transition region[J]. *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*, Marcel Dekker: New York, 1991, 36: 77–88.
- [34] HLIRASAKL G J. Wettability: Fundamentals and surface forces[J]. *SPE formation evaluation*, 1991, 6(2): 217–226.
- [35] ZHANG J, DRECHSLER A, GRUNDKE K, et al. A simple and practical approach to implement the general Poisson–Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical double layer interactions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 242(1–3): 189–193.
- [36] KLEIN L, SWIFT C. An improved model for the dielectric constant of sea water at microwave frequencies[J]. *IEEE transactions on antennas and propagation*, 1977, 25(1): 104–111.
- [37] DERJAGUIN B. Untersuchungen ueber die reibung und adhaesion, IV: Theorie des anhaftens kleiner teilchen[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, Springer, 1934, 69: 155–164.
- [38] BHATTACHARJEE S, ELIMELECH M. Surface element integration: a novel technique for evaluation of DLVO interaction between a particle and a flat plate[J]. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, 1997, 193(2): 273–285.
- [39] DRELICH J W. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 267: 1–14.
- [40] KOVSCEK A R, WONG H, RADKE C J. A pore-level scenario for the development of mixed wettability in oil reservoirs[J]. *AICHE Journal*, 1993, 39(6): 1072–1085.

- [41] ALSHAKHS M J, KOVSCEK A R. Understanding the role of brine ionic composition on oil recovery by assessment of wettability from colloidal forces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 233: 126–138.

(编辑 杨雅露)

**第一作者:** 刘芳洲 (1998年—), 博士研究生, 从事多尺度多相渗流模拟方面研究, lfzhouu@163.com。

**通信作者:** 王代刚 (1988年—), 博士, 副教授, 从事多尺度油气渗流理论、提高采收率新方法等方面的研究, dgwang@cup.edu.cn。