

Research Unconventional and Intelligent Oil and Gas Engineering—Review

石油生产过程中界面力和表面相互作用机制探究

杨笛灵^a, 彭旭雯^a, 彭琼瑶^a, 王涛^a, 乔辰宇^a, 赵子谦^a, 龚露^a, 刘月亮^b, 张豪^{a,*}, 曾宏波^{a,*}

^a Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, AB T6G 1H9, Canada

^b College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 January 2022

Revised 22 April 2022

Accepted 17 June 2022

Available online 26 July 2022

关键词

分子间力和表面力

界面

乳液

胶体

结垢和防污

水处理

摘要

尽管可再生能源的探索在过去十年取得了进展,但原油或石油仍然是世界上最重要的能源资源之一。石油生产涉及许多具有挑战性的问题,如复杂的油水乳液不稳定、管道和其他设施上的结垢现象,以及水处理。这些问题受到相关过程中涉及的油/水/固/气界面的分子力的影响。本文概述了通过应用表面力仪器(SFA)和原子力显微镜(AFM)等纳米力学测量技术探测几个石油生产过程(如沥青提取、乳液稳定和结垢和防污现象以及水处理)中的界面力的最新进展。沥青与周围流体介质中的矿物固体或气泡之间的相互作用力决定了油砂生产中沥青的释放和浮选效率。复杂的油/水乳液乳液的稳定性受乳液液滴之间,特别是界面活性物种(如沥青质)之间作用力的制约。各种石油成分(如沥青质)和乳液液滴与不同的基质表面(如管道或膜)相互作用,影响结垢现象、油水分离和废水处理。对这些分子间和界面力的量化推进了对这些界面相互作用机理的理解,促进了先进材料和技术的发展,从而解决了相关的挑战性问题并改善了石油生产过程。此外,本文还介绍了该领域尚未解决的挑战和未来研究方向的建议。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

可再生能源是由太阳光、潮汐和海浪等可再生资源产生的,已经引起了广泛关注(特别是在过去的十年中),可再生能源无疑是人类未来的主要能源。随着在新能源材料和技术方面取得的进展,现在可再生能源消耗占全球能源消耗总量的20%左右,而化石燃料消耗仍占全球能源消耗总量的80%左右。原油或石油是最重要的化石燃料类型之一。2021年9月,石油输出国组织(OPEC)预测,由于疫情后的经济复苏,全球石油需求将在未来几年急剧增长,然后增长将趋于平稳,并很可能在2035年后下降。

尽管一个多世纪以来,石油工业技术有了长足的发展,但石油生产过程仍然存在挑战性的问题,如有机和无机物种在管道和其他设备上产生的污损,石油生产的各个过程中的稳定的油/水乳化的现象,以及油水分离和处理工艺水或尾矿水困难。

以油砂生产为例,加拿大拥有世界第三大石油资源(即油砂)。从油砂中分离和提取沥青的方法是:①使用温水,然后通过浮选和泡沫处理过程,在地面采矿作业中实现油/水/固体分离;②通过使用高温蒸汽原地提取[如蒸汽辅助重力泄油(SAGD)回收][1–3]。在这些开采过程中,稳定的盐水/石油乳液和细小的矿物固体往往会形成并

* Corresponding authors.

E-mail addresses: hao.zhang@ualberta.ca (H. Zhang), hongbo.zeng@ualberta.ca (H. Zeng).

滞留在油相或水相中，导致各种仪器表面出现结垢和腐蚀现象，以及在油/水分离、工艺水处理和循环以及尾矿水处理方面出现困难。这些具有挑战性的界面现象主要是由相关石油作业中的各种物体（如不同的分子、乳状液滴和矿物颗粒）在油/水/固/气界面上相互作用的分子/表面力所驱动和影响（图1）。例如，稳定的乳状液滴之间或周围流体介质中的细小颗粒之间的排斥力可以稳定油或水滴和矿物固体，造成从石油产品中去除盐水、从水中分离石油和清洗循环使用的工艺水的技术困难。因此，表征和量化所涉及的分子间力和表面力对于全面了解这些具有挑战性的界面问题和基本的界面相互作用机制至关重要，可以促进新材料、有效化学品和改进技术的开发，促使石油工业解决石油生产中的这些挑战。

已经开发了一些用于测量分子间力和表面力的纳米力学工具，如表面力仪（SFA）[4–8]、原子力显微镜（AFM）[9]、光学镊子（OT）[10–11]、渗透应力装置[12]和力平衡[13]。在这些技术中，SFA和AFM已被广泛用于从分子水平到纳米和微米尺度测量复杂流体中各种分子、颗粒、乳状液滴、气泡和基质的相互作用力[8,14–21]。许多研究都有助于量化原油中不同物种，如沥青质、矿物颗粒、沥青、气泡和化学添加剂（如絮凝剂和防污剂）之间的相互作用力[2,20,22–27]。本文简要回顾了石油生产过程中影响不同物体的典型相互作用力的基本情况、两种

常用的纳米机械工具（即SFA和AFM）的工作原理，以及如何应用这些纳米机械工具直接探测选定石油生产过程中的界面力（如石油开采、乳化处理、结垢现象和水处理）。本文还讨论了尚未解决的挑战性问题和对未来研究方向的建议。

2. 实验方法和理论模型

自从经典的Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek（DLVO）理论在20世纪40年代被报道用于描述胶体的稳定性以来，许多纳米力学技术已经被开发并被广泛应用于测量不同成分的分子力和表面力，如SFA、AFM和OT[8,28–30]。SFA技术是由Tabor、Winterton和Israelachvili在20世纪60年代末至70年代初开创的，然后由Israelachvili改进并大力推广。自20世纪70年代以来，Israelachvili和同事应用SFA技术量化蒸汽和复杂流体介质中各种材料和生物系统的物理力（包括法向力和切向力）[6–8,31]。许多非共价相互作用[如范德瓦尔斯（VDW）、双电层（EDL）、水合、疏水、阳离子- π 和阴离子- π 相互作用]首次通过使用SFA技术进行了实验量化[6–8,26,31–35]。图2提供了使用SFA在两个曲面之间进行表面力测量的设置说明，这些曲面被安装在一个交叉的圆柱体结构中[36]。图2（a）是SFA2000试验室的图片。可以利用SFA直接

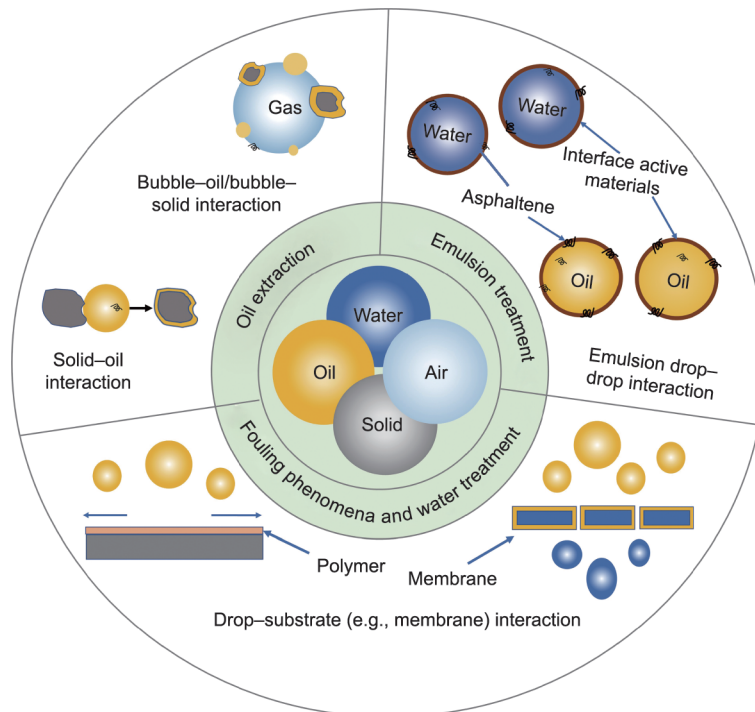


图1. 在选定的石油作业（如石油开采、乳化处理、结垢和防污现象以及水处理）中，各种成分（如乳状液滴、矿物固体、气泡和化学添加剂）在水/油/固体/气体界面的不同相互作用示意图。

量化与绝对分离距离相关的蒸汽、有机介质或水溶液介质中两个相互作用的表面的力[37]。这个工具对于测量软性材料，如生物聚合物、聚合物、表面活性剂和石油材料（如沥青质和沥青）的相互作用力特别重要。如图2（b）、（c）所示，在SFA测量中，绝对分离距离和表面变形是通过采用一种被称为多光束干涉仪（MBI）的光学技术，利用监测等色阶条纹（FECO）的波长偏移来确定的，使用其他测力技术一般很难实现[38]。法向力是利用胡克定律，根据驱动距离和实际表面-表面分离变化之间的差异，通过监测弹簧挠度确定的，与使用FECO模式监测的结果一致。以沥青质为例，SFA可以用来测量两个沥青质层之间的相互作用；一个沥青质层与固体基质表面或不同涂层之间的相互作用；与溶液介质中沥青质的动态吸附有关的两个基质表面之间的相互作用力变化，如图2（d）所示。这样的实验配置可以直接用于测量其他物质（如表面活性剂、聚合物、沥青和纳米颗粒）的力。

AFM是另一个强大的纳米机械工具，已被广泛用于表征各种材料的纳米表面形貌特征，以及测量蒸汽或复杂流体介质中的分子力和表面力[30,39]。图3说明了AFM的工作原理[40]。各种AFM探针已被用于成像和力的测量，包括：尖头、将胶体粒子粘在无尖端悬臂上制成的胶体探针，以及将气泡或液滴附着在无尖端悬臂上制成的气泡和液滴探针，如图3所示[16–18,41–49]。胶体探针可以对各种颗粒材料（如矿物、聚合物和细胞）进行表面力测量。此外，新开发的气泡/液滴探针技术使研究人员能够

直接量化高度变形物体的相互作用力，如油包水或油包水乳剂以及石油生产和其他工程过程中普遍存在的气泡。最近，将胶体/液滴/气泡探针AFM技术与反射干涉仪结合起来，实现了同时测量表面力和监测气泡、液滴、胶体和基质的封闭薄膜的纳米级时空演变[50–51]。当使用AFM测量力时，尖锐的AFM尖端或胶体/气泡/液滴探针被放置在所需样品的顶部，然后被驱动接近样品，直到悬臂在选定的接触时间内达到预期的偏转。接着，悬臂被驱动离开样品，完成接近-分离力的测量周期[52–53]。相互作用力是根据胡克定律确定的，通过监测AFM悬臂的变形（作为一个力弹簧），并使用一个四分之一的光电二极管来检测悬臂背面的激光反射（图3）[40]。

使用纳米力学工具从实验测量中获得的力-距离曲线通常需要通过胶体相互作用模型进行理论分析，这些模型提供了关于相互作用材料的特性及其相互作用机制的相关信息。在一个典型的石油生产过程中，许多相互作用力，如VDW、EDL和疏水相互作用，都会影响所涉及的不同成分的相互作用行为[54]。VDW和EDL的相互作用一般由经典的DLVO理论来描述[55]。VDW力广泛存在于各种材料和工程系统中，不同几何形状的宏观物体的VDW力可以用Hamaker方法或更严格的Lifshitz理论来推导[51, 55]。对于两个平面的VDW相互作用，单位面积的VDW力（ \prod_{VDW} 也称为VDW分离压力）由公式（1）给出，其中 A_H 是两个物体在周围介质（如水溶液）中的所谓Hamaker常数， h 是它们的分离距离。

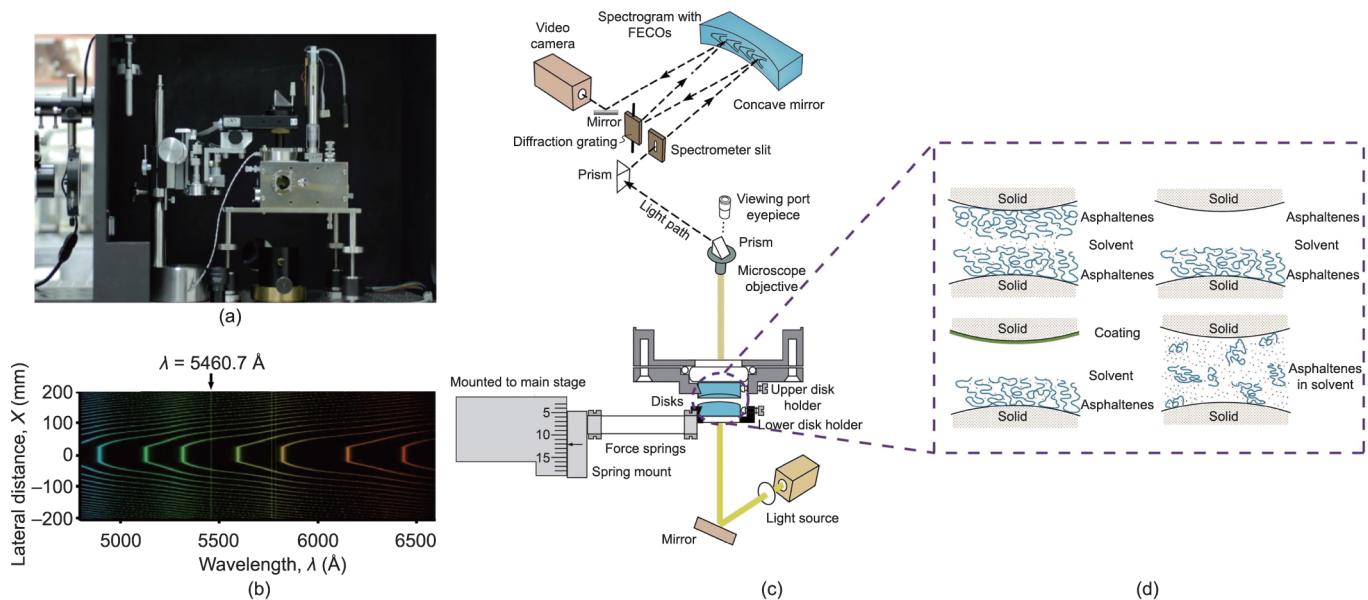


图2. 使用SFA进行两个曲面之间的表面力测量的设置说明。(a) SFA2000室的图片。(b) 使用MBI获得的FECO条纹的典型图片，对应于两个曲面接触时的交互位置。(c) 典型的SFA测量中的样品排列和光路示意图。(d) 四种常用的实验配置，用于量化以下物体的作用力：沥青质与沥青质（沥青质作为模型材料用于说明）、沥青质与固体基质、沥青质与涂层，以及与沥青质动态吸附相关的两个固体表面。经许可，转载自参考文献[36]。

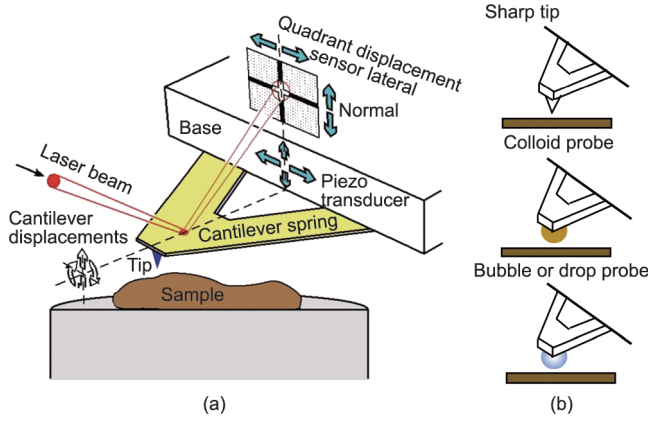


图3. (a) 典型的实验装置示意图，用于在纳米尺度上对表面形貌进行成像，或使用锋利的纳米探针与原力显微镜进行测力。(b) 三种常用的AFM探针。经许可，转载自参考文献[40]。

$$\Pi_{\text{VDW}} = -\frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (1)$$

另一个重要的相互作用是EDL力，该相互作用力在很大程度上取决于盐度、pH值、离子类型、水介质的pH值以及相互作用物体的表面电荷特性。对于不同几何形状的材料系统，EDL相互作用的公式有不同的数学形式[39, 55]。对于恒电位和恒电荷的情况，两个平行平面的单位面积的EDL力 (Π_{EDL}) 分别由公式 (2) 和公式 (3) 给出[30,55]；其中 κ 是反Debye长度， ϵ_0 是真空介电常数， ϵ 是水溶液的介电常数， ψ_1 和 ψ_2 分别是材料1和材料2的表面电势， σ_1 和 σ_2 分别是材料1和材料2的表面电荷密度[55]。对于两个曲面的相互作用，VDW和EDL的相互作用通过Derjaguin近似法与两个平行平面的相互作用能量有关[30,55]。

$$\Pi_{\text{EDL}} = \frac{2\epsilon_0\epsilon\kappa^2[(e^{+\kappa h} + e^{-\kappa h})\psi_1\psi_2 - (\psi_1^2 + \psi_2^2)]}{(e^{+\kappa h} - e^{-\kappa h})^2} \quad (2)$$

(constant potential case)

$$\Pi_{\text{EDL}} = \frac{2}{\epsilon_0\epsilon}[\sigma_1\sigma_2 e^{-\kappa h} + (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)e^{-2\kappa h}] \quad (3)$$

(constant charge case)

对于对称配置，两个表面是相同的材料，上述两个方程可以分别简化为公式 (4) 和公式 (5)。

$$\Pi_{\text{EDL}} = \frac{2\epsilon_0\epsilon\kappa^2\psi^2[(e^{+\kappa h} + e^{-\kappa h}) - 2]}{(e^{+\kappa h} - e^{-\kappa h})^2} \quad (4)$$

(constant potential case)

$$\Pi_{\text{EDL}} = \frac{2\sigma^2 e^{-\kappa h}}{\epsilon_0\epsilon}(1 + 2e^{-\kappa h}) \quad (5)$$

(constant charge case)

20世纪80年代初，Israelachvili和Pashley [32]通过使用SFA对两个表面活性剂单层进行自组装，对水介质中两个疏水表面的疏水相互作用进行了实验量化；提出单位表

面积的疏水相互作用力 (Π_{HB}) 与分离距离之间的相关性是指数型的；对于两个平行平面，由公式 (6) 给出，其中 C_0 是与物体表面润湿性有关的常数 (单位： $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)， D_0 是疏水 (HB) 相互作用的衰减长度。

$$\Pi_{\text{HB}} = -\frac{C_0}{D_0} e^{-\frac{h}{D_0}} \quad (6)$$

对于涉及高度变形的液滴和气泡的相互作用，在相互作用力的影响下，液滴或气泡的表面很容易变形，而物体之间受限的液膜则会推开。Stokes-Reynolds-Young-Laplace (SRYL) 模型将Stokes-Reynolds润滑方程和增强的Young-Laplace方程耦合在一起，常用于分析相互作用过程和得到的力结果[56–57]。由公式 (7) 给出的Stokes-Reynolds润滑方程[58–61]，描述了两个相互作用表面之间的薄液膜排水；其中 $h(r,t)$ 是受限液膜厚度， r 是选定位置与气泡中心轴之间的距离， t 是时间， μ 是周围液体的动态黏度， $p(r,t)$ 是受限液膜中过大的流体动力压力 (与散体液体相比)。

$$\frac{\partial h(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{12\mu r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r h^3 \frac{\partial p(r,t)}{\partial r} \right) \quad (7)$$

增强的Young-Laplace方程通过包括分离压力的影响来描述气泡或液滴的表面形变。公式 (8) ~ (10) 显示了不同构型的气泡或液滴相互作用的增强Young-Laplace方程，其中 $R_b = 2(1/R_{b1} + 1/R_{b2})^{-1}$ 是相互作用的气泡/液滴1和2的等效半径， R_{b1} 、 R_{b2} 分别是气泡/液滴1和2的半径， $\gamma_b = 2(1/\gamma_{b1} + 1/\gamma_{b2})^{-1}$ 是气泡/液滴1和2分别具有的表面张力 γ_{b1} 和 γ_{b2} 的等效表面张力。 R_p 是颗粒半径， $R_{bp} = (1/R_b + 1/R_p)^{-1}$ ， γ 是界面张力， $\Pi[h(r,t)]$ 是总离析压力[39,55, 59,62]。

$$\frac{\gamma_b}{2r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{2\gamma_b}{R_b} - p(r,t) - \Pi[h(r,t)] \quad (8)$$

(bubble/drop-bubble/drop)

$$\frac{\gamma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{2\gamma}{R_b} - p(r,t) - \Pi[h(r,t)] \quad (9)$$

(drop/bubble-plane)

$$\frac{\gamma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h(r,t)}{\partial r} \right) = \frac{2\gamma}{R_{bp}} - p(r,t) - \Pi[h(r,t)] \quad (10)$$

(drop/bubble-spherical particle)

如公式 (11) 所示，总的分离压力通常来自不同的相互作用，如参与相互作用系统的VDW、EDL、疏水和空间相互作用：

$$\Pi[h(r,t)] = \Pi_{\text{VDW}} + \Pi_{\text{EDL}} + \Pi_{\text{HB}} + \dots \quad (11)$$

整体的相互作用力可以用公式 (12) 描述[47]：

$$F(t) = 2\pi \int_0^{\infty} [p(r,t) + \Pi(h(r,t))] r dr \quad (12)$$

3. 石油开采

根据油藏的地质条件和石油性质（如轻油、中油或重油），石油工业用各种方法提取或回收石油。常规原油在大气条件下呈液态，一般通过钻探和泵送从地下油藏中开采。相比之下，重质沥青一般不能轻易使用传统的钻探和泵送技术来提取。例如，加拿大油砂是地球上最大的原油矿藏之一，是粗沥青（非常重的原油）、矿物固体（如硅砂和黏土矿物）和水的混合物。油砂行业一直通过以下方式提取和生产沥青：对深度达 75 m 的储量采用露天开采技术，包括大规模挖掘、破碎、与温水混合、水力输送（释放）、浮选和泡沫处理过程，或者采用原地提取方法，如将高温蒸汽注入油砂矿床（大多超过 200 m 深）的 SAGD 开采方法。由于基于温水的露天开采方法导致了具有挑战性的尾矿水问题，石油工业也探索了其他提取技术的可行性，如涉及有机溶剂的非水提取方法。在以水为基础的沥青提取过程中，沥青、矿物固体、气泡和周围的流体介质（即水和有机溶剂）之间的相互作用显著决定了上述大规模工业界面过程的效率。因此，量化这些相互作用力和了解基本的界面相互作用机制对于开发更高效和可控的石油开采过程和技术具有基础和实际意义。

沥青和矿物固体之间的相互作用会受周围溶剂（即沥青的良溶剂或不良溶剂）的显著影响。在以往研究[16]中，使用 AFM 研究两种典型的溶剂，即环己烷（沥青的良溶剂）和正庚烷（不良溶剂）对沥青和矿物固体的相互作用的影响。结果表明，力的结果与油相中涂有沥青的小矿物颗粒的稳定和清除相关。如图 4（a）所示，使用附有球形二氧化硅颗粒的无尖端悬臂制备胶体探针。图 4（b）、（c）分别显示了在环己烷和庚烷中，裸二氧化硅颗粒和沥青表面的典型相互作用力曲线。在环己烷中，当二氧化硅颗粒向涂有沥青的基体移动时，测得一个相对长程的排斥力，并且随着两个表面的接近，这个排斥力增强；在两个表面分离时，只检测到一个非常弱的吸引力。在庚烷中，在二氧化硅颗粒向涂有沥青的基体接近的过程中，在距离 D 约为 3 nm 的二氧化硅颗粒和沥青表面之间检测到了“跳入”（jump-in）现象；在缩回或分离过程中，观察到了“跳出”（jump-out）行为，并测量了归一化吸引力 $F_{ad}/R = 0.15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，其中 F_{ad} 是黏附力， R 是颗粒半径。由于沥青在环己烷中溶解良好，基质支撑的沥青在溶剂中

膨胀明显，造成强烈的空间排斥，并阻碍了二氧化硅颗粒和沥青表面的附着。相反，沥青在庚烷中的溶解度很差，表现出非常有限的膨胀，导致弱的空间相互作用；因此，二氧化硅和沥青之间有吸引力的 VDW 相互作用导致了距离 D 约为 3 nm 的“跳入”行为。为了更系统地表征有机溶剂对二氧化硅固体和沥青之间相互作用的影响，在环己烷和庚烷的各种混合物中测量它们的相互作用力。环己烷体积分数 ϕ_c 从 1.00（纯环己烷）到 0.75、0.50、0.25 和 0（纯庚烷）不等。图 4（d）总结并显示了不同情况下的黏附结果 F_{ad}/R 。随着良溶剂环己烷的体积分数 ϕ_c 的减少，归一化的黏附力 F_{ad}/R 大大增加，表明沥青-二氧化硅的吸引力明显增强。关于二氧化硅和沥青在纯环己烷（即体积分数为 $\phi_c = 1.00$ ）中的相互作用，在二者接近过程中测得强烈的长程排斥力，这是由膨胀的沥青在对立面上的空间作用促成的，如图 4（e）所示。当体积分数 $\phi_c = 0$ 时（即纯庚烷），在接近过程中检测到明显的吸引力，这是由不良溶剂引起的收缩（即非膨胀）的沥青层之间有吸引力的 VDW 相互作用造成的，如图 4（f）所示。

使用与上述相同的方法，测量了沥青-沥青情况下的表面力（一个涂在平坦的二氧化硅基质上，另一个涂在二氧化硅微球探头上）。结果发现，在环己烷-庚烷混合物中，随着良溶剂环己烷的体积分数 ϕ_c 的减少，在两个沥青表面的分离过程中检测到的黏附力逐渐增加，如图 4（g）所示。还对相互作用曲线进行了更详细的比较。例如，在两个沥青表面接近过程中测得的排斥范围，在良溶剂（即环己烷）中比在不良溶剂（即庚烷）中要长得多。此外，研究发现，对于不对称的二氧化硅-沥青构型，排斥力在大约 8 nm 的距离开始出现，而对于两个沥青表面的对称相互作用，排斥力在大约 16 nm 的距离被检测到。因此，研究提出，沥青分子在相关的良溶剂（如环己烷）中处于更多的延伸构象，这导致在接近过程中产生显著的排斥力，而在分离过程中由于膨胀表面之间的空间力而产生弱的黏附力。相比之下，在纯庚烷中，黏附力的增强主要是由于 VDW 的吸引和沥青分子在接触界面的相互渗透。值得注意的是，当包括 VDW 和空间相互作用的贡献时，实验结果与表面力的理论分析非常一致[图 4（e）、（f）、（h）和（i）]。这些结果提高了对石油开采中油-固和油-油相互作用机制的基本认识，以及对悬浮在油相中的小固体颗粒（如原油和稀释沥青）的相互作用机制的认识。这些发现对于制定有效的经济策略以去除石油生产过程中沥青提取中的细小颗粒也具有重要意义。

在沥青曝气或所谓的沥青浮选过程中，分离出来的沥

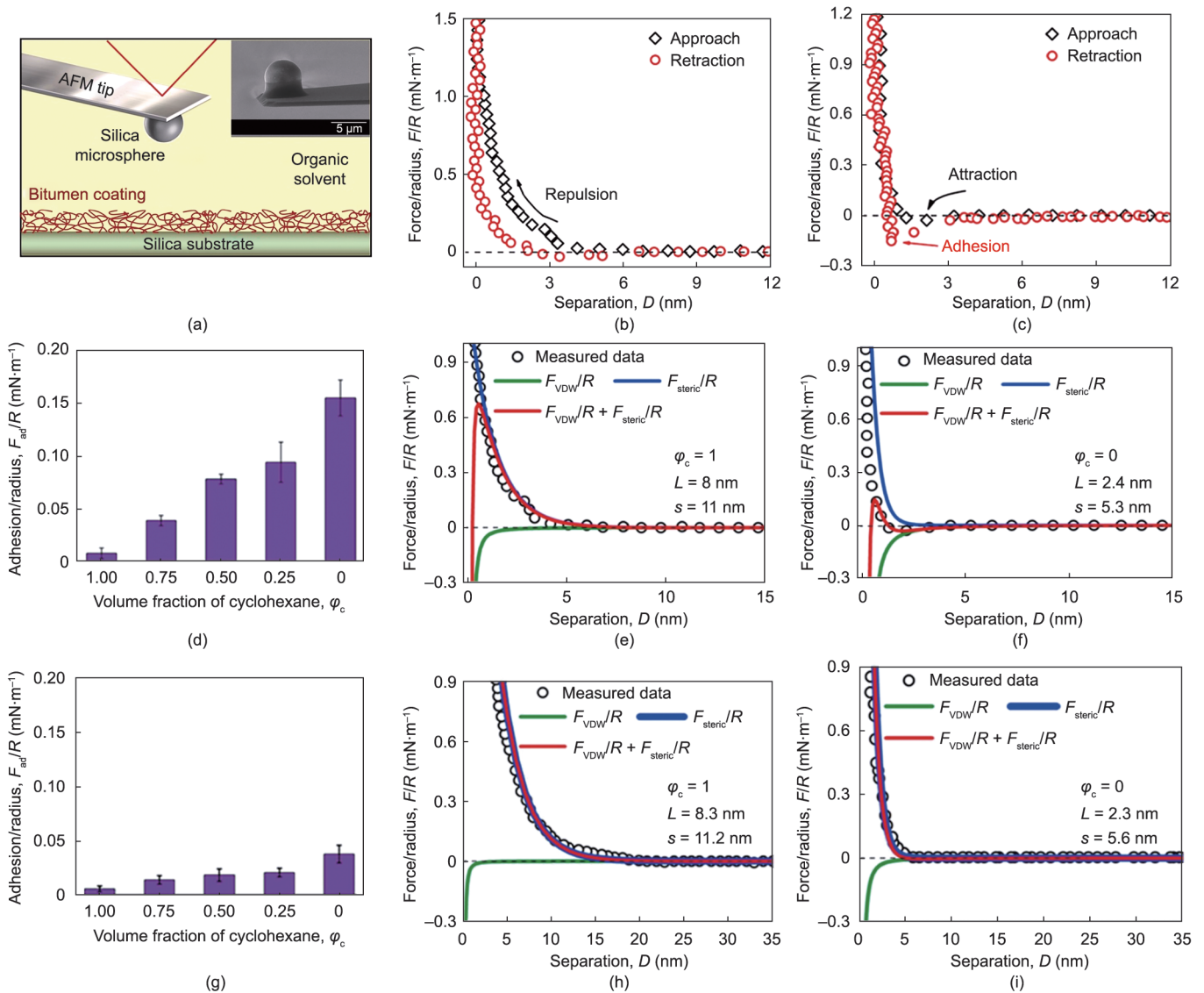


图 4. (a) 使用原子力显微镜上的胶体探针进行表面力测量的说明和附着在无尖端悬臂上的二氧化硅颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。(b)、(c) 在环己烷 (b) 和庚烷 (c) 中二氧化硅颗粒和沥青表面之间的实验力结果。(d) 在不同的环己烷-庚烷体积分数条件下, 硅石和沥青之间测得的黏附力 F_{ad}/R 。(e)、(f) 在纯环己烷 ($\varphi_c = 1.00$) (e) 和纯庚烷 ($\varphi_c = 0$) (f) 中测得的二氧化硅和沥青的相互作用力 (黑色符号) 和理论分析结果 (实线)。(g) 在不同的环己烷-庚烷体积分数条件下, 两个沥青表面之间测得的黏附力 F_{ad}/R 。(h)、(i) 在纯环己烷 ($\varphi_c = 1.00$) (h) 和纯庚烷 ($\varphi_c = 0$) (i) 中两个沥青表面的相互作用力的实验结果 (黑色符号) 和理论分析 (实线), 其中 L 和 s 分别为沥青链的拟合长度和沥青链的两个接枝点之间的平均间距 (基于 Alexander-de Gennes 立体模型)。经许可, 转载自参考文献[16]。

青被曝气漂浮到液体的上部区域, 这是收集沥青产品和决定沥青回收率和产品质量的一个非常重要的步骤[2]。因此, 确定不同溶液条件下气泡和沥青之间的相互作用机制以及研究环境条件的影响是非常重要的。在过去的几年里, 一些研究 (主要由本文研究团队开展) 使用 SFA 和 AFM 技术对涉及沥青、沥青质、固体表面和气泡的相互作用力进行了表征。研究发现, 相互作用力在很大程度上取决于溶液条件 (如水介质中的 pH 值、盐类型和盐浓度)。在以前的一项研究[19]中, 通过采用气泡探针 AFM 技术直接测量了气泡和沥青的表面力, 并通过使用 SRYL 模型分析力曲线, 揭示了离子和溶液 pH 值对气泡和沥青

表面相互作用力的重要影响。图 5 (a) 是一个使用气泡探针 AFM 的典型实验装置。在不同的离子浓度和 pH 值条件下, 表征了沥青表面的形态。在低盐度 ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$) 和 $\text{pH} = 4.0$ 条件下, 沥青表面显示出 0.53 nm 的均方根 (RMS) 粗糙度[图 5 (b)]。表面力测量表明, 在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ ($\text{pH} = 4.0$) 的接近过程中, 气泡不能附着在沥青表面, 如图 5 (c) 所示; 这是因为排斥性 VDW 相互作用和长程排斥性 EDL 力 (Debye 长度为 9.6 nm) 可以克服气泡-水-沥青系统的吸引力疏水相互作用。在高盐度条件下 ($500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$, $\text{pH} = 4.0$), 沥青表面明显变得更粗糙 (RMS 粗糙度为 1.28 nm) [图 5 (d)], 在

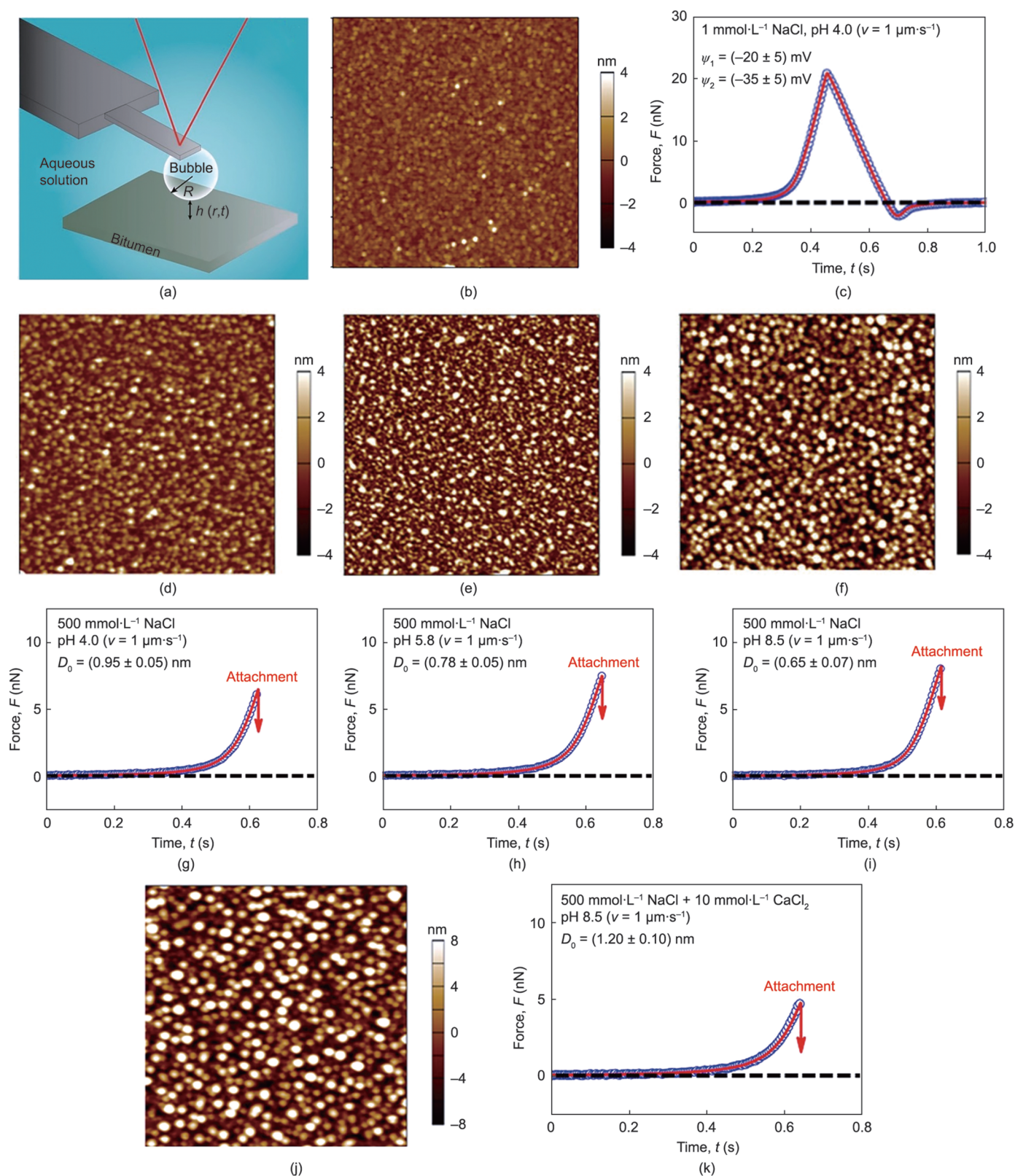


图5. (a) 使用气泡探针进行AFM测力的说明。(b) 旋涂沥青表面的AFM形貌图。(c) 在pH=4.0的1 mmol·L⁻¹ NaCl中气泡和沥青之间的表面力曲线。在pH=4.0的500 mmol·L⁻¹ NaCl (d)、pH=5.8的500 mmol·L⁻¹ NaCl (e)和pH=8.5的500 mmol·L⁻¹ NaCl (f)的沥青表面的AFM图像。(g)~(i)在500 mmol·L⁻¹ NaCl中,在pH=4.0 (g)、pH=5.8 (h)和pH=8.5 (i)的条件下,气泡和沥青的表面力曲线。在500 mmol·L⁻¹ NaCl+10 mmol·L⁻¹ CaCl₂中,pH=8.5条件下,沥青表面的AFM图像 (j),气泡和沥青之间的作用力曲线 (k)。所有的力测量都是在驱动速度为 $v = 1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时进行的(符号表示实验数据,实线表示理论分析)。经许可,转载自参考文献[19]。

500 mmol·L⁻¹ NaCl 中，随着溶液 pH 值从 4.0 增加到 5.8，然后增加到 8.5，表面 RMS 粗糙度分别从 1.28 nm 增加到 1.50 nm 和 2.07 nm [图 5 (d) ~ (f)]。随着溶液 pH 值和盐浓度的增加，可以观察到更多的聚集物在沥青表面。造成这种现象的原因可能是：①在高盐浓度条件下，界面沥青分子上相关基团的静电排斥力减弱；②在升高的 pH 值条件下，界面沥青分子的相关基团的去质子化和构象变化 [20,63]。

如图 5 (g) ~ (i) 所示，在力的测量过程中，在较高的盐度溶液中（即 500 mmol·L⁻¹ NaCl），在所有测试的 pH 值条件下，气泡在接近过程中以“跳入”的方式接触沥青表面。在 500 mmol·L⁻¹ NaCl 中，EDL 排斥力大大减弱（Debye 长度小于 1 nm），VDW 相互作用仍然是排斥性的；因此，疏水吸引力在气泡-沥青附着行为中发挥了关键作用。通过使用 SRYL 模型的理论分析，在 pH 值为 4.0、5.8 和 8.5 时，疏水相互作用的衰减长度被确定为 $D_0 = (0.95 \pm 0.05) \text{ nm}$ 、 $(0.78 \pm 0.05) \text{ nm}$ 和 $(0.65 \pm 0.05) \text{ nm}$ ，分别对应于图 5 (g) ~ (i)。疏水相互作用的减弱可能是由于界面活性分子的一些极性基团在碱性环境中被去质子化。

本文还研究了二价阳离子（如钙离子）对沥青表面行为（如形态）以及对气泡和沥青之间表面力的影响。在 500 mmol·L⁻¹ NaCl (pH = 8.5) 和 10 mmol·L⁻¹ CaCl₂ 的水溶液中，沥青表面的形态呈现出 4.28 nm 的 RMS 粗糙度 [图 5 (j)]，在力的测量过程中，检测到气泡-沥青的“跳入”行为。在这种情况下，疏水相互作用的衰减长度为 $D_0 = (1.20 \pm 0.10) \text{ nm}$ [图 5 (k)]。表面粗糙度的增加可能是由于钙离子诱导的桥接（通过与羧基的相互作用）引起的局部聚集，导致更多的疏水性结构面向水溶液，从而加强了明显的疏水气泡-沥青的吸引力。这些定量测量揭示了纳米级气泡-沥青的相互作用机制，可用于更好地调节和改善相关的石油生产过程。

4. 乳液处理

油包水、水包油，甚至更复杂的（如水包油包水、油包水包油）乳状液在各种石油生产过程中普遍存在。稳定的乳状液在石油工业中通常是不受欢迎的，因为它们会造成技术上的挑战，如难以分离油/水、结垢和腐蚀问题（由于 Cl⁻ 等离子体的存在）。了解石油生产中乳状液的相互作用机制对于开发有效的破乳化和加强油/水分离的方法非常重要。长期以来，直接量化参与石油工程中乳液相互作用的不同物体的分子/表面力在实验上是很困难的，

特别是在分子或纳米尺度上，直到 SFA 和 AFM 等纳米力学技术的进步才得以实现。实验上的困难主要是由于原油复杂的化学成分，以及乳状液高度变形的油/水界面；在实验上将乳状液相互作用过程中的力、表面变形和分离距离联系起来非常具有挑战性。气泡/水滴探针 AFM 技术的发展及该技术与反射干涉对比显微镜 (RICM) 的耦合，使得在实验上可以同时以优于纳牛顿级的分辨率探测表面力，并测量限制在纳米级厚度的薄液膜的时空演变（即排水动力学），以了解高度变形的乳状液滴和气泡的相互作用。在这一节中，提供了一些以前研究中的例子，以说明如何使用相关的纳米力学技术来量化乳剂相互作用中的力。

石油生产中乳状液的稳定和不稳定与界面活性物种（如天然表面活性剂、沥青质和细小固体）在油/水界面的吸附高度相关，这些物种可以显著改变界面特性（如界面张力和界面流变）并影响乳状液滴的表面相互作用。沥青质通常被认为是一种典型的界面活性物种，有助于稳定石油生产中的乳剂。如图 6 (a) 所示，在不同的水溶液中，通过液滴探针 AFM 技术对含有和不含沥青质的两个油滴之间的相互作用力进行量化 [64]。在 1 mmol·L⁻¹ NaCl 的水溶液中，测量了两个不含沥青质的裸油（甲苯）液滴之间的排斥力。没有检测到油滴凝聚 [图 6 (b)]，这主要是由于两个油滴之间的 EDL 排斥。相比之下，含有沥青质的油滴表现出更强的排斥力，因为它们的 EDL 相互作用明显增强（这是由于沥青质的吸附使油/水界面带有更多的负电荷） [图 6 (b)、(c)]。相反，在高盐度的水溶液（100 mmol·L⁻¹ NaCl）中，由于 EDL 的排斥作用和 VDW 的吸引作用被明显抑制，两个裸油滴凝聚在一起 [图 6 (d)]；然而，由于界面上的沥青质之间存在强大的空间力，加入沥青质后，凝聚行为受到抑制 [图 6 (e)]。有趣的是，在 100 mmol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中再引入 10 mmol·L⁻¹ 的 Ca²⁺，带有沥青质的两个油滴也能凝聚起来。这一现象很可能是由 Ca²⁺ 离子和沥青质分子上的某些基团（即羧基）的相互作用造成的，该作用削弱了空间排斥力，有利于水包油乳状液滴的稳定 [图 6 (f)]。

如图 7 (a) 所示，液滴探针 AFM 技术也可用于测量两个油包水乳液液滴的力。当一个水滴接近油介质（即甲苯）中的另一个水滴时，水滴表现出与水溶液中的两个油滴相似的行为，并且在克服了非常微弱的流体动力学排斥力后容易凝聚在一起 [图 7 (b)] [65]。然而，在油相中引入沥青质能有效地抑制这种凝聚行为 [图 7 (c)]，主要是因为吸附在油/水界面上的沥青质薄膜产生了强大的空间排斥力。还值得注意的是，在 100 ppm 的沥青质-甲苯溶

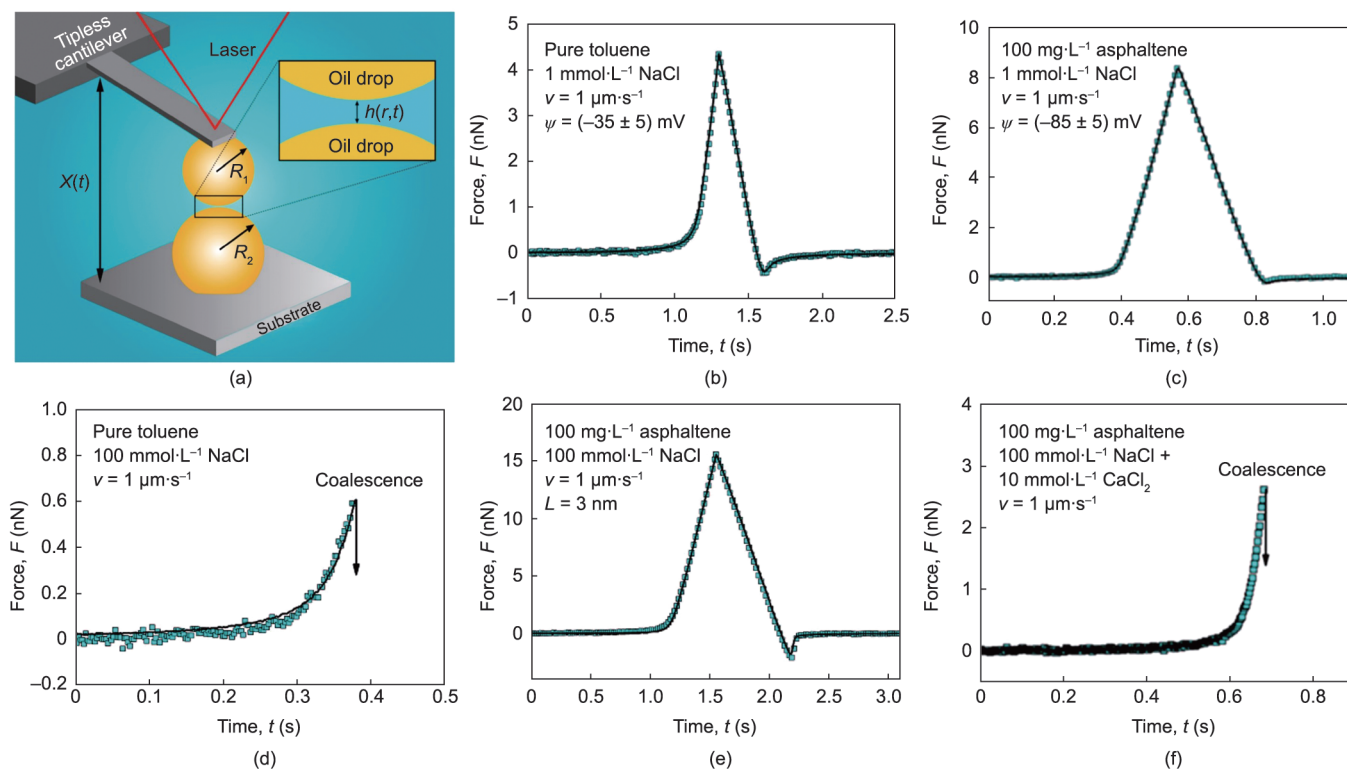


图6. (a) 使用基于AFM的液滴探针测量水介质中两个油滴的表面力的说明。两个甲苯液滴在不含沥青的 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (b)、含 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青的 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (c)、不含沥青的 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (d)、含 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青的 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (e), 以及含 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青的 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl + $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 (f) 中, 驱动速度为 $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时相互作用的力曲线。蓝色圆圈代表实验数据, 而黑色实心曲线表示理论分析。经许可, 转载自参考文献[64]。

液中的水滴回缩过程中, 测得黏附力; 这是由于相互间的接触和相互渗透, 以及由于 π - π 堆积、酸碱相互作用和氢键等复杂的分子相互作用导致界面沥青质的聚集[65]。为了更好地了解乳液的相互作用, 使用SFA直接量化了油/水界面上的界面活性物种(即沥青质)之间的分子间相互作用, 如图7(d)所示[14]。结果发现, 溶剂条件显著影响了沥青质的相互作用。对于在纯正庚烷(沥青质的不良溶剂)中相互作用的两个沥青质表面, 其中沥青质将处于压缩和非膨胀的构象中, 检测到一个强大的黏附力, 如图7(e)所示。随着庚醇(甲苯和庚烷的混合物)中的甲苯质量比(ω)从0增加到1, 在两个沥青质表面之间测得的黏附力逐渐减少, 在甲苯中只检测到弱的排斥力(无黏附力), 如图7(f)所示。对这些结果进行如下解释: 沥青质分子/纳米聚集体在相对较好的溶剂中(即甲苯比例较高的庚醇)有更强的膨胀构象倾向, 导致对立膨胀的沥青质表面之间的空间排斥力增加[14]。应该指出的是, 外部流动条件对乳剂系统的流体动力学相互作用有很大影响, 可以极大地影响大分离距离上乳剂之间的相互作用。因此, 为了彻底了解相关石油生产过程中的乳状液相互作用, 表征和了解流体动力学相互作用也非常重要。本研发团队实验室制作了一个由计算机控制的四辊研磨机流体装

置, 并在以往研究中进行了报道, 以表征外部流动条件对乳剂相互作用的影响[14]。

5. 结垢/防污问题和水处理

原油和生产流体介质中的各种成分(如沥青质、乳液和细小固体)在开采、运输和其他过程中会与不同的基质表面(如管道和热交换器)发生相互作用, 从而引起许多具有挑战性的问题, 如污损现象和环境问题。因此, 表征与污损/防污问题和水处理有关的现象所涉及的相互作用力具有重要意义。如图8(a)所示, 油滴与具有各种界面活性物种(如沥青质)的不同固体基质之间的相互作用力可以通过油滴探针AFM技术进行定量测量[18]。

如图8(b)所示, 当含有 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 沥青质的油滴(甲苯)在 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl中接近使用十八烷基三氯硅烷(OTS)(在甲苯中静态水接触 $\theta_w = 120^\circ$)的疏水云母基质时, 观察到了“跳入”行为。应该注意的是, 在上述溶液条件下, Debye长度只有 0.96 nm , 所以EDL相互作用将被明显抑制。使用SRYL模型进行理论分析, 考虑了疏水相互作用的贡献, 如图8(b)中的实心曲线所示, 与实验测量结果很吻合。液态油滴与平坦的疏水基质(不

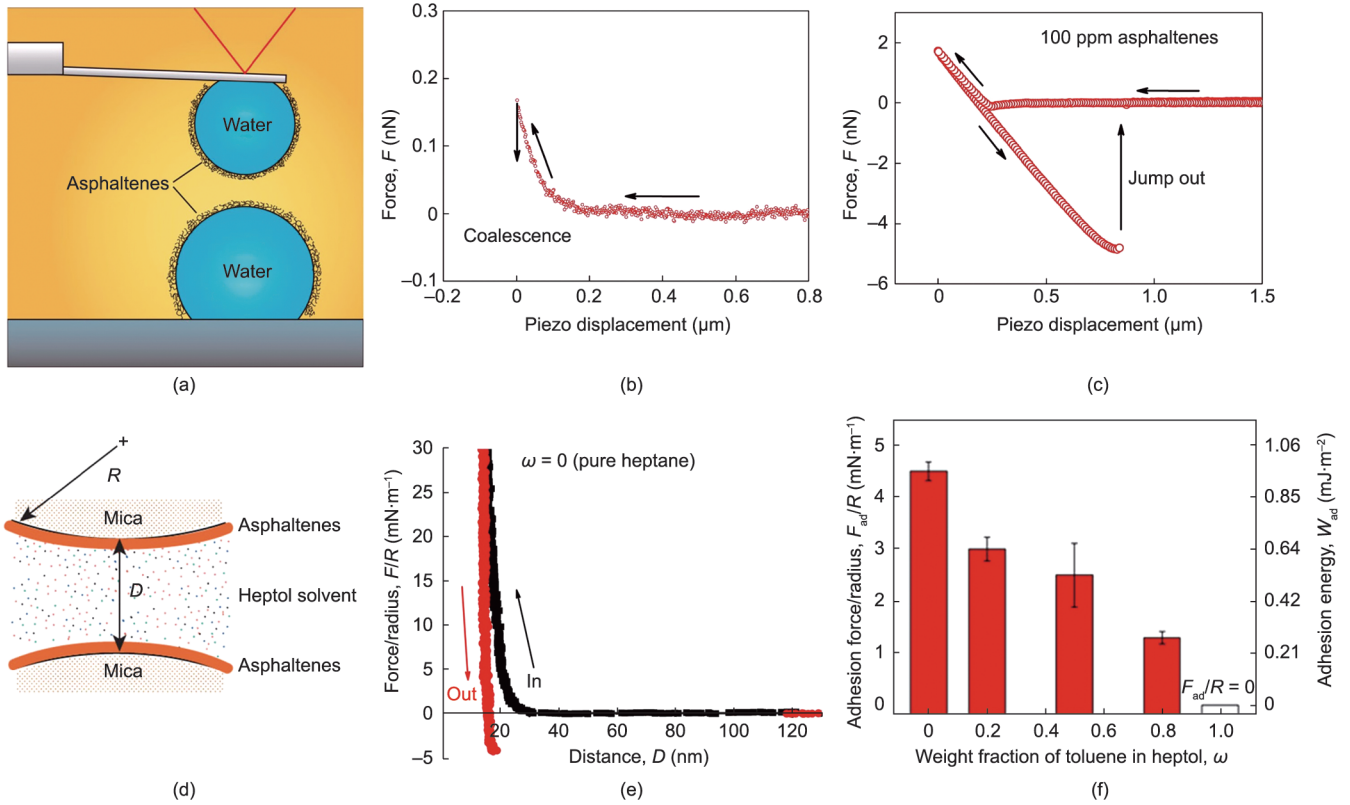


图7. (a) 使用基于AFM的液滴探针对油介质中的两个水滴进行表面力测量的说明。经许可，转载自参考文献[15]。测量的两个水滴在含0 ppm沥青质 (b) 和100 ppm沥青质 (c) 的甲苯溶液中相互作用的力曲线。经许可，转载自参考文献[65]。(d) 沥青质与沥青质在液体介质中的SFA力测量说明。(e) 沥青质与沥青质在纯正庚烷中相互作用的测量力曲线。(f) 在具有不同甲苯质量比 (ω) 的庚醇溶剂中测量的归一化黏附力 (F_{ad}/R , 黏附力/曲面的半径) 和黏附能 (W_{ad}), 由SFA测量。(d) ~ (f) 经许可, 转载自参考文献[14]。

对称构型) (W_{HB}) 之间的疏水相互作用势的指数关系表达式由公式 (13) 给出, 分离压力由公式 (14) 给出。其中 θ_w 是油中疏水基质上的静态水接触角, γ 是油/水界面张力, D_0 是疏水作用的衰减长度[图8 (b) 中 $D_0=1$ nm] [32, 43,66]。因此, 这种附着行为主要是由油滴和疏水云母基质之间的疏水相互作用驱动的, 通过克服来自界面沥青质的空间相互作用, 导致油滴对疏水基质的强烈吸引和附着。

$$W_{HB}(h) = -\gamma(1 - \cos \theta_w) \exp(-h/D_0) \quad (13)$$

$$\prod_{HB}(h) = -\gamma(1 - \cos \theta_w)/D_0 \exp(-h/D_0) \quad (14)$$

相反, 在相同的溶液条件下 (即 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$), 当含有 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 沥青质的油滴 (甲苯) 接近亲水云母表面时, 没有检测到“跳入”行为, 如图8 (c) 所示; 这主要是由于吸附在油/水界面的沥青质的空间阻碍 (在乳化液滴周围形成一个保护层)。当增加施加的载荷, 将含有 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沥青质的油滴挤压到亲水的云母基质上时, 检测到一个微弱的黏附力 (约 5 nN), 但油滴可以完全脱离云母基质, 表明油滴部分附着在云母上, 如图8 (c) 中的测得力曲线所示。值得注意的是, 将油相中的沥

青质浓度提高到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或更高, 油滴-云母的附着行为可以被完全抑制。在高浓度的沥青质下, 更多的沥青质迁移到液滴界面上, 形成一个强大的保护层, 对亲水的云母表面造成非常强的空间作用, 同时亲水云母表面发生强烈的水化反应, 并在EDL的Stern层中吸附了水化阳离子 (如 Na^+)。这种强烈的空间作用抑制了油滴对亲水云母的附着。这些结果为探究污损和防污现象背后的分子间和表面相互作用机制提供了非常有用的信息。

为了解沥青质在不同基质上的污损和防污现象的物理机制以及防污剂的影响, 采用SFA在不存在和存在商用季铵基聚合物防污剂的情况下[67], 量化了沥青质与两种模型疏水基质 [即OTS和聚苯乙烯 (PS)] 的作用力, 如图8 (d) 所示。力的测量是在低盐度条件 (即 160 ppm 的NaCl和 20 ppm 的KCl, 作为从油砂中原地提取沥青的模型工艺水) 和高盐度条件 (即 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$) 下进行的。对于低盐度情况, 如果不添加防污剂, PS-沥青质的黏附力约为 $22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 这主要是由于它们的疏水性和VDW相互作用。相比之下, 在水溶液中引入 20 ppm 的防污剂后, 黏附力明显降低到约 $13 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 如图8 (e) 所示。研究还显示, 当加入 20 ppm 的防污剂时, 硬壁分离

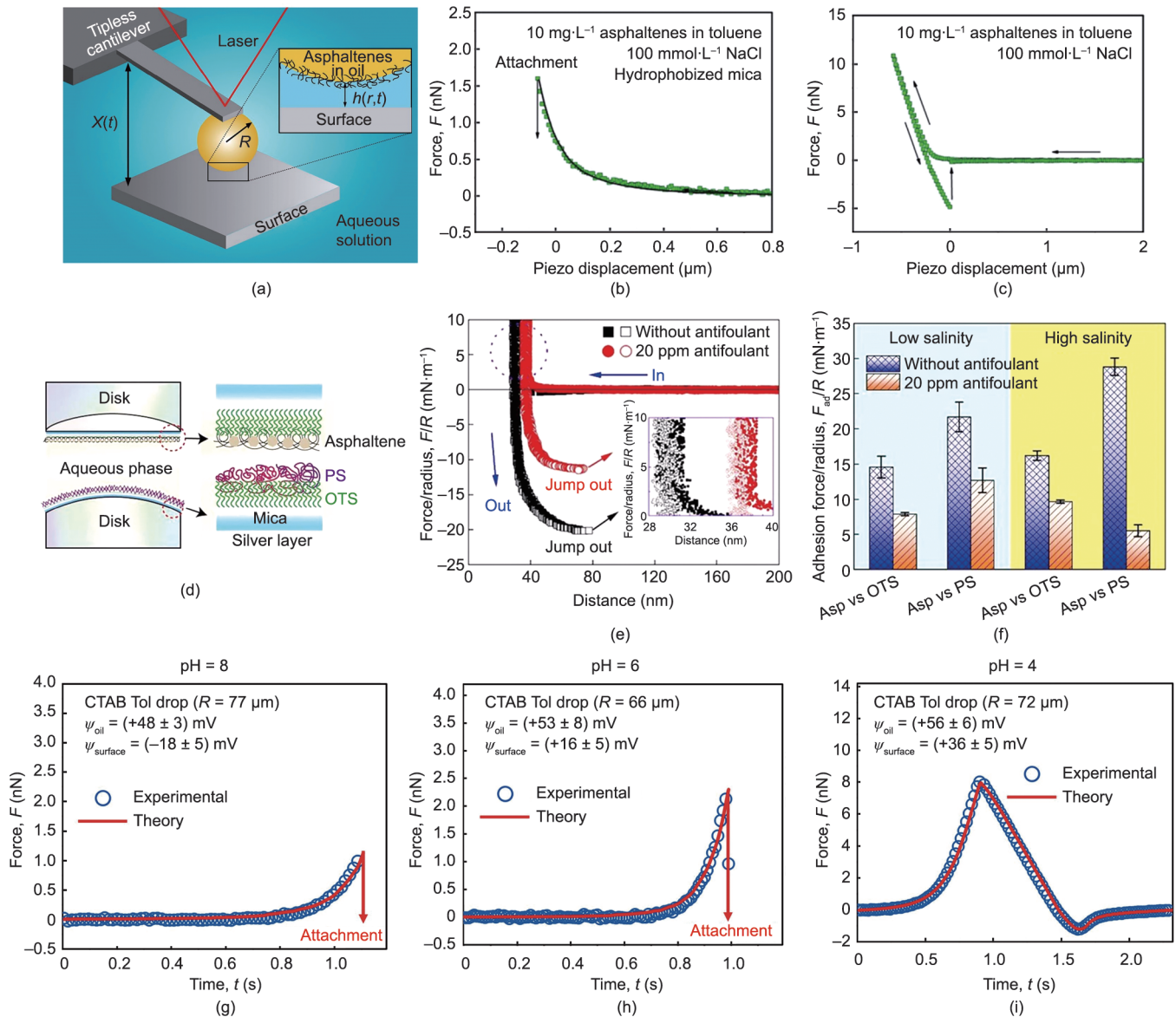


图 8. (a) 使用基于 AFM 的液滴探针对于水溶液中的油滴和固体表面进行表面力测量的示意图。(b)、(c) 在 100 mmol·L⁻¹ NaCl 中，测量的含有 10 mg·L⁻¹ 沥青质的油滴（甲苯）和疏水性云母表面之间的力曲线 (b) 和含有 10 mg·L⁻¹ 沥青质的油滴和亲水云母表面之间的力曲线 (c)。绿色符号代表实验数据，而黑线表示理论分析结果。(a) ~ (c) 经许可，转载自参考文献[18]。(d) 使用 SFA 测量沥青质和聚苯乙烯 (PS) 之间的表面力的示意图。(e) 使用和不使用 20 ppm 的防污剂的沥青质-PS 相互作用的力-距离曲线。(f) 在低/高盐度和使用/不使用 20 ppm 防污剂的不同条件下，检测的沥青质-OTS 和沥青质-PS 相互作用的黏附力。(d) ~ (f) 经许可，转载自参考文献[67]。(g) ~ (i) 在 pH = 8 (g)、pH = 6 (h) 和 pH = 4 (i) 的不同条件下，含有 200 ppm 西特里溴铵 (CTAB) 的油滴（甲苯）与聚多巴胺 (PDA)-聚丙烯酸 (PAA)-聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵] (PMTAC) 聚合物表面测量的力曲线 (开放符号)。红色实心曲线表示理论分析。(g) ~ (i) 经许可，转载自参考文献[68]。

距离从约 30 nm 移到约 38 nm。这些结果表明，防污剂能够吸附在表面上，以降低有机物对疏水基质的附着力，从而实现防污性能。在低盐度和高盐度条件下，沥青质与 OTS 和 PS（作为模型疏水基质）的表面力也用 SFA 进行了系统的量化，结果总结并显示在图 8 (f) 中。在没有防污剂的情况下，高盐度溶液中的 EDL 力可以被明显屏蔽；因此，测得的黏附力强于低盐度情况下的黏附力。引入防污剂后，在高盐度和低盐度溶液条件下，黏附力都被削弱，高盐度情况下下降更明显[图 8 (f)]。这些实验表

明，防污剂通过削弱潜在污染物（如沥青质）和模型基质表面之间的黏附力，从而获得良好的防污性能。这些纳米力学测量揭示了与污损和防污现象相关的潜在的分子间相互作用机制，促进了石油工业和相关工程工艺的高效防污剂的开发。

石油工程中的工艺水和尾矿水在被循环用于石油生产或排放到环境中之前，应进行适当处理。为此可采用各种技术，如膜过滤、通过添加化学添加剂（如絮凝剂或凝剂）进行絮凝和凝沉，以及溶解空气浮选（用于去除石油

残留物和一些疏水固体)。这些水处理过程的效率高度依赖于分子、颗粒、油滴和气泡在水介质中的相互作用。因此,揭示相关的界面相互作用机制具有重要意义。以膜过滤过程中涉及的界面相互作用为例,最近的一项研究报道了一种由羧基和季铵基组成的仿生防污涂层。这种仿生涂层具有防污性能,可以通过调节涂层表面和周围流体介质中乳状液滴之间的表面相互作用,特别是EDL相互作用来适应或调整[68]。图8(g)~(i)显示了在不同的pH值条件下在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl中,对含有200 ppm的西特里溴铵(CTAB)和聚多巴胺(PDA)-聚丙烯酸(PAA)-聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵](PMTAC)涂层的甲苯液滴进行表面力测量的结果。在pH值为8和6时,当含有200 ppm CTAB的甲苯液滴接近PDA-PAA-PMTAC涂层时,检测到了“跳入”行为。相反,在pH值为4时,没有观察到油滴附着在聚合物涂层上。将溶液的pH值从8降至4,使PDA-PAA-PMTAC表面从带负电(表面电位为 -18 mV)变为带正电(表面电位为 $+36\text{ mV}$),从而调整了与甲苯液滴的EDL力。然而,当改变水溶液的pH值时,VDW和流体动力学的相互作用几乎没有影响。因此,油滴和PDA-PAA-PMTAC的整体相互作用从高pH值(即pH值为8)的吸引变为中间pH值(即pH值为6)的弱吸引,并在低pH值(即pH值为4)时变为纯排斥。这些结果表明,改变溶液的pH值可以很容易地调整PDA-PAA-PMTAC涂层的表面电荷,然后有效地影响涂层与油滴的表面力。这些分子间力和表面力的测量为了解石油生产中与乳液有关的结垢现象,以及为制造具有优良防污性能的新型膜或表面,以实现高效的油水处理提供了宝贵的见解。

6. 结论与展望

石油作业的性能和效率显著受到在特定的环境条件下相关的周围流体介质中涉及的不同的石油成分、水、矿物固体、化学添加剂和气泡之间的作用力的驱动和影响。本文介绍了在探测几个典型的石油生产过程中所涉及的各种界面相互作用的最新进展,如石油开采(特别是油砂中的沥青提取)、乳液稳定和不稳定、污损现象和防污策略(防污剂添加剂和防污表面),以及水处理。介绍了常用的纳米力学工具,包括SFA和AFM(与尖锐探针、胶体探针和气泡或液滴探针结合,以及与RICM结合),这些工具可以直接量化参与相关石油生产过程的界面力。本文采用经典的DLVO理论,从所涉及的VDW和EDL力的角度,解释石油生产过程中,流体介质中乳化液滴和固体颗

粒的相互作用行为的一般趋势。然而,由于原油开采过程中涉及复杂的操作和环境条件(如溶液化学成分、温度和压力),原油中各种成分的分子结构的复杂性,以及流体动力学相互作用对乳化体系的影响,尽管已经取得了相当大的进展,但原油的分子化学成分和组成在很大程度上仍然是未知的。因此,DLVO理论往往不能描述石油生产过程中涉及的胶体相互作用的全貌。因此,其他分子间和界面的相互作用,如疏水性、溶剂化(如水合)、空间和芳香的相互作用,应被考虑并包括在所获得的作用力曲线分析中。通过使用纳米力学工具(即SFA和AFM),已经量化了沥青、矿物固体、沥青质、油/水乳液和化学添加剂(即防污剂)在不同水或有机溶液中的作用力。本文还研究和讨论了水条件(即水溶液中的盐度、离子类型和pH值)、界面活性物种和溶剂类型(即良有机溶剂和不良有机溶剂的不同比例)对这些分子间和界面相互作用行为的影响,提供了关于环境条件如何影响相关石油生产过程中这些相互作用的相关信息。

尽管已经取得了很大的进展,但对石油生产中涉及的界面相互作用还没有一个完整的认识,主要原因在于上文提到的原油的复杂分子化学结构和实际操作中的环境条件。表征复杂石油组分的分子结构和扩大相关数据库是石油工程中非常重要的研究方向,未来的研究将更多地集中在将具有明确结构的石油物种的界面力与它们在实际石油生产过程中的特点和性能联系起来。诸如许多工具,如SFA和AFM,可以在高温条件下(如高达约 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)对力进行测量。然而,一般来说,在高温($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)、高压,甚至高度腐蚀性溶液条件下,应用纳米力学工具(如SFA、AFM和OT)测量石油成分的分子间力和表面力,在实验上是很困难的,而这些条件在实际石油生产操作中是经常遇到的。对能够适应上述不利环境条件下的力测量的纳米力学技术和配件的进一步开发,将使探索实际石油生产过程中的分子力和界面相互作用成为可能。总之,对石油生产过程中各种物体的分子和界面力的直接测量为这些工程过程的工作原理提供了宝贵的见解,促进了对创新材料和表面的开发,以及对界面过程的改进,从而支持了自然资源的可持续发展。

致谢

本研究得到了加拿大自然科学和工程研究委员会(NSERC)、加拿大创新基金会(CFI)、阿尔伯塔省研究能力计划(RCP)、加拿大第一卓越研究基金下的未来能源系统以及加拿大研究主席计划的支持。

Compliance with ethics guidelines

Diling Yang, Xuwen Peng, Qiongyao Peng, Tao Wang, Chenyu Qiao, Ziqian Zhao, Lu Gong, Yueliang Liu, Hao Zhang, and Hongbo Zeng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Masliyah JH, Czarniecki J, Xu Z. Handbook on theory and practice on bitumen recovery from Athabasca oil sands. Menlyn: Kingsley Publishing Services; 2011.
- [2] Masliyah J, Zhou ZJ, Xu Z, Czarniecki J, Hamza H. Understanding water-based bitumen extraction from Athabasca oil sands. *Can J Chem Eng* 2004;82(4):628–54.
- [3] Butler RM. Steam-assisted gravity drainage: concept, development, performance and future. *J Can Pet Technol* 1994;33(2):44–50.
- [4] Pushkarova RA, Horn RG. Surface forces measured between an air bubble and a solid surface in water. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2005;261(1–3):147–52.
- [5] Tabor D, Winterton RHS. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 1969;312(1511):435–50.
- [6] Israelachvili JN, Tabor D. The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 1972;331(1584):19–38.
- [7] Israelachvili JN, Adams GE. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO_3 solutions. *Nature* 1976;262(5571):774–6.
- [8] Israelachvili J, Min Y, Akbulut M, Alig A, Carver G, Greene W, et al. Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique. *Rep Prog Phys* 2010;73(3):036601.
- [9] Binnig G, Quate CF, Gerber C. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett* 1986;56(9):930–3.
- [10] Ashkin A. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. *Phys Rev Lett* 1970;24(4):156–9.
- [11] Ashkin A, Dziedzic JM, Bjorkholm JE, Chu S. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Opt Lett* 1986;11(5):288–90.
- [12] Derjaguin B, Rabinovich YI, Churaev N. Direct measurement of molecular forces. *Nature* 1978;272(5651):313–8.
- [13] Butt HJ, Jaschke M, Ducker W. Measuring surface forces in aqueous electrolyte solution with the atomic force microscope. *Bioelectrochem Bioenergy* 1995;38(1):191–201.
- [14] Zhang L, Shi C, Lu Q, Liu Q, Zeng H. Probing molecular interactions of asphaltenes in heptol using a surface forces apparatus: implications on stability of water-in-oil emulsions. *Langmuir* 2016;32(19):4886–95.
- [15] Shi C, Zhang L, Xie L, Lu X, Liu Q, He J, et al. Surface interaction of water-in-oil emulsion droplets with interfacially active asphaltenes. *Langmuir* 2017;33(5):1265–74.
- [16] Liu J, Cui X, Huang J, Xie L, Tan X, Liu Q, et al. Understanding the stabilization mechanism of bitumen-coated fine solids in organic media from non-aqueous extraction of oil sands. *Fuel* 2019;242:255–64.
- [17] Gong L, Zhang L, Xiang L, Zhang J, Fattahpour V, Mamoudi M, et al. Surface interactions between water-in-oil emulsions with asphaltenes and electroless nickel-phosphorus coating. *Langmuir* 2020;36(4):897–905.
- [18] Shi C, Xie L, Zhang L, Lu X, Zeng H. Probing the interaction mechanism between oil droplets with asphaltenes and solid surfaces using AFM. *J Colloid Interface Sci* 2020;558:173–81.
- [19] Xie L, Shi C, Cui X, Huang J, Wang J, Liu Q, et al. Probing the interaction mechanism between air bubbles and bitumen surfaces in aqueous media using bubble probe atomic force microscopy. *Langmuir* 2018;34(3):729–38.
- [20] Liu J, Xu Z, Masliyah J. Studies on bitumen–silica interaction in aqueous solutions by atomic force microscopy. *Langmuir* 2003;19(9):3911–20.
- [21] Kegler K, Salomo M, Kremer F. Forces of interaction between DNA-grafted colloids: an optical tweezer measurement. *Phys Rev Lett* 2007;98(5):058304.
- [22] He L, Lin F, Li X, Sui H, Xu Z. Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications. *Chem Soc Rev* 2015;44(15):5446–94.
- [23] Drummond C, Israelachvili J. Fundamental studies of crude oil–surface water interactions and its relationship to reservoir wettability. *J Petrol Sci Eng* 2004;45(1–2):61–81.
- [24] Christenson HK, Israelachvili JN. Direct measurements of interactions and viscosity of crude oils in thin films between model clay surfaces. *J Colloid Interface Sci* 1987;119(1):194–202.
- [25] Chen SY, Kaufman Y, Kristiansen K, Seo D, Schrader AM, Alotaibi MB, et al. Effects of salinity on oil recovery (the “dilution effect”): experimental and theoretical studies of crude oil/brine/carbonate surface restructuring and associated physicochemical interactions. *Energy Fuels* 2017;31(9):8925–41.
- [26] Natarajan A, Xie J, Wang S, Liu Q, Masliyah J, Zeng H, et al. Understanding molecular interactions of asphaltenes in organic solvents using a surface force apparatus. *J Phys Chem C* 2011;115(32):16043–51.
- [27] Zhang J, Zeng H. Intermolecular and surface interactions in engineering processes. *Engineering* 2020;7(1):63–83.
- [28] Schäffer E, Nørrelykke SF, Howard J. Surface forces and drag coefficients of microspheres near a plane surface measured with optical tweezers. *Langmuir* 2007;23(7):3654–65.
- [29] Lu Q, Wang J, Faghiehnejad A, Zeng H, Liu Y. Understanding the molecular interactions of lipopolysaccharides during *E. coli* initial adhesion with a surface forces apparatus. *Soft Matter* 2011;7(19):9366–79.
- [30] Butt HJ, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. *Surf Sci Rep* 2005;59(1–6):1–152.
- [31] Israelachvili JN. Measurement of forces between surfaces immersed in electrolyte solutions. *Faraday Discuss Chem Soc* 1978;65:20–4.
- [32] Israelachvili J, Pashley R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature* 1982;300(5890):341–2.
- [33] Zhang J, Xiang L, Yan B, Zeng H. Nanomechanics of anion– Π interaction in aqueous solution. *J Am Chem Soc* 2020;142(4):1710–4.
- [34] Lu Q, Oh DX, Lee Y, Jho Y, Hwang DS, Zeng H. Nanomechanics of cation– π interactions in aqueous solution. *Angew Chem* 2013;125(14):4036–40.
- [35] Zhang L, Xie L, Shi C, Huang J, Liu Q, Zeng H. Mechanistic understanding of asphaltene surface interactions in aqueous media. *Energy Fuels* 2017;31(4):3348–57.
- [36] Faghiehnejad A, Zeng H. Hydrophobic interactions between polymer surfaces: using polystyrene as a model system. *Soft Matter* 2012;8(9):2746–59.
- [37] Xiang Li, Gong Lu, Zhang J, Zhang L, Hu W, Wang W, et al. Probing molecular interactions of PEGylated chitosan in aqueous solutions using a surface force apparatus. *Phys Chem Chem Phys* 2019;21(37):20571–81.
- [38] Israelachvili JN. Thin film studies using multiple-beam interferometry. *J Colloid Interface Sci* 1973;44(2):259–72.
- [39] Drake B, Prater CB, Weisenhorn AL, Gould SAC, Albrecht TR, Quate CF, et al. Imaging crystals, polymers, and processes in water with the atomic force microscope. *Science* 1989;243(4898):1586–9.
- [40] Zeng H. Polymer adhesion, friction, and lubrication. New York: John Wiley & Sons; 2013.
- [41] Akamine S, Barrett RC, Quate CF. Improved atomic force microscope images using microcantilevers with sharp tips. *Appl Phys Lett* 1990;57(3):316–8.
- [42] Yang D, Xie L, Mao X, Gong Lu, Peng X, Peng Q, et al. Probing hydrophobic interactions between polymer surfaces and air bubbles or oil droplets: effects of molecular weight and surfactants. *Langmuir* 2022;38(17):5257–68.
- [43] Cui X, Liu J, Xie L, Huang J, Liu Q, Israelachvili JN, et al. Modulation of hydrophobic interaction by mediating surface nanoscale structure and chemistry, not monotonically by hydrophobicity. *Angew Chem* 2018;130(37):12079–84.
- [44] Cui X, Shi C, Zhang S, Xie L, Liu J, Jiang D, et al. Probing the effect of salinity and pH on surface interactions between air bubbles and hydrophobic solids: implications for colloidal assembly at air/water interfaces. *Chem Asian J* 2017;12(13):1568–77.
- [45] Gong Lu, Wang J, Zhang L, Fattahpour V, Mamoudi M, Roostaei M, et al. Fouling mechanisms of asphaltenes and fine solids on bare and electroless nickel-phosphorus coated carbon steel. *Fuel* 2019;252:188–99.
- [46] Gong L, Qiu X, Zhang L, Huang J, Hu W, Xiang L, et al. Probing the interaction mechanism between oil-in-water emulsions and electroless nickel–phosphorus coating with implications for antifouling in oil production. *Energy Fuels* 2019;33(5):3764–75.
- [47] Liu J, Cui X, Xie L, Huang J, Zhang L, Liu J, et al. Probing effects of molecular-level heterogeneity of surface hydrophobicity on hydrophobic interactions in air/water/solid systems. *J Colloid Interface Sci* 2019;557:438–49.
- [48] Shi C, Chan DYC, Liu Q, Zeng H. Probing the hydrophobic interaction between air bubbles and partially hydrophobic surfaces using atomic force

- microscopy. *J Phys Chem C* 2014;118(43):25000–8.
- [49] Xie L, Shi C, Wang J, Huang J, Lu Q, Liu Q, et al. Probing the interaction between air bubble and sphalerite mineral surface using atomic force microscope. *Langmuir* 2015;31(8):2438–46.
- [50] Shi C, Cui X, Xie L, Liu Q, Chan DYC, Israelachvili JN, et al. Measuring forces and spatiotemporal evolution of thin water films between an air bubble and solid surfaces of different hydrophobicity. *ACS Nano* 2015;9(1):95–104.
- [51] Qiao C, Yang D, Mao X, Xie L, Gong L, Peng X, et al. Recent advances in bubble-based technologies: underlying interaction mechanisms and applications. *Appl Phys Rev* 2021;8(1):011315.
- [52] Ducker WA, Senden TJ, Pashley RM. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature* 1991;353(6341):239–41.
- [53] Ducker WA, Xu Z, Israelachvili JN. Measurements of hydrophobic and DLVO forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions. *Langmuir* 1994;10(9):3279–89.
- [54] Butt HJ. Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope. *Biophys J* 1991;60(6):1438–44.
- [55] Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. 3rd ed. New York City: Academic Press; 2011.
- [56] Ivanov IB, Dimitrov DS, Somasundaran P, Jain RK. Thinning of films with deformable surfaces: diffusion-controlled surfactant transfer. *Chem Eng Sci* 1985;40(1):137–50.
- [57] Stevens H, Considine RF, Drummond CJ, Hayes RA, Attard P. Effects of degassing on the long-range attractive force between hydrophobic surfaces in water. *Langmuir* 2005;21(14):6399–405.
- [58] Manica R, Klaseboer E, Chan DYC. Dynamic interactions between drops—a critical assessment. *Soft Matter* 2008;4(8):1613–6.
- [59] Manica R, Chan DYC. Drainage of the air–water–quartz film: experiments and theory. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13(4):1434–9.
- [60] Manor O, Vakarelski IU, Tang X, O’Shea SJ, Stevens GW, Grieser F, et al. Hydrodynamic boundary conditions and dynamic forces between bubbles and surfaces. *Phys Rev Lett* 2008;101(2):024501.
- [61] Manor O, Vakarelski IU, Stevens GW, Grieser F, Dagastine RR, Chan DYC. Dynamic forces between bubbles and surfaces and hydrodynamic boundary conditions. *Langmuir* 2008;24(20):11533–43.
- [62] Chan DYC, Klaseboer E, Manica R. Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles. *Soft Matter* 2011;7(6):2235–64.
- [63] Liu J, Xu Z, Masliyah J. Colloidal forces between bitumen surfaces in aqueous solutions measured with atomic force microscope. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2005;260(1–3):217–28.
- [64] Shi C, Zhang L, Xie L, Lu X, Liu Q, Mantilla CA, et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM. *Langmuir* 2016;32(10):2302–10.
- [65] Xie L, Lu Q, Tan X, Liu Q, Tang T, Zeng H. Interfacial behavior and interaction mechanism of pentol/water interface stabilized with asphaltenes. *J Colloid Interface Sci* 2019;553:341–9.
- [66] Cui X, Shi C, Xie L, Liu J, Zeng H. Probing interactions between air bubble and hydrophobic polymer surface: impact of solution salinity and interfacial nanobubbles. *Langmuir* 2016;32(43):11236–44.
- [67] Qiao C, Wang D, Zhao Z, Yang W, Wu F, Chen H, et al. Bench-scale oil fouling/antifouling tests under high temperature and high pressure conditions and the underlying interfacial interaction mechanisms. *Fuel* 2022;314:122720.
- [68] Pan M, Gong L, Xiang L, Yang W, Wang W, Zhang L, et al. Modulating surface interactions for regenerable separation of oil-in-water emulsions. *J Membr Sci* 2021;625:119140.