

中图分类号: TE319

单位代码: 10425

学 号: Z14090684



中國石油大學

# 工程硕士学位论文

China University of Petroleum  
Degree Thesis of Engineering Master

纳米孔道中超临界二氧化碳驱油机理的分子动力学模拟研究  
Enhanced oil recovery mechanism of supercritical CO<sub>2</sub> flooding in silica  
nanopore by molecular dynamics simulations

工程领域: 材料工程

研究方向: 材料腐蚀与防护技术

作者姓名: 李传勇

校内导师: 燕友果 副教授

现场导师: 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一七年五月

中图分类号：TE319

单位代码：10425

学 号：Z14090684



中國石油大學

# 工程硕士学位论文

China University of Petroleum  
Degree Thesis of Engineering Master

纳米孔道中超临界二氧化碳驱油机理的  
分子动力学模拟研究

Enhanced oil recovery mechanism of supercritical CO<sub>2</sub> flooding  
in silica nanopore by molecular dynamics simulations

工程领域： 材料工程

研究方向： 材料腐蚀与防护技术

作者姓名： 李传勇

校内导师： 燕友果 副教授

现场导师： 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一七年五月

**Enhanced oil recovery mechanism of supercritical CO<sub>2</sub> flooding  
in silica nanopore by molecular dynamics simulations**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Li Chuanyong**

**Supervisor: A. Prof. Yan Youguo**

College of Science

China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 李传勇

日期：2017年6月3日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入CNKI《中国知识资源总库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 李传勇

日期：2017年6月3日

指导教师签名： 甄友果

日期：2017年6月3日

## 摘 要

近十年来,随着非常规油气勘探的持续发展,对页岩油气、致密岩油气、煤层气等连续相油气藏的勘探开发快速深入,而超低渗透率是非常规油气开发主要掣肘。在纳米孔道中,由于纳米尺度效应,烷烃大多吸附在岩石表面或者由于孔喉的阻塞效应难以采出。研究表明,将超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>)注入非常规油藏中,不仅能溶胀原油降低原油粘度,还能显著降低油/水界面张力,进而有效地提高非常规油的采收率。由于常规实验手段在研究纳米孔道中的油气渗流规律受到极大限制。因此,本文采用分子动力学模拟方法,研究不同构型的纳米孔道中,超临界 CO<sub>2</sub> 驱替吸附原油及促进原油通过孔喉的微观过程与作用机制。

通过对比 CO<sub>2</sub> 驱、水驱及水 CO<sub>2</sub> 交替驱的驱油效果与驱油过程,发现水 CO<sub>2</sub> 交替驱能够更为高效地剥离吸附态原油。CO<sub>2</sub> 和水段塞在水气交替驱中可发挥不同的作用:CO<sub>2</sub> 段塞选择性剥离并溶胀吸附原油中的非极性组分;水段塞能够与 CO<sub>2</sub> 段塞形成良好的界面并将溶胀的吸附态原油推出孔道;进一步地,CO<sub>2</sub> 与水段塞间存在协同效应:较高的原油剥离效率、拓宽的孔道运输半径、促进孔道中水的排出等。最终提高纳米孔道中原油采出率。

通过建立纳米孔喉模型,考察了油滴在输运过程中的能量变化和受力情况,发现油滴由大尺寸孔道进入小尺寸孔道过程受到较大的阻碍。定量计算发现油滴由大孔进入小孔需要跨越一个能量势垒,这个能垒是由油滴的形变能、油滴与孔壁间的相互作用及贾敏效应产生的毛细管阻力三者共同作用产生的。进一步地,当注入 CO<sub>2</sub> 时,油滴通过孔喉的能量势垒减小,临界驱替阻力降低。深入分析表明:(1) CO<sub>2</sub> 能快速扩散进入油相溶胀油滴,降低油滴粘度,进而利于油滴形变;(2) CO<sub>2</sub> 能降低油水界面张力,进而降低贾敏效应产生的附加毛细管阻力;(3) CO<sub>2</sub> 能在油和孔壁间起到一定屏蔽和润滑作用,减小孔壁对油的滑动阻力进而促进油滴的快速运移。

上述相关研究结果有助于揭示 CO<sub>2</sub> 在非常规油藏开发中提高采收率的微观机理,对工程施工工艺设计及改进具有一定的参考价值。

**关键词:** 纳米孔道, 超临界二氧化碳, 非常规油气, 分子动力学模拟

# **Enhanced oil recovery mechanism of supercritical CO<sub>2</sub> flooding in silica nanopore by molecular dynamics simulations**

Li Chuanyong (Materials Engineering)

Directed by A. Prof. Yan Youguo

## **Abstract**

Recent years, with the promotion of oil production technology for unconventional reservoirs, the role of unconventional oil & gas increases in today's energy supply. Unconventional oil, generally light oil with low viscosity, usually occurs in adsorption state and aggregates in nanoscale channels system. Those result in oil molecules being really difficult to transport in nanoscale channels. Researches demonstrate that the injection of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) into unconventional reservoirs not only swells oil but also declines the oil/water interfacial tension, thus resulting in enhanced oil detachment and transport in nanopore. Here, molecular dynamic simulation was used to study microscopic behavior and mechanism of CO<sub>2</sub> injection detaching adsorption oil and promoting oil transport through pore-throat in silica nanopore. Our work would provide a comprehensive interpretation of EOR mechanism of CO<sub>2</sub> flooding, and the results could provide insights into the optimization of the engineering process in unconventional reservoir.

To the oil detachment with CO<sub>2</sub>\_WAG injection, simulation results indicate that the CO<sub>2</sub> and water play different roles in CO<sub>2</sub>\_WAG: the CO<sub>2</sub> slug could selectively dissolve apolar oil components, and the water slug provides stable water/scCO<sub>2</sub> promoting interface, which compels the miscible oil/CO<sub>2</sub> slug out of the nanopore. Furthermore, the synergistic effects of scCO<sub>2</sub> slug and water slug were found to account for a decreased injecting pressure and an improved dissolution capability of scCO<sub>2</sub> slug, which endows the CO<sub>2</sub> WAG higher oil recovery efficiency than that of both scCO<sub>2</sub> injection and water injection.

To CO<sub>2</sub> promoting oil transport through pore-throat, results show that oil transport is hampered by nanopore throat. The energy barrier of the transport process mainly results from deformation of oil and interaction between oil molecule and nanopore. Furthermore, in the

present of CO<sub>2</sub>, oil transport is shown to be kinetically activated, i.e. energy barrier and threshold pulling force decline, which was ascribed to the increase of oil diffusion coefficient and decrease of interfacial tension caused by the CO<sub>2</sub> perturbation.

**Key words:** nanopore, supercritical carbon dioxide, unconventional oil & gas, molecular dynamic simulation

# 目 录

第一章 引言.....	1
1.1 研究目的及意义.....	1
1.2 油气储层中纳米孔简介.....	2
1.2.1 纳米孔的定义.....	2
1.2.2 纳米孔类型.....	3
1.2.3 纳米孔观测方法.....	3
1.3 超临界 CO <sub>2</sub> 驱油现状.....	4
1.3.1 超临界 CO <sub>2</sub> 概述.....	4
1.3.2 超临界 CO <sub>2</sub> 驱油机理.....	6
1.3.3 国内外注 CO <sub>2</sub> 采油现状分析.....	8
1.3.4 CO <sub>2</sub> 采油技术面临的挑战及前景.....	9
1.4 本文研究方法和研究内容.....	11
1.4.1 研究方法.....	11
1.4.2 研究内容.....	11
第二章 分子动力学模拟方法在超临界 CO <sub>2</sub> 驱油中的应用.....	12
2.1 分子动力学模拟技术简介.....	12
2.1.1 分子动力学模拟基本原理.....	12
2.1.2 力场简介(Force field).....	12
2.1.3 系综理论 (ensemble theory).....	13
2.1.4 分子动力学常用模拟软件.....	14
2.2 超临界 CO <sub>2</sub> 模拟研究现状.....	14
2.2.1 常用 CO <sub>2</sub> 力场参数.....	14
2.2.2 超临界 CO <sub>2</sub> 溶解性的分子模拟研究.....	15
2.2.3 超临界 CO <sub>2</sub> 降低油水界面张力的分子模拟研究.....	16
第三章 水 CO <sub>2</sub> 交替驱替吸附原油的机理研究.....	18

3.1 引言 .....	18
3.2 模型构建与计算方法 .....	19
3.2.1 纳米孔道/油膜构建.....	19
3.2.2 驱替剂.....	19
3.2.3 计算方法.....	20
3.3 结果与讨论 .....	20
3.3.1 CO <sub>2</sub> 和水驱替行为 .....	21
3.3.2 水气交替驱行为.....	26
3.4 本章小结 .....	29
第四章 CO <sub>2</sub> 促进原油通过孔喉的机理研究 .....	30
4.1 引言 .....	30
4.2 模型构建与计算方法 .....	31
4.2.1 模型构建.....	31
4.2.2 力场参数.....	32
4.2.3 平衡分子动力学.....	32
4.2.4 操作分子动力学.....	33
4.3 结果与讨论 .....	34
4.3.1 油滴通过孔喉的输运行为.....	34
4.3.2 油滴运移的能量势能.....	36
4.3.3 CO <sub>2</sub> 降低油滴转移能量势垒 .....	37
4.3.4 CO <sub>2</sub> 降低能量势垒的机理揭示 .....	38
4.4 本章小结 .....	40
结 论.....	41
参考文献.....	43
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	52
致 谢.....	53

# 第一章 引言

## 1.1 研究目的及意义

起源于美国和加拿大的页岩油气革命，正在改变世界油气能源供给格局，油气开采正在从常规油气向非常规油气过度<sup>[1]</sup>。非常规油气主要包括页岩油/气及致密油/气。页岩油和页岩气通常指富集在富含有机质页岩储层中的轻质原油和天然气，油气生成区即是富集区<sup>[2]</sup>。致密油气是储集在致密砂岩或灰岩等储集层中的原油和天然气，油气经历了短距离运移。非常规油气储层的共同特点是超低渗透率，油气储层孔道孔径处于纳米级。Brower 等<sup>[3]</sup>认为油气在纳米孔中的运移不再受浮力支配，而是主要受控于流体的滑移和流体与表面强的相互作用力，不再服从达西渗流定律。通常情况下，流体在纳米孔喉中不能自由流动，形成“粘滞”，即使温压条件改变，也主要以分子或分子团的形式进行扩散<sup>[4]</sup>。因此，提高非常规油气在纳米孔道中的快速运移能力成为增加非常规油气产量的关键因素。

目前，开采非常规油气资源主要是利用水平井和水力压裂技术。但是水力压裂意味着大量水资源的消耗，同时对地下水资源也是一种极大的污染<sup>[5]</sup>。特别在水敏性储层中，水力压裂反而造成储层破坏。目前在非常规油气藏开采中，超临界 CO<sub>2</sub> 压裂和超临界 CO<sub>2</sub> 驱替被提出并引起广泛关注<sup>[6, 7]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 作为压裂剂或驱油剂被认为是提高非常规油气藏采收效率的可行方法之一，正处于技术摸索阶段。超临界 CO<sub>2</sub> 的优势主要体现在两个方面：

一方面，超临界 CO<sub>2</sub> 的密度近于液体且对有机溶质具有极高的溶解性；超临界 CO<sub>2</sub> 的粘度低，其扩散系数约为液体的 100 倍，因而具有较高的传质能力；超临界 CO<sub>2</sub> 扩散进入油相，能够溶胀原油，从而降低原油的粘度，提高原油的流动性；同时 CO<sub>2</sub> 易于达到超临界状态(临界温度  $T_c=34.1\text{ }^\circ\text{C}$ ，临界压力  $P_c=7.38\text{ MPa}$ )降低了 CO<sub>2</sub> 驱油的施工难度。

另一方面，CO<sub>2</sub> 驱能改善油气储层物性。实验表明，CO<sub>2</sub> 驱替后油藏孔壁表面发生润湿性反转、孔道孔径变宽、疏通微纳尺度孔喉等作用<sup>[8]</sup>。水 CO<sub>2</sub> 交替驱是一种 CO<sub>2</sub> 驱油工艺，其中 CO<sub>2</sub> 段塞和水段塞在驱替过程中发挥着不同的作用。CO<sub>2</sub> 段塞能够很好地溶解剥离吸附的原油，而水段塞能够很好地控制 CO<sub>2</sub> 流度，避免 CO<sub>2</sub> 气驱中常见的气

窜，从而提高了注入液的波及体积。同时，CO<sub>2</sub>段塞具有良好的剥离原油能力，气驱油较水驱油有更好的驱替效率，从而结合了气驱提高微观驱替效率和水驱提高宏观波及体积的两大优点。

超临界 CO<sub>2</sub> 驱油技术在我国部分油田已开展试验性作业，如江苏、中原、胜利、辽河油田等，对原油采收率有较好地提高<sup>[8]</sup>。但由于开采技术积累不足、CO<sub>2</sub> 气源等限制，目前在非常规油气藏中的运用还处于初期实验论证阶段<sup>[9]</sup>。但是可以预测，随着 CO<sub>2</sub> 捕集技术的发展和 CO<sub>2</sub> 气藏的发现，CO<sub>2</sub> 驱将逐渐成为我国开采非常规油气藏的重要技术手段<sup>[9]</sup>。

CO<sub>2</sub> 驱技术在致密储层中的应用发展离不开其驱替机理的深入解析，只有深刻理解了其驱替机理，才能更好的发展相关技术和设计施工工艺流程。由于致密储层具有微纳尺度的缝网系统，常规实验技术方法在该尺度下已经不再适用。因此，发展一种技术方法研究微纳尺度下缝网系统中油气的运移规律，成为解密非常规油气藏油气运移开发机理的关键。

自二十世纪八十年代以来，随着计算机硬件和软件技术的发展，分子模拟研究方法逐渐被运用于石油化工领域，尤其在探索纳米尺度的动态过程及作用机理方面。借助分子动力学模拟方法，可以从微观角度观察超临界 CO<sub>2</sub> 与原油/水/岩石等的相互作用。

因此，本论文采用分子动力学模拟方法，研究纳米孔道中超临界 CO<sub>2</sub> 对岩石孔壁吸附原油的动态驱替过程，揭示超临界 CO<sub>2</sub> 降低孔壁残余油饱和度及提高驱替效率的作用机制；进一步探讨超临界 CO<sub>2</sub> 对孔喉处阻塞原油的驱替疏通行为，揭示超临界 CO<sub>2</sub> 提升原油在孔喉中流动性的作用机制。以期为超临界 CO<sub>2</sub> 驱替纳米孔道内原油提供理论依据，进一步完善 CO<sub>2</sub> 驱油机理。

## 1.2 油气储层中纳米孔简介

### 1.2.1 纳米孔的定义

非常规油气藏主要的特点是超低渗透率，其本质是储层中存在大量的微纳米孔喉体系，而油气的输运受到微纳米孔喉体系制约。因此，对储层中微纳米孔喉体系的理解对于研究非常规油气的输运行为尤为必要<sup>[10]</sup>。

油藏储层孔隙按尺寸大小可分为：毫米级孔（孔喉直径大于 1 mm）、微米级孔（孔

喉直径 1 mm ~ 1 μm)、纳米级孔（孔喉直径小于 1 μm）3 种类型<sup>[10]</sup>，常规油气储层孔隙孔喉直径一般大于 1 μm，而非常规油气储层孔隙孔喉直径一般小于 1 μm。所谓孔喉：即形状不规则孔道的窄口区域，孔喉如流体流通道的开关一样，决定了整个孔道流体的流动性。致密砂岩孔喉体系介于 30 ~ 700 nm，页岩油气孔喉体系介于 2 ~ 400 nm<sup>[4]</sup>。

受孔隙尺寸的影响<sup>[11]</sup>，常规油气储层物性好，孔隙度通常为 15% ~ 35%，渗透率通常为  $(50 \sim 1000) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ；而非常规油气储层物性差，孔隙度通常为 2%~10%，渗透率通常为  $(0.001 \sim 1) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。在纳米级孔道中，流体与岩石孔壁之间存在大的粘滞力和分子间相互作用力，油气通常吸附于岩石孔壁及干酪根表面或封堵于孔喉处，或以扩散状态吸附于固体有机质内部。

### 1.2.2 纳米孔类型

针对纳米孔隙的类型划分，不同学者提出了多种不同的方案<sup>[12]</sup>。Schieber 等<sup>[13]</sup>在对 Maquoketa 群进行研究时，将孔隙划分为碳酸盐溶蚀孔、层状硅酸盐骨架孔与有机孔；Desbois 等<sup>[13]</sup>将 Boom Clay 中的孔隙划分为马鞍状粘土间的月牙形孔、定向排列粘土片之间的细长孔、碎屑颗粒周围的锯齿孔 3 种类型；Attwood 等<sup>[14]</sup>在对 Fayetteville 页岩进行研究提出了亲有机质孔和分基质晶间孔类型等。目前在国内较常用的分类方式是邹才能等人提出的<sup>[10]</sup>：

I. 非常规致密砂岩：① 杂基及颗粒内微孔：主要为长石溶蚀黏土矿物溶蚀石英溶蚀形成纳米孔；② 自生矿物晶间隙：包括柱状长石晶间隙及片状高岭石晶间隙；③ 微裂缝：主要与石英长石等脆性片状碎屑相伴生，裂缝多呈弯曲状。

II. 页岩气储层：① 有机质纳米孔：分布在有黄铁矿纳米颗粒吸附的有机质中或有有机质基体内部，孔隙尺寸介于 10 nm 到 900 nm 之间<sup>[10]</sup>；② 颗粒内纳米孔：主要是长石、绿泥石等黏土矿物溶蚀形成的纳米孔隙；③ 微裂缝：页岩中天然裂缝很少见，纳米裂缝一般多在有机质内部存在，裂缝呈现典型的锯齿弯月状。

### 1.2.3 纳米孔观测方法

非常规储层孔隙结构表征技术手段仍然处于探索发展阶段。借助纳米材料科学的表征方法，在表征孔隙形态、大小、分布及三维结构等方面已经取得一定进展，极大地提高了非常规油气储层中纳米孔隙的表征精度。研究方法多样，可分为三大类：① 直接

观察法：激光共聚焦显微镜分析技术，场发射扫描电镜分析技术；② 间接测定法：气体吸附法，同步辐射小角 X 射线散射技术，岩心压汞分析法；③ 数值模拟重构法：X 射线断层三维扫描（CT）技术，聚焦离子束成像技术（FIB）。

其中利用实验室光源显微成像的 Nano-CT 与 Micro-CT，可实现对致密储层纳米孔三维空间结构进行数值重构，这是一种当前较新异而有效的表征技术。而压汞法是当前使用较多且成熟的孔隙大小的测量方法，其原理是：把相对岩性为非润湿性的液态汞注入被抽空的岩心样品孔隙时，注入压力必须克服岩心孔隙孔喉所产生的毛管阻力。当某一注入压力与岩心孔喉的毛管阻力达到平衡时，可测得该注入压力及该压力条件下进入岩心内的汞体积。测量一系列注汞压力对应的注入汞体积的点，可得到注入压力与注入量的曲线，即压汞曲线。借助毛细管力公式（1-1），即可测得岩心孔喉半径  $R$ 。

$$P = \frac{2\gamma\cos\theta}{R} \quad (1-1)$$

式中： $P$ ——注入压力； $\gamma$ ——界面张力； $\theta$ ——接触角。

## 1.3 超临界 CO<sub>2</sub> 驱油现状

### 1.3.1 超临界 CO<sub>2</sub> 概述

#### 1.3.1.1 超临界流体的定义及特征

通常情况下，物质随周围压力及温度的变化，可以呈现出固、液、气 3 种状态。而当物质温度高于特定值，任何大的压力都不能使该物质由气态转化成液态，此时的温度被称之为临界温度  $T_c$ <sup>[15]</sup>；而在临界温度下，气态能转换为液态的最低压力被称之为临界压力  $P_c$ 。超临界流体（supercritical fluid, SCF）是指温度和压力分别处在临界温度（ $T_c$ ）和临界压力（ $P_c$ ）以上的流体。

超临界流体具有以下主要特征：① 溶解能力强，超临界流体的密度接近常规液体，其密度约为气体密度的 100 倍，具有和液体溶剂相近的溶解及传质性；② 扩散性强，超临界流体粘度略大于气体，扩散系数小于气态而远大于液态，具有很强的扩散传质能力，其传质效率远高于常规溶剂，因此极易快速扩散进入到微纳孔隙中；③ 对特定溶质的溶解性可实时调控，即改变超临界流体的温度和压力可动态调节溶质的溶解度，因此生产实践中可实时调控对某一溶质的溶解性，实现对混合溶质的依次萃取。

#### 1.3.1.2 超临界 CO<sub>2</sub> 性质

相对于常温下其他气体（如氮气、甲烷），CO<sub>2</sub> 具有独特优势：无毒、不助燃、比空气重、无味、无色、无污染。同时容易实现的超临界态条件：临界温度（T<sub>c</sub>）为 34.1℃ 和临界压力（P<sub>c</sub>）为 7.38 MPa。

（1）密度：图 1-1 是超临界 CO<sub>2</sub> 密度随压力温度的变化曲线。可以清晰发现密度随压力及温度变化呈现非线性关系：CO<sub>2</sub> 密度随压力增大而增大，温度升高而减小，当温度和压力在临界点附近时，密度对温度和压力变化十分敏感。可以认为，密度的敏感变化是超临界 CO<sub>2</sub> 用于萃取工艺最为重要的性质<sup>[16]</sup>。

（2）粘度和扩散系数：超临界 CO<sub>2</sub> 的粘度变化与压力变化成正相关与温度成负相关，即压力升高促进粘度升高而温度升高促进粘度降低，且其粘度比液体粘度小两个数量级，约为 10<sup>-5</sup> Pa s<sup>[17]</sup>；扩散系数的高低是衡量超临界流体传质能力的重要参数<sup>[18]</sup>。超临界态的 CO<sub>2</sub> 的扩散系数明显高于其液态（液态扩散系数一般都小于 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s），其自扩散系数随温度升高明显升高，随压力升高降低，同时是液体扩散系数的 100 倍以上<sup>[19]</sup>。低粘度和高扩散性使超临界 CO<sub>2</sub> 能快速地扩散进入储层中的纳米孔隙，进而驱替出驻留的纳米油气<sup>[20]</sup>。

（3）与烷烃的易混溶性：CO<sub>2</sub> 与轻质烷烃间有较强的相互作用能，如对 C18 以下的烷烃有较强的溶解性而对 C18 以上烷烃溶解性较差，该性质赋予超临界 CO<sub>2</sub> 相比于氮气与原油有更低的混相压力，从而更易实现混相驱。Li et al.<sup>[21]</sup>曾报道在地层温度为 57℃ 时，CO<sub>2</sub> 与轻质原油的最小混相压仅为 9 MPa。混相驱相对于非混相驱有更高的采油效率，后文将会详细介绍。CO<sub>2</sub> 分子量小且几乎无极性，极性分子和大分子量的物质在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解性较差。因此，有时需要一定添加剂来改善。

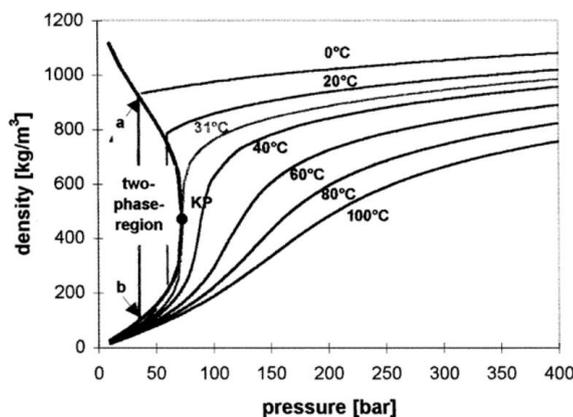


图 1-1 CO<sub>2</sub> 密度随压力温度变化关系图<sup>[22]</sup>

Fig. 1-1 Varieties of CO<sub>2</sub> density as a function of pressure and temperature<sup>[22]</sup>

### 1.3.2 超临界 CO<sub>2</sub> 驱油机理

向原油储层中注入超临界 CO<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub> 与储层中各部分的相互作用比纯水驱复杂，由固液两相作用转变为固液气三相作用。在储层条件下，当压力低于超临界 CO<sub>2</sub>/原油间的最小混相压力时，CO<sub>2</sub> 与原油无法达到混相；而当压力高于此压力时，超临界 CO<sub>2</sub> 与原油可达到动态混相状态，此时的 CO<sub>2</sub> 驱即是混相驱替。因此，依据油气在储层中存在形式，CO<sub>2</sub> 驱可分为非混相驱和混相驱。非混相驱：少量 CO<sub>2</sub> 扩散进入到原油中，使原油体积膨胀、原油粘度降低、提高原油的流动性，有效降低界面张力及储层中残余油饱和度<sup>[23]</sup>。混相驱：油气两相界面模糊以致消失，注入气与原油单次或多次接触而形成足够大的油相/CO<sub>2</sub> 混相带，使得油气两相界面模糊以致消失，气体的流动带动原油的快速转移。通常混相驱采油率高于非混相驱，但是混相驱需要更高的驱替压强和 CO<sub>2</sub> 注入量，无形中增加采油成本，同时也与储层条件相关。图 1-2 为两种驱替方式直观对比效果，可发现混相驱的效果更加彻底。

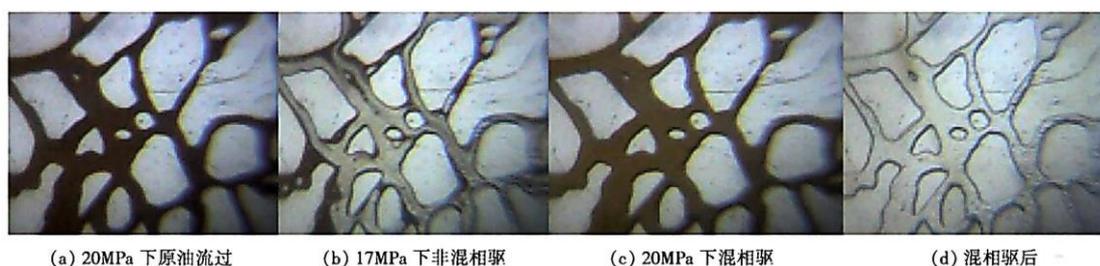


图 1-2 CO<sub>2</sub> 非混相驱和混相驱室内实验对比图<sup>[24]</sup>

Fig. 1-2 Comparison of CO<sub>2</sub> immiscible and miscible displacement<sup>[24]</sup>

目前，受到广泛认可的超临界 CO<sub>2</sub> 提高原油采收率的作用机理：

(1) 原油溶胀降粘：由于 CO<sub>2</sub> 具有较强的扩散能力以及与烷烃分子具有强的相互作用，CO<sub>2</sub> 分子扩散进入油相使得原油体积膨胀降粘<sup>[25]</sup>。刘等人<sup>[26]</sup>发现原油体积溶胀率约 10%-40%，粘度降低约 5%-30%。温度和压力对原油膨胀效果起着决定性作用，适宜的温度有利于 CO<sub>2</sub> 扩散进入油相，通常当温度超过 120 °C 后 CO<sub>2</sub> 密度快速下降致使溶解性降低，反而不利于降粘。另一方面温度不变时，压力升高有助于 CO<sub>2</sub> 扩散进入油相，降粘效果增强。由于原油体积的膨胀能使储层压力升高，有利于储层原油和饱和水的释放，进而提高原油产量<sup>[27]</sup>。

(2) 降低油水间的界面张力：一方面，注入的超临界 CO<sub>2</sub> 能够溶解于原油当中，

并且抽提、萃取原油轻烃组分，使与  $\text{CO}_2$  接触区域的原油组分逐渐变化，使驱替前缘的油水及油气界面张力不断减小，当压力高于最小混相压时就可以实现混相。在细管实验中， $\text{CO}_2$  在混相时几乎能够完全把原油驱赶出来，测得的 EOR 高于 90%<sup>[28]</sup>。另一方面，有研究表明<sup>[29, 30]</sup> $\text{CO}_2$  在油水之间能起到类似表面活性剂的作用，可增强油水间的相互作用，增加油水界面粗糙度进而降低油水界面张力。 $\text{CO}_2$  分子与水分子间能形成一定的氢键<sup>[29, 31, 32]</sup>，使  $\text{CO}_2$  对水分子具有一定的亲和性，同时  $\text{CO}_2$  与烷烃具有较强的相互作用，因此  $\text{CO}_2$  能起到类似表面活性剂的桥接作用，将油水“粘结”在一起。

(3) 改善油水流量比：在储层中，大量  $\text{CO}_2$  溶于地下水或注入水使水酸化，水的酸化能够增加水的粘度约 20%-30%，并降低水的流量； $\text{CO}_2$  扩散进入油相促进原油粘度降低，增加原油流量。水粘度的增加和油粘度的下降使油水的流量比降低，流量比的降低意味着注入水的指进现象会减弱，同时对原油的携带能力增强，能够有效增加注入水的波及系数进而提高原油采收率<sup>[33]</sup>。

(4) 选择性萃取：超临界  $\text{CO}_2$  对轻质烷烃或非极性小分子有较好的溶解性，当在一定的温度和压力条件下，超临界  $\text{CO}_2$  可以充分地将原油中的轻质烃萃取出来，形成  $\text{CO}_2$ /轻质油/重油这也是界面张力降低的重要因素<sup>[24]</sup>。超临界  $\text{CO}_2$  萃取轻质烷烃通常可分为 3 个阶段：I. 少量  $\text{CO}_2$  扩散进入油相，在油相中形成  $\text{CO}_2$  扩散通道，随后大量  $\text{CO}_2$  沿扩散通道渗透到油相内部以溶胀原油；II.  $\text{CO}_2$  分子与轻质组分接触并相互作用， $\text{CO}_2$  分子逐渐在轻质组分分子周围聚集；III. 轻质组分随快速流动的  $\text{CO}_2$  向外转移，并最终进入到  $\text{CO}_2$  体相或  $\text{CO}_2$ /油混相区域。

(5) 改善储层物性：在高温高压下  $\text{CO}_2$  大量溶解使储层水或注入水呈现弱酸性，生成的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  与储层孔壁反应并溶蚀部分碳酸岩，该过程能够有效改变储层孔隙微观特征，如孔隙渗透率、孔道孔径拓宽等，及促进油藏孔道润湿性转变。同时，超临界  $\text{CO}_2$  的注入可以起到对储层压力补充的作用，促进储层油气水的释放。另一方面， $\text{CO}_2$  与甲烷等气体在岩石表面是竞争吸附关系。有研究表面， $\text{CO}_2$  具有更高的吸附能，注入的  $\text{CO}_2$  能顶替原本吸附在岩石表面的甲烷等气体从而促使甲烷等气体的释放，提高页岩气的产量和采收率<sup>[34-36]</sup>。

以上提到的超临界  $\text{CO}_2$  驱油机理在  $\text{CO}_2$  驱过程中共同作用。但每一种机理所起作用的大小受储层的岩石组成、孔隙性质、油气组成及温压条件等影响。例如，在非常规油

气藏中，改善储层物性、提高原油的流动性的作用显得有为重要；在稠油储层中降低原油粘度起着重要作用；在压力衰竭的轻质油储层中原油膨胀及压力补充的作用不可忽视<sup>[18]</sup>。

### 1.3.3 国内外注 CO<sub>2</sub> 采油现状分析

通过将超临界 CO<sub>2</sub> 注入非常规油、枯竭或开采到后期的油气藏而把分散或残留的油气驱替采收，达到提高采收率的目的，这一采油技术被称为 CO<sub>2</sub>-EOR (CO<sub>2</sub>-Enhance Oil Recovery)。CO<sub>2</sub> 驱油提高采收率的同时，还可减少 CO<sub>2</sub> 的大气排放量，因而对缓解温室效应等环境问题也是做出积极响应。

据记载，首个二氧化碳开采原油的国际专利于 1952 年被 Whorton 等人<sup>[37]</sup>取得。国外的 CO<sub>2</sub> 相关性质的理论研究及油气田矿场实验工作于上世纪中叶启动，主要遍及于苏联、美国及加拿大等国家和地区<sup>[17, 38]</sup>。近 20 多年来，随着以页岩油气革命为代表的非常规油气发展，CO<sub>2</sub> 驱油技术已经在美国和加拿大得到广泛运用和推广。大量学者根据储层和油气特征对混相驱及非混相驱的筛选标准进行评定。目前通常认为孔隙大小、油藏润湿性、流度效应、相对密度、界面张力等主要参量可以作为筛选的重要参考，如下表<sup>[39]</sup>：

表 1-1 CO<sub>2</sub> 非混相驱和混相驱筛选标准<sup>[39]</sup>

Table 1-1 Filter criteria of CO<sub>2</sub>-EOR<sup>[39]</sup>

筛选条件	二氧化碳非混相驱	二氧化碳混相驱
地层岩性	无要求	砂岩或碳酸盐岩
原油粘度（地层条件）/mPa S	<600	1.5~10
重度/°API	>12	22~36
含油饱和度/%	30~70	22~55
原油组分	无要求	C3~C12 含量高
深度/m	>600	>800

#### (1) 注气方式对 CO<sub>2</sub> 驱提高原油采收率的影响

气驱采油工艺主要有 4 种作业方式：连续注气、泡沫驱、CO<sub>2</sub> 吞吐及水气交替驱。纯气驱能快速补充储层压力，提升储层流体流动性，进而降低残余油和储层水饱和度，

提升原油采收率。但纯气驱由于存在严重的粘性指进现象而导致过早气窜，从而降低  $\text{CO}_2$  的波及体积。为克服纯气驱过早气窜的发生，后三种注气方式逐渐被提出并运用。

泡沫驱：借助发泡剂， $\text{CO}_2$  以毫微气泡形式分散于水相中，形成超低界面张力的假塑性流体。泡沫驱能有效减小油/驱替剂在非均质储层内的流度比，提高注入流体的波及体积。油层非均质性问题越突出，泡沫驱油的优势越明显。泡沫驱的缺点是施工工艺较为复杂，作业时需要的特种设备多。

$\text{CO}_2$  吞吐： $\text{CO}_2$  注入储层，封井一定时间，然后开井将油/ $\text{CO}_2$  混相抽提出。 $\text{CO}_2$  吞吐特别之处在于使  $\text{CO}_2$  与原油可以充分接触混合，使原油充分溶胀降粘，形成混相驱<sup>[40]</sup>。

水气交替驱：水和超临界  $\text{CO}_2$  交替注入，在井筒及岩层孔道形成交替的水/气段塞。这是当前最主流的  $\text{CO}_2$  注气方式，结合纯气驱和水驱各自的优点：纯  $\text{CO}_2$  驱高效的微观驱替效率和水驱高的宏观波及系数。

## （2）影响 $\text{CO}_2$ 驱效果的储层条件

储层条件决定了  $\text{CO}_2$  驱在特定储层是否适用，储层条件主要包括：岩壁润湿性、孔隙非均质性、储层温度/压力、原油组分及地层水饱和度等。而其中岩石润湿性对  $\text{CO}_2$  波及系数的影响、孔隙非均质性对  $\text{CO}_2$  指进/突破/窜流的影响、地层压力是否满足  $\text{CO}_2$ /油相最小混相压力要求、储层温度对  $\text{CO}_2$  流变性质的影响等皆成为了  $\text{CO}_2$ -EOR 技术当中需要重点考虑的问题<sup>[39]</sup>。总之， $\text{CO}_2$  驱具有绿色环保、二氧化碳封存、采收率高等特点，但在施工过程中需要针对特定的储层环境制定相应的施工工艺，才能充分发挥出  $\text{CO}_2$ -EOR 的优势<sup>[41]</sup>。

国内开展注入  $\text{CO}_2$  采油的探索比较晚，目前研究水平与国外先进技术存在一定的差距，如美国、加拿大及俄罗斯。大庆油田于 1963 年开展了国内首次二氧化碳驱室外探索性实验。其后，吉林油田也开始展开了二氧化碳的吞吐实验，并借助金塔二氧化碳气田生产的二氧化碳为天然气源，累计增产原油 1420 余吨<sup>[17]</sup>。在我国的低渗及超低渗油藏的开发过程中面临的突出问题是：地层压力快速下降、地下压力不足，早期粗放式采油对储层的伤害。但是我们相信伴随着国内技术的进步，以及与国外石油公司的合作， $\text{CO}_2$  驱技术在我们各大油田的将大有可为。

### 1.3.4 $\text{CO}_2$ 采油技术面临的挑战及前景

虽然超临界  $\text{CO}_2$  采油技术在过去三十余年里取得了飞速发展，但在使用过程中其诸多技术层面问题逐渐暴露出来。此处列出了 4 点限制  $\text{CO}_2$  采油技术发展的因素。

(1) 过早气体突破与波及体积小: 超临界  $\text{CO}_2$  和原油粘度差较大, 油气间较大的流度比差使超临界  $\text{CO}_2$  推进中易发生粘性指进现象, 在原油未得到充分驱替的情况下形成  $\text{CO}_2$  气体突破。过早的气体突破将降低  $\text{CO}_2$  驱的波及体积, 降低  $\text{CO}_2$  的利用率和原油采收效率。目前主要的解决方法是借助表面活性剂对  $\text{CO}_2$  增粘、 $\text{CO}_2$  泡沫驱及  $\text{CO}_2$  吞吐、水  $\text{CO}_2$  交替驱等方法提高效率。

(2) 最小混相压力偏高: 储层的压力、温度以及原油组分与最小混相压有直接关系。如较低的储层压力和较高的环境温度不利于原油/ $\text{CO}_2$  混相的形成, 而非混相驱对原油的溶胀降粘效果较差, 导致相对低的采收率。因此, 在不大大提高施工成本的情况下如何降低最小混相压是当前工程施工关注的重点。我国油田主要存在沥青质及胶质含量高(如大庆油田)及原油凝固点高等问题, 导致原油粘度偏高, 进而产生较高的最小混相压。对于该问题有研究人员通过向  $\text{CO}_2$  中添加夹带剂或改性剂以降低最小混相压。如有研究表明<sup>[42]</sup>: 在  $\text{CO}_2$  相中添加质量分数为 0.3% 轻质烷烃, 最小混相压可从 23.7 MPa 降至 19.8 MPa, 效果显著。

(3) 腐蚀问题:  $\text{CO}_2$  驱的过程中  $\text{CO}_2$  与水接触必不可免, 如注入水和地层水等, 在储层的高温高压的条件下  $\text{CO}_2$  溶解度大大增大。碳酸的形成必然对石油管材尤其是钢材造成腐蚀加剧<sup>[43]</sup>。针对该问题, 驱替剂中添加缓蚀剂、采用耐蚀性良好的特种管材、非金属材料或涂层保护管线等方法在施工中已广泛运用, 取得了较好的效果。

(4) 气源问题:  $\text{CO}_2$  用于油气开采的气源来源是否便利和经济, 决定了开展  $\text{CO}_2$  采油的施工成本, 这也是油田是否决定采用  $\text{CO}_2$  驱的重要经济考量之一。目前,  $\text{CO}_2$  气源主要来自于天然气藏生产气的分离和工业废气中(如火力发电厂、大型炼钢厂等)  $\text{CO}_2$  的回收等。在没有充足天然气藏的情况下, 工业废气回收是  $\text{CO}_2$  的主要来源。当前, 欧美发达国家在  $\text{CO}_2$  捕集技术上更为成熟, 国内在这一领域还存在不少差距。而在我国, 专门的  $\text{CO}_2$  气田少, 且油气田  $\text{CO}_2$  含量低, 这一定程度上限制了  $\text{CO}_2$  采油在我们各大油田的使用。当前气源的来源主要朝着工业废气回收方向发展。据报道, 2013 年胜利油田就与东营发电厂开展合作, 从发电厂废气中捕集  $\text{CO}_2$  用于胜利油田的  $\text{CO}_2$  采油作业。这样既减少了  $\text{CO}_2$  的大气排放量又满足了  $\text{CO}_2$  气源的问题。但是像这样的发电厂与油气田在同一地区的情况并不多见, 推广不易。

总之,  $\text{CO}_2$  采油在我国各大油田尤其是低渗透油藏还存在很大的施展空间, 工程技

术层面上面临的问题和之相呼应的基础研究上的不足存在莫大关联。开拓新思路，完善基础理论，扩展新解决思路，持续推进 CO<sub>2</sub> 的实践化应用，是我国现在石油工业发展的必须面对，也是实现 CO<sub>2</sub> 减排的时代要求。

## 1.4 本文研究方法和研究内容

### 1.4.1 研究方法

本论文采用分子动力学模拟方法，运用 Materials Studio 软件包中 Visualizer、Amorphous cell 等模块，分别构建纳米孔道和纳米孔喉模型，运用 Lammmps 软件包执行能量最小化和分子动力学模拟过程。研究水 CO<sub>2</sub> 交驱替对孔壁吸附态油膜的驱替行为，对比分析超临界 CO<sub>2</sub> 和水在提高孔壁残余油剥离效率的作用机制；进一步探讨超临界 CO<sub>2</sub> 疏通孔喉处原油的影响，揭示超临界 CO<sub>2</sub> 溶胀特性及降低界面张力对于疏通孔喉原油的作用机制。以期从微观视角揭示纳米孔道中 CO<sub>2</sub> 驱替原油内在本质，丰富 CO<sub>2</sub> 驱油基础理论。

### 1.4.2 研究内容

#### （1）水 CO<sub>2</sub> 交驱替孔壁吸附原油的机理研究

构建纳米孔壁上原油吸附模型，驱替剂分别为超临界 CO<sub>2</sub>、水及 CO<sub>2</sub>/水段塞，孔壁吸附原油由极性组分（沥青质）和非极性组分（癸烷）组成。观察油膜的剥离行为，分析驱替过程中各原油组分的特性（如质心高度、径向分布函数（RDF）、密度分布曲线等）和轨迹文件中各组分的动力学特性（如均方位移（MSD）、扩散系数、分子间相互作用能等），揭示超临界 CO<sub>2</sub> 对原油吸附膜的选择性剥离和驱替行为；与水驱和超临界 CO<sub>2</sub> 驱对比，分析 CO<sub>2</sub> 和水段塞的作用，揭示水 CO<sub>2</sub> 交替驱提高采收率的机理。

#### （2）超临界 CO<sub>2</sub> 疏通孔喉原油的机理研究

构建油滴通过纳米孔喉的运输模型，其中超临界 CO<sub>2</sub> 作为添加剂，油组分为十二烷。分析油滴通过孔喉的能量变化、驱替压力、密度分布、吸附特性和烷烃分子密度分布、扩散系数和流动特性等，对比有无 CO<sub>2</sub> 添加两种情况下，油滴通过孔喉的临界驱替压力的差异，揭示超临界 CO<sub>2</sub> 降低原油通过孔喉的临界驱替压力的微观机制。

## 第二章 分子动力学模拟方法在超临界 CO<sub>2</sub> 驱油中的应用

分子模拟技术经过几十年的发展，不论在基础理论研究还是运用方面，都取得了巨大进展。分子模拟目前在材料学、化学、生命科学等领域引起了理论和实验科研工作者的关注，是对实验研究方法的有力补充。尤其在微纳尺度下，分子模拟技术有很大运用空间。分子模拟方法主要包括蒙特卡洛模拟（Monte Carlo, MC）和分子动力学模拟（Molecular Dynamic Simulation, MD）。

当前非常规油气藏开发和研究是石油和天然气开采的热点。非常规油气在纳米孔隙中生成、保存、输运等微观过程中，各部分之间的相互作用力起着决定性作用，这对于分子模拟具有不可比拟的优势。特别是分子动力学模拟方法，其优势在于以牛顿经典力学为依托，可精确计算和分析纳米孔隙中分子间的能量变化、相互作用力等。本文即采用分子动力学为主要研究方法。

### 2.1 分子动力学模拟技术简介

#### 2.1.1 分子动力学模拟基本原理

分子动力学模拟是以积分算法求解牛顿运动方程，以获取在一定时间段内的构象变化。在实际计算中，都是采用有限差分的方法，即用特定长的时间段  $\Delta t$  代替无限小的时间段  $dt$ ，然后通过数值积分法一步步迭代。 $\Delta t$  即为时间步长，通常化合物模拟中时间步长选取  $\Delta t = 10^{-15} \text{ s} = 1 \text{ fs}$ ；这是因为原子核的振动时间尺度在  $10^{-14} \text{ s}$  数量级。计算中，将每个原子看作基本单元粒子，原子轨迹通过求解牛顿运动方程来获得：

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad (2-1)$$

方程中  $m_i$  为第  $i$  个粒子的质量， $r_i$  和  $F_i$  分别为第  $i$  个粒子的一个方向上的坐标和受力。某一粒子受力情况依赖于其相对于其它粒子所处的空间距离，之间的受力关系通过分子力场描述。之后将每一步中所有粒子的位置和动量拼接得到相应的轨迹文件，即动力学过程。

#### 2.1.2 力场简介(Force field)

分子动力学中的力场定义：描述一定体系中原子与原子间相互作用力的势能函数。

势能函数由函数形式和力场参数共同组成<sup>[44]</sup>。分子力场通常包含:键伸缩势、键角弯曲势、二面角扭曲势、范德华势（van der Waals）和静电相互作用势（库伦作用）5项主要作用势。其中前三项用来描述键的伸缩、键角的弯曲以及二面角的旋转所产生的能量变化；后两项用来描述原子间的非键相互作用。具体的势能函数如下式(2-2)所示：

$$E(r^N) = \sum_{bonds} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,o})^2 + \sum_{angles} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,o})^2 + \sum_{torsions} \frac{v_n}{2} (1 + \cos(nw - \gamma))^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\} \quad (2-2)$$

其中， $E(r^N)$ 表示总势能，等式右边各项依次表示键伸缩势、键角弯曲势、二面角扭曲势、范德华势（van der Waals）和静电相互作用势。

部分力场除此之外，还含有离平面的弯曲势、交叉项以及氢键势。常见的分子力场有：OPLS 力场、AMBER 力场、CHARMM 力场、MM3 力场、CFE 力场、CVFF 力场以及 COMPASS 力场等。不同的力场适用于不同的模拟体系，需要根据模拟体系中研究对象及模拟环境条件选择合适的力场。

### 2.1.3 系综理论 (ensemble theory)

在统计力学观点中，物质的宏观性质是系综中所有量子态的统计平均值的宏观表现。系综(ensemble)定义：由宏观性质完全相同而微观性质有所不同的大量体系所组成的集合体，即一个系综是系统的全部微观态的总和，系综是一个概念工具。分子动力学模拟中常用系综主要分为以下4类：

#### (1) 微正则系综(microcanonical ensemble, NVE)

微正则系综是保持体系中粒子数目、体积和能量不变，从而形成一个孤立保守的统计系综。模拟中可以直接保持体积和粒子数不变，且模拟中不涉及体积和粒子数的涨落，初始时刻就对二者赋予了数值。而总能量的控制通常借助改变动能的贡献，即限定速度标度来实现。

#### (2) 正则系综(canonical ensemble, NVT)

正则系统是保持体系中粒子数目、体积和温度恒定，是一个能量涨落的开放体系。在实际运用中，一般更注重温度而不是能量，因此 NVT 系统实际运用较多。NVT 系综中控制温度是关键，控温方法早期采用对粒子动能调节进而实现对温度控制，即速度标定法（velocity scaling）；当前多采用热浴偶合法（heatbath coupling），即通过体系与外

部的热浴相耦合维持设定温度恒定。常见的温度控制法有：Berendsen 控温法、Andersen 控温法、Nosé控温法和 Nosé-Hoover 控温方法等。

### (3) 恒压恒焓系综(constant pressure and enthalpy ensemble, NPH)

恒压恒焓系综是将体系内的粒子数、压力及焓值保持不变。该系综在动力学模拟中不常用，但是由于该系综引入了压力恒定项，而化学反应等通常发生在恒定压力下，这引起了人们的兴趣，而且其控制恒压方法很容易可以扩展到 NPT 系综。

### (4) 恒压恒温系综(constant pressure and temperature ensemble, NPT)

恒压恒温系综是指体系内粒子数、压力及温度保持不变。该系综的温度控制与 NVT 系综可采用一样的方法，而压力控制方法通过调节体积大小来实现，即动态调节模拟盒子在各方向上的尺寸。模拟中常用的压力控制方法有 Andersen 控压法、Berendsen 控压法和 Parrinello-Rahman 控压法等。

## 2.1.4 分子动力学常用模拟软件

目前，可执行分子动力学的模拟软件包数量众多，主要可分为开源和非开源。此处简要列举常用模拟软件包及对应官方下载主页供读者知晓，具体各个软件的使用方法可自行参照相应软件手册学习。开源软件：LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov/>), GROMACS (<http://www.gromacs.org/>), NAMD (<http://www.ks.uiuc.edu/>), CHARMM (<http://www.charmm.org/>), TINKER (<http://dasher.wustl.edu/tinker/>); 非开源软件：AMBER (<http://ambermd.org/>), DL-POLY (<http://www.csar.cfs.ac.uk/index.shtml>), Materials Studio (<http://accelrys.com/products>)。其中开源软件推荐 LAMMPS、GROMACS 以及 NAMD，非开源软件 Materials Studio。

## 2.2 超临界 CO<sub>2</sub> 模拟研究现状

### 2.2.1 常用 CO<sub>2</sub> 力场参数

当前，有关 CO<sub>2</sub> 的模拟研究，主要集中在 CO<sub>2</sub> 处于常温常压下的气态和超临界态两种状态。当环境温度和压力分别高于 34.1 °C，7.38 MPa 时，CO<sub>2</sub> 的状态被称为超临界态。气态 CO<sub>2</sub> 和超临界 CO<sub>2</sub> 在宏观和微观性质上有较大差异。因此，在分子动力学模拟中，针对不同状态下的 CO<sub>2</sub> 应选用适合的 CO<sub>2</sub> 模型，不同模型对应不同的力场参数。主

流的 CO<sub>2</sub> 模型是三质点模型，即 O-C-O，O 和 C 都赋予相应的质量和电荷。Potoff, J. J. 等人<sup>[45]</sup>于 2001 提出的常温常压下广泛被采用的 CO<sub>2</sub> 模型；而高温高压下较常用的 CO<sub>2</sub> 模型由 Harris J. G.等<sup>[42]</sup>于 1995 年前后提出，称为 EPM2 模型，这是当前超临界 CO<sub>2</sub> 广泛采用的 CO<sub>2</sub> 模型。另外，为简化计算，Firouzi M.等<sup>[46]</sup>提出了单质点不带电荷的 CO<sub>2</sub> 模型，即用一个模拟粒子表示一个 CO<sub>2</sub> 分子，常被称为联合力场（UA）。部分 CO<sub>2</sub> 模型的力场参数如表 2-1 所示。

表 2-1CO<sub>2</sub> 力场参数

Table 2-1 Force field for CO<sub>2</sub>

references	atoms	$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\delta$ (Å)	$q$ (e)	mass(g/mol)
1	C	0.0536	2.800	+0.7000	12.011
	O	0.1569	3.050	-0.3500	16.012
2	C	0.0559	2.757	0.6512	12.011
	O	0.1599	3.033	-0.3256	16.012
3	UA	0.4475	3.790	0	44.010

附注 1: reference 1 由 Potoff, J. J.等提出；2 由 Harris J. G.等提出；3 由 Firouzi M.等提出。

### 2.2.2 超临界 CO<sub>2</sub> 溶解性的分子模拟研究

对溶质溶解良好的可控性是超临界 CO<sub>2</sub> 得到广泛应用的重要原因。干洗、萃取、精密器件清洗、纤维染色技术，就是利用溶质在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解性对温度和压力变化具有较高敏感性的特点，来实现溶质在超临界流体中的溶解与析出的精准控制。但是在高温高压条件下，实现对溶质在超临界 CO<sub>2</sub> 中的热力学和动力学观察对实验设备提出了较高的要求，限制了相关研究的深度推进。而分子模拟技术的优势就在于计算过程中不受温度压力的限制，可在宽泛的温度和压力下对相关性质做出精确计算和分析。

例如，在对原油的溶解性能及扩散性质的研究中，前人已有大量相关报道。张军等<sup>[47]</sup>研究了不同链长的烷烃在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解性差异，发现：超临界 CO<sub>2</sub> 对链长小于 18 的烷烃具有较强的溶解性，而对于链长超过 18 的烷烃溶解性较差。进一步分析表明 CO<sub>2</sub> 与烷烃间的色散作用的越强，则对烷烃的溶解能力越强，反之亦然。同时还发现，短链烷烃在超临界 CO<sub>2</sub> 中更易伸展，这是因为超临界 CO<sub>2</sub> 更易在短链烷烃分子周围聚集，从而包裹抽提短链烷烃。该研究结果对 CO<sub>2</sub> 驱对于轻质原油具有更高效的采收率提供理

论依据。

刘冰等<sup>[26]</sup>研究了超临界 CO<sub>2</sub> 对轻质烷烃的溶胀行为，原油组分：癸烷、辛烷、己烷及环己烷。其模拟的超临界 CO<sub>2</sub> 对原油的溶胀系数与相应的实验测量结果基本一致，亦验证模拟结果的可靠性。他们发现增大压力、降低温度及减小烷烃的分子链长，有利于对烷烃的溶胀。对微观动态过程观察发现：CO<sub>2</sub> 分子扩散进入油相，使油分子间发生解缠绕，油分子间相互作用减弱是 CO<sub>2</sub> 溶胀原油的本质原因。超临界 CO<sub>2</sub> 对环状烷烃的溶胀性较差，这是因为环状结构不利于 CO<sub>2</sub> 的快速扩散，且扩散进入油相的 CO<sub>2</sub> 很难促进环状烷烃的舒展。

Wang 等<sup>[48]</sup>借助分子动力学方法对沥青质聚沉进行了深入研究。他们的原油组分包含：饱和烃、树脂、芳香烃、及沥青质。通过超临界 CO<sub>2</sub> 对油滴组分的抽提作用，发现超临界 CO<sub>2</sub> 对原油 4 组分的溶解能力由强到弱依次是：饱和烃>树脂>芳香烃>沥青质。基于此，提出了沥青质聚沉核式模型：沥青质分子为聚沉核，而芳香烃覆盖与沥青质表面，然后树脂包裹，最后重油组分包裹，而轻质烷烃被超临界 CO<sub>2</sub> 抽提，如图 2-1。该研究对于 CO<sub>2</sub> 驱过程中的难点之一，即沥青质聚沉给出较合理揭示。同时还提出，CO<sub>2</sub> 驱中添加一定轻质烷烃有助于缓解沥青质聚沉。

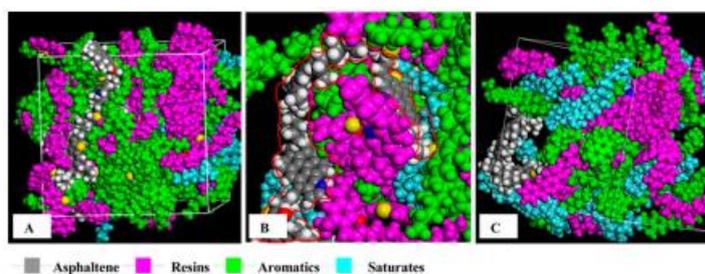


图 2-1 沥青质聚沉核式模型<sup>[48]</sup>

Fig. 2-1 Snapshots of asphalt molecular models by MD for the arrangement of SARA fractions<sup>[48]</sup>

### 2.2.3 超临界 CO<sub>2</sub> 降低油水界面张力的分子模拟研究

常见能有效降低油水界面张力的物质是表面活性剂。表面活性剂通常由疏水尾链和亲水头基组成，分别插入油相和水相，增强油水相互作用，继而降低油水界面张力。而近几年，实验研究<sup>[29]</sup>发现 CO<sub>2</sub> 的溶解也能降低油水界面张力，分子模拟研究给出了一定的原理解释。

Zhao 等人<sup>[49]</sup>研究了水/超临界 CO<sub>2</sub> 二元体系的界面张力，发现：超临界态下，CO<sub>2</sub>

依然不能大量溶解进入水相，只有部分溶解；而是在水/CO<sub>2</sub>的相界面为典型的 GDS 相界面，相界面越厚，界面张力越小。进一步分析发现，库伦作用、键伸缩能、键角弯曲能对界面张力升高有积极作用，而范德华作用对界面张力升高其消极作用。随后，Zhan 等人<sup>[30]</sup>进一步研究了油/水/CO<sub>2</sub>三元体系的界面现象，发现添加 CO<sub>2</sub>后，油水界面张力明显减小。观察动力学过程发现，CO<sub>2</sub>在油水界面处有明显的吸附峰。CO<sub>2</sub>在界面的聚集增大了油水界面的粗糙度，进而增强了油分子和水分子间的相互作用。

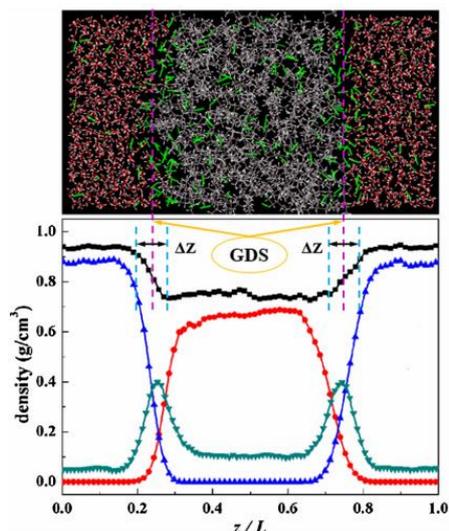


图 2-2 油/水/CO<sub>2</sub>界面截图

Fig. 2-2 Configuration and density profile of water-CO<sub>2</sub>-decane system

随后，Liu 等人<sup>[29]</sup>进一步研究了 CO<sub>2</sub>降低油水界面的内在本质。其示意图如图 2-2。他们提出 CO<sub>2</sub>在油水界面聚集吸附的内动力来源于 CO<sub>2</sub>能与水分子形成一定的氢键结构；同时，CO<sub>2</sub>与油分子具有较强的相互作用。由此，CO<sub>2</sub>在油水之间起到类似表面活性剂作用，故而能够降低油水界面张力。

## 第三章 水 CO<sub>2</sub> 交替驱替吸附原油的机理研究

### 3.1 引言

提高原油采收率 (enhancing oil recovery, EOR) 是石油工业的不懈追求。在初次和二次采油后, 大部分残余油吸附在储层孔壁表面<sup>[50, 51]</sup>。为了驱替这些残余油, 大量的驱替剂被开发运用<sup>[51-54]</sup>, 如: 表面活性剂、聚合物、纳米颗粒以及超临界 CO<sub>2</sub>。其中, 超临界 CO<sub>2</sub> 由于其独特的性质, 展现出巨大的优势。超临界 CO<sub>2</sub> 具有接近气体的扩散性和接近液体的溶解性<sup>[55, 56]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 驱已经被证实是一种高效的降低纳米孔隙残余油的重要采油工艺<sup>[54, 57]</sup>。

然而, 极低的粘度造成 CO<sub>2</sub> 驱替前沿的不稳定性及粘性指进现象的发生, 进而引发 CO<sub>2</sub> 过早气窜, 降低波及系数<sup>[51, 58]</sup>。为了解决这些矛盾, 水 CO<sub>2</sub> 交替驱(WAG)被开发。油田现场实验发现: 注入水能提高储层的宏观波及系数, 而注入 CO<sub>2</sub> 能提高微观驱替效率<sup>[59-61]</sup>。当前理论认为, CO<sub>2</sub> 能有效溶胀原油而降低原油粘度<sup>[62]</sup>; 聚集在油水界面, 降低油水界面张力<sup>[63, 64]</sup>。除此之外, 溶解 CO<sub>2</sub> 形成的碳酸水能溶蚀孔壁而扩宽孔隙。但是受限于当前检测技术, 原油在不透明的和纳米尺度的孔隙中的驱替动态过程不能实时观察, 我们对驱替过程中的各种微观相互作用及水/CO<sub>2</sub> 间协同作用还未有清晰地认识。对 CO<sub>2</sub>\_WAG 驱中微观机理的深入理解是进一步优化当前施工工艺的关键所在。其次, 在储层的微纳孔隙中, 传统的流体力学理论 (如达西定律) 不再适用<sup>[65]</sup>。进一步, 由于岩石孔隙的不可视性和人工制作可比拟真实微纳尺度储层的岩心的操作难度大, 研究详细的驱替过程依然面临着巨大挑战。

在过去的几十年间, 分子动力学 (molecular dynamic, MD) 模拟得到了充分的发展, 在研究分子水平上的动态过程有明显优势。近年来, 已有研究者借助 MD 模拟研究了残余油<sup>[65]</sup>、孔隙表面润湿性<sup>[66]</sup>、原油组分<sup>[67]</sup>以及各种添加剂<sup>[53, 66]</sup>等对驱油效率的影响。同时, CO<sub>2</sub> 驱替纳米孔道中原油也吸引了部分研究者<sup>[29, 35, 68]</sup>。这些研究一定程度上揭示了微观下水驱油或 CO<sub>2</sub> 驱油机理。但是据我们了解, 目前很少借助 MD 方法研究纳米孔中 CO<sub>2</sub>\_WAG 研究<sup>[26, 30]</sup>。对其中详细驱替过程和微观相互作用认识模糊。

在本章中, 采用非平衡动力学模拟 (nonequilibrium molecular dynamic simulation, NEMD), 研究了三个对比的驱替过程, 驱替剂分别是超临界 CO<sub>2</sub>、水及水/CO<sub>2</sub> 交替段

塞。重点揭示 CO<sub>2</sub>\_WAG 中 CO<sub>2</sub> 和水各自作用,发现 CO<sub>2</sub> 段塞和水段塞间的协同效应对于提高驱油效率有重要贡献。本章提供了纳米孔道内 CO<sub>2</sub>\_WAG 驱替过程的在分子尺度上的理解,结论将有助于指导 CO<sub>2</sub>\_WAG 的工艺优化。

## 3.2 模型构建与计算方法

### 3.2.1 纳米孔道/油膜构建

原始  $\alpha$  型方石英晶胞由 Material Studio 软件包数据库导出,扩展构建尺寸为  $24.6 \times 81.1 \times 97.6 \text{ \AA}^3$  (XYZ)长方体超晶胞。考虑到非常规储层中存在大量宽度 30~80  $\text{\AA}$  的纳米孔隙<sup>[1]</sup>,延 Y 轴方向删除超晶胞中间区域宽度为 63  $\text{\AA}$  的所有原子,形成宽度为约 63  $\text{\AA}$  的纳米孔隙;将暴露出来的二氧化硅晶面 (0 0 1)羟基化,以模拟亲水性孔壁表面,见图 3-1(c, d);羟基化密度约  $9.6 \text{ nm}^{-2}$ ,这符合晶体化学计算的二氧化硅表面羟基化密度范围 ( $5.9 \sim 18.8 \text{ nm}^{-2}$ )<sup>[69]</sup>。模拟中,二氧化硅孔壁固定。

如图 3-1 中,上下油膜分别由 10 个沥青质(C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>1</sub>)和 40 个癸烷(C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)混合组成,沥青质和癸烷结构如图 3-1(a, b)。沥青质与癸烷质量比 40.9%,这高于原油中常见沥青质质量比(约 11.4~13.8%),这是为了更利于研究极性组分在原油吸附中的作用。此处选用的沥青质分子含有两个极性基团,是一种典型的极性分子,用以表示原油中极性组分<sup>[70]</sup>;癸烷是一种常见的烷烃,用以表示原油中非极性组分<sup>[71-73]</sup>。将油膜放置于孔壁表面,并执行 2 ns 的 MD 模拟,获得吸附在孔壁的稳定油膜结构。发现沥青质优先吸附到孔壁表面,而癸烷覆盖在沥青质分子上或吸附未被覆盖处,这是因为沥青质的极性基团和硅表面的羟基间有很强的相互作用。

### 3.2.2 驱替剂

基于典型的储层环境,此处选用的模拟温度为 330 K、压强为 20 Mpa。基于此温压条件,超临界 CO<sub>2</sub> 和水的初始密度分别设置为  $0.743 \text{ g/cm}^3$  和  $0.993 \text{ g/cm}^3$ ,密度的选取参考美国国家标准数据库 (NIST)的数据<sup>[74]</sup>。本章中 CO<sub>2</sub> 均处于超临界态,为表达简便,下文中超临界 CO<sub>2</sub> 驱皆简写为 CO<sub>2</sub> 驱。对于驱替剂为超临界 CO<sub>2</sub> 和水模型,用一定数量的 CO<sub>2</sub> 和水分子充满模拟盒子,其中二氧化硅孔隙左侧空间长 130.0  $\text{\AA}$ ,如图 3-1(d, e);对于水/CO<sub>2</sub> 交替注入模型,孔隙中充满水,而左侧空间分别放置宽为 65  $\text{\AA}$  的水和

CO<sub>2</sub> 段塞, 如图 3-1(f)。最后在这三个模型的最左侧, 放置一块二氧化硅薄片, NEMD 模拟中使其以恒定速度相右侧推进, 以此推动 CO<sub>2</sub> 和水注入孔道。三个模型最终尺寸皆为 24.6×81.1×230 Å<sup>3</sup> (XYZ)。

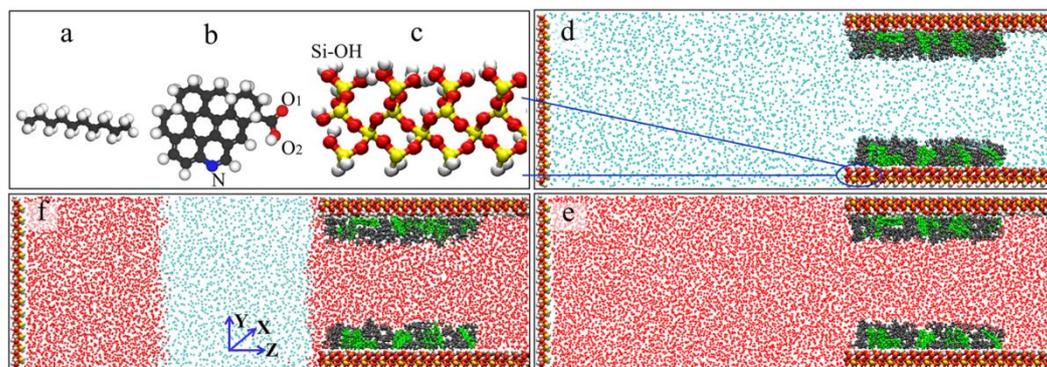


图 3-1 初始模拟构型图: (a) 癸烷, (b) 沥青质, (c) 二氧化硅表面, (d) CO<sub>2</sub> 驱, (e) 水驱, (f) 水/CO<sub>2</sub> 交替驱; 为了清晰显示, 图 d/e/f 中 CO<sub>2</sub> 分子简化为蓝色点, 水分子简化红色点, 癸烷为黑色分子, 沥青质为绿色分子; 本章中以下图皆采用此类显示方式, 不再赘述。

Fig. 3-1 Snapshots of initial system configurations: (a) decane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>); (b) asphaltene (C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>1</sub>); (c) silica surface; (d) CO<sub>2</sub> injection model; (e) water injection model; (f) CO<sub>2</sub>WAG injection model. Atom color code: O, red; Si, yellow; H, white; N, blue. For clarity, CO<sub>2</sub> molecules are represented as cyan points; water molecules are represented as red points; decane, gray; asphaltene, green.

### 3.2.3 计算方法

采用 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 软件包<sup>[75]</sup> 模拟执行 NEMD, 用 VMD 软件<sup>[76]</sup> 实现动态过程的可视化。二氧化硅采用 CLAFF 力场<sup>[77]</sup>, 油分子采用 CHARMM 力场<sup>[78, 79]</sup>。CO<sub>2</sub> 分子采用 EPM2 模型, 水分子采用 SPC 模型<sup>[80]</sup>。

模拟采用 NVT 系综, 温度为 330 K, 控温方法采用 Nosé-Hoover<sup>[81]</sup>, 三维周期性边界条件, PPPM 方法<sup>[82]</sup> 对长程静电作用拟合, 截断半径 10 Å, 时间步长 1 fs, 每 10 ps 收集一次数据用于后续分析, 总模拟时间 13 ns。模拟中驱动板以 1 m/s 恒定速度向右侧匀速推进。

## 3.3 结果与讨论

在水气交替驱工程施工中, 超临界 CO<sub>2</sub> 相段塞和水相段塞是交替注入储层, 以后简

称 CO<sub>2</sub> 段塞和水段塞。储层中孔隙有时被 CO<sub>2</sub> 段塞占据，一段时间后，又被水段塞占据。因此，本章先分别分析 CO<sub>2</sub> 驱替和水驱替过程，随后分析 CO<sub>2</sub>/水交替驱的驱油机理。

### 3.3.1 CO<sub>2</sub> 和水驱替行为

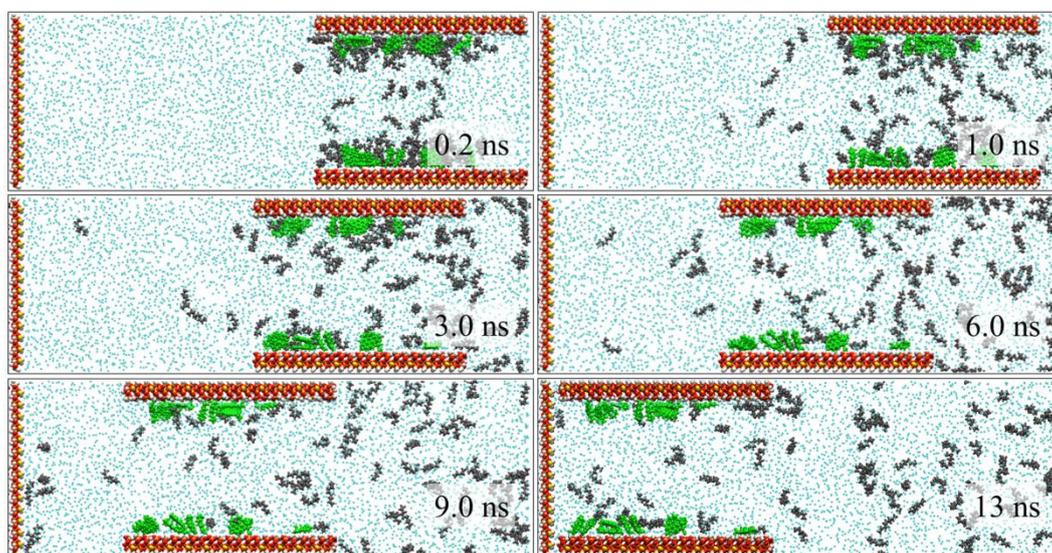


图 3-2 CO<sub>2</sub> 驱动态图

Fig. 3-2 Snapshots of displacement process of adsorbed oil layer in the scO<sub>2</sub> injection

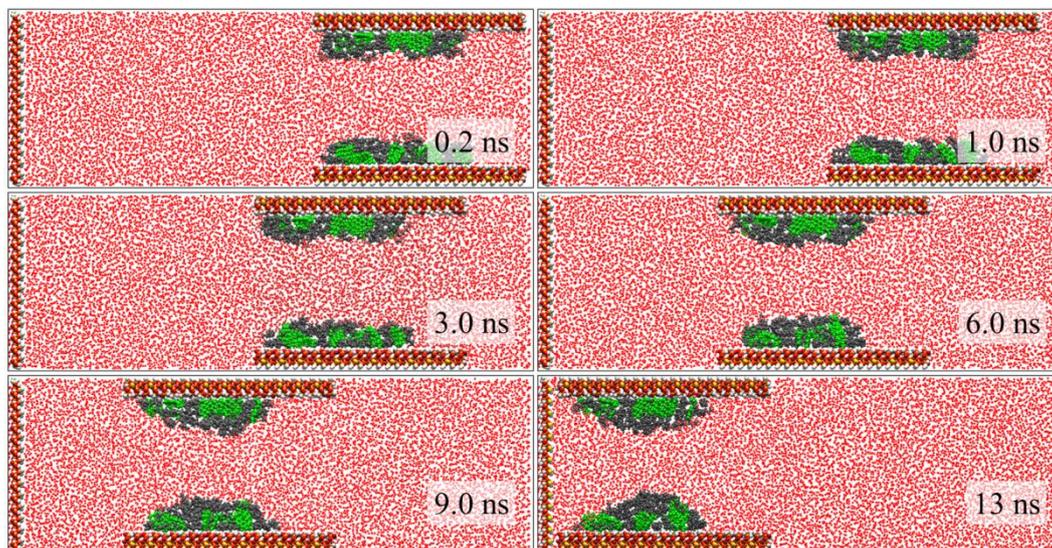


图 3-3 水驱动态图

Fig. 3-3 Snapshots of displacement process of adsorbed oil layer in the water injection

#### (1) 驱替过程

图 3-2 展示了 CO<sub>2</sub> 驱替油膜的动态截图。正如图中显示，几乎所有的癸烷都剥离、溶解、扩散进入 CO<sub>2</sub> 相中，而沥青质只是在孔壁上短距离滑动并未被剥离。左侧所有

CO<sub>2</sub> 注入孔道后，大部分癸烷被驱替出孔道，但是孔道内依然残余部分癸烷。而对于水驱，模拟驱替结束时，没有任何油分子被驱替出孔道；能观察的变化就是：油膜收缩成椭圆状，同时整体向右略微滑动。驱替结果表明：1. CO<sub>2</sub> 能选择性的快速的溶解/驱替非极性组分；2. 纯 CO<sub>2</sub> 驱替效果任然不够理想；3. 水驱不能有效驱替吸附在孔壁的原油。

## (2) 驱替机理分析

为了揭示以上提到的驱替现象的本质（即：CO<sub>2</sub> 选择性剥离/驱替癸烷，而水驱不能有效驱替癸烷和沥青质），我们首先分析了油分子和孔壁以及油分子与驱替剂间的相互作用能。从两两间的相互作用强弱入手，定量分析对比。相互作用能可以通过公式 3-1 计算得到<sup>[83]</sup>。此处以癸烷和水之间相互作用能为列，公式如下：

$$E_{deca-wat} = E_{total} - (E_{deca} - E_{wat}) \quad (3-1)$$

式中  $E_{deca-wat}$  表示癸烷和水间相互作用能， $E_{total}$  表示癸烷和水二元系统的总能量， $E_{deca}$  和  $E_{wat}$  分别表示癸烷和水的自身能量。相互作用能数值为负值，往负方向增加即两者相互作用增强。

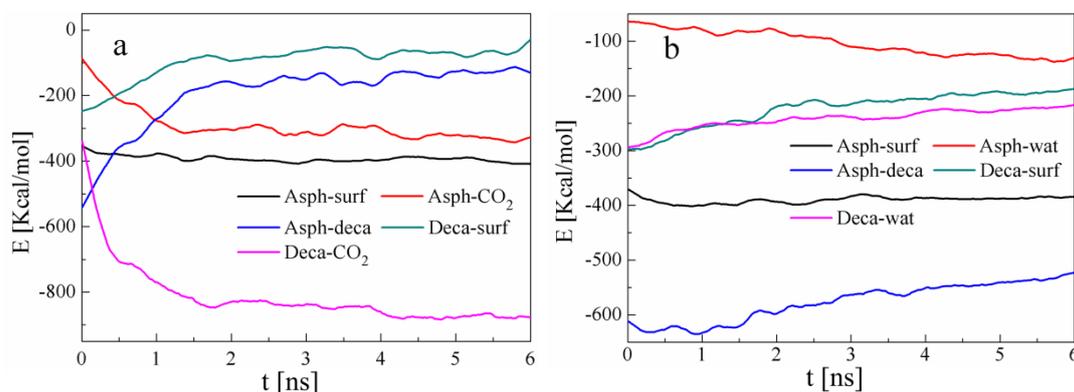


图 3-4 相互作用能曲线 (a) CO<sub>2</sub> 驱; (b) 水驱; 为了简便: asphaltene, decane, silica surface, CO<sub>2</sub> and water 分别简写为 asph, deca, surf, CO<sub>2</sub> and wat.

Fig. 3-4 Interaction energy profiles between oil molecules, fluid, silica surface. (a) CO<sub>2</sub> injection, (b) water injection. For clarity, asphaltene, decane, silica surface, scCO<sub>2</sub> and water were denoted with asph, deca, surf, CO<sub>2</sub> and wat, respectively.

### 1) CO<sub>2</sub> 驱替机理

在 CO<sub>2</sub> 驱替过程中，癸烷和 CO<sub>2</sub> 间的相互作用远强于沥青质和 CO<sub>2</sub> 间的相互作用（如图 3-4 (a) 中红色和粉色曲线），因此 CO<sub>2</sub> 能够选择性溶解癸烷而没能溶解沥青质。癸烷和 CO<sub>2</sub> 间强的吸引相互作用使癸烷分子能够快速的溶解进入 CO<sub>2</sub> 相，同时癸烷在低粘度

的  $\text{CO}_2$  相中高的扩散系数 ( $\sim 0.83 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 促进了癸烷从孔壁的快速剥离进入  $\text{CO}_2$  相。该扩散系数 ( $\sim 0.83 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 约为常温常压下水分子扩散系数 ( $\sim 2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 的四倍。

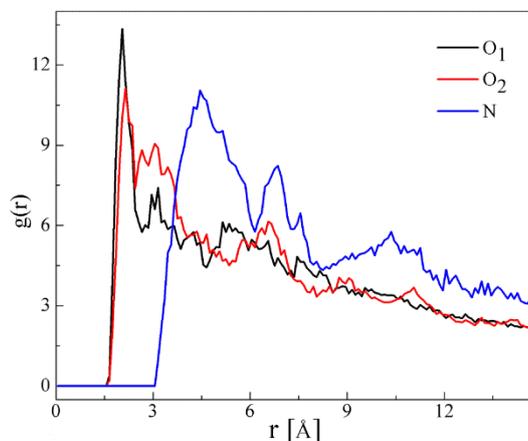


图 3-5 羟基中 H 原子与 O1、O2、N 原子间的径向分布曲线

**Fig. 3-5 Radial distribution functions of H atom of the silica surface with O1,O2 and N atoms of the asphaltene.**

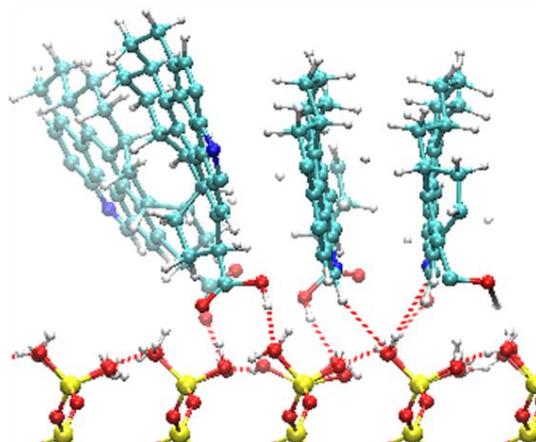


图 3-6 沥青质与孔壁接触面放大图，其中红色虚线表示氢键

**Fig. 3-6 Interface snapshot between several asphaltene molecules and silica surface. For clarity,  $\text{CO}_2$  and decane molecules are hidden.**

进一步，鉴于癸烷和沥青质迥异的吸附状态，定量的分析能提供更有利的解释。首先，对于癸烷在  $\text{CO}_2$  驱替中的溶解性：驱动力来源于癸烷和  $\text{CO}_2$  间的相互作用，阻碍作用来源两部分，一是癸烷和孔壁间的吸引作用，二是沥青质对癸烷的吸引作用。从图 3-4(a) 中可以明显看出：2 ns 以后对癸烷的溶解作用 ( $E_{\text{deca-CO}_2}$ ) 远强于对癸烷的吸附作用 ( $E_{\text{deca-surf}} + E_{\text{asph-deca}}$ )，因此癸烷能够快速溶解进入  $\text{CO}_2$  相。

对于沥青质在 CO<sub>2</sub> 驱替中的溶解性：在癸烷被快速溶解后，对沥青质溶解的驱动力来源于 CO<sub>2</sub>/癸烷混相对沥青质的溶解作用，而阻碍作用来源于孔壁对沥青质的吸附作用。从图 3-4(a)中可以明显看出：对沥青质的溶解作用 ( $E_{\text{asph-CO}_2} + E_{\text{asph-CO}_2}$ ) 的绝对值略大于对沥青质的吸附作用 ( $E_{\text{asph-surf}}$ ) 的绝对值。这样照理说，沥青质应该能够被缓慢地从孔壁剥离而溶解进入 CO<sub>2</sub> 相，而不是持续吸附在孔壁上。为解释这一现象，我们猜测沥青质分子与孔壁表面的羟基间形成了大量的氢键，从而增强了沥青质的吸附能力。在沥青质分子中，有三个强的负电荷中心，即 N 原子 (-0.6200 e)、O1 原子 (-0.5700 e) and O2 原子 (-0.6500 e)，三个原子在沥青质分子中的位置见图 3-1(b)。而羟基化的二氧化硅孔壁表面有大量羟基，我们通过计算孔壁表面上的羟基中 H 原子与以上三个带强负电荷的原子间的径向分布函数曲线，判定它们之间是否形成了氢键。相应的径向分布曲线如图 3-5 所示。可以发现，H-O1 和 H-O2 两条曲线第一个峰的位置几乎相同，约在 2.1 Å。这正好位于形成氢键的长度范围内<sup>[84]</sup>，说明 H-O1 和 H-O2 形成了氢键。同时，高的第一个峰值说明沥青质分子和孔壁间形成大量的氢键。另一个方面，借助 VMD 可视化功能，从沥青质与孔壁的截面放大图亦能清晰的看出大量的氢键存在，如图 3-6。通常来说，氢键的强度强于非键相互作用强度（本章中定义的相互作用能是非键相互作用），因此，氢键的形成增强了沥青质在孔壁表面的吸附，最终使流动的 CO<sub>2</sub> 未能剥离驱替沥青质分子。

然而，在所有 CO<sub>2</sub> 被注入孔隙后，孔道中依然残留着部分癸烷分子引起了我们的关注，如图 3-2 所示。这归功于超临界 CO<sub>2</sub> 强的溶解性和高的扩散能力，如图 3-2 在 3 ns 时，几乎所有的癸烷分子就已经溶解进入到 CO<sub>2</sub> 相，形成了 CO<sub>2</sub>/癸烷混相。而此时，在孔隙左侧依然还保留有较长的 CO<sub>2</sub> 相（约 100 Å），在随后的注入中这部分 CO<sub>2</sub> 理应能够把孔隙中 CO<sub>2</sub>/癸烷混相全部推出孔隙而几乎不残留癸烷。但是，注入结束后部分癸烷依然悬浮于孔隙中。这是癸烷分子在 CO<sub>2</sub> 相中高的扩散能力和流动的 CO<sub>2</sub> 的驱替作用的竞争结果。癸烷在 CO<sub>2</sub> 中快速的随机扩散，促使部分癸烷向左侧扩散；而持续注入的 CO<sub>2</sub> 驱替癸烷随 CO<sub>2</sub> 向右侧运移。因此，当注入速率较慢时（1 m/s），对癸烷产生相对弱的推动效应，部分向左侧扩散的癸烷能够残留在孔隙内。于是我们加快注入速率至 5 m/s，即流动的 CO<sub>2</sub> 对癸烷的推动效应增强。强的推动效应迫使大部分癸烷被驱替出孔道而残留在孔道内的癸烷数量明显减少，两种注入速度下驱替结束时的对比效果图 3-7。

在现实施工中，高的注入速率意味着高的注入压力，对设备更高的要求，进而提高施工成本，如何选择合理的注入率，需要综合考虑。

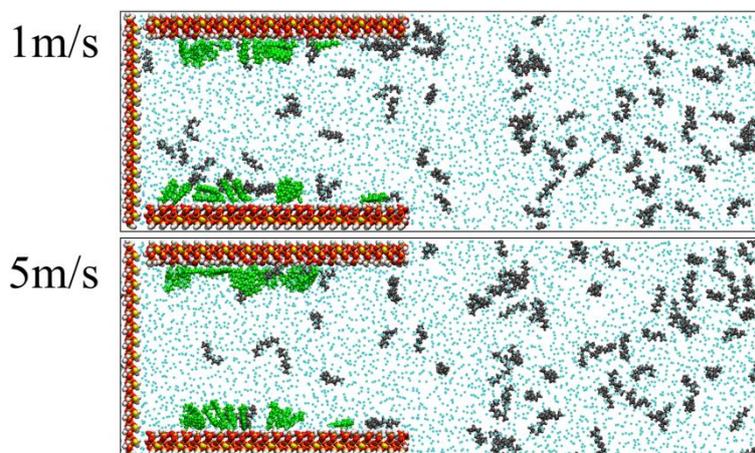


图 3-7 不同注入速率下 CO<sub>2</sub> 驱替对比图

Fig. 3-7 Snapshots after injection with different injecting velocities of 1 m/s and 5 m/s in scCO<sub>2</sub> injection.

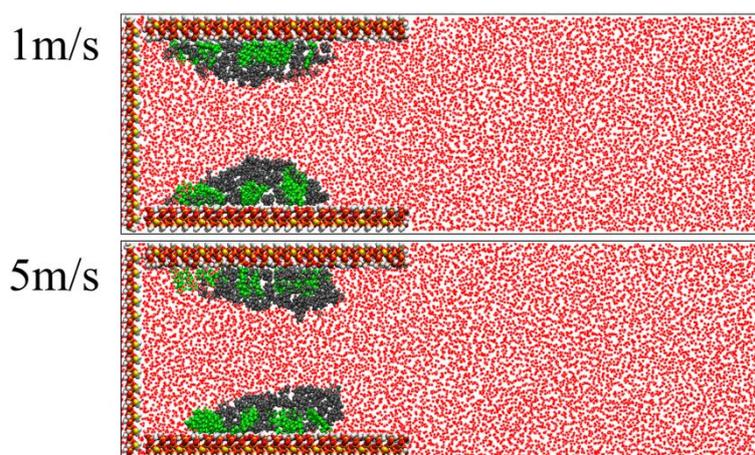


图 3-8 不同注入速率下水驱替对比图

Fig. 3-8 Snapshots after injection with different injecting velocities of 1 m/s and 5 m/s in water injection.

## 2) 水驱替机理

对于水驱替，从相互作用能的角度（如图 3-4(b)）分析，此情况下水并不能将癸烷和沥青质从剥离孔壁表面剥离。甚至将注入速率提高的到 5 m/s，癸烷和沥青质也并没有被剥离，只是被水流推动的滑动距离稍微增加，并无实质变化，如注入速率 1 m/s 和 5 m/s 两种情况下驱替结果对比图 3-8。水驱不能剥离油膜的原因除了水不能向超临界 CO<sub>2</sub> 那样溶解癸烷，另一个重要原因是油膜稳定的吸附结构。详细分析水驱时体系中各

组分间相互作用能，能有助于揭示油膜结构信息。首先，由于沥青质和孔壁间强的相互作用和氢键的形成，沥青质能稳固地吸附在孔壁表面。然后，我们发现癸烷和孔壁相互作用 ( $E_{\text{deca-surf}}$ ) 略弱于癸烷和水相互作用 ( $E_{\text{deca-wat}}$ )，照理说水应该能将癸烷剥离，但是事实上并没有。这是因为沥青质和癸烷间强的相互作用 ( $E_{\text{asph-deca}}$ )，沥青质就像“锚”一样将癸烷稳稳的吸附住使其不被水剥离。因为对于水剥离癸烷，驱动作用 ( $E_{\text{deca-wat}}$ ) 弱于吸附作用 ( $E_{\text{asph-deca}} + E_{\text{deca-surf}}$ )。因此，与 CO<sub>2</sub> 驱时不同，癸烷能稳稳的吸附在孔壁上而不被剥离进而不能被有效驱替采出。可以给出这样一个猜想：如果孔壁只吸附了癸烷而没有沥青质，没有了沥青质“锚”的固定作用，从相互作用能的角度，癸烷应该可以被水剥离进而被驱替出孔道。我们构建了油膜组分只有癸烷的水驱体系，驱替结构证实了我们猜想，如驱替过程图 3-9。此处从分子模拟的角度揭示了油膜稳定吸附的一种机理：原油极性组分能稳定的吸附在岩石孔壁，而吸附的极性组分又能作为非极性组分的吸附位点，增强非极性组分的吸附，进而水驱不易驱替油藏孔道中的残余油膜。

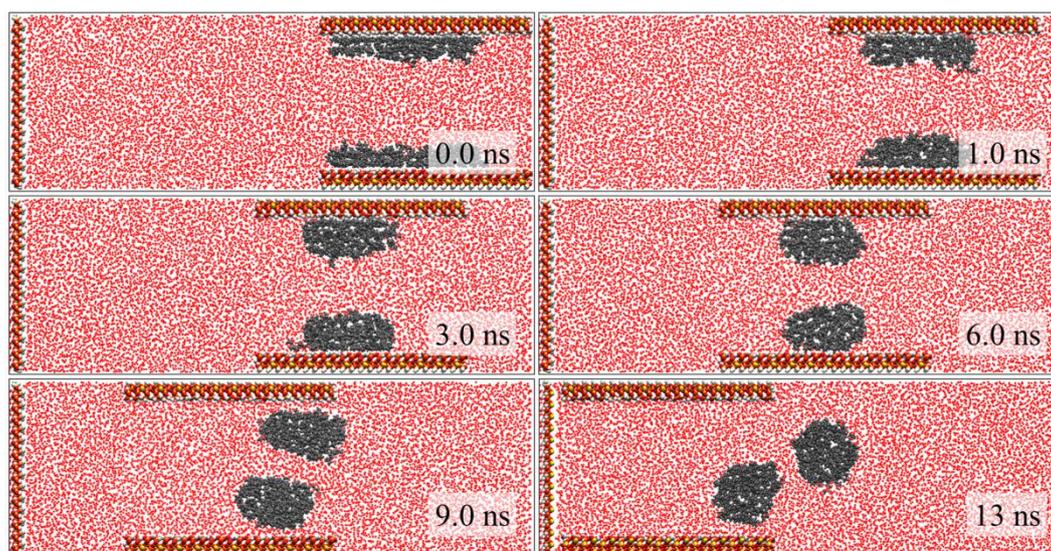


图 3-9 水驱替癸烷吸附膜过程图

Fig. 3-9 Snapshots of detachment process of adsorbed decane layer in water injection.

### 3.3.2 水气交替驱行为

#### (1) 驱替现象

在水/CO<sub>2</sub> 交替注入中，水段塞和 CO<sub>2</sub> 段塞的交替冲刷油膜导致与单相驱替剂时不同的驱替行为，如图 3-10 所示。当 CO<sub>2</sub> 段塞注入孔隙，癸烷快速溶解进入 CO<sub>2</sub> 相，CO<sub>2</sub> 和癸烷相互扩散使 CO<sub>2</sub> 段塞转变成 CO<sub>2</sub>/癸烷混相段塞。当左侧水/CO<sub>2</sub> 界面到达孔隙右

侧出口处，CO<sub>2</sub>/癸烷混相段塞被整体推出孔隙。和 CO<sub>2</sub> 驱替效果相比（较多癸烷残留在孔隙内，见图 3-2），毫无疑问，水/CO<sub>2</sub> 交替驱时驱油效率提高了。在宏观尺度下，即是水 CO<sub>2</sub> 交替驱提高了储层原油采收率。

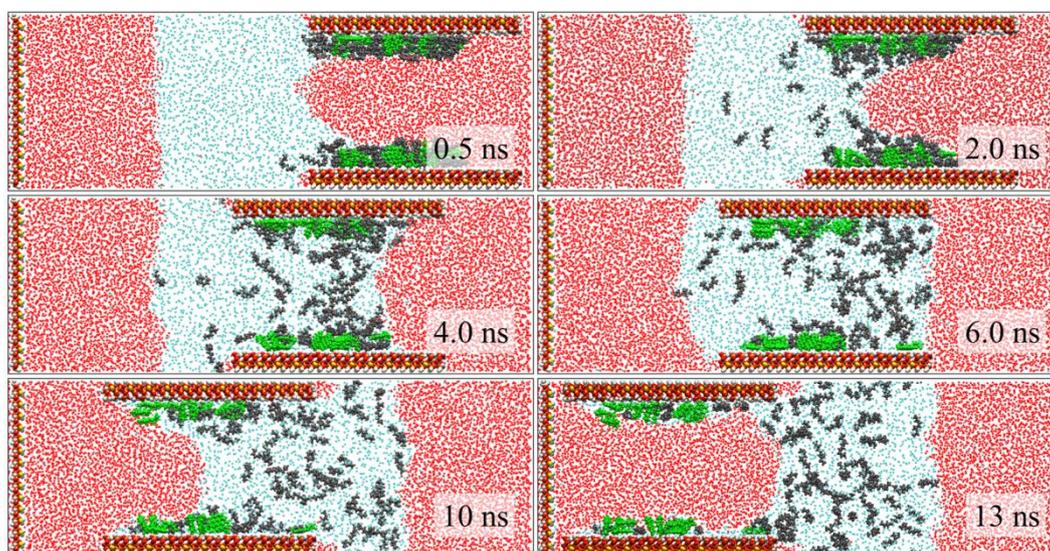


图 3-10 CO<sub>2</sub> WAG 驱替过程图

Fig. 3-10 Snapshots of displacement process of adsorbed oil layer in CO<sub>2</sub> WAG injection.

## (2) 驱替机理

此处，我们通过分析水/CO<sub>2</sub> 注入的详细过程，来层层揭示驱油机理。

1) 在初始的阶段 (0.5 ns)，当 CO<sub>2</sub> 段塞刚刚注入充满水的纳米孔孔道时，在 CO<sub>2</sub> 和吸附油膜间强的相互作用以及 CO<sub>2</sub> 段塞和水段塞间大的粘度差两者共同作用下，形成了向左侧突起的弯液面（图 3-10 中 0.5 和 2.0 ns 时刻的右侧水/CO<sub>2</sub> 界面）。弯液面的形成诱导 CO<sub>2</sub> 从孔壁附近注入孔道，这种注入方式相对于纯 CO<sub>2</sub> 驱时的 CO<sub>2</sub> 从整个孔道整个横界面注入孔道的方式，使 CO<sub>2</sub> 优先与孔壁出油膜接触。因此，对于单位体积的 CO<sub>2</sub> 而言，水/CO<sub>2</sub> 交替注入增大了注入的 CO<sub>2</sub> 与孔壁上油膜的接触概率。进而使 CO<sub>2</sub> 具有更高的溶解效率。

2) 在癸烷快速溶解、扩散进入 CO<sub>2</sub> 相，CO<sub>2</sub>/癸烷混相形成。癸烷的溶解逐渐增加了 CO<sub>2</sub> 段塞粘度，促使 CO<sub>2</sub> 段塞和水段塞间粘度差降低。作为影响，右侧界面的弯月面被诱导、逐渐转变成扁平状（见图 3-10 (4 ns)）。在 2 ns 前，形成的向左侧凸起的弯月面情况下，CO<sub>2</sub> 是从孔道两侧进入孔道而绕过孔道中间区域的水；从 4 ns 时截图可以看出，形成的扁平状 CO<sub>2</sub>/水界面使 CO<sub>2</sub> 从孔道截面整体推进入孔道从而有助于驱替出孔道内残余水。因此，一旦扁平状 CO<sub>2</sub>/水界面形成，这将促进孔道残余水的排出。这一过程可

被清晰观察到，如图 3-10 的 2~6 ns 时间段。

除此之外，和水驱情况下的油膜收缩形成凸起的半圆形结构而导致驱替剂流动半径减小相比，水/CO<sub>2</sub> 交替注入情况下的非极性组分（原油主要成分）被溶解剥离，孔道内仅剩余极性组分，这明显拓宽了流体流通空间，这将极大的降低注入压力<sup>[4]</sup>。从宏观施工角度这将降低施工作业成本。

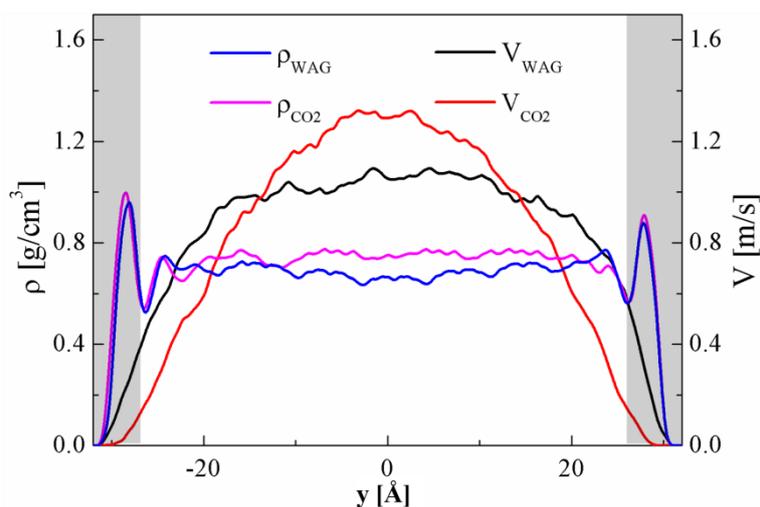


图 3-11 CO<sub>2</sub> 驱和 CO<sub>2</sub>\_WAG 驱中 CO<sub>2</sub> 密度和速度分布图。灰色长方形区域表示 CO<sub>2</sub> 吸附层

**Fig. 3-11 Density and velocity distribution profiles of CO<sub>2</sub> in scCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> WAG injection in nanoslit, which corresponds to the snapshots at 6 ns. The gray rectangles denote the CO<sub>2</sub> adsorption layer.**

3) 我们将注意力放到两处 CO<sub>2</sub>/水界面对 CO<sub>2</sub> 流动速度分布上来。首先，前驱界面（即右侧 CO<sub>2</sub>/水界面）对 CO<sub>2</sub> 流动的影响。作为对比，CO<sub>2</sub> 驱和水/CO<sub>2</sub> 交替驱两种情况下的 CO<sub>2</sub> 在孔道内的密度和速度沿 Y 轴方向分布被计算提取，其相应分布曲线如图 3-11。此处选取的时刻为 6 ns，如图 3-10 所示，6 ns 附近孔道刚好完全被 CO<sub>2</sub> 占据，选取此时刻便于和 CO<sub>2</sub> 驱时对比。靠近孔壁的两个密度峰说明 CO<sub>2</sub> 存在明显的吸附层；在吸附层区域对应的 CO<sub>2</sub> 速度明显慢于孔道中间区域的 CO<sub>2</sub> 速度，说明孔壁对 CO<sub>2</sub> 的吸引阻碍 CO<sub>2</sub> 的流动。而 CO<sub>2</sub> 驱情况下 CO<sub>2</sub> 的速度分布曲线呈现中间尖锐凸起，表明此时 CO<sub>2</sub> 流动有粘性指进趋势；而同一时刻 CO<sub>2</sub>\_WAG 驱中相对扁平的 CO<sub>2</sub> 速度分布曲线表明 CO<sub>2</sub> 整体是平稳的平面流动趋势。平稳的平面流动趋势意味着 CO<sub>2</sub> 高的流动性得到有效控制，进而延长了 CO<sub>2</sub> 与油膜的接触时间。在宏观尺度下即增加了 CO<sub>2</sub> 原油接触频率，易于实现多次混相驱。总的来说，前驱界面对 CO<sub>2</sub> 的流动起到了有效的控制作用，

增大了  $\text{CO}_2$  与油膜接触机会。

对于后驱界面(即左侧  $\text{CO}_2$ /水界面),其作用主要在于整体推动  $\text{CO}_2$  段塞通过孔道。由于癸烷在  $\text{CO}_2$  相中快速的扩散特性,  $\text{CO}_2$  和癸烷接触后,癸烷会溶解在  $\text{CO}_2$  相中形成  $\text{CO}_2$ /癸烷混相。随后推进的后驱界面推动  $\text{CO}_2$ /癸烷混相在孔道内移动。当后驱界面通过孔道而到达孔隙右侧出口时,所有溶解的癸烷就被推出孔道。然而,在  $\text{CO}_2$  驱中,有部分已经溶解在  $\text{CO}_2$  相中癸烷在驱替结束时依然停留在孔道内,如图 3-2。这个对比结果再次展现了  $\text{CO}_2$ \_WAG 驱相比于纯  $\text{CO}_2$  驱的优越性。

### 3.4 本章小结

本章中,借助非平衡动力学模拟方法,通过研究  $\text{CO}_2$  注入、水注入以及水/ $\text{CO}_2$  交替注入驱替纳米孔孔壁上吸附油膜的微观过程,从纳米尺度上揭示水  $\text{CO}_2$  交替驱油中  $\text{CO}_2$  和水的作用。模拟结果表明,驱替过程中  $\text{CO}_2$  和水扮演着不同的作用: $\text{CO}_2$  能高效的溶解剥离非极性原油组分,而水能控制  $\text{CO}_2$  迁移率和驱替  $\text{CO}_2$  与非极性组分形成的混相出纳米孔道。进一步,  $\text{CO}_2$  段塞和水段塞间驱油过程中有趣的协同作用被发现,如:高的烷烃溶解效率、快速的孔道残余水排出、孔道内流体流动半径扩宽等。这些协同作用最终赋予了水  $\text{CO}_2$  交替驱高效提高的原油采收率的特性。

本章研究内容从微观尺度理解和分析水  $\text{CO}_2$  交替驱的驱替过程。所获得的结论希望对于非常规油气储层开采实践中遇到的问题(如残余油问题、残余水问题)的解释有所帮助,同时对于水  $\text{CO}_2$  交替驱工艺优化有所帮助。

## 第四章 CO<sub>2</sub> 促进原油通过孔喉的机理研究

### 4.1 引言

随着油藏开采技术的进步，如压裂技术，页岩气和页岩油在当今的能源供给中比重越来越大<sup>[5]</sup>。与常规油藏不同，当前对页岩油从油页岩提取的过程认识模糊不清，尤其是超低渗透率（以油页岩为代表的非常规油藏渗透率比常规油藏渗透率低 6 个数量级）<sup>[85-87]</sup>、难以解释的产量波动以及开采后产量快速衰减<sup>[88, 89]</sup>。典型的，页岩的富烃区域（hydrocarbon-rich pocket）分散在纳米级孔喉系统中。这些纳米孔喉系统表现为典型的尺寸非均匀性和尺寸范围跨度宽，从纳米级尺度（2 nm）到微米级<sup>[4, 85]</sup>。这特征正是非常规油藏超低渗透率的重要原因。因此，烃类的释放采出依赖于其在纳米级多孔岩层中的运输能力，特别是通过孔喉处<sup>[4]</sup>。烃类能否通过孔喉直接影响页岩油生产的可持续性和采收率。简化的孔喉模型可见图 4-1(a)。CO<sub>2</sub> 压裂技术被提出是为了降低水力压裂对储层的伤害，尤其是水敏性储层<sup>[5, 90]</sup>。除了造缝作用，注入的 CO<sub>2</sub> 还能促进原油溶胀<sup>[62]</sup>、降低原油粘度<sup>[26]</sup>、降低油水界面张力<sup>[91]</sup>等。因此对油/CO<sub>2</sub> 混相在纳米孔道中输运行为的理解在基础理论研究和工程实践中都引起广泛关注。

在常规油藏中，描述流体在地层中的流动行为通常采用流体力学理论，如达西渗流定律。然而，纳米尺度下流体流动展现出非达西流动行为，而是受原子尺度上强的分子间相互作用力支配<sup>[87]</sup>。在经过几十年的发展，分子模拟技术在揭示原子级别上的动力学信息上逐渐展现出优势，并且逐渐运用在研究纳米孔道内输运行为<sup>[67, 92-94]</sup>，尤其是在页岩油储层的研究中。借助分子动力学模拟方法，针对烷烃在油润湿性纳米孔隙中输运行为的描述，Obliger 等<sup>[87]</sup>提出了“自由体积理论”（Free Volume Theory）。进一步，Lee 等<sup>[95]</sup>提出岩石裂缝与油富集区交叉区域的润湿非均匀性（压裂缝孔壁呈现亲水性，而油富集区呈现亲油性）是页岩油产量不稳定和产量急剧下降的重要原因。除此之外，Yuan' group<sup>[96]</sup>报道了油滴在尺寸均匀性孔道中剥离和输运行为。以上借助分子动力学模拟方法研究纳米孔道内的油气输运行为的工作，对于我们从微观尺度上理解油页岩储层的超低渗透特性有很大帮助。但是，纳米孔尺寸非均质性是继孔道尺寸小和润湿非均匀性外另一个重要的导致超低渗透率的因素<sup>[4]</sup>。但是针对在尺寸非均匀性的纳米孔道中的油气输运行为的研究相当缺乏。

在本章中，我们将借助分子动力学模拟方法重点研究孔道尺寸变小对于油气运输的影响。首先，我们研究了油滴从大尺寸孔道转运进入小尺寸孔道的微观过程。此过程中着重分析推动油滴运移的驱替力的变化和需要跨越的能量势垒。然后，CO<sub>2</sub>的添加对于油滴转移的影响。发现CO<sub>2</sub>的引入导致油分子扩散性的提升和界面张力的降低是促进油滴通过孔喉的本质原因。本章研究内容将加深对烷烃在纳米介质中运输和CO<sub>2</sub>在提高储层渗透率的作用机制的理解。

## 4.2 模型构建与计算方法

### 4.2.1 模型构建

在本章模拟的模型中，纳米孔喉中放置油相、水相和一定CO<sub>2</sub>分子，依次模拟油滴或油滴/CO<sub>2</sub>混相在纳米孔道中的由大孔向小孔转运的过程。岩石孔壁由二氧化硅晶体构建，这是考虑到二氧化硅是油藏岩石的主要组成成分<sup>[97]</sup>。变径纳米孔由三部分组成：左右两侧是宽度不同的纳米缝，中间是衔接两边缝隙的斜坡区域，如图4-1。考虑到储层中纳米孔尺寸最小可达约2 nm<sup>[4, 85]</sup>和计算资源的承受能力，左侧大孔孔径宽度为5.0 nm、长8.0 nm，右侧小孔孔径宽度2.6 nm、长14.0 nm，中间衔接斜坡区域长1 nm。该孔道模型的具体构建分为以下三步：（1）从Material Studio软件包数据库导出 $\alpha$ 型方石英晶胞，并切割/扩展为尺寸(XYZ)为2.46×7.03×23.0 nm<sup>3</sup>长方体超晶胞。（2）延Y轴方向删除缝隙位置区域的所有原子，剩余的上下孔壁裸露出 $\alpha$ 型方石英(0 0 1)晶面。（3）为反应更真实的亲水性孔壁表面，裸露的孔壁全部羟基化；羟基化密度约9.6 nm<sup>-2</sup>，这符合晶体化学计算的二氧化硅表面羟基化密度范围（5.9~18.8 nm<sup>-2</sup>）。孔壁表面放大界面如图4-2(d)。

用来模拟通过孔喉的油相由100个正十二烷组成，同时为了研究CO<sub>2</sub>对于油通过孔喉的影响，向油相中分别添加不同数量的CO<sub>2</sub>分子（0、100、200和300个）。为了获得合理的密度，以上四个体系都分别执行了2 ns的NPT系统（温度T=330 K，压强P=20 MPa）模拟。然后将获得的油相或油/CO<sub>2</sub>混相放置在左侧大孔道中间位置，孔道的其余真空区域充满水，如图4-1所示。

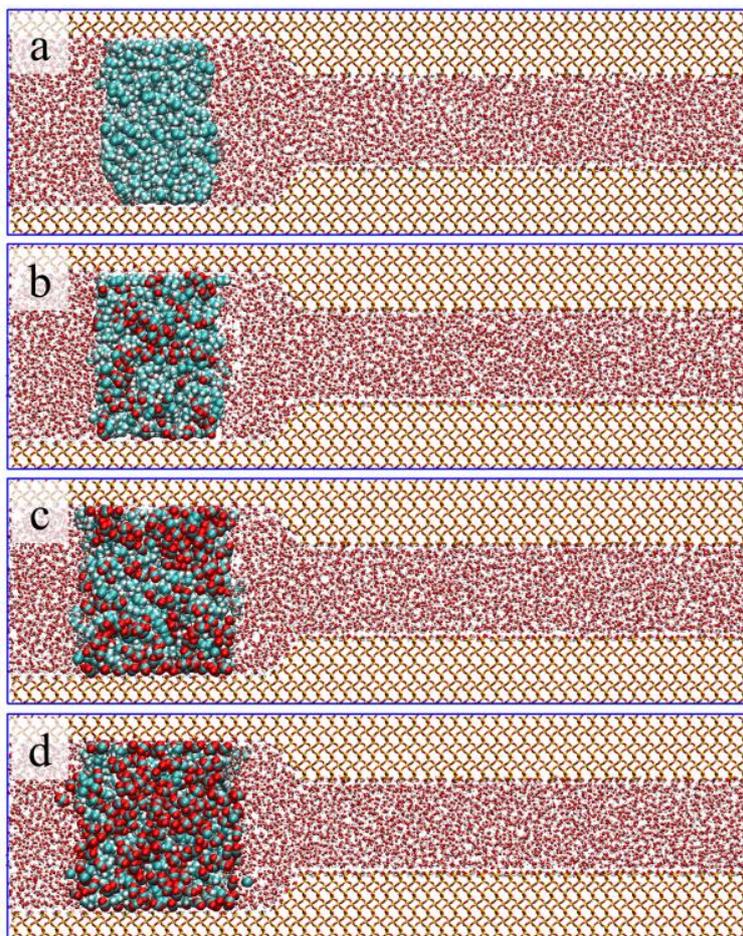


图 4-1 初始构建模型：(a) 0 CO<sub>2</sub>; (b) 100 CO<sub>2</sub>; (c) 200 CO<sub>2</sub>; (d) 300 CO<sub>2</sub>

**Fig. 4-1 Snapshots of initial system configurations of EMD: (a) 0 CO<sub>2</sub> molecules; (b) 100 CO<sub>2</sub> molecules; (c) 200 CO<sub>2</sub> molecules; (d) 300 CO<sub>2</sub> molecules. Atom color code: C, blue; O, red; H, white; Si, yellow. For clarity, dodecane and CO<sub>2</sub> is displaced in enlarged VDW style.**

#### 4.2.2 力场参数

二氧化硅采用 CLAFF 力场<sup>[77]</sup>，油分子采用 CHARMM 力场<sup>[78]</sup>。CO<sub>2</sub> 分子采用 EPM2 模型<sup>[42]</sup>，水分子采用 SPC 模型<sup>[80]</sup>。范德华相互作用采用伦纳德-琼斯势 (Lennard-Jones potential, LJ 6-12)，静电作用采用库仑势表示。不同种类原子间 LJ 势用 Arithmetic 混合法则计算。

#### 4.2.3 平衡分子动力学

所有的模拟皆用 LAMMPS 软件包执行<sup>[80]</sup>，借助 VMD 1.91 软件包<sup>[76]</sup>实现动态轨迹的可视化。对各体系用最速下降法 (Steepest descent) 进行能量最小化处理。接着执行

5 ns 的 EMD 模拟，采用 NVT 系综，温度设置为  $T=330\text{ K}$ ，控温方法为 Nosé-Hoover 法<sup>[81]</sup>。考虑到岩石孔壁为固体，模拟过程中二氧化硅孔壁全部固定。模拟盒子采用三维周期性。用 PPPM 算法<sup>[82]</sup>解析长程静电作用，收敛参数为  $10^{-4}$ 。范德华截断半径为  $10\text{ \AA}$ 。步长  $1\text{ fs}$ ，每隔  $10\text{ ps}$  收集一次数据用于分析。在  $5\text{ ns}$  的 EMD 模拟后，发现油相被水从孔壁表面剥离，转变成球形的油滴，如图 4-2(a, b)。此过程与已有相关的模拟研究结果一致，说明了我们模拟结果的合理性<sup>[72, 96]</sup>。

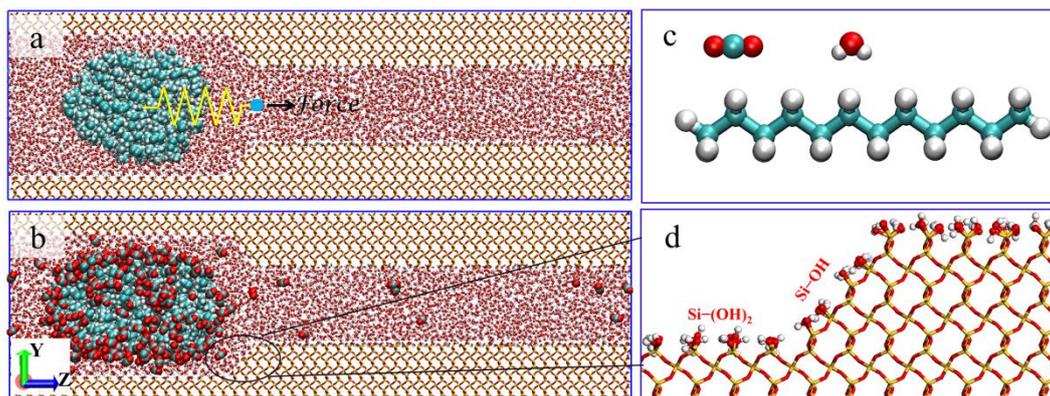


图 4-2 平衡分子动力学模拟得到模型构图: (a) 未添加  $\text{CO}_2$  分子; (b) 添加 200 个  $\text{CO}_2$  分子; (c)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和癸烷分子; (d) 孔壁表面放大图

Fig. 4-2 Snapshots of initial system configurations of SMD: (a) oil transport; (b) oil with 200  $\text{CO}_2$  transport; (c)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and dodecane molecule; (d) close-up of silica surface. Atom color code: C, blue; O, red; H, white; Si, yellow. For clarity, dodecane and  $\text{CO}_2$  is displaced in enlarged VDW style.

#### 4.2.4 操作分子动力学

为了模拟油滴在孔道中运输的动态过程，对所有十二烷分子上的原子施加一个沿  $Z$  轴正方向的弹簧变力，以推动油滴向右转移，此种模拟方法称为操作分子动力学 (Steered molecular dynamics simulation, SMD)<sup>[98]</sup>，示意图如图 4-2(a)。EMD 模拟后得到的平衡构型 (如图 4-2 (a, b)) 作为 SMD 模拟的初始构型。四个模拟体系皆执行  $5\text{ ns}$  的 SMD 模拟。此处，弹簧力的表达式如下：

$$F = K((x_0 + vt) - x_{COM}) \quad (4-1)$$

式中： $F$  是弹簧力， $K$  是弹簧的劲度系数  $0.01\text{ Kcal mol}^{-1}\text{ nm}^{-2}$ ， $x_0$  是油滴沿  $Z$  轴方向初始时刻质心位置 (center of mass, COM)， $v$  是牵引点向  $Z$  轴正方向的固定移动速度  $0.0025$

$\text{nm} \cdot \text{ps}^{-1}$ ,  $t$ 是动态时间,  $x_{\text{COM}}$ 是油滴延 Z 轴方向实时动态质心位置。此种对原子直接施加弹簧力的方法已在之前的模拟研究中得到运用<sup>[99, 100]</sup>。其他未提及模拟设置与 EMD 中皆相同。

### 4.3 结果与讨论

为了减少干扰项、更好地分析油滴通过孔喉的过程, 首先研究未添加 CO<sub>2</sub> 的纯油滴通过孔喉的模型, 即添加 CO<sub>2</sub> 分子数为 0; 随后, 对比研究添加了 CO<sub>2</sub> 分子 (100、200、300) 的运输过程, 以探究 CO<sub>2</sub> 对于油滴通过孔喉的影响。

#### 4.3.1 油滴通过孔喉的运输行为

观察油滴运输的动态过程发现: 油滴由大孔转移进入小孔是一个受到明显阻碍的过程, 即转运过程中, 油滴容易被封堵在小孔入口处, 必须增大对油滴的推力, 才能迫使油滴变形进入小孔。典型的油滴转移动态过程如图 4-3(a, b, c, d)所示。当油滴靠近小孔入口区域 (1.48 ns), 油滴被压缩、封堵在入口处 (图 4-3(b))。随后, 弹簧力对油滴产生的推力逐渐增大, 油滴变形、中间区域逐渐凸出进入小孔 (图 4-3(c))。最后, 油滴构型转变为长条状油带, 在小孔中快速滑动前行 (图 4-3(d))。

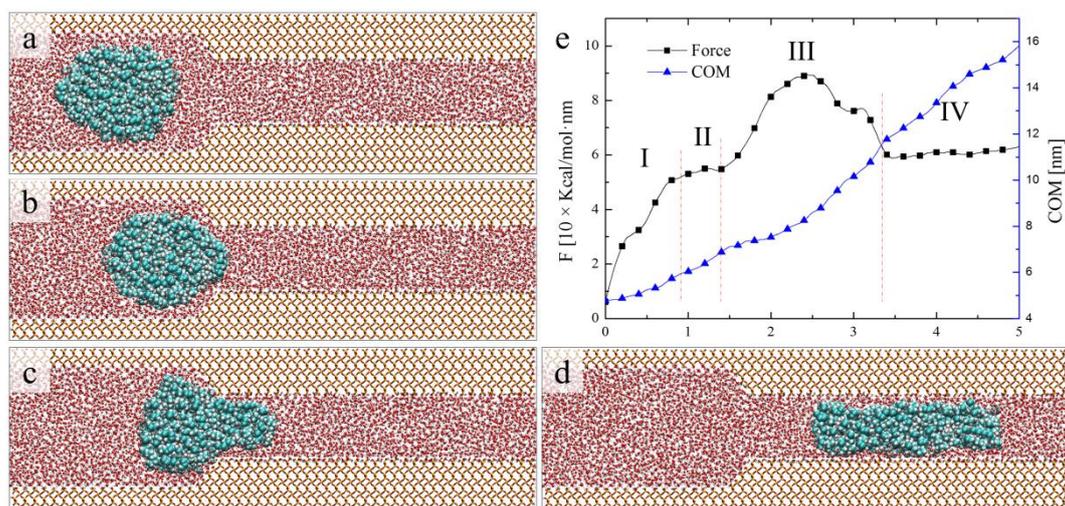


图 4-3 油滴在变径孔中输运动态图, (a) 1 ns; (b) 1.48 ns; (c) 2.43 ns; (d) 5 ns; (e) 对油滴推力和油滴质心随模拟时间动态曲线

Fig. 4-3 Dynamic transport process of oil drop in reducing nanopore at time = (a) 0 ns, (b) 1.48 ns, (c) 2.43 ns, (d) 5 ns; (e) The variations of pulling force and COM position (z-axis) of oil over simulation time.

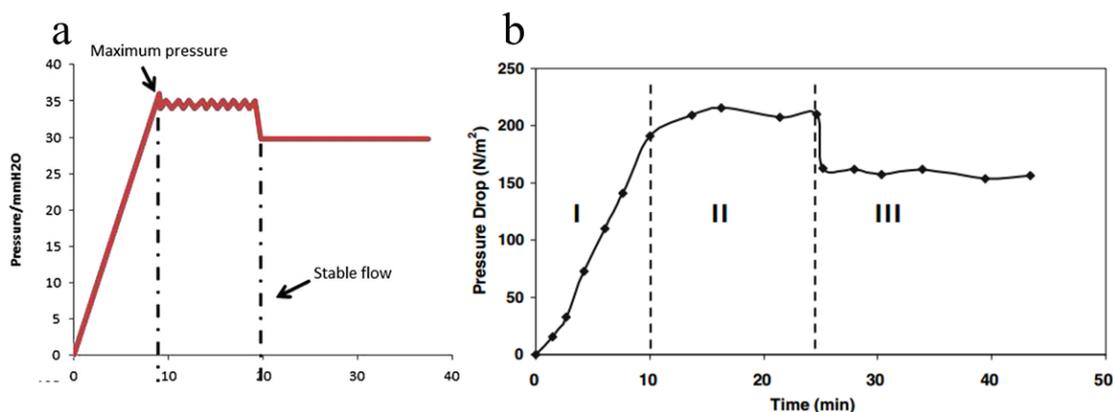


图 4-4 相关实验文献的油滴驱动压力曲线, (a) 摘抄自引文<sup>[101]</sup>; (b) 摘抄自引文<sup>[102]</sup>

Fig. 4-4 The variations of pulling force in analogous experimental findings

为了定量评估油滴进入由大孔进入小孔的难易程度，计算了对油滴推力和油滴质心位置（Z 轴）随模拟时间的动态变化曲线，如图 4-3(e)。由质心变化曲线可以清晰地发现，随着模拟进行，油滴质心由 4.8 nm 处逐渐的转移到 15.9 nm 处。在 1.48 ns~2.43 ns 区间，可以发现油滴运动速度明显变缓，这是因为在小孔入口区域，油滴受到了较大的阻力，运动受阻所致。鉴于对油滴推力和质心的变化的复杂程度，油滴的转移过程可分为四步：阶段 I 前 0.9 ns，推力快速增加，而油滴质心运动距离却较短，说明油滴处于由静止向运动的启动阶段。阶段 II 0.9~1.48 ns，推力保持平稳，而质心位置变化曲线呈现线性，说明此时油滴基本处于仅匀速运动状态，且运动速率和弹簧力的迁移速率基本相同（ $0.0025 \text{ nm} \cdot \text{ps}^{-1}$ ）。阶段 III 1.48~3.45 ns，油滴质心位置变化曲线明显下凹，油滴运动速率快速下降，此时油滴被封堵在小孔入口处；另一方面，由于入口区域对油滴阻力快速升高，推力亦随之急剧增大，迫使油滴变形进入小孔。当推力增大至  $90 \text{ Kcal mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  时，油滴大部分变形进入到小孔，孔壁对油滴运动阻力减小，油滴运动再次加速，推力随之逐渐降低。此处的最大推力值（ $90 \text{ Kcal mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ）即是保证油滴通过该孔喉的最小推力，称之为：临界驱替力（threshold pulling force, TPF），只有当推力大于等于 TPF，油滴才能通过孔喉。在此阶段中，油滴整体运动缓慢，唯有推力超过孔壁对油滴运动最大阻力，油滴才能充分变形，进入到小孔。阶段 IV 3.45 ns 以后，油滴彻底由球形转变为长条状油带而进入小孔，推力重新趋近于平稳（约  $56 \text{ Kcal mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ），同时油滴质心位移呈现线性增加，说明油滴在小孔中匀速滑动。以上结果表明：（1）小孔入口区域严重阻碍油滴运移，油滴能否通过入口区域是油滴在孔喉中能否有效转运的关键；（2）当油滴尺寸小于孔道尺寸时，油滴由大孔进入小孔必须经

历压缩、形变过程。此部分油滴输运过程与相关实验观测结果基本吻合<sup>[101, 102]</sup>, 如图 4-4, 说明我们模拟结果的可靠性和合理性。

### 4.3.2 油滴运移的能量势能

油滴通过小孔入口区域需要高的推力, 这与油滴自身形变和油滴与孔壁间的相互作用之间关联。因此, 我们计算油滴形变能和油滴/孔壁相互作用能随模拟, 两者随模拟时间的变化曲线如图 4-5 所示。从能量的角度探究孔喉阻碍油滴运移的本质。油滴的形变能定义为所有十二烷分子的键伸缩能、键角弯曲能以及二面角扭曲能; 油滴和孔壁间的相互作用能公式如下<sup>[83]</sup>:

$$E_{oil-pore} = E_{total} - (E_{oil} + E_{pore}) \quad (4-1)$$

其中,  $E_{oil-pore}$  是油滴和孔壁的相互作用能,  $E_{total}$  是油滴和孔壁二元系统的总能量,  $E_{oil}$  是油滴的自身能量,  $E_{pore}$  是孔壁自身能量。相互作用能数值为负值, 往负方向增加即两者相互作用增强。

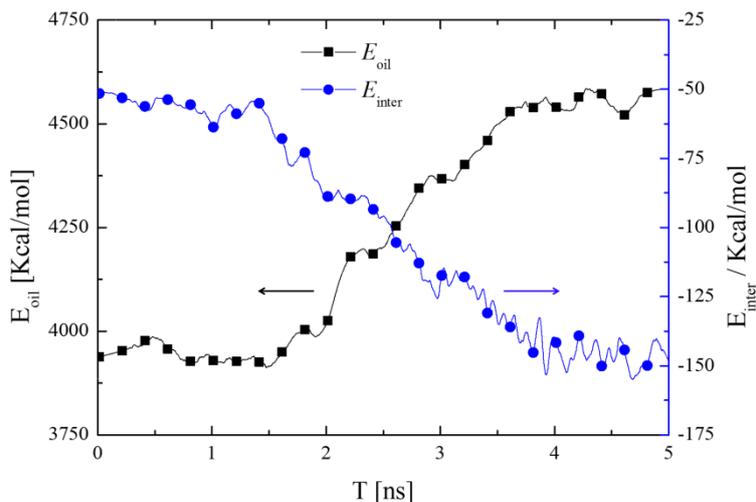


图 4-5 随时间变化的油滴形变能 (黑线) 和油滴/孔壁相互作用能 (蓝线)

**Fig. 4-5 The profiles of conformational potential energy of oil (black line) and interaction energy between dodecane and silica nanopore (blue line) over simulation time**

如图 4-5 所示, 1.5~3.8 ns 区间, 即油滴通过小孔入口区域时间段, 油滴和孔壁间的相互作用快速增强, 表明孔壁对油滴的束缚作用快速增强, 这使孔壁对油滴的滑动阻碍加剧, 使油滴滑动阻力升高。与此同时, 油滴形变能从约 3900 Kcal/mol 快速升高到 4500 Kcal/mol, 说明油滴由大孔进入小孔过程中十二烷分子被急剧压缩。此相互作用能和油

滴形变能的快速变化归功于油滴被推力推动前进而使逐渐变窄的孔壁对油滴的压缩作用加强。这两者能量的提升即便是油滴通过孔喉必须跨越的能量势垒（energy barrier），而此能量势垒便是推动油滴进入小孔需要更高推力的原因，即高的临界驱替力（TPF）。

### 4.3.3 CO<sub>2</sub>降低油滴转移能量势垒

根据以上分析得知，为了能够促进油滴通过孔喉，降低油滴转运过程中能量势垒进而降低临界驱替压力是关键。本节中我们将逐渐展示，CO<sub>2</sub>能起到降低能量势垒进而降低临界驱替力的作用，以及解释其中原因。

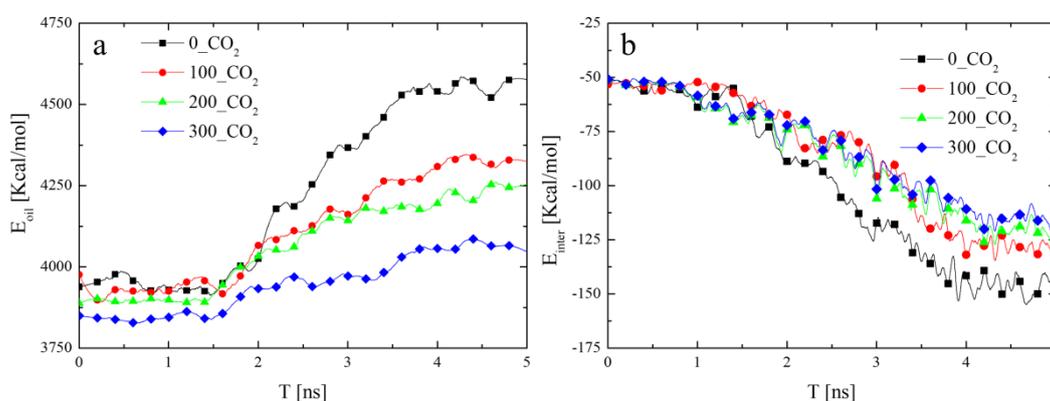


图 4-6 (a)随时间变化的油滴形变能和(b)油滴与孔壁间相互作用能

Fig. 4-6 (a) Conformational potential energy profiles of oil, (b) interaction energy between dodecane and silica nanopore over simulation time.

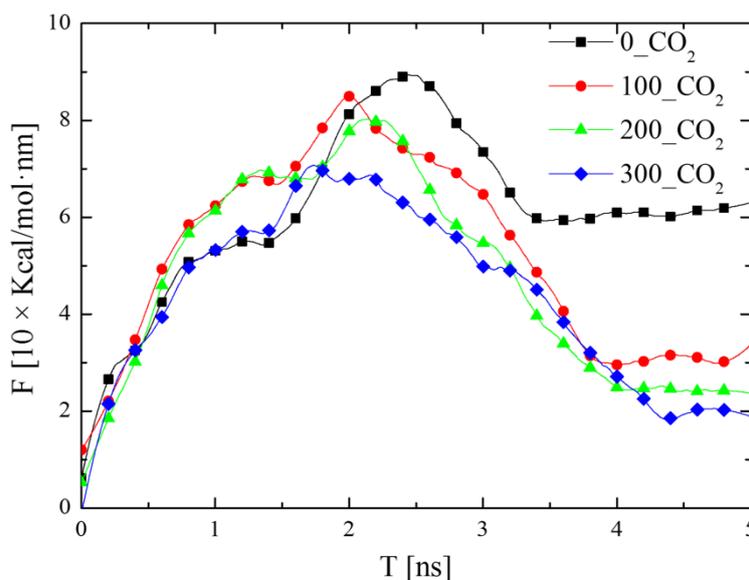


图 4-7 随时间变化的各体系油滴推力曲线

Fig. 4-7 Pulling force profiles of oil with 0, 100, 200, 300 CO<sub>2</sub> molecules over simulation time.

此处对四个模拟体系进行对比分析,即油相中添加不同数量的 CO<sub>2</sub> 分子:0 个、100 个、200 个和 300 个四个模拟体系。如图 4-6 所示,随着 CO<sub>2</sub> 数量增加,油滴由大孔进入小孔后,油滴的形变能和油/孔壁相互作用能的变化幅度皆明显减小。就形变能而言,油滴在小孔和大孔中形变能差值从未添加 CO<sub>2</sub> 时的约 600 Kcal/mol 减小至约 228 Kcal/mol;就油/孔壁相互作用能而言,油滴进入小孔前后相互作用能差值从-93 Kcal/mol 降至-63 Kcal/mol。这说明 CO<sub>2</sub> 的添加使油滴由大孔进入小孔需要克服的能量势垒降低了,依此推论油滴转运的临界驱替力理应降低。对各体系的油滴所受推力对比发现,随着 CO<sub>2</sub> 的添加,临界驱替力确实降低,如图 4-7 所示,临界驱替力从 90 Kcal mol<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup> (0 CO<sub>2</sub>) 降至 72 Kcal mol<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup> (300 CO<sub>2</sub>)。从宏观角度来说,此处临界驱替力减小意味着原油流动能力增强,储层渗透率提高<sup>[102, 103]</sup>。

#### 4.3.4 CO<sub>2</sub> 降低能量势垒的机理揭示

此处,我们以油滴中添加 200 个 CO<sub>2</sub> 分子的模拟体系为例,通过分析 CO<sub>2</sub> 在体系中的分布位置入手,层层揭示 CO<sub>2</sub> 降低油滴转移能量势垒的机理。油滴转移的动态过程如图 4-8(a, b, c),可以发现部分 CO<sub>2</sub> 分子扩散进入到油滴内部,大量 CO<sub>2</sub> 分子油滴聚集在油水界面处。就扩散进入油滴内部的 CO<sub>2</sub> 分子,这些 CO<sub>2</sub> 分子能够溶胀以降低十二烷分子间的相互缠绕,提高十二烷分子的扩散系数(如图 4-9 蓝色线);另一方面也为十二烷分子创造更多自由空间使其分子处于更加舒展状态<sup>[104]</sup>。对于聚集在油水界面附近的 CO<sub>2</sub> 分子,CO<sub>2</sub> 能使油水界面变得模糊从而达到降低油水界面张力(interfacial tension, IFT)的效果(如图 4-9 黑色线)。当然,如图 4-8 亦发现少量 CO<sub>2</sub> 分子溶解进入水相,其作用在于使地层水酸化<sup>[105]</sup>,与此处研究主题联系不大,故不多赘述。

接下来,从 CO<sub>2</sub> 添加量着手纵向对比 CO<sub>2</sub> 添加的作用:

(1) 在模拟开始初期(前 1 ns),油滴的形变能随 CO<sub>2</sub> 添加数量的增加而逐渐减小的,见图 4-6(a),这是归功于扩散进入油滴的 CO<sub>2</sub> 分子溶胀油滴,使十二烷分子处于更加舒展的状态。

(2) 当油滴靠近小孔入口处,油滴受到变窄的孔壁的挤压增强。在混合了 CO<sub>2</sub> 的油滴体系中,十二烷分子拥有更高的扩散系数和更多的自由伸缩空间,使十二烷分子能更快的转移而凸出进入小孔。因此油滴转移进入小孔的形变能增大幅度随着 CO<sub>2</sub> 量的增加而减小。另一方面,油滴移动到孔喉入口处会产生一个附加阻力,即悬浮于水相中的

油滴由大孔进入小孔时产生的附加毛细管阻力，通常称之为贾敏效应（Jamin effect）<sup>[103, 106]</sup>，示意图如图 4-8(d)。贾敏效应公式如下：

$$\Delta P = 2\gamma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (4-2)$$

其中 $\Delta P$ 是附加阻力， $\gamma$ 油水界面张力， $R_1$ 是油滴右侧弯液面半径， $R_2$ 是油滴左侧弯液面半径。右侧弯液面张力指向左侧，左侧弯液面张力指向右侧。由于 $R_1$ 小于 $R_2$ ，附加阻力指向左侧，阻碍油滴进入小孔。而 $\text{CO}_2$ 的添加能起到类似表面活性剂的作用降低油水界面张力 $\gamma$ ，因此 $\text{CO}_2$ 的添加能降低附加阻力 $\Delta P$ ，进而降低了油滴通过孔喉的临界驱替力。

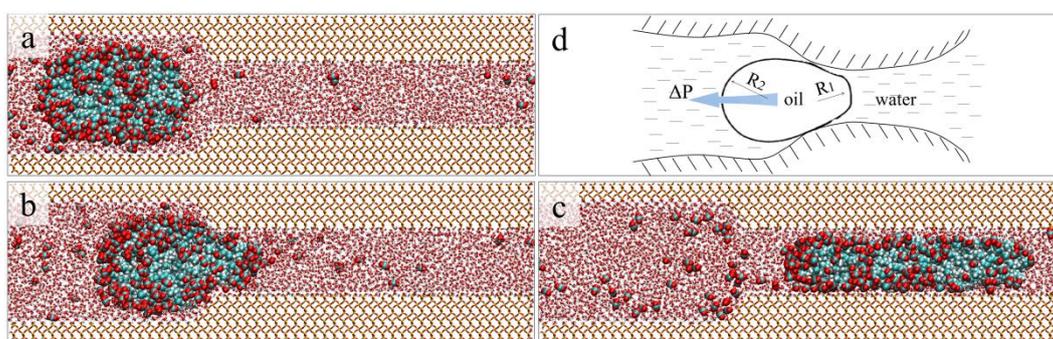


图 4-8 添加 200 个  $\text{CO}_2$  分子油滴转移截图，(a) 0 ns; (b) 1.9 ns; (c) 5 ns; (d) 贾敏效应示意图

Fig. 4-8 Typical snapshots of transport process of oil with 200  $\text{CO}_2$  molecules at (a) 0ns; (b) 1.9 ns; (c) 5 ns; (d) sketch map of Jamin effect.

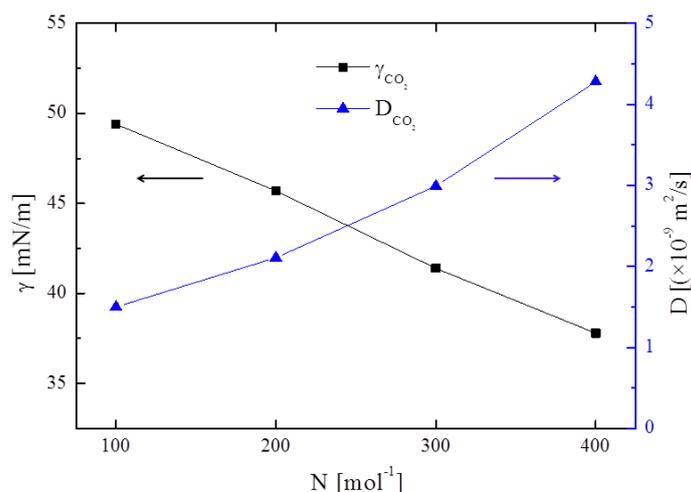


图 4-9 不同体系的油水界面张力和十二烷扩散系数

Fig. 4-9 The variations of IFT between oil and water and diffusion coefficient of dodecane molecule with amount of  $\text{CO}_2$  molecules

(3) 当油滴变形在小孔中稳定滑动时, 发现一个有趣的现象: 对添加了 CO<sub>2</sub> 的油滴的推力远小于对没有添加 CO<sub>2</sub> 的油滴的推力, 如图 4-7 最后 0.5 ns。为此, 我们对没有添加 CO<sub>2</sub> 的模拟体系重复模拟三次以验证其可重复性和合理性, 发现三次结果保持一致。聚集在油水界面附近的 CO<sub>2</sub> 分子为油滴形成了一个完整的物理屏蔽壳层, 促使十二烷分子远离小孔孔壁。这些 CO<sub>2</sub> 分子扮演着类似“气垫”的作用, 在油滴和孔壁间起到润滑和屏蔽作用<sup>[34, 35]</sup>, 因此油滴在小孔中滑动需要的推力明显减小。在宏观尺度下, 对应着储层渗透率改善, 驱替压力减小。

#### 4.4 本章小结

本章研究内容旨在加深对非常规储层超低渗透率的理解, 构建了油滴通过纳米孔喉的运输模型, 同时探讨了 CO<sub>2</sub> 的引入对提升原油运输能力影响机制。模拟结果证实, 在纳米尺度孔中, 孔喉对油滴的转移运输起到极大的阻碍作用, 因为油滴由大孔进入小孔时需要跨越一个能量势垒; 该能量势垒主要由迫使油滴形变耗能、孔壁对油滴滑动的阻碍作用以及贾敏效应产生的附加阻力共同组成。高的能量势垒产生了推动油滴通过孔喉高的临界驱替力。进一步研究发现, 向油滴中添加 CO<sub>2</sub> 能有效降低油滴通过孔喉的能量势垒以及临界驱替力, 这是因为 CO<sub>2</sub> 能溶胀油滴从而提升油滴形变能力, 另一方面是 CO<sub>2</sub> 能有效降低油水界面张力, 亦有利于油滴形变, 更重要的是界面张力的降低能有效降低贾敏效应产生的附加阻力。综上所述, CO<sub>2</sub> 的添加能有效促进油滴通过孔喉, 从宏观角度, 即是 CO<sub>2</sub> 的引入能有效提升储层原油的运输能力, 提高单位时间产量, 提高原油采收率。

## 结 论

本论文采用分子动力学模拟方法，通过构建驱替纳米孔中吸附原油模型和油滴通过纳米孔喉模型，深入研究超临界  $\text{CO}_2$  驱替吸附原油及孔喉处封堵原油的微观过程及微观作用机理。一方面，通过对比纯  $\text{CO}_2$  驱、水驱及水/ $\text{CO}_2$  交替驱的驱油效果及驱油过程，从微观角度揭示了水/ $\text{CO}_2$  交替驱中，水和  $\text{CO}_2$  各自的作用及二者的协同机制；另一方面，通过对比  $\text{CO}_2$  添加量的多少对油滴通过孔喉的影响，获得了油滴通过纳米孔喉过程中的受力曲线同时揭示了  $\text{CO}_2$  促进油滴通过孔喉的影响机制。通过以上研究，本文得到以下主要结论：

(1) 相对于纯  $\text{CO}_2$  驱和水驱，水  $\text{CO}_2$  交替驱是一种更高效的  $\text{CO}_2$  采油方式，水  $\text{CO}_2$  交替驱能有效降低储层孔道中残余油的饱和度，改善储层物性。在驱替过程中  $\text{CO}_2$  和水扮演不同的作用： $\text{CO}_2$  能高效的剥离非极性原油组分，而水能控制  $\text{CO}_2$  迁移率和高效地推动  $\text{CO}_2$  与非极性组分形成的油气混相在纳米孔道运输。进一步， $\text{CO}_2$  段塞和水段塞在驱油过程中的协同作用被发现，如：高的烷烃溶解效率、快速的孔道残余水排出、孔道内流体流动半径扩宽等。总之  $\text{CO}_2$  与水的共同作用最终赋予了水  $\text{CO}_2$  交替驱对储层孔隙中吸附原油更高效的剥离和驱替特性。

(2) 在纳米尺度孔中，孔喉对油滴的转移运输起到极大的阻碍作用，油滴由大孔进入小孔时需要跨越一个能量势垒；该能量势垒主要由迫使油滴形变耗能、油滴与孔壁间的相互作用以及贾敏效应产生的附加阻力共同组成。高的能量势垒导致了油滴通过孔喉高的临界驱替力。进一步研究发现，向油滴中添加  $\text{CO}_2$  能有效降低油滴通过孔喉的能量势垒以及临界驱替力，这是因为  $\text{CO}_2$  能溶胀油滴而提升油滴形变能力，另一方面是  $\text{CO}_2$  能有效降低油水界面张力，亦有利于油滴形变，更重要的是界面张力的降低能有效降低贾敏效应产生的附加阻力。总之， $\text{CO}_2$  的添加能有效促进油滴通过孔喉，从宏观角度，即是  $\text{CO}_2$  的引入能有效提升储层原油的运输能力，提高单位时间产量，提高原油采收率。

综上所述，本文针对非常规储层中的岩石对原油吸附问题及纳米孔喉阻碍原油运输问题开展重点研究，从微观角度论证了超临界  $\text{CO}_2$  作为主要驱替剂提高非常规原油采收率的可行性。如若本文研究内容对当前我国重点发展的非常规油气资源开采战略能尽微薄之力，笔者也深感欣慰！另一方面，从作者文献调研结果而言，本文是首次采用分子

动力学模拟方法开展水  $\text{CO}_2$  交替驱对吸附原油的剥离/驱替机制以及油滴通过纳米孔喉输运行为的相关研究。希望对以后相关研究有所借鉴和帮助！

## 参考文献

- [1] Dong T., Harris N. B.. 8 Pore Size Distribution and Morphology in the Horn River Shale, Middle and Upper Devonian, Northeastern British Columbia, Canada[J]. American Association of Petroleum Geologists, 2013, 67-99.
- [2] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 67-99.
- [3] Brower K., Morrow N.. Fluid flow in cracks as related to low-permeability gas sands[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1985, 25(02):191-201.
- [4] Nelson P. H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. AAPG bulletin, 2009, 93(3):329-340.
- [5] Howarth R. W., Ingraffea A, Engelder T. Natural gas: Should fracking stop?[J]. Nature, 2011, 477(7364):271-275.
- [6] Luo X., Wang S., Wang Z., et al. Experimental investigation on rheological properties and friction performance of thickened CO<sub>2</sub> fracturing fluid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 133:410-420.
- [7] Ribeiro L. H., Li H., Bryant J. E.. Use of a CO<sub>2</sub>-Hybrid Fracturing Design To Enhance Production From Unpropped-Fracture Networks[J]. SPE Production & Operations, 2016.
- [8] 李孟涛, 张浩, 刘先贵, 等. CO<sub>2</sub> 驱油化学机理实验研究[J]. 化学与生物工程, 2005, (09):29-31+49.
- [9] 郭平, 李苗. 低渗透砂岩油藏注 CO<sub>2</sub> 混相条件研究[J]. 石油与天然气地质, 2007, 28(5):687-692.
- [10] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. 岩石学报, 2011, (06):1857-1864.
- [11] 姜在兴, 张文昭, 梁超, 等. 页岩油储层基本特征及评价要素[J]. 石油学报, 2014, (01):184-196.
- [12] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2013:73-74.
- [13] Schieber J. Common themes in the formation and preservation of intrinsic porosity in shales and mudstones-illustrated with examples across the Phanerozoic[J]. Society of

Petroleum Engineers, 2010.

[14] Attwood D. Microscopy: Nanotomography comes of age[J]. Nature, 2006, 442(7103):642-643.

[15] 裴鑫岩, 侯凌云, 莫崇康, 等. 航空煤油替代燃料模型热物性[J]. 航空动力学报, 2015, (09):2122-2128.

[16] 曾忠杰. 二氧化碳泡沫压裂液流变性及压裂设计模型研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2006.

[17] 王磊. 超临界二氧化碳剥蚀原油机理的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.

[18] 苏宝根. 超临界 CO<sub>2</sub> 微乳液的热力学性质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

[19] 赵国强, 刘尧文, 张书平, 等. 二氧化碳对高凝油物性影响的实验研究[J]. 江汉石油职工大学学报, 2003, (04):35-37.

[20] Bhupesh C. Supercritical fluid extractrion oils from ginger root: Experiments and modeling[J]. Ind Eng Chem, 1996, 35(2):607-612.

[21] Li H., Qin J., Yang D. An improved CO<sub>2</sub>-oil minimum miscibility pressure correlation for live and dead crude oils[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(8):3516-3523.

[22] Brennecke J. F., Eckert CA. Phase equilibria for supercritical fluid process design[J]. AIChE Journal, 1989, 35(9):1409-1427.

[23] 曹建, 蒲万芬, 赵金洲, 等. 就地 CO<sub>2</sub> 提高原油采收率机理研究[J]. 石油地质与工程, 2006, (06):46-7+50.

[24] 李孟涛, 单文文, 刘先贵, 等. 超临界二氧化碳混相驱油机理实验研究[J]. 石油学报, 2006, (03):80-83.

[25] 薛海涛, 卢双舫, 付晓泰, 等. 溶气原油体积系数、密度的预测模型[J]. 地球化学, 2003, (06):613-618.

[26] Liu B., Shi J., Sun B., et al. Molecular dynamics simulation on volume swelling of CO<sub>2</sub>-alkane system[J]. Fuel, 2015, 143:194-201.

[27] 王守岭, 孙宝财, 王亮, 李中汝, 杨俊. CO<sub>2</sub> 吞吐增产机理室内研究与应用[J]. 钻采

工艺, 2004, (01):98-101+7.

[28] 李士伦, 周守信, 杜建芬, 等. 国内外注气提高石油采收率技术回顾与展望[J]. 油气地质与采收率, 2002, (02):1-5.

[29] Liu B., Shi J., Wang M., et al. Reduction in interfacial tension of water–oil interface by supercritical CO<sub>2</sub> in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 111:171-178.

[30] Zhao L., Tao L., Lin S. Molecular Dynamics Characterizations of the Supercritical CO<sub>2</sub>–Mediated Hexane–Brine Interface[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(9):2489-2496.

[31] Sadlej J., Makarewicz J., Chałasiński G. Ab initio study of energy, structure and dynamics of the water–carbon dioxide complex[J]. The Journal of chemical physics, 1998, 109(10):3919-3927.

[32] Dawson R., Stevens L. A., Drage TC, et al. Impact of water coadsorption for carbon dioxide capture in microporous polymer sorbents[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(26):10741-10744.

[33] 秦积舜. 油层物理学[M]. 东营: 石油大学出版社, 2001.

[34] Le T., Ogbe S., Striolo A., Cole D. R. N-octane diffusivity enhancement via carbon dioxide in silica slit-shaped nanopores – a molecular dynamics simulation[J]. Molecular Simulation, 2015, 42(9):745-752.

[35] Le T., Striolo A., Cole D. R. CO<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixtures simulated in silica slit pores: relation between structure and dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(27):15274-15284.

[36] Phan A., Cole D. R., Striolo A. Aqueous methane in slit-shaped silica nanopores: high solubility and traces of hydrates[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(9):4860-4868.

[37] Doscher T. M., El-Arabi M. High pressure model studies of oil recovery by carbon dioxide. Conference High pressure model studies of oil recovery by carbon dioxide[J]. Society of Petroleum Engineers, 1981.

- [38] Koottungal L. 2008 worldwide EOR survey[J]. Oil and Gas Journal, 2008, 106(15):47.
- [39] 高慧梅, 何应付, 周锡生. 注二氧化碳提高原油采收率技术研究进展[J]. 特重油气藏, 2009, 16(1):6-12.
- [40] 杨胜来, 王亮, 何建军, 等. CO<sub>2</sub> 吞吐增油机理及矿场应用效果[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2004, 19(6):23-26.
- [41] Gozalpour F., Ren S., Tohidi B. CO<sub>2</sub> EOR and storage in oil reservoir[J]. Oil & gas science and technology, 2005, 60(3):537-546.
- [42] Harris J. G., Yung KH. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(31):12021-12024.
- [43] Lopez D., Perez T., Simison S. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal[J]. Materials & Design, 2003, 24(8):561-575.
- [44] 孙升. 钙泵蛋白和受磷蛋白的分子动力学研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2007.
- [45] Potoff J. J., Siepmann J. I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. AIChE journal, 2001, 47(7):1676-1682.
- [46] Firouzi M., Tsotsis T. T., Sahimi M. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of transport and separation of supercritical fluid mixtures in nanoporous membranes. I. Results for a single carbon nanopore[J]. The Journal of chemical physics, 2003, 119(13):6810-6822.
- [47] 张军, 房体明, 王业飞, 等. 烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2015, 39(2):124-129.
- [48] Wang P., Dong Z-j, Tan Y-q, et al. Investigating the Interactions of the Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Four Fractions in Asphalt Binders by Molecular Simulations[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1):112-121.
- [49] Zhao L., Lin S., Mendenhall J. D., Yuet PK, Blankschtein D. Molecular dynamics investigation of the various atomic force contributions to the interfacial tension at the supercritical CO<sub>2</sub>-water interface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(19):6076-6087.

- [50] Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(6):700-714.
- [51] Chen Y., He J., Wang Y., et al. GC-MS used in study on the mechanism of the viscosity reduction of heavy oil through aquathermolysis catalyzed by aromatic sulfonic  $H_3PMo_{12}O_{40}$ [J]. *Energy*, 2010, 35(8):3454-3460.
- [52] Qiao R., Zhang R., Zhu W., et al. Lab simulation of profile modification and enhanced oil recovery with a quaternary ammonium cationic polymer[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1):111-115.
- [53] Wu J., He J., Torsater O., et al. Effect of nanoparticles on oil-water flow in a confined nanochannel: a molecular dynamics study[J]. *Society of Petroleum Engineers*, 2012.
- [54] Yuan Q., Sun C-Y, Yang X., et al. Recovery of methane from hydrate reservoir with gaseous carbon dioxide using a three-dimensional middle-size reactor[J]. *Energy*, 2012, 40(1):47-58.
- [55] Shen Z., Wang H., Li G. Feasibility analysis of coiled tubing drilling with supercritical carbon dioxide[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6):743-747.
- [56] van Bergen F., Gale J., Damen K. J., Wildenborg AFB. Worldwide selection of early opportunities for CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery and CO<sub>2</sub>-enhanced coal bed methane production[J]. *Energy*, 2004, 29(9–10):1611-1621.
- [57] Hamouda A., Chukwudeme E, Mirza D. Investigating the effect of CO<sub>2</sub> flooding on asphaltenic oil recovery and reservoir wettability[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(2):1118-1127.
- [58] Orr Jr F., Heller J. P., Taber J. J. Carbon dioxide flooding for enhanced oil recovery: Promise and problems[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1982, 59(10):810A-817A.
- [59] Christensen J. R., Stenby E. H., Skauge A. Review of WAG field experience[C]. *Conference Review of WAG field experience*. Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [60] Kulkarni M. M., Rao D. N. Experimental investigation of miscible and immiscible Water-Alternating-Gas (WAG) process performance[J]. *Journal of Petroleum Science and*

Engineering, 2005, 48(1):1-20.

[61] Han L., Gu Y.. Optimization of miscible CO<sub>2</sub> water-alternating-gas injection in the Bakken formation[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11):6811-6819.

[62] Yang Z., Li M., Peng B., et al. Dispersion Property of CO<sub>2</sub> in Oil. 1. Volume Expansion of CO<sub>2</sub>+ Alkane at near Critical and Supercritical Condition of CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(3):882-889.

[63] Sun C-Y, Chen G-J. Measurement of interfacial tension for the CO<sub>2</sub> injected crude oil+ reservoir water system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(3):936-938.

[64] Georgiadis A., Maitland G., Trusler J. M., Bismarck A. Interfacial Tension Measurements of the (H<sub>2</sub>O+ n-Decane+ CO<sub>2</sub>) Ternary System at Elevated Pressures and Temperatures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(12):4900-4908.

[65] Botan A., Rotenberg B., Marry V., et al. Hydrodynamics in clay nanopores[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(32):16109-16115.

[66] Zhang L., Lu X., Liu X., et al. Surface Wettability of Basal Surfaces of Clay Minerals: Insights from Molecular Dynamics Simulation[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(1):149-160.

[67] Sedghi M., Piri M., Goual L.. Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Crude Oil/Brine Displacement in Calcite Mesopores[J]. Langmuir, 2016, 32(14):3375-84.

[68] Wu H., Chen J., Liu H. Molecular Dynamics Simulations about Adsorption and Displacement of Methane in Carbon Nanochannels[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(24):13652-13657.

[69] Koretsky C. M., Sverjensky D. A., Sahai N. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry; implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics[J]. American Journal of Science, 1998, 298(5):349-438.

[70] Alvarez F., Flores E., Castro L., Hernández J, López A, Vazquez F. Dissipative Particle Dynamics (DPD) Study of Crude Oil– Water Emulsions in the Presence of a Functionalized Co-polymer†[J]. Energy & Fuels, 2010, 25(2):562-567.

[71] Zhou W., Lu Y., Gao C., et al. Effects of Flow Pattern and Pore Size on Immiscible

- Continuous Three-Phase Displacement[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2):717-724.
- [72] Zhong J., Wang P., Zhang Y., et al. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study[J]. *Energy*, 2013, 59:295-300.
- [73] Wang F-C, Wu H-A. Enhanced oil droplet detachment from solid surfaces in charged nanoparticle suspensions[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(33):7974-7980.
- [74] Thermophysical properties of fluid systems. National Institute of Standards and Technology (NIST); 2011. <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>
- [75] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of computational physics*, 1995, 117(1):1-19.
- [76] Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1):33-38.
- [77] Cygan R. T., Liang J. J., Kalinichev A. G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4):1255-1266.
- [78] Vorobyov I., Anisimov V. M., Greene S., et al. Additive and classical drude polarizable force fields for linear and cyclic ethers[J]. *Journal of chemical theory and computation*, 2007, 3(3):1120-1133.
- [79] Zoete V., Cuendet M. A., Grosdidier A., et al. SwissParam: a fast force field generation tool for small organic molecules[J]. *Journal of computational chemistry*, 2011, 32(11):2359-2368.
- [80] Toukan K., Rahman A.. Molecular-dynamics study of atomic motions in water[J]. *Physical Review B*, 1985, 31(5):2643.
- [81] Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. *Molecular physics*, 1984, 52(2):255-268.
- [82] Darden T., York D., Pedersen L. Particle mesh Ewald: An  $N \cdot \log(N)$  method for Ewald sums in large systems[J]. *The Journal of chemical physics*, 1993, 98(12):10089-10092.
- [83] Li X., Xue Q., Zhu L., et al. How to select an optimal surfactant molecule to speed up the

oil-detachment from solid surface: A computational simulation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 147:47-53.

[84] Kunieda M., Nakaoka K., Liang Y., et al. Self-Accumulation of Aromatics at the Oil–Water Interface through Weak Hydrogen Bonding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(51):18281-18286.

[85] Aguilera R. Flow units: From conventional to tight-gas to shale-gas to tight-oil to shale-oil reservoirs[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2014, 17(02):190-208.

[86] Bousige C., Ghimbeu CM, Vix-Guterl C, et al. Realistic molecular model of kerogen's nanostructure[J]. *Nature materials*, 2016, 15(5):576-582.

[87] Obliger A., Pellenq R, Ulm FJ, et al. Free Volume Theory of Hydrocarbon Mixture Transport in Nanoporous Materials[J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(19):3712-3717.

[88] Baihly J. D., Altman R. M., Malpani R., et al. Shale gas production decline trend comparison over time and basins[C]. *Conference Shale gas production decline trend comparison over time and basins*. Society of Petroleum Engineers, 2010.

[89] Monteiro P. J., Rycroft C. H., Barenblatt G. I. A mathematical model of fluid and gas flow in nanoporous media[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(50):20309-20313.

[90] Lillies A. T., King S. R. Sand fracturing with liquid carbon dioxide[C]. *Conference Sand fracturing with liquid carbon dioxide*. Society of Petroleum Engineers, 1982.

[91] Georgiadis A., Llovel F., Bismarck A., et al. Interfacial tension measurements and modelling of (carbon dioxide+n-alkane) and (carbon dioxide+ water) binary mixtures at elevated pressures and temperatures[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 55(2):743-754.

[92] Yan Y., Li C., Dong Z., et al. Enhanced oil recovery mechanism of CO<sub>2</sub> water-alternating-gas injection in silica nanochannel[J]. *Fuel*, 2017, 190:253-259.

[93] de Almeida J. M., Miranda C. R. Improved oil recovery in nanopores: NanoIOR[J]. *Scientific reports*, 2016, 6:28128.

[94] Xue Q., Tao Y., Liu Z., et al. Mechanism of oil molecules transportation in nano-sized

- shale channel: MD simulation[J]. RSC Advances, 2015, 5(33):25684-25692.
- [95] Lee T., Bocquet L., Coasne B. Activated desorption at heterogeneous interfaces and long-time kinetics of hydrocarbon recovery from nanoporous media[J]. Nature communications, 2016, 7:11890.
- [96] Yan H., Yuan S. Molecular Dynamics Simulation of the Oil Detachment Process within Silica Nanopores[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(5):2667-2674.
- [97] Wang S., Javadpour F., Feng Q. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. Fuel, 2016, 171:74-86.
- [98] Izrailev S., Stepaniants S., Isralewitz B., et al. Steered molecular dynamics[M]. Computational molecular dynamics: challenges, methods, ideas: Springer; 1999. 39-65.
- [99] Chen W., Foster A. S., Alava M. J., et al. Stick-slip control in nanoscale boundary lubrication by surface wettability[J]. Physical review letters, 2015, 114(9):095502.
- [100] Ma Y., Zhang H., Hao Q., et al. Molecular Dynamics Study on Mechanism of Preformed Particle Gel Transporting Through Nanopores: Deformation and Dehydration[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(34):19389-19395.
- [101] Dai L., Zhang Y. Experimental study of oil–water two-phase flow in a capillary model[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 108:96-106.
- [102] Dong M., Fan Q., Dai L. An Experimental Study of Mobilization and Creeping Flow of Oil Slugs in a Water-Filled Capillary[J]. Transport in Porous Media, 2009, 80(3):455-467.
- [103] Liang M., Yang S., Miao T., et al. Minimum applied pressure for a drop through an abruptly constricted capillary[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2015, 19(1):1-8.
- [104] Fang T., Shi J., Sun X., et al. Supercritical CO<sub>2</sub> selective extraction inducing wettability alteration of oil reservoir[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 113:10-15.
- [105] Javanbakht G., Sedghi M., Welch W., et al. Molecular Dynamics Simulations of CO<sub>2</sub>/Water/Quartz Interfacial Properties: Impact of CO<sub>2</sub> Dissolution in Water[J]. Langmuir, 2015, 31(21):5812-5819.
- [106] Smith W., Crane M. D. The Jamin effect in cylindrical tubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52(4):1345-1349.

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

### 发表学术论文:

- [1]. Youguo Yan, **Chuanyong Li**, Zihan Dong, Timing Fang, Baojiang Sun, Jun Zhang\*. Enhanced oil recovery mechanism of CO<sub>2</sub> water-alternating-gas injection in silica nanochannel [J]. Fuel, 2017, 190: 253–259.
- [2]. Youguo Yan\*, **Chuanyong Li**, Lixia Zhou, Wei Xiong, Jun Zhang. Regulation of size and uniformity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanooctahedra [J]. Nanoscale, 2016, 8: 13708-13713.
- [3]. Youguo Yan, **Chuanyong Li**, Lixia Zhou, Bing Liu, Jun Zhang\*. Tuning aspect ratio of hierarchical ZnO nanotetrapod [J]. Applied Physics A, 2016, 122:1016.
- [4]. Wen Li, Xin Zheng, Zihan Dong, **Chuanyong Li**, Wensen Wang, Youguo Yan\*, and Jun Zhang\*. Molecular Dynamics Simulations of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation through Two-Dimensional Graphene Oxide Membranes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(45): 26061-26066.
- [5]. Youguo Yan, **Chuanyong Li**, Zihan Dong, Xin Zheng, Pan Wang, Timing Fang, Jun Zhang\*. Molecular simulation insights into on CO<sub>2</sub> activating hydrocarbon transport through nanopore throat[J]. Energy, submission.

## 致 谢

论文搁笔之际，方感入学犹如昨天，离开近在咫尺。一路走来，时至今日，心亦放空，唯存感激！

感谢我的导师燕友果副教授。是他在我犹豫不决的时候，以肯定的态度带我走进当前专业、走进硕士生涯，接触不一样的学习生活方式；是他在我遭遇低谷时，以亲生经历、自我剖析形式，告诉我困难是暂时的、前行是必须的；是他与我讨论交流时，贴膝而坐、坦诚相言，良师亦益友。师恩如海，衔草难报，自当铭记，来日方长。

感谢张军教授提供了家庭般温馨的优秀科研平台，感谢三年来次次苦口婆心式的敦敦教诲。张军教授本着崇高的社会责任感，培养人锻炼人塑造人，把每个学生当作一颗树苗，为其指出太阳的方向。东西南北春常在，唯有师恩留心间。

感谢课题组刘冰老师、孙晓丽老师的指导和帮助，祝老师们工作顺利、幸福快乐、桃李满天下。感谢王攀师兄、李振师兄、李文师兄、刘亮师兄、陈海香师姐、房体明师兄、王涛师兄、马云云师姐、董子晗师弟、裴帅师弟等及同级同甘共苦的朋友刘志斌、郑鑫、张琰的帮助和陪伴，朝八晚十一的日子里有你们真好。感谢舍友刘晓龙、李可和王洪兵平日里的宽容和帮助。

谁言寸草心，报得三春晖！感谢我的父母我的家人，是你们默默的奉献助我完成学业；是你们放手的爱让我自由地追逐梦想。

此刻，荟萃湖的水碧波荡漾，东营的石榴花将开，中南海的风腥味犹在，石大女神高高伫立。感谢石大七年的培养，他日我将再来！