

中图分类号: TE319

单位代码: 10425

学 号: Z19140004



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

致密储层中油溶性降黏剂降黏机理的分子模拟研究

**Molecular simulation of the viscosity reduction mechanism of
oil-soluble viscosity reducers in tight reservoirs**

工程领域: 材料工程

研究方向: 能源新材料技术与应用

作者姓名: 于顺昌

指导教师: 燕友果 教授

二〇二二年五月

中图分类号：TE319

单位代码：10425

学 号：Z19140004



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

致密储层中油溶性降黏剂降黏机理的分子模拟研究

Molecular simulation of the viscosity reduction mechanism of
oil-soluble viscosity reducers in tight reservoirs

工程领域：材料工程

研究方向：能源新材料技术与应用

作者姓名：于顺昌

指导教师：燕友果 教授

现场导师：靳彦欣 教授级高级工程师

二〇二二年五月

**Molecular simulation of the viscosity reduction mechanism of
oil-soluble viscosity reducers in tight reservoirs**

A thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Yu Shunchang

Supervisor: Prof. Yan Youguo

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈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：_____ 日期： 年 月 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”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》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：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘 要

致密储层中原油流动性差，导致水驱过程中纳米孔道中的原油无法得到有效驱替。黏度是影响纳米孔道中原油流动性的关键因素，研究如何降低原油黏度，对于降低原油进入纳米孔道的阻力，提高原油的驱替效率具有重要意义。近年来，分子动力学由于在探究微观过程中具有独特优势，被广泛地应用于多个领域中。本文采用分子动力学模拟方法，研究了油溶性降黏剂对体相原油和受限空间中原油的降黏机理，验证了油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油驱替效率的提高。具体的研究成果如下：

(1) 揭示了油溶性降黏剂对于体相原油的降黏机理。研究了原油组分对于原油黏度的影响，分析了原油组分与油滴整体间的结合强度，发现不同油组分对于原油黏度的影响是不同的，致密油分子间的范德华力对黏度的影响比静电力的大。考察了油溶性降黏剂对于原油黏度的降低效果以及对原油结构的影响。发现油溶性降黏剂可以有效降低原油的黏度，使原油中的烷烃分子变得更加舒展，降低油分子的聚集程度，破坏油滴的稳定结构。

(2) 明确了油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油的降黏机理。对比了体相与纳米受限空间中原油的黏度，发现纳米受限空间使得原油的黏度增大。研究了不同孔径以及纳米孔道的功能性对原油的黏度的影响，结果发现孔径越小的纳米孔道当中原油黏度越大，孔道与原油的相互作用越强，粘度越大。研究了油溶性降黏剂对于纳米受限空间中原油的降黏效果，发现油溶性降黏剂对小孔径纳米孔道中原油的降黏效果比大孔径中的要好，同时增大了原油在纳米孔道中流动时的滑移速度。

(3) 验证了油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油的降黏作用。以水驱为例，研究了水驱过程，将其分为 4 个阶段：原油压缩阶段、原油入孔阶段、平稳驱替阶段以及水窜阶段。研究了油溶性降黏剂对水驱过程中原油受到的阻力大小的影响，发现油溶性降黏剂可以有效降低原油在入孔阶段以及平稳驱替阶段中受到的阻力，使得原油更容易被从纳米孔道中驱替出来，从而提高了原油的驱替效率。

关键词：分子动力学模拟，致密油藏，纳米孔道，黏度，尺寸效应

Molecular simulation of the viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducers in tight reservoirs

Yu Shunchang (Material Science and Engineering)

Directed by Prof. Yan Youguo

Abstract

The poor mobility of oil in tight reservoirs leads to ineffective replacement of oil in the nano-pore during water drive. Viscosity is the key factor affecting the mobility of oil in nano-pore, and it is important to study how to reduce the viscosity of oil to reduce the resistance of oil to enter the nanopore and enhance the replacement efficiency of oil. In recent years, molecular dynamics has been widely applied in many fields due to its unique advantages on probing microscopic processes. In this thesis, the viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducers on tight oil in bulk phase and nano-confined space is investigated by using molecular dynamics simulation method, and the improvement of oil-soluble viscosity reducers on the displacement efficiency of tight oil in nano-confined space is verified. The concrete results of research are as follows.

(1) The viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducers for tight oil in bulk phase was revealed. The effect of oil components on the viscosity of tight oil was investigated, and the bonding strength between oil components and droplets was analyzed. It was found that the effect of different oil components on oil viscosity was different, and the van der Waals force between dense oil molecules had a greater effect on the viscosity than the electrostatic force. The effect of oil-soluble viscosity reducers on the viscosity and structure of tight oil were investigated. It was found that oil-soluble viscosity reducers can effectively reduce the viscosity of tight oil, making the alkane($n-C_{15}$) molecules more porous, reducing the degree of aggregation of oil molecules and destroying the structure of oil droplets.

(2) The viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducer on tight oil in nano-confined space was clarified. The viscosity of tight oil in bulk and nano-confined space was compared, and it was found that the nano-confined space increased the viscosity of tight oil. The effects of different pore sizes and the functionality of nano-pores on the viscosity of

tight oil were studied. The results showed that the smaller the pore size of the nano-channels, the higher the viscosity of the crude oil, the stronger the interaction between the pores and oil, the greater the viscosity. The viscosity reduction effect of oil-soluble viscosity reducer on tight oil in nano-confined space was studied, and it was found that the oil-soluble viscosity reducer has better viscosity reduction effect on tight oil in smaller nano-pore than that in larger nano-pore, and at the same time increased the viscosity of tight oil in nano-pore, and the slip velocity when oil flows in the channel.

(3) The viscosity reduction effect of oil-soluble viscosity reducers on tight oil in nano-confined space was verified. For an example of water drive, the water drive process of tight oil was studied and divided into four stages: oil compression stage, oil entering stage, smooth charging stage and water breakthrough stage. The effect of oil-soluble viscosity reducers on the resistance of tight oil in the water drive process was investigated. It was found that the oil-soluble viscosity reducers could effectively reduce the resistance of tight oil in the oil entering stage and smooth charging stage, making tight oil more easier to be driven from the nano-pore, improving the displacement efficiency of tight oil in nano-pore.

Key words: molecular dynamics simulation, tight oil, nanopores, viscosity, size effect

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 致密油简介	2
1.2.1 致密油的定义	2
1.2.2 致密油的储层特征	3
1.3 致密油的勘探开发方式	5
1.3.1 致密油藏的水驱开发方式	5
1.3.2 致密油藏中原油的流动特征	6
1.3.3 降黏剂的分类及降黏机理	7
1.4 分子模拟在流体黏度中的应用现状	8
1.5 本论文的研究内容和意义	9
第二章 油溶性降黏剂对体相原油的降黏机理研究	10
2.1 引言	10
2.2 模型构建与计算方法的介绍	10
2.2.1 模型的构建和力场参数的选用	10
2.2.2 模拟参数的设置	12
2.3 结果与分析	12
2.3.1 体相原油黏度的计算方法	12
2.3.2 油组分对原油黏度的影响	13
2.3.3 体相原油中油溶性降黏剂的降黏机理研究	18
2.4 本章小结	25
第三章 油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油的降黏机理研究	26
3.1 引言	26
3.2 模型构建与计算方法的介绍	26
3.2.1 模型的构建	26
3.2.2 模拟参数设置	28
3.3 结果与分析	29

3.3.1 体相与纳米受限空间中原油黏度的对比.....	29
3.3.2 孔径尺寸影响下油溶性降黏剂降黏机理研究.....	32
3.3.3 孔道功能性影响下油溶性降黏剂降黏机理研究.....	42
3.4 本章小结	45
第四章 油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油驱替效率的影响.....	47
4.1 模型构建与模拟方法介绍	47
4.2 结果分析与讨论	48
4.2.1 水驱过程中原油在纳米受限空间中的流动受阻行为.....	48
4.2.2 油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油流动受阻行为的影响.....	49
4.3 本章小结	50
结 论.....	51
参考文献.....	52
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	59
致 谢.....	60

第一章 绪论

1.1 引言

随着世界对化石能源的需求量越来越大，传统的石油产量不断下降，人们越来越发现非常规油气具有较好的前景。近些年来中国也开展非常规油气的研究，发现了大量丰富的非常规油气资源，积累了大量开发经验^[1]。

我国的致密油储量很是丰富而且分布的面积较大。中国目前已经陆续在内陆的许多盆地地区均勘探出资源量可观的致密油藏，无论是在地层中的空间大小还是在地质年代的跨度长短上均达到了一定的规模，据统计这些盆地的致密油资源量预估达到了 $200 \times 10^8 \text{ t}$ ^[2-5]。面对储量如此丰富的致密油，如何科学有效地对其进行勘探和开发，实现常规油气产出向非常规油气产出转变，对于稳定地供给石油满足能源需求拥有十分重要的意义^[6]。

致密油藏与常规油藏的不同之处在于致密储层极其致密，渗透率极低，并且在三维空间中呈现出广泛发育的网状孔喉结构。致密储层具有多尺度特征，从场发射扫描电镜和纳米 CT 等实地探测结果的分析来看，致密油储层空间中的孔喉直径多为纳米级别，直径位于 100~900nm 之间^[7, 8]。由于储层的吼道尺寸达到了纳米级别，此时孔壁对于纳米原油流体的作用非常地强，这时常规储层中原油的流动规律和地质理论不适应致密储层^[9]。目前，致密储层中原油的开采和流动迫切地需要新的理论来解决实际开发中面临的诸多难点，而现下的理论研究和开发方法等大多还处于探索阶段，我们国家对于致密油的了解还比较薄弱。

致密储层中的油气达西渗流不明显，没有稳定的自然工业产能，需要通过改善储集层的性质或者改变原油的流动性来获得商业化的产能，而水驱开采方式仍然是致密油开采方式中最重要的开采方式之一^[10]。但是我国的致密油储层具有低渗透率、孔隙度低和可动原油占比较低，孔喉微小等特征，尤其是准噶尔、松辽和鄂尔多斯地区的致密储层中的原油的流度与稠油的流度一致，流动性极差^[11, 12]，这也造成了注水开发的过程中水无法有效地进入到纳米孔隙当中形成对原油的有效驱替。致密油藏中水驱原油的阻力受到油相黏度的影响，原油的黏度越大，启动压力梯度越大^[13]。所以，深入地研究致密储层中原油的物性和黏度以及如何降低原油的黏度以提高储层中原油的

流动性对于提高储层的有效渗透率，降低原油受到的阻力具有十分重要的意义。

1.2 致密油简介

1.2.1 致密油的定义

致密油的概念出现于 1947 年之前，当时仅仅用于描述致密砂岩中的原油^[14]。随着致密油概念的不断拓展，海内外专家对于如何界定致密油产生了不同的观点，例如美国的许多石油公司和能源部门^[15, 16]一般将低渗透油藏中的原油称为致密油，包括使用水力压裂技术、水平钻井技术从页岩层系中采出的石油，而美国的国家石油委员会^[15]却将位于较深的地层中的沉积岩中含有的石油称为致密油；加拿大把页岩中的石油定义位轻质致密油、页岩致密油，并且认为致密油大多产生于页岩层中低渗透率的粉砂岩、砂岩、灰岩和白云岩的夹层中^[15]。Mille^[17]曾经提出轻质致密油的概念，并且还针对轻质致密油和油页岩在 API、黏度和开发方式等方面做了对比。国际上也对致密油进行了多维度的定义，贾承造等人^[4]认为致密油存在两种状态，一种是吸附态，另一种是游离态，它分布在生油岩和与之临近的砂岩和碳酸岩中，很难发生移动。林森虎等人^[18]提出了不同的看法，他们也认为致密油有两种形式，埋藏在有机质较为丰富的页岩、含有机质泥较多的粉砂岩和砂岩之间的间隔层中，一个较为显著的特点是这些生油的层系既可以产生原油也可以储存它。姜在兴等人^[19]对致密油所在的储层的物性做了界定，将致密油储层界定为孔隙度小 $<10\%$ ，渗透率 $<0.1\text{mD}$ 的储层，但他们将页岩油和页岩有机层附近的石油从致密油的范畴中去掉了。上面关于致密油的定义虽然都是站在不同的角度对致密油进行定义的，但除了对于开发方式的一致认同外，各个定义在储层的类型、物性的认识上都存在差异，特别是在区分致密油和页岩油这一点上。Clarkson 等人^[20]也根据原油分布特征区分了页岩油和致密油，将原油分为三类，分别为裙边油（Halo oil）、致密油和页岩油，并从地质特征角度给页岩油下了定义，认为生油的储层中碳酸岩和碎屑岩等较为致密的岩石类型的间隙中的原油为页岩油，裙边油分布于常规储层外围呈现环带状，与常规储层并没有明显的界限并且还存在着较大的缝隙。从上述针对于致密油不同的理解和界定可以得到关于致密油定义的一些共同点：致密油是指通过游离态和吸附态两种状态蕴含于没有被纳入常规储层的致密储层和深层致密岩中，无自然产能且必须通过水力压裂等储层改造技术才能实现有效原油产出

的石油^[15]。

1.2.2 致密油的储层特征

(1) 岩石学特征

表 1-1 中国主要盆地的主要储层类型^[21]
Table 1-1 Main reservoir types in China's main basins^[21]

含油盆地	含油层系	储层类型
准噶尔盆地	二叠系	灰质白云岩
三塘湖盆地	二叠系	白云岩、灰岩、黑色泥岩
鄂尔多斯盆地	三叠系	粉细砂岩
四川盆地	侏罗系	泥质灰岩、粉细砂岩、介壳灰岩
吐哈盆地	侏罗系	粉细砂岩
松辽盆地	白垩系	致密砂岩
酒西盆地	白垩系	粉砂岩、碳酸盐岩
渤海湾盆地	古近系	白云岩、致密砂岩
柴达木盆地	新近系	泥灰岩、粉砂岩、藻灰岩

储层岩石成分的组成特征决定着致密油储层的成岩作用的类型、速率以及规模，决定孔隙的演化过程。形成致密储层的岩石成分复杂多样，从吉木萨尔凹陷致密油藏中的勘探研究结果来看，致密储层的岩石类型主要为石英、长石、方解石、白云石以及粘土矿物等类型^[22]。按照组分来分为陆源碎屑组分（以长石和岩石碎屑为主）、碳酸盐组分（主要组分为泥晶）、火山碎屑岩组分（以火山凝灰为主）另外还有有机质组分^[22]。对鄂尔多斯盆地陕斜坡致密储层的勘探中发现其主要的岩性为石英砂岩、泥岩和岩屑砂岩，山一段以细粒岩、屑砂岩、岩屑质、石英砂岩和泥岩为主，泥岩中常含不规则砂质条带^[23]。表 1-1 中概括了中国主要盆地的主要储层类型。

从上述的分析中可以看出中国致密油的储层类型复杂多样，不同地区具有不同的储层类型，并且矿物类型也复杂多变，因此针对致密油的流动行为的研究必须考虑储层的矿物类型组成以及储层的类型。

(2) 孔隙特征

石油地质方面的专家非常关注储层的孔隙结构，因为孔隙的结构特征关系着储层好坏，决定着开采储层中原油的难易程度。随着近年来对致密储层研究的深入，人们

发现在致密储层中存在着大量相互交联的纳米孔隙结构。北美和中国曾统计过致密储层的孔喉分布，结果发现致密砂岩中孔喉的直径大小为 50~100 nm，致密灰岩储层中孔喉的直径大小为 40~500 nm。将东营凹陷沙三中亚段地区的勘探结果按照 Hartmann 等人提出的孔喉分类标准作出砂岩储层中孔径的分布频率图，如图 1-1，从中看到储层中孔喉尺寸分布范围较广且差异明显，其中直径小于 0.2 μm 的纳米孔出现的频率最大，发育得最好，其次为直径大于 20 μm 的巨孔，纳米孔和巨孔在储层中都占有主要地位且纳米孔的数量大于巨孔的数量。

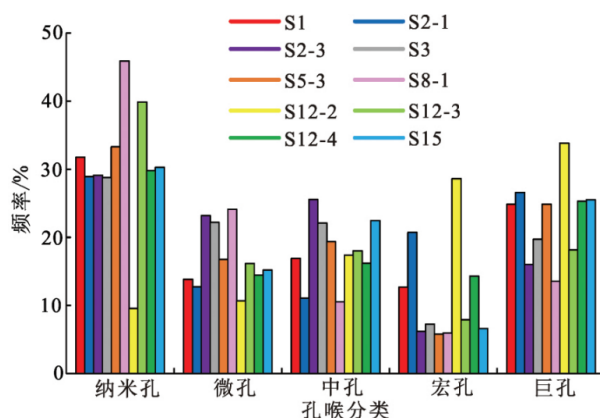


图 1-1 东营凹陷沙三中亚段浊积砂岩孔喉分布^[24]

Fig. 1-1 Distribution of pore throats of turbidite sandstone in the middle third member of Shahejie Formation in Dongying Depression^[24]

根据对鄂尔多斯盆地中不同地区的致密储层中纳米孔喉的统计结果^[25]，可以发现致密储层中孔喉直径主要分布于 50~200 nm，最大孔喉直径主要分布于 500~1000 nm，且不同地区之间的孔喉直径也存在差异。虽然不同地区的致密储层中的孔喉直径的分布存在差异，但是可以看出不同孔径大小的孔喉在储层当中并不是均匀存在的，储层中存在着大量的微纳级别的孔道，孔径尺寸分布在几纳米到亚微米之间，这种小孔径的存在必然使得原油的输运行为区别于宏观的大孔径下的行为，所以研究的时候也必须考虑孔径的尺寸效应对于原油输运行为的影响。

(3) 储层物性特征

致密储层中存在的大量连通性良好的微纳米孔道，使得致密储层的孔隙度与常规油气储层中的孔隙度存在差异。致密储层的物性较差，储层的孔隙度通常小于 12%，较小的孔隙度也导致了极低的渗透率（小于 $0.1 \times 10^{-3} D$ ）。鄂尔多斯地区延长组致密储层的孔隙度在 6.5%~8%之间，而空气渗透率约为 $0.3 \times 10^{-3} D$ 以下^[26]。美国 Bakken 油田

中致密砂岩的孔隙度仅为 7%~12%，渗透率小于 0.01 D^[27]。表 1-2 中列举了国内外几个著名致密油产区的储层类型以及渗透率，从表中可以看到致密储层中的储层渗透率最大可到 10 mD，最小的甚至可以达到 3×10⁻⁶ mD，尤其是国内的几大盆地中的渗透率都在 1 mD 以下。

表 1-2 国内外著名致密油产区的储层类型和渗透率^[3, 15]

Table 1-2 Reservoir types and permeability of famous tight oil producing areas at home and abroad

地区	储层类型	渗透率/mD
鄂尔多斯盆地	粉细砂岩	0.01~1
准噶尔盆地	灰质白云岩	< 1
柴达木盆地	泥灰岩、粉砂岩、藻灰岩	< 1
四川盆地	泥质灰岩、粉细砂岩、介壳灰岩	0.0001~1
渤海湾盆地	白云岩、致密砂岩	0.2~1
Bakken	致密砂岩	0.05~0.5
Eagleford	致密灰岩	(3~405)×10 ⁻⁶
Cardium	砂质泥岩	0.1~10

除了储层的渗透性之外，储层岩石的润湿性也是影响采收率的一个关键因素。原油的不同组分与岩石的相互作用的差异是导致原油在岩石表面润湿性差异的主要原因。致密储层岩石的润湿性分布在从强亲水性到强亲油性之间一个较为广泛的区间中，一般认为岩石表面的亲油性增强会降低原油的采收率，不利于原油的采收^[28]。Morrow 等人^[29]发现在砂岩/原油/盐水体系中，在润湿性处在中性或者弱亲水性状态时的原油的采收率达到最大。致密储层的岩石成分和类型复杂多样，由于不同的矿物表面的润湿性各不相同，所以致密储层的孔隙和吼道中的润湿性也变得更为复杂。综上，致密储层的低渗透率以及复杂的润湿性都是影响原油采收的关键因素，研究它们对于提高致密油采收率具有重要意义。

1.3 致密油的勘探开发方式

1.3.1 致密油藏的水驱开发方式

近几年，随着储层改造技术以及探测分析技术的持续提高，发现我国的致密油储量十分丰富，在全国几个主要的盆地中均有存量，根据统计，致密油藏的资源量占到总资源量的 49% 以上，大约为 537×10⁸ t^[5]。并且在新近增加的致密油储层中，渗透率

较低的致密油藏所占比例越来越大。但是储层的超低渗透率，复杂的岩石组成类型使得其中的原油渗流规律变得极为复杂，使得致密储层与常规储层相比在开发方式上存在着更多问题。

由于致密储层存在大量发育良好的直径狭小的微纳尺度的孔隙，并且储层中脆性矿物的体积分数比较高^[30]，目前国内主要采用的是基于水平井压裂的体积开发模式，利用注入液产生的压力来压裂储层，产生细小的裂缝，同时沟通天然存在的缝隙。国内基于水平井压裂的方式主要分为三种，分别是衰竭式开发、注水驱动开发以及注水吞吐开发，其中注水吞吐开发是在衰竭式开发的后期进行的。在这三种开发方式中，衰竭式开发方式仍然是目前主要的开发模式，主要原因在于水平井网的控制面积较高，压裂液滞留在裂缝当中也起到了补充地层能量的作用，最后是采用注水驱动的方式具有一定的水窜风险，会导致油井的水淹。注水驱动开发方式一般是通过注入压裂液来补充地层消耗的能量，但是由于储层中孔径分布的非均质性，注入的水易沿着天然裂缝快速的流动形成条状的高渗透带，从而导致“水窜”，由于具有高风险性，所以目前在国内的注水驱动开发的应用场景较少。注水吞吐采油方式首先将水注入到储层中渗透率较高，孔隙度较大的地方，然后进行焖井，通过储层中微小纳米孔道的孔喉和孔隙的毛管力将水吸入到储层渗透率较低的地方实现油水互换，然后降压抽出注入的水使渗透到小孔径孔喉和孔隙当中的部分油气随着进入到纳米孔喉孔隙中的水被一起采出来。在注水开发过程中存在着的一个关键问题是水能否高效地进入到纳米孔隙和孔喉当中，当下针对致密油藏的注水开发的三种方式普遍存在的一个问题就是由于小孔径纳米孔道的毛管力以及界面张力的影响，使得油水的渗流阻力较大，造成了一个严重问题就是水无法进入到小尺寸的孔道当中，油也无法从纳米孔道当中被有效地驱替出来，存在“水注不进去，油采不出来”的典型问题。所以说，研究如何让水能够进到低渗透致密油藏的微小的孔隙当中，对于提高原油的采收率，降低剩余油的比例具有十分重要的意义。

1.3.2 致密油藏中原油的流动特征

由于致密油藏具有极低的渗透率和孔隙度，其中结构复杂的孔喉和孔隙达到了纳米级别，此时孔壁与原油分子之间的相互作用的重要性越来越凸显出来，原油分子由于受到纳米孔隙的壁面的各种不同类型的作用力而表现出与常规储层中原油流动截然

不同的流动规律。首先是致密油藏中原油的渗流规律区别于常规储层的渗流规律，存储在纳米尺度的网状孔喉系统中的原油流体在流动时具有明显非达西渗流特征；原油在纳米孔道中流动时需要克服毛细力以及自身粘滞阻力的影响，因此在致密储层中运动时速度很低且存在明显的启动压力^[31]。影响非达西渗流的因素有很多，机理较为复杂，其中岩石的物性、流体与孔壁之间的相互作用，孔隙特征等都影响原油在致密储层中的流动行为^[32, 33]。在渗流力学当中一般将纳米孔道当中的原油分为体相和黏附相两部分，体相原油离壁面较远，受壁面影响较弱；孔壁表面的原油分子受到壁面原子的影响，会在孔壁表面形成吸附层，这层吸附层不易流动，只有在较大的外力的作用下才能发生移动^[34]。Wu 等人^[35]提出了纳米孔道壁面的润湿性对于流体流动行为的影响模型，发现孔壁润湿性好的时候，流体在孔壁上形成的吸附层阻碍流体的流动；反之，孔壁的润湿性差的时候，流体在孔壁表面会形成滑移边界层，有利于流体在孔道内的流动。

1.3.3 降黏剂的分类及降黏机理

黏度在很大程度上决定着原油的流动性。为了让致密储层微纳孔隙中的原油更容易地被水驱替出来，就需要降低原油的黏度，改善致密油的流动性。降黏的方法有许多，加热降黏、微生物降黏、化学降黏，降黏剂降黏等^[36, 37]。其中降黏剂降黏方法因为实现起来简单、成本较低被广泛关注。常见的降黏剂有表面活性剂、催化改质降黏剂以及油溶性降黏剂等。表面活性剂可以通过降低油水界面张力、改变储层润湿性和增加包在水中的原油乳液的分散程度来提高采收率，但是表面活性剂驱油需要注入的量很大且作用周期较长^[38]，并且表面活性剂易与储层中的多价金属离子发生化学反应生成难溶于水或不溶于水的沉淀。催化改质降黏方法包括水热催化裂解降黏、断键降黏等方法，通过改变原油的结构来从根本上改善原油的流动性，但存在成本较高，催化剂易失效，筛选较为困难等问题^[39-41]。目前关于油溶性降黏剂的报道较少，一般认为油溶性降黏剂是通过“相似相溶”原理，较好地溶解分散在原油中，降低原油各组分间的聚集程度，降低原油的内聚能，进而对原油起到降黏作用^[42]。

目前国内对于降黏剂的研究还处于发展阶段，其中表面活性剂降黏剂的研究较为程数，目前使用得也较为广泛；催化改质降黏剂的优缺点都较为明显；油溶性降黏剂的研究较少，降黏机理还不太明确^[43]。相信随着对降黏剂进一步地深入研究，降黏剂

的应用范围一定会不断地扩大，日后一定会在油田领域取得成就。

1.4 分子模拟在流体黏度中的应用现状

由于实验上对开展纳米尺度下流体流动行为的实验条件要求较高，再加上近年来计算机技术的飞速提高，模拟的重要性愈加凸显出来。近年来，分子模拟技术以其独特的优势被越来越多进行理论化学和物理计算的专家重视，它可以从原子和分子层次精准刻画研究对象的物理和化学性质，所以近年来被广泛地应用于纳米流体的黏度的研究当中。De Almeida^[44]利用了分子模拟研究方法研究了纳米孔道中油/水/盐三者的混合物的流动行为，发现盐离子和水吸附在纳米孔道的表面，从而改变了油与孔壁的相互作用，导致油水之间的界面张力以及油的黏度发生变化，盐离子吸附在孔壁表面上使得吸附层的厚度增加，不利于原油进入到纳米孔道当中。Galliero 等人^[45]通过分子动力学模拟发现了分子的参数 σ 、 ε 与 H_2S 流体黏度之间的关系，得到的预测值可以与实验值相比较。Yoshimura 等人^[46]通过分子动力学模拟方法研究了分子的链长对于黏度的影响，发现了对于一种物质，其黏度是温度和体积的函数，公式中的指数 γ 由物质本身的性质所决定。Hess 等人^[47]利用分子动力学分别研究了 LJ 型和 SPC 型水的剪切黏度，对比了两种平衡方法和两种非平衡方法，发现对于只有短程相互作用的 LJ 流体，四种方法都能得出较为可靠的结果。Guo 等人^[48]通过分子动力学模拟的方法研究了 303K 下水的体相黏度，发现 nve 系综中计算的黏度与 nvt 系综中的近似，并且发现 SPC/E 模型低估了真实水的体相黏度。Rudyak 等人^[49]用分子动力学模拟方法研究了不同尺寸不同浓度下的铝离子、锂离子和氩的混合物纳米流体的黏度，发现三者混合物的纳米流体黏度比单纯的氩纳米流体的黏度要大，且粒子的尺寸越小，纳米流体的黏度越大。Martini 等人^[50]利用分子动力学模拟了薄膜弹性流体动力润滑（EHL）过程中润滑剂的黏度变化，结果发现在大剪切作用下，薄膜附近流体的黏度会发生随膜厚度波动的现象，在薄膜附近的液体由于震荡作用的影响使得黏度有所下降。

综上所述，分子模拟已经被广泛地应用于研究纳米尺度下的流体的黏度特性中，利用分子模拟可以对黏度进行更加精确地计算和刻画。

1.5 本论文的研究内容和意义

目前我国针对致密储层中原油的开采方式主要为基于水平井的水力压裂技术，而在纳米孔道中孔壁的影响下，原油的黏度越大，就越不容易在纳米孔道中发生运移，这也造成了在进行水力压裂的过程中，注入液无法高效地进入到纳米孔道当中将原油从纳米孔道中驱替出来，所以降低纳米孔道中原油的黏度是一个至关重要的问题。近年来分子模拟技术在精确刻画微观系统物性方面具有独特优势，因此本文采用分子动力学模拟方法研究了体相原油的物性以及降黏剂在体相原油中的降黏效果、致密储层纳米受限空间中原油的物性以及降黏剂在纳米受限空间中的降黏效果和降黏剂对于纳米受限空间中原油驱替行为的影响。这三部分的具体研究内容如下：

（1）体相原油的物性及降黏剂降黏效果的影响

首先构建具有 4 种不同油组分的体相原油模型，通过计算每种原油组分的黏度以及去掉各组分之后剩余组分的黏度来研究原油的各组分对于体相原油整体黏度的贡献，通过对体相原油中不同油组分之间的相互作用进行计算比较来研究原油组分的能量特性对于黏度的影响，最后通过研究两种油溶性降黏剂加入之后体相原油分子在结构和能量方面的变化来揭示降黏剂的降黏机理。

（2）致密储层纳米受限空间中原油的物性以及降黏剂在纳米受限空间中的降黏效果

首先构建纳米孔道，并在孔道中塞满原油，构建出纳米孔道-原油模型。计算纳米孔道中原油的黏度，对比纳米孔道和体相中原油的剪切黏度 η ，探究纳米受限空间对于原油剪切黏度的影响；通过比较不同孔径大小下纳米孔道中原油加入降黏剂前后的剪切黏度值，探究孔径的尺寸对于原油黏度以及降黏剂降黏效果的影响；通过计算具有不同功能性的纳米孔道中原油的剪切黏度、加入降黏剂后原油的黏度和降黏剂在孔道中的分布，探究孔道的功能性对于纳米受限空间中原油黏度以及降黏剂降黏效果的影响。

（3）油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油驱替行为的影响

在纳米孔道的前端填充水分子构建水驱原油的模型，通过对比加入降黏剂前后原油在纳米孔道中的流动行为来探究降黏剂的加入对降低注入水进入到纳米孔道的临界阻力的作用，验证降黏剂对于原油采收率的提高效果。

第二章 油溶性降黏剂对体相原油的降黏机理研究

2.1 引言

黏度的测量方法在实验上有很多的方法，其中有通过标准球在流体中做自由落体运动来测量黏度的落球法^[51]，通过物体在振动的待测液体中受到的粘性阻力测量黏度的振动法^[52]，通过流体在毛细管中做自由落体的流动时间来计算黏度的毛细管法^[53]。但是正如第一章中说的，由于致密储层存在大量微纳尺度的在三维空间中呈网状结构的孔隙，上述用来测量黏度的实验方法难以正常开展，得益于计算机和计算材料学理论的迅速发展，分子动力学模拟方法可以很容易地在纳米尺度下开展相关的原油物性方面的研究。原油的黏度是由原油的物性所决定的，影响原油黏度的因素很多，除了受到外界温度的影响外，还受到原油自身的油组分组成^[54]还有油溶性降黏剂的影响。

目前对于体相原油的黏度方面的分子动力学模拟研究许多都只是针对于单一的油组分进行研究，没有关注各种油组分对于原油黏度的影响^[55-57]。但是致密储层中的原油是由多组分原油组成的复杂结构，所以本文采用的是4种不同油组分组成的多组分原油。

因此，本章中对于原油黏度的分子动力学模拟研究主要从以下几方面入手：（1）研究原油组分对于黏度的影响；（2）油溶性降黏剂对于体相原油黏度的降低作用；

2.2 模型构建与计算方法的介绍

2.2.1 模型的构建和力场参数的选用

致密油虽然按照标准被划定为轻质油，在典型的致密储层下原油的密度处于 0.7-0.9 g/cm³ 之间，但是根据对位于中国北部的鄂尔多斯盆地的致密油的成分进行分析后，发现致密油中含量最多的组分是饱和烃（40%~90%），其次还含有较少比例的芳香烃（4%~22%）和极性组分（1%~31%）^[58]。本文所采用的油组分及比例如表 2-1，其中烷烃和环己烷代表饱和烃，二者的质量分数之和为 85%，萘含有芳环代表芳香烃成分，异戊二烯代表少量的极性组分，三者的成分比例均符合上述的成分分析结果。首先按照表 2-1 所示的原油各成分比例创建致密油模型，原油的力场参数选用 OPLS-AA 力场，具体的油组分的力场参数见表 2-2。本文中所有的模拟是基于开源的分子动力学软件 LAMMPS 开展的。

表 2-1 4 种致密油组分的成分及比例

Table 2-1 Composition and ratio of 4 tight oil components

组分名称	分子式	分子数目	分子量	质量分数
烷烃	C ₁₅ H ₃₂	137	212	45%
环己烷	C ₆ H ₁₂	310	84	40%
萘	C ₁₀ H ₈	46	128	10%
异戊二烯	C ₅ H ₈	45	68	5%

表 2-2 4 种致密油组分的力场参数

Table 2-2 Force field parameters of four tight oil components

原子类型	q, e	ϵ , Kcal/mol	δ , Å
C(CH ₃ -, C ₁₅ H ₃₂)	-0.1800	0.0660	3.5000
C(-CH ₂ -, C ₁₅ H ₃₂)	-0.1200	0.0660	3.5000
H(C-H, C ₁₅ H ₃₂)	0.0600	0.0300	2.5000
C(-CH ₂ -, C ₆ H ₁₂)	-0.1200	0.0660	3.5000
H(C-H, C ₆ H ₁₂)	0.0600	0.0300	2.5000
C(=C-H, C ₁₀ H ₈)	-0.0600	0.0700	3.5500
C(=C-, C ₁₀ H ₈)	0.0000	0.0700	3.5500
H(C-H, C ₁₀ H ₈)	0.0600	0.0300	2.4200
C(CH ₃ -, C ₅ H ₈)	-0.1800	0.0660	3.5000
C(=C-, C ₅ H ₈)	0.0000	0.0760	3.5500
C(=CH ₂ , C ₅ H ₈)	-0.2300	0.0760	3.5500
C(=C-H, C ₅ H ₈)	-0.1150	0.0760	3.5500
H(=C-H, C ₅ H ₈)	0.1150	0.0300	2.4200
H(=CH ₂ , C ₅ H ₈)	0.1150	0.0300	2.4200
H(-CH ₃ , C ₅ H ₈)	-0.1800	0.0300	2.5000

2.2.2 模拟参数的设置

初始模型构建完毕后先施加表 2-2 所示的力场参数，随后针对初始构型进行能量最小化，由于初始构型与最终平衡态构型的差异较大，为了加快计算效率，这里首先采用最速下降法来粗略地找到原油构型的最低能量构象，然后选用 NVT 系综，采用 Verlet 的蛙跳算法，将温度设置为 358K，为了使体系达到平衡状态，采用 Nose-Hoover 热浴法，通过变量 s 来调节原子的动量 P 来调节温度使之达到稳态构型，并且设置为每 100 步调节一次。随后进行 8ns 的平衡动力学模拟 (EMD)，前面的 3ns 用于体系达到平衡状态，取最后 5ns 的模拟用于平衡态的分析。

2.3 结果与分析

2.3.1 体相原油黏度的计算方法

流体在受到剪切力的作用下会发生形变进而形成流动，相邻的不同流体层之间也会由于流动速度的不同而产生相互摩擦产生粘性应力。同样，处于体相当中的油组分之间由于原子之间存在相互作用力，在分子运动过程中会产生分子和分子之间的摩擦，在宏观上表现出来为黏度。

关于体相原油中黏度的计算，常见的方法有格林库伯 (Green-Kubo) 公式和爱因斯坦 (Einstein) 公式^[59, 60]。格林库伯 (Green-Kubo) 公式，是基于压力的速度自相关函数的黏度计算方法，爱因斯坦 (Einstein) 公式是基于扩散系数的黏度计算方法，这两种方法需要花费的时间较长，积分需要很长的一段时间才能收敛，波动较大^[61]。

本章中体相原油黏度的计算方法选用的是 Müller-Plathe 提出的反向非平衡分子动力学 (RNEMD)^[62]。这种方法的独特之处在于颠倒了我们所熟知的因果关系，不是通过改变速度梯度和剪切率等因变量来改变动量，而是通过直接改变动量通量和应力来计算黏度，由于使用的是粒子之间简单的动量交换，因此不但增强了方程的收敛速度，加快了计算速度的同时还保持了体系能量的恒定，它的具体原理图如图 2-1 所示。

对于图 2-1 中每一层上的动量通量 j_z 是动量 p_x 在 z 方向上单位面积上的瞬时值，与 x 轴方向上的速度沿 z 轴的速度梯度成线性关系，见式 (2-1)：

$$j_z(p_x) = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (2-1)$$

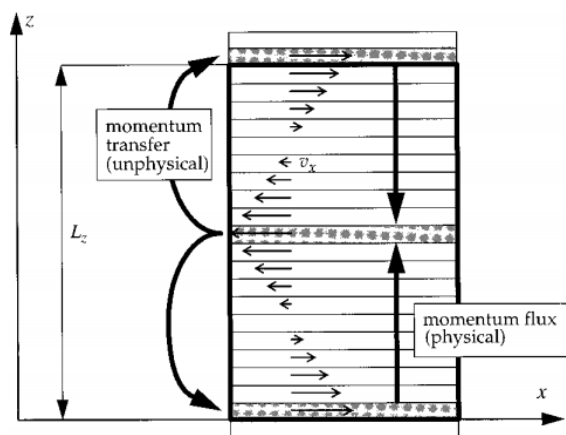


图 2-1 RNEMD 方法原理图^[62]

Fig. 2-1 Schematic view of RNEMD method^[62]

Müller-Plathe 方法的实质就是通过直接交换原子动量，以非物理的方式来使系统通过正常的物理机制（摩擦）使得动量沿相反的方向流动。将模拟盒子沿着 Z 轴方向划分成层状结构，令 $z=0$ 的那一层的原子沿 x 轴正方向移动， $z=L_z/2$ 的那一层的原子沿着 x 轴的负方向移动。具体的方法是找到 $z=0$ 处那层沿 x 轴负方向最大的动量 $-p_x$ ，同样再在 $z=L_z/2$ 层中找到沿 x 轴正方向最小的动量 p_x ，然后将 $z=0$ 和 $z=L_z/2$ 这两层找到的最大和最小值交换，由于只进行动量的交换，原子的位置没有发生改变，所以体系的总体势能依然是收敛不变的。当达到稳态时，通过非物理方式交换动量的速率与通过内摩擦产生往反方向流动的动量的速率相等的时候，动量通量 j_z 可通过式 (2-2)：

$$j(p_x) = \frac{P_x}{2tA} \quad (2-2)$$

式中 P_x 为体系的总动量，通过 LAMMPS 的 fix viscosity 命令可以很精确地得到每一层的动量 p_x ，将从 $z=0$ 处那层到 $z=L_z/2$ 各层的动量求和便可以得到 P_x 。t 是进行交换的时间即模拟时间，A 是 xy 平面的面积，再通过式 (2-1) 便可计算出体系的黏度。

2.3.2 油组分对原油黏度的影响

首先考察原油的不同油组分对原油剪切黏度 η 的影响，借助分子动力学模拟方法模拟了全部的 4 组分原油和去掉其中一种组分后将剩余的其他三种组分仍然按照原来的比例和密度构建而成的相同大小的模型，通过上一小节中讨论的体相原油的黏度计算方法针对每一种油组分的剪切黏度值 η 进行计算，结果如图 2-2 (a) 所示，进一步得到每一个去除其中一种组分的体系的剪切黏度值 η ，见图 2-2 (b)。从图 2-2 (a) 中可以得出对于原油各组分的黏度排序为烷烃>异戊二烯>萘>环己烷，其中烷烃的剪切黏度值最大。同时，对比图 2-2 (b)，发现当去掉烷烃之后，原油的黏度值下降得最快，

这说明在这四种原油组分中烷烃对原油黏度的影响较大。

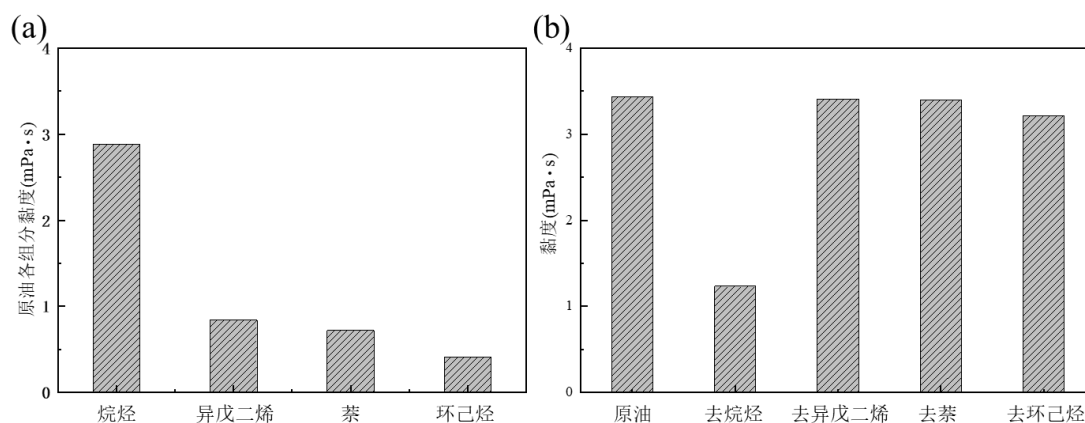


图 2-2 (a) 原油各组分的黏度 (b) 原油及去掉某一组分之后的黏度

Fig. 2-2 (a) Viscosity of each component of tight oil (b) Tight oil and viscosity after removal of a component

由于原油黏度和体系内原油组分之间的相互作用密切相关，尤其与原油分子与油滴整体之间的结合程度密切相关，所以接下来分析原油各组分之间的相互作用及组分与油滴整体的结合强度。首先对原油 4 组分模型中各组分之间的相互作用能进行分析，将原油体系中四组分模型中任意两种油组分等比例混合后构建 6 个模拟体系，如图 2-3。由于范德华力以及静电力是分子之间的非键相互作用的两种作用类型，因此先从上面的 6 个模拟体系中考察任意两种组分之间的范德华相互作用能以及静电相互作用能，如图 2-4，可以看到不同两组分之间的范德华相互作用能与油组分的相对分子质量呈正相关关系，即两种油组分的相对分子质量越大，它们之间的范德华相互作用越强；同时对比任意两组分之间的静电相互作用能，如图 2-4 (b) 所示，发现只有当原油的两种组分为极性组分（萘和异戊二烯）的时候，两种油组分之间才存在静电相互作用，而且静电相互作用与范德华相互作用相比数值较小，所以接下来我们将重点考虑原油各组分之间的范德华相互作用在体相原油中所起到的作用，分析范德华作用力对体相原油物性的影响，分析不同油组分之间的范德华作用力的不同。

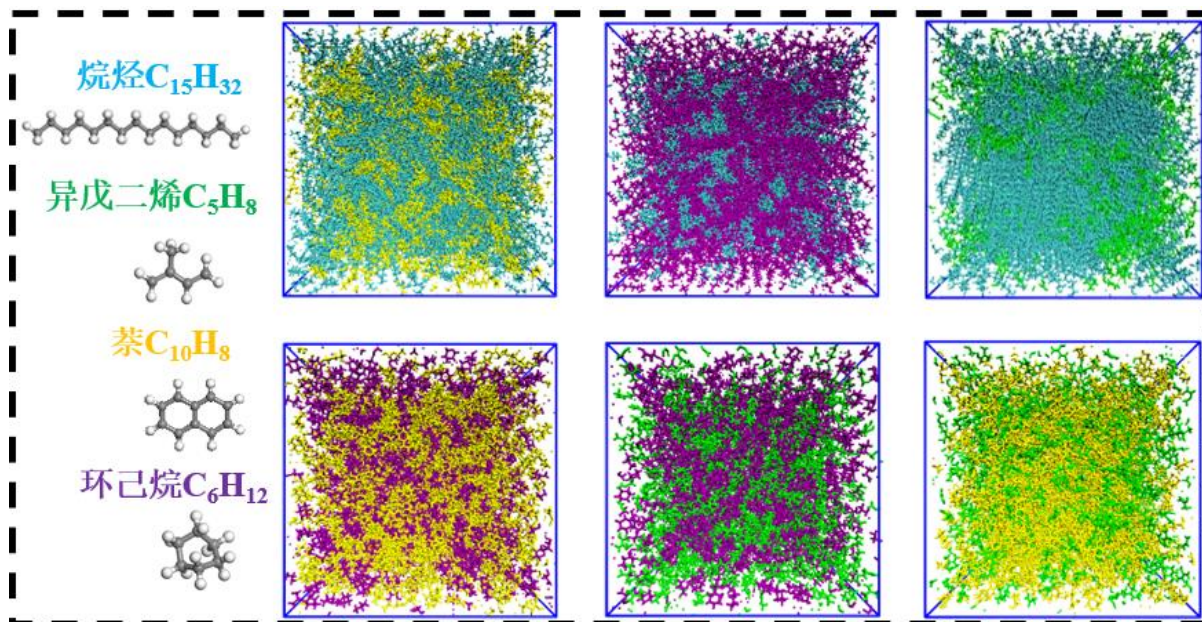


图 2-3 原油模型四组分的分子模型及标记颜色以及任意两组分模拟最终平衡构象

Fig. 2-3 Molecular model and labelled colours of the four components of tight oil and equilibrium conformation of any two components simulated

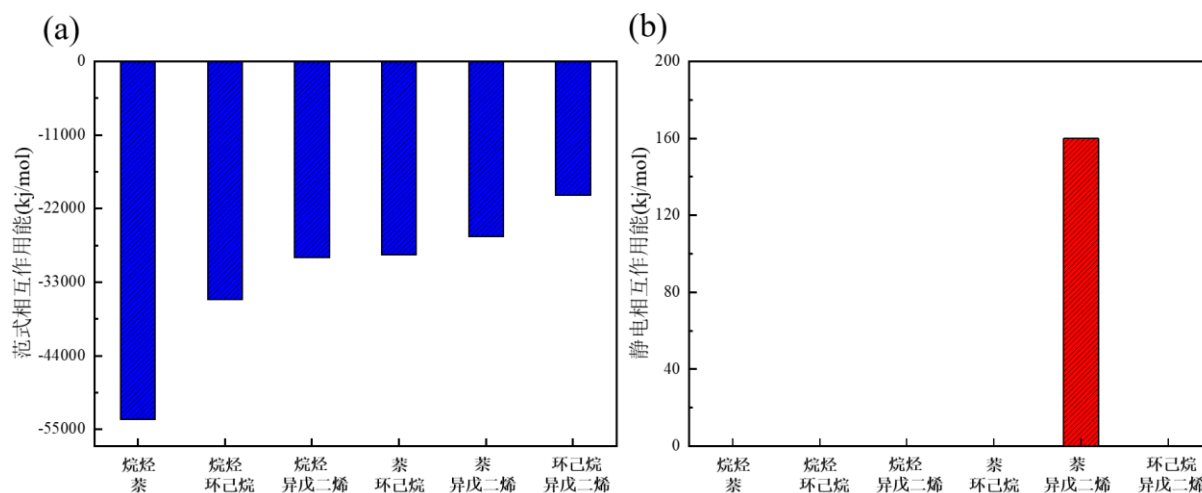


图 2-4 (a) 原油模型任意两组分等比例混合的两组分间的范德华相互作用能 (b) 原油模型任意两组分等比例混合的两组分间的静电相互作用能

Fig. 2-4 (a) Van der Waals interaction energy between two components of tight oil model with any two components mixed in equal proportions. (b) The electrostatic interaction energy between two components mixed in equal proportions for any two components of tight oil model

其次，如图 2-5 所示，通过进一步观察图 2-3 所示的 6 个体系中的每种组分内的范德华相互作用，可以看到对于含有分子量比较大的两种组分烷烃和萘，其范德华相互作用能随着另一组分的分子量的增大而减小，其原因是在上面的 4 种油组分中，相对分子质量较大的油组分的分子所占的空间也比较大，当另一组分的分子量增加的时候，

较大的分子增大了烷烃分子和萘分子之间的距离，所以范德华相互作用能减小；而对于相对分子质量较小的两种组分环己烷和异戊二烯，由于分子的体积较小，在相对分子质量较大的油组分之间的运动和迁移相对容易，可以较好地分散在较大油组分的周围，两种组分间的距离没有发生太大变化，因而相应的范德华相互作用能并不随着分子量的增大呈线性变化趋势。另外从溶解度方面也可以理解这种现象，根据化学中的相似相溶原理，由于萘对环己烷的溶解性较强，使得环己烷可以在萘组分中更加均匀地分散，所以萘溶解在环己烷中时二者间的范德华相互作用能大于萘溶解在烷烃组分中的范德华相互作用能。

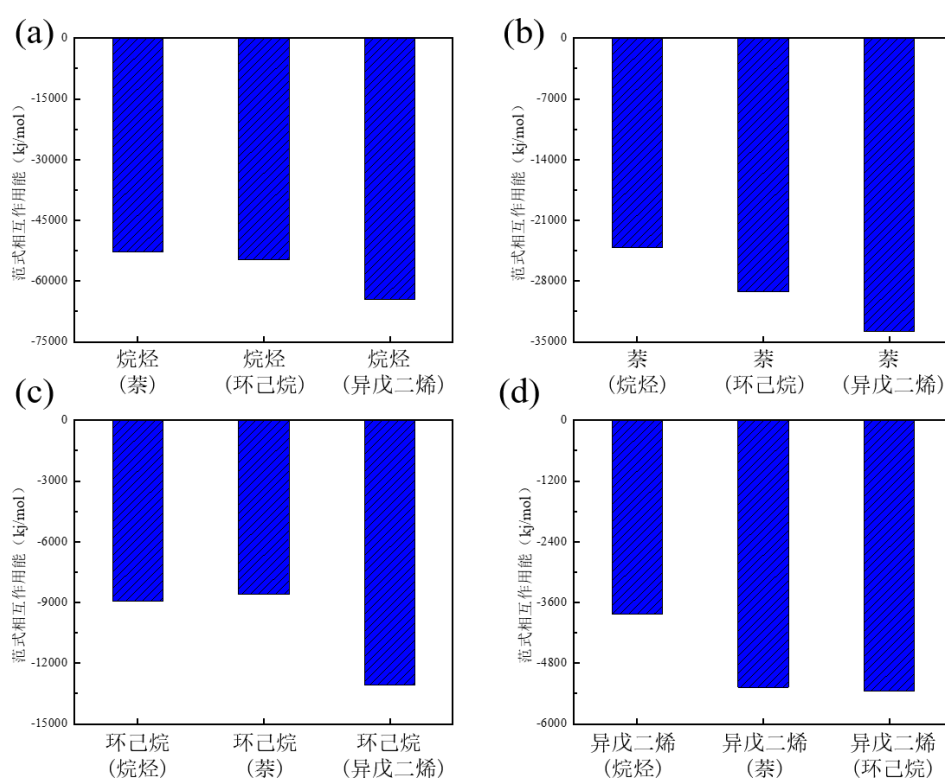


图 2-5 原油模型任意两组分等比例混合每组分的分子间范德华相互作用能

Fig. 2-5 Any two components mixed in equal proportions Van der Waals interaction energy per component

进一步对异戊二烯和萘这两组极性组分自身的静电相互能进行分析，结果如图 2-6，发现对于四种油组分中的萘组分来说，只有相对分子质量较大的烷烃分子对萘的静电相互作用产生影响，而对于相对分子质量较小的异戊二烯组分，由于分子的体积较小可以不受其他组分的间隔，只受到同为极性组分但静电相互作用相反的萘组分的影响，其静电相互作用略有降低。

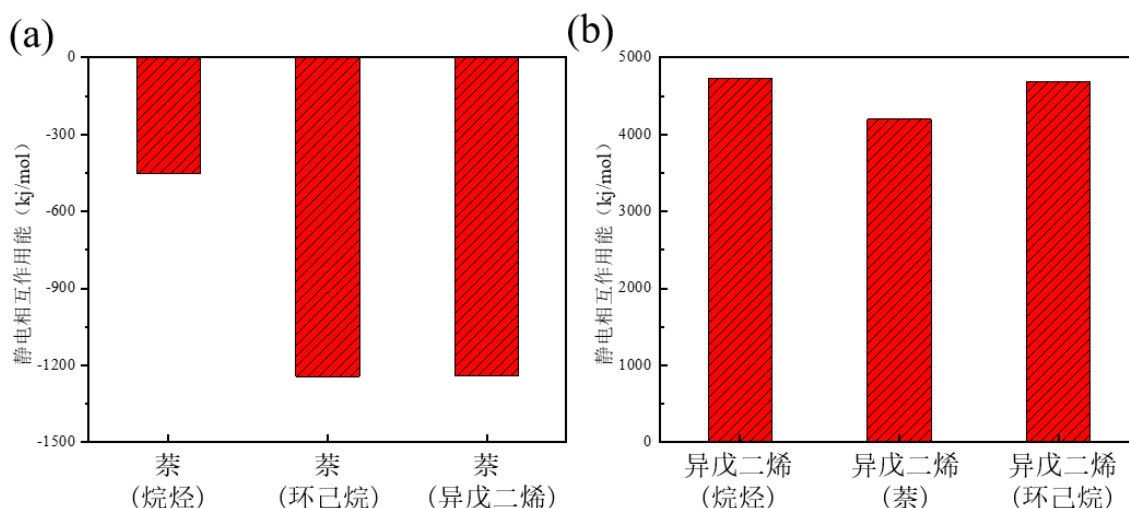


图 2-6 异戊二烯和萘的静电相互作用能

Fig. 2-6 Electrostatic interaction energy of isoprene and naphthalene

进一步对原油各组分与油滴整体之间的结合强度进行分析，提取了原油分子的平均力势 PMF (potential mean force)。首先介绍平均力势的计算原理，如图 2-7 所示，将原油模型中的任意组分中一个分子施加某一特定取向的弹簧力并规定施加力的总距离，随后在总距离上设置一定数目的窗口来进行采样，当原油分子到达某个特定的窗口之后先停留一段时间，记录下受力分子的重心位置在距离原油重心的不同位置下的停留时间，最后通过划分的小窗口统计归一整个在施加力的距离上受力分子在距离原油不同位置下的停留时间，从而可以计算出原油模型中不同组分的平均力势。具体地，构建了总分子数为 100 的原油油滴，其中烷烃占 45%，环己烷占 40%，萘占 10%，异戊二烯占 5%。此外计算 PMF 时，我们分割了 50 个窗口，每个窗口间隔 0.1 nm，每个窗口的停留时间为 10 ns。通过计算每个油组分的 PMF 曲线，结果如图 2-8 所示，从中可以看出所有的原油组分在受到拉力的影响下逐渐远离油滴的过程中，它的平均力势都是先发生一定程度上的降低然后迅速增大最终逐渐地趋于稳定。通过对其深入地分析，该结果可以说明两个问题：(1) 四组分原油中所有的油组分之间均存在吸引作用；(2) 对于平均力势曲线来说势垒高度越高说明该组分与原油整体之间的作用力越强，通过图 2-8 可以得到每一种组分的势垒高度，通过比较每一种组分的势垒高度可以得出不同组分与油滴整体的结合强度为：烷烃 > 异戊二烯 > 萘 > 环己烷。

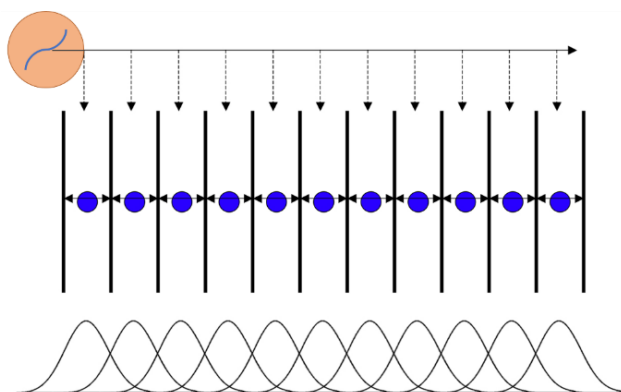


图 2-7 平均力势计算原理图

Fig. 2-7 Principle diagram for calculating the average force potential

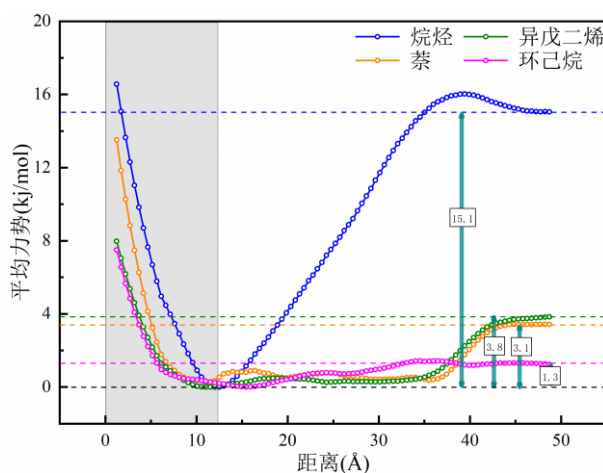


图 2-8 原油各组分的平均力势 (阴影部分为原油内部区域其宽度为原油半径)

Fig. 2-8 Average force potential of each component of tight oil (shaded area is the internal region of tight oil and its width is the radius of tight oil)

2.3.3 体相原油中油溶性降黏剂的降黏机理研究

接下来分析油溶性降黏剂的加入对于原油物性以及原油分子聚集程度的影响，使用二聚戊烯和十一烯这两种物质作为油溶性降黏剂，这两种油溶性降黏剂也采用的是 OPLS 力场。首先构建原油模型对未加入油溶性降黏剂之前的原油以及加入两种油溶性降黏剂之后的原油的黏度变化进行分析比较，从图 2-9 中可以看到加入油溶性降黏剂之后原油的黏度大幅度下降。同时也探究了单一油溶性降黏剂（单独的二聚戊烯、十一烯）和混合型油溶性降黏剂（二聚戊烯+十一烯）的降黏效果，并且可以看到二聚戊烯的降黏效果最好且优于混合型的。

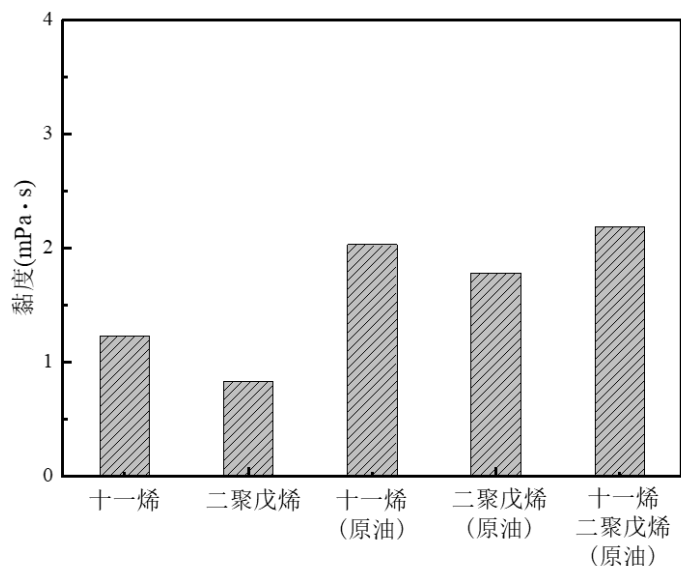


图 2-9 原油各组分以及加入降黏剂后原油的黏度变化

Fig. 2-9 Viscosity change of the components of oil and after the addition of the oil-soluble viscosity reducer

进一步从结构和能量两个方面展开油溶性降黏剂对原油黏度的影响机制的研究。首先对原油的结构进行分析，根据上一节中对于原油中各个组分对黏度影响的分析，可以得到烷烃相较于其他组分对原油黏度的影响较大，烷烃分子在油滴当中的结构在很大程度上影响着油滴分子的黏度，因此接下来重点考察了加入降黏剂前后烷烃的结构变化。首先提取了烷烃分子的末端距及回转半径，末端距为烷烃分子首尾之间的距离，回转半径为烷烃分子所占空间的有效半径，末端距越大，回转半径越大说明烷烃分子在油滴中的舒展程度越大。图 2-10 (a, b) 展示了原油的末端距和回转半径，以及加入油溶性降黏剂二聚戊烯，十一烯，混合型降黏剂（二聚戊烯和十一烯按照 1: 1 比例混合而成）之后烷烃分子的末端距和回转半径的变化，从中可以看出，加入油溶性降黏剂之后烷烃分子的末端距和回转半径都有所增加，这反映出了油溶性降黏剂的加入使得烷烃分子变得更加地舒展，这样一来使得原油中烷烃的空间位阻变得更小，从而降低了原油的黏度。通过进一步地对比发现，单独加入二聚戊烯后原油分子的舒展程度最大，烷烃更加舒展，更有利于降低原油的黏度。

进一步计算了烷烃分子的重心与端点之间的张角随时间的变化，如图 2-11。张角越大说明烷烃分子越接近直线，在油滴当中舒展得越开，说明油滴的聚集程度越小。从图中可以看出，加入油溶性降黏剂之后，烷烃分子的张角变大，变得更加地舒展。进一步对比发现，加入十一烯和加入混合型的效果相差不大，而加入二聚戊烯后烷烃的张角最大，说明烷烃分子舒展的效果最好，其张角达到了 148°，更接近直链状态。

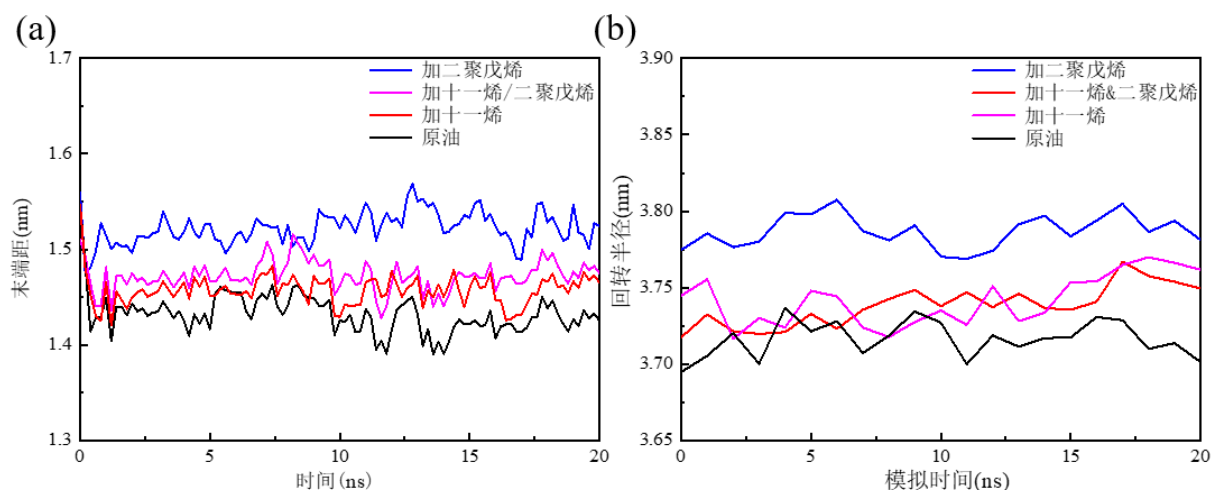


图 2-10 (a) 加入降黏剂后烷烃的末端距随时间变化 (b) 加入降黏剂后烷烃的回转半径随时间变化数据

Fig. 2-10 (a) Variation of end distances of alkanes with time after addition of viscosity reducers (b) Variation of radii of gyration of alkanes with time after addition of viscosity reducers

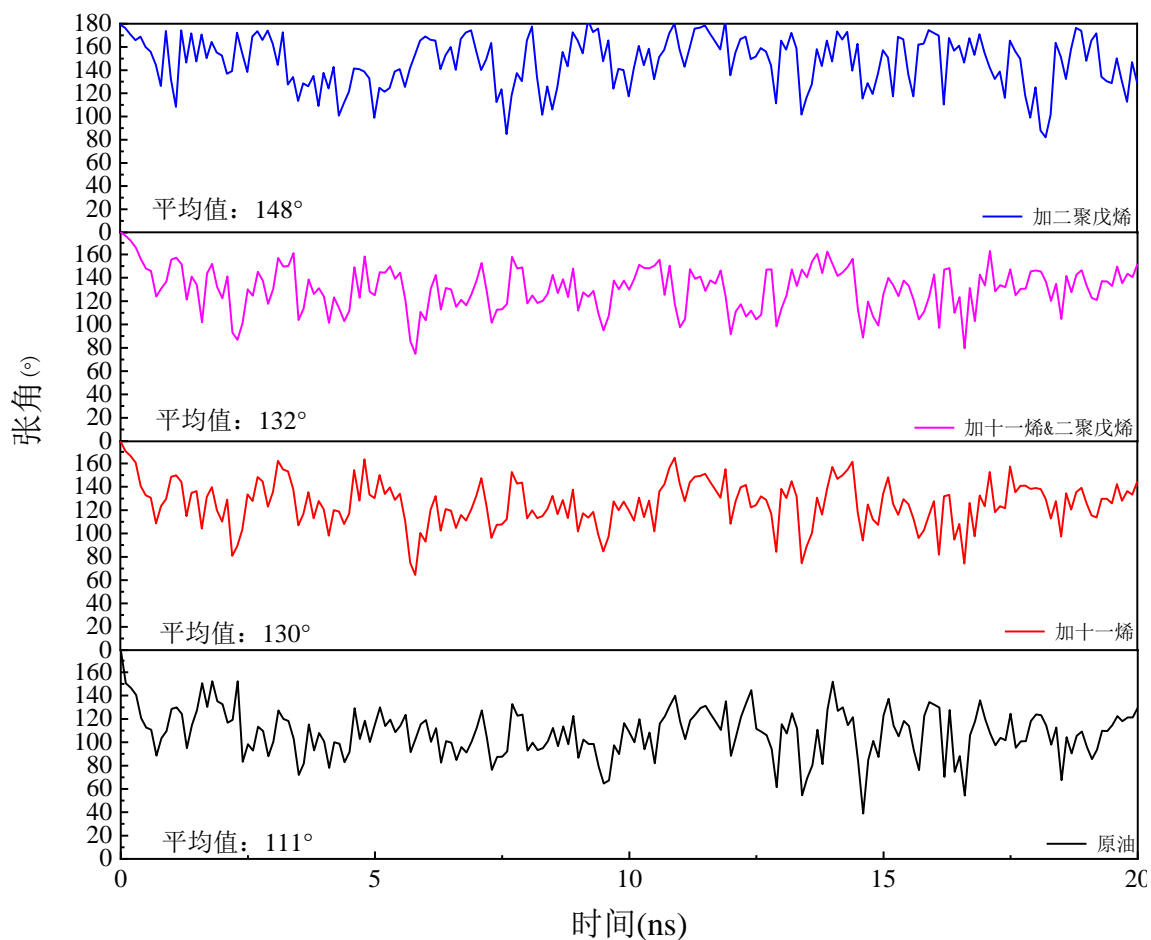


图 2-11 烷烃重心与端点的张角随时间的变化数据图

Fig. 2-11 Plot of data on the variation of the tensor angle between the centre of gravity and the endpoints of alkanes with time

下面进一步以二聚戊烯为例，对加入油溶性降黏剂前后原油的整体结构变化进行分析，提取了加入油溶性降黏剂前后原油的数密度变化，如图 2-12 所示。从原油的密度图上可以看出，油溶性降黏剂加入之后导致原油组分间的聚集程度下降，原油变得相对分散。

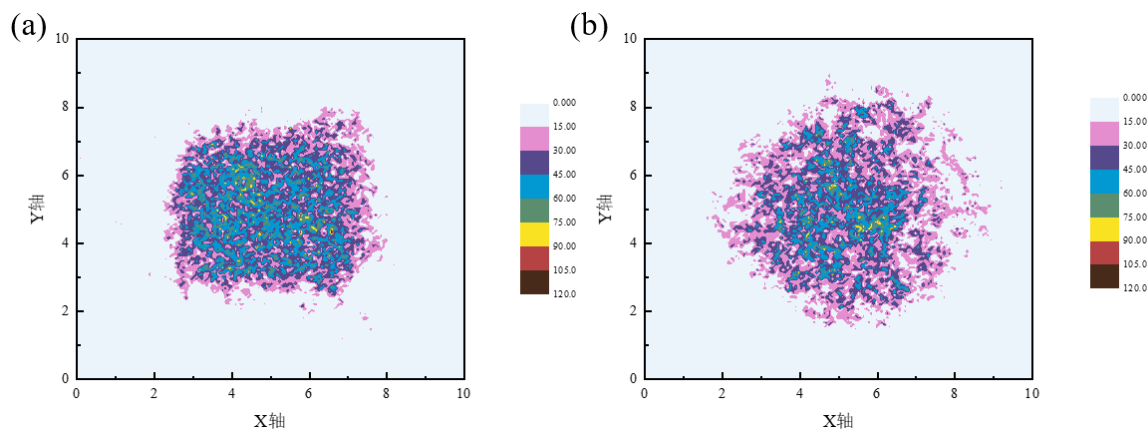


图 2-12 (a) 原油的平衡态原子数密度 (b) 加入油溶性降黏剂后原油原子数密度
 Fig. 2-12 (a) Atomic number density of tight oil in equilibrium (b) Atomic number density of tight oil after the addition of the oil-soluble viscosity reducer

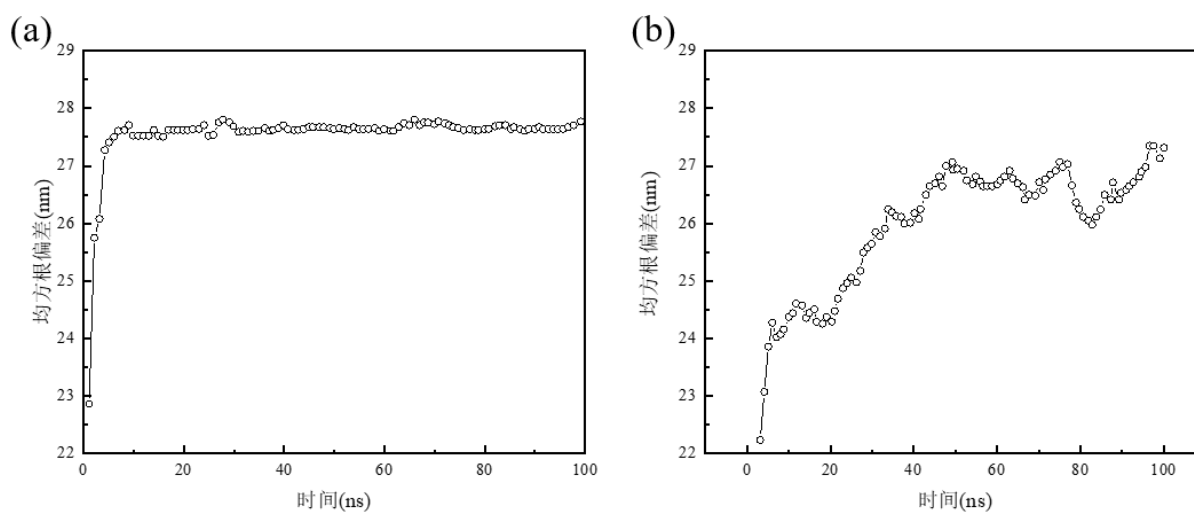


图 2-13 (a) 原油的 RMSD (b) 加入二聚戊烯后原油的 RMSD
 Fig. 2-13 (a) RMSD of oil (b) RMSD of oil after the addition of the oil-soluble viscosity reducer

接下来仍以二聚戊烯为例，研究了加入油溶性降黏剂前后体相中原油平衡状态的均方根偏差（RMSD），RMSD 能够反映原油随着模拟时间的结构变化程度，如图 2-13 所示。从图 2-13（a）中可以看出在没有加入油溶性降黏剂之前原油液滴稳定地存在于体相当中，随着模拟时间的进行，油滴的 RMSD 快速收敛并趋于稳定，这说明没有加入油溶性降黏剂之前原油油滴的结构没有发生巨大的变化，结构比较稳定。图 2-13（b）

为加入油溶性降黏剂之后的 RMSD 变化，可以看到相较于加入油溶性降黏剂之前的油滴结构 RMSD 曲线发生了剧烈的波动，这说明溶性降黏剂使得油滴的结构发生了剧烈变化。

为了进一步地确定油溶性降黏剂能否使得原来稳定的原油液滴分化为尺寸较小的油滴，统计了油滴数目随时间的变化，如图 2-14 (a)，以及油滴形态密度随时间的变化，如图 2-14 (b)。从图中可以发现随着油溶性降黏剂的加入，油滴的密度开始随着模拟时间的进行开始逐渐减小，且根据图 2-14 (a) 可以看到，随着模拟过程的进行，油滴开始逐渐地分解成尺寸较小的小油滴，油滴的数目随时间不断地增加。

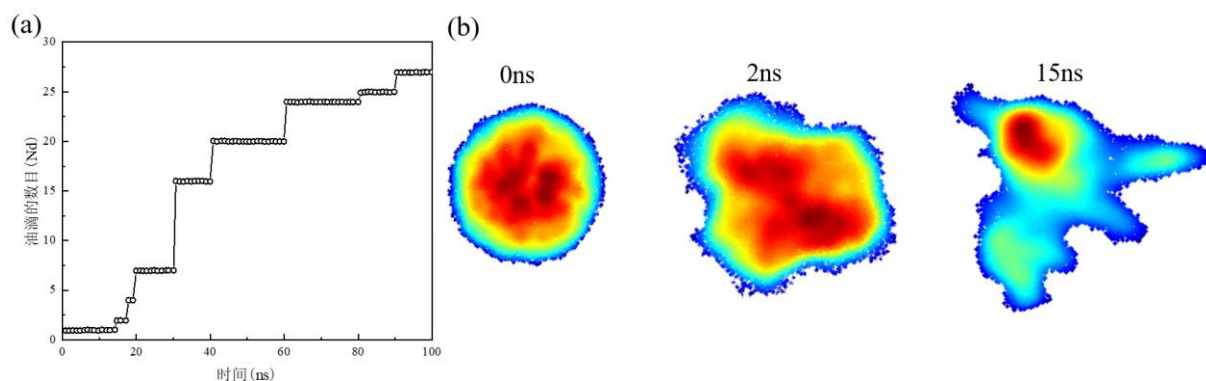


图 2-14 (a) 油滴数目随时间的变化 (b) 油滴形态及密度随时间的变化

Fig. 2-14 (a) Change in number of oil droplets over time (b) Change in droplet form and density over time

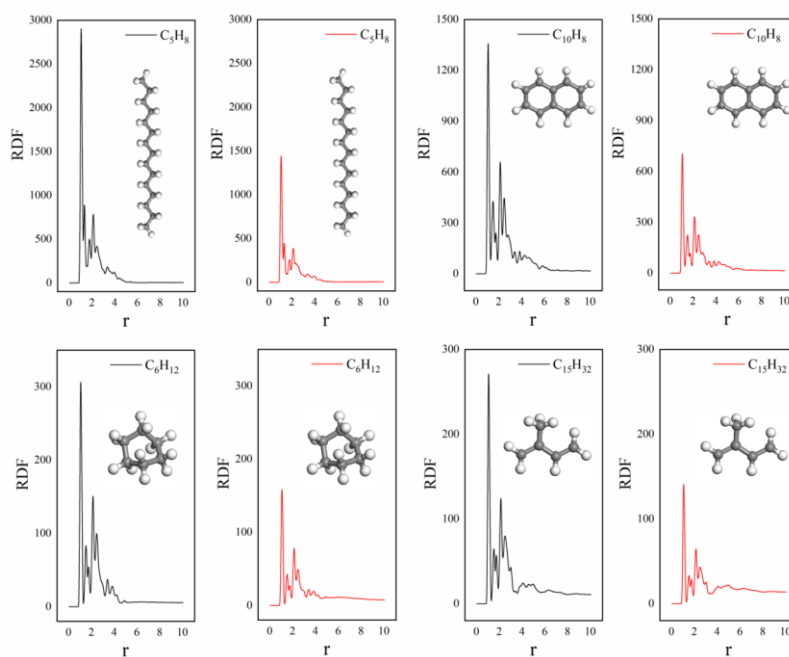


图 2-15 各原油组分间的径向分布函数 (黑色和红色曲线表示加入降黏剂前后的径向分布函数)

Fig. 2-15 Radial distribution functions between oil fractions (black and red curves show the radial distribution functions before and after the addition of viscosity reducers respectively)

为了定量地研究表征原油组分间的分散程度，进一步计算了同一组分子间的径向分布函数变化，如图 2-15 所示。从径向分布函数的变化可以看出，在降黏剂加入之后，各个组分间的聚集程度都有所降低，这意味着油溶性降黏剂对原油组分进行了有效地分散，起到了破坏原油组分间的聚集效应的作用。

进一步考察了十一烯和二聚戊烯两种油溶性降黏剂在原油中的分布情况，通过计算原油中降黏剂的径向分布函数 RDF，如图 2-16，径向分布函数用以描述粒子在某个位置出现的概率。如图 2-16 (a) 所示，原油中二聚戊烯的 RDF 峰值略高于十一烯的峰值（图 2-16 (b)），这表明有更多的二聚戊烯分子进入到了原油液滴的内部，从而实现了对原油的降黏作用。

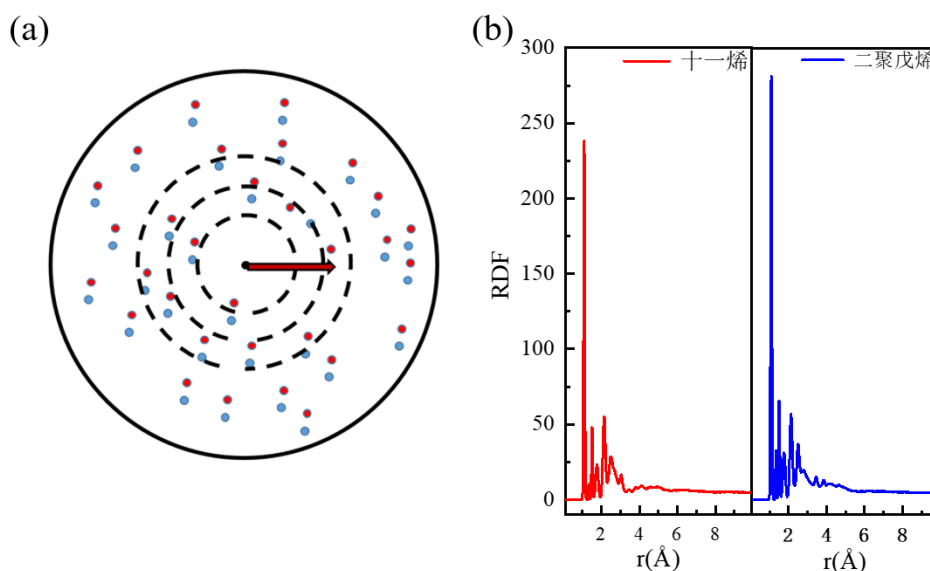


图 2-16 (a) 密度分布函数计算示意图 (b) 原油内部两种油溶性降黏剂的径向分布函数
 Fig. 2-16 (a) Schematic calculation of the density distribution function (b) Radial distribution function of the two oil-soluble viscosity reducer within oil

接下来从能量的角度分析二聚戊烯、十一烯以及混合型三种油溶性降黏剂对原油黏度的影响机制。在这里构建了总分子数为 1000 的原油液滴，并且提取了加入这三种油溶性降黏剂前后原油组分间及内部的范德华相互作用能的变化情况，如图 2-17。由图中可以看出烷烃-烷烃，烷烃-萘，烷烃-环己烷，环己烷-环己烷之间的范德华相互作用较大，并且从图中还可以看出加入油溶性降黏剂之后，原油组分间的相互作用能均有所降低，这也能够说明油溶性降黏剂能够有效地降低原油的黏度，同时发现二聚戊烯降黏剂降低油组分范德华相互能的效果较好。

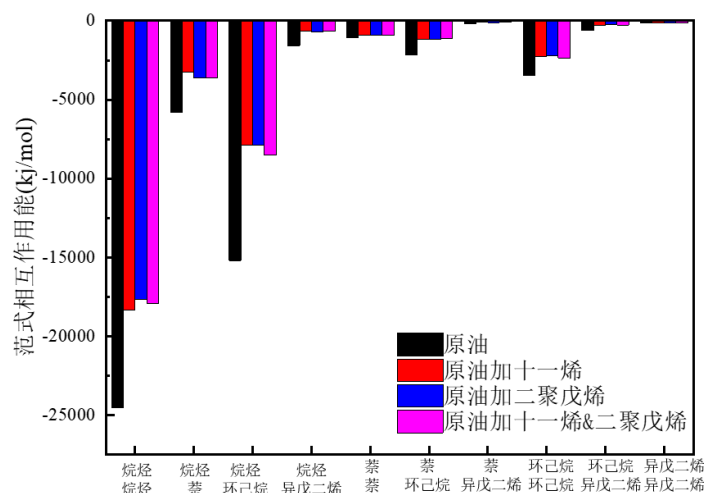


图 2-17 加入油溶性降黏剂前后原油内部的范德华相互作用能

Fig. 2-17 Van der Waals interaction energy inside oil before and after the addition of viscosity reducer

进一步地考察了在加入十一烯、二聚戊烯以及混合型的油溶性降黏剂前后原油组分间的静电相互作用的变化，如图 2-18 所示，从中可以发现异戊二烯组分自身间的静电相互作用是原油中静电相互作用能的主要贡献者。此外，加入混合型降黏剂之后，异戊二烯分子间的静电相互作用大幅度降低。这说明混合型降黏剂相对于单一类型的油溶性降黏剂更能有效地降低静电相互作用，然而通过上面的分析我们发现对于原油体系来说范德华相互作用对于体系的黏度影响更大，所以综合看来还是单一的油溶性降黏剂的效果更好，结合上面的论述来看二聚戊烯作为油溶性降黏剂的降黏效果最好。

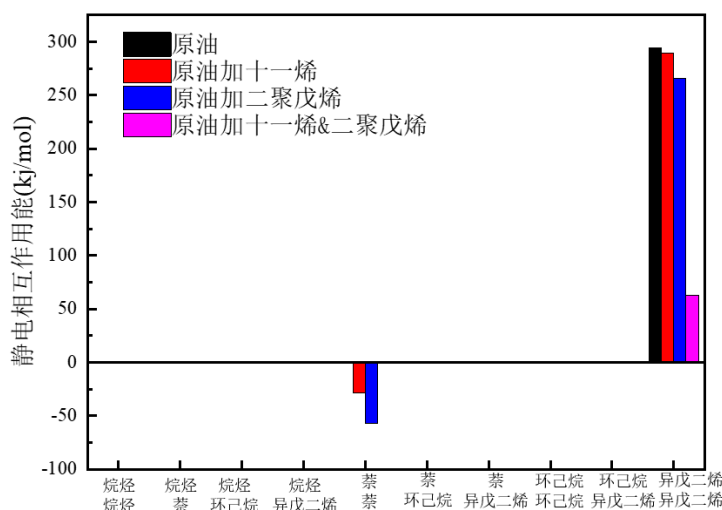


图 2-18 加入油溶性降黏剂后的原油组分间的静电相互作用能

Fig. 2-18 Molecular electrostatic interaction energy between oil components after the addition of oil-soluble viscosity reducer

最后通过比较加入三种类型的油溶性降黏剂前后的平均力势 PMF 来进一步地解释

降黏剂的降黏机制，由于长链烷烃组分对原油的影响最大，所以主要考察烷烃在加入降黏剂前后的平均力势的变化，同样构建分子总数为 100 的油滴模型，从图 2-19 中可以发现加入油溶性降黏剂之后油滴尺寸发生了明显的变化且加入二聚戊烯后尺寸增加最大，这在之前的投影密度中也有所说明，其次加入油溶性降黏剂后烷烃的平均势垒大幅度地减小，并且加入二聚戊烯后势垒降低得最厉害，这也与之前的分析相吻合，说明二聚戊烯的降黏效果最强。

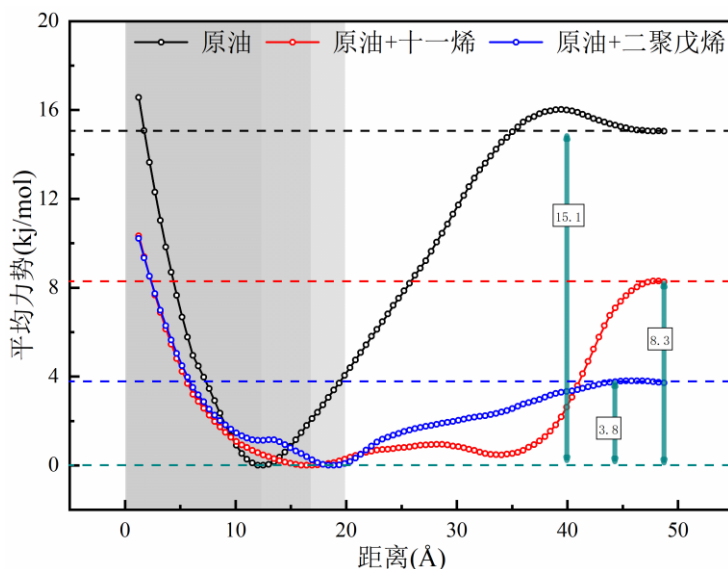


图 2-19 原油中烷烃加入油溶性降黏剂后烷烃的平均力势（阴影部分为加入降黏剂后油滴尺寸变化）
 Fig. 2-19 The average force potential of alkanes in oil after adding oil-soluble viscosity reducer (the shaded part is the change of oil droplet size after adding viscosity reducer)

2.4 本章小结

本章利用分子动力学研究方法，研究了油溶性降黏剂对体相原油的降黏机理。结果表明不同油组分对于原油黏度有着不同程度的影响，长直链烷烃组分对原油黏度的影响较大，且各个组分中的范氏作用相对于静电相互作用来说对原油黏度影响较大。分析不同油组分与原油整体的结合强度，发现不同组分与油滴的结合强度为：烷烃>异戊二烯>萘>环己烷。

从结构和能量角度解释了油溶性降黏剂对体相原油的降黏机理。发现降黏剂使得原油的黏度下降，使得烷烃分子的回转半径和分子张角增大，使烷烃分子变得更加地舒展，油滴的原子数密度降低，原油结构变得松散，且会使得原油更易分散成尺寸较小的油滴，降低了油组分间的范德华相互作用和静电相互作用。

第三章 油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油的降黏机理研究

3.1 引言

纳米孔道的壁面对原油存在相互作用，这将导致孔道中的原油表现出与体相原油不同的流动性质。传统的实验手段开展纳米级别的研究对实验条件要求较高，开展起来也较为困难。常见的岩心驱替以及玻璃刻蚀等实验方法也只是在宏观层面得到有关原油的流量、润湿性、渗透率、界面张力以及温度等数据，无法准确、直观完整地在分子尺度上刻画原油的流动行为。

随着研究尺度不断地减小，微纳尺度技术的不断发展，不同领域的研究者们开始愈发地关注、重视流体在微纳孔道中的流动问题^[63-65]。用于描述流体在孔道中流动的经典流体力学方程纳维-斯托克方程（N-S 方程），虽然在经典流体力学中较好地刻画了许多宏观流体流动的特征^[66-68]，但是当流体的某个物理量达到分子尺度时，流体连续性的假设开始不成立，无滑移边界条件的假设也开始不成立，此时传统的流体力学无法满足对微纳尺度下流体运动状态的准确刻画。近年来，分子动力学模拟研究，以其独特的优势成为了研究流体在微纳尺度下流动边界条件的重要工具^[69-72]。本章将分子动力学方法应用到纳米孔道中原油黏度的研究中，对纳米孔道中原油流动时的剪切黏度进行计算，并将纳米受限空间中原油的黏度与体相原油的黏度进行对比，探究纳米孔道尺寸对油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油降黏效果的影响，研究了孔道的功能性对受限空间中原油黏度以及油溶性降黏剂的降黏效果的影响。

3.2 模型构建与计算方法的介绍

3.2.1 模型的构建

从中国以及北美部分页岩储层的 XRD 和核磁共振的结果来看^[73-75]，致密储层的矿物类型十分丰富，其中的主要成分有石英（ SiO_2 ）、方解石（ CaCO_3 ）、长石以及粘土矿物等，还存在几种成分交叠的现象。鄂尔多斯盆地是我国盛产石油的盆地之一，根据其致密储层的分析，发现石英（ SiO_2 ）的含量较高，接近一半，部分区域甚至最高可达 70% 左右^[25, 76]，另外宋辽盆地、加拿大巴肯油田的致密储层的分析也证实了石英含量较高这一特点^[77-79]。所以在模型构建中选用 SiO_2 作为纳米孔道的材料来构建甲基化的 SiO_2 表面，之所以采用甲基化是因为致密储层中的原油会逐渐将岩石变为油湿性。

首先从 MS7.0 中导入 SiO_2 晶胞结构，用 MS 的 cleave surfaces 模块将其沿着如图 3-1 (a) 中蓝色框所示的方向将斜方的晶胞裁剪，随后将裁剪后的晶胞逆时针旋转 60° 得到图 3-1 (b) 所示的正交晶胞单元结构。随后用 MS 中的 Supercell 模块扩展 3-1 (b) 所示结构得到 3-1 (c) 所示的 SiO_2 超晶胞结构，长度为 13.14nm，宽度为 2.57nm，高度为 7nm)，然后删除此超晶胞结构中央位置的部分原子得到孔径为 4nm 的孔道，为了模拟孔道的亲油性，将露出来的 (001) 晶面上的 C 原子与 $-\text{CH}_3$ 连接，生成甲基化的 SiO_2 表面，如图 3-1 (d) 所示的 4nm 的纳米孔道结构。用 Amorphous Cell Construction 将 4 种油组分按照表 2-1 中的比例均匀分散地填充到 4nm 的甲基化的 SiO_2 孔道中，并在孔道的最左端加一个 He 板。至此，用于计算受限空间中原油黏度的初始构型构建完毕，如图 3-2 所示。

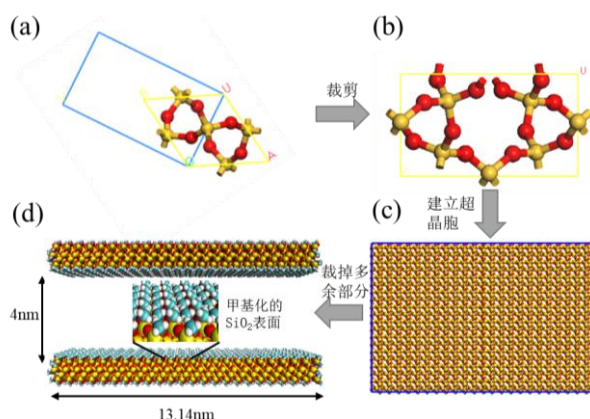


图 3-1 甲基化石英纳米孔道的构建过程：(a) SiO_2 晶胞的剪切 (b) SiO_2 晶胞的旋转 (c) SiO_2 晶胞的扩展 (d) 甲基化 SiO_2 孔道表面

Fig. 3-1 Construction process of methylated silica nanopore: (a) SiO_2 unit cell cutting (b) SiO_2 unit cell rotation (c) SiO_2 unit cell expansion (d) methylating the surface of the nanopore

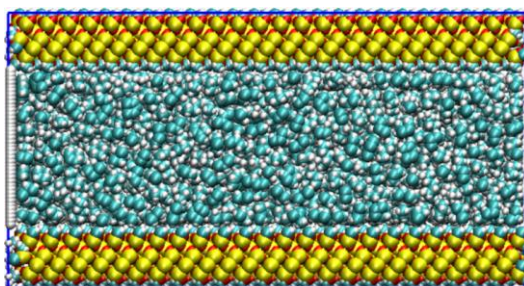


图 3-2 纳米受限空间中原油的初始构型

Fig. 3-2 Initial configuration of oil in nanoconfined space

在模拟的过程中，纳米受限空间中原油初始构型最左端的单层 He 原子，为原油流动提供动力来源。该单层 He 原子在模拟中被整体设定为只沿原油流动方向移动的刚体，这样在施加外力时就不会使得 He 板变形，影响原油流动的模拟，并且为了避免 He 板

与孔壁发生碰撞或者由于 He 板上靠近孔壁处的原子与甲基 (-CH₃) 上面的 H 原子离得太近而发生分子间强烈的排斥作用而阻碍 He 板前进, 取消 He 板与孔壁之间的作用力。

接下来对初始构型施加力场, 原油的力场的选用 OPLS-AA 力场, 它可以很好地刻画原油的物性特征^[80], 单层 He 板以及甲基化的 SiO₂ 采用 cvff 力场, SiO₂ 力场参数见表 3-1。

表 3-1 甲基化 SiO₂ 力场参数
Table 3-1 Force field parameters of Methylated SiO₂

原子类型	q, e	ϵ , Kcal/mol	δ , Å
O (Si-O-Si)	-0.3000	0.2280	2.8600
Si (Si-O-Si)	0.6000	0.0400	4.0534
Si (Si-O-CH ₃)	0.4500	0.0400	4.0534
Si (Si-[O-CH ₃] ₂)	0.3000	0.0400	4.0534
O (Si-O-CH ₃)	-0.1500	0.2280	2.8600
C (Si-CH ₃)	-0.1500	0.0390	3.8754
H (Si-CH ₃)	0.1000	0.03800	2.4500

3.2.2 模拟参数设置

分别对模型中不同的部分设置完力场之后, 采用全原子模拟的计算单位, 将三个维度方向设置为周期性, 模拟步长选用 1fs。分子之间的非键相互作用采用经典的 Lennard-Jones(简称 LJ 势)计算, 伦纳德-琼斯势又被称为 12-6 势, 其中不同种类的原子之间的 LJ 势参数采用 LAMMPS 中的 mix 规则 (混合算法), 原子之间的静电相互作用使用库伦 (Coul) 势, 在 K-space 空间内采用 PPPM 算法进行长程静电相互作用计算。具体的非键相互作用如式 (3-1):

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3-1)$$

该公式由两项组成, 第一项为 LJ 项, 第二项为库伦作用项, 其中 ϵ 和 σ 为不同的原子对之间的势能参数, 由原子种类决定, ϵ 为公式第一项中 LJ 势能的最低点到横坐标的距离, σ 为原子对达到平衡状态时的距离, r 为原子对间的距离, ϵ_0 为真空介电常数。截断半径 (cutoff) 选用 12Å, 另外单层甲基化的石英孔壁的厚度为 15Å, 孔道上下两层的厚度加起来大于 30Å, 大于设置的截断半径, 用于避免由于受到周期性边界的影响, 纳米孔道上下壁面附近的油原子发生相互影响。

对于初始模型，首先将图 3-2 中的构型中的 He 板和石英孔道设置为刚体，在 LAMMPS 中对纳米孔道中的 4 组分原油进行能量最小化，然后在此基础上进行 5ns 的 EMD（平衡分子动力学）的计算来得到原油组分最终的稳定构型。接下来，在图 3-2 所示构型的最左侧的单层 He 板上施加一个恒定的压力 70Mpa，根据施加在 He 原子上的力与压力的换算关系，见式（3-2）：

$$F = \frac{P \times S \times N_A}{N \times 4.184 \times 10^{13}} \quad (3-2)$$

其中 F 为施加在每一个 He 原子上的外力(Kcal/mol/Å)，N 为 He 原子的个数， 4.184×10^{13} 为 Kcal 与 KJ 之间的能量转化系数，P 是设定的目标压强，单位为 Pa，S 为 He 板的面积（m²），N_A 为阿伏伽德罗常数（ 6.02×10^{23} ），最终求得 F 值为 0.009896 Kcal/mol/Å。在施加压强的情况下对体系进行 NEMD（非平衡分子动力学模拟），模拟时间为 8ns，取 He 板最终速度稳定的 5ns 的运动轨迹进行分析，其他模拟设置与 EMD 中的模拟设置相同。He 板稳定时的位置随时间的变化如图 3-3。

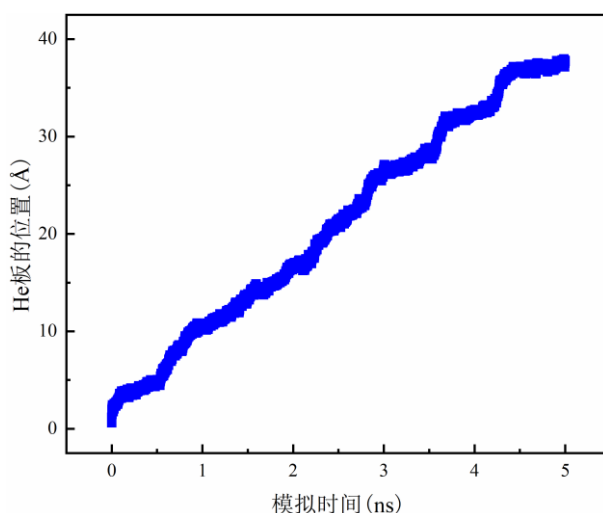


图 3-3 活塞位置随时间的变化
Fig. 3-3 Changes of He position over time

3.3 结果与分析

3.3.1 体相与纳米受限空间中原油黏度的对比

上一章节中对于 15nm×15nm×15nm 的体相原油中黏度的计算便是采用 RNEMD 方法来计算的。在 LAMMPS 中采用 nvt 系综，设定体系温度为 353K，原油的密度采用实验提供的 0.823g/cm³。盒子沿着 z 轴方向被分为 50 层，然后设置 fix viscosity 命令的动量交换频率为 150 步交换一次，对体系进行 6ns 的模拟，取最后 3ns 平衡态时的状态

进行计算。如此，换不同的随机数生成不同的初始速度进行 3 次模拟，得到的体相原油黏度值如表 3-2。将三次实验值的结果平均得到体相原油的黏度值大概为 3.484 mPa·s。

表 3-2 体相原油 3 次模拟的黏度结果
Table 3-2 Viscosity results of 3 simulations of bulk crude oil

实验	剪切黏度 η (mPa·s)
1	3.146
2	3.604
3	3.702

纳米受限空间中原油黏度的计算：

对于纳米受限空间中的原油的黏度的计算，与体相中原油的黏度的计算最大的不同便是纳米受限空间中由于受到孔道壁面的影响而使得原油在孔内的密度分布不均。纳米流体在受限空间中的流动与宏观流体的流动具有显著不同的地方，宏观流体中的边界条件放到纳米受限空间空间中就变得不再适用。纳米孔道中的流体在孔壁上的流动存在明显的滑移现象，该滑移现象非常地复杂，从完全滑移的边界到具有多层吸附层的边界存在很多种类的滑移^[81, 82]。所以我们在计算受限空间中原油的剪切黏度时也应该考虑到流体的滑移现象。首先，根据流体力学中滑移长度的定义可得满足纳维尔（Navier）线性滑移边界条件的滑移速度与滑移长度的关系如下：

$$V_s = (L_s \cdot \frac{dv_z}{dx})_{x=\frac{H}{2}} \quad (3-3)$$

其中 V_s 为纳米流体在孔壁处的滑移速度， L_s 为边界处的滑移长度， H 为孔径的大小。通过该公式，可以根据流体在边界处的速度梯度计算出滑移长度 L_s 。

基于这种计算原理，要使得纳米孔道内的原油流动起来，需要给纳米流体施加一个驱动力来在流体内部形成稳定的压力梯度。目前常用的施加驱动力的方法有在流体中每一个原子上都施加力的重力梯度法（gravitation method）^[83]和水槽法^[84]，但是前者为了有效驱动纳米流体需要施加一个非常大的驱动力，还需要去除掉动能对温度的影响，而后者难以产生一个稳定的压力驱动，并且由于增加了两个“水槽”，降低了计算效率。所以本文采用如图 3-2 所示的平衡态构型作为计算模型，通过在最左侧单层 He 板上施加恒定外力来产生稳定的驱动压强 P 。模拟孔道内的 4 组分原油在受限空间中的流动，通过 LAMMPS 的分层命令可以精确地得出每一层在瞬时的速度，公式如下^[85]：

$$v = \frac{\sum_{i \in bin} m_i v_{i,z}}{\sum_{i \in bin} m_i} \quad (3-4)$$

式中 m_i 为分成的每一个小层的质量， $v_{i,z}$ 为通过每一层的质心的位移计算出来的速度。这样一来通过前面的公式，见式（3-3），就可以计算出纳米流体在边界处的滑移长度 L_s ，随后可以通过流体力学公式，见式（3-5）计算出纳米流体的剪切黏度 η ，公式如下：

$$\eta = \frac{H^2 - 6HL_s}{12U} \cdot \frac{P}{L} \quad (3-5)$$

式中 η 为流体的剪切黏度， H 为孔径大小， L_s 为计算出来的滑移长度， P 是通过公式（3-2）转化出来的压强， L 为原油沿纳米孔道流动方向上的长度， U 为纳米流体的平均流速，通过对到达稳态时 He 板的位置随时间变化图的线性拟合后的斜率获得。

取体系平衡后 5ns 的轨迹用于计算黏度，由于速度具有波动性，每 10000 步取一次速度，最后 1ns 的速度进行平均后得到 4nm 甲基化 SiO_2 纳米孔道中的速度剖面图，见图 3-4，进而对速度点进行曲线拟合得到图中红色曲线。

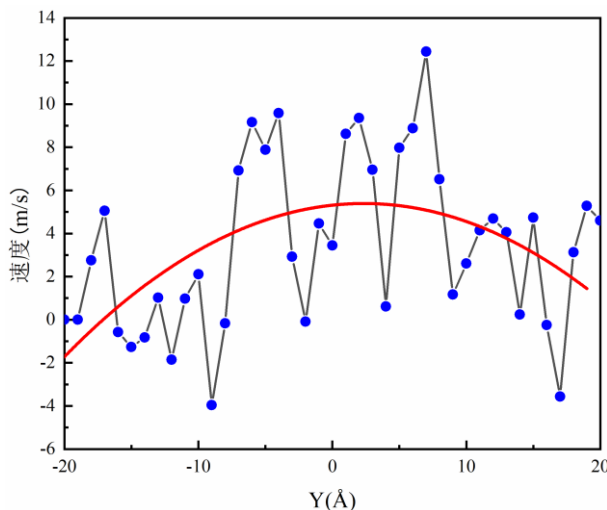


图 3-4 4nm 甲基化 SiO_2 纳米孔道中的速度剖面图
 Fig. 3-4 Velocity profile of 4nm methylated SiO_2 nanopores

由于该流体的速度波动比较大，取后面的 5ns 中的每隔 10000 步的速度剖面的计算一次黏度，结果如图 3-5 所示。从图中可以发现虽然每 10000 步计算出来黏度值波动较大，但是绝大多数黏度值的散点都是落在 12.5~23.5 mPa·s 之间，取其平均值得到黏度值为 16.415 mPa·s。对比体相原油黏度值 3.484 mPa·s，可以得到纳米受限空间原油的

黏度值要远大于体相原油的黏度值，这说明纳米孔道的壁面对于受限空间中的原油的黏度具有较大的影响。

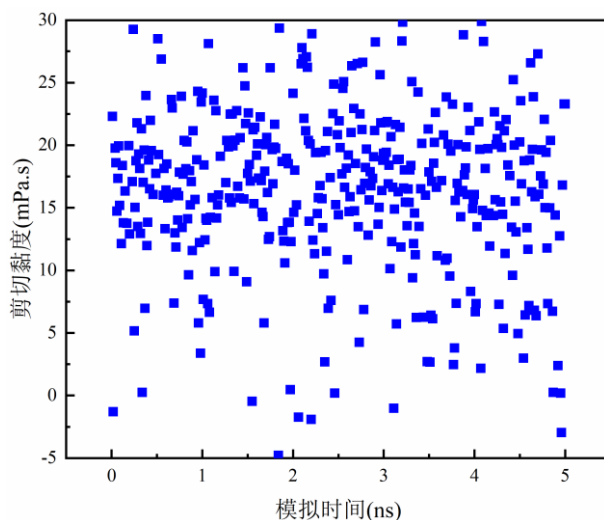


图 3-5 受限空间中纳米流体不同时刻剪切黏度

Fig. 3-5 Shear viscosity of nanofluid in confined space at different moments

3.3.2 孔径尺寸影响下油溶性降黏剂降黏机理研究

孔径的尺寸对原油黏度的影响：

上面的小节中，我们发现了流体在纳米孔道中黏度会增大，同时应该注意到纳米尺度下孔径的大小对黏度可能产生不同的影响。因此为了进一步地探究纳米孔道的孔径尺寸对剪切黏度 η 的影响，除了上一节中构建的 4nm 的甲基化 SiO_2 纳米孔道，还构建了其余不同的孔径大小的纳米孔道（ $H = 6\text{nm}$ 、 8nm 、 10nm ），具体的构型如图 3-6 所示，并且填充在其中的原油的成分和密度都与上面所述的 4nm 孔道中的原油相同，具体的模拟过程也与 4nm 孔道中的相同。不同孔径的体系在外加压力下达到平衡时 He 板的位置随模拟时间的变化如图 3-7 所示，从图中可以看到每一种孔径下 He 板的位置曲线随时间的变化近似于直线，直线越平缓则斜率越小，同时也反映出孔径对纳米孔道种原油的阻力大小。从图 3-7 中可以发现 4nm 的孔径时斜率最小，原油受到的阻力最大，随着孔径的依次增大，斜率越来越大，说明纳米孔道对原油的阻碍作用越来越小，这也说明了原油在纳米受限空间中受到的阻力也受到孔径尺寸的影响。

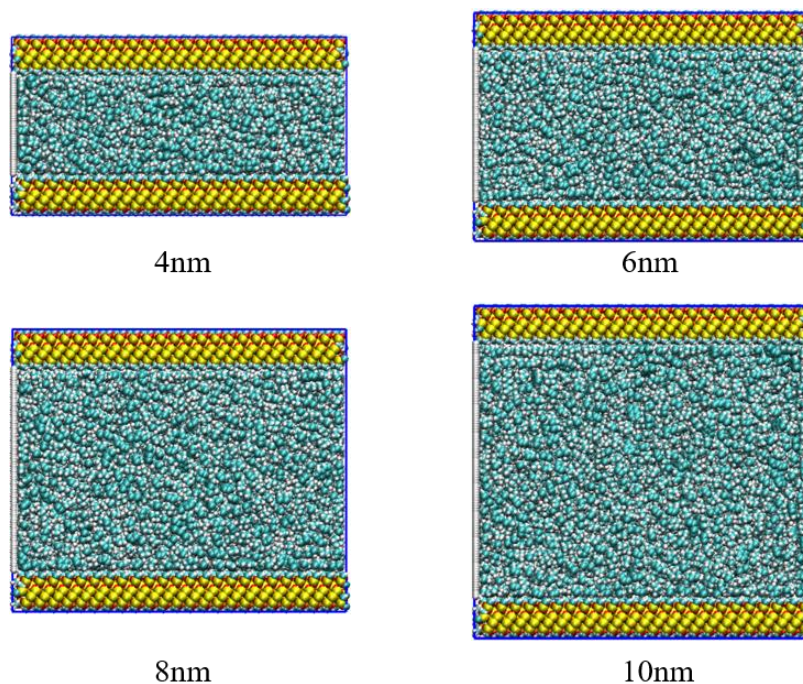


图 3-6 4 种不同孔径的甲基化 SiO₂ 纳米孔道构型

Fig. 3-6 Four kinds of methylated SiO₂ nanopore configurations with different pore diameters

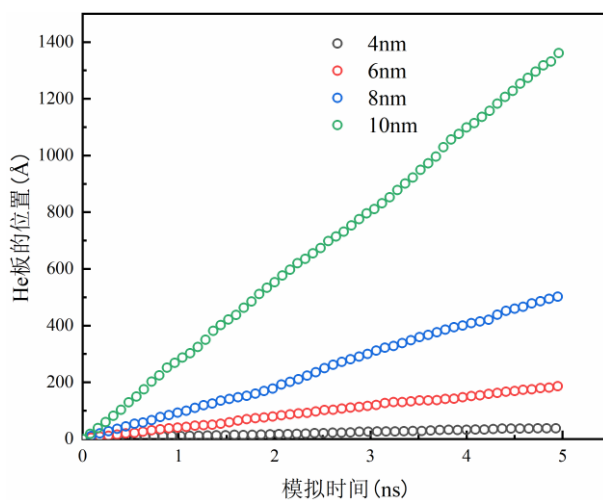


图 3-7 4 种不同孔径孔道中 He 板的位置

Fig. 3-7 The position of the He plate in 4 different aperture channels

为了具体地分析孔径的尺寸效应对受限空间中原油流动行为的影响，在此对每一种孔径下对应的原油的速度剖面图进行提取，如图 3-10。对比 4 种孔径下原油的速度剖面图，发现 4nm 孔径下原油的平均流速最小且速度曲线呈现活塞状，随着孔径的增大，原油的流动速度越来越快，平均流速也越来越快，这也对应了图 3-7 中 He 板的移动速度随孔径的变化趋势，同时原油的流动速度剖面曲线也逐渐接近抛物线形状。由式 (3-5) 可知，滑移长度 L_s 是影响纳米尺度下流体流动行为一个关键因素，也是计算

不同孔径下原油剪切黏度 η 的重要参数，所以计算了不同孔径下原油在纳米孔道中流动时的滑移长度 L_s ，结果如图 3-9。可以发现随着孔径的减小，纳米孔道中原油流动时的滑移长度也逐渐减小。

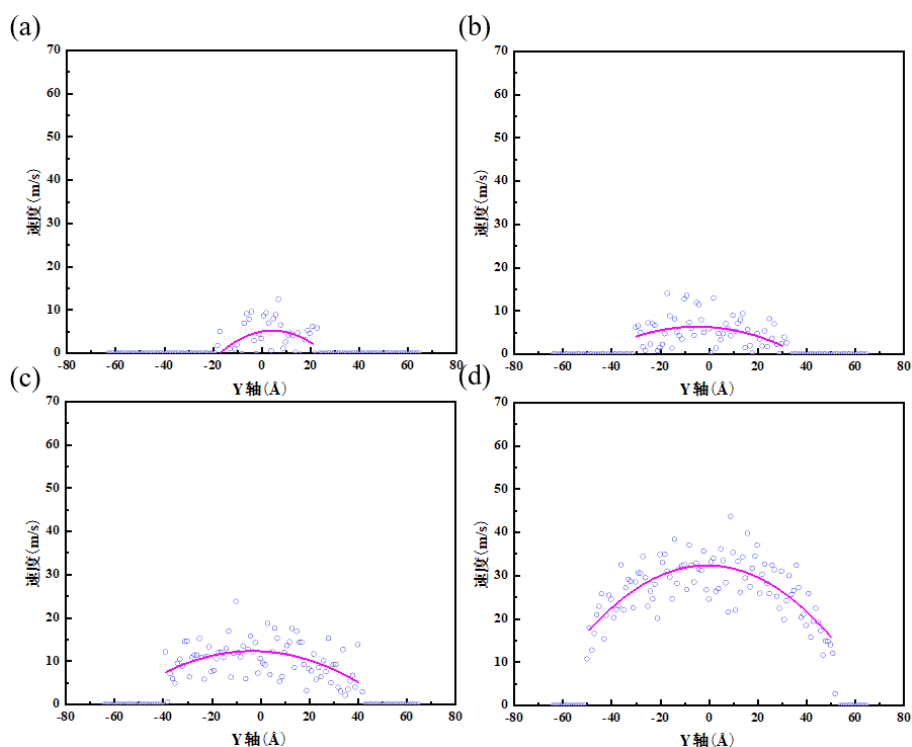


图 3-8 不同孔径孔道中原油的速度剖面 (a) 4nm 孔径 (b) 6nm 孔径 (c) 8nm 孔径 (d) 10nm 孔径

Fig. 3-8 The velocity profile of crude oil in different pore diameter channels (a) 4nm pore diameter (b) 6nm pore diameter (c) 8nm pore diameter (d) 10nm pore diameter

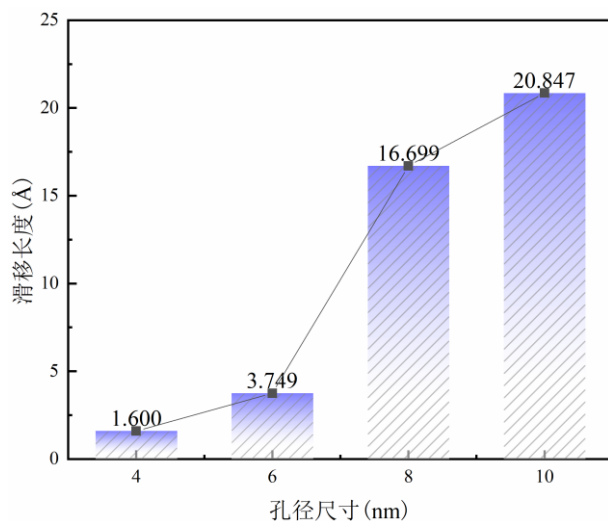


图 3-9 不同孔径孔道中原油的滑移长度

Fig. 3-9 Slip length of crude oil in channels with different apertures

接下来对每一种孔径大小的纳米孔道内的原油，采用上一小节中描述的纳米孔道

内的原油剪切黏度的计算方法定量地计算出每一种孔径大小下对应的具体的黏度值 η ，结果如图 3-10。从图中可以看到，随着纳米孔道孔径的减小，受限空间中的原油的黏度值逐渐增大，且增长速度越来越大，而这说明纳米孔道中原油的剪切黏度值 η 也受到纳米孔道孔径的大小的影响。

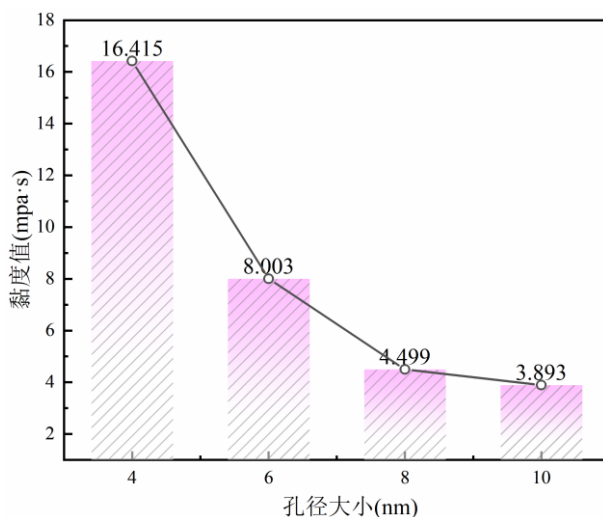


图 3-10 不同孔径的孔道中原油的黏度值

Fig. 3-10 Viscosity value of oil in different pore diameter channels

为了探究纳米孔道的小尺寸孔径下为何黏度增大的原因，通过不同大小的孔径中原油沿 Y 轴方向的密度分布，如图 3-11，来进一步探究原油在纳米孔道中的赋存状态。从原油在纳米孔道中的密度分布中可以明显地看到孔壁处的原油存在着显著的吸附效果，具体表现在靠近孔壁处的原油密度值较大并且出现了较为明显的震荡状的层状吸附^[86, 87]，这说明原油在靠近甲基化 SiO₂ 孔壁的地方出现了类固层，这是由于原油分子和壁面上的原子之间的相互作用所导致的吸附作用引起的。类固层的存在会增大原油分子与壁面之间的摩擦，阻碍纳米孔道中原油的流动行为。并且从图中可以看出纳米孔道的孔径在从 10nm 逐渐减小到 4nm 的过程中，密度分布曲线由 10nm 孔道中的两层吸附层逐渐地增加到 6nm 孔道中的三层吸附层，说明随着纳米孔道孔径尺寸的减小，原油在孔壁附近的类固层厚度逐渐增加，4nm 的时候纳米孔道的原油几乎被吸附相完全地占据，原油在孔道内的流动变得更加地困难，所以吸附层的存在增大了原油在孔道中的剪切黏度。接下来从能量的角度分析不同孔径影响下原油与纳米孔道孔壁之间的相互作用，如图 3-12，相互作用能的绝对值越大，表明原油与孔壁之间的相互作用力越大。从图 3-12 中可以看到，4nm 的孔径下原油与孔壁之间的相互作用最大，10nm 的孔径下油孔之间的相互作用最小，随着孔径的减小，油孔之间的相互作用增强。由

于孔壁之间相互作用随着孔径的减小而增大，吸引更多的油分子分布在纳米孔道的壁面附近形成层状吸附层，吸附层的存在使得孔壁附近的原油呈现类固态，阻碍原油在纳米孔道中的流动。

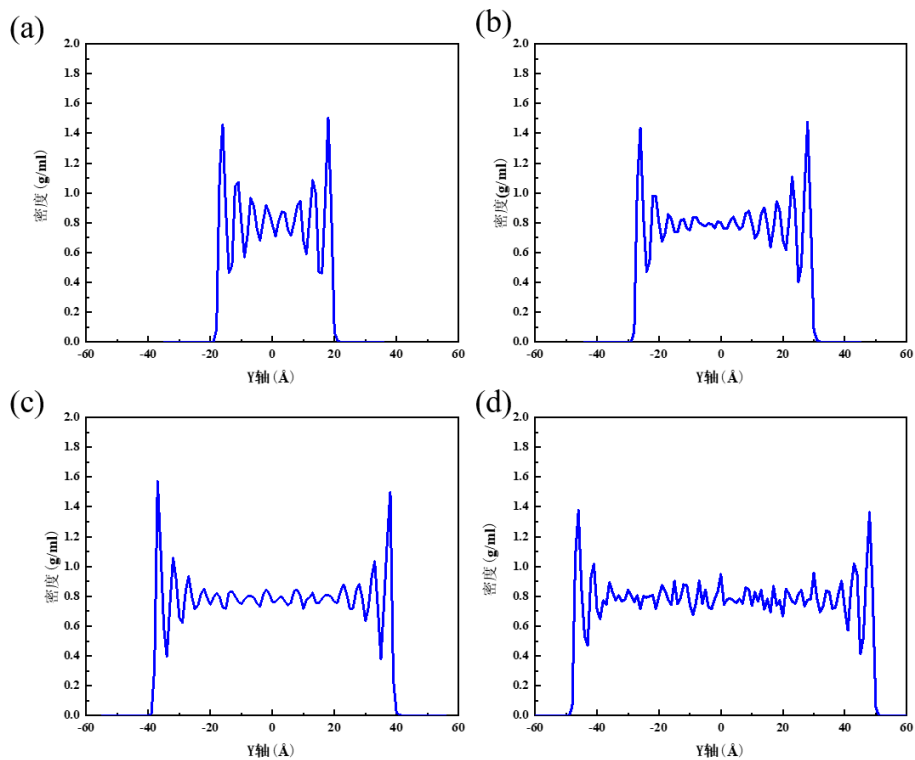


图 3-11 不同孔径下原油的密度分布 (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm
 Fig. 3-11 Density distribution of crude oil under different pore diameters (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

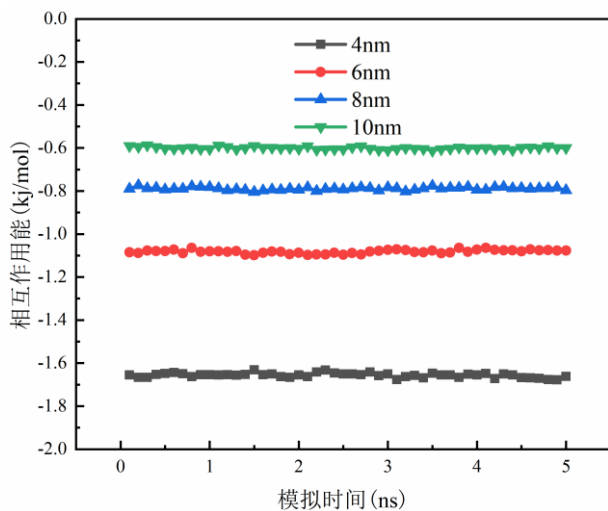


图 3-12 不同孔径下原油与孔壁之间的相互作用能
 Fig. 3-12 Interaction energy between crude oil and pore wall at different pore sizes

孔径的尺寸对油溶性降黏剂降黏效果的影响：

前面探究孔径的尺寸效应对原油黏度的影响，但是加入油溶性降黏剂之后原油的黏度的变化还未可知，所以接下来进一步探究孔径的尺寸效应对油溶性降黏剂降黏效果的影响，以二聚戊烯作为油溶性降黏剂为例进行研究。首先研究不同孔径下的纳米孔道中的原油在加入油溶性降黏剂之后的速度剖面图，如图 3-13，发现加入油溶性降黏剂之后的原油的流动性增强，具体表现在加入降黏剂之后的原油的平均速度变大且原油的速度曲线更加地接近抛物线形，同时从速度曲线上还可以看出位于纳米孔道边界处的滑移速度也有不同程度的增大。速度曲线更加地陡峭，位于边界处的速度下降梯度更大，说明此时的原油在加入油溶性降黏剂之后变得更加地容易发生形变。另外，在加入油溶性降黏剂之后，原油的速度曲线的波动变得减弱。同时，探究了油溶性降黏剂对原油在孔道边界处的滑移长度 L_s 的影响，见图 3-14，可知加入油溶性降黏剂之后的原油在纳米孔道边界处的滑移长度的变化趋势与未加入油溶性降黏剂之前的滑移长度的趋势一样，都是随着孔径的减小，滑移长度减小，不同之处在于降黏剂的加入使得相同孔径下的原油的滑移长度增大。

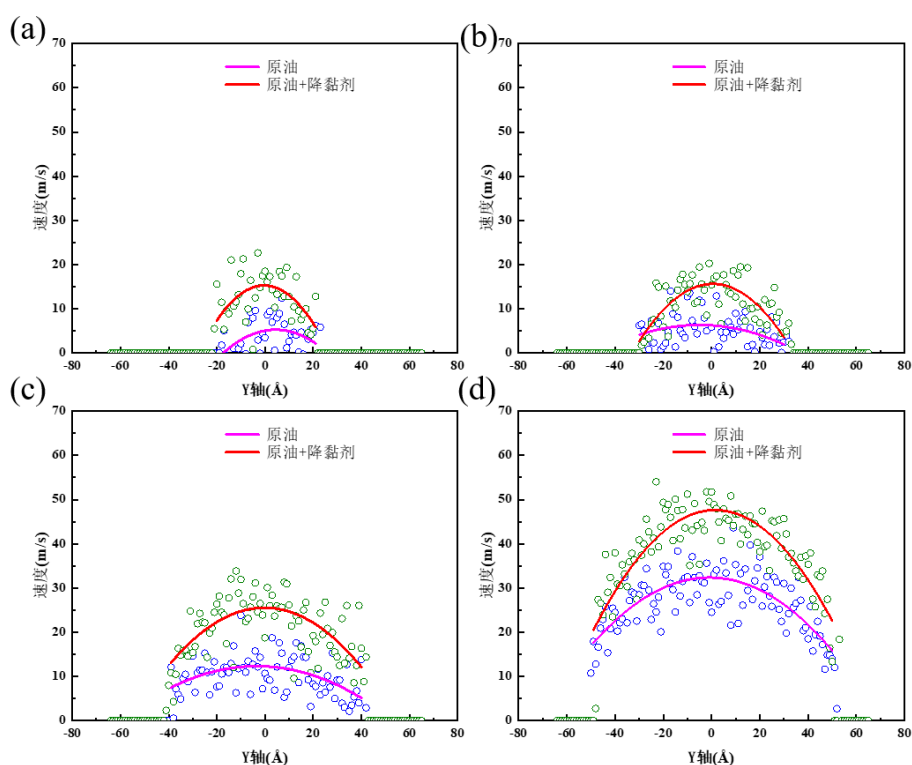


图 3-13 不同孔径下加入油溶性降黏剂后的速度剖面图 (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

Fig. 3-13 Velocity profiles after addition of oil-soluble viscosity reducers at different pore sizes (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

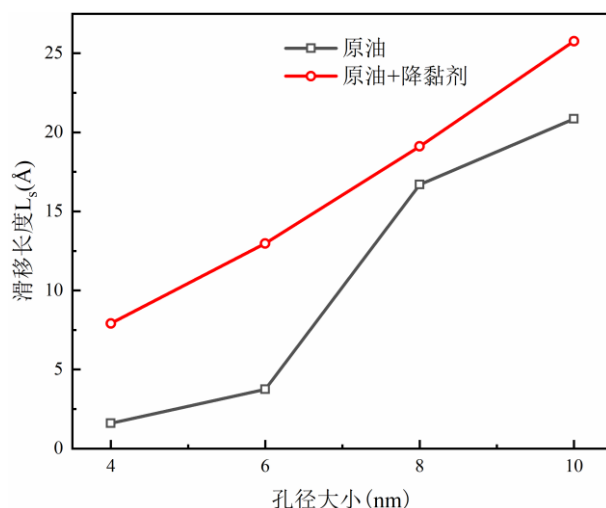


图 3-14 不同孔径下加入油溶性降黏剂后的滑移长度 L_s

Fig. 3-14 Velocity profiles after addition of oil-soluble viscosity reducers at different pore sizes

为了定量地表征加入油溶性降黏剂之后原油的黏度，对比未加油溶性降黏剂的原油黏度，用上述纳米受限空间中原油剪切黏度 η 的计算方法计算了加入降黏剂之后原油的剪切黏度。以 4nm 的孔道中加入油溶性降黏剂的原油在到达稳态时的 5ns 中各个时刻的黏度分布为例，如图 3-15，发现加入油溶性降黏剂之后原油黏度值相较未加时的原油黏度值整体上呈现下降趋势，并且发现通过上述方法计算出来的原油的黏度值变得更加的集中，不似未加之前那么地分散，这说明加入油溶性降黏剂，使得原油在各时刻的流动状态变得比未加入之前更加地稳定所以原油的黏度的波动值变得更小了。

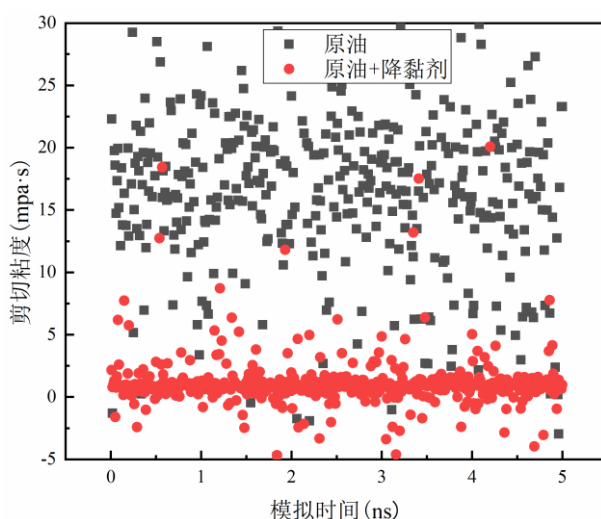


图 3-15 4nm 甲基化 SiO_2 孔道中加入油溶性降黏剂后的剪切黏度

Fig. 3-15 Shear viscosity of 4nm methylated SiO_2 pores after addition of oil-soluble viscosity reducers

紧接着定量地计算出不同孔径下，油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油黏度值 η 的影响，如图 3-16。从图中看到油溶性降黏剂使得不同孔径下纳米孔道中原油的黏度出现了不同程度地下降，且 4nm 的孔径下的纳米孔道中加入降黏剂之后黏度下降得最大，降黏效率达到 96.7%，随着孔径的逐渐增大，降黏效率逐渐下降，6、8、10nm 孔径下的降黏效率达到了 65.7%、26.5%、5.6%，其中 10nm 孔径下的原油的降黏效果最差，这说明油溶性降黏剂的降黏效果在小孔径下发挥的效果较好，孔径增大后降黏效果变差。

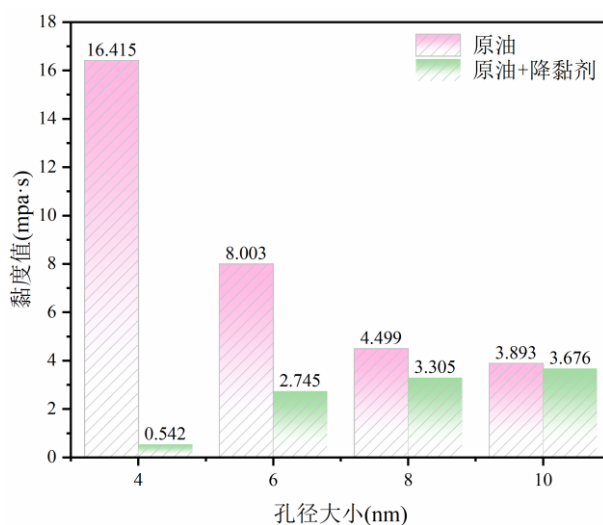


图 3-16 不同孔径下加入油溶性降黏剂前后的剪切黏度 (mPa·s)

Fig. 3-16 Shear viscosity before and after the addition of oil-soluble viscosity reducers at different pore sizes

为了进一步地探究不同孔径下油溶性降黏剂产生降黏效果的作用机理，提取了不同孔径下加入降黏剂前后原油的密度分布曲线，如图 3-17。结果发现加入油溶性降黏剂后原油在孔壁表面的三层吸附层的密度峰值都有所降低，并且在孔道内部接近体相的原油的密度波动也减弱，所以油溶性降黏剂是通过降低原油在纳米孔道壁面处的吸附密度，降低孔壁表面原油类固层的密度，从而降低了原油与孔壁之间的相互作用，降低纳米孔道对原油的阻碍作用。在 4nm 的甲基化 SiO_2 孔道中，油溶性降黏剂加入之后直接改变了未加入之前纳米孔道中几乎被吸附态完全占据的状态，在 4nm 纳米孔道的中心位置也出现了与体相原油密度值相等的游离态的原油，同时这也解释了图 3-16 中 4nm 甲基化 SiO_2 孔道中加入降黏剂前后黏度值变化较大，降黏效率较高的原因。

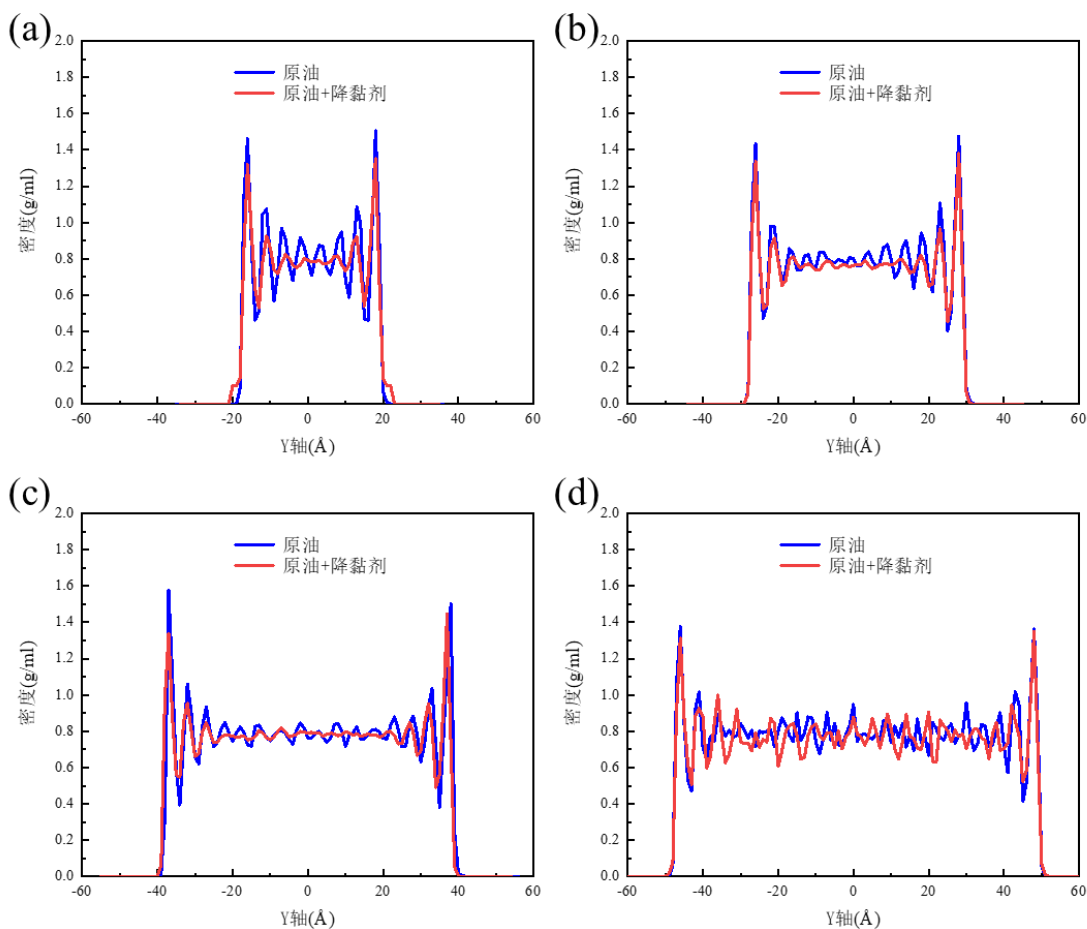


图 3-17 加入油溶性降黏剂前后原油的密度分布曲线 (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm
 Fig. 3-17 Density distribution curve of oil before and after the addition of oil-soluble viscosity reducers (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

通过上面的论述，我们知道了油溶性降黏剂的加入是通过降低了纳米孔道壁面附近的原油吸附层，通过破坏孔壁附近的类固层来降低纳米孔道的壁面对原油的阻碍作用，但是对于油溶性降黏剂在孔道内的分布状态还尚不明确，所以为了探究油溶性降黏剂在纳米孔道中的分布情况对于油溶性降黏剂降黏效果的影响，提取了油溶性降黏剂分别在不同孔径的纳米孔道中的密度分布曲线，如图 3-18，从中可以看出，4nm 孔道内油溶性降黏剂在孔壁处的密度峰值最大，甚至还出现了二层吸附层，当纳米孔道的孔径从 4nm 逐渐扩大到 10nm 的过程中，孔壁处的油溶性降黏剂的第一层吸附层的密度峰值开始逐渐地下降，到达 10nm 的时候边界处降黏剂密度的峰值与孔道中间游离态的原油的密度近乎相等了，此时油溶性降黏剂近乎均匀地分布在 10nm 的纳米孔道中。联系前面的结论，我们可以推导出，孔径变小的时候油溶性降黏剂在纳米孔道壁面处的密度峰值较大，说明油溶性降黏剂在壁面处吸附作用更强，油溶性降黏剂在孔壁处

的吸附破坏了原油分子在孔壁处的吸附，这样一来就降低了原油在纳米孔道孔壁处的密度曲线的峰值，使得孔壁处的原油类固层变得稀疏，从而降低了原油在孔道内的流动阻力，同时游离态原油中的油溶性降黏剂也使得原油的密度有所减小，密度曲线的波动减小，原油在纳米孔道中的流动变得更加地容易。

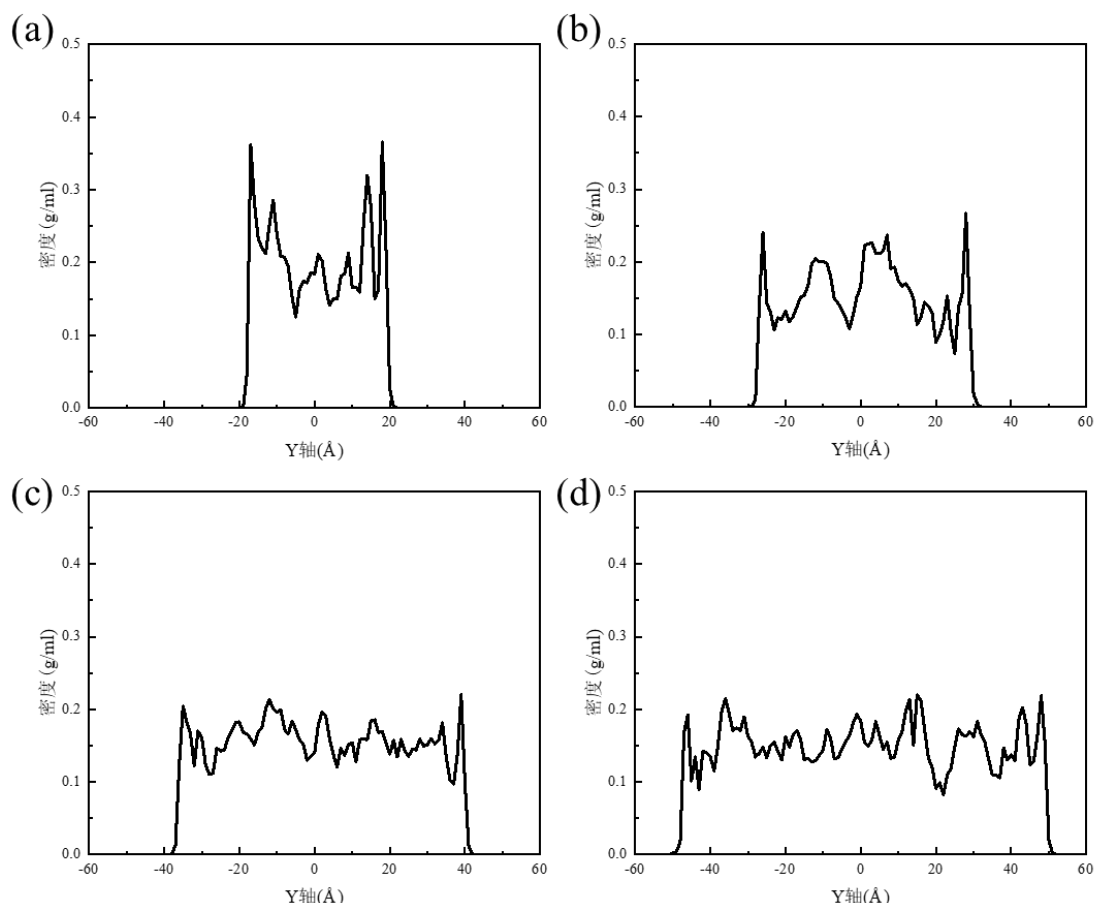


图 3-18 油溶性降黏剂在孔道里面的密度分布曲线 (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm
 Fig. 3-18 Density distribution curve of the oil-soluble viscosity reducer inside the pore channel (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

接下来从能量的角度来揭示油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油黏度影响，如图 3-19，发现在不同孔径下油溶性降黏剂使得纳米孔道内的原油与孔壁的相互作用减小，但是通过与未加入油溶性降黏剂之前的纳米孔道中原油与孔壁之间的相互作用相比，我们可以发现加入油溶性降黏剂前后，10nm 孔径中的油孔之间的相互作用能差别较小，只是出现了略微地下降，而随着孔径大小的减小，加入油溶性降黏剂前后的油孔之间的相互作用能的差值逐渐增大，其中以 4nm 孔径下的油孔之间的相互作用差值最大，所以油溶性降黏剂在较小的孔径下可以更好地破坏原油分子与孔壁之间的相互作用，进而减弱孔壁对原油分子的阻碍作用，结合图 3-18 降黏剂在孔壁附近的密度分布曲线

可以推测由于孔径较小的时候油溶性降黏剂与纳米孔道孔壁之间的相互作用大于原油分子与孔壁之间的相互作用，在小孔径的纳米孔道中油溶性降黏剂在孔壁附近分布得更多，油溶性降黏剂和原油分子在孔壁附近产生了竞争吸附，破坏了孔壁附近的原油吸附层，从而造成孔壁附近原油吸附峰值的下降，降低纳米孔道对原油的吸附阻碍作用。

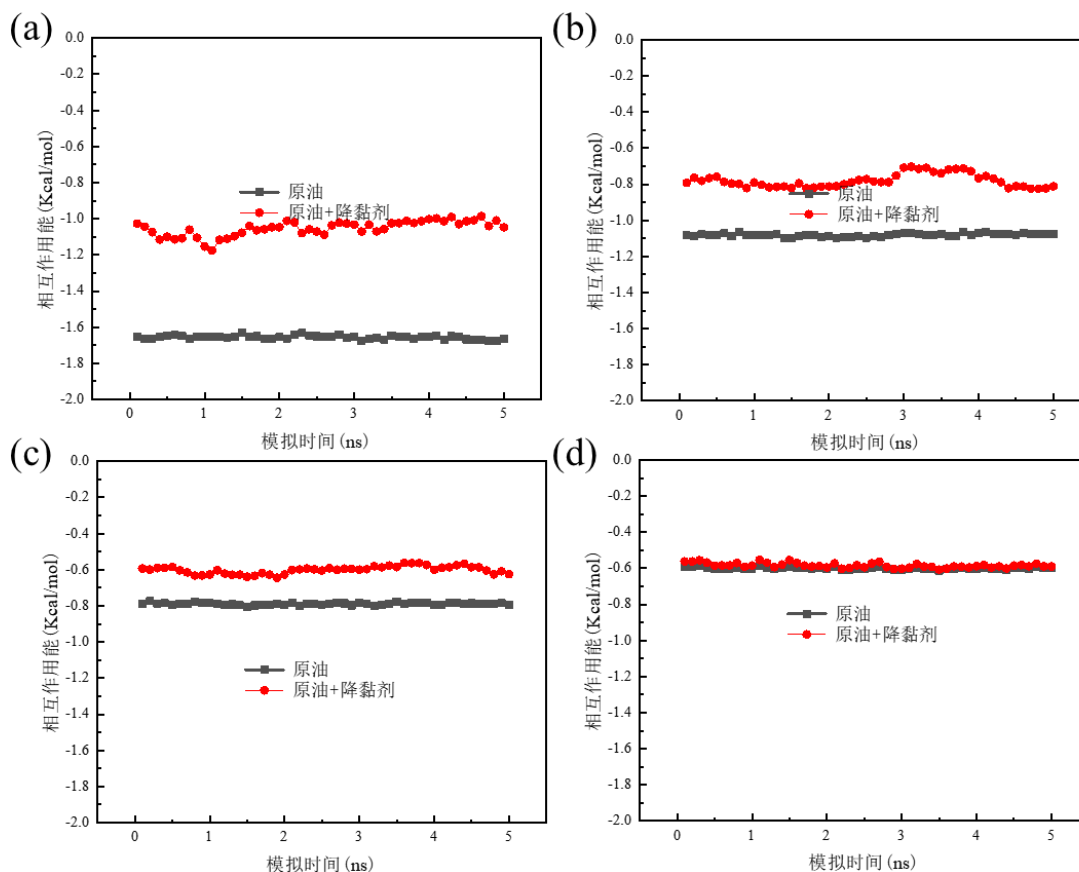


图 3-19 油溶性降黏剂加入后的油孔相互作用能 (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

Fig. 3-19 Oil-pore interaction after oil-soluble viscosity reducer addition (a) 4nm (b) 6nm (c) 8nm (d) 10nm

3.3.3 孔道功能性影响下油溶性降黏剂降黏机理研究

上一节讨论了孔径大小影响下油溶性降黏剂对受限空间中原油黏度的影响，但是致密储层具有非均质性的特点，存在复杂的岩石种类且每一种岩石的性质上也存在着较大的差异，对原油的流动行为有着不同的影响。所以，本节研究具有不同功能性的纳米孔道对存在于其中的原油的剪切黏度的影响，以 4nm 的方解石孔道中原油为例，通过对比 4nm 的甲基化石英孔道中原油的流动来研究。首先构建方解石 (CaCO_3) 纳米孔道模型，如图 3-20，先从 MS 的数据库里导入方解石 (CaCO_3) 的初始晶胞，如图 3-20 (a)，与上述甲基化 SiO_2 孔道模型的建模方法类似，通过 MS 中 cleave surfaces

模块裁剪初始晶胞，将方解石的（1 0 4）晶面暴露出来^[88]，通过扩建和裁剪最终得到图 3-20（c）所示的 4nm 方解石孔道，该孔道的厚度 2.45nm。随后如前面所述一样，在方解石孔道里按照前面所述的油组分比例填充相同密度的原油，并且在左侧加一个单层 He 板，待平衡后施加 70Mpa 的压力。具体的模拟设置与前面一样，这里就不再赘述。此外，方解石孔道采用的力场为 Wang 等人结合量化和分子动力学提出的力场^[89]。

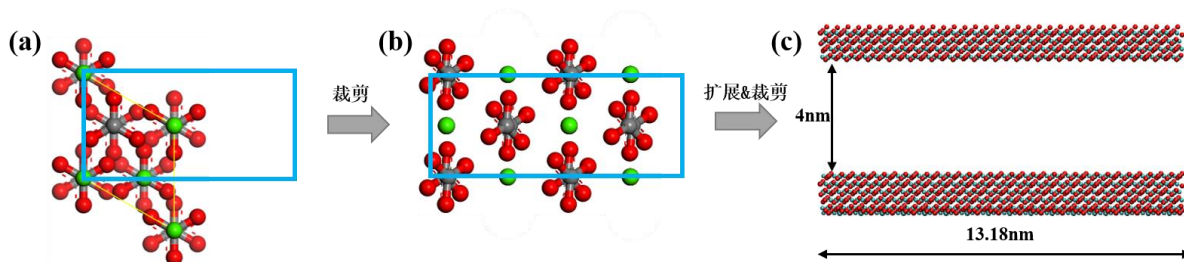


图 3-20 方解石纳米孔道的构建过程：(a) CaCO_3 初始晶胞 (b) CaCO_3 晶胞的裁剪 (c) CaCO_3 晶胞的扩展

Fig. 3-20 Calcite nanopore construction process: (a) Initial CaCO_3 cell (b) CaCO_3 cell cleaving (c) CaCO_3 cell extending

对比油溶性降黏剂加入前后方解石孔道中原油的流动速度剖面图，如图 3-21，可以看到与石英孔道中加入降黏剂之后的效果类似，油溶性降黏剂的加入使得原油的流动速度增大，边界处的滑移速度增大；与石英纳米孔道中的不同之处在于，方解石纳米孔道中的原油的流动速度要小于石英孔道中原油的流动速度。

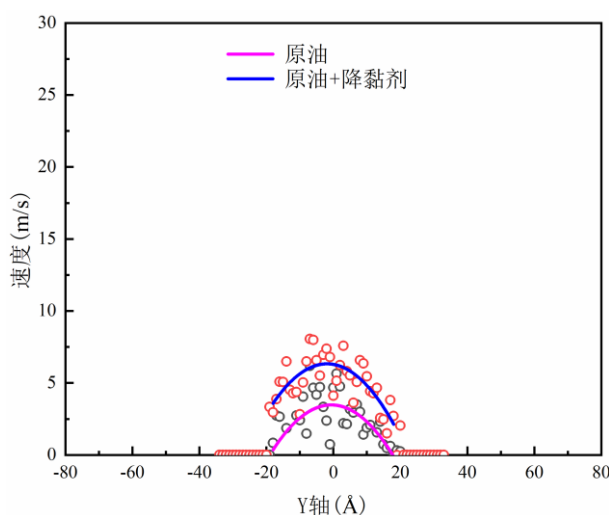


图 3-21 方解石孔道中加入降黏剂之后原油的速度曲线

Fig. 3-21 Velocity profile of crude oil after addition of viscosity reducers to calcite pore channels

进一步定量地分析了方解石纳米孔道和石英纳米孔道中油溶性降黏剂加入前后的剪切黏度值 η ，如图 3-22。首先，方解石孔道中的原油在加入油溶性降黏剂之后，原

油的剪切黏度降低了，且降低的幅度大于石英纳米孔道中原油加入油溶性降黏剂之后剪切黏度的降低幅度。方解石纳米孔道中的原油在未加入油溶性降黏剂之前的黏度也大于石英纳米孔道中的原油未加入降黏剂之前的剪切黏度，对于加入降黏剂之后的原油的黏度值，方解石孔道中原油的黏度值大于石英纳米孔道中原油的黏度值。接下来我们就很自然地想到一个问题，是什么导致了两种纳米孔道中原油黏度值以及油溶性降黏剂降黏效果的差异，所以提取了在这两种不同的纳米孔道中原油与孔壁之间的相互作用能，如图 3-23 所示。

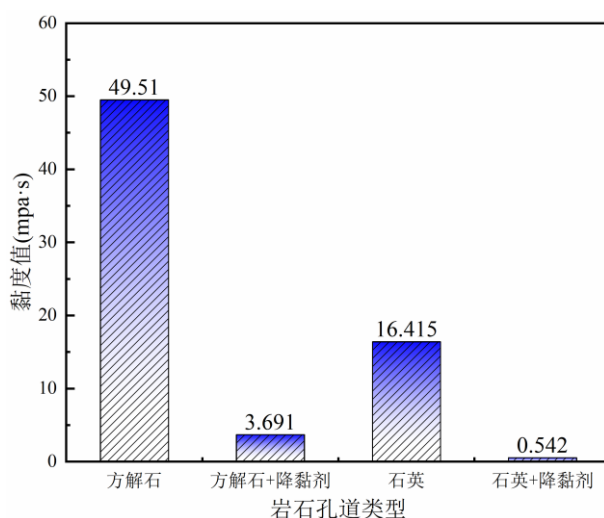


图 3-22 方解石与石英纳米孔道中加入油溶性降黏剂前后原油的黏度 η (mPa·s)

Fig. 3-22 Viscosity of oil before and after the addition of oil-soluble viscosity reducers to calcite and quartz nanopores

根据方解石和石英纳米孔道中加入油溶性降黏剂前后原油与孔壁之间的相互作用能，如图 3-23，可以得到两种纳米孔道中的原油在加入油溶性降黏剂前后与孔壁之间相互作用的大小为方解石中的原油>石英中的原油>方解石加了降黏剂的原油>石英中加了降黏剂的原油与孔壁之间的相互作用。他们之间相互作用大小顺序与黏度值的大小顺序相同，因此可以推断出在相同的孔径下孔道的功能性对原油在纳米孔道内的剪切黏度的影响因素主要是原油与孔壁之间的相互作用。为了进一步地探究不同功能的纳米孔道对油溶性降黏剂的降黏效果的影响，分析了油溶性降黏剂在 4nm 的方解石孔道中的密度分布，如图 3-24，通过与 4nm 的石英纳米孔道中的油溶性降黏剂的密度分布对比可以发现石英纳米孔道中的油溶性降黏剂在孔壁处的吸附更强，存在两层吸附层，方解石中的油溶性降黏剂只有一层吸附层并且吸附层的密度峰值有所下降，这也解释了为何石英纳米孔道中加入油溶性降黏剂后的原油的剪切黏度要小于方解石纳米孔道

中加入油溶性降黏剂后原油的剪切黏度，降黏剂在孔壁处的吸附越强，就会减少吸附在孔壁上的原油分子的数目，降低孔壁对原油的吸引力，从而降低纳米孔道内原油的黏度。

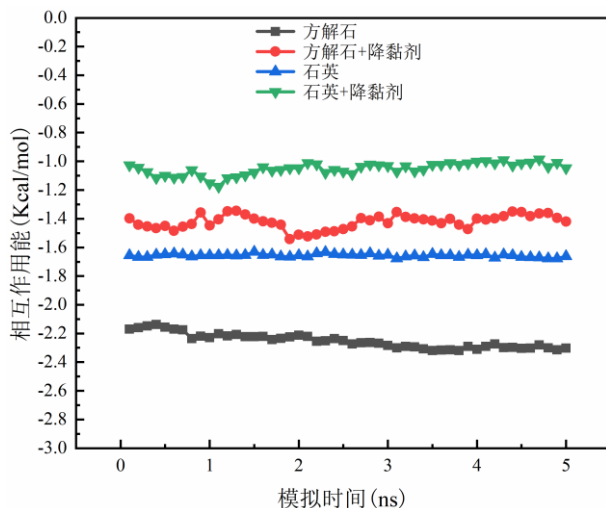


图 3-23 方解石和石英纳米孔道中原油与孔壁之间的相互作用能

Fig. 3-23 Interaction energy between crude oil and pore walls in calcite and quartz nanopore channels

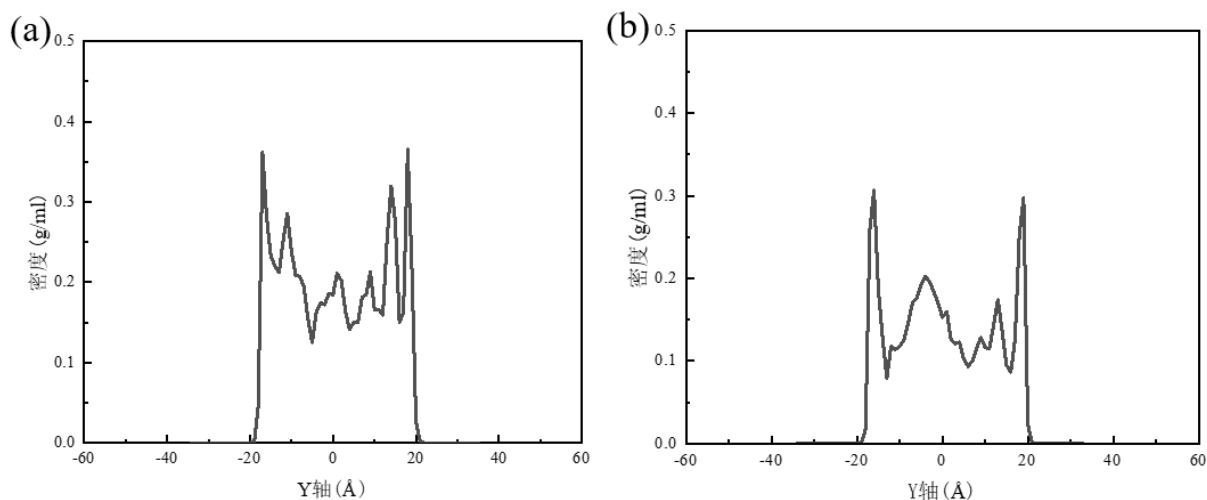


图 3-24 方解石和石英纳米孔道中油溶性降黏剂的密度分布 (a) 4nm 石英纳米孔道 (b) 4nm 方解石纳米孔道

Fig. 3-24 Density distribution of oil-soluble viscosity-reducer in calcite and quartz nanopores (a) 4 nm quartz nanopores (b) 4 nm calcite nanopores

3.4 本章小结

本章利用分子动力学模拟方法，研究了油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油的降黏机理。首先计算并且对比了体相和纳米受限空间中原油的黏度，结果表明纳米受限

空间中的原油黏度大于体相中原油的黏度。进一步研究了孔径对纳米受限空间中原油黏度的影响，发现孔径越小，原油在孔道里的流动性越差，吸附在孔壁上的原油密度峰值越大，原油黏度越大。研究了孔径对油溶性降黏剂降黏效果的影响，结果发现随着孔径的减小，油溶性降黏剂的降黏效果越好。孔径减小，油溶性降黏剂在孔壁上的吸附越来越强，降低了原油在孔壁处的吸附密度峰值，有效地降低原油与孔壁之间的相互作用，降低了原油的剪切黏度。最后研究了纳米孔道本身的功能性对原油黏度以及油溶性降黏剂降黏效果的影响。结果表明孔道本身的功能性影响着原油的流动性， CaCO_3 纳米孔道中原油的流动性比甲基化 SiO_2 孔道中的差；孔道的功能性对原油在纳米孔道内的剪切黏度的主要影响因素是原油与孔壁之间的相互作用；孔道的功能性同时也影响油溶性降黏剂在孔道中的分布， CaCO_3 纳米孔道中油溶性降黏剂在孔壁处吸附少于 SiO_2 孔道中孔壁处的降黏剂在孔壁处的吸附。

第四章 油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油驱替效率的影响

前面两章研究了油溶性降黏剂对体相原油的降黏机理和油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油的降黏机理，但是油溶性降黏剂对于纳米受限空间中原油黏度的降低是否能带来原油驱替效率的提高，还需要进一步地验证。所以，本章以水驱为例，通过研究油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油流动受阻行为的影响来验证油溶性降黏剂可以通过降低受限空间中原油的黏度来提高原油的驱替效率。

4.1 模型构建与模拟方法介绍

首先按照上一章中图 3-1 所示的方法构建甲基化的 SiO_2 孔道模型，最后再将孔道内部按照前面提到过的油组分比例填满，然后在孔道的左端构建水盒子，分别在体系的最左端和最右端构建刚性 He 板，为了避免两侧的 He 板产生相互作用，在体系的左右两端预留出了远大于模拟过程中截断半径的真空层。仍然将两侧的 He 板设为刚体，并分别在两侧的 He 板上施加大小相等方向相反的力用以维持体系的压强，按照式 (3-2)，将压强控制在 30Mpa。对体系进行能量最小化后，采用 NVT 正则系综，进行 2ns 的模拟最终得到如图 4-1 所示的纳米孔道内平衡后的原油驱替模型。其中纳米孔道和原油采用的力场参数与前面所述的力场参数一致，水分子采用 SPC 型。取 2ns 后的最后一帧的轨迹文件作为模拟水驱原油过程的 SMD（非平衡分子动力学）的初始构型，然后再将左侧 He 板在原来用来控制压强的力的基础上再加上弹簧力 F ， $F=k \Delta x$ ， k 为劲度系数，大小设置为 0.0001， Δx 为左侧 He 板的质心位置与设定的 He 板的质心位置的差值。初始时 He 板的质心位置与设定的质心位置重合，这样保证初始时弹簧力为 0，然后随着左侧 He 板的设定值不断增大，在设定值和实际值之间产生差值，从而产生一个从 0 开始逐渐缓慢增大的弹簧力。劲度系数 k 值使得弹簧力在缓慢地增加的同时可以较为精确地反映出原油进孔时阻力的大小。此时，右边 He 板上的压强仍然保持原来的大小。

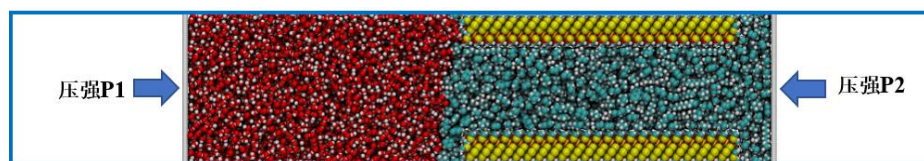


图 4-1 纳米孔道内平衡后的原油驱替模型

Fig. 4-1 Oil displacement model after equilibrium in nanopores

4.2 结果分析与讨论

4.2.1 水驱过程中原油在纳米受限空间中的流动受阻行为

本章中将左侧 He 板的设定位置称作虚拟点位置，He 板的实际位置称作活塞位置，在左侧施加弹簧力之后对体系进行 10ns 的模拟，然后计算左侧 He 板上的弹簧力的大小以及虚拟点与活塞点的坐标差值，结果如图 4-2 所示。从图 4-2 (a) 中可以看到水驱过程中原油在进入纳米孔道的过程中大致可以分为四个阶段，第一阶段弹簧力呈线性增加，第二阶段弹簧力的增加速率逐渐减小，第三阶段弹簧力缓慢增加，第四阶段弹簧力呈现下降趋势。图 4-2 (b) 中活塞点与虚拟点的坐标位置差值呈现先增加后减小的趋势，与弹簧力的变化趋势相对应。

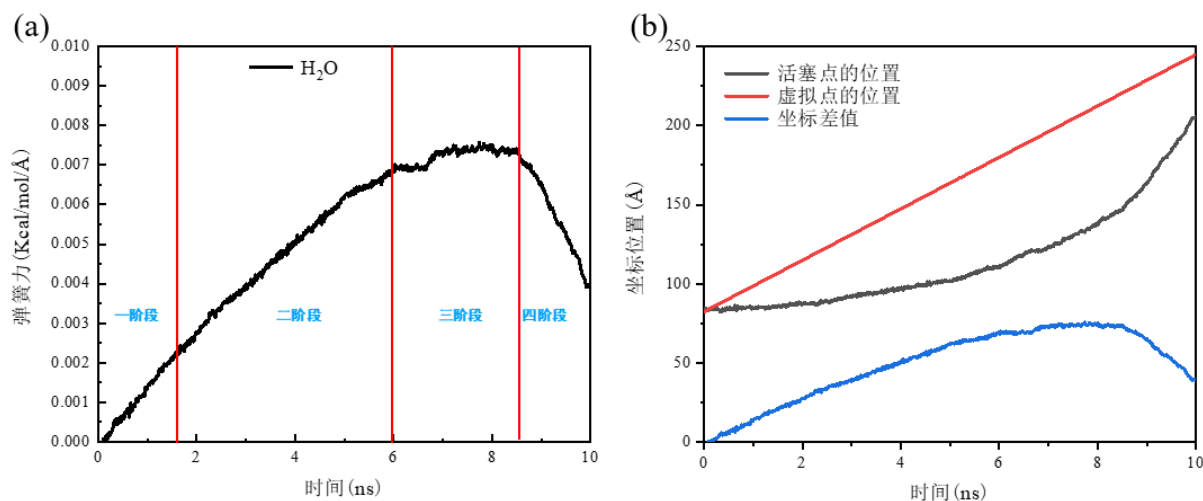


图 4-2 水驱过程中原油入纳米孔道时的阻力 (a) 弹簧力的大小 (b) 活塞点与虚拟点之间的坐标差值

Fig. 4-2 Resistance of oil into nanopores during water flooding (a) the magnitude of the spring force (b) the coordinate difference between the piston point and the virtual point

如图 4-3 所示，紧接着我们提取了图 4-2 (a) 中的四个阶段所对应的轨迹，四个阶段的末尾分别对应 1.6、5.9、8.5 和 10ns。结合图 4-2 可以得到，在水驱过程中原油进入到纳米孔道的第一阶段中，水一直在压缩孔道前方的原油，将孔道前方的原油逐渐地驱替到纳米孔道中，这一阶段孔道中的原油并没有发生整体移动，只是受到了水的不断压缩，此时油水界面处的弯液面是朝向水相的。由于孔道前端的原油受到不断地压缩而孔道内的原油整体并不发生移动，此时活塞点的位置几乎不发生移动，随着虚拟点的不断前移，二者之间的差值逐渐增大，同时弹簧力也与虚拟点的位置一样呈现出线性增加的趋势。第二阶段中当弹簧力逐渐地增大，到达了孔道内原油的启动压力时，纳米孔道内的原油开始被注入水驱替出出来，此时水开始逐渐地进入到纳米孔

道中并在油水界面处出现了朝向油相的弯液面，此时原油受到油水界面张力以及毛管力的影响，阻力较大，活塞点的移动距离依然较小，对应于图 4-2 (b) 中 1.6~5.9ns，此阶段中水开始逐渐地进入到纳米孔道当中。第三阶段驱替前缘完全进入到纳米孔道当中，此时弹簧力与原油受到的纳米孔道的毛管力以及孔壁对原油的摩擦力等阻力之和近似达到平衡，原油开始加速地被进入到纳米孔道中的水驱替出来，如图 4-3 (c) 所示。第四阶段孔道中大部分的原油已经被水驱替了出来，纳米孔道对原油的阻碍作用减小，注入水迅速地从纳米孔道中窜出来，完成对纳米孔道中原油的驱替。总结一下这四个阶段，分别为原油压缩阶段、原油入孔阶段、平稳驱替阶段以及水窜阶段。

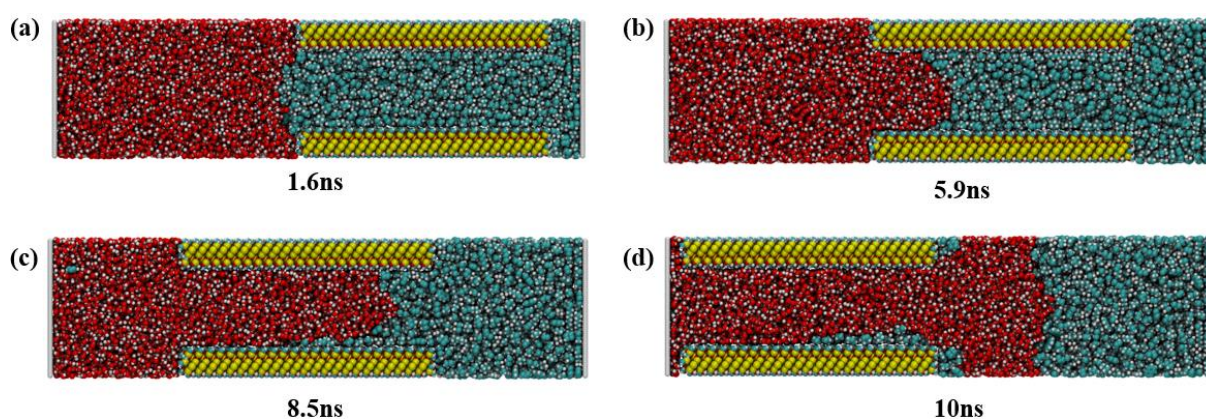


图 4-3 水驱过程中四个不同阶段对应的轨迹 (a) 1.6ns (b) 5.9ns (c) 8.5ns (d) 10ns

Fig. 4-3 The trajectories corresponding to four different stages during the water flooding process (a) 1.6ns (b) 5.9ns (c) 8.5ns (d) 10ns

4.2.2 油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油流动受阻行为的影响

上一节中将水驱过程中原油在纳米孔道中的流动受阻行为分为 4 个阶段，接下来探究油溶性降黏剂对水驱过程中原油在纳米孔道中的流动受阻行为的影响。如图 4-4 所示，加入油溶性降黏剂之后，水驱过程中原油在纳米孔道中流动时受到的阻力大小相较于未加入油溶性降黏剂之前有所下降，这说明油溶性降黏剂的加入有利于原油被从纳米孔道当中驱替出来。油溶性降黏剂加入后主要作用于水驱过程中的第二、三、四阶段，对第一阶段的影响甚微，并且油溶性降黏剂的加入使得原油提前被从纳米孔道中驱替出来。进一步分析加入油溶性降黏剂前后的油孔之间的相互作用能，发现加入油溶性降黏剂之后，驱替过程中油孔之间的相互作用减弱了，油孔之间的相互作用越小，纳米孔道的壁面对原油的阻碍作用就越小，原油在纳米孔道中流动的阻力就会减小，弹簧力也会随之减小。

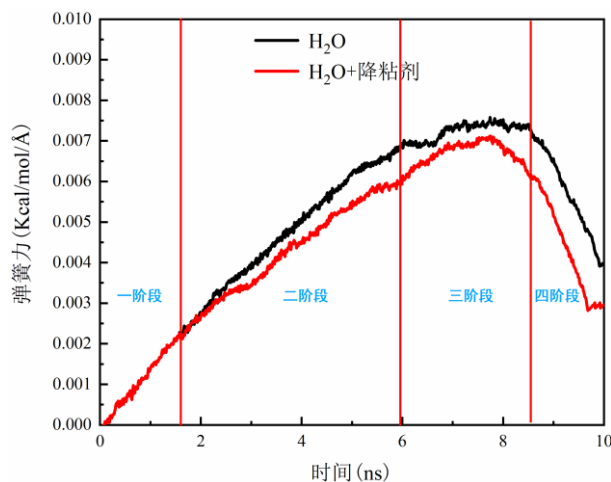


图 4-4 加入油溶性降黏剂前后弹簧力的变化

Fig. 4-4 Change of spring force before and after adding oil-soluble viscosity reducer

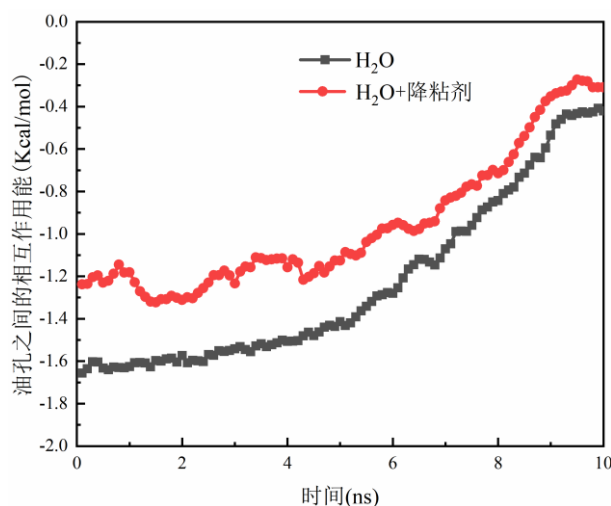


图 4-5 加入油溶性降黏剂前后油孔之间相互作用的变化

Fig. 4-4 Changes of interaction between oil pores before and after adding oil-soluble viscosity reducer

4.3 本章小结

本章对油溶性降黏剂对纳米受限空间中原油流动行为的影响进行了研究，将水驱过程划分为 4 个阶段，分别是原油压缩阶段、原油入孔阶段、平稳驱替阶段以及水窜阶段。另外，对比了加入油溶性降黏剂前后原油在纳米孔道中流动时受到的阻力大小，发现油溶性降黏剂的加入可以降低原油在纳米孔道中的流动阻力，从而验证了油溶性降黏剂可以通过降低纳米受限空间中原油的黏度来降低水驱过程中原油受到的阻力，进而提高原油的驱替效率。

结 论

本文系统地研究了油溶性降黏剂对体相以及受限空间中原油的降黏机理，研究了油溶性降黏剂对于体相原油结构的影响，比较了受限空间和体相原油黏度的差异，揭示了孔径大小、孔道的功能性对原油黏度以及油溶性降黏剂的降黏效果的影响，验证了油溶性降黏剂对受限空间中原油驱替效率的提高效果。

(1) 研究了油溶性降黏剂对于体相原油的降黏机理。研究发现油组分的种类对于原油黏度有着不同的影响，烷烃 ($C_{15}H_{32}$) 组分对原油黏度的影响较大；与静电相互作用相比较，各个组分中范式作用对原油黏度影响更大；不同组分与油滴的结合强度为：烷烃>异戊二烯>萘>环己烷。油溶性降黏剂使得原油的黏度下降，使得烷烃分子的回转半径和分子张角增大，使烷烃分子变得更加地舒展，降低了油滴的密度，并且使得原油更易分散成尺寸较小的油滴。

(2) 计算了纳米受限空间中原油的剪切黏度并与体相原油的黏度进行比较，并且同时也计算了不同孔径下纳米孔道中原油的黏度以及加入油溶性降黏剂之后原油的黏度，研究了具有不同功能性的纳米孔道对于原油黏度的影响。结果发现由于纳米孔道对原油的影响，纳米受限空间中原油相较于体相中原油的黏度增大了，并且孔径越小时原油的黏度越大；随着孔径减小，原油与孔壁之间的相互作用增强，纳米孔道中吸附态原油所占的比例逐渐增大，其中 4nm 的孔道中的原油几乎全部处于吸附态。油溶性降黏剂使得受限空间中原油的黏度也有所降低，降黏效果随着孔径的减小而增强。油溶性降黏剂与原油在孔壁处产生竞争性吸附，使得吸附在孔壁上的原油吸附层的密度峰值有所降低，孔道中吸附态的原油的比值有所减小，进而增大了孔道中原油的流动性。进一步发现孔道的功能性对于原油的黏度和油溶性降黏剂的降黏效果具有显著的影响，孔壁对原油的相互作用越强，孔道内的原油的黏度就越大，且降黏剂的降黏效果越差。

(3) 研究了水驱过程中原油在纳米孔道中的受阻行为，将原油的水驱过程划分为四个阶段，分别为原油压缩阶段、原油入孔阶段、平稳驱替阶段以及水窜阶段，通过对各个阶段中原油受到的阻力的计算，发现油溶性降黏剂的加入可以降低原油在入孔阶段和平稳驱替阶段的阻力，使得原油更易被驱替出来，验证了油溶性降黏剂提高纳米受限空间中原油驱替效率的效果。

参考文献

- [1] 杨雷, 金之钧. 全球页岩油发展及展望[J]. 中国石油勘探, 2019,24(05): 553-559.
- [2] 王社教, 蔚远江, 郭秋麟, 等. 致密油资源评价新进展[J]. 石油学报, 2014,35(06): 1095-1105.
- [3] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛, 等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望——以中国致密油和致密气为例[J]. 石油学报, 2012,33(02): 173-187.
- [4] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012,39(02): 129-136.
- [5] 贾承造, 邹才能, 李建忠, 等. 中国致密油评价标准、主要类型、基本特征及资源前景[J]. 石油学报, 2012,33(03): 343-350.
- [6] 邹才能, 杨智, 张国生, 等. 非常规油气地质学建立及实践[J]. 地质学报, 2019,93(01): 12-23.
- [7] 邹才能, 陶士振, 杨智, 等. 中国非常规油气勘探与研究新进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012,31(04): 312-322.
- [8] 邹才能, 杨智, 陶士振, 等. 纳米油气与源储共生型油气聚集[J]. 石油勘探与开发, 2012,39(01): 13-26.
- [9] 王崇孝, 罗群, 宋岩, 等. 纳米石油地质学——非常规油气地质理论与研究方法探讨[J]. 石油实验地质, 2014,36(06): 659-667.
- [10] 肖文联, 杨玉斌, 李闽, 等. 鄂尔多斯盆地不同类型储集层水驱油特征实验[J]. 石油勘探与开发, 2021,48(04): 807-816.
- [11] 武若霞. 低渗透油田的开发特征与配套技术: 低渗透油田开发技术[C]: 北京: 石油工业出版社, 1994.
- [12] 杨满平, 任宝生, 贾玉梅. 低流度油藏分类及开发特征研究[J]. 特种油气藏, 2006(04): 48-50.
- [13] 苏海波, 于金彪, 张同伍, 等. 低渗透储层水驱油渗流阻力特征[J]. 油气地质与采收率, 2018,25(01): 117-121.
- [14] LEDINGHAM G W. Santiago Pool, Kern County, California[J]. AAPG Bulletin, 1947,31(11): 2063-2067.

- [15] 张君峰, 毕海滨, 许浩, 等. 国外致密油勘探开发新进展及借鉴意义[J]. 石油学报, 2015,36(02): 127-137.
- [16] 曹喆, 柳广弟, 柳庄小雪, 等. 致密油地质研究现状及展望[J]. 天然气地球科学, 2014,25(10): 1499-1508.
- [17] MILLS R M. The myth of the oil crisis: overcoming the challenges of depletion, geopolitics, and global warming[M]. Greenwood Publishing Group, 2008.
- [18] 林森虎, 邹才能, 袁选俊, 等. 美国致密油开发现状及启示[J]. 岩性油气藏, 2011,23(04): 25-30.
- [19] 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, 2014,35(01): 184-196.
- [20] CLARKSON C R, PEDERSEN P K. Production analysis of Western Canadian unconventional light oil plays: Canadian Unconventional Resources Conference[C]: OnePetro, 2011.
- [21] 朱维耀, 岳明, 刘昫枫, 等. 中国致密油藏开发理论研究进展[J]. 工程科学学报, 2019,41(09): 1103-1114.
- [22] 蒯克来, 操应长, 朱如凯, 等. 吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组致密油储层岩石类型及特征[J]. 石油学报, 2015,36(12): 1495-1507.
- [23] 赵佳楠, 姜文斌. 鄂尔多斯盆地延长气田山西组致密砂岩储层特征[J]. 东北石油大学学报, 2012,36(05): 22-28.
- [24] 王俊杰, 吴胜和, 肖淑明, 等. 东营凹陷沙三中亚段浊积砂岩储层微观孔喉分布特征[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2021,45(04): 12-21.
- [25] 杨华, 李士祥, 刘显阳. 鄂尔多斯盆地致密油、页岩油特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2013,34(01): 1-11.
- [26] 姚涇利, 邓秀芹, 赵彦德, 等. 鄂尔多斯盆地延长组致密油特征[J]. 石油勘探与开发, 2013,40(2): 150-158.
- [27] SONNENBERG S A, PRAMUDITO A. Petroleum geology of the giant Elm Coulee field, Williston Basin[J]. AAPG bulletin, 2009,93(9): 1127-1153.
- [28] DONALDSON E C, THOMAS R D. Microscopic observations of oil displacement in water-wet and oil-wet systems: Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME[C]: OnePetro, 1971.

- [29] MORROW N R. Wettability and its effect on oil recovery[J]. Journal of petroleum technology, 1990,42(12): 1476-1484.
- [30] 任岩, 曹宏, 姚逢昌, 等. 吉木萨尔致密油储层脆性及可压裂性预测[J]. 石油地球物理勘探, 2018,53(03): 511-519.
- [31] 宋付权, 薄利文, 高豪泽, 等. 致密油藏中一种基于微管流动特征的非线性渗流模型[J]. 水动力学研究与进展(A辑), 2019,34(06): 772-778.
- [32] 朱志强, 曾溅辉, 王建君, 等. 油气成藏条件下低渗透砂岩石油运移的渗流特征实验研究[J]. 现代地质, 2009,23(04): 761-766.
- [33] 朱志强, 曾溅辉, 吴河勇, 等. 低渗透砂岩石油运移及成藏特征模拟实验[J]. 石油与天然气地质, 2007(02): 229-234.
- [34] 黄延章, 杨正明, 何英, 等. 低渗透多孔介质中的非线性渗流理论[J]. 力学与实践, 2013,35(05): 1-8.
- [35] WU K, CHEN Z, LI J, et al. Wettability effect on nanoconfined water flow[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017,114(13): 3358-3363.
- [36] 李祺. 碱驱机理及其影响因素[J]. 石化技术, 2017,24(02): 240-273.
- [37] 林军章, 汪卫东, 胡婧, 等. 胜利油田微生物采油技术研究与应用进展[J]. 油气地质与采收率, 2021,28(02): 18-26.
- [38] 于馥玮, 姜汉桥, 范桢, 等. 油湿多孔介质中Winsor I型表面活性剂体系特征及渗吸机理[J]. 石油勘探与开发, 2019,46(05): 950-958.
- [39] CHIVERS T, HYNE J B, LAU C. The thermal decomposition of hydrogen sulfide over transition metal sulfides[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1980,5(5): 499-506.
- [40] CLARK P D, CLARKE R A, HYNE J B, et al. Studies on the effect of metal species on oil sands undergoing steam treatments[J]. Austra J Res, 1990,6(1): 53-64.
- [41] 吴川, 雷光伦, 姚传进, 等. 双亲催化剂作用超稠油水热裂解降黏机理研究[J]. 燃料化学学报, 2010,38(06): 684-690.
- [42] HASAN S W, GHANNAM M T, ESMAIL N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation[J]. Fuel, 2010,89(5): 1095-1100.
- [43] 王彦玲, 许宁, 张传保, 等. 稠油降黏剂的降黏机理研究进展[J]. 应用化工, 2021,50(11): 3069-3073.

- [44] De ALMEIDA J M, MIRANDA C R. Confinement and hydrophilicity effects on geologically relevant fluids in silica nanopores[J]. *Physical Review Fluids*, 2020,5(8): 83801.
- [45] GALLIERO G, BONED C. Dynamic viscosity estimation of hydrogen sulfide using a predictive scheme based on molecular dynamics[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008,269(1): 19-24.
- [46] YOSHIMURA M, BONED C, BAYLAUCQ A, et al. Influence of the chain length on the dynamic viscosity at high pressure of some amines: Measurements and comparative study of some models[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2009,41(3): 291-300.
- [47] HESS B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of chemical physics*, 2002,116(1): 209-217.
- [48] GUO G, ZHANG Y. Equilibrium molecular dynamics calculation of the bulk viscosity of liquid water[J]. *Molecular Physics*, 2001,99(4): 283-289.
- [49] RUDYAK V Y, KRASNOLUTSKII S L. Simulation of the nanofluid viscosity coefficient by the molecular dynamics method[J]. *Technical Physics*, 2015,60(6): 798-804.
- [50] MARTINI A, LIU Y, SNURR R Q, et al. Molecular dynamics characterization of thin film viscosity for EHL simulation[J]. *Tribology Letters*, 2006,21(3): 217-225.
- [51] 程玉梅. 落球法测液体粘滞系数的研究[J]. *科技创新导报*, 2018,15(25): 107-109.
- [52] 刘阳, 窦双庆, 王宏亮, 等. 凝胶推进剂粘度振动法测量技术研究[J]. *火箭推进*, 2017,43(05): 80-86.
- [53] 张博驰. 基于毛细管法的在线液体粘度测量系统的研究[D]. 广西大学, 2014.
- [54] KNOTHE G, STEIDLEY K R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components[J]. *Fuel*, 2005,84(9): 1059-1065.
- [55] ZHENG L, TRUSLER J P M, BRESME F, et al. Predicting the pressure dependence of the viscosity of 2,2,4-trimethylhexane using the SAFT coarse-grained force field[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019,496: 1-6.
- [56] KONDRATYUK N D, PISAREV V V. Predicting shear viscosity of 1,1-diphenylethane

- at high pressures by molecular dynamics methods[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2021,544-545: 113100.
- [57] ECKLER L H, NEE M J. A Simple Molecular Dynamics Lab To Calculate Viscosity as a Function of Temperature[J]. *Journal of Chemical Education*, 2016,93(5): 927-931.
- [58] WANG Q, QIN Y, JIA W, et al. Density and viscosity of tight oil from Yanchang Formation, Ordos Basin, China and the geochemical controls[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018,36(16): 1298-1304.
- [59] ALLEN M P, TILDESLEY D J. *Computer simulation of liquids*[M]. Oxford university press, 2017.
- [60] KUBO R, TODA M, HASHITSUME N. *Statistical physics II: nonequilibrium statistical mechanics*[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [61] ZHANG Y, OTANI A, MAGINN E J. Reliable viscosity calculation from equilibrium molecular dynamics simulations: A time decomposition method[J]. *Journal of chemical theory and computation*, 2015,11(8): 3537-3546.
- [62] MÜLLER-PLATHE F. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids[J]. *Physical Review E*, 1999,59(5): 4894.
- [63] GIORDANO N, CHENG J T. Microfluid mechanics: progress and opportunities[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001,13(15): R271.
- [64] CRAIGHEAD H G. Nanoelectromechanical systems[J]. *Science*, 2000,290(5496): 1532-1535.
- [65] HO C, TAI Y. Micro-electro-mechanical-systems (MEMS) and fluid flows[J]. *Annual review of fluid mechanics*, 1998,30(1): 579-612.
- [66] 吕奇峰. 广域努森数下流体的运动方程[D]. 清华大学, 2014.
- [67] 陈国谦, 陈矛章. 平板绕流的抛物化Navier—Stokes方程分析[J]. *航空学报*, 1994(04): 399-404.
- [68] BATCHELOR G K. *Fluid Mechanics*. By LD LANDAU and EM LIFSHITZ. 2nd English edition. [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1989,205: 593-594.
- [69] PRIEZJEV N V. Rate-dependent slip boundary conditions for simple fluids[J]. *Physical Review E*, 2007,75(5): 51605.

- [70] CIEPLAK M, KOPLIK J, BANAVAR J R. Boundary conditions at a fluid-solid interface[J]. *Physical Review Letters*, 2001,86(5): 803.
- [71] SOKHAN V P, NICHOLSON D, QUIRKE N. Fluid flow in nanopores: An examination of hydrodynamic boundary conditions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001,115(8): 3878-3887.
- [72] BARRAT J. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface[J]. *Faraday discussions*, 1999,112: 119-128.
- [73] WU S, ZHU R, YANG Z, et al. Distribution and characteristics of lacustrine tight oil reservoirs in China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019,178: 20-36.
- [74] 李潮流, 胡法龙, 袁超, 等. 利用核磁共振与常规测井联合反演确定致密储层多矿物组分[J]. *石油学报*, 2018,39(09): 1019-1027.
- [75] CLARKSON C R, SOLANO N, BUSTIN R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. *Fuel*, 2013,103: 606-616.
- [76] 刘显阳. 鄂尔多斯盆地延长组致密油成藏特征及勘探潜力分析[D]. 成都理工大学, 2017.
- [77] LUO P, LUO W, LI S. Effectiveness of miscible and immiscible gas flooding in recovering tight oil from Bakken reservoirs in Saskatchewan, Canada[J]. *Fuel*, 2017,208: 626-636.
- [78] WANG G, CHANG X, YIN W, et al. Impact of diagenesis on reservoir quality and heterogeneity of the Upper Triassic Chang 8 tight oil sandstones in the Zhenjing area, Ordos Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017,83: 84-96.
- [79] XI K, CAO Y, JAHREN J, et al. Diagenesis and reservoir quality of the Lower Cretaceous Quantou Formation tight sandstones in the southern Songliao Basin, China[J]. *Sedimentary Geology*, 2015,330: 90-107.
- [80] 张英男, 李汝传, 于顺昌, 等. 基于深层原油物性模拟的分子力场优选及验证[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2020,44(06): 162-169.
- [81] KOPLIK J, BANAVAR J R. Continuum deductions from molecular hydrodynamics[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1995,27(1): 257-292.
- [82] THOMPSON P A, ROBBINS M O. Shear flow near solids: Epitaxial order and flow

- boundary conditions[J]. *Physical review A*, 1990,41(12): 6830.
- [83] KOPLIK J, BANAVAR J R, WILLEMSSEN J F. Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces[J]. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 1989,1(5): 781-794.
- [84] SUN M, EBNER C. Molecular dynamics study of flow at a fluid-wall interface[J]. *Physical Review Letters*, 1992,69(24): 3491.
- [85] HANSEN J S, TODD B D, DAIVIS P J. Prediction of fluid velocity slip at solid surfaces[J]. *Physical Review E*, 2011,84(1): 16313.
- [86] WANG S, JAVADPOUR F, FENG Q. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. *Fuel*, 2016,171: 74-86.
- [87] KURNIAWAN Y, BHATIA S K, RUDOLPH V. Simulation of binary mixture adsorption of methane and CO₂ at supercritical conditions in carbons[J]. *AIChE journal*, 2006,52(3): 957-967.
- [88] RIGO V A, METIN C O, NGUYEN Q P, et al. Hydrocarbon adsorption on carbonate mineral surfaces: a first-principles study with van der Waals interactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012,116(46): 24538-24548.
- [89] WANG J, BECKER U. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO₃)[J]. *American Mineralogist*, 2009,94(2-3): 380-386.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

- [1] 张英男, 李汝传, 于顺昌, 郭牧之, 燕友果, 郭文跃, 张军. 基于深层原油物性模拟的分子力场优选及验证 [J]. 中国石油大学学报（自然科学版）, 2020, 44(6): 162-169.
- [2] Li S, Hao X, Yu S, et al. Influence of injected gas type and reservoir conditions on the oil migration in calcite nanoslits[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109754.

致 谢

子曰：“逝者如斯夫，不舍昼夜。”时光悄悄溜走，硕士生涯也转瞬即逝。回顾过往，有过开心也有过难过，有过坚持也有过舍弃，如今心里剩下的只有不舍与感恩之情。在这里我要向所有曾经在生活和科研上帮助过我的人表达我的感谢。

首先，我要感谢课题组各位曾经帮助我的老师们。衷心地感谢我的导师燕友果教授，燕老师在我的科研生涯中给了我很多启发和帮助，教会了我如何合理地规划时间、有序地开展工作，带领着我解决一个又一个的科研难题。我还要郑重地感谢张军教授，张老师是我科研道路上的领路人，他广阔的科研视野时刻激励着我不断地将自己的科研思维发散开来，时刻提醒着我要去发掘工程问题中的科学问题，要注重科学问题的工程意义，将科学和工程二者有机地联系起来，要将论文写在祖国的大地上。我还要感谢王晓老师，感谢王晓老师平时在科研和生活上对我的帮助。感谢钟杰老师、李振老师，你们身上的严谨务实的科学精神深深地打动了我，让我受益匪浅。

感谢课题组各位成员，很高兴遇见你们，认识你们是我的幸运。课题组是一个大家庭，为我的科研工作和生活提供了保障，让我获得了满满的幸福。感谢张英男、房体明、李嘉伟、王俊峰、李力文、张立来、朱泊锦、李汝传、巩克、祁凯、尹志鹏等师兄给我的各种帮助和指导。感谢与我同届的三位研究生同学万挺、李淑军、王一宁，感谢你们的陪伴，我很荣幸能一路与你们同行。感谢我的师弟师妹们，郝喜顺、张魁元等，以及还有在此未能提及的师弟师妹们给予的无私帮助，你们让我感受到了团队的力量。

特别感谢我的父母，十分感谢你们多年的养育之恩，生活有风雨，也有一地的鸡毛，有幸福的瞬间也有无奈的辛酸，多亏了你们的遮风挡雨，我才能将更多的精力放在我的学业上。将来我会尽我所能地让你们过上开心幸福的生活。感谢我的女朋友于洋，遇见你是我这辈子最大的幸运，很高兴能在石大与你相遇、相知、相爱，执子之手，与子偕老。

最后祝愿祖国神州奋起，国家繁荣；山河壮丽，岁月峥嵘；江山不老，祖国常春！