

中图分类号: TB321

单位代码: 10425
学 号: Z16090697



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

驱油用改性 SiO_2 纳米颗粒性能的理论研究

Theoretical Study on the Properties of Modified SiO_2
Nanoparticles for Oil Displacement

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: 梁绍祥

校内导师: 张 军 教授

现场导师: 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇一九年五月

Theoretical Study on the Properties of Modified SiO₂ Nanoparticles for Oil Displacement

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Liang Shaoxiang

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College 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了获得中国石油大学（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

增强低渗透油藏开采中油湿性油藏孔道表面和孔隙内的残余油的二次、三次石油采收率（EOR）作为能源问题越来越受到关注。传统的驱油剂（纳米颗粒和表面活性剂）在驱油性能上还有待提高，且 Janus 颗粒在制备成本上相对较高。因此现在需要设计一种制备相对简单且 EOR 性能优异的新型驱油剂。这对于新型驱油剂的分子设计和驱油效果、油藏开采的过程和微观机理具有重要意义。

本论文采用分子模拟的方法，将表面活性剂接枝在 SiO_2 颗粒表面得到系列改性纳米颗粒。分别针对改性纳米颗粒的性能（分散性、界面活性和驱油性能）进行评价分析，旨在揭示改性纳米颗粒对 EOR 的作用和颗粒结构与增强 EOR 性能的构效关系。

首先，我们对改性 SiO_2 纳米颗粒在水溶液中分散性进行了考察。结果表明接枝羧酸表面活性剂后的改性颗粒分散性能最优。同时，接枝烷烃表面活性剂、非离子表面活性剂和两性离子表面活性剂的改性颗粒的分散性也得到了优化。紧接着对不同颗粒的构型和分散性之间的关系进行了研究：接枝羧酸表面活性剂后的改性颗粒在水溶液中构型发生变化，羧酸链完全舒展开，空间位阻增大，颗粒之间的静电排斥作用大幅度增强，颗粒靠近所需克服的势垒极高。

随后考察了改性 SiO_2 纳米颗粒对油水界面的影响。通过界面张力的变化评价改性颗粒的效果，并进一步考虑亲疏水性表面活性剂混合修饰的影响。研究表明当亲水性的羧酸表面活性剂和疏水性的表面活性 1:1 接枝后，颗粒降低油水界面张力作用最强。亲水链折向水相，疏水链折向油相，颗粒在界面形成类 Janus 结构，油水界面增厚，油水两相混溶增强。

最后构建固体表面残余油滴和油藏孔道内油分子的模型，研究混合改性的 SiO_2 纳米颗粒 EOR 性能的评估。驱油性能取决于降低油水界面张力、弱化油分子内聚能、减弱油分子在油藏表面吸附强度等等。对于油湿性表面和孔隙，颗粒结构和驱油性能间的构效关系对纳米驱油剂的设计与制备有着重要的指导意义。

关键词： SiO_2 ，改性纳米颗粒，界面张力，分子动力学模拟

Theoretical Study on the Properties of Modified SiO₂ Nanoparticles for Oil Displacement

Liang Shaoxiang (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

The secondary and tertiary oil recovery (EOR) of the residual oil in the pore surface and pores of oil-wet reservoirs in low-permeability reservoirs is important as an energy issue. Conventional oil displacing agents (nanoparticles and surfactants) had improved oil displacement performance and Janus granules were relatively high in preparation cost. Therefore, it is now necessary to design a new type of oil displacing agent, which is relatively simple to prepare and has excellent EOR performance. This is of great significance for the molecular design and oil displacement effect of the new oil-displacing agent, the process of reservoir exploitation and the microscopic mechanism.

In this thesis, we obtained a series of modified nanoparticles by grafting a surfactant onto the surface of SiO₂ particles by molecular simulation. The performance of the modified nanoparticles (dispensability, interfacial activity and oil displacement performance) were evaluated and analyzed to reveal the effect of modified nanoparticles on EOR and the structure-activity relationship between particle structure and enhanced EOR performance.

First, we investigated the dispensability of modified SiO₂ nanoparticles in aqueous solution. The results show that the modified particles by grafting the carboxylic acid surfactant had the best dispersion performance. At the same time, the disposability of the modified particles by grafting alkane surfactant, the nonionic surfactant and the zwitterion surfactant had dispersion performance partially. Then the relationship between the configuration and dispensability of different particles exhibited. The modified particles by grafting the carboxylic acid surfactant changed in the configuration of the aqueous solution, the carboxylate chain completely stretched, and the steric hindrance increased. Largely, the electrostatic repulsion between the particles enhanced greatly, and the barriers between the particles to gather were extremely high.

Subsequently, the effect of modified SiO₂ nanoparticles on the oil-water interface was investigated. The effect of the modified particles was evaluated by the change in

interfacial tension, and the influence of the mixed modification of the hydrophobic surfactant was further considered. Studies had shown that when the hydrophilic carboxylic acid surfactant and hydrophobic surface activity were grafted by 1:1, the particles had the strongest effect on reducing the interfacial tension between oil and water. The hydrophilic chain was folded to the water phase, and the hydrophobic chain is folded to the oil phase. The particles formed a Janus structure at the interface, the oil-water interface was thickened, and the oil-water two-phase is dissolved and enhanced.

Finally, a model of residual oil droplets on the solid surface and oil molecules in the reservoir pores was constructed to evaluate the EOR performance of the mixed modified SiO₂ nanoparticles. The oil displacement performance depended on reducing the oil-water interfacial tension, weakening the cohesive energy of the oil molecules, and weakening the adsorption strength of the oil molecules on the surface of the reservoir. For Hydrophobic surface and reservoir channels, the structure-activity relationship between the particle structure and the oil displacement performance had important guiding significance for the design and preparation of the nanoparticle oil displacement agent.

Key words: SiO₂, modified nanoparticles, interfacial tension, molecular dynamics simulation

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 纳米颗粒	1
1.1.1 纳米颗粒的概念及特性	1
1.1.2 纳米流体	2
1.2 表面活性剂影响纳米流体研究现状.....	3
1.2.1 表面活性剂对纳米流体稳定性的影响研究.....	4
1.2.2 表面活性剂提高油水界面活性的研究.....	5
1.3 分子模拟技术简介.....	8
1.3.1 MD 模拟方法的基本原理.....	9
1.3.2 系综理论	10
1.3.3 周期性边界条件与位能截断	10
1.4 本论文的研究意义.....	11
第 2 章 改性纳米颗粒在水溶液中的分散性研究.....	12
2.1 引言	12
2.2 纳米颗粒分散机制.....	14
2.2.1 分散过程	14
2.2.2 在液体介质中的稳定机制	15
2.2.3 分散稳定性的评估方法	17
2.3 模型构建与方法	18
2.4 改性颗粒分散性能的模拟结果.....	20
2.4.1 模拟结果	20
2.4.2 构型分析和相互作用分析	21
2.4.3 PMF 和 MSD 分析.....	22
2.5 本章小结	23
第 3 章 改性纳米颗粒改变油水界面张力的研究.....	24
3.1 引言	24

3.2 模型构建与方法	24
3.3 改性颗粒分散性能的模拟结果.....	27
3.3.1 模拟结果	27
3.3.2 构型分析和相互作用分析	27
3.4 本章小结	28
第 4 章 改性纳米驱油剂提高石油采收率的研究.....	29
4.1 引言	29
4.2 改性纳米驱油剂剥离岩石表面残余油的研究.....	31
4.2.1 模型构建与方法	31
4.2.2 模拟结果	32
4.2.3 机理分析	34
4.3 改性纳米驱油剂驱替孔道内油分子的研究.....	36
4.3.1 模型构建与方法	36
4.3.2 模拟结果	37
4.3.3 机理分析	40
4.4 本章小结	43
结 论.....	44
参考文献.....	45
攻读硕士期间取得的学术成果.....	55
致 谢.....	56

第 1 章 绪 论

1.1 纳米颗粒

1.1.1 纳米颗粒的概念及特性

一般来说，纳米颗粒指的是粒径在 0~100nm 间（处于微观粒子和宏观物体交界的过渡区）的固体小颗粒^[1-3]，在科学研究领域中起到了大分子和原子/分子之间的纽带作用^[4-6]。纳米颗粒的比表面积大、表面活性强，并且由于其优异的表面活性，纳米颗粒的表面改性研究也较为广泛地应用。

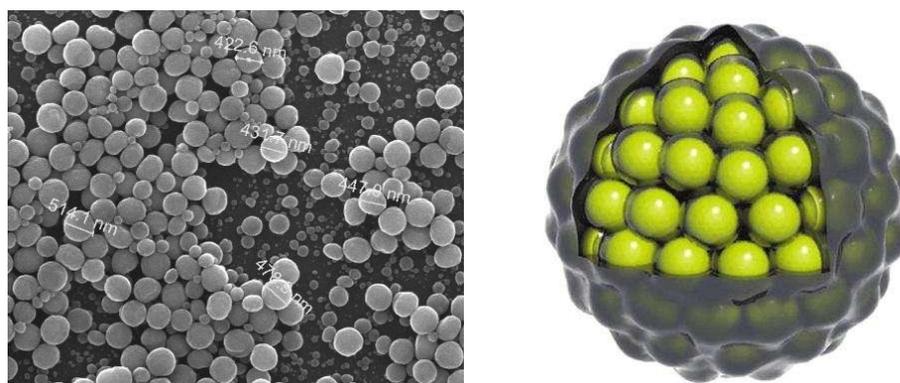


图 1-1 Ag 纳米颗粒和石榴状（碳包裹）纳米颗粒
Fig.1-1 Ag nanoparticles and pomegranate (carbon-coated) nanoparticles

随着纳米颗粒相关研究的日新月异，纳米颗粒在各个领域的应用愈发地引起人们的重视^[7-10]。由于纳米材料是由相当于分子尺寸甚至是原子尺寸的微小单元组成，也正因为这样，纳米材料具有了一些区别于相同化学元素形成的其他物质材料特殊的物理或是化学特性^[11-13]，其力学特性、电学特性、磁学特性、热学特性等，这些特性在当前飞速发展的各个科技领域内得到了应用^[14-20]。例如：（1）表面效应。纳米微粒尺寸小，表面能高，位于表面原子占相当大的比例。随着粒径减小，表面原子数迅速增加。这是由于粒径小，表面积急剧变大所致。由于表面原子数增多，原子配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其它原子结合^[21-23]。例如：金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附并与气体进行反应。纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。随着粒径变小，表面原子所占百分数将会显著增加。当粒径降到 1nm 时，表面原子数比例达到约 90%以上，原子几乎全部集中到纳米粒子表面。由于纳米粒子表面原子数增多，表面原子配位数不足和高的表面能，使这些原子易与其它原子相结合而稳定下来，故具有很高的化学活性。（2）小尺寸效应。

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电磁、热力学等待性呈现新的小尺寸效应。例如:光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态的转变;超导相向正常相的转变;声子谱发生改变等。由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。对超微颗粒而言,尺寸变小,比表面积增加,从而产生一系列新奇的性质:①力学性质;②热学性质(纳米材料的比热和热膨胀系数都大于同类粗晶材料和非晶体材料的值,在储热材料、纳米复合材料的机械耦合性能应用方面有其广泛的应用前景);③电学性质(利用纳米粒子的隧道量子效应和库仑堵塞效应制成的纳米电子器件具有超高速、超容量、超微型低能耗的特点,有可能在不久的将来全面取代目前的常规半导体器件)④磁学性质(小尺寸的超微颗粒磁性与大块材料显著的不同,呈现出超顺磁性。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性,已做成高贮存密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡等。利用超顺磁性,人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体)。(3)量子尺寸效应。当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低轨道能级而使能隙变宽现象均称为量子尺寸效应^[24; 25]。(4)量子尺寸效应直接解释了纳米粒子特别的热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量以及超导态的凝聚能等一系列的与宏观特性有着显著不同的特性。宏观量子隧道效应。微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现了一些宏观量^[26],例如微颗粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应,称为宏观的量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限。量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础,或者它确立了现存微电子器件进一步微化的极限。当微电子器件进一步细微化时,必须要考虑上述的量子效应。

1.1.2 纳米流体

纳米流体是通过将纳米级固体颗粒分散到具有低导热性的基础液体(例如水,乙二醇(EG),油等)中而制备的^[27-30]。由于能源价格的增加,许多能源系统中的传热控制是至关重要的。近年来,一些研究人员通过实验或数值方法提出并研

究了纳米流体技术，以控制过程中的传热^[31; 32]。纳米流体可以应用于工程问题，例如热交换器，磁性材料，电子设备的冷却化学过程，驱油领域等等^[33]。模拟纳米流体有两种方法：单相和两相。在第一种方法中，研究人员将纳米流体视为常见的纯流体，并且使用传统的质量，动量和能量方程，从理论模型或实验数据中得到，对纳米流体唯一的影响因素是其导热率和粘度^[34-38]。纳米粒子处于热平衡状态，纳米粒子和流体分子之间没有任何滑移速度，因此它们具有均匀的纳米粒子混合物。在第二种方法中，研究人员假设纳米粒子和流体分子之间存在滑移速度，纳米流体的体积分数可能不再均匀，并且混合物中存在可变浓度的纳米颗粒。纳米技术是纳米级科学，医学，工程和技术的结合^[39]。作为一项尖端技术，纳米技术已被引入上游石油工业，如钻井，压裂和 EOR。

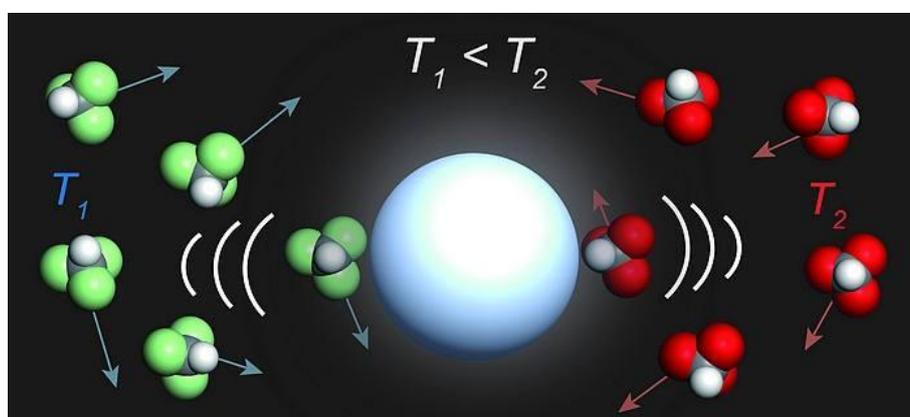


图 1-2 纳米流体中热传导示意图
Fig.1-2 Schematic diagram of heat transfer in nanofluids

纳米流体用于增强流体性质，从而使排油更有效。普遍认为，纳米流体可以改变岩石表面对水润湿的润湿性，减少油水界面张力和较低的化学吸附。研究表明 SiO₂ 纳米颗粒加入水相中有一定的剪切增稠作用^[40-45]，可以改变岩石表面的亲疏水性等等，因此人们提出了利用纳米颗粒进行驱油以提高原油采收率的思想——即在油田开采过程中，将选定的纳米颗粒分散在液体介质中，得到驱油用的纳米溶剂。然而在实际制造过程中，由于颗粒的小尺寸效应，纳米颗粒的表面存在大量的不饱和键，颗粒在水溶液中极易发生聚凝现象，形成粒径较大的二次颗粒，反而使颗粒失去原本的高活性，无法起到降低界面张力、改善润湿性的效果。因此我们待进一步地去设计一种新型的纳米驱油剂。

1.2 表面活性剂影响纳米流体研究现状

为寻求能在水溶液中稳定的纳米粒子，需要考虑影响纳米颗粒溶剂中纳米颗

粒稳定分散的因素。常见的影响因素有：溶液中电解质的浓度、纳米颗粒尺寸、溶液中溶剂离子的类型和浓度、溶剂粘度等等。此外，改变体系 pH 值、超声分散、添加各种分散剂、表面活性剂等都可一定程度上改善纳米流体的稳定性。

表面活性剂常作为另一种驱油剂在油田开的三次采油中扮演着重要的角色^[46-52]。三次采油用表面活性剂体系的主要标准之一是降低油水界面达到超低界面张力^[53-57]。实际的油藏开采中，油水界面的张力只有降低至超低界面张力区（即 10^{-3}mN/m^{-1} 数量级）才能使油藏岩层空隙中的残余原油发生形变和后期流动开采。例如，阴离子和非离子表面活性剂可以提高二氧化硅纳米溶剂的稳定性而 CTAB 表面活性剂会降低纳米溶剂的稳定性^[41; 53]。为避免带负电的岩层对表面活性剂中有效成分的不利吸附，常使用阴离子或是非离子体系来实现油水超低界面张力。表面活性剂在油水界面降低界面张力的机理，和其在油水界面的分布、与岩层及实际水体系相互作用、乳化作用等方面分子水平的微观机理已经被广泛研究^[28; 58; 59]。因此，现阶段人们已经尝试将表面活性剂和纳米颗粒同时置于溶液中，考察流体的粘度和稳定。

1.2.1 表面活性剂对纳米流体稳定性的影响研究

在低表面活性剂浓度体系中，表面活性剂加入纳米流体后，流体的稳定性主要取决于电荷稳定理论^[60-63]：带负电纳米 SiO_2 吸附阳离子表面活性剂后，纳米粒子表面的负电荷被部分中和，颗粒之间排斥力降低；当吸附的阳离子表面活性剂达到一定量后，纳米粒子上的负电荷被完全中和，同时吸附的表面活性剂疏水链的缔合作用导致纳米粒子间更易聚集，这时纳米粒子的稳定性达到最差。进一步增大阳离子表面活性剂浓度，则纳米粒子由带负电变为带正电，颗粒之间的排斥力增强。这之后，纳米流体随阳离子表面活性剂浓度的增加而更好地保持分散稳定性。

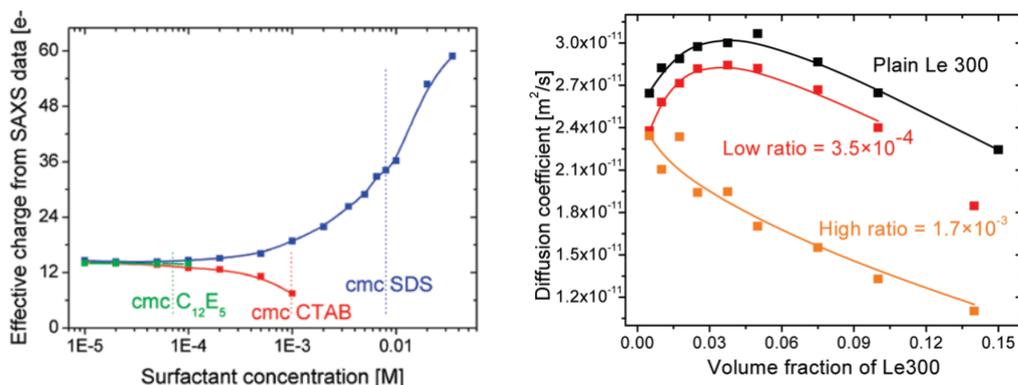


图 1-3 CTAB 表面活性剂浓度对油水界面张力（左）和扩散系数（右）的影响
 Fig.1-3 Effect of CTAB surfactant concentration on oil-water interfacial tension (left) and diffusion coefficient (right)

但是当阳离子表面活性剂浓度很高时，表面活性剂在纳米颗粒表面形成疏水链朝外的“半胶束”结构，纳米颗粒间通过疏水链之间的缔合作用“胶凝化”，这种“胶凝化”作用使纳米颗粒间团聚，但是这种团聚又不像纳米颗粒间由于氢键和范德华力作用形成的聚集那样颗粒间直接接触，而是由于表面活性剂吸附层的位阻作用使得纳米粒子间不能靠近。也就是说，虽然在表观上发生了“团聚”，但是实际上纳米粒子间的空间距离并没有太大的变化，因此纳米颗粒间是“分开”的。

1.2.2 表面活性剂提高油水界面活性的研究

表面活性剂和纳米颗粒的复配体系在降低油水界面张力方面的研究已经越来越广泛。表面活性剂分子结构自身具有两亲性，能在油水界面上紧密排列，并具有很好的形成乳化能力，从而有利于超低油水界面张力的形成^[64-66]。

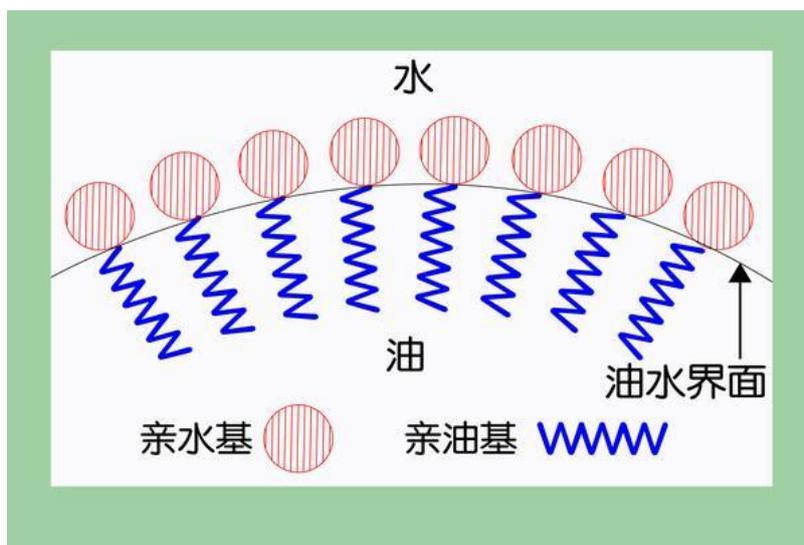


图 1-4 表面活性剂吸附在油水界面示意图
 Fig.1-4 Schematic diagram of surfactant adsorption on oil-water interface

同时由于其分子结构(正负电荷中和)具有很好的抗钙镁离子能力,具备了在高矿化度的油田环境中使用的可能性。阴离子表面活性剂目前已经投入生产和使用的主要品种有十二烷基苯磺酸(LAS)、脂肪醇醚硫酸钠(AES)、脂肪醇硫酸钠(AS)、脂肪醇(醚)硫酸铵(铵盐, AESA, LSA)、 α -烯基磺酸钠(AOS)、脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)、脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)、醇醚羧酸盐(AEC)、磺基琥珀酸盐、氨基酸盐等。在阴离子表面活性剂中,磺酸盐、硫酸盐类表面活性剂占据了绝对主要的市场地位和产销量,这类表面活性剂的现状和发展趋势大致也代表了阴离子表面活性剂的现状和发展。

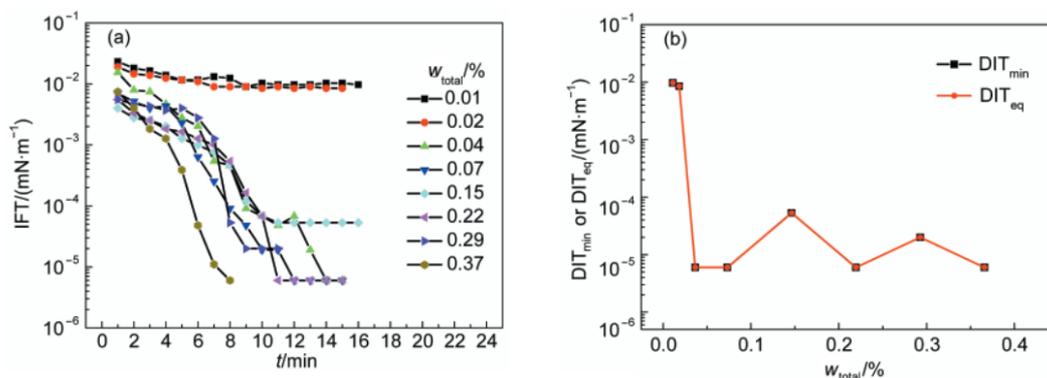


图 1-5 SDS 摩尔分数(X)对 HDAPS/SDS 混合表面活性剂溶液与原油的动态界面张力的影响
Fig.1-5 Effect of SDS Molar Fraction (X) on Dynamic Interfacial Tension of HDAPS/SDS Mixed Surfactant Solution and Crude Oil

表面活性剂溶液与原油的动态界面张力行为反映了表面活性剂分子在油水界面的吸附并形成吸附膜的过程,动态界面张力的最低值取决于这一过程中最紧密的吸附膜结构,平衡值则由表面活性剂分子在油水两相分配平衡后的吸附膜结构决定。对于单一的两性表面活性剂,可以从水相迅速吸附到界面并降低界面张力,同时两性表面活性剂也会从界面脱附进入油相,界面张力逐渐升高^[67-69]。增加浓度能够改变两性表面活性剂分子由水相向界面的吸附速度,补充由界面脱附进入油相而引起的界面浓度降低,但对表面活性剂分子在油水界面的吸附-脱附势垒和在油水两相的分配系数影响不大,因此不能改变界面吸附膜的紧密程度,不能获得超低界面张力。

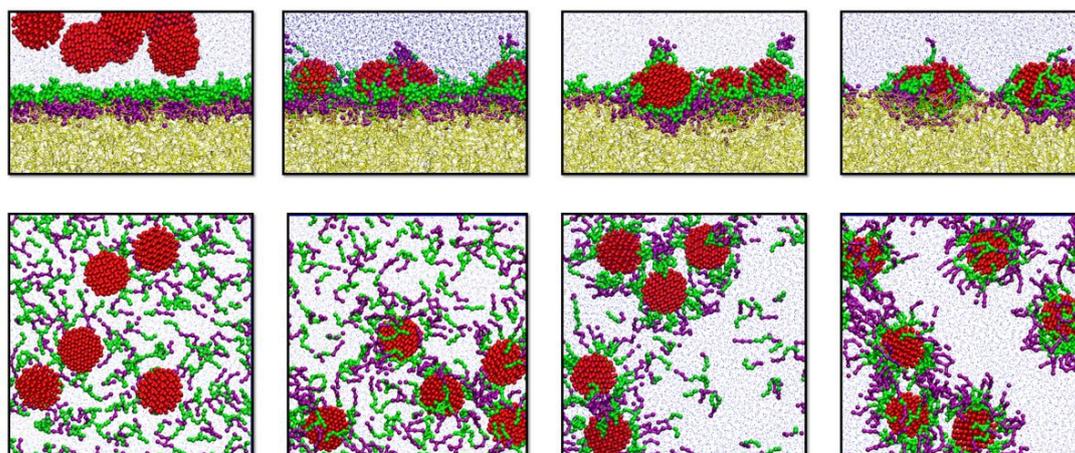


图 1-6 两性、阴离子表面协同纳米颗粒降低界面张力

Fig.1-6 Amphoteric and anionic surface synergistic nanoparticles reduce interfacial tension

对于阴离子/两性离子表面活性剂^[70, 71]剂混合体系，除碳氢链间的疏水相互作用外，两性表面活性剂亲水基所带的正电荷和阴离子型表面活性剂亲水基所带的负电荷间存在静电吸引作用，一方面这种库仑吸引作用改变了两性表面活性剂的亲水-亲油能力，增加了两性表面活性剂从界面脱附进入油相的势垒，在低浓度下两性/阴离子表面活性剂体系就可以在油水界面快速形成吸附膜；另一方面，这种库仑吸引作用促进了两性/阴离子表面活性剂分子在界面协同吸附并得到更加紧密的吸附膜，从而达到超低界面张力，而且所形成的紧密吸附膜结构在高盐条件下仍能够稳定存在。

双子表面活性剂^[72]是通过连接基将 2 个传统表面活性剂分子在其亲水头基处连接而成的一类新型表面活性剂，记为 m-s-m (m 为碳链长度，s 为连接基团碳数)，因其独特的结构与优异的表/界面活性，又被誉为 21 世纪新一代表面活性剂，在油气开采领域具有巨大的开发应用前景。双子表面活性剂溶液与原油间界面张力高低是评价其提高原油采收率能力的重要指标。目前有关双子表面活性剂的研究主要集中于合成、表面活性及胶团化方面，且以阳离子双子表面活性剂为主。

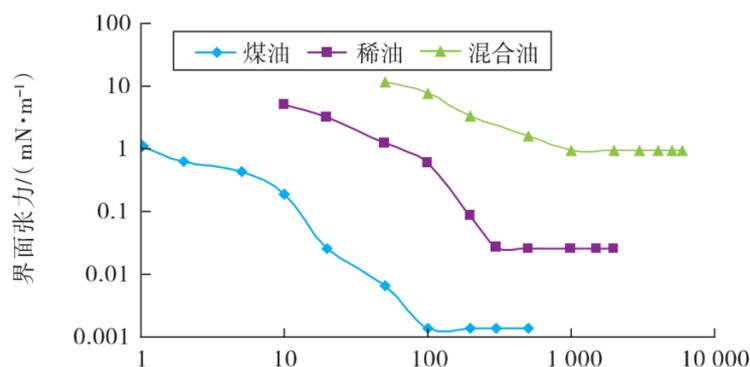


图 1-7 双子表面活性剂浓度油水界面张力之间关系
Fig.1-7 Relationship between oil-water interfacial tensions of Gemini surfactant concentration

1.3 分子模拟技术简介

分子模拟技术通常以计算机为研究工具，并通过对数学、物理、化学等领域的基础理论相结合，进行材料性能等方面的计算^[73]。随着计算机技术的发展，分子模拟的方法逐渐成为了研究复杂体系的一种有力途径，提供丰富的分子水平的微观信息，考察体系的动力学、热力学以及结构特性等，有助于对微观机理更好地了解。采用分子模拟技术不仅可以从分子水平对不同分子构象关系层面展开详细考察，而且可对研究体系的定量结果进行统计分析，从而为实验结果提供理论依据与数据补充。目前，计算机模拟技术已经成为石油领域^[74-79]必不可少的重要工具。

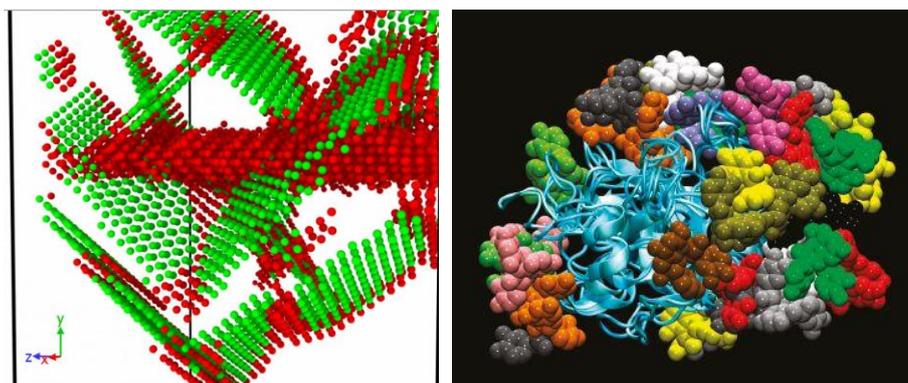


图 1-8 分子模拟应用
Fig.1-8 Application of Molecular Simulation

计算机模拟技术需要计算机硬件和软件支持。精细仪器制造技术的提高，持续地为模拟技术的发展注入新鲜血液，为其提供了强大的硬件基础。计算机模拟软件也伴随着计算理论不断提高，可以支持更多的模拟体系和更高的模拟效率。根据时间和空间尺度的划分，计算机模拟可以分为宏观尺度 (Numerical

Simulation)、介观尺度(Mesosopic Simulation)、统计力学层次(Statistical Mechanics)和量子力学层次模拟(Quantum Mechanizes, QM)。目前,宏观尺度模拟主要用于工程数学物理模型进行精细网格划分后并计算该模型在受力、磁场和电场的宏观性质的相应变化。介观尺度模拟主要是在微观和宏观模拟之间的模拟工作,可以对高分子及生物分子工程等领域的复杂问题进行再现研究[]。统计力学模拟主要包括分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)、蒙特卡洛模拟(Monte Carlo, MC)及分子力学模拟(Molecular Mechanics, MM)。该层次模拟主要是将原子作为一个独立受力单位,不考虑电子在原子内部的影响,考察牛顿力对分子原子的作用以及导致其速度和位置的变化,计算体系的统计特征描述了体系的宏观特性。量子力学层次的模拟利用解薛定谔波函数,重现原子中电子及电子核运动形态,和不同微观分子结构参数(如局部电荷密度、轨道分析等)。由于多数的电子运动在当前计算体系内不能得到精确计算,所以目前量子力学模拟的水平主要以下几种近似方法:从头算方法、半经验分子轨道计算方法和密度泛函计算。上述分类中统计力学和量子力学模拟统称分子模拟。

分子动力学模拟方法在各种各样的原子或分子组成的基本粒子体系中进行,利用分子力场对粒子的势能函数进行描述,并对各个时刻的受力的粒子进行牛顿运动方程求解,进而得到随时间变化的粒子坐标与速度,以反映体系的统计学性质。

1.3.1 MD 模拟方法的基本原理

分子动力学模拟^[80-82]是基于材料的物理和化学性质,以计算机为基础计算分析,得到如材料结构和力学性能等参量。可直接设置合理参数,模拟实验无法解释或不能直接测量的对象,同时可有效地降低实验成本。

EPM2 模型由 Harris 与 Yung 在上世纪 90 年代提出,利用模型模拟 CO₂ 分子,并改变键角等参数精确计算 CO₂ 密度等数,为后期进一步探究 CO₂ 性质做出理论基础。分子模拟方法重点在于思路,以物质的物化规律为基础,依据经典力学以及量子力学计算体系中相应参量,为更好的提高计算效率,所用软件需要结合实际情况而定。建立所需的力场函数来分析分子结构和能量,计算精度较粗糙,是目前应用较为广泛的计算方法。其参量的分析包括对于粒子运动轨迹的分析,提取粒子对应的累计坐标分析得出相应轨迹数据,轨迹分析是提供动力学

特性的重要参量；粒子热力学性质，动能及压力（通过系统体积、温度计算）和应力张量（得到应力-应变曲线，需考虑周期性边界等条件）等参量分析；除此之外，如结构特征计算，粒子均方位移等重要参量都可通过计算得到。

1.3.2 系综理论

基于统计力学，系统的宏观性质代表其中统计平均的量子态，所以建立一个宏观整体性质的计算系统以反映其力学性质。系综即所采集的系统中，各个体系宏观性质相同，且微观性质存在差异的体系组合，体系涵盖了所有微观状态的概念性工具^[83]。系综分为以下四类：

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

该系综的能量、粒子的数量和体积为定值。模拟开始时，粒子数和体积值设置保持不变，但需要使用一些方法来控制能量保持不变，一般借助改变动能的贡献，达到设定的速度。

(2) 正则系综 (canonical ensemble, NVT)

通常我们利用控制温度恒定以达到与实际情况相接近的模拟体系，但体系能量是不断变化的。其中 NVT 系综的模拟，温度的控制是该技术的关键，一般为了得到动能的改变可调节颗粒速度，并实现了温度的调节。为了实现对温度的控制一般采用的方法主要有速度标定法、Andersen、Berendsen、Nosé 及 Nosé-Hoover 控温方法等。

(3) 等温等压系综 (constant temperature and pressure ensemble, NPT)

系统中的粒子数、温度和压力不变。NPT 温度的控制法和 NVT 系综控制方法相同，而对压力的调节则需要通过体积的控制得以实现，为保持系统压力的恒定，可通过调节体系中原胞各个方向的尺寸。为了实现对压力的控制一般采用的方法主要有恒压标度法、Parrinello-Rahman、Andersen 及 Berendsen 控压法等。

(4) 等压等焓系综 (constant pressure and enthalpy ensemble, NPH)

该系综是保持粒子数、压强及焓值 (H) 恒定。恒定的压力值在系综里与大部分化学恒压反应近似，需进一步探究，而 P 和 H 保持恒定的操作难度较大。

1.3.3 周期性边界条件与位能截断

周期性边界条件：分子模拟的体系中所包含的粒子数大概在几百至几万的范

围内,并伴随着一定的边界效应问题。为了有效解决边界效应问题,人们引入了周期性边界条件。该条件对已有的盒子体系复制映像,以便得到更接近真实的体系结构,特别是对于三维体系,盒子周围会生成 26 个相同的体系。通过各个映像的建立,使得粒子运动逃离了模拟盒子后进入到相邻体系继续运动,而相邻体系的粒子做出同样运动进入到模拟界面回到盒子内,确保体系内的粒子总数恒定。除此之外,离子间的相互作用等也使用同样的方法,以便消除边界效应影响。但对于少量小分子界面处及表面吸附模型,则不需要采用各个方向的周期性边界条件,在平行于界面的方向上采用即可。

位能截断:在分子模拟的过程中,将所有粒子周围的全部相互作用都纳入计算是不容易实现的,这需要大量的计算资源以保证较高的计算效率。因此,我们需要对相互作用或体系势能的计算范围做出设定。截断半径(cut-off radius),表示位能截断的划定,并尽量减小非键相互作用的计算误差,当两粒子间距离超过截断半径的范围时,一般认为范德华作用可忽略不计其作用势能近似为零。为确保计算的准确性,一般所设定的截断半径为盒子任意边长的一半。

1.4 本论文的研究意义

本文采用分子动力学模拟的方法,用硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面改性,优化合成反应条件,成功制备了一系列改性纳米二氧化硅。基于改性纳米二氧化硅,建立利用表面活性剂作为分散剂的改性纳米材料的分散方法,获得了一类性质稳定的水分散纳米流体,为活性纳米材料的设计与制备提供研究基础。进一步研究表面活性剂改性的 SiO_2 纳米颗粒对降低油水界面张力的能力、剥离残余油的能力、驱替孔道内堵塞油的能力。改性纳米颗粒的设计和筛选是新型纳米驱油剂机理研究的核心科学问题,是目前纳米石油地质领域的研究热点和难点,是一个物理、化学、石油、地质、材料等多学科交叉的研究领域得到广泛关注。分子模拟现如今成为纳米石油地质研究领域的一种全新的研究手段,优势明显。虽然目前不能解决所有纳米石油地质问题,但是为纳米驱油剂研究提供了全新的视角,能为纳米驱油研究提供有效的支持。

第 2 章 改性纳米颗粒在水溶液中的分散性研究

2.1 引言

目前我国各大油田已进入油田开采的中后期，油藏条件越来越复杂，油田开采面临剩余油分布杂，流体的渗流阻力大，采油井的注水压力高，驱油剂的波及效率低等诸多问题，严重制约了在二次采油和三次采油中油田的持续高效开发。在三次采油中，化学驱常作为最有效的技术手段，包括聚合物驱、碱驱、表面活性剂驱等。

随着纳米颗粒技术的不断发展，纳米颗粒的应用越来越引起人们的重视。研究表明 SiO_2 纳米颗粒加入水相中有一定的剪切增稠作用，可以改变岩石表面的亲疏水性等等，因此人们提出了利用纳米颗粒进行驱油以提高原油采收率，期待纳米颗粒在油田开采中展现巨大的潜能。但在实际开采过程中，由于纳米颗粒的尺寸小，表面存在大量不饱和键，表面活性很大，纳米颗粒易聚集现象，形成二次颗粒使粒径变大，最终在使用时失去纳米颗粒所具备的特有功能。同时研究表明 SiO_2 纳米颗粒能有效的降低低渗油田的注入压力，但是在油水界面处容易发生聚集，改变油水界面性质的能力弱，对洗油效率的提高不明显。因此纳米颗粒的稳定分散性是纳米颗粒应用的基本前提^[5; 6; 84]。

纳米颗粒分散是近年来发展起来的新兴学科，是指粉体颗粒在液相介质中分离散开并在整个液相中均匀分布的过程。根据分散方法的不同，可分为物理分散和化学分散^[61; 85-90]。

（1）物理分散

物理分散方法主要有 3 种：机械搅拌分散、超声波分散和高能处理法分散。机械搅拌分散是一种简单的物理分散，主要是借助外界剪切力或撞击力等机械能，使纳米粒子在介质中充分分散。在机械搅拌下，纳米颗粒的特殊表面结构容易产生化学反应，形成有机化合物支链或保护层使纳米颗粒更易分散。

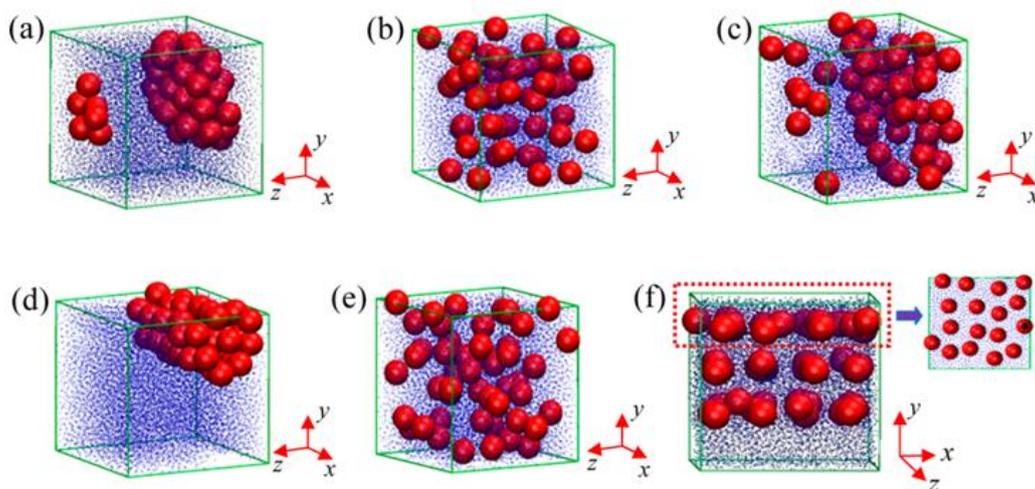


图 2-1 机械搅拌、周期振荡对纳米颗粒在聚合物中分散性的影响模拟研究
Fig.2-1 Simulation of the effect of mechanical agitation and periodic oscillation on the dispersion of nanoparticles in polymers

(2) 化学分散

纳米颗粒在介质中的分散是一个分散与絮凝平衡的过程。尽管物理方法可较好实现纳米颗粒在液相介质中的分散，但一旦外界作用力停止，粒子间由于分子间力作用，又会相互聚集。而采用化学分散，通过改变颗粒表面性质，使颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用发生变化，增强颗粒间的排斥力，将产生持久抑制絮凝团聚的作用。因此，实际过程中，应将物理分散和化学分散相结合，用物理手段解团聚，用化学方法保持分散稳定，以达到较好分散效果。化学分散实质上是利用表面化学方法加入表面处理剂来实现分散的方法。

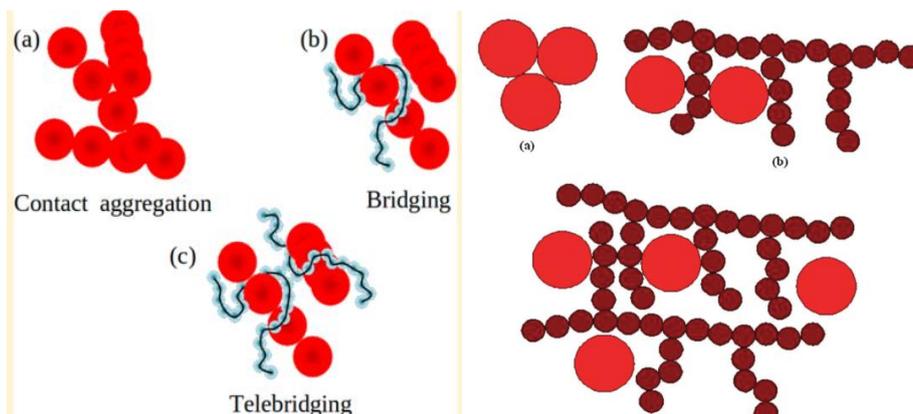


图 2-2 纳米棒在聚合物、纳米颗粒在表面活性剂溶液中的分散性研究
Fig.2-2 Dispersion of Nano stave in Polymers and Nanoparticles in Surfactant Solutions

(3) 静电抗团聚分散法

静电抗团聚分散方法是一种新的纳米颗粒分散方法，该方法已经在表面喷涂、矿粉分选、集尘、印刷和照相等技术领域得以广泛应用。其基本原理是根据库仑

定律,使颗粒表面形成极性电荷利用同极性电荷的相互排斥作用阻止颗粒团聚,从而实现颗粒均匀分散。

(4) 冷冻干燥粉末分散法

冷冻干燥粉末分散法主要是利用水的液-固-气 3 态转变的特性,其工作原理以水的三相图为基础。该方法已成功用于分散 TiO_2 粉末:将含乙醇的水溶液注入盛有少量 TiO_2 粉末的标量瓶中,使粉末在水中完全浸润;将 TiO_2 粉液放置到冰冻的载物台上,进行快速冷冻,使其中的水迅速冷却到冻点。水冻结后,再将其移至真空室内抽真空,使冰升华后,将脱去水分、无团聚的粉末进行喷碳处理,防止颗粒的脱落并利用碳粒子尺寸小,能更好填充颗粒间的空隙,避免颗粒的再团聚,从而制备 TiO_2 粉末。该方法制备的 TiO_2 粉末呈规则的四方体形貌具有很了的分散效果。

纳米颗粒在水溶液中的稳定分散技术是一个新兴的研究领域,越来越多的行业和科研课题将涉及这个领域,这也是解决纳米颗粒在诸多应用方面的关键技术。本研究的目的是希望通过对纳米颗粒的分散机理展开研究,推动纳米颗粒应用方面的发展。本章利用 Materials Studio(MS)软件 Discover 模块、LAMPPS 软件以及 VMD 软件的可视化功能,通过对不同类型的改性纳米颗粒在水溶液中聚集/分散行为的分子动力学模拟,揭示了纳米颗粒上接枝的表面活性剂对其分散性的影响。并考察了不同体系中的构性关系和相互作用,基于两个颗粒之间聚并所需克服的能量势垒和扩散系数,并深入探讨分离机理。

2.2 纳米颗粒分散机制

2.2.1 分散过程

常规颗粒在液体介质中的分散过程分为 3 个阶段:即润湿、分散及稳定。与常规颗粒不同的是,纳米颗粒是尺寸达到纳米级的固体颗粒,故纳米颗粒在液体介质中的分散过程也可认为分这 3 个阶段:

(1) 纳米颗粒的润湿。常规颗粒浸湿单位面积时,对于相同质量的固体颗粒,纳米颗粒要比常规颗粒具有大得多的表面积,因此,对于可浸湿的纳米颗粒,其浸湿驱动力要远远大于常规颗粒。

(2) 纳米颗粒的分散或碎裂。常规颗粒团中存在缝隙,再加上颗粒晶体由于应力作用使晶体造成缝隙,颗粒团的破碎就发生在这些地方,一般的机械搅拌方法

就可达到分散效果而。纳米颗粒存在着软团聚和硬团聚两种团聚状态，软团聚主要是由范德华力和库仑力造成的，可用分散常规颗粒的方法，即用一般的化学作用和机械作用消除。硬团聚除由上述两种作用力引起外，还有化学键的作用因素，且硬团聚的状况还与颗粒的制备工艺及过程控制有关。所以，硬团聚中一次纳米颗粒之间的结合力较强，需要用大功率的超声波或球磨等高能机械方式来使其解聚分散。

(3) 纳米颗粒的稳定。固体颗粒在液体介质中分散后形成的分散体系，一方面与常规颗粒相比，纳米颗粒的布朗运动更占优势，使分散体系在动力学上更具有稳定性；另一方面，由于纳米颗粒比表面积大，表面活性高，较常规颗粒而言，更容易团聚，因而具有更大的热力学不稳定性。对于纳米颗粒分散体系，也要采取相应措施来提高分散稳定性。

2.2.2 在液体介质中的稳定机制

纳米颗粒在液体介质中分散后形成的体系应属于胶体范畴，该体系具有热力学不稳定性，颗粒有团聚的趋势。在解决颗粒稳定性的过程中，逐步发展了静电稳定、空间位阻稳定和静电位阻稳定这三种机制^[60; 91-94]。

(1) 静电稳定机制

该机制的理论基础为双电层排斥理论，如图所示。纳米颗粒在液体介质中带有一定数量的净电荷，外面为同等数量的相反电荷，相反电荷由紧密层和扩散层组成，两层交界处滑动面的电位称为 Zeta 电位。当 Zeta 电位的绝对值较大时，纳米颗粒间的静电斥力占优势，不易团聚，分散体系稳定；相反，当 Zeta 电位的绝对值较小或为零时，纳米颗粒间的范德华引力占优势，容易团聚，分散体系不稳定。分散体系中电解质种类、浓度和体系的 pH 值是纳米颗粒表面 Zeta 电位大小的决定因素，所以调节分散体系的 pH 值或加入适当浓度的电解质是提高纳米颗粒在液体介质中的分散稳定性的有效措施。

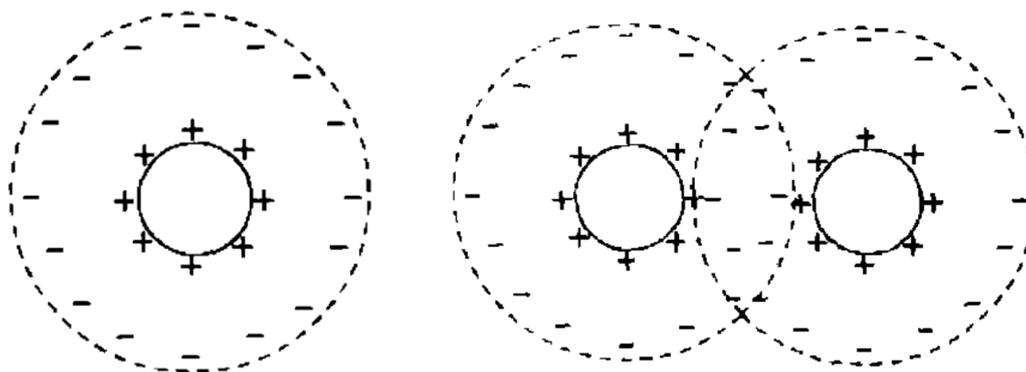


图 2-3 颗粒表面双电层（左）；颗粒表面离子氛重叠状态（右）

Fig.2-3 Double-electrode layer on the surface of the particle (left); ionic overlap on the surface of the particle (right)

(2) 空间位阻稳定机制

对分散稳定性的研究表明，许多高分子聚合物也有很好的分散稳定效果，但不能用静电稳定理论来解释，于是发展了空间位阻稳定机制。该机制认为，高分子聚合物的憎水（憎油）基团吸附到纳米颗粒表面，亲水/亲油基团悬游于极性（非极性）液体介质中，使纳米颗粒可以存在于液体介质中。当两纳米颗粒靠近时，高聚物吸附层被压缩，高聚物分子链构型数目减少，构型熵降低，引起体系自由能增加，从而产生斥力势能。此外，吸附层重叠和相互穿透，也会使重叠区高分子浓度增高，并形成渗透压而产生斥力势能，从而使颗粒达到分散的目的。

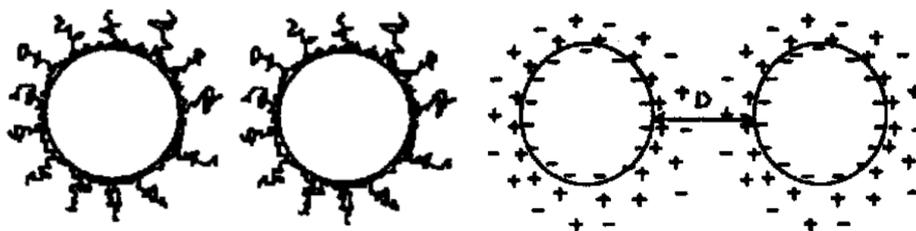


图 2-4 空间位阻（左），静电位阻（右）示意图

Figure 2-4 Space steric (left), electrostatic steric (right)

(3) 静电位阻稳定机制

这是最近发展起来的一种稳定机制，是前两种稳定机制的结合。纳米颗粒表面吸附了一层可电离的聚合物，即聚电解质。带电的聚合物分子层既通过本身所带的电荷排斥周围的粒子，又利用位阻效应防止做布朗运动的纳米颗粒靠近，产生复合稳定作用。其中静电电荷来源主要为颗粒表面静电荷，外加电解质和聚电解质。颗粒在距离较远时，双电层产生斥力，静电稳定机制占主导地位；距离较近时，空间位阻阻止颗粒靠近，空间位阻稳定机制占主导地位。

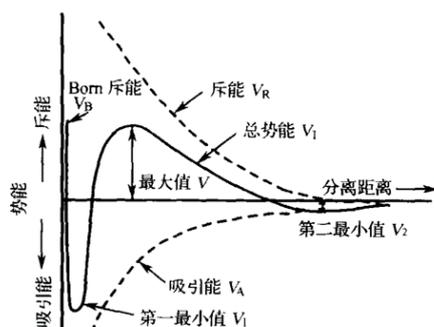


图 2-5 两个纳米颗粒位能与距离曲线

Fig.2-5 Two nanoparticle potential energy and distance curves

2.2.3 分散稳定性的评估方法

随着纳米分散技术的发展，对纳米颗粒在液体介质中的分散稳定性必将提出越来越高的要求。判断纳米颗粒在液体介质中分散稳定性的主要有沉降法、粒度观测法、Zeta 电位法和透光率法等^[6; 95; 96]。

(1) 沉降法

沉降法的具体操作是：将分散好的分散体系倒入量筒中，静置，观察沉降物的体积或高度。沉降法可以用来研究各因素对液体分散体系分散效果的影响。它可以真实地反应纳米颗粒在液体介质中的分散稳定性，且操作简便，是目前最常用和最可靠一种方法。不足之处是试验周期长，对于分散稳定性好的分散体系有可能放置 10 天、一个月甚至半年不发生沉降。

(2) 粒度观测法

粒度观测法是通过观测分散体系中纳米颗粒的粒度或粒径分布的一种常用评估方法。目前测量纳米微粒粒度的方法很多：例如用透射电镜来观察纳米 TiN 颗粒的分散效果，用带支撑膜的铜网捞取各分散体系中的 TiN 粉末，在透射电镜上观察，还有用专门的粒度分析仪来观测，将激光法合成的硅基纳米粉体加入到分散介质中，经超声波分散后部分经稀释的样品用 Zetasizer 3000 测量粒度分布；用 X 射线粒度分析仪测量了分散体系中颗粒的粒度等等。

(3) Zeta 电位法

纳米颗粒分散到液体介质中，颗粒表面带有一定数量的净电荷，吸引同等数量的相反电荷在其周围，紧密层和扩散层交界处滑动面的电位为 Zeta 电位。Zeta 电位的绝对值越大，颗粒之间的静电斥力占优势，不易团聚，说明分散体系稳定；相反，Zeta 电位的绝对值越小，颗粒之间的范德华引力占优势，容易团聚，

说明体系分散稳定性差。因此,该方法就是通过测量颗粒表面 Zeta 电位的大小来评估分散体系的分散稳定性。通过测量颗粒表面的 Zeta 电位,可以反映出分散体系的稳定性,以确定合适的电解质和体系 pH 值,最终得到分散稳定性好的分散体系。通过测定二氧化钛在水溶液中的 Zeta 电位,适应 TiO₂ 体系的较好分散剂是六偏磷酸钠、硅酸钠、乙醇,加入六偏磷酸钠和硅酸钠,可显著提高颗粒表面 Zeta 电位的绝对值。用测量 Zeta 电位的方法来评估分散体系的分散稳定性,可以很快地得出试验结果,这是该方法的最大优点。但是该方法是在静电稳定机制的理论基础上建立起来的,不适用空间位阻稳定机制体系的分散体系,具有局限性。

(4) 透光率法

该方法是利用分散体系中纳米颗粒对一定波长入射光有吸收作用,其吸光度的大小满足朗伯-比尔定律,分散体系的透光率负对数与纳米颗粒的含量 CS 成反比例关系。随着分散体系中纳米颗粒含量的增加,透光率减小,如果透光率不再减小,可认为分散体系达到了分散稳定的状态。也就是说,对于不同的分散体系,在相同条件下,透光率小者体系的分散稳定性要好。一般用分光光度计来测量透光率。用分光光度计测定纳米 TiO₂ 在水中的透光率来评估分散稳定性时认为,与其他方法比较,该方法直观、省时而且准确度较高,尤其在有限的试验条件下更为方便。而 ZrO₂ (平均粒径为 39 nm) 的水分散体系在 pH =10.0 条件下, P-19 的加入量为 0.3% 时,体系的透光率最小,说明此时体系具有最好的分散稳定性。该方法的优点是直观、省时,但是这种方法是根据朗伯-比尔定律提出的一种评估方法,只适于稀溶液,有一定的局限性,同样不是评估分散稳定性的直接方法。

2.3 模型构建与方法

本章基于全原子的分子动力学模拟为基础,包含了二氧化硅、表面活性剂和水分子,使用 MS 软件包中 Discover 和 LAMMPS 软件,基于 CVFF 力场进行模拟计算。CVFF 力场包括了键合能、非键合能,其中,范德华(vdW)及静电相互作用在非键相互作用中起到主要作用,以 12-6 Lennard-Jones 势为基础。静电相互作用以库伦作用为基础^[73; 97-101]。以 NPT 系综模拟 10ns,截断半径为 12Å,控温方法选择 Berendsen 恒温器,温度均设置为 300 K。

首先考虑 SiO₂ 纳米颗粒表面的带电性质，图 2-6（左）所示。由于 SiO₂ 纳米颗粒表面有大量的羟基，在水中会发生一定的水解，形成水合氢离子，使纳米颗粒表面带一定量负电荷。根据实验测得的 Zeta 电位，我们确定了一个直径为 2.5nm 的纳米颗粒表面电荷量为 8.9e，为了方便模拟计算，我们取 9e。

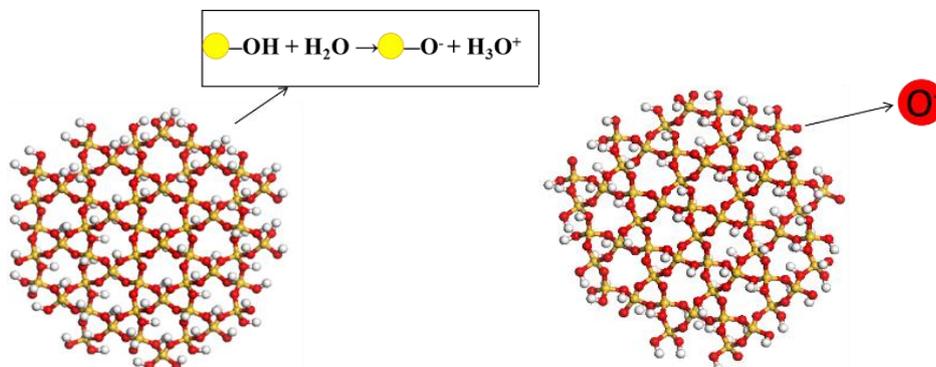


图 2-6 羟基化 SiO₂ 颗粒（左），溶液中水解后 SiO₂ 颗粒（右）

Fig.2-6 Hydroxylated SiO₂ particles (left); hydrolyzed in solution SiO₂ particles (right)

选用常用的五种表面活性剂分别为季铵盐（阳离子）表面活性链（Quaternary ammonium salt surfactants）、烷烃链（Alkane Surfactants）、羧酸（阴离子）表面活性链（Carboxylic acid surfactants）、两性表面活性链（Amphoteric surfactants）以及非离子表面活性链（Nonionic surface active chain）接枝得到的颗粒如图 2-7 所示。改性颗粒构建工作采用 MS 软件完成，在 SiO₂ 纳米颗粒表面随机（均匀）修饰 12 条活性剂链，获得改性 SiO₂ 纳米颗粒模型。

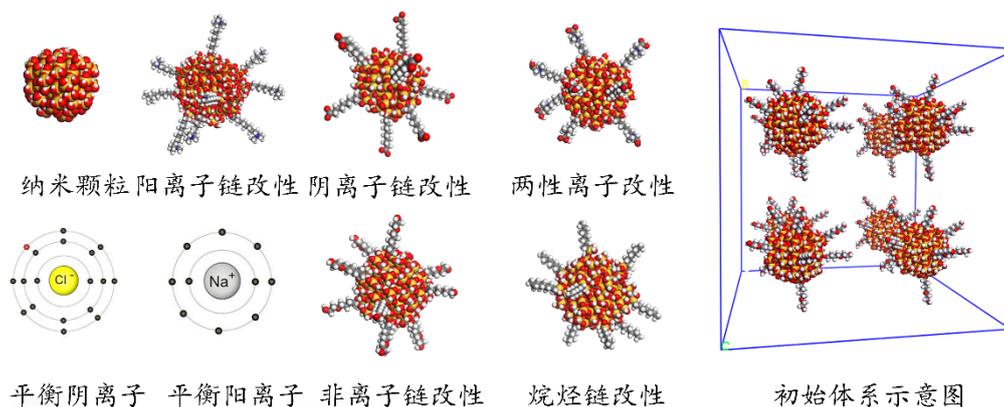


图 2-7 不同的改性颗粒，平衡离子和初始体系示意图

Fig.2-7 Schematic diagram of different modified particles, equilibrium ions and initial system

这里需要注意，所有的活性链的主链上均为四个碳原子，保证链长的主链相同。模拟条件与上述对照模拟相同，来考察不同改性颗粒在水溶液中的分散情况。如图所示，我们构建一个边长为 10nm 的正方体水盒子，对称加入 8 个纳米颗粒。

2.4 改性颗粒分散性能的模拟结果

2.4.1 模拟结果

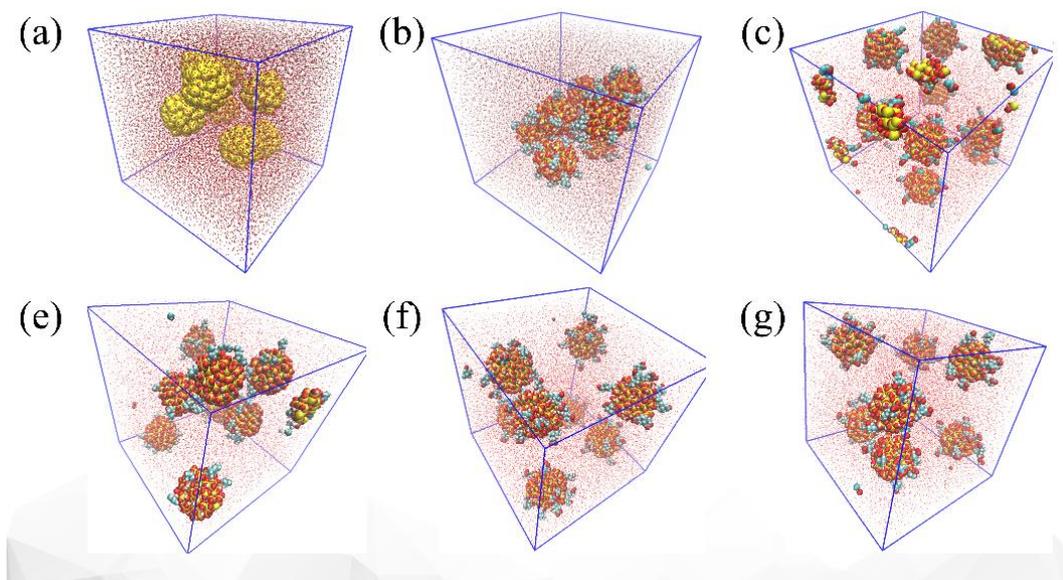


图 2-8 体系稳定构型图；(a) SiO_2 纳米颗粒；(b) 接枝季铵盐表面活性剂的 SiO_2 纳米颗粒；(c) 接枝阴离子表面活性剂的 SiO_2 纳米颗粒；(d) 接枝烷烃表面活性剂的 SiO_2 纳米颗粒；(e) 接枝两性离子表面活性剂的 SiO_2 纳米颗粒；(f) 接枝非离子表面活性剂的 SiO_2 纳米颗粒

Fig.2-8 Stable configuration of the system; (a) SiO_2 nanoparticles; (b) SiO_2 nanoparticles grafted with quaternary ammonium salt surfactant; (c) SiO_2 nanoparticles grafted with anionic surfactant; (d) SiO_2 nanoparticles of alkane surfactant; (e) SiO_2 nanoparticles grafted with zwitterion surfactant; (f) SiO_2 nanoparticles grafted with nonionic surfactant

如图 2-8(a)所示，不接枝表面活性剂的 SiO_2 纳米颗粒溶液稳定后，平衡构型中的 8 个纳米颗粒在水中团聚成两个大的聚集体，一个聚集体包含 6 个，一个聚集体包含 2 个颗粒，分散性能差。而在图 2-8(b)中发现，接枝季铵盐链后的 8 个纳米颗粒聚集成一个大的聚集体，分散性更差；在图 2-8(c)中发现，接枝羧酸链的颗粒在水相中完全分散开，不发生聚集现象，分散性优异。对于图 2-8(e-g)，接枝烷烃链的纳米颗粒形成成 2 个聚集体，均包含 2 个纳米颗粒，其他颗粒分散在水相中；接枝两性离子表面活性剂后形成 1 个聚集体，含 2 个纳米颗粒，其他颗粒分散在水相中；接枝非离子链的纳米颗粒只形成一个聚集体，含 2 个纳米颗粒，其他颗粒分散在水相中。

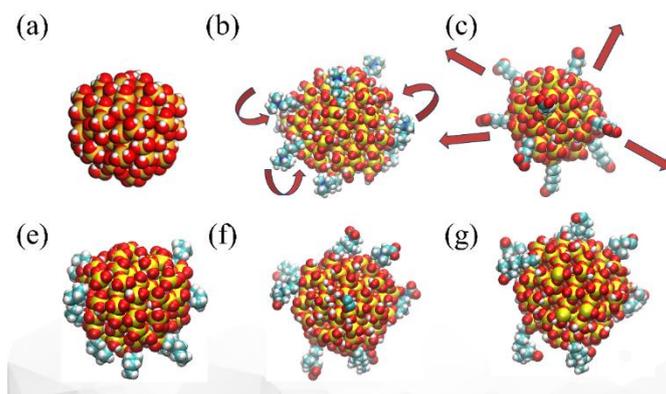


图 2-9 体系稳定后颗粒的构型图；(a) SiO₂ 纳米颗粒；(b) 接枝季铵盐表面活性剂的 SiO₂ 纳米颗粒；(c) 接枝阴离子表面活性剂的 SiO₂ 纳米颗粒；(d) 接枝烷烃表面活性剂的 SiO₂ 纳米颗粒；(e) 接枝两性离子表面活性剂的 SiO₂ 纳米颗粒；(f) 接枝非离子表面活性剂的 SiO₂ 纳米颗粒

Fig.2-9 Stable configuration of the system; (a) SiO₂ nanoparticles; (b) SiO₂ nanoparticles grafted with quaternary ammonium salt surfactant; (c) SiO₂ nanoparticles grafted with anionic surfactant; (d) SiO₂ nanoparticles of alkane surfactant; (e) SiO₂ nanoparticles grafted with zwitterion surfactant; (f) SiO₂ nanoparticles grafted with nonionic surfactant

如图 2-9 所示，体系稳定后，季铵盐链向颗粒表面弯曲，包覆在颗粒表面上；羧酸链向水中舒展开；烷烃链、非离子链和两性离子链发生了弯曲现象，但并不完全包覆在颗粒表面，而是随机朝向的弯曲。为了更好地比对模拟结果，我们还计算了不同体系中纳米颗粒球表面之间的距离，如表 2-1 所示。

表 2-1 不同体系中改性颗粒球表面的距离和分散性
Table 2-1 Distance and dispersion of modified particle spheres in different systems

接枝的活性链	无	季铵盐	烷烃	非离子	两性离子	羧酸
$D_{均}$ (Å)	4.62	0.39	10.56	12.18	13.86	20.09
分散性	不分散	不分散	部分分散	部分分散	部分分散	完全分散

$D_{均}$ 表示纳米颗粒球表面之间的平均距离，相比于其它修饰链段，羧酸链修饰后更有利于纳米颗粒的分散。

2.4.2 构型分析和相互作用分析

为了研究修饰链对颗粒分散行为的影响，我们进一步计算了修饰的链与颗粒表面以及水相的相互作用^[102-105]，如表 2-2 所示。

表 2-2 不同体系中不同结构之间的相互作用能 (kcal/mol)
Table 2-2 Interaction energy between different structures in different systems (kcal/mol)

接枝的活性剂	季铵盐	烷烃	非离子	两性离子	非离子
球-链构型	包覆	弯曲	弯曲	弯曲	伸展
$E_{\text{球-链}}$	-1.853	-0.911	-1.584	-1.494	1.032
$E_{\text{水-链}}$	-0.538	-0.068	-0.934	1.185	-1.236

不难发现，对于季铵盐链，由于季铵盐链头基带正电荷，会与纳米颗粒表面的负电荷相互吸引 ($E_{\text{链-球}}$ 相比于 $E_{\text{链-水}}$ 很大)，季铵盐链包覆在纳米颗粒表面，同时减小了纳米颗粒之间的静电排斥作用，让纳米颗粒之间更好的聚集；

而对于烷烃链，虽然球和链的相互作用相对季铵盐较小，但是由于烷烃链作为一种憎水链，与水之间的吸附作用很小，所以烷烃链也包覆在颗粒表面。但是由于烷烃链不带电荷，因此纳米颗粒之间有一定的经典排斥作用，所以有部分纳米颗粒分散（部分分散）；对于非离子链，球和链的吸附作用大于链和水相互作用，但是差距不大，所以非离子链半包覆在纳米颗粒球表面。但非离子链不带电荷，对于纳米颗粒的分散性要弱于烷烃链；对于两性链，与非离子链相反，球和链的吸附作用小于链和水相互作用，并且差距较大，链不包覆在颗粒表面。但是两性链头基上既包括阳离子又包括阴离子，因此阴离子向纳米颗粒表面吸附，阳离子由于亲水性在水中飘摇；

而羧酸链修饰后与 SiO_2 存在静电排斥，利于链的舒展；同时舒展的羧酸链与水相具有较强的吸引作用，利于其溶解分散。

2.4.3 PMF 和 MSD 分析

为了进一步研究修饰不同活性链后纳米颗粒分散或是聚集的原因，这里计算了两个纳米颗粒之间由远及近时势垒的变化(Potential mean force, PMF)^[106]，两个纳米颗粒初始表面距离为 45\AA ，固定住左侧的纳米颗粒，将右侧的纳米颗粒从 45\AA 的距离拉到 25\AA ，并且每 1\AA 的距离进行 0.5ns 的分子动力学模拟跑动，并计算 PMF 值，绘制成图 1-5。模拟工作采用 MS 和 LAMMPS 软件完成，模拟中选择 CVFF 力场。进行 10ns 的 NPT 模拟，模拟温度为 298K ，压力为一个大气压。温度控制采用 Andersen 方法；压强控制采用 Berendsen 方法；库仑相互作用采用 Ewald 方法计算；截断半径选取 1.2nm ，步长选择 1.0fs ，每 1000fs 记录一次体系的轨迹信息。

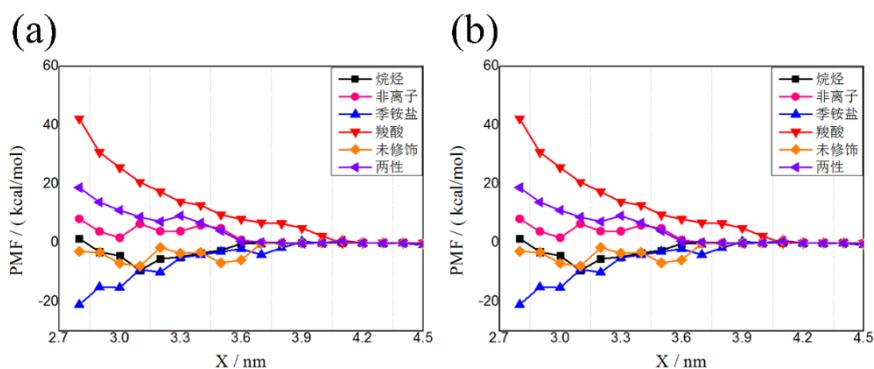


图 2-10 (a)PMF 曲线; (b)MSD 曲线
Fig.2-10 (a) PMF curve; (b) MSD curve

两个纳米颗粒聚集过程的势能变化曲线来表征颗粒聚集过程中需要克服的势垒。修饰羧酸链后纳米颗粒团聚时存在一个很高的能垒，从而极大地抑制了纳米颗粒的团聚，有利于其在水溶液中的分散；而未修饰的纳米颗粒聚集过程没有明显的势垒，其聚集过程容易发生。

纳米颗粒在模拟过程中的均方位移曲线 (Mean Square Displacement, MSD^[107]) 来表征颗粒在水相中扩散的快慢。扩散能力顺序为：羧酸链修饰 > 两性离子修饰 > 非离子修饰 > 烷烃链 > 未修饰 > 季铵盐链修饰。修饰羧酸链后纳米颗粒扩散一直保持较快的速度，表明颗粒没有发生聚集，而未修饰的颗粒和季铵盐链修饰颗粒的 MSD 值在模拟开始不久后几乎趋于 0，表明颗粒几乎都聚集在一起，扩散极慢。

2.5 本章小结

纳米颗粒的应用技术是一个新兴的研究领域，现在还在不断发展、完善中。随着技术的日趋成熟，越来越多的行业和科研课题将涉及这个领域。而纳米颗粒的分散技术是解决其应用方面的关键技术。本研究的目的是希望通过对纳米颗粒的分散机理的研究，为解决应用问题提供理论支持，推动纳米颗粒应用方面的发展。本章我们利用不同的表面活性剂在纳米颗粒表面接枝改性，得到了不同类型的改性纳米颗粒，考察这些颗粒在水溶液中的分散性，结果发现，烷烃链、两性离子链、非离子链接枝后的改性纳米颗粒在水溶液中有一定的分散性，羧酸链接枝后的改性纳米颗粒在水溶液中有优异的分散性。进一步地分析了不同的改性颗粒在水溶液中的构型和势能，明确了不同颗粒分散/聚集的机制。

第3章 改性纳米颗粒改变油水界面张力的研究

3.1 引言

在油藏储层中,即使在实施一次和二次采油作业后,储层内仍有大量的原油作为被困油,降低油/水之间的界面张力(IFT)的能力是化学驱油剂的一个重要指标^[44; 53; 56]。大多数化学 EOR 方法主要受原油/水系统之间界面张力的作用控制,即原子油/水系统的调节,这通常取决于注入流体的性质,原油和表面现象等。一般来说,注入流体,例如表面活性剂和碱,通过改变原油/水界面张力,岩石表面的润湿性来降低毛细力,从而提高残油的微观波及效率^[108-110]。

纳米颗粒在油田开采中应用的另一个基本前提就是纳米颗粒能够吸附在油水界面上,降低油水界面张力。纳米驱油技术的主要是通过降低油水界面张力,改变润湿性,乳化原油等作用机制来起到提高采收率的作用。研究结果表明纳米材料浓度达到 CMC 的 3 倍以上时,可以很好地降低界面张力达到驱油效果。北京交通大学王晓龙课题组制备了改性纳米颗粒,可降低胜利油田 T1、T4、T6 多数区块油水界面张力至 10^{-3} mN/m 水平。虽然纳米驱油技术已有很多文献进行报道,但真正应用到油田现场的少之又少,而且大多数的研究针对中高渗储层,对于超低渗储层提高采收率的研究未见报道。本章采用分子模拟 Material Studio 技术,构建活性纳米材料在油/水界面的吸附模型,采用分子模拟方法计算不同活性纳米材料/油/水体系的界面张力,同时提取界面形成能、相互作用能和油水界面层厚度等参量,分析活性纳米材料在油/水界面的吸附行为,揭示其降低油/水界面张力的微观作用机制;明确不同修饰基团、基质材料的活性纳米材料降低油/水界面张力的大小。

3.2 模型构建与方法

利用 MS 软件包中 Discover 及 LAMMPS 软件进行模拟计算,基于 CVFF 力场进行力场分配。CVFF 力场包括了键合能及非键合能,其中,范德华(vdW)及静电相互作用在非键相互作用中起到主要作用。静电相互作用以库伦作用为基础,采用 Ewald 求和方法计算库伦作用,vdW 作用以 12-6 Lennard-Jones 势为基础。本章基于全原子的分子动力学模拟为基础,包含了改性纳米颗粒、油相和水相,以 NPT 系综模拟 4000 ps,截断半径为 12\AA ,控温方法选择 Berendsen 恒温器,温度分别设置为 300 K。由于阴离子链接枝的纳米颗粒在水中的稳定性非常高,因此我们选用阴离子链进行油水界面张力的研究。首先考虑将羧酸接枝的改性纳米颗粒放置油水界面,在 298 K、1 个大气压的环境下进行 10 ns 的分子动力学模拟,构建了初始模型:首先构造 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ 大小的油相体系,

油相采用癸烷；然后构建了两个尺寸为 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 2.50\text{ nm}$ 的水相体系；最后通过“Build Layers”命令将油、水相组合，将改性颗粒置于油水界面处，考察羧酸链接枝的改性颗粒在油水界面上降低界面张力的能力，模型如图 3-1 所示。

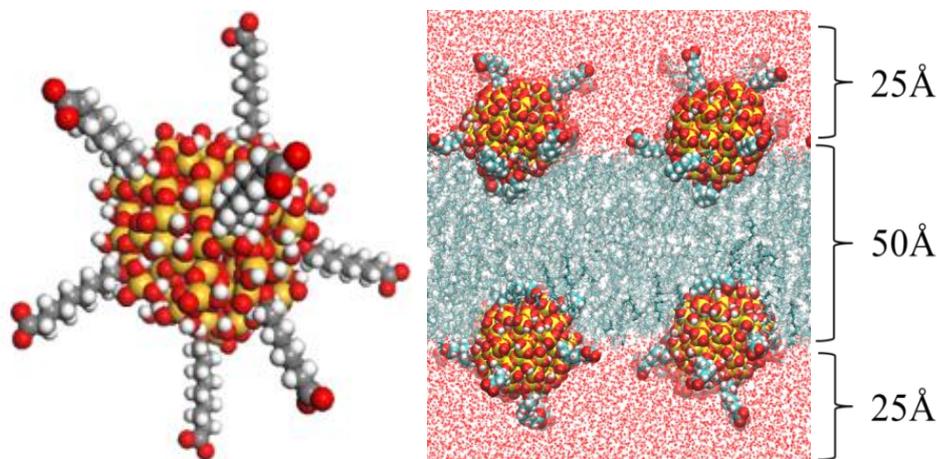


图 3-1 改性纳米颗粒和纳米颗粒/油/水体系初始模型

Fig.3-1 Initial model of modified nanoparticle and nanoparticle/oil/water system

对于改性纳米颗粒降低界面张力能力的研究，作为对比，我们考虑了油/水界面、纳米颗粒/油/水和羧酸修饰纳米颗粒/油/水三个体系。界面张力的计算结果表明，纯油水的界面张力为 50.880 mN/m ，加入纳米颗粒后降至 46.991 mN/m ，而加入阴离子链修饰的纳米颗粒进一步降低至 39.812 mN/m 。图 2-2 给出了平衡后的构型及油水的密度分布图，根据“10%-90%”的统计方法计算得到界面层厚度 D （纯油水： 3.60 \AA ；不修饰的纳米颗粒： 3.96 \AA ；修饰羧酸链的纳米颗粒： 5.44 \AA ），而修饰的羧酸链插入到油相和水相中，进一步增加了界面层厚度。界面层厚度的增加增加了油水相的混合，有利于降低界面张力。这些结果表明羧酸修饰的纳米颗粒可以有效地降低界面活性，提高油水界面活性，有利于提高采收率。

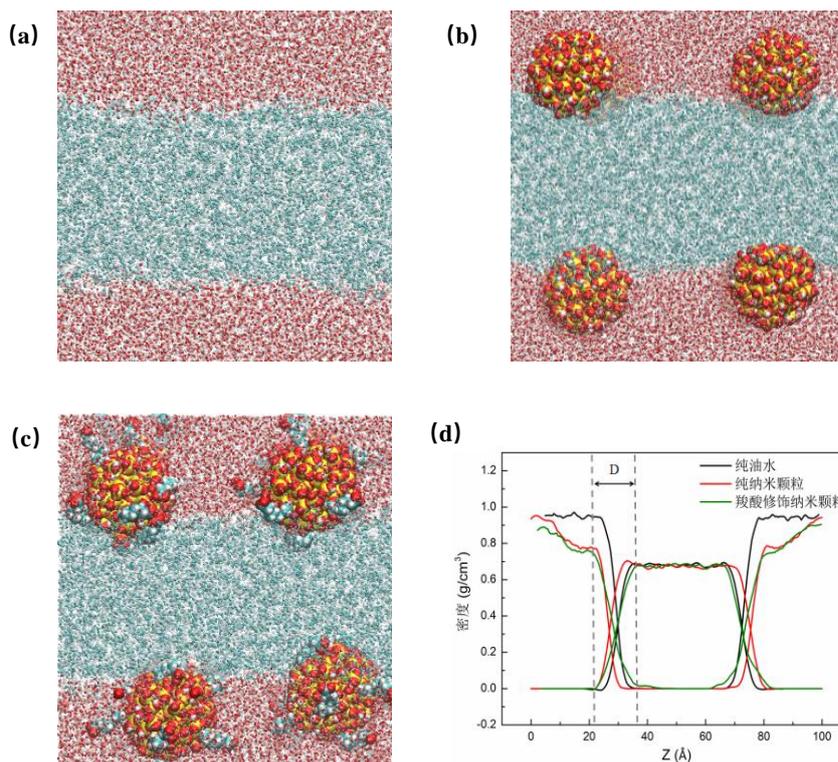


图 3-2 油水界面的平衡构型: (a) 纯油水体系, (b) 加入未修饰纳米颗粒的体系, (c) 加入羧酸链修饰颗粒的体系; (d) 油水密度分布曲线

Figure 3-2 Equilibrium configuration of the oil-water interface; (a) pure oil-water system, (b) system with unmodified nanoparticles; (c) system with carboxylic acid chain-modified particles; (d) oil-water density distribution curve

启发于 Janus 的亲疏水性结构，我们对纳米颗粒进行了混合修饰，将亲、疏水链同时修饰，研究这种结构降低油水界面的能力。这里，我们采用烷烃链（疏水链，且具有一定分散性）和羧酸链（亲水）在 SiO₂ 纳米颗粒上随机修饰（这种随机修饰方式在实验中具有简易可操作性）。这里，我们设计了不同比例的烷烃链和羧酸链链（总数为 18 条）被接枝到 SiO₂ 纳米颗粒表面，烷烃链和羧酸链的比例依次为 18:0, 16:2, 14:4, 12:6, 10:8, 9:9, 8:10, 6:12, 4:14, 2:16, 0:18，如图 3-3 所示。

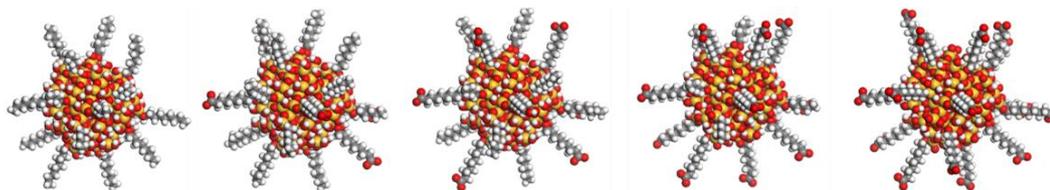


图 3-3 烷烃链和羧酸链混合接枝的改性纳米颗粒部分构型图

Figure 3-3 Partial configuration of modified nanoparticles grafted with alkane chain and carboxylic acid chain

3.3 改性颗粒改变界面张力的模拟结果

3.3.1 模拟结果

不同接枝比例的改性纳米颗粒存在的油水体系界面张力的计算结果如表格所示。计算结果表明当烷烃和阴离子链的比例为 1:1 时得到的界面张力最低，从单纯阴离子链修饰时的 39.812 mN/m 进一步降低至 32.028 mN/m。

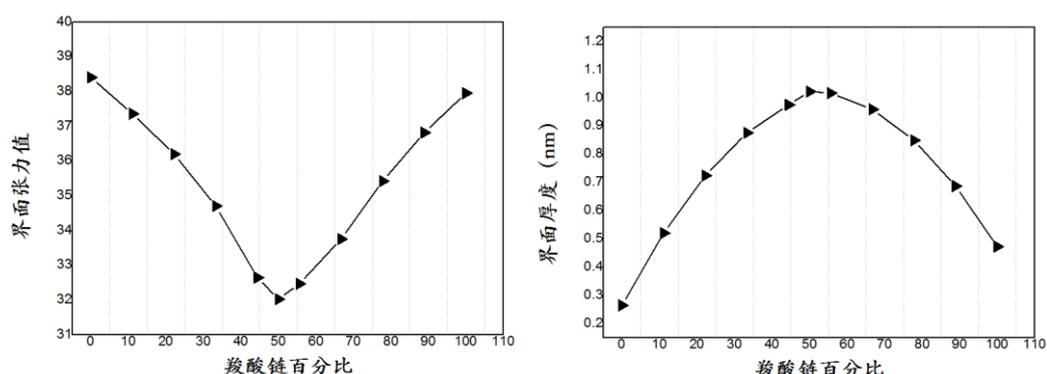


图 3-4 不同接枝比例的改性纳米颗粒存在的油水界面张力
Fig.3-4 Oil-water interfacial tension of modified nanoparticles with different graft ratios

3.3.2 构型分析和相互作用分析

模拟结果可以通过平衡后的纳米颗粒的构象（图 3-5）和油水界面层厚度得到证实。纳米颗粒在油/水界面组装成膜后，根据平衡后的构象，亲水性的羧酸链向水相弯曲，疏水性的烷烃链向油相弯曲，油/水相的作用面积增加，界面层厚度增大，界面处的油、水分子数目增加，相互作用增强，界面自由能降低，从而导致界面张力下降。同时，计算得到的界面层在烷烃和羧酸链的比例为 1:1 时最大，使油相和水相能够充分的混合，因此得到的界面张力最低。

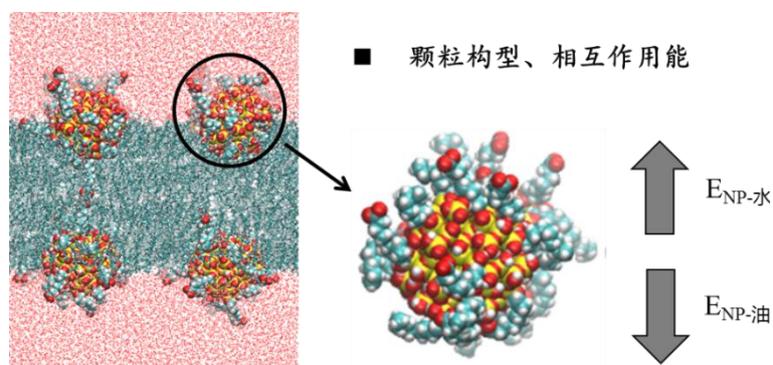


图 3-5 改性颗粒构型（左）；纳米颗粒和油水两相相互作用（右）
Figure 3-5 Modified particle configuration (left); nanoparticle and oil-water interaction (right)

这里我们通过计算纳米颗粒与油水相的相互作用对界面张力结果进行了解释。根据界面张力产生机制，界面张力是单位面积上的界面自由能这里我们计算纳米颗粒与油水的相互作用能并计算了两者的差值，如表 3-1 所示。

表 3-1 不同修饰比例纳米颗粒体与油水相互作用能之差
Table 3-1 Differences in interaction energy between nanoparticles and oil-water in different modification ratios

烷烃:羧酸	16:2	14:4	12:6	10:8	9:9	8:10	6:12	4:14	2:16
ΔE (kcal/mol)	8.645	6.615	3.487	2.059	1.155	1.487	3.450	5.106	5.864
D (Å)	37.36	36.20	34.71	32.65	32.03	32.47	33.76	35.42	36.82

纳米粒子与油相相互作用能和纳米颗粒与水相相互作用能的差值最小，那么纳米粒子降低油水界面张力的能力是最强的（纳米颗粒与油相的相互作用能越大，纳米颗粒对油水界面层厚度的影响越大，纳米颗粒降低油水界面张力的能力越强）。

3.4 本章小结

通过在选择改性 SiO_2 纳米颗粒来研究其降低油水界面张力的能力。计算表明相较于纯油水体系和 SiO_2 纳米颗粒加入的油水体系，加入羧酸链修饰的纳米颗粒可以有效地降低油水界面张力；进一步地，我们依据 Janus 纳米颗粒的设计思想，通过在纳米颗粒表面随机修饰疏水的烷烃链和亲水的羧酸链来获得类似表面活性剂的亲疏水结构，并考察了不同修饰比例下的界面张力，计算结果表明，当烷烃链和羧酸链修饰比例为 1:1 时得到的界面张力最低。我们分析了改性颗粒的构型以及纳米颗粒和油水两相的相互作用，明确了改性颗粒吸附在油水界面上降低界面张力的机制。

第4章 改性纳米驱油剂提高石油采收率的研究

4.1 引言

通过在选择的改性 SiO_2 纳米颗粒来研究其降低油水界面张力的能力。计算表明相较于纯油水体系和 SiO_2 纳米颗粒加入的油水体系，加入羧酸链修饰的纳米颗粒可以有效地降低油水界面张力；进一步地，我们依据 Janus 纳米颗粒的设计思想，通过在纳米颗粒表面随机修饰疏水的烷烃链和亲水的羧酸链来获得类似表面活性剂的亲疏水结构，并考察了不同修饰比例下的界面张力，计算结果表明，当烷烃链和羧酸链修饰比例为 1:1 时得到的界面张力最低。我们分析了改性颗粒的构型以及纳米颗粒和油水两相的相互作用，明确了改性颗粒吸附在油水界面上降低界面张力的机制。

随着我国国民经济的迅速增长，石油作为应用最广泛的资源，其社会需求不言而喻。因此，石油的高效开发是国家能源安全的重大需求。随着油气勘探开发的深入，低渗透油气资源勘探开发的比重将越来越大，特别是近些年新探明超低渗透油藏的储量尤其丰富。因此，我国把超低渗透油气资源作为国家油气发展的一个重大领域。超低渗油藏面临储层微-纳米级孔喉、渗透率低、天然能量采收率低、能量补充困难、基质油驱替效率低等难题。这其中随着油田注水开发，岩石表面油被采出后，在岩石表面上吸附的残余油的采收和油藏孔道内油分子的运移扮演着重要角色。

现阶段存在一些提高吸附残余油组份采收率和驱替孔道内油分的驱油剂，如表面活性剂、 scCO_2 、纳米颗粒等等，其中纳米颗粒由于其优异的性质被广泛应用于提高采收率^[108; 111-114]。为了进一步提高纳米颗粒增强对石油采收率的应用，人们尝试在纳米颗粒表面接枝活性链以得到效果更好的改性颗粒。同时研究发现，具有亲水和疏水性的 Janus 纳米颗粒在不同的界面上展现出极好的活性，EOR 能力极为优异。然而 Janus 颗粒的实验制备复杂，因此尝试将亲疏水性的活性链混合接枝在颗粒表面，研究这种混合改性颗粒剥离残余油的能力。戴等人已经使用这种方法合成了一些随机接枝的纳米粒子。例如，他们通过超声振动分散，搅拌，加热，加入 2-巯基苯并咪唑和 DMPA，干燥和接地合成了苯并咪唑改性的二氧化硅纳米粒子 (BMSNPs)，这在技术上相对简单。这些改性颗粒的这些制备方法在批量生产中相对简单。这里采用了在表面上随机地接枝亲水和疏水基团的纳米颗粒的设计策略，其可以根据它们的制备方法通过实验批量生产。这种随机接枝的

纳米粒子在油分离中表现出与 Janus 纳米粒子相当的优异 EOR 性能。

从固体表面去除油滴在提高石油采收率方面至关重要。随着油田注水的发展, 吸附在岩石表面的残油回成为了重点考察对象。最近对一些改善回收油的方法的研究集中在一些活性分子上。例如, 薛庆忠^[17]等人通过分子动力学模拟研究了不同表面活性剂溶液(阴离子, 阳离子, 非离子, 两性)中油分子从白云石表面脱离的过程。通过分子动力学模拟, 研究了浸入带电纳米粒子悬浮液中固体表面的油滴分离。采用分子在动态模拟中, 房体明等人研究了不同温度下 CO₂ 吸附油在二氧化硅表面的置换行为。

此外, 去除储层岩石孔隙中的油是至关重要的, 因为大部分原油在水驱后仍然被困在储层岩石的孔隙中, 并且难以通过现有技术在石油领域中起作用。孙等人^[115]得到了水驱后储层岩石孔隙中油的聚集结构和迁移, 他的模拟结果表明, 石油分子在硅石内部分布。利用分子动力学模拟, 范等人^[110]研究了粘弹性聚合物在原子尺度上置换油的准确过程, 并发现聚合物链与油之间的相互作用为储集岩石孔隙中的油提供了拉动效应。提高驱油效率的关键作用。陈等人^[116]利用 Monte Carlo (MC) 和分子动力学 (MD) 模拟研究了吸附/解吸滞后的分子机制, 并提出孔喉尺寸的变化可以解释页岩气的吸附/解吸滞后现象。该研究可用于指导石油/天然气回收的有效利用。对储层岩石孔隙流体驱油特性的研究已经积累了一定的宝贵成果, 特别是对纳米级复杂多相系统采用适当的分子动力学模拟的理论研究。近期定量实验和模拟结果研究证实, 纳米颗粒流体在 EOR 中具有巨大潜力, 因为添加纳米颗粒可以提高粘度, 降低水/油界面张力, 改变储层岩石表面的润湿性。纳米粒子可以吸附在油水界面上, 降低界面张力; 同时, 纳米粒子在储层表面的吸附可以调节内表面的润湿性, 促进储集岩孔隙中吸附油的位移。为了增强这些对 EOR 的有利影响, 大量尝试集中在用功能链接枝的纳米颗粒上, 如聚合物和表面活性剂。这些接枝链已经证实可以深度降低油水界面张力并调节表面润湿性, 从而获得满意的结果。

本章利用分子模拟技术进行活性纳米颗粒在提高石油采收率方面的研究, 考察不同的活性纳米溶液对岩石表面油滴剥离的研究以及对油藏孔道内油分子运移的研究, 分析活性纳米颗粒溶液的热力学、流变、界面及应用等功能特性, 阐明活性纳米颗粒在油藏表面的作用机制和渗吸效率以及活性纳米颗粒与油水相构效关系, 揭示活性纳米溶液降压增注及渗吸排驱的机理, 形成超低渗油藏活性

纳米溶液提高采收率新方法，为超低渗油藏高效开发提供理论基础。

4.2 改性纳米驱油剂剥离岩石表面残余油的研究

4.2.1 模型构建与方法

本章基于全原子的分子动力学模拟为基础，包含了改性纳米颗粒、油相、水相以及岩石表面模型。利用 MS 软件包中 Discover 及 LAMMPS 软件进行模拟计算，应用 COMPASS 力场和 CVFF 力场分别对二氧化硅孔和辛烷分子/纳米颗粒进行力场分配。用 SPC（简单点电荷）模型描述水分子。不同原子的 LJ 势的参数使用算术混合规则。静电相互作用以库伦作用为基础，采用 Ewald 求和方法计算库仑作用，vdW 作用以 12-6 Lennard-Jones 势为基础。以 NPT 系综模拟 15ns，截断半径为 12Å，控温方法选择 Berendsen 恒温器，温度设定为 300 K。

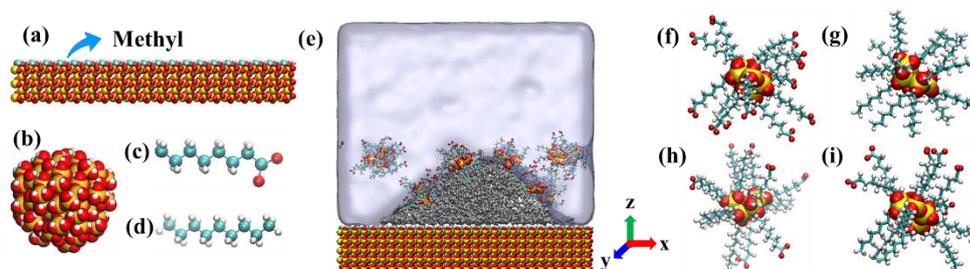


图 4-1 (a) 油湿性岩石表面 (b) SiO₂ 纳米颗粒 (c) 羧酸链 (d) 烷烃链 (e) 初始体系 (f) NP1 (羧酸链接枝的改性颗粒) (g) NP2 (烷烃链接枝的改性颗粒) (h) NP3 (羧酸链和烷烃链随机接枝的改性颗粒) (i) Janus (羧酸链和烷烃链随机分别在两侧接枝的改性颗粒)

Fig.4-1 (a) Oil-wet rock surface. (b) SiO₂ nanoparticles. (c) Carboxylic acid chain. (d) Alkane chain. (e) Initial system. (f) NP1(modified particles of carboxylic acid linkages). (g) NP2(modified particles of alkane-linked branches). (h) NP3(modified particles randomly grafted with carboxylic acid chains and alkane chains). (i) Janus (modification of carboxylic acid chains and alkane chains randomly grafted on both sides).

首先将在岩石表面（大小为 13.26 nm×5.54nm×3.9 nm 的 SiO₂ 岩石模型，表示上用甲基改性，模型油湿性岩石表面）上放置一个油滴（220 个辛烷分子构成），在 298 K、1 个大气压的水溶液环境下（19460 个水分子）进行 10 ns 的平衡态模拟。体系稳定后油滴会牢固地吸附在表面上，润湿角较小。然后再构建纳米溶液-油滴-岩石的初始构型，将 12 个不同的改性颗粒置于水相中形成纳米溶液并放置岩石表面上，得到初始模型，如图 4-1 (e) 所示。为了更好地说明改性颗粒的优异性，增加一组表面活性剂溶液作为比对，模拟方法与改性纳米颗粒体系的方法相同。

4.2.2 模拟结果

体系首先在静态环境中进行了 15ns 的平衡态模拟。不同的溶液可与油滴相互作用并调节其在储层表面的润湿能力，直观表现为润湿角的变化。不同的体系模拟结果如图 4-2 所示，润湿角的变化如图 4-3 所示。

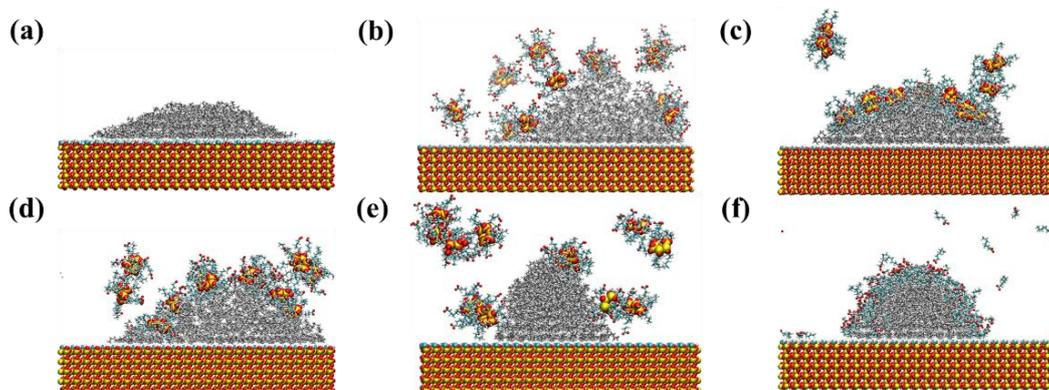


图 4-2 不同的溶液体系中油滴在岩石表面上的稳定吸附构型图（15ns）；(a)纯水溶液 (b)NP1 溶液 (c)NP2 溶液 (d)NP3 溶液 (e)Janus 溶液 (f)Surfactant 溶液
Fig.4-2 Stable adsorption configuration of oil droplets on rock surface in different solution systems (15 ns); (a) pure aqueous solution (b) NP1 solution (c) NP2 solution (d) NP3 solution (e) Janus solution (f) Surfactant solution

为了比较，给出了纯水中油滴的吸附构型（图 4-2a），显示出小的润湿角。当体系出于这些溶液中时，颗粒可以吸附在油/水界面上并减小界面张力，引起润湿角的增加并促进油分离。图 4-3 进行详细的润湿角比较来揭示这些溶液之间的差异。接枝有亲水链的 NP1 仅轻微附着在油表面上，润湿角稍有变化。用疏水链修饰的 NP2 与油有很强的吸附作用，最终被油分子吞噬，对界面性质的影响很小，润湿角变化甚微。至于 NP3，Janus 和表面活性剂可以稳定地吸附在油水界面上，极大地增大润湿角，这对于油滴的脱落是一种良好的趋势。

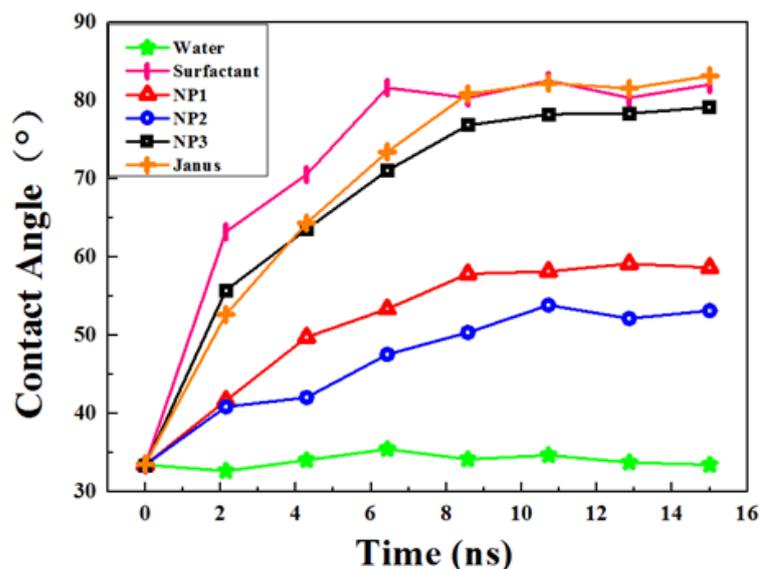


图 4-3 油滴在不同溶液中的平衡接触角随时间变化

Fig.4-3 The equilibrium contact angle of oil droplets in different solutions changes with time.

在此研究基础上，我们开展了体系在一定水驱压力作用下，改性纳米颗粒溶液对油滴的剥离效果。图 4-4 展示了不同的纳米颗粒溶液在 20MPa（约为 1500-2500 米处的油藏）驱替压力下，油分子的剥离情况。图 4（a）表明吸附的油滴在纯水驱作用下会铺展在岩石表面上，最终形成一层紧密吸附的油膜。图 4-4(b) 表明，在 NP1 溶液中颗粒可以从吸附的油膜中携带出少量的油分子——NP1 颗粒最初包裹一些油分子，然后将它们释放到岩石表面形成油膜。图 4-4(c) 表明，NP2 颗粒由于被油滴吞噬，无法将油分子出来，最终这些 NP2 颗粒和油滴共同铺展到岩石表面上，形成一层薄膜。图 4-4 (c) 和 (d) 表明，NP3 和 Janus 纳米颗粒可以从吸附的油滴中携带大部分油分子脱离岩石表面。作为对比，图 4-4-(f) 表明吸附在油滴表面上的表面活性剂无法将吸附的油玻璃，并且随着油滴铺展到岩石表面上，最终形成油膜。

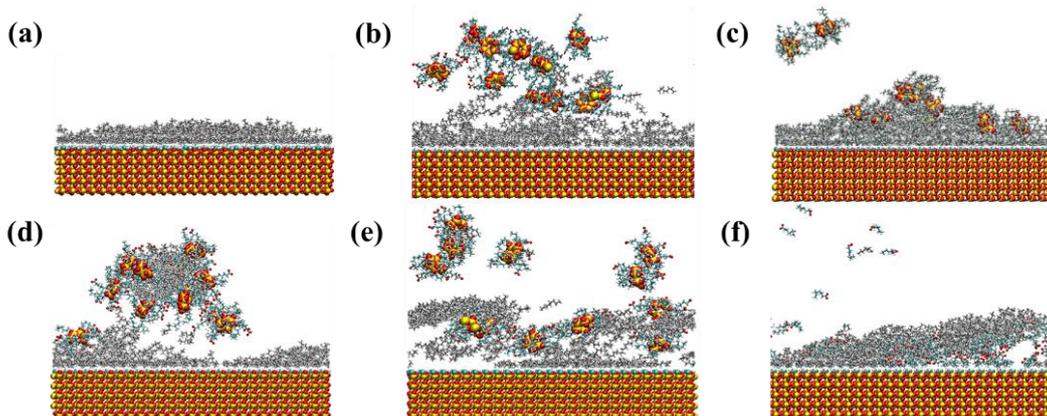


图 4-4 不同的溶液体系中油滴在岩石表面上的脱落情况 (15ns); (a)纯水溶液 (b)NP1 溶液 (c)NP2 溶液 (d)NP3 溶液 (e)Janus 溶液 (f)Surfactant 溶液

Fig.4-4 Dropping of oil droplets on rock surface in different solution systems (15 ns); (a) pure aqueous solution (b) NP1 solution (c) NP2 solution (d) NP3 solution (e) Janus solution (f) Surfactant Solution

4.2.3 机理分析

图 4-2 可知，不同的颗粒/表面活性剂可以吸附在油滴的不同位置，从而影响油滴的形态并进一步带来其他变化，例如油分子在岩石表面吸附强度变化，油水界面张力变化和油分子内聚强度等等。

(1) 油分子在岩石表面吸附强度变化

图 4-5 给出了油滴与岩石表面之间相互作用的变化，在水溶液中，当油滴达到平衡时，强相互作用导致牢固的吸附。在水溶液中，当油滴达到平衡时，强相互作用导致具有小润湿角的牢固吸附。NP1 和 NP2 的存在会削弱油/表面相互作用，导致润湿角增加。至于 NP3, Janus 和表面活性剂，它们的两亲性增强了油滴和水相之间的相互作用，并削弱了油/表面相互作用，产生了大的润湿角。

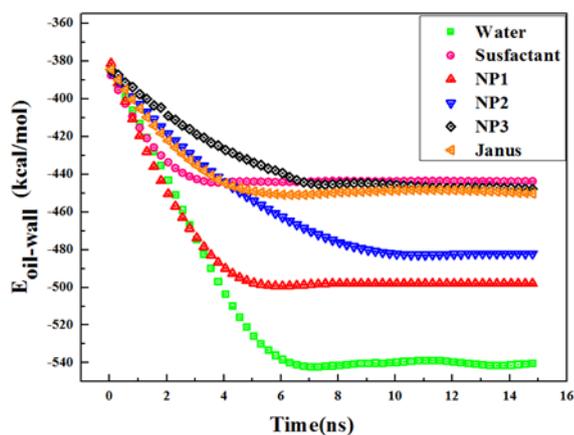


图 4-5 不同颗粒悬浮液中油滴与岩石表面的相互作用强度随时间变化曲线
Fig.4-5 Curve of the interaction strength of oil droplets with rock surface in different particle suspensions over time

NP1 和 NP2 的存在将削弱油/表面相互作用。至于 NP3, Janus 和表面活性剂, 它们的两亲性质增强了油滴和水相之间的相互作用, 并显著减少了油/表面相互作用。油/表面相互作用能的下降顺序依次为: 表面活性剂 \approx NP3 \approx Janus $>$ NP2 $>$ NP1 $>$ 水。因此, 从调节吸附强化的角度来看, 表面活性剂, NP3 和 Janus 纳米颗粒具有很高的分离吸附油滴的能力。

(2) 油水界面的变化

表 4-1 显示了不同悬浮液中油-水界面张力的变化。我们发现, 添加纳米粒子/表面活性剂后, 体系的油水界面张力均有不同程度的降低, NP3 / Janus 体系发生了最明显的变化。

表 4-1 不同溶液中平衡稳定后油水界面张力
Table 4-1 Oil-water interfacial tension after equilibrium stabilization in different solutions

System	Water phase	NP1	NP2	NP3	Surfactant	Janus NP
IFT(mN/m)	52.54	41.19	39.64	29.06	28.43	26.77

润湿性改变是 NP /表面活性剂在 EOR 中应用的主要原因之一, 也是常用来分析驱油机制的一个重要因素。如果纳米颗粒吸附在固体表面上, 则体系会发生润湿性的变化。在储层岩石系统中, 固-水/油和油-水界面能的相互作用决定了岩石表面是优先水润湿还是油润湿。再根据每两相之间的界面张力定义了与油和水接触的固体上的水的扩散系数 S , 如在方程 (4-1) 所示:

$$S = \gamma_{O/S} - \gamma_{W/S} - \gamma_{O/W} \quad (4-1)$$

其中 $\gamma_{O/S}$, $\gamma_{W/S}$ 和 $\gamma_{O/W}$ 分别是油/固体, 水/固体和油/水的界面能。随着油水界面能量的增加, 相应的界面张力降低。根据表 4-2 和方程 (1), 降低改性纳米粒子悬浮液中的油-水界面张力, 会导致更加岩石表面更倾向于水润湿, 在 NP3 和 Janus 溶液中尤为明显。

(3) 油分子内聚能变化

油滴的内聚能也有助于理解油分离的机理。在纯水相中, 油滴的内聚强度较大, 并且在平衡态过程随时间变化很小。在改性颗粒/表面活性剂的悬浮液中, 内部聚集强度会降低到不同程度, 如表 2 所示。 $E_{oil-oil}$ 为油分子内聚能。

表 4-2 不同溶液中平衡稳定后油分子内聚强度
Table 4-2 Cohesive strength of oil molecules after equilibrium stabilization in different solutions

System	Water phase	NP1	NP2	NP3	Janus NP	Surfactant
E(kcal/mole)	-702.94	-523.18	-701.04	-468.31	-481.26	-660.07

在 NP3 和 Janus 溶液中，油分子的内聚强度远低于其他悬浮液，因此在淹水过程中油分子很容易脱落。油滴结构松散，在水驱作用下容易破碎，便于分离。

NP3 和 Janus 纳米粒子具有从固体表面剥离残余油分子的理想效果。与单一改性 NP1 和 NP2 颗粒相比，它们可以稳定地吸附在油-水界面上，增加油水混溶性，从而降低油水界面张力，促进驱替液体携带油分子。更重要的是，这两种颗粒可以减少固体表面上油分子之间的相互作用，使油分子的质心偏离表面，有利于剥离过程中油分子的迁移。与表面活性剂相比，它们能够削弱油分子的内聚强度并使其结构松散，这在剥离过程中易于分裂。

总的来说，我们研究了在改性纳米颗粒溶液环境中，岩石表面吸附油滴的脱离结果。结果表明，NP3 和 Janus 纳米粒子溶液能够成功剥离大部分吸附在岩石表面的油分子。NP3 的亲水链和疏水链分别指向水相和油相，呈现和 Janus 颗粒相似的结果，呈现两亲性质的结构。与 Janus 改性颗粒相比，NP3 具有相似的剥离效果，并且在实验制备中具有较低的成本。即用羧酸表面活性剂和烷烃活性剂接枝的改性颗粒是高效且经济的驱油剂。这为接枝纳米粒子的实验和实际应用提供了更有希望的前景。

4.3 改性纳米驱油剂驱替孔道内油分子的研究

4.3.1 模型构建与方法

上一节中已经证明 NP3 对与岩石表面的吸附油有良好的剥离效果，进一步，我们考察这种改性颗粒对油藏孔道内的油分子运移的促进作用。

本章基于全原子的分子动力学模拟为基础，包含了改性纳米颗粒、油相、水相以及油藏孔道模型。利用 MS 软件包中 Discover 及 LAMMPS 软件进行模拟计算，基于 CVFF 力场进行力场分配。CVFF 力场包括了键合能及非键合能，其中，范德华(vdW)及静电相互作用在非键相互作用中起到主要作用。静电相互

作用以库伦作用为基础，采用 Ewald 求和方法计算库仑作用，vdW 作用以 12-6 Lennard-Jones 势为基础。以 NPT 系综模拟 4000 ps，截断半径为 12Å，控温方法选择 Berendsen 恒温器，温度分别设置为 300 K。

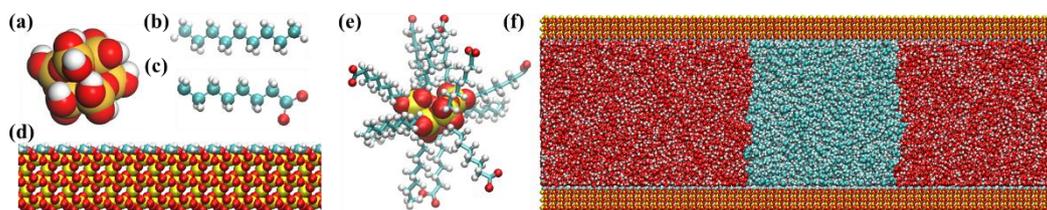


图 4-6 (a) SiO_2 纳米颗粒 (b) 羧酸链 (c) 烷烃链 (d) 油藏孔道内表面 (e) NP3 (羧酸链和烷烃链随机接枝的改性颗粒) (f) 初始体系 (未放入纳米颗粒)

Fig.4-6 (a) SiO_2 nanoparticles (b) Carboxylic acid chain (c) Alkane chain (d) Reservoir inner surface (e) NP3 (modified particles of carboxylic acid chain and alkane chain randomly grafted) (f) initial system (not placed in nanoparticles)

首先将在岩石表面（大小为 $32.43\text{nm} \times 12.30\text{nm} \times 2.71\text{nm}$ 的 SiO_2 油藏孔道模型，孔道内表面上用甲基改性，模型油湿性岩石表面）上放置一个油块（875 个辛烷分子构成），在 298 K、1 个大气压的水溶液环境下（19575 个水分子）进行 5ns 的平衡态模拟。体系稳定后油分会牢固地吸附在表面上，润湿角极小，并且在 5ns 的水驱作用下油分子难以移动，油水界面形成规则的弯月界面。然后再构建纳米溶液-油滴-油藏孔道的初始构型，将不同数量的改性颗粒置于水相中形成不同浓度的纳米溶液并放置油藏孔道内，得到初始模型做进一步考察。

4.3.2 模拟结果

体系首先在静态环境中进行了 5ns 的平衡态模拟。设置了一组改性纳米颗粒体积浓度：0%，1.67%，5.00%，8.33%，33.33%（高浓度），对应加入的颗粒数量分别为：0 个，1 个，3 个，5 个，20 个。不同的纳米溶液可与油块相互作用并调节其在孔道表面的润湿能力，直观表现为润湿角的变化。不同的体系模拟结果如图 4-7 所示。

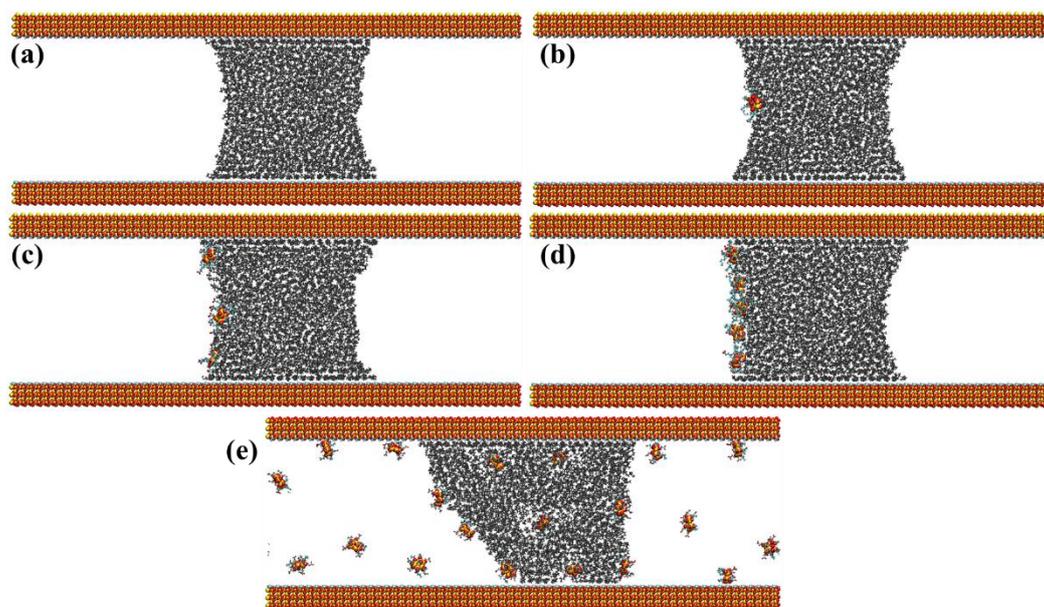


图 4-7 不同浓度的溶液中油块在油藏孔道内的稳定吸附构型图；(a)0% (b)1.67% (c)5.00% (d)8.33 (e)33.33%

Fig.4-7 Stable adsorption configuration of oil blocks in reservoir channels in different concentrations of solution; (a) 0% (b) 1.67% (c) 5.00% (d) 8.33 (e) 33.33%

在纯水相中，油块向孔道壁两侧吸附，油水界面形成一个具有弧度指向油相的界面；纳米流体（1 个）中，油水界面仍然具有弧度；纳米流体（3 个）中，油水界面被拉平；纳米流体（5 个）中，油水界面已经较为平整；纳米流体（20 个）中，油水界面完全改变，在结构压力（浓度差）的作用下，部分颗粒由三相接触角位置进入到油分子内部，且部分颗粒吸附在油水界面上，拉平界面。

为了更好地反映油分子在孔道内的构型，图 4-8 给出了不同体系中油分子的 Y 方向密度分布曲线。可以看出没有纳米颗粒的水溶液中，油分子在贴近孔道壁的位置形成密度较大的吸附层，孔道中间位置油分子较少。加入少量纳米颗粒（1、3、5 个），密度分布与水溶液中的类似，但是油分子向孔道中间部分靠拢，油分子形貌发生大幅度变化。而加入过量纳米颗粒（20 个），密度分布发生变化，大量油分子向孔道中间部分靠拢，油分子形貌发生大幅度变化。加入改性颗粒后，油分子向孔道中间移动，展现出容易移动的趋势。

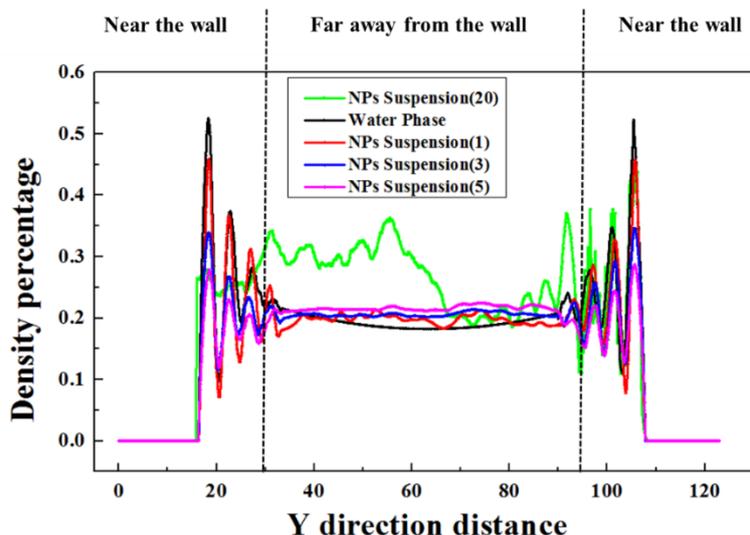


图 4-8 不同浓度的溶液体系中油分子在 Y 方向的密度分布图
 Fig.4-8 Density distribution of oil molecules in the Y direction in different concentration solutions

在此研究基础上，我们进一步开展了体系在一定水驱压力作用下，改性纳米颗粒溶液对油分子运移的驱替效果。图 4-9 展示了不同的纳米颗粒溶液在 20MPa 驱替压力下，油分子的剥离情况。

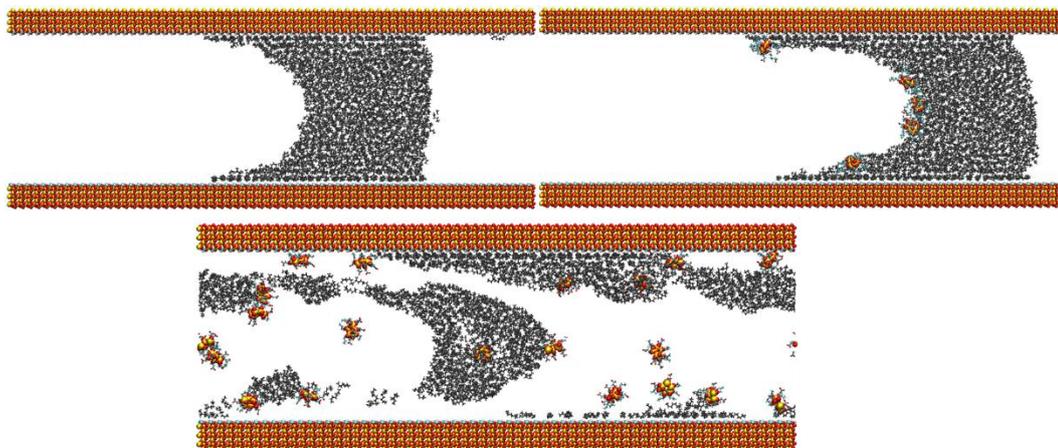


图 4-9 不同颗粒浓度的水驱流体系中油分子在油藏孔道内的驱替结果 (5ns); (a)0% (b)8.33 (c)33.33%.

Fig.4-9 Displacement results of oil molecules in the reservoir channel in water flooding systems with different particle concentrations (5 ns); (a) 0% (b) 8.33 (c) 33.33%.

图 4-9 (a)表明，在水溶液驱替体系中，由于油水界面形成了规则的弧形界面，产生了指向水相的张力，油分子在一定时间后 (3.7ns) 无法再前进；图 4-9 (b)表明，在低浓度的纳米驱油剂溶液中，由于油水界面的弧形界面被破坏，无法产生指向水相的张力，因此油分子被推到更远的位置；图 94- (c)表明，在高浓度的纳米驱油剂溶液中，由于油水界面的弧形界面被破坏，且部分颗粒进入到油分子内

部，油分子完全被乳化并且结构分裂，在水驱作用下油分子被冲散，并移动到很远的位置。

4.3.3 机理分析

图 4-8 可知，改性颗粒可以吸附在油水界面和三相接触角，从而影响油分子的密度分布，的形态并进一步带来其他变化。这里从油水界面构型和启动压力两个方面分析纳米流体驱替的机理。

(1) 油水界面构型

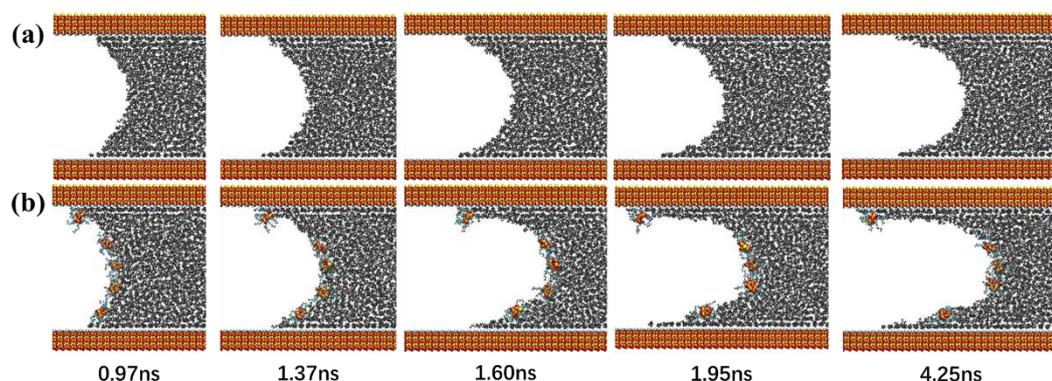


图 4-10 不同时刻 SiO₂ 孔道内油水界面处的构型；(a)纯水相，(b)8.33%纳米颗粒溶剂
Fig.4-10 Configuration at the oil-water interface in the SiO₂ tunnel at different times; (a) pure aqueous phase, (b) 8.33% nanoparticle solvent.

首先对比浓度为 0%和 8.33%的体系，通过图 4-10 可以发现，对于 0%（纯水相）的体系，从初始时刻开始就形成规则的孤独，凹部指向水相，产生了指向水相的张力，并且在整体驱替过程中，这个“阻碍”水驱的阻力一直存在。而在 8.33% 浓度改性颗粒的体系中，改性颗粒在界面上的吸附，疏水链插入油相，亲水链插入水相，两者作用强度几乎等同（界面上的纳米颗粒与油相吸附强度为-1529.4kcal/mole，颗粒与水相吸附强度为-1763.6kcal/mole）。颗粒稳定在界面上，界面被拉平，油水接触线逐渐变平直。这破坏了原先规则的油水界面，并且在驱替过程中规则的油水曲界面一直无法形成，无法产生与驱替相抵抗的阻力，因而油块能够前进更远的距离。

表 4-3 孔道表面上的油的角度和不同系统中的油水界面张力
 Table 4-3 Angle of oil on the surface of the tunnel and oil-water interfacial tension in different systems

改性颗粒浓度	0%	1.67%	5.00%	8.33%	33.33%
上侧接触角(°)	58.7	61.8	81.4	84.3	76.9
下侧接触角(°)	54.8	60.4	79.2	85.2	125.4
油水界面张力 (m·N / m)	50.51	48.77	42.9	28.76	27.14

而对于浓度为 33.33%的体系，平衡过程中大量的改性颗粒吸附在油水界面和三相接触位置，疏水链吸附在孔道壁表面，致使油分子向中间位置收缩，润湿角变大。有部分颗粒先吸附在三相接触角，在结构压力作用下甚至进入油分子内部，甚至进入到颗粒内部将油分子整体“乳化”，改变油分子内部结构，使其结构松散并在水驱作用下分裂。

(2) 启动压力

为了更好地理解改性颗粒存在的情况下流体驱替油分子的优异，我们尝试计算拉动孔道内油分子发生移动的启动压力。启动压力最现实在实验室中确定定义，其关键是找到一个“临界启动压力梯度”——如果驱替压力低于此值，无论多长时间都不会有流体从实验装置的出口流出来。然而，无论驱替经历多少小时，流体都会从出口端流出，出口端出现第一滴流体时对应的压力梯度就是“临界压力梯度”。

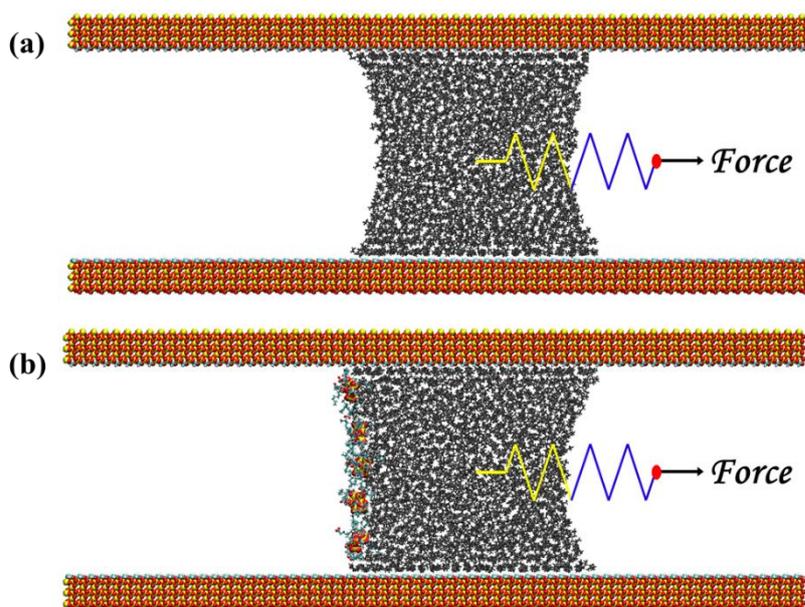


图 4-11 计算启动压力的初始模型；(a)纯水相，(b)8.33%纳米颗粒溶剂
 Fig.4-11 Calculation of the initial model of the starting pressure. (a) Pure aqueous phase, (b) nanoparticle solvent (8.33wt%).

计算油分子启动压力的初始模型如图 4-11 所示，即在 5ns 平衡态模拟后的体系中，对油分子施加一个向右的弹簧力。计算结果如图 4-12 所示。

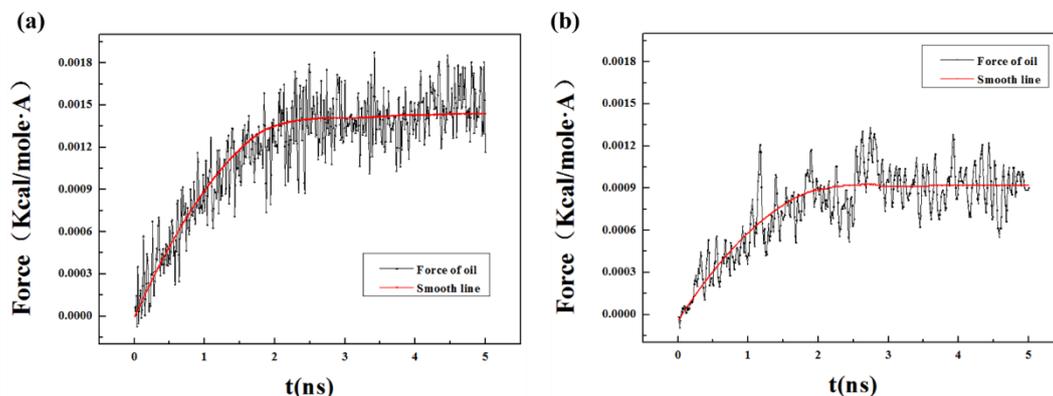


图 4-12 油分子的启动压力曲线；(a)纯水相，(b)8.33%纳米颗粒溶剂
Figure 4-12 Starting pressure curve of oil molecules; (a) pure water phase, (b) 8.33% nanoparticle solvent.

计算结果如图 4-12 曲线所示，计算油分子移动所需要的最低启动压力。对比发现，纳米溶剂驱动油块所需要的启动压力约为水驱的 60%，大幅度降低了启动压力。折算成压力约为 8.35MPa 和 5.16MPa。为了进一步验证，这里设计不同的驱替压力梯度，观察油分子的运动状况，如图 4-13 所示。

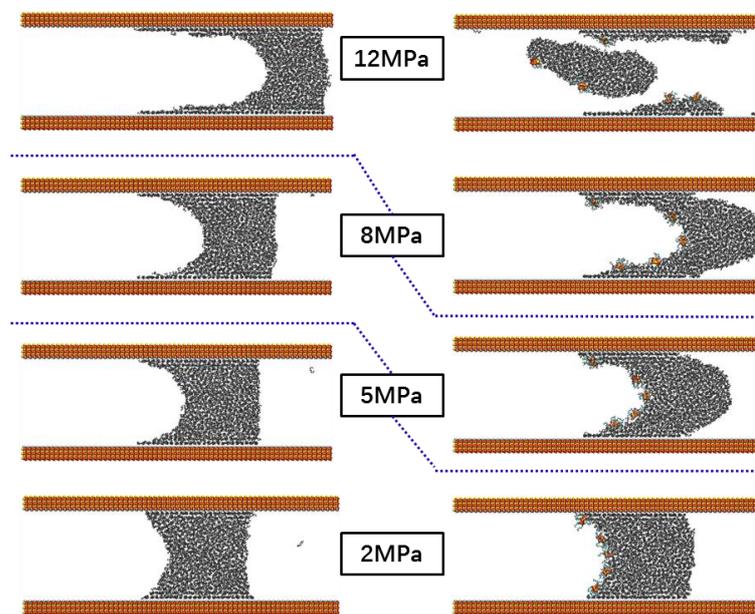


图 4-13 不同驱动压力下油分子在油藏孔道内的驱替结果；(a)纯水相，(b)8.33%纳米颗粒溶剂
Fig.4-13 Displacement results of oil molecules in the reservoir channel at different driving pressures; (a) pure aqueous phase, (b) 8.33% nanoparticle solvent.

高于启动压时，油块能够以相对较快速度移动，并且在 5ns 时刻仍能继续移动；处于启动压力时，油块匀速稳定地移动；低于启动压油块初始时刻移动极小距离然后不再移动。

4.4 本章小结

本章研究了在改性纳米颗粒溶液环境中，岩石表面吸附油滴脱离结果和改性纳米颗粒驱油剂在孔道内驱替油分子结果的分子动模拟研究。结果表明，NP3 和 Janus 纳米粒子溶液能够成功剥离大部分吸附在岩石表面的油分子。NP3 的亲水链和疏水链分别指向水相和油相，呈现和 Janus 颗粒相似的结果，呈现两亲性质的结构。与 Janus 改性颗粒相比，NP3 具有相似的剥离效果，并且在实验制备中具有较低的成本。同时这种改性纳米驱油剂能够有效地驱替堵塞的油块，颗粒表面接枝的亲水链和疏水链导致颗粒在油水界面以及三相接触位置的吸附决定了模拟结果。通过对油分子运移启动压力的计算，更好地验证了模拟的准确性，这对于理解油藏孔道中油分子的驱替运移方面迈出了重要的一步，为接枝纳米粒子的实验和实际应用提供了更有希望的前景。

结 论

在本论文中,我们采用全原子分子动力学模拟方法,研究了驱油用改性 SiO_2 纳米颗粒的设计及其在原油采收中的应用。工作旨在深入考察改性 SiO_2 纳米颗粒的设计过程中,改性纳米颗粒的水溶分散性和油水界面活性前提,进而为设计与优化改性颗粒流体提高原油采收率方法。通过研究,主要得到以下结论:

(1) 本论文考察了季铵盐(阳离子)表面活性剂、烷烃表面活性剂、羧酸(阴离子)表面活性剂、两性离子表面活性剂以及非离子表面活性剂接枝在 SiO_2 纳米颗粒表面后颗粒在水溶液中的分散性。为了深入分析这种水溶分散性的差异,本文计算了这些表面活性剂与颗粒球部分的构性关系和相互作用强度。当羧酸(阴离子)表面活性剂接枝在颗粒表面上后,颗粒完全分散开,不发生任何团聚现象;当羧酸(阴离子)表面活性剂接枝在颗粒表面上后,颗粒完全分散开,不发生任何团聚现象;烷烃表面活性剂、羧酸(阴离子)表面活性剂、两性离子表面活性剂以及非离子表面活性剂接枝在颗粒表面上后,部分颗粒分散;季铵盐(阳离子)表面活性剂接枝后,颗粒的加剧了团聚现象,分散性几乎没有。

(2) 对改性纳米颗粒提高油水界面活性的研究发现,相较于纯油水体系和 SiO_2 纳米颗粒加入的油水体系,加入羧酸链修饰的纳米颗粒可以有效地降低油水界面张力;进一步地,我们依据 Janus 纳米颗粒的设计思想,通过在纳米颗粒表面随机修饰疏水的烷烃表面活性剂和亲水的羧酸表面活性剂来获得类似表面活性剂的亲疏水结构,并考察了不同修饰比例下的界面张力变化,计算结果表明,当烷烃链和羧酸链修饰比例为 1:1 时得到的界面张力最低。我们分析了改性颗粒的构型以及纳米颗粒和油水两相的相互作用,明确了改性颗粒吸附在油水界面上降低界面张力的机制。

(3) 研究了在改性纳米颗粒溶液环境中,岩石表面吸附油滴脱离结果和改性纳米颗粒驱油剂在孔道内驱替油分子结果的分子动模拟研究。结果表明,这种改性纳米颗粒流体能够成功剥离大部分吸附在岩石表面的油分子,同时能够有效地驱替堵塞的油块。颗粒表面接枝的亲水链和疏水链的性质的不同致使颗粒在油水界面以及三相接触位置的吸附决定了模拟结果,油水界面张力的降低,油分子内聚能减弱,流体对油分子的乳化是改性颗粒增强驱油能力的根本原因。

参考文献

- [1] Sun W, Zeng Q, Yu A, et al. Calculation of normal contact forces between silica nanospheres[J]. *Langmuir*, 2013, 29(25): 7825-37.
- [2] Sun W, Zeng Q, Yu A B. One approximate generic equation for calculating inter-nanoparticle forces[J]. *Powder Technology*, 2017, 314: 2-8.
- [3] Yin Y, Li Z-Y, Zhong Z, et al. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process Electronic supplementary information (ESI) available: photographs of silver mirror, and of stable dispersions of silver nanoparticles from mixing diluted silvering solutions under sonication at various times. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(3): 522-527.
- [4] 张立德. 国内外纳米材料与纳米结构研究的最新进展[C]. 中国功能材料及其应用学术会议, 2001.
- [5] 赵煜娟, 岳影影, 孙玉成. 纳米材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的合成及性能研究[J]. *电池*, 2014, 44(4).
- [6] 周细应, 李卫红, 何亮. 纳米颗粒的分散稳定性及其评估方法[J]. *材料保护*, 2006, 39(6): 51-54.
- [7] 李冬云, 杨辉, 谢田甜. 水合氧化铝的热处理及纳米氧化铝的颗粒特性[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(1): 96-100.
- [8] 孟祥宇, 范玉玲, 郑洁. 纳米粒子特性及先进制备方法研究进展[J]. *科学技术创新*, 2016, (1): 100-100.
- [9] 姚素薇, 邹毅, 张卫国. 金纳米粒子的特性、制备及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(3): 310-314.
- [10] 张敬畅, 刘慷, 曹维良. 纳米粒子的特性、应用及制备方法[J]. *石油化工高等学校学报*, 2001, 14(2): 21-26.
- [11] Luu X C, Yu J, Striolo A. Nanoparticles adsorbed at the water/oil interface: coverage and composition effects on structure and diffusion[J]. *Langmuir*, 2013, 29(24): 7221-8.
- [12] Sarraf H, Qian Z, Skarpova L, et al. Direct Probing of Dispersion Quality of ZrO_2 Nanoparticles Coated by Polyelectrolyte at Different Concentrated Suspensions[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10(1): 456.
- [13] Sondi I, Goia D V, Matijević E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,

2003, 260(1): 75-81.

[14] Al-Anssari S, Arif M, Wang S, et al. Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions[J]. Fuel, 2018, 211: 405-414.

[15] Bera A, Belhaj H. Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - A comprehensive review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 34: 1284-1309.

[16] Jafari Daghlian Sofla S, James L A, Zhang Y. Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for Enhanced oil recovery implications[J]. Fuel, 2018, 216: 559-571.

[17] Li X, Xue Q, Wu T, et al. Oil detachment from silica surface modified by carboxy groups in aqueous cetyltriethylammonium bromide solution[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 1103-1111.

[18] Lim S, Zhang H, Wu P, et al. The dynamic spreading of nanofluids on solid surfaces - Role of the nanofilm structural disjoining pressure[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 470: 22-30.

[19] Maurya N K, Kushwaha P, Mandal A. Studies on interfacial and rheological properties of water soluble polymer grafted nanoparticle for application in enhanced oil recovery[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 70: 319-330.

[20] Rodier B J, De Leon A, Hemmingsen C, et al. Polymerizations in oil-in-oil emulsions using 2D nanoparticle surfactants[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(13): 1547-1550.

[21] 李丹, 吕少哲. $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的尺寸效应和表面态效应的研究[J]. 发光学报, 2000, 21(2): 134-138.

[22] 王补宣, 周乐平, 彭晓峰. 尺寸效应和表面效应对纳米颗粒比热容的影响[J]. 热科学与技术, 2004, 3(1): 1-6.

[23] 杨秀健, 施朝淑, 许小亮. 纳米 ZnO 和 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的表面效应及发光特性[J]. 物理学报, 2002, 51(12): 2871-2874.

[24] 戚震中. 镶嵌 GaAs 纳米颗粒的量子尺寸效应[J]. 仪器仪表学报, 1996, (S1): 241-242.

[25] 苏日韦光, 应品良, 冯兆池. SiO_2 搭载的 CuO_x 纳米粒子量子尺寸效应的红外光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(5): 1014-1018.

[26] 马青. 纳米材料的奇异宏观量子隧道效应[J]. 有色金属工程, 2001, 53(3): 52.

- [27] Wang F-C, Wu H-A. Enhanced oil droplet detachment from solid surfaces in charged nanoparticle suspensions[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(33): 7974.
- [28] Wang S, Li Z, Liu B, et al. Molecular mechanisms for surfactant-aided oil removal from a solid surface[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 98-105.
- [29] Zhang H, Ramakrishnan T S, Nikolov A, et al. Enhanced oil displacement by nanofluid's structural disjoining pressure in model fractured porous media[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 511: 48-56.
- [30] Zheng C, Cheng Y, Wei Q, et al. Suspension of surface-modified nano-SiO₂ in partially hydrolyzed aqueous solution of polyacrylamide for enhanced oil recovery[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 524: 169-177.
- [31] 纳米流体热导率的测量[J]. *化工学报*, 2003, 54(1): 42-46.
- [32] 李强, 宣益民. 铜-水纳米流体流动与对流换热特性[J]. *中国科学:技术科学*, 2002, 32(3): 331-337.
- [33] Sheikholeslami M, Ganji D D. Nanofluid convective heat transfer using semi analytical and numerical approaches: A review[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 65: 43-77.
- [34] Ho C J, Chen M W, Li Z W. Numerical simulation of natural convection of nanofluid in a square enclosure: Effects due to uncertainties of viscosity and thermal conductivity[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2008, 51(17): 4506-4516.
- [35] Murshed S M S, Leong K C, Yang C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2008, 47(5): 560-568.
- [36] Prasher R, Song D, Wang J, et al. Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(13): 255.
- [37] Wu J M, Zhao J. A review of nanofluid heat transfer and critical heat flux enhancement—Research gap to engineering application[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2013, 66(5): 13-24.
- [38] Yu W, France D M, Timofeeva E V, et al. Thermophysical property-related comparison criteria for nanofluid heat transfer enhancement in turbulent flow[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(21): 190.
- [39] Takeda I, Kawanabe M, Kaneko A. An investigation of cell adhesion and growth

- on micro/nano-scale structured surface—Self-assembled micro particles as a scaffold[J]. *Precision Engineering*, 2016, 43: 294-298.
- [40] Sharma T, Sangwai J S. Silica nanofluids in polyacrylamide with and without surfactant: Viscosity, surface tension, and interfacial tension with liquid paraffin[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 152: 575-585.
- [41] Songolzadeh R, Moghadasi J. Stabilizing silica nanoparticles in high saline water by using ionic surfactants for wettability alteration application[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 295(1): 145-155.
- [42] Sun J, Zhang H, Hu M, et al. Molecular dynamics study on oil migration inside silica nanopore[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 678: 186-191.
- [43] Tan J S J, Zhang L, Lim F C H, et al. Interfacial Properties and Monolayer Collapse of Alkyl Benzenesulfonate Surfactant Monolayers at the Decane-Water Interface from Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2017, 33(18): 4461-4476.
- [44] Wang X, Xiao S, Zhang Z, et al. Effect of Nanoparticles on Spontaneous Imbibition of Water into Ultraconfined Reservoir Capillary by Molecular Dynamics Simulation[J]. *Energies*, 2017, 10(4): 506.
- [45] Zhao Y, Cieplak M. Proteins at air-water and oil-water interfaces in an all-atom model[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(36): 25197-25206.
- [46] Andersen S I, Chandra M S, Chen J, et al. Detection and Impact of Carboxylic Acids at the Crude Oil–Water Interface[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 4475-4485.
- [47] Arnaudov L N, Cayre O J, Cohen Stuart M A, et al. Measuring the three-phase contact angle of nanoparticles at fluid interfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(2): 328-31.
- [48] Bizmark N, Ioannidis M A. Ethyl Cellulose Nanoparticles at the Alkane-Water Interface and the Making of Pickering Emulsions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(40): 10568-10576.
- [49] Fan H, Striolo A. Nanoparticle effects on the water-oil interfacial tension[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2012, 86(5 Pt 1): 051610.
- [50] Fernandez-Rodriguez M A, Binks B P, Rodriguez-Valverde M A, et al. Particles adsorbed at various non-aqueous liquid-liquid interfaces[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 247: 208-222.
- [51] Hu Z, Nourafkan E, Gao H, et al. Microemulsions stabilized by in-situ synthesized nanoparticles for enhanced oil recovery[J]. *Fuel*, 2017, 210: 272-281.
- [52] Jafarnejhad M, Giri M S, Alizadeh M. Impact of SnO₂ nanoparticles on enhanced

- oil recovery from carbonate media[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, 39(1): 121-128.
- [53] Katiyar P, Singh J K. A coarse-grain molecular dynamics study of oil-water interfaces in the presence of silica nanoparticles and nonionic surfactants[J]. *J Chem Phys*, 2017, 146(20): 204702.
- [54] Kumar N, Gaur T, Mandal A. Characterization of SPN Pickering emulsions for application in enhanced oil recovery[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 54: 304-315.
- [55] Lee K C, Bin Saipolbahri Z A, Soleimani H, et al. Effect of Zinc Oxide Nanoparticle Sizes on Viscosity of Nanofluid for Application in Enhanced Oil Recovery[J]. *Journal of Nano Research*, 2016, 38: 36-39.
- [56] Lei S, Xu L, Qu C, et al. Influence of Gemini Surfactant with Modified TiO₂Nanoparticles on the Interfacial Tension of Oil/Water[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 37(10): 1494-1501.
- [57] Ndao M, Goujon F, Ghoufi A, et al. Coarse-grained modeling of the oil–water–surfactant interface through the local definition of the pressure tensor and interfacial tension[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2017, 136(1).
- [58] Liu B, Shi J, Wang M, et al. Reduction in interfacial tension of water–oil interface by supercritical CO₂ in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 111: 171-178.
- [59] Soleimani H, Baig M K, Yahya N, et al. Synthesis of ZnO nanoparticles for oil–water interfacial tension reduction in enhanced oil recovery[J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(2).
- [60] Balasubramanian G, Sen S, Puri I K. Shear viscosity enhancement in water–nanoparticle suspensions[J]. *Physics Letters A*, 2012, 376(6–7): 860-863.
- [61] Cao X Z, Merlitz H, Wu C X, et al. A theoretical study of dispersion-to-aggregation of nanoparticles in adsorbing polymers using molecular dynamics simulations[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 6964-6968.
- [62] Chanda J, Bandyopadhyay S. Molecular Dynamics Study of a Surfactant Monolayer Adsorbed at the Air/Water Interface[J]. *Journal of Chemical Theory & Computation*, 2005, 1(5): 963-971.
- [63] Chandran S, Begam N, Padmanabhan V, et al. Confinement enhances dispersion in nanoparticle-polymer blend films[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3697.
- [64] Emadi S, Shadizadeh S R, Manshad A K, et al. Effect of nano silica particles on

- Interfacial Tension (IFT) and mobility control of natural surfactant (Cedr Extraction) solution in enhanced oil recovery process with nano - surfactant flooding[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 248: 163-167.
- [65] Kamal M S, Hussein I A, Sultan A S. Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8): acs.energyfuels.7b00353.
- [66] Kedar V, Bhagwat S S. Effect of salinity on the IFT between aqueous surfactant solution and crude oil[J]. *Petroleum Science & Technology*, 2018, 36(12): 1-8.
- [67] Ehsan E S, Kazemzadeh Y, Qahramanpour M A. Investigating Effect of SiO₂ Nanoparticle and Sodium-Dodecyl-Sulfate Surfactant on Surface Properties: Wettability Alteration and IFT Reduction[J]. *Journal of petroleum & environmental biotechnology*, 2017, 08(06).
- [68] Hajibagheri F, Hashemi A, Lashkarbolooki M, et al. Investigating the synergic effects of chemical surfactant (SDBS) and biosurfactant produced by bacterium (*Enterobacter cloacae*) on IFT reduction and wettability alteration during MEOR process[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: S0167732217358269.
- [69] Saxena N, Pal N, Dey S, et al. Characterizations of surfactant synthesized from palm oil and its application in enhanced oil recovery[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 81: 343-355.
- [70] Gu X F, Huo J, Wang R T, et al. Synergism in Mixed Zwitterionic Surface Activity Ionic Liquid and Anionic Surfactant Solution: Analysis of Interfacial and Micellar Behavior[J]. *Journal of Dispersion Science & Technology*, 2015, 36(3): 334-342.
- [71] Wang Z, Gurel O, Weinbach S, et al. Primary importance of zwitterionic over anionic phospholipids in the surface-active function of calf lung surfactant extract[J]. *Am J Respir Crit Care Med*, 1997, 156(1): 1049-1057.
- [72] Hong C, Han L, Luo P, et al. The interfacial tension between oil and gemini surfactant solution[J]. *Surface Science*, 2004, 552(1): L53-L57.
- [73] Deuffhard P, Hermans J, Leimkuhler B, et al. *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [74] Chen X, Hou L, Li W, et al. Molecular dynamics simulation of magnetic field influence on waxy crude oil[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017.
- [75] Headen T F, Boek E S, Jackson G, et al. Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2).
- [76] Karaborni S, Os N M V, Esselink K, et al. Molecular dynamics simulations of oil

- solubilization in surfactant solutions[J]. *Langmuir*, 1993, 9(5): 1175-1178.
- [77] Lv G, Gao F, Liu G, et al. The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 515: 34-40.
- [78] Sresht V, Lewandowski E P, Blankschtein D, et al. Combined Molecular Dynamics Simulation–Molecular-Thermodynamic Theory Framework for Predicting Surface Tensions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(33): 8319-8329..
- [79] Wang F, Ai C, Qu G, et al. Molecular dynamics simulation on the aggregation behavior of N-dodecylN,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate at air/water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 531: 73-80.
- [80] Lindahl E, Hess B, Spoel D V D. GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis[J]. *Molecular Modeling Annual*, 2001, 7(8): 306-317.
- [81] And D L B, Dicapua F M. Free Energy Via Molecular Simulation: Applications to Chemical and Biomolecular Systems[J]. *Annu Rev Biophys Biophys Chem*, 1989, 18(1): 431-492.
- [82] Frenkel D, Smit B, Ratner M A. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications[J]. *Physics Today*, 1997, 50(7): 66-66.
- [83] Nobuyuki Nakajima, Haruki Nakamura A, Kidera A. Multicanonical Ensemble Generated by Molecular Dynamics Simulation for Enhanced Conformational Sampling of Peptides[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(5).
- [84] 马文有, 田秋, 曹茂盛. 纳米颗粒分散技术研究进展——分散方法与机理(1)[C]. Diss. 2002.
- [85] Peter A. Kralchevsky, ‡, Krassimir D. Danov, Vesselin L. Kolev, et al. Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 44(5): págs. 1309-1321.
- [86] Loya A, Ren G. Molecular dynamics simulation study of rheological properties of CuO–water nanofluid[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(11): 4075-4082.
- [87] Sepehrinia K, Mohammadi A. Wettability alteration properties of fluorinated silica nanoparticles in liquid-loaded pores: An atomistic simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 349-359.
- [88] Fan H, Resasco D E, Striolo A. Amphiphilic silica nanoparticles at the decane-

water interface: insights from atomistic simulations[J]. *Langmuir*, 2011, 27(9): 5264-74.

[89] Luu X C, Striolo A. Ellipsoidal Janus nanoparticles assembled at spherical oil/water interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(47): 13737-43.

[90] Luu X C, Yu J, Striolo A. Ellipsoidal Janus nanoparticles adsorbed at the water-oil interface: some evidence of emergent behavior[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(44): 13922.

[91] Feng Y, Zou H, Tian M, et al. Relationship between dispersion and conductivity of polymer nanocomposites: a molecular dynamics study[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(43): 13081-8.

[92] Levchenko E V, Evteev A V, Riley D P, et al. Molecular dynamics simulation of the alloying reaction in Al-coated Ni nanoparticle[J]. *Computational Materials Science*, 2010, 47(3): 712-720.

[93] Zhang X, Wang J, Hu Y. Interfacial Tension of n-Alkane and Ionic Liquid Systems[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(11): 4687-4690.

[94] Jang S S, Lin S T, Maiti P K, et al. Molecular Dynamics Study of a Surfactant-Mediated Decane–Water Interface: Effect of Molecular Architecture of Alkyl Benzene Sulfonate[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(32): 12130-12140.

[95] 张华山, 杨丹凤, 袭著革. 纳米颗粒物分散液筛选效果评价[J]. *中国公共卫生*, 2008, 24(2): 189-191.

[96] 定量评价纳米粒子在基体中的分散性[D]. 浙江: 浙江理工大学, 2014.

[97] Fukuda K, Asaka T, Ishizawa N, et al. Combined Effect of Germanium Doping and Grain Alignment on Oxide-Ion Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(13): 2611–2618.

[98] Vincent Z, Cuendet M A, Aurélien G, et al. SwissParam: a fast force field generation tool for small organic molecules[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(11): 2359-2368.

[99] 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 & Computation*, 2007, 3(3): 1120.

[100] 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]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.

- [101] Sun H, Ren P, Fried J R. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes[J]. *Computational & Theoretical Polymer Science*, 1998, 8(1-2): 229-246.
- [102] Zhou H, Luo Q, Gong Q-T, et al. Interfacial dilational properties of di-substituted alkyl benzene sulfonates at kerosene/water and crude oil/water interfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520: 561-569.
- [103] Wang D, Yordanov S, Paroor H M, et al. Probing diffusion of single nanoparticles at water-oil interfaces[J]. *Small*, 2011, 7(24): 3502-7.
- [104] Saien J, Bahrami M. Understanding the effect of different size silica nanoparticles and SDS surfactant mixtures on interfacial tension of n -hexane–water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 158-164.
- [105] Kutuzov S, He J, Tangirala R, et al. On the kinetics of nanoparticle self-assembly at liquid/liquid interfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(48): 6351-8.
- [106] Pollard S B, Mayhew J E, Frisby J P. PMF: a stereo correspondence algorithm using a disparity gradient limit[J]. *Perception*, 1985, 14(4): 449.
- [107] Michalet X. Mean Square Displacement Analysis of Single-Particle Trajectories with Localization Error: Brownian Motion in Isotropic Medium[J]. *Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*, 2011, 100(3): 252a-252a.
- [108] Coasne B, Galarneau A, Pellenq R J, et al. Adsorption, intrusion and freezing in porous silica: the view from the nanoscale[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(9): 4141-71.
- [109] Liu L, Li C, Pi Y, et al. Influence of stability of polymer surfactant on oil displacement mechanism[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 113: 012135.
- [110] Fan J C, Wang F C, Chen J, et al. Molecular mechanism of viscoelastic polymer enhanced oil recovery in nanopores[J]. *R Soc Open Sci*, 2018, 5(6): 180076.
- [111] Yu H, Chen J, Zhu Y, et al. Multiscale transport mechanism of shale gas in micro/nano-pores[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 111: 1172-1180.
- [112] Wang F, Wu H. Molecular dynamics studies on spreading of nanofluids promoted by nanoparticle adsorption on solid surface[J]. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, 2013, 3(5): 054006.
- [113] Li J, Gao Y, Jiang H, et al. Pore-Scale Imaging of the Oil Cluster Dynamic during Drainage and Imbibition Using In Situ X-Ray Microtomography[J]. *Geofluids*, 2018, 2018: 1-13.

- [114] Yu H, Fan J, Chen J, et al. Pressure-dependent transport characteristic of methane gas in slit nanopores[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 123: 657-667.
- [115] Sun J, Zhang H, Mei H, et al. Molecular dynamics study on oil migration inside silica nanopore[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 678: 186-191.
- [116] Chen J, Wang F, Liu H, et al. Molecular mechanism of adsorption/desorption hysteresis: dynamics of shale gas in nanopores[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2016, 60(1).

攻读硕士期间取得的学术成果

发表的文章

无

致 谢

青春的记忆像八音盒里面的旋律，总是清澈悦耳，勾起诸多的回忆。成长的过程既有欢乐也有遗憾，既有在科研生活中的徘徊与冥想，也有生活中喜怒哀乐调调的调调。回首三年的研究生之旅，就像石大校园中某棵梧桐树，随风落叶后终究是滋养了自己，茁壮成长。

课题组的生活充斥着温馨和快乐，也塞满了紧张的节奏和对科研严谨的态度。大家庭般的温暖，无论是科研工作还是日常生活，都让我只身在外却没有感觉到孤独。两位优秀的老师铸造的平台帮助我不断地向前进。

感谢张军老师这三年来的教育和培养。和一般的导师不同，张老师不仅仅在科研上指点迷津，帮助我在选题、开题和具体工作中解决了大量的实际问题，还在解决这些问题的同时给予我深刻的启发和思维的转变，从不知到知，从知而不行到身体力行，让我一直不断鞭策自己像张老师一样知行合一。更为重要的是，张老师在思想上不断引导我，将我往正确的方向引领。没有张老师的培养，就没有我相较于三年前的改变。在此特别感谢张老师。

感谢燕友果老师这些年对我硕士期间工作的帮助，同时感谢王攀师兄和李传勇师兄对我工作的指点牵引，迈开了科研工作的序章。感谢李文师兄、王慕涵师兄、房体明师兄、张英男师兄、李嘉伟师兄们在我的科研学习道路上的大力协助和在生活上的照顾与陪伴，感谢同级的王文森、李顺顺、谭嘉林、张琰和李力文的互助成长，感谢师弟们一同带来的快乐时光。千百个朝夕相处的快乐都将是别后梦里的珍藏，祝你们都能拥有美好的未来。

感谢我在这些年认识的朋友们，无论是球友，还是同学，无论是社团战友，还是偶然遇见，都会在我的脑海中留下足够深的痕迹。

最后，感谢我的母亲和我的弟弟，你们是我的靠山，更是我的精神力量。感谢母亲这么多年的栽培，感谢弟弟一直对我的支持。

谨以此致谢，路漫漫其修远兮，我会继续前行。