

中图分类号: O647

单位代码: 10425

学 号: S11090964



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

油藏润湿性形成及其调控的分子模拟研究

Reservoir Wettability Formation and Alteration:

A Molecular Simulation Study

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 钟 杰

指导教师: 张 军 教授

二〇一四年五月

**Reservoir Wettability Formation and Alteration:  
A Molecular Simulation Study**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Zhong Jie**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

College of Science  
China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

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

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 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）送交学位论文，以学术交流为目的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。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

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

油藏润湿性是影响原油采收率的重要因素，通过表面活性剂改变油藏润湿性是目前油田调控润湿性的主要手段之一。然而，由于表面活性剂改变油藏润湿的过程涉及液/液、固/液等复杂的界面作用，导致针对性地开展润湿调控具有一定的盲目性，因此，亟需开展表面活性剂调控润湿性的基础研究工作。鉴于此，本文采用分子模拟方法，系统研究了油藏润湿性形成及其调控的微观作用机理，探讨了润湿性调控提高原油采收率的作用机制。

在油藏形成之初，岩石表面具有亲水性，表面覆盖一层水膜。随着油气的产生和运移，逐渐取代水膜而在岩石表面发生吸附，使岩石向亲油性转变。模拟结果表明，油藏润湿性形成存在两步过程。首先，原油极性组分优先渗透水膜在岩石表面发生吸附，实现油藏岩石由亲水性向亲油性初步转变。其次，优先吸附的极性分子促进原油中其余非极性组分进一步在表面吸附，实现亲油性油藏的形成。

表面活性剂可以有效调控油藏表面润湿性，使其由亲油性向亲水性转变。研究结果表明，油藏润湿性调控主要存在以下两种方式：（1）表面活性剂通过其尾链与亲油砂岩表面产生强疏水作用，使其在岩石表面形成的自组装单层膜，并将其亲水头基暴露于岩石表面，从而实现润湿反转；（2）表面活性剂通过降低油膜与岩石表面的粘附功，将原油从岩石表面剥离，使岩石露出原本亲水的表面，从而实现润湿反转。

润湿性调控能够有效的提高原油采收率。研究结果表明，随着油藏岩石表面亲水能力的增强，水分子与岩石表面的作用强度增加，其在岩石表面形成一层稳定的水膜。这种紧密的束缚界面水提供了一个物理和能量上的屏障，阻碍了油滴在岩石表面铺展，使油滴逐渐从岩石表面剥离。因此，亲水性岩石表面有利于原油的剥离和驱替。

**关键词：**油藏润湿，分子模拟，微观机理，表面活性剂

# **Reservoir Wettability Formation and Alteration:**

## **A Molecular Simulation Study**

Zhong Jie (Materials Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

### **Abstract**

Reservoir wettability is an imperative factor for oil recovery. At present, using surfactants is one of the most common methods to alter the reservoir wettability. However, due to the complex interaction between solution/solution and solution/rock, the process of wettability alteration is not clear. Therefore, it is necessary to develop the fundamental research for the wettability alteration. In this paper, molecular simulation is utilized to study the wettability formation and alteration of reservoir, and the oil recovery improved by wettability alteration is discussed as well.

During the reservoir formation process, adsorption of oil compounds can alter the wettability of originally water-wet reservoir. The simulation results show that the formation of reservoir wettability can be divided into two processes. Firstly, the polar components in crude oil have a priority to migrate through water film and adsorb on the mineral surfaces, and the wettability turns from water-wet to oil-wet preliminary. And then, the pre-adsorption polar molecules would promote the adsorption of apolar components, which makes the oil-wet reservoir formed.

The surfactants can alter the reservoir wettability effectively, and changing the wettability from oil-wet to water-wet. The simulation results show that there are two kinds of methods for surfactants to alter the wettability. Firstly, the tails of surfactants have strong hydrophobic interaction with oil-wet surface, and making the surfactants form self-assembly monolayer on the rock surface. And then, the hydrophilic groups of surfactants exposed on the surface, and making the oil-wet surface changed to water-wet surface. Secondly, the surfactant decreases the adhesive work between oil film and rock surface, which make the oil detached from rocks. And then, the hydrophilic rock surface exposed, making the oil-wet

surface changed to water-wet surface.

The wettability alteration can improve oil recovery. The simulation results show that as the enhancement of surface hydrophilic, the interaction strength between water molecules and surface would increase, and the water molecules would form a film on rock surface. This tightly bounded interfacial water would provide physical and energy barrier to impede the oil spreading on surface, and making the oil detached from surface. Therefore, the oil can be more easily exploited from the hydrophilic rocks.

**Keywords:** Reservoir wettability, molecular simulation, microscopic mechanism, surfactant

# 目 录

摘 要 .....	i
Abstract .....	ii
第一章 引言 .....	1
1.1 油藏岩石润湿性 .....	2
1.1.1 润湿性定义 .....	2
1.1.2 油藏润湿性的类型 .....	4
1.1.3 油藏润湿性与采收率的关系 .....	4
1.2 油藏润湿性的形成机制 .....	5
1.2.1 极性有机组分吸附对储层润湿性的影响 .....	5
1.2.2 沥青质等重质组分对储层润湿性的影响 .....	5
1.2.3 本节小结 .....	6
1.3 表面活性剂调控油藏润湿性机制 .....	6
1.3.1 表面活性剂简介 .....	6
1.3.2 驱油用表面活性剂种类 .....	7
1.3.3 表面活性剂调控润湿性机理研究 .....	8
1.4 分子模拟在固/液界面行为的研究 .....	8
1.4.1 分子模拟在固/水界面行为的研究 .....	8
1.4.2 分子模拟在固/溶液界面行为的研究 .....	10
1.4.3 本节小结 .....	11
1.5 本文的研究思路 .....	11
第二章 油藏润湿性形成机制的研究 .....	13
2.1 引言 .....	13
2.2 模型与计算方法 .....	14
2.2.1 模型构建 .....	14
2.2.2 模拟细节 .....	14
2.3 结果与讨论 .....	15
2.3.1 原油组分极性 .....	15
2.3.2 原油组分在水湿性岩石表面吸附行为 .....	16

2.3.3 原油组分渗透吸附机理 .....	17
2.3.4 原油组分在岩石表面的两步吸附机制 .....	23
2.4 本章小结 .....	25
<b>第三章 表面活性剂调控油藏润湿性机理研究 .....</b>	<b>26</b>
3.1 引言 .....	26
3.2 表面活性剂在亲油表面吸附行为研究 .....	27
3.2.1 模型与计算方法 .....	27
3.2.2 结果与讨论 .....	28
3.3 表面活性剂吸附调控润湿机理研究 .....	31
3.3.1 模型与计算方法 .....	31
3.3.2 结果与讨论 .....	32
3.4 表面活性剂剥离油膜调控润湿机理研究 .....	33
3.4.1 模型与计算方法 .....	33
3.4.2 结果与讨论 .....	34
3.5 本章小结 .....	42
<b>第四章 油藏岩石润湿性对油滴吸附行为影响的分子模拟研究 .....</b>	<b>44</b>
4.1 引言 .....	44
4.2 模型构建 .....	44
4.2.1 量子化学计算 .....	44
4.2.2 分子动力学模拟 .....	45
4.3 结果与讨论 .....	46
4.3.1 自组装膜表面润湿性 .....	46
4.3.2 油滴在自组装膜表面的结构 .....	46
4.3.3 油滴结构变化驱动力 .....	51
4.3.4 界面水吸附行为对油滴结构影响 .....	54
4.4 本章小结 .....	56
<b>结 论 .....</b>	<b>58</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>60</b>
<b>攻读硕士期间取得的学术成果 .....</b>	<b>69</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>70</b>



## 第一章 引言

油藏润湿性对油/水相对渗透率、毛管力、残余油分布等具有显著的影响<sup>[1-3]</sup>，是控制原油流动及其分布的关键因素，在油藏开发的各个阶段都起着至关重要的作用。因此有效的调控油藏润湿性对实现油田稳产增产具有重要的意义。

目前，调控油藏润湿性主要通过物理和化学两类方法进行。物理方法主要采用温度改变和声波振动等手段；化学方法主要包括聚合物、表面活性剂、相关原油组分等处理手段。在这些润湿调控的方法中，表面活性剂由于具有价廉、高效等优点，在油田开采中应用最为广泛。

针对表面活性剂调控油藏润湿性的工作，广大油田科技工作者前期开展了大量的实验研究。实验方法能够有效地评价表面活性剂调控油藏润湿性的能力，也能在一定程度上根据实验结果反演表面活性剂与油藏的作用行为。但是由于实验研究主要采用测量润湿角的方法开展，无法洞悉表面活性剂调控油藏润湿性的微观作用过程，也无法有效揭示表面活性剂与油藏润湿性调控性能之间的构效关系，研究结果对实际应用的指导性较差。因此，在实验研究的基础上，亟需开展表面活性剂调控油藏润湿性的微观尺度研究，揭示表面活性剂在油藏中作用过程中的“黑匣子”，为不同油藏环境中表面活性剂的应用提供理论指导。

近年来，随着计算机技术的飞速发展和相关理论的不完善，分子模拟方法已发展成为一种可从分子水平对复杂体系进行研究的有效手段，能够提供有关表面活性剂分子、原油组分与固体表面作用的详细信息，并可对基于实验推测所得润湿反转机理进行分析和验证，为正确、深入理解油藏岩石润湿性形成过程创造了有利条件，并可为表面活性剂调控润湿性提供理论指导。

鉴于此，本文采用分子模拟方法，从油藏润湿的形成、表面活性剂调控油藏润湿性以及润湿调控提高采收率机理三个方面开展系统研究。首先，考察原油在储层岩石表面的吸附行为，分析油藏油湿性的形成机制；其次，探讨不同表面活性剂与油湿性岩石表面的作用行为，揭示表面活性剂调控油藏润湿性的机制；最后，分析油滴在不同润湿性表面的吸附行为，明确润湿调控提高原油采收率的微观作用机理。综合以上三部分的研究工作，有望系统揭示油藏润湿相关的微观作用机理，为油田现场合理应用表面活性剂调控润湿性提供理论指导。

## 1.1.油藏岩石润湿性

### 1.1.1 润湿性定义

润湿性是指在一种流体（通常指水）在固体表面收缩或铺展的趋势<sup>[4]</sup>。若一种液体在固体表面铺展良好，称该固体表面可以被该液体润湿，反之，为不润湿。润湿性也可以是介于润湿与不润湿这两种极端情况之间的任意情况。比如，水滴在荷叶表面保持球形，为不润湿状态；在洁净岩石表面呈铺展状态，为润湿状态；还有呈不同程度的椭球形或其他形态的情况即为中间情况。润湿性是固体表面本身固有的重要物理性质，但是可以通过一定的表面处理加以改变。

通常，我们采用润湿角测量的方法来衡量表面润湿性的强弱，润湿角又称接触角，如图 1-1 中  $\theta$  所示。一般认为，当润湿角为  $0^\circ$  时，表面具有超亲水特性（假定液体为水），此时液滴在表面完全铺展；当润湿角介于  $0^\circ$  到  $90^\circ$  之间时，表面具有亲水特性，此时液滴在表面不完全润湿；当润湿角介于  $90^\circ$  到  $180^\circ$  之间时，表面具有疏水特性，此时液滴不能润湿表面；当润湿角为  $180^\circ$  时，表面具有超疏水特性，此时液滴在表面呈球状结构。

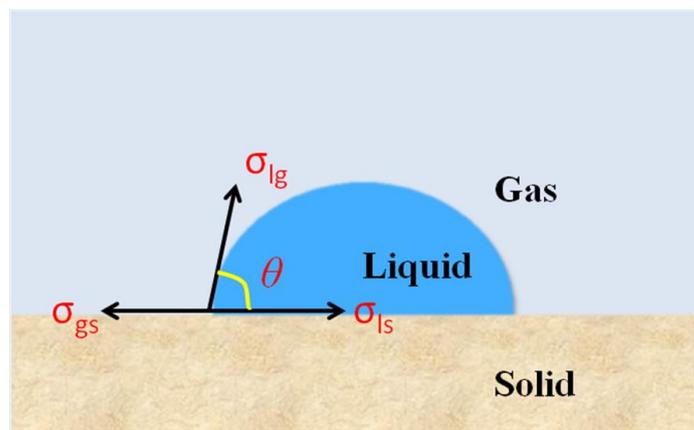


图1-1 接触角示意图

Fig1-1 The schematic illustration of the contact angle

润湿角的大小是有固体表面自身的性质决定的，根据杨氏方程<sup>[5]</sup>，对于光滑均一的固体表面，其润湿角大小可有以下方程推导得出：

$$\sigma_{gs} = \sigma_{ls} + \sigma_{gl} \cos \theta \quad (1-1)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (1-2)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (1-3)$$

式中， $\sigma_{gl}$  为气液表面张力、 $\sigma_{gs}$  为气固表面张力、 $\sigma_{ls}$  为液固表面张力。可以看出，如果能够精确的测量这三个界面的表面张力，就可以求得润湿角。但是，目前实验上无法精确测量  $\sigma_{gs}$ 、 $\sigma_{ls}$ ，所以很难由表面张力计算接触角，而多采用直接测量的方法来表征润湿角的大小。

此外，杨氏方程仅仅适用于光滑、均一的表面，如果表面存在粗糙度或者各项异性，其公式就应该进行进一步修正。

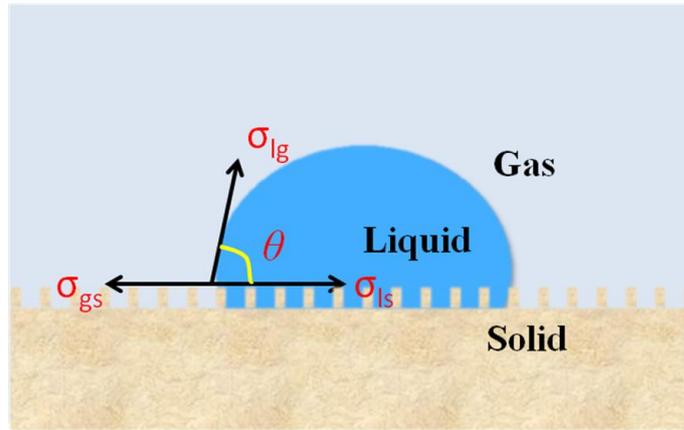


图1-2 Wenzel状态示意图  
Fig1-2 The schematic illustration of Wenzel status

Wenzel 认为在存在粗糙度的表面，水滴会浸入凹槽，这就使水滴实际与表面接触的面积大于表观面积。Young's 方程需要进行修正<sup>[6]</sup>：

$$\cos \theta = r \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (1-4)$$

式中r为表面粗糙度，根据Wenzel方程，可以看出，对于亲水表面，随着粗糙度的增加，其亲水性进一步增强；对于疏水表面，随着表面粗糙度的增加，其疏水性进一步增强。这正是目前围绕超亲水以及超疏水材料制备的基本原理。

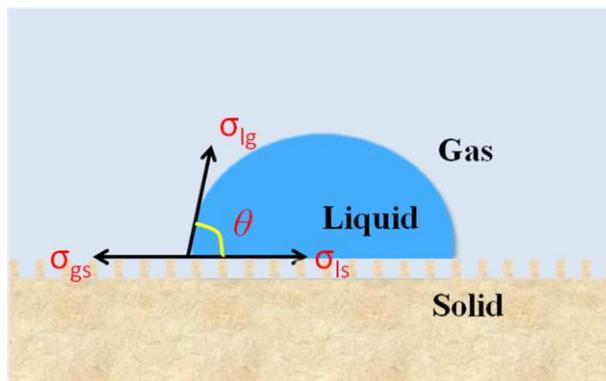


图1-3 Cassie状态示意图

Fig1-3 The schematic illustration of Cassie status

Cassie 提出对于某些粗糙度的表面，水滴不能渗透进入凹槽，这时表面可以看成是水滴与空气组成的混合表面，水滴的接触角计算公式为<sup>[7]</sup>

$$\cos \theta = f(\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (1-4)$$

其中， $f$  为水与固体接触的面积与水滴在固体表面接触的总面积之比， $\theta_0$  为均一、光滑固体表面的润湿角。

关于液体在固体表面何时处于 Cassie 状态，何时处于 Wenzel 状态，目前研究人员尚无定论，围绕着这两种状态的转变也已经展开的大量的研究<sup>[8-11]</sup>。

### 1.1.2 油藏润湿性的类型

油藏的润湿性千变万化，但大体上可按水在岩石表面接触角划分为以下三种类型：水湿型油藏、中性润湿型油藏以及油湿型油藏，其对应的水在岩石表面的接触角分别为  $0^\circ \sim 75^\circ$ ， $75^\circ \sim 105^\circ$ ， $105^\circ \sim 180^\circ$  这些区域。

其中，中性润湿型油藏的表面润湿性是大致均匀的，对于油水的亲和力差别不大；部分润湿型油藏的一部分表面具有较强的亲水性，而其余的部分具有强亲油性，而且这种区域分布一般是随机的；混合润湿型油藏的油湿表面形成连续路径，占据大孔，小孔内仍然是水湿。

### 1.1.3 油藏润湿性与采收率的关系

油藏润湿性对油/水相对渗透率、毛管力、残余油分布具有显著的影响，是控制原油流动及其分布的关键因素，因此油藏润湿性与原油采收率关系密切。

早期的研究表明，在水驱油开采过程中，水湿性油藏的开采效率要比油湿性油藏的开采效率高。但随着近些年研究的不断深入，许多实验得出了与早期研究相矛盾的结论，即中性水湿油藏的采收率更高。出现这种相矛盾的结论可能是由于开采过程中使用了不同类型的化学驱油剂引起的。由于不同的化学驱油剂具有不同的驱油方法以及驱油机理，使得研究得出的润湿性影响采收率的规律也不尽一致。目前广泛应用于三次采油的化学剂主要有碱、聚合物以及表面活性剂，这些化学驱油剂调控油藏润湿性提高油藏采收率的机理不尽一致。因此，有必要针对特定种类的化学驱油剂，研究其润湿性调

控对油藏采收率的影响规律，为进一步针对性的调控油藏润湿性提高理论指导。

## 1.2.油藏润湿性的形成机制

在油藏形成之初，岩石表面具有亲水的性质，其表面覆盖了一层水膜。随着油气的产生和运移，其逐渐取代覆盖于表面的水膜，使油藏由亲水性向亲油性转<sup>[12]</sup>。关于这一转变过程，目前还存在广泛的争议，主要有以下两种观点。一些人认为原油中极性组分的吸附是导致这一过程发生的主要原因<sup>[13-18]</sup>，还有一些人认为原油中重质组分的沉积是在这一转变过程中起到了至关重要的作用<sup>[19-23]</sup>。

### 1.2.1 极性有机组分吸附对储层润湿性的影响

原油组分中，含量最多的元素为 C、H，除这两种元素外的其他元素的原子称为杂原子。这些杂原子的含量远比 C、H 少，但是对石油及其组分的性质影响很大。Xie 等<sup>[24]</sup>研究了酸值对润湿性转变的影响，发现岩石表面的水湿性随酸值的减小而增加。S. Jafar Fathi<sup>[25]</sup>等也得到了相似的结论，发现酸在润湿性转变过程中起着非常重要的作用。分析认为，含有杂原子如 N、S、O 的酸、吡啶、苯酚等极性有机化合物（N、S、O 化合物）是较为活跃的一类物质，化学活性比非极性的烃类强，具有优先吸附的能力，因而对润湿性的作用更为重要。

### 1.2.2 沥青质等重质组分对储层润湿性的影响

小分子量的极性分子，如吡啶、苯酚等虽然更容易突破水膜而吸附在岩石表面，但由于分子量的关系，许多人认为它们的吸附不足以改变油藏最初的水湿性。事实上，原油中还有一些石油沥青质、非烃化合物及蒸馏后最重的残渣等大分子量的组分，许多研究表明，这些组分的吸附沉积对润湿性会产生巨大的影响。

例如，R. Z. Syunyaev<sup>[26]</sup>研究了沥青质在不同岩石表面的吸附行为，结果表明，沥青质的沉积与吸附剂的化学成分和沥青的极性有关，沥青在云母岩石表面吸附量最大。Soheil Saraji<sup>[27]</sup>用紫外-可见光谱研究沥青质在不同表面上沉积的动力学过程，结果表明沥青质可以在方解石、石英和白云石等岩石的表面沉积形成纳米尺度单分子层，从而引起了这些表面润湿性的改变。这些实验结果表明，原油中的沥青分子的沉积对岩石表面的润湿性有很大影响。

### 1.2.3 本节小结

尽管试验方法已经获得了许多有价值的结果，但可以看出，目前围绕油藏润湿性形成机制的研究还没有形成统一的结论。一方面，以往的实验方法仅仅考虑到了原油组分与水湿性岩石表面的作用，实际上，原油中各组分之间的作用对油藏润湿性的形成也有着至关重要的影响，因此在研究过程中，有必要进一步考虑不同组分间的作用对油藏润湿性形成过程的影响；另一方面，实验方法主要是通过润湿角测量开展研究工作，根据润湿角测量的数据来对油藏润湿性形成的机理进行推测。可以看出，实验研究方法无法对油藏润湿性的形成过程进行有效观测，因此通过这种方法推断得到的油藏润湿性形成机制，其合理性有待进一步验证。

## 1.3.表面活性剂调控油藏润湿性机制

如1.1.3所述，油藏润湿性对油/水相对渗透率、毛细力、残余油分布具有显著的影响，是控制原油流动及其分布的主要因素，在油藏开发的各阶段都起着至关重要的作用。因此有效地调控油藏润湿性对实现油田稳产增产具有重要的意义。目前，调控油藏润湿性主要通过物理和化学两类方法进行。物理方法主要采用温度改变和声波振动等手段；化学方法主要包括聚合物、表面活性剂、相关原油组分等处理手段。在这些润湿调控的方法中，表面活性剂由于具有价廉、高效等优点，在油田开采中应用最为广泛。

### 1.3.1 表面活性剂简介

表面活性剂是指那些具有亲水及亲油基团且能够有效提高溶液界面活性降低表面张力的物质。根据表面活性剂的定义，表面活性剂结构由两部分组成，首先是由烷烃链（一般为饱和脂肪烃）组成的疏水基团，其次是由活性原子组成的亲水基团。其中亲水、亲油基团分别分布在表面活性剂的两端，分子呈现出不对称的结构，其结构示意图如1-4所示。

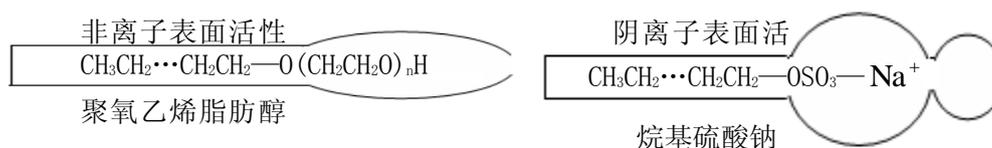


图1-4 表面活性剂分子结构

Fig1-4 The molecular structure of surfactant

需要特别指出的是，对于疏水尾链，表面活性剂有着特定的要求，即碳氢链在8~

20个碳原子之间，这主要是由于当碳链在这个范围内，其亲油性和亲水性比较平衡，能够起到提高溶液界面活性的目的。

根据表面活性剂电离后其主体部分所带电荷的性质，表面活性剂可以分为以下四种类型，阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂以及非离子表面活性剂。以阳离子表面活性剂为例，它是指电离后主体部分带正电荷的表面活性剂，其他几种类型以此类推。

### 1.3.2 驱油用表面活性剂种类

在早期表面活性剂驱油的应用过程中，人们往往采用价格低廉，性能较优的表面活性剂。根据这两种指标，前期应用于表面活性剂驱的主要是磺酸盐类表面活性剂，从上一节的分类标准可以看出，磺酸盐类表面活性剂属于阴离子表面活性剂，根据其头基的区别，这类驱油用的磺酸盐类表面活性剂主要可分为以下三种：石油磺酸盐、乙氧基磺酸盐、人工合成磺酸盐。在这几种磺酸盐类表面活性剂中，石油磺酸盐以其来源广泛、价格低廉等优点应用最为广泛。除了磺酸盐类表面活性剂，近几年羧酸盐类表面活性剂的有关产品也被证明有较好的提高原油采收率的效果，但目前还处于试验研发阶段。

随着人们对石油开采过程中环保低毒要求的提高，目前环境友好型表面活性剂的研发成为了一种趋势。根据这一要求，阳离子型表面活性剂，特别是胺盐型阳离子表面活性剂目前在原油开采过程中有着广泛的应用；非离子表面活性剂以其低毒环保的特性，往往作为复配添加剂在表面活性剂复合驱中有着广泛的应用；与此同时，两性表面活性剂、双子、含氟等特种表面活性剂的问世也越来越多的被人们所重视，它们以其独有的性质在石油开采中的应用也日趋广泛。

硫酸盐类表面活性剂是一种典型的阴离子型表面活性剂，在驱油过程中常用的硫酸盐类表面活性剂有：烷基硫酸盐、石油硫酸盐和乙氧基硫酸盐等。有机硫酸钠盐的一般通式可表示为：



上式中R表示疏水烷烃长链。

聚氧乙烯醚类表面活性剂是一种最为典型的非离子型表面活性剂，聚氧乙烯醚的一般化学通式可表示为：



上式中R表示长链取代基，可以是烃基（烃基可以是饱和烃和不饱和烃也可以是含

芳环的不饱和烃)还可以是含有其它杂原子的复杂结构的取代基。 $n$ 表示氧乙烯基的个数,氧乙烯基的个数在很大程度上决定着聚氧乙烯醚类表面活性剂的表面活性,尤其是头基的亲水性能。一般是聚氧乙烯基的个数越多,头基的亲水性越强。

### 1.3.3 表面活性剂调控润湿性机理研究

表面活性剂由于其较强的表面活性,一方面,在岩石表面具有较强的吸附能力,通过疏水尾链与油湿性岩石表面发生作用,从而将亲水头基暴露于岩石表面,使岩石由亲油性向亲水性发生转变;另一方面,表面活性剂能够有效的降低油水界面张力,降低油膜与表面的作用强度,促使其从岩石表面剥离,从而暴露出原始的岩石表面,同样也能使岩石表面由亲水性向亲油性发生转变。

目前,围绕表面活性剂调控油藏润湿性机理已经展开了大量的研究,研究表明不同类型的表面活性剂改变岩石润湿性的机制不同,Bi 等<sup>[28]</sup>人评价了阳离子表面活性剂 CTAB 对  $\text{SiO}_2$  粉末的润湿反转能力,研究结果表明, $\text{SiO}_2$  粉末在经过油相十二烷烃表面处理后,粉末呈现出较强的油湿性。再将处理后的  $\text{SiO}_2$  粉末用表面活性剂 CTAB 溶液浸泡,粉末会由油湿性向水湿性转变,并且当表面活性剂的浓度为临界胶束浓度时其改粉末润湿性的效果最佳。A. Seethepalli 等<sup>[29]</sup>研究了烷基芳基聚氧乙烯磺酸盐、聚氧丙烯硫酸酯盐在方解石、石灰岩、大理石和白云岩表面的润湿能力和吸附能力,有效评价了这类阴离子表面活性剂调控油湿性岩石表面润湿性的能力。Salehi M<sup>[30]</sup>等人综合分析了阳离子阴离子表面活性剂以及阴离子表面活性剂调控油湿性岩石表面润湿性的能力,研究结果表明阳离子表面活性剂具有更强的润湿调控性能。虽然国内外的研究人员对表面活性剂改变固/液界面润湿性的行为做了大量的实验研究,并根据实验结果推测岩石润湿翻转的机理,但是,由于实验研究无法揭示岩石润湿翻转的微观过程,且不同的实验结果得出的润湿翻转机理也不尽相同。

## 1.4. 分子模拟在固/液界面行为的研究

近年来,随着计算机技术的飞速发展和相关理论的不完善,分子模拟技术已发展成为一种可以从微观水平研究复杂问题的有效手段,能够提供分子结构与固体表面相互作用过程的详细信息,为深入理解油藏润湿性改变过程创造了有利条件。

### 1.4.1 分子模拟在固/水界面行为的研究

分子模拟目前广泛的应用于固/水两相作用行为的研究<sup>[31-40]</sup>,促进了人们对固体表面

的润湿机理有了更加深入的认识。在研究单一固体表面润湿性的基础之上，进一步考察了表面类型、表面改性、表面粗糙度、各向异性等对其润湿性的影响，加深了人们对固体表面结构与润湿性之间关系的理解。

Zheng-Wei Dai 等<sup>[41]</sup>研究了水分子与不同极性基团聚合物表面的相互作用，结果发现，水分子在极性较大基团的聚合物表面存在强静电相互作用，吸附能力较强，并在表面形成了一层单层膜结构。进一步分析发现，随着聚合物表面极性基团的增强，水分子在表面扩散能力降低，有序性增大，这使得水分子容易在这些表面发生铺展。

Takahiro Koishi 等<sup>[42]</sup>采用分子模拟的方法研究了表面粗糙度对水分子润湿性的影响，研究表明水分子在粗糙表面可能同时存在两种状态：Cassie 和 Wenzel 状态。进一步研究表明，分子模拟方法可以精确计算 Cassie 状态向 Wenzel 状态转化的势垒，指出了当表面疏水性增强、粗糙度增加，其转化势垒明显增大。

John A. Ritchie 等<sup>[43]</sup>采用了全原子模拟方法研究了微观尺度上表面各项异性对水分子润湿性的影响，研究结果表明，与各项同性的光滑表面不同，纳米水滴可以稳定的在各项异性表面存在，且纳米级水滴的润湿角计算符合宏观的 Cassie 方程。

Chongqin Zhu 等<sup>[44]</sup>研究了固体表面晶格常数对水滴润湿性的影响，研究发现，对于疏水表面，润湿角随着晶格常数的增加而增大，这主要是由于固体表面晶格常数的增大使得固体表面自由能降低，减弱了水滴与表面的作用，导致了润湿角增大，这与杨氏方程推断出的结论是一致的。而对于亲水表面，润湿角随着晶格常数的增加会出现一个极小值，这主要是由于在亲水固体表面吸附的水分子之间会形成四面体结构，当这个四面体的边长与晶体中的晶格常数相匹配时，水分子的四面体结构不再稳定，出现坍塌现象，使得水分子在表面发生铺展，润湿角降低。

此外，Ravi C. Dutta 等<sup>[45]</sup>还研究了水滴以及温度大小对润湿性的影响，研究结果表明，随着水滴半径的增加，润湿角减小，且它们之间存在线性关系，这就给从事计算机模拟工作的科研人员予以启发，通过模拟计算得到的润湿角需要根据一定的线性关系加以转换，才能得到与宏观测得润湿角相一致的数值。进一步研究发现，随着模拟温度的增加，水滴中氢键结构更容易被破坏，其在表面容易发生铺展，润湿角减小。

除了上面介绍的关于表面结构、环境因素、水滴性质等单一因素对表面润湿性的影响，现在许多研究工作可以开展多种因素作用下表面润湿性的变化情况。例如，Hui Li 等<sup>[46]</sup>研究了表面性质和温度同时作用下的表面润湿性；Christopher D. Daub<sup>[47]</sup>等研究了矿化度和外加电场对表面润湿性的影响；Woog-Jin Jeong<sup>[48]</sup>等研究了表面粗糙度和外加

驱动力对表面润湿性的影响。可以说，目前围绕固/水相互作用的研究已经开展了大量的工作，使人们能够从分子水平深入理解润湿机理，尤其是对纳米液滴润湿吸附行为的研究，极大的促进了纳米微流体等前言工作的进展。

#### 1.4.2 分子模拟在固/溶液界面行为的研究

与固/水作用的研究相比，固/溶液作用的研究略显复杂，其主要区别就是在水溶液中加入其他化学物质，如表面活性剂、蛋白质、聚合物等等。固/溶液作用的研究有效的加深了人们对化学剂分子吸附现象的理解，从微观层次揭示化学分子与表面的微观过程，从而促进了人们对生物、能源等各个领域的了解<sup>[49-58]</sup>。

Hao Du 等<sup>[59]</sup>研究了阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵和葡萄糖在疏水表面石墨以及云母岩石表面的吸附行为，结果发现，十二烷基三甲基溴化铵可以通过十二烷基链与这两种表面发生疏水作用，从而使其在表面发生吸附。同样，对于葡萄糖分子，其通过疏水作用使分子中的烷烃链与石墨紧密结合，在表面形成了单层膜结构，并将亲水基团暴露于石墨表面，从而改变石墨表面的润湿性。而对于云母岩石表面，由于云母表面的氧原子与葡萄糖中的羧基静电作用很强，与疏水作用形成了竞争，最终导致葡萄糖分子无法在其表面吸附。

Naga Rajesh Tummala<sup>[60]</sup>研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和非离子表面活性剂十二烷基六聚氧乙烯醚在不同羟基化解离程度二氧化硅表面的吸附行为，研究结果表明，对于阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠，其吸附程度随着二氧化硅羟基化解离程度的增加而明显增大。而对于非离子表面活性剂十二烷基六聚氧乙烯醚，其吸附能力不受二氧化硅羟基化解离程度的影响。

Xiaoying Hu<sup>[61]</sup>研究了矿化度对两性表面活性剂十二烷基硫代三甲基甘氨酸吸附行为的影响，研究结果表明，由于二氧化硅表面带负电，水溶液中的阳离子会大量的吸附于岩石表面，从而增强了表面活性剂与岩石表面的静电作用，影响表面活性剂在岩石表面的吸附强度和吸附构型。

Qiuming Wang<sup>[62]</sup>研究了缩氨酸A $\beta$ 在不同自组装膜表面的吸附行为，研究结果表明，缩氨酸 A $\beta$  在疏水性自组装膜表面具有较强的吸附能力，这主要是由于在亲水性较强的表面，水分子与表面作用能力大，从而使其在表面形成了一层水膜，由于这层水膜中的水分子具有较小的移动能力，这样就使这层水膜形成了能量势垒，阻碍了缩氨酸 A $\beta$  在其表面的吸附。

目前分子模拟已经广泛的应用于表面活性剂、聚合物、纳米颗粒等吸附行为的研究，并能够从吸附作用能、形态分布、动力学等信息分析相应的吸附机理，为进一步筛选改性相应的吸附剂、了解微观吸附机理提供了理论指导。

### 1.4.3 本节小结

原油开采过程中，涉及到油、地层水、岩石等复杂的相互作用，围绕其作用机理的研究存在较大的难度。分子模拟由于其成本低、耗时短、针对性强等优势，目前已经广泛的应用于各类基础研究，尤其是在润湿机理、化学剂分子吸附等相关领域的工作，已经取得了可喜的进展。这表明分子模拟可以有效的应用于固/液界面作用行为的研究，能够为解决油藏润湿性形成及其调控机制等难题提供了必要的技术支持。

## 1.5 本文的研究思路

本文采用分子模拟方法，首先研究原油在储层岩石表面的吸附行为，分析油藏油湿性的形成机制；其次探讨不同表面活性剂与油湿性岩石表面的作用行为，揭示表面活性剂调控油藏润湿性的机制；最后分析原油在不同润湿性表面的吸附形态，明确润湿调控提高原油采收率的微观作用机理。

首先，选取系列原油代表性物质，分别构建它们在二氧化硅表面的吸附模型，考察原油不同组分与二氧化硅表面作用能力的强弱；构建原油组分/水膜/二氧化硅体系，探讨其在二氧化硅表面水膜中渗透能力的差异；综合两种模型，分析油藏润湿性形成的微观机理。

其次，选取几种不同类型的驱油用表面活性剂，构建表面活性剂溶液/疏水岩石体系，研究表面活性剂在疏水岩石表面的吸附行为和聚集形态，考察表面活性剂吸附调控油藏润湿性的微观机理；构建表面活性剂溶液/油膜/岩石体系，考察表面活性剂剥离油膜的作用过程，明确表面活性剂剥离油膜调控油藏润湿性的微观机理。

最后，构建不同自组装膜改性的二氧化硅表面，研究纳米水滴在各表面上的吸附铺展形态，考察不同自组装膜表面的润湿性；在此基础上，构建自组装膜表面/油滴模型，研究油滴与不同润湿性表面的微观作用过程，分析表面润湿性对油膜吸附行为的影响规律；深入理解表面活性剂驱油过程中，润湿性调控提高原油采收率的微观作用机理。

通过本文的研究工作，可从分子水平理解油藏润湿性形成的微观作用过程，明确表面活性剂改变油藏润湿性的微观机理，认识润湿性调控提高原油采收率的微观机制。该

研究工作可以丰富完善表面活性剂驱油的作用理论和研究手段,对表面活性剂调控油藏润湿性的现场应用具有一定的理论指导意义。

## 第二章 油藏润湿性形成机制的研究

### 2.1 引言

在油藏形成之初,岩石表面具有亲水的性质,表面覆盖了一层水膜。随着油气的产生和运移,其逐渐在水湿性岩石表面发生吸附,使岩石由亲水向亲油性发生转变,进而影响多孔介质中地层水、原油等流体的储存位置、分布及流动。

目前,针对原油改变油藏润湿性的过程已经开展过大量的实验研究。许多研究者发现具有更高的酸值或碱值的原油改变润湿性的能力更强。换言之,原油中含有一些小的极性分子如可溶于水的酸或碱是润湿性转变的关键。近来, Xie<sup>[24]</sup>等研究了酸值对润湿性转变的影响,发现岩石表面的疏水性随酸值的增加而增大。S. Jafar Fathi<sup>[25]</sup>等也得到了相似的结论,发现酸在润湿性转变过程中有非常重要的作用。但也有许多研究者认为,原油中重质组分如沥青质、树脂的沉积是引起润湿性的变化的主要原因。例如, R. Z. Syunyaev<sup>[26]</sup>研究发现,沥青质的沉积可有效的改变岩石的亲水性,且其改变润湿性的程度与吸附剂的化学成分和沥青的极性有关。Soheil Saraji<sup>[30]</sup>用紫外-可见光谱研究沥青质在不同表面上沉积的动力学过程,结果表明沥青质可以在方解石、石英和白云石等岩石的表面沉积形成纳米尺度单分子层,从而引起了这些表面润湿性的改变。这些研究都表明,原油中的沥青对岩石表面的润湿性有影响。

尽管试验方法已经获得了许多有价值的结果,但该方法依然存在不少缺陷,例如,其无法探测原油的吸附构型以及吸附的微观过程。对于这种复杂的固/液体系,计算机模拟方法可以提高有效的技术支持。其可以提供分子层面上的动力学、能量和结构性质等方面的信息。在过去的几十年中,许多研究者利用计算机模拟的这些优势来研究有机物的吸附行为。例如, Juan Murgich 等人<sup>[63]</sup>研究了沥青质和树脂在高岭石表面的吸附过程中的分子间相互作用,认为沥青和树脂在高岭石表面的模型的结合能主要来自于范德瓦尔斯作用势。Adri C.T. van Duin 等人<sup>[64]</sup>研究了有机组分和高岭石表面的吸附热,他们预测分子动力学模拟将成为研究有机分子吸附驱动力的有力工具。Carmelo Herdes 等人<sup>[65]</sup>结合分子模拟和实验两种方法研究了挥发性有机组分在无空隙的二氧化硅表面的吸附行为。他们发现这两种方法的协同使用可以更有效的开展吸附体系的研究。然而,对于原油有机分子改变润湿性的问题,目前鲜有报道,有关原油各组分和岩石表面的相互作用机制尚未明晰。

本文中，我们选取癸烷、甲苯、吡啶、乙酸作为代表性的原油组分，以二氧化硅作为砂岩表面。首先，构建原油/水/岩石三元模型，考察不同的原油组分渗透水膜并吸附在岩石表面的能力。其次，讨论了影响不同原油组分渗透能力的三个主要因素：有机组分和岩石表面的相互作用强度、有机组分的溶解能力以及原油组分与水分子竞争吸附的能力。最后，探讨了优先吸附的极性组分对其余原油组分吸附行为的影响。

## 2.2 模型与计算方法

### 2.2.1 模型构建

分子动力学模拟通过 Accelrys 公司 Materials Studio 软件中的 Discover 和 Amorphous cell 两个模块来实现。模拟中所用的模型包含油层、水层和岩石表面。

首先构建岩石表面，本模拟选取石英（001）晶向切取晶面，并进一步对其进行羟基化处理。对石英单晶格进行扩面，最终得到二氧化硅表面的大小为 2.43 nm×2.50 nm×1.26 nm。其次，分别构建长宽尺寸与固体表面一致的原油组分和水分子的盒子。最后，对油层、水层和岩石表面进行组合，便得到了本模拟中所需要的模型。建模及模拟过程中力场选择 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)<sup>[66]</sup>，其总势能表达式如下：

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] \\
 & + \sum_\phi [k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos2\phi) + k_3(1-\cos3\phi)] + \sum_\chi k_2\chi^2 + \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
 & + \sum_{b,\phi} (b-b_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos2\phi + k_3\cos3\phi] + \sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos2\phi + k_3\cos3\phi] \\
 & + \sum_{b,\theta} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{\theta,\theta,\phi} k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)\cos\phi + E_{ele} + E_{vdW}
 \end{aligned}$$

其中对于非键相互作用形式，库仑相互作用表示为： $E_{ele} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ ，范德华相互作用表

$$\text{示为： } E_{vdW} = \sum E_{LJ} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

### 2.2.2 模拟细节

本章中 MD 模拟体系均采用 NVT 系综，Velocity Verlet<sup>[67]</sup>算法，时间步长设置为 1 fs。系统温度设置为 298 K，控温方法采用为 Andersen<sup>[68]</sup>恒温模式。范德华相互作用计算方法为 Atom Based，截断半径设置为 1.1 nm。为了保证长程静电作用力得到精确计算，

本章选用了 Ewald 方法求解库仑作用。在模拟过程中，考虑到在室温下岩石表面原子的振动是可以忽略的，所以将固体表面原子坐标进行固定。此外，为了避免三维周期性边界引起邻近的周期性晶胞相互作用，在模型的顶部设置了 6 nm 厚的真空层。最后，进行 5 ns 的分子动力学模拟，并采用最后 1 ns 的统计平均值来计算相关参量。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 原油组分极性

在模拟过程中，我们选取了癸烷、甲苯、吡啶和乙酸作为原油代表性物质，各组分结构如图 2-1 所示。在这部分模拟工作中，我们将原油组分分为两类，即极性组分和非极性组分。因为分子的极性是随其偶极矩的增大而增加的，所以我们通过计算四组分的偶极矩来反应各组分的极性大小。本文中，偶极矩的计算是采用 Accelrys 公司的 Materials Studio 软件中的 Dmol<sup>3</sup> 模块<sup>[69]</sup>，利用量子化学计算方法得出的。这四种分子的所有电荷计算都采用广义梯度近似 GGA-PBE 交换关联函数，在双数值轨道基组加轨道极化函数 DNP 基组上计算的密度泛函理论(DFT)。实际的空间截断半径选择 0.33nm。表 2-1 是求得的各种分子的偶极矩。由表可以看出吡啶和乙酸的偶极矩分别为 1.6641 和 2.2186 Debye 长度，比甲苯的大一个数量级。癸烷的偶极矩最小，为 0.0045 Debye 长度，比甲苯的还小得多。因为极性与偶极矩呈线性正相关，所以可以得出吡啶和乙酸是强极性组分，甲苯是非极性组分，而癸烷的非极性程度最强。

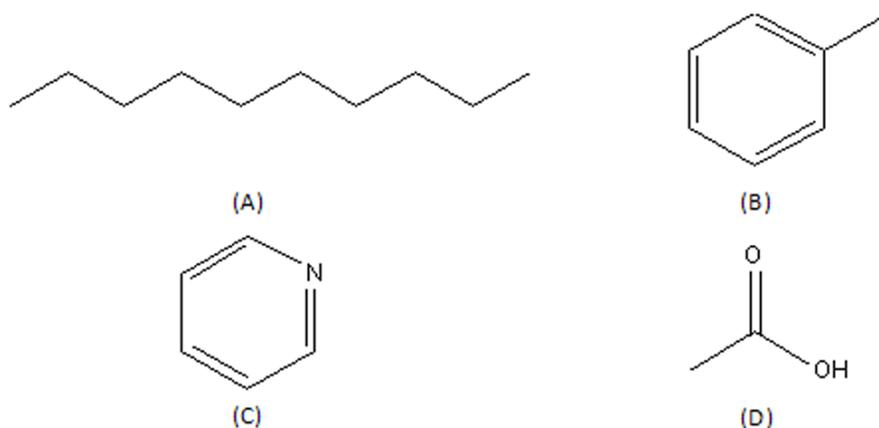


图 2-1 原油组分示意图 (A) 癸烷 (B) 甲苯 (C) 吡啶 (D) 乙酸

Fig 2-1 The molecule structures of (A) decane (B) methyl benzene (C) pyridine (D) acetic acid

表 2-1 不同组分的偶极矩

Table 2-1: Dipole moment of different organic components

有机组分	偶极矩(Debye)
------	------------

癸烷	0.0045
甲苯	0.3862
乙酸	1.6641
吡啶	2.2186

### 2.3.2 原油组分在水湿性岩石表面吸附行为

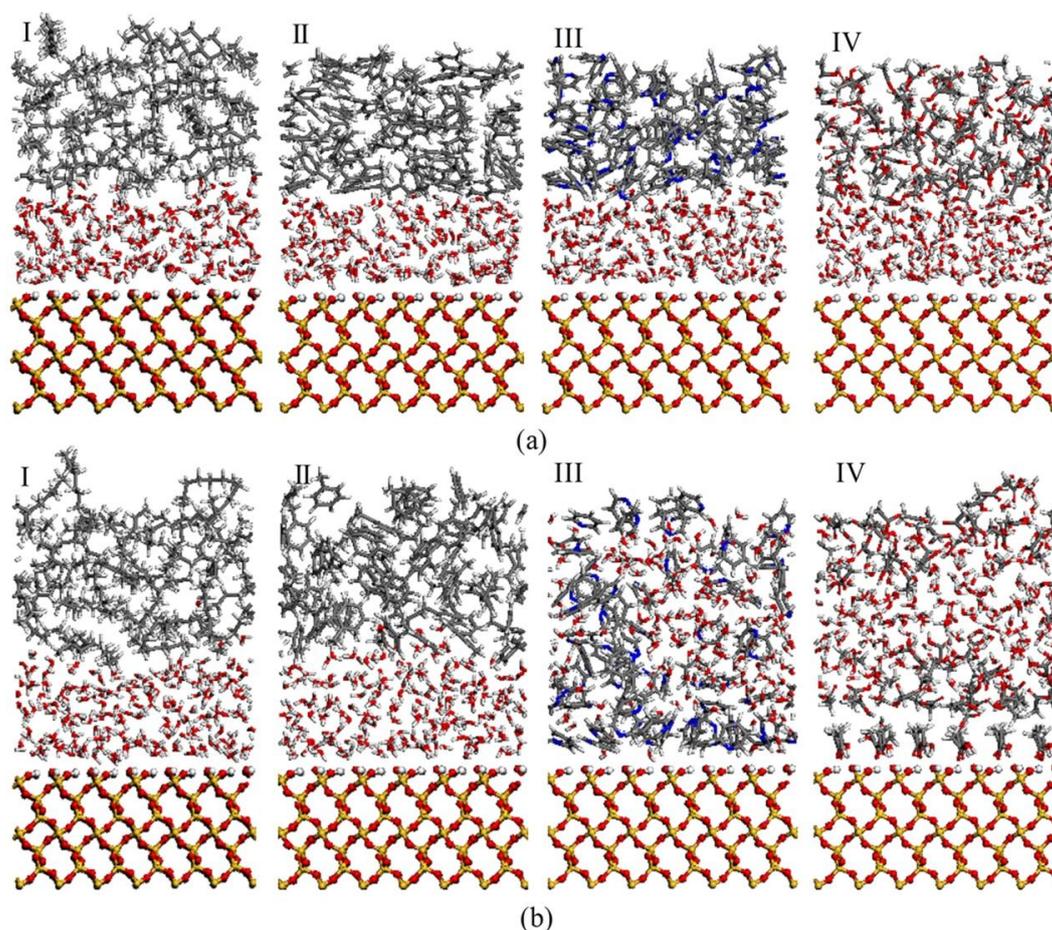


图 2-2 (I)癸烷-水 (II)甲苯-水 (III)吡啶-水 (IV)乙酸-水体系在石英表面的(a)初始构型(b)平衡构型  
 Fig 2-2 The (a) initial configuration and (b) equilibrium configuration of (I) decane-water (II) methyl benzene-water (III) pyridine-water (IV) acetic acid-water on silica surface.

在油藏形成之初，岩石表面具有亲水性质，其表面覆盖着一层水膜。随着油气的产生和运移，逐渐在岩石表面沉积，取代水膜的位置，从而改变油藏的亲水性质，为了考察这一过程，我们构建了如图 2-2 所示的模型。其中图(a)为初始模型，图(b)是经过动力学模拟后的平衡构型。从这些平衡构型中可以明显看出：极性的有机分子（乙酸和吡啶）穿透水膜并吸附在岩石表面上，相反，非极性的组分（甲苯和癸烷）与水仍然有明显的界面层存在。对于乙酸组分，其已经完全取代水分子并在二氧化硅表面形成自组装单分

子膜，这表明乙酸分子在水湿性二氧化硅表面具有很强的渗透吸附能力。而对于吡啶分子，其和水分子在岩石表面发生共同吸附，这说明吡啶分子部分取代了水分子。通过以上分析可知，小的极性分子可以吸附在岩石表面上，与水分子在岩石表面上发生竞争吸附，这在一定程度上削弱了表面的水湿性。

为了获得有机组分分布的详细信息，本文研究了它们的相对浓度分布曲线。以固体表面为原点，以  $z$  向坐标为（垂直于固体表面）自变量，绘出  $z$  向的各层的相对浓度。图 2-3 是三元系中各有机组分的最终浓度分布。首先，可以看出极性分子密度分布的峰值（乙酸、吡啶）接近矿物表面。特别是乙酸，在距离矿物表面较近的位置出现多个峰值，这说明极性分子比较容易渗透水膜在表面发生吸附。与此相反，非极性分子（甲苯和癸烷）密度分布的范围距离岩石表面较远，约在  $15\text{\AA}$  至  $25\text{\AA}$  附近，这表明这些非极性分子无法穿透水膜。进一步比较甲苯和癸烷的密度分布曲线，可以看出甲苯比癸烷更接近矿物表面。所以，从上面的分析，可以得出结论，原油各组分在水湿性岩石表面的吸附能力为：癸烷 < 甲苯 < 吡啶 < 乙酸。

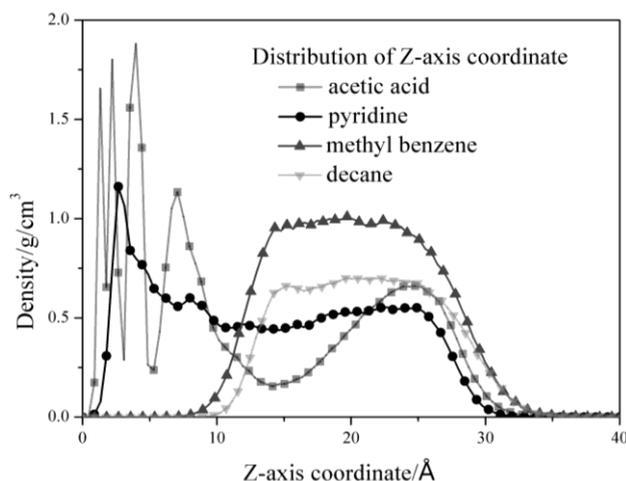


图 2-3 不同有机组分在石英表面的密度分布曲线

Fig 2-3 The Density distributions of different organic components along the normal to silica surface

### 2.3.3 原油组分渗透吸附机理

原油组分在岩石表面的吸附行为是一个复杂的过程，这可能是受多种因素的影响，比如原油组分与岩石之间的作用强度，原油组分在水膜中的扩散能力，吸附原油组分与水分子间的竞争吸附。为深入探索原油组分在亲水岩石表面的微观吸附机制，本文考察了多种因素。

#### 2.3.3.1 原油组分与岩石表面作用强度

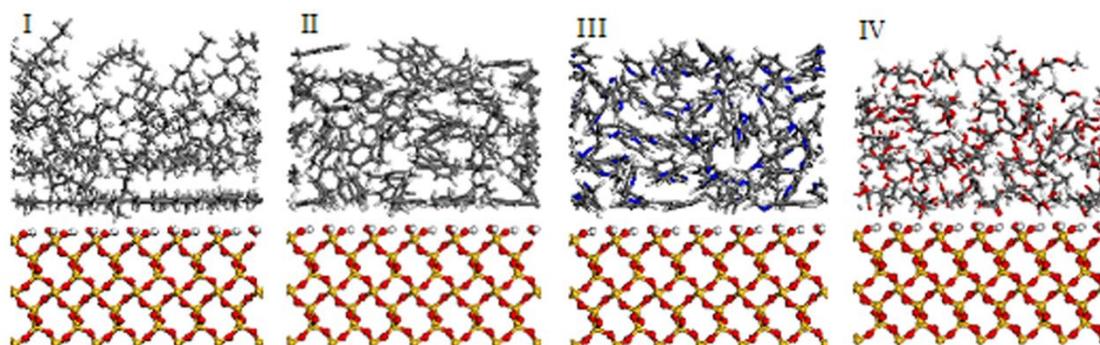


图 2-4 (I) 癸烷(II)甲苯(III)吡啶(IV)乙酸在石英表面吸附的的初始构型

Fig 2-4 The initial configuration of (I) decane (II) methyl benzene (III) pyridine (IV) acetic acid on silica surface

有机组分和固体表面间的相互作用能由二元系模型 I 求出 (如图 2-4)。结合能的数值能够反映固体表面与有机物间的相互作用强度。结合能  $E_{organic/mineral}$  通过以下方程求出:

$$E_{organic/silica} = \frac{E_{total} - (E_{organic} + E_{silica})}{N_{organic}} \quad (2-1)$$

其中,  $E_{organic/mineral}$  是二者之间的结合能,  $E_{total}$  是两相的总能量,  $E_{organic}$  和  $E_{surface}$  分别是只有有机相和固体的情况下它们各自的势能。我们用同样的方法得到结合能的两个重要组成部分, 范德华作用能 ( $E_{vdw}$ ) 和静电势能 ( $E_{elec}$ )。

表 2-2 原油组分与二氧化硅表面的结合能  $E_{organic/silica}$ 、范德华作用能  $E_{vdw}$  和静电势能  $E_{elec}$   
Table 2-2 Total interaction energies  $E_{total}$ , van der Walls potentials  $E_{vdw}$  and electrostatic potentials  $E_{elec}$  between different components and silica surface

organic component	$E_{organic/silica} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{elec} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{vdw} / \text{kJ mol}^{-1}$
decane	-2.68	-0.08	-2.64
methyl benzene	-2.80	-0.17	-2.64
pyridine	-4.39	-0.75	-3.64
acetic acid	-13.10	-11.63	-1.46

表2-2为原油组分与二氧化硅表面的结合能 $E_{organic/silica}$ 及其分量范德华作用能 $E_{vdw}$ 和静电势能 $E_{elec}$ 。首先, 可以看出, 结合能的数值均小于0,这说明这几种分子与表面均存在吸引作用; 其次, 可以发现这几种原油组分吸附能绝对值的大小顺序如下: 乙酸>吡啶>甲苯>癸烷。同时, 也注意到, 对于非极性分子,  $E_{vdw}$ 在吸附能中占主导地位。而对于极性分子,可以观察到的 $E_{elec}$ 在相互总用能中的比例增加了很多, 特别是对于乙酸分子,

相互作用能主要是由静电相互作用导致的。

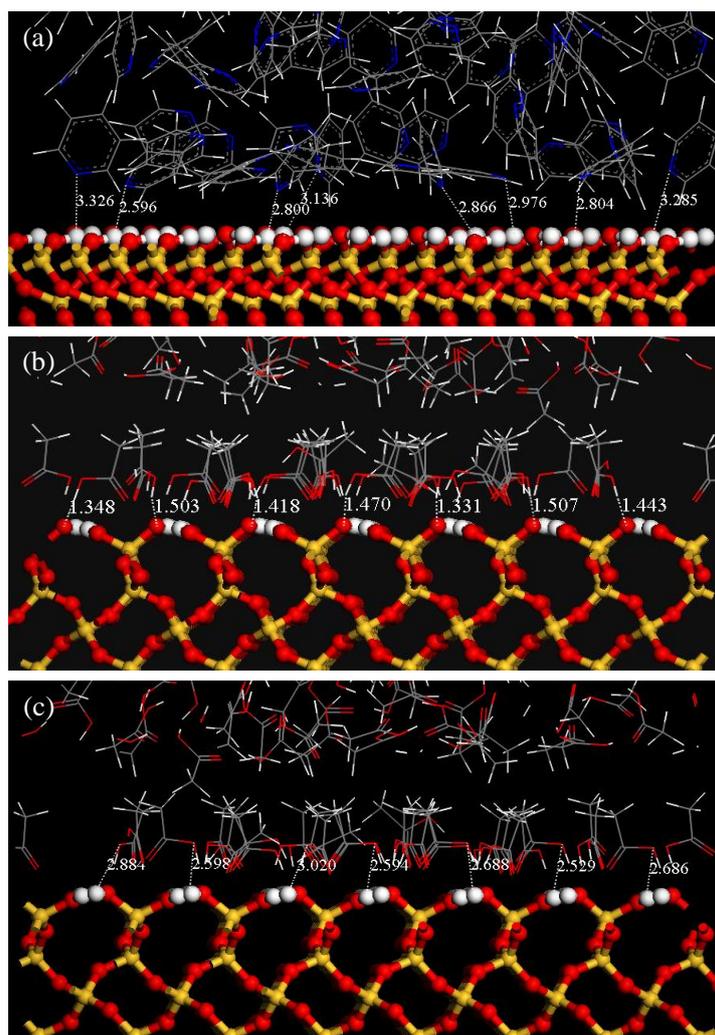


图 2-5 极性分子中特定原子与石英表面的距离

Fig 2-5 The distance between silica and specific atoms of polar molecules

氢键指的是氢原子和电负性原子如 N、O 等之间的一种相互作用。我们所用的 MS 软件规定，只要氢原子与电负性原子距离小于  $2.5 \text{ \AA}$ ，就认为原子之间形成氢键。此处所指电负性原子即 N、O 原子。在二元体系 I 的所有模型中，只有吡啶和乙酸可能与石英表面形成氢键。图 2-5 (a) 是吡啶/石英体系平衡构型中 N 原子和石英表面氢原子的距离。从中可以看出，这两种原子的间距大都分布在  $3 \text{ \AA}$  左右，根据上述的距离判据，可知吡啶与石英表面之间没有氢键形成。同样的方法应用于乙酸和石英的表面，而乙酸与吡啶不同，其分子中不仅含有氢而且有电负性的原子。因此，羟基中的 H 和石英表面的 O 以及羟基中的 O 和石英表面 H 之间都有形成氢键的可能，它们的距离为图中的 (b) 和 (c)。这些数据表明羟基中的 H 和石英表面的 O 形成了氢键，因为二者之间距离分布在  $1.4 \text{ \AA}$  左右，远小于  $2.5 \text{ \AA}$ ；而乙酸羟基中的 O 原子和石英表面的 H 原子之间则没

有氢键形成，因为他们之间的距离大于  $2.5 \text{ \AA}$ 。基于以上讨论，只有乙酸/石英表面有氢键形成。由此可以推测，氢键的形成可能会增强乙酸和石英表面的相互作用。

结合相互作用能和氢键的模拟结果，可以发现这四种原油组分与岩石结合强度的顺序为乙酸>吡啶>甲苯>癸烷。有机组分与岩石之间的强相互作用会导致其穿透岩石表面的水膜进而在岩石表面吸附。所以,从岩石与原油组分的作用强度上判断,这四个组分渗透吸附能力应满足顺序乙酸>吡啶>甲苯>癸烷。

### 2.3.3.2 原油组分在水膜中扩散能力

在原油吸附的过程中，原油成分在水膜中的渗透扩散起到了很重要的作用。因此，本文构建了如图 2-6 所示的二元模型研究各组分在水膜中的渗透行为。从模拟的平衡构型中可以看出，在两个非极性有机组分和水分子间存在着明显的界面；而对于吡啶分子，可以发现一些吡啶分子进入水膜,但吡啶/水界面并没有完全消失。至于乙酸,可以看到，所有的乙酸分子进入水膜并完全与水分子发生互溶。

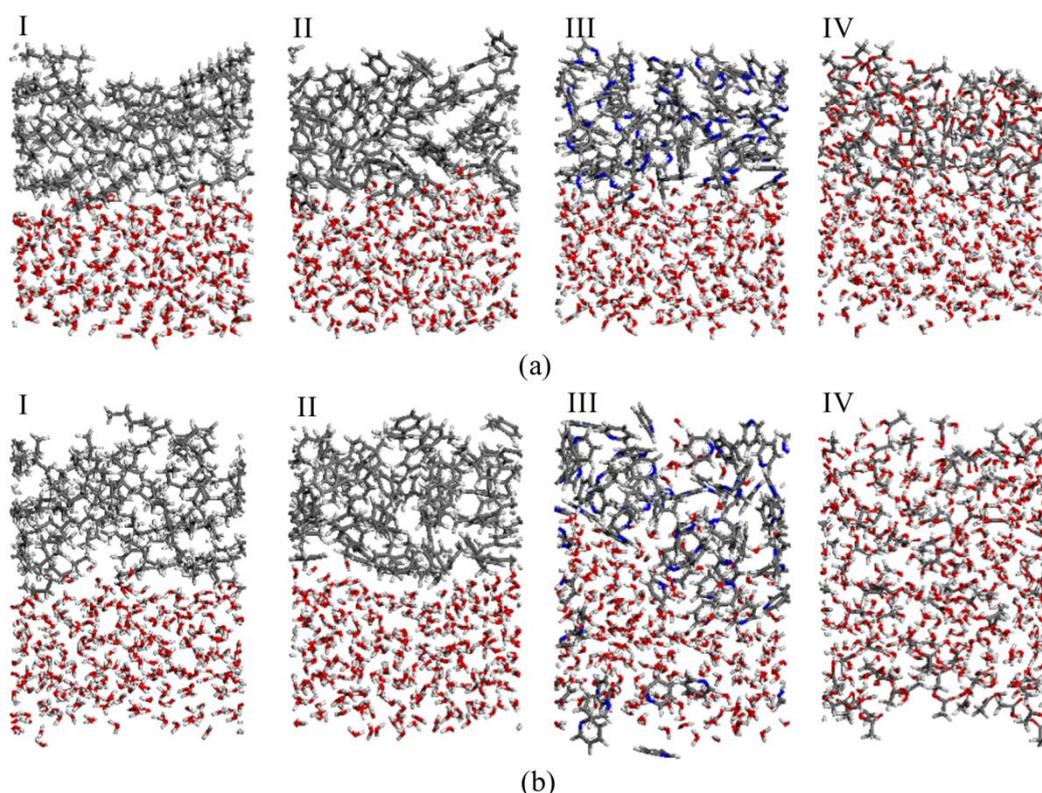


图 2-6 (I) 癸烷-水 (II) 甲苯-水 (III) 吡啶-水 (IV) 乙酸-水体系的初始和平衡构型  
 Fig 2-6 The (a) initial configurations and (b) equilibrium configurations of (I) decane-water (II) methyl benzene-water (III) pyridine-water (IV) acetic acid-water systems.

为了定量的描述这四种组分与水相的互溶能力，本文分别计算了它们沿  $z$  向的浓度分布（垂直于界面方向）曲线，如图 2-7 所示。由图 2-7 的 (a) 和 (b)，可以看出非极

性组分主要分布在 15~25 Å 处，而水分子分布在 30~45 Å。这表明，非极性组分/水体系中，存在明显的界面。对于吡啶/水体系，吡啶分子的密度曲线存在两个峰，且第二个较小的峰包含在水相的主峰中，这表明部分吡啶已经溶解在水相中了，但吡啶与水分子的界面仍然存在。由图 2-7 (d) 可见，乙酸和水分子都分布在 10~45 Å 这样一个较宽的范围，两者之间没有界面存在，表明乙酸在这几种有机组分中水溶性最好。这一结果与构型的直观分析结果完全一致。

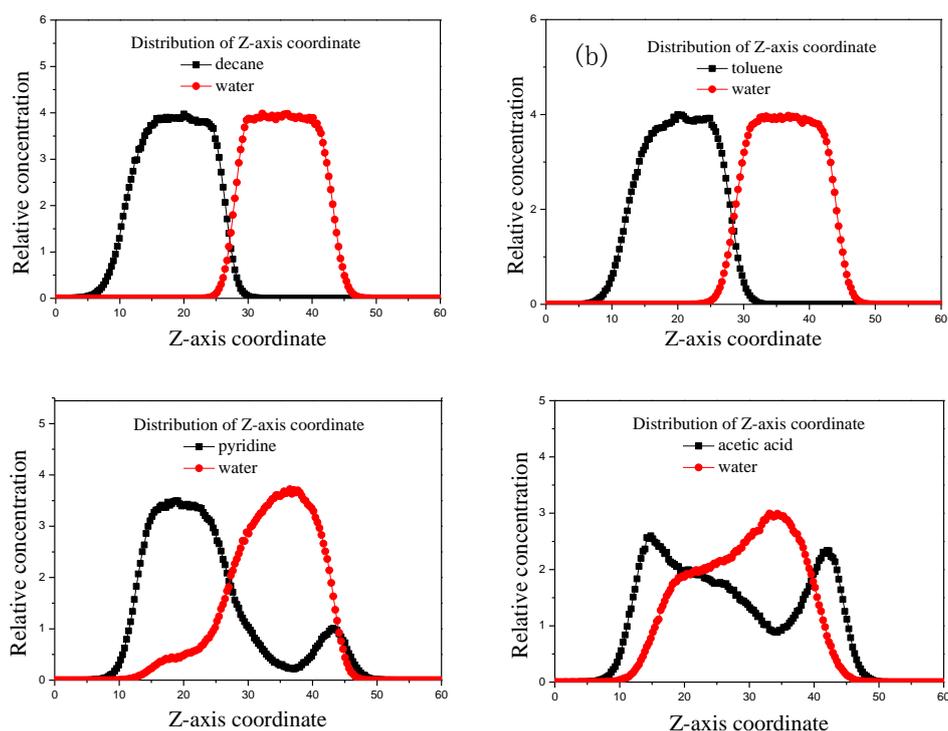


图 2-7 四种有机组分/水体系的相对浓度分布 (a)癸烷-水 (b)甲苯-水 (c)吡啶-水 (d)乙酸-水  
**Fig 2-7 Relative concentration distribution of different organic components and water molecules in (a) decane-water (b) methyl benzene-water (c) pyridine-water (d) acetic acid-water systems**

癸烷-水、甲苯-水、吡啶-水这三种体系都有界面层，为了更清晰的展现他们界面层的差异，我们在浓度分布曲线的基础上分别计算了它们的界面层厚度。界面层厚度这一概念原用于液体-真空界面，指的是液体浓度相对与完整体相从 10%变化到 90%这两个位置之间的距离。此处我们将其移植到液体-液体体系中，则指的是两相相对与各自完整体相浓度均为 90%的两个位置之间的距离。图 2-8 给出了界面层厚度的具体信息。界面层厚度可以表征油/水两相的混溶程度，界面层厚度越大，表示混溶程度越大。

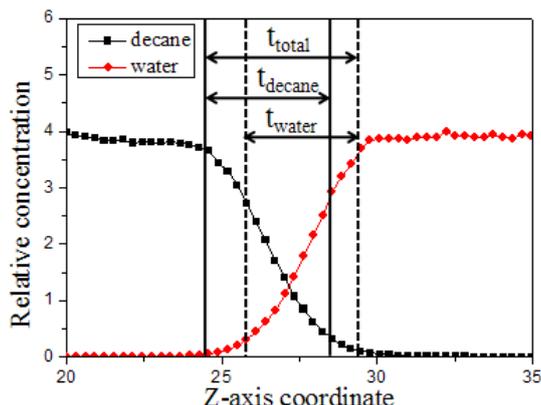


图 2-8 界面层厚度的定义,  $t_{total}$ 、 $t_{decane}$ 、 $t_{water}$  分别表示癸烷/水、癸烷、水的界面层厚度  
 Fig 2-8 Definition of interfacial thickness,  $t_{total}$ ,  $t_{decane}$ ,  $t_{water}$  represented the interfacial thickness of decane/water, decane and water respectively.

表 2-3 是癸烷/水、甲苯/水、吡啶/水三个体系的界面层厚度。对于癸烷/水体系, 界面层厚度为  $4.58 \text{ \AA}$ , 与同步回旋加速器 X 射线反射实验所得  $4.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  的结果一致<sup>[70]</sup>。我们发现, 界面层厚度顺序如下: 吡啶/水 > 甲苯/水 > 癸烷/水。这表明三者之中吡啶的水溶性是最好的, 其次是甲苯, 最差的是癸烷。综合以上的分析可知, 油相在水中的渗透程度满足以下顺序: 乙酸 > 吡啶 > 甲苯 > 癸烷。

表 2-3 不同体系的界面层厚度  
 Table 2-3 interfacial thickness of different systems

体系名称	$t_{oil}(\text{\AA})$	$t_{water}(\text{\AA})$	$t_{total}(\text{\AA})$
癸烷/水	3.67	3.36	4.58
甲苯/水	4.28	4.28	5.19
吡啶/水	10.08	15.58	12.55

本文提出了用扩散系数来计算有机分子在水相中的扩散运移速度, 扩散系数可以通过以下公式来进行计算:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (2-2)$$

这里,  $R_i(t)$  是原子在  $t$  时刻原子所处的位置,  $R_i(0)$  是原子在初始时刻所处的位置。本文计算了不同组分沿  $Z$  方向的扩散系数。癸烷、甲苯、吡啶、乙酸的扩散系数分别为  $0.057 \times 10^{-10}$ ,  $0.063 \times 10^{-10}$ ,  $0.358 \times 10^{-10}$  和  $0.647 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。这说明这四种组分在水中的扩散运移能力为乙酸 > 吡啶 > 甲苯 > 癸烷。

从上面的分析可知, 从与水相的混溶程度以及在水相的扩散运移能力判断, 这四个组

分渗透吸附能力应满足顺序乙酸>吡啶>甲苯>癸烷。

### 2.3.3.3 原油组分与水分子竞争吸附的能力

在吸附的过程中,有机成分渗透穿过水膜,进而取代原本吸附于岩石表面的水分子。所以有机组分在岩石表面的吸附是一个过程取代水分子的过程。在此,本文对原油组分与水分子在岩石表面的竞争吸附能力进行了研究。

首先,本文计算了水分子与岩石表面的吸附能,计算结果为-2.97kJ/mol。在这里,我们定义了  $E_{difference}$  为原油组分与水分子间的吸附能差,可以由以下公式得出:

$$E_{difference}=E_{organic/silica}-E_{water/silica} \quad (2-3)$$

这里  $E_{organic/silica}$  为原油组分与岩石表面的吸附能,  $E_{water/silica}$  为水分子与岩石表面的吸附能。图 2-9 为不同原油组分的  $E_{difference}$ , 从图中可以看出,对于非极性分子,其吸附能差小于 0,这说明,非极性分子不能够取代水分子在岩石表面发生吸附;而对于极性分子,其吸附能差大于 0,这说明极性分子在渗透水膜后可以有效的取代在表面的吸附的水分子。对于乙酸分子,其吸附能远远大于水分子,所以导致了其在岩石表面形成单层膜结构。从原油组分的吸附能差的角度来判断,这四个组分渗透吸附能力应满足顺序乙酸>吡啶>甲苯>癸烷。

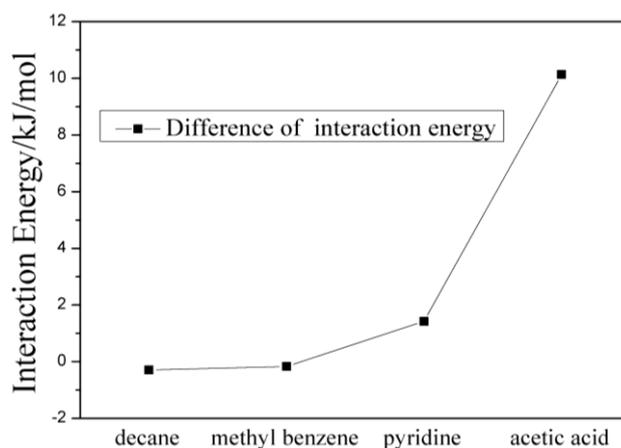


图 2-9 不同原油组分的吸能能差

Fig 2-9  $E_{difference}$  of different components with silica surface

基于对原油组分与表面结合强度、在水中的渗透能力、与水在岩石表面竞争吸附能力的分析,可以判断,这四种组分在水湿性岩石表面的渗透吸附能力应该为乙酸>吡啶>甲苯>癸烷。这和本文三元模型的模拟结果是一致的。

### 2.3.4 原油组分在岩石表面的两步吸附机制

基于以上的研究,由于极性分子较强的结合力和较好的水溶性,它们能够优先的穿

透水膜并吸附在岩石表面上。当极性分子吸附之后，将会削弱强亲水的岩石表面的亲水性。但极性分子在原油中的含量很小，并不足以使岩石表面的润湿性变成油湿，因此岩石润湿性的转变必然与非极性组分有关。从以上的分析可以知道，非极性分子难以直接吸附到水湿的岩石表面。因此，优先吸附的极性分子可能对其余的非极性分子的吸附具有促进作用。通过 2.3.3 节的探讨，吸附能力是由相互作用强度和水溶性决定的，而非极性分子的水溶性是不会因为极性分子的吸附而改变的。所以我们研究了非极性分子和新固体表面（有极性分子吸附的固体表面）之间相互作用强度的变化。

表 2-4 吡啶在表面吸附前后，水分子及原油组分与岩石表面的相互作用能  $E_{total}$ 、范德瓦尔斯作用能  $E_{vdW}$ 、静电作用能  $E_{coul}$

Table 2-4 Total interaction energies  $E_{total}$ , van der Walls potentials  $E_{vdW}$  and electrostatic potentials  $E_{coul}$  between different components and silica surface before and after adsorption of pyridine.

organic component	$E_{organic/silica} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{ele} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{vdW} / \text{kJ mol}^{-1}$
decane	-2.68	-0.08	-2.64
decane(after adsorption)	-7.70	-0.13	-7.57
methyl benzene	-2.80	-0.17	-2.64
methyl benzene(after adsorption)	-10.59	-1.13	-9.46
water	-2.97	-2.89	-0.08
water(after adsorption)	-2.18	-1.80	-0.38

经过分子动力学模拟，分别计算了非极性组分、水分子与有吡啶分子吸附的表面相互作用能。为了便于比较，表中还列出了非极性组分、水分子与纯二氧化硅表面的吸附能，表中同样包含了范德华作用能和静电势两个主要部分。从该表中可以看出，其一，在吡啶吸附之后，非极性组分和二氧化硅表面的结合能明显增加，这说明由于吡啶分子的吸附，增大了非极性组分与岩石表面的作用强度，这可能会导致了非极性组分在表面的吸附。其二，在纯二氧化硅表面，水分子与岩石表面吸附能的绝对值为  $2.97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，这要比癸烷和甲苯吸附能的绝对值大，这说明这两个非极性分子不能取代吸附在岩石表面的水分子。但是在表面吸附了吡啶之后，水分子与表面的结合能减小到增加到  $2.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，它比吡啶和甲苯要小的多，这说明这两个非极性分子可以取代吸附在岩石表面的水分子。

从上面的分析可以看出，预先吸附的吡啶分子能够明显的影响水分子和原油组分与岩石表面的相互作用，这主要归因于岩石表面极性的改变。在纯岩石表面，其具有很强的极性，导致与极性水分子之间存在很强的静电相互作用，而非极性的组分的相互作用较弱。在吸附的吡啶之后，二氧化硅表面的极性将会大幅度减少。因此，与水分子的静电

作用减少,而非极性组分的疏水作用与将会明显增加。从表2可以看到,水分子与表面相互作用能的减少主要是由于静电作用导致的,而癸烷和甲苯由于范德瓦尔斯作用能的增加导致了其与表面吸附强度的增大,这些结果进一步证实了我们的分析是正确的。

结合以上的分析,可以说明原油组分在二氧化硅表面的吸附存在两步过程。首先,原油极性组分能够优先渗透水膜在岩石表面发生吸附。其次,优先吸附的极性分子,一方面,通过范德华作用增加非极性组分与岩石表面的作用强度;另一方面,减少水分子与岩石表面的作用,进而增加非极性组分与水分子的竞争吸附能力,促进非极性分子在岩石表面吸附。

## 2.4 本章小结

本章中,我们考察了亲油性油藏形成的微观过程。采用分子动力学模拟,构建了不同原油组分在亲水岩石表面的吸附模型,研究各原油组分在岩石表面的渗透吸附能力,并进一步通过相互作用能、扩散系数、界面层厚度等参量对其微观吸附机理进行了分析。主要得到结论如下:

(1) 极性强的原油组分(吡啶、乙酸)能够渗透水膜,在砂岩表面发生吸附,而非极性组分(烷烃、甲苯)不能再水湿性岩石表面吸附;

(2) 极性强的原油组分之所以能够渗透水膜,在亲水岩石表面发生吸附,主要是由于以下三个因素引起的:与表面强相互作用力、在水膜中有较好的渗透能力、与水分子竞争吸附能力强;

(3) 油藏润湿性形成可分为两个过程,首先,原油极性组分优先渗透水膜在岩石表面发生吸附,实现油藏岩石由亲水性向亲油性初步转变。其次,优先吸附的极性分子促进原油中其余非极性组分进一步在表面吸附,实现亲油性油藏的形成。

## 第三章 表面活性剂调控油藏润湿性机理研究

### 3.1 引言

上一章中，我们研究了原油不同组分在亲水性岩石表面的吸附行为，揭示了油藏润湿性的形成机制，本章我们将开展表面活性剂调控油藏润湿性机理的研究工作。表面活性剂作为三次采油中一种重要的驱油剂，可以有效的调控油藏表面润湿性。目前围绕表面活性剂调控油藏润湿性机理已经展开了大量的研究，研究表明不同类型的表面活性剂改变岩石润湿性的机制不同，Bi 等人<sup>[28]</sup>评价了阳离子表面活性剂 CTAB 对 SiO<sub>2</sub> 粉末的润湿反转能力，研究结果表明，SiO<sub>2</sub> 粉末在经过油相十二烷烃表面处理后，粉末呈现出较强的油湿性。再将处理后的 SiO<sub>2</sub> 粉末用表面活性剂 CTAB 溶液浸泡，粉末会由油湿性向水湿性转变，并且当表面活性剂的浓度为临界胶束浓度时其改粉末润湿性的效果最佳。A. Seethepalli<sup>[29]</sup> 研究了烷基芳基聚氧乙烯磺酸盐、聚氧丙烯硫酸酯盐在方解石、石灰岩、大理石和白云岩表面的润湿能力和吸附能力，有效评价了这类阴离子表面活性剂调控油湿性岩石表面润湿性的能力。Salehi M 等<sup>[30]</sup>综合分析了阳离子阴离子表面活性剂以及阴离子表面活性剂调控油湿性岩石表面润湿性的能力，研究结果表明阳离子表面活性剂具有更强的润湿调控性能。虽然国内外的研究人员对表面活性剂改变固/液界面润湿性的行为做了大量的实验研究，并根据实验结果推测岩石润湿翻转的机理，但是，由于实验研究无法揭示岩石润湿翻转的微观过程，且不同的实验结果得出的润湿翻转机理也不尽相同，有待于进一步深入研究。

随着计算机技术的飞速发展和相关理论不断完善，分子模拟技术已发展成为一种可以从微观水平研究复杂问题的有效手段，为从分子水平考察体系的动力学、热力学及结构性质等信息创造了有利条件。Gui wu Lu 等<sup>[71]</sup>采用表面活性剂溶液/油/岩石模型，通过分子动力学模拟方法研究了三种表面活性剂在油湿性岩石表面的吸附行为：十六烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠及鼠李糖酯。研究结果表明，这三种表面活性剂可以有效降低原油在岩石表面的结合强度，从而将油膜从岩石表面剥离。Xiao bo Li<sup>[72]</sup>采用耗散动力学模拟方法对比了有无表面活性剂情况下油珠在岩石表面的吸附行为，研究结果表明表面活性剂对油珠的吸附行为有着显著的影响，可以有效的调控岩石表面的润湿性，使油珠从岩石表面剥离；同时文章还考察了水流作用对原油运移的影响，加入表面活性剂后，油珠可以变为油膜吸附在岩石表面上。Qian Liu 等<sup>[73]</sup>采用分子动力学模拟方法考察

了阳离子表面活性剂 CTAB 与油湿性岩石表面的微观作用过程, 研究表明表面活性剂 CTAB 通过范德瓦尔斯作用在油膜表面发生较强的吸附, 降低油水界面张力, 使得溶液中的水分子穿过油膜吸附在表面, 形成扩散通道, 最终将油膜剥离。从前人的研究工作中可以看出, 分子模拟技术能够提供表面活性剂/原油/岩石体系作用的详细信息, 为研究表面活性剂调控岩石表面润湿性机理提供了有利帮助。

本节, 我们主要考察了表面活性剂调控油藏润湿性的两种方式: 吸附调控润湿、剥离油膜调控润湿。

首先, 以甲基化二氧化硅表面作为疏水性岩石表面, 研究非离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、阴离子表面活性剂十二烷基氧乙烯醚硫酸钠(AES)和两性表面活性剂十二烷基甜菜碱 (BS-12)在其表面的吸附行为; 进一步构建表面活性剂在砂岩体系表面的吸附模型, 考察水滴与吸附了表面活性剂砂岩表面的作用行为, 揭示表面活性剂吸附调控油藏润湿性的微观机理;

其次, 构建油相十二烷烃在岩石表面的吸附模型, 考察非离子表面活性剂十二烷基二聚氧乙烯醚 ( $C_{12}E_2$ ) 剥离油膜的微观过程, 分析表面活性剂溶液与原油以及岩石表面的相互作用, 揭示表面活性剂剥离油膜调控油藏润湿性的微观机理;。

## 3.2 表面活性剂在亲油表面吸附行为研究

### 3.2.1 模型与计算方法

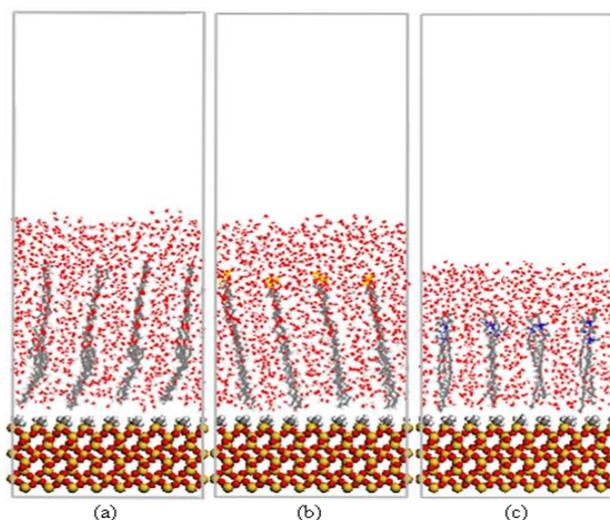


图 3-1 表面活性剂在亲油岩石表面吸附的初始构型

(a) 辛基酚聚氧乙烯醚 (b) 十二烷基氧乙烯醚硫酸钠 (c) 十二烷基甜菜碱

Fig 3-1 The initial configuration of surfactant adsorbed on oil-wet rock surface

分子动力学模拟通过 Accelrys 公司 Materials Studio 软件中的 Discover 和 Amorphous

cell 两个模块来实现。首先，构建非离子表面活性剂 OP-10、阴离子表面活性剂 AES 和两性表面活性剂 BS-12 的分子结构，并采用 COMPASS 力场对其进行优化；然后通过 Amorphous Cell 模块构建包含 16 个 OP-10、AES 和 BS-12 分子的单层膜结构；固体表面选择二氧化硅，并采用甲基对二氧化硅表面进行修饰，使其表现出疏水的性质，用于模拟油湿性表面；最后通过 Build Layer 命令将表面活性剂单层膜与固体表面组合便得到模拟的初始构型，如图 3-1 所示。模拟参数的设置参考 2.2.2 节。

### 3.2.2 结果与讨论

#### 3.2.2.1 表面活性剂平衡吸附构型

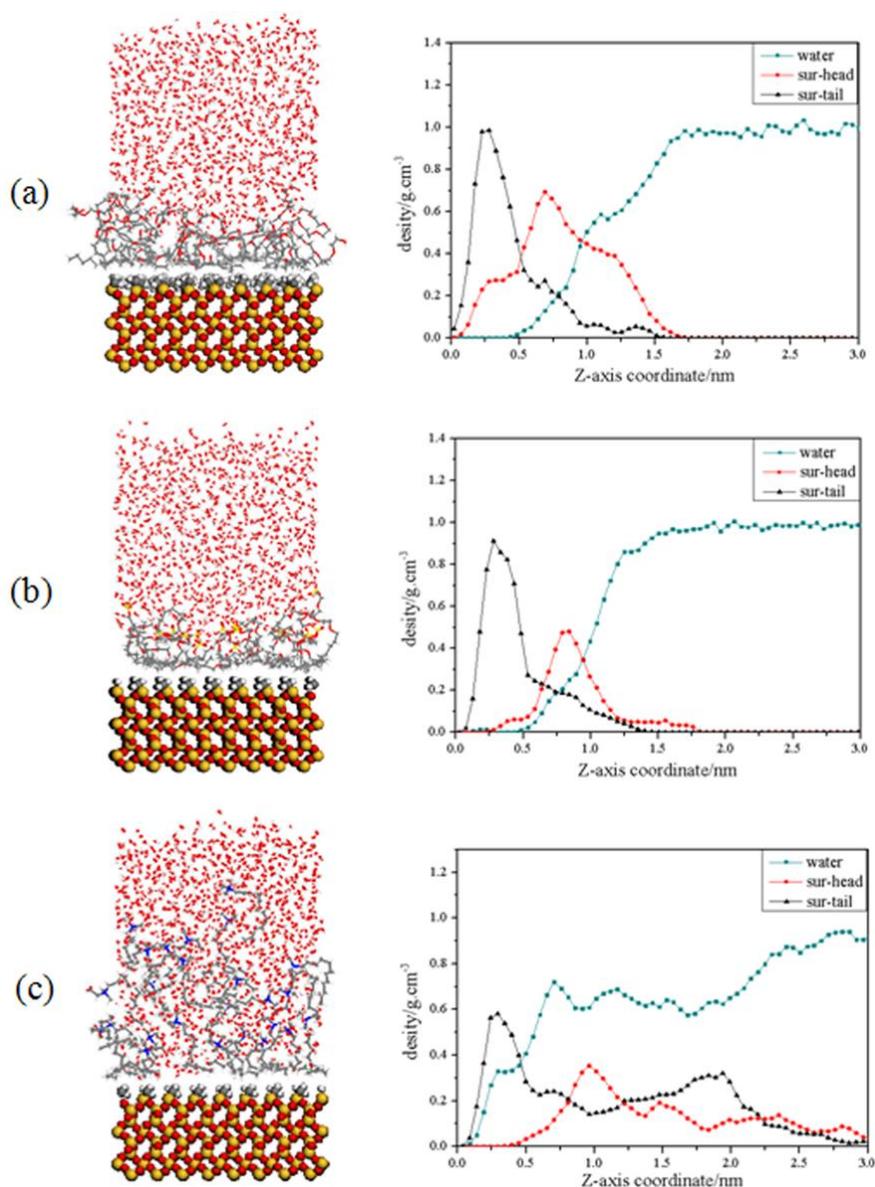


图 3-2 表面活性剂在亲油岩石表面吸附的平衡构型

Fig 3-2 The equilibrium configuration of surfactants with different concentrations adsorbed on oil-wet rock surface

表面活性剂在亲油岩石表面的平衡吸附构型如图 3-2 所示。可以看出, 非离子表面活性剂 OP-10 和阴离子表面活性剂 AES 吸附构型相似, 均在二氧化硅表面形成了单层自组装膜。进一步观察可以发现, 这两种表面活性剂的尾链与岩石结合较为紧密, 头基在水溶液中伸展。而两性表面活性剂十二烷基甜菜碱 (BS-12) 在岩石表面形成了类似双层膜的结构, 这两层表面活性剂膜通过头基结合, 并将其尾链分别伸展于岩石表面和水溶液中。

分析认为, 表面活性剂的吸附行为与其自身的分子结构有很大联系。对于 OP-10 和 AES 这两种表面活性剂, 一方面它们都有着较长的尾链, 与油湿性二氧化硅存在强疏水相互作用, 使其尾链在表面发生吸附。另一方面, 它们通过头基与水分子间的强极性作用, 使其头基在水溶液中能够有效伸展, 从而形成了尾链吸附于表面, 头基在水相伸展的自组装膜。而对于两性表面活性剂 BS-12, 首先, 与前两种表面活性剂类似, 它通过尾链与油湿性岩石表面的疏水作用在表面发生吸附, 并将头基伸展于水溶液中。但区别在于 BS-12 的头基同时存在正负电荷的基团, 如果这些分子在表面形成致密的自组装膜, 那么它们之间将会产生很强的静电排斥作用, 破坏体系稳定结构, 所以其在岩石表面优先形成一层密度较小的自组装膜结构。而溶液中其余表面活性剂的头基通过与优先形成自组装膜的表面活性剂发生正负电荷的吸引作用, 形成了第二层的自组装膜结构, 从而形成了上文描述的双层膜结构。

为了定量分析表面活性剂在亲油岩石表面的吸附形态, 本节考察了水分子、表面活性剂分子沿 Z 方向的密度分布曲线 (Z 方向为垂直于岩石表面方向)。水分子、表面活性剂分子尾链及头基的密度分布如图 3-2 所示。可以看出, 对于表面活性剂 OP-10 和 AES, 其尾链和头基的均只出现了一个较强的峰, 分别分布在 0.3nm 和 0.7nm, 这说明表面活性剂在岩石表面形成了自组装膜结构, 并且其尾链在表面吸附, 头基则在距离岩石表面较远的位置分布。进一步通过水分子的密度分布曲线发现, 水分子是在大于 1nm 的位置才达到了其体相密度  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。这说明由于表面活性剂在岩石表面形成了致密的自组装膜结构, 绝大部分水分子已经被驱离表面, 并与分布在离岩石较远的表面活性剂头基发生作用。而对于表面活性剂 BS-12, 可以明显的看出其尾链出现了两个峰, 分别分布在 0.3nm 和 2.0nm 处, 而 BS-12 头基的峰位于这两个峰之间, 这说明了表面活性剂出现了双层膜的结构, 且这两层表面活性剂膜是通过其头基连接在一起的。进一步通过水分子的密度分布曲线发现, 水分子在距离表面 0.7nm 的位置已经达到了其体相密度  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 这说明水分子并没有完全被驱离出岩石表面。

### 3.2.2.2 表面活性剂的吸附模型

由不同类型表面活性剂体系的平衡构型和密度分布曲线可知，表面活性剂在油湿性表面存在两种不同的吸附形态，如图 3-3 所示。对于非离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和阴离子表面活性剂十二烷基氧乙烯醚硫酸钠(AES)，它们的吸附形态比较相似，即表面活性剂在表面形成了一层自组装膜，其中尾链在表面吸附，头基在溶液中伸展，如图 I 所示。对于两性表面活性剂 BS-12,其吸附模型如图 II 所示，表面活性剂在岩石表面形成了双层膜的结构，且这两层表面活性剂膜通过头基进行连接。

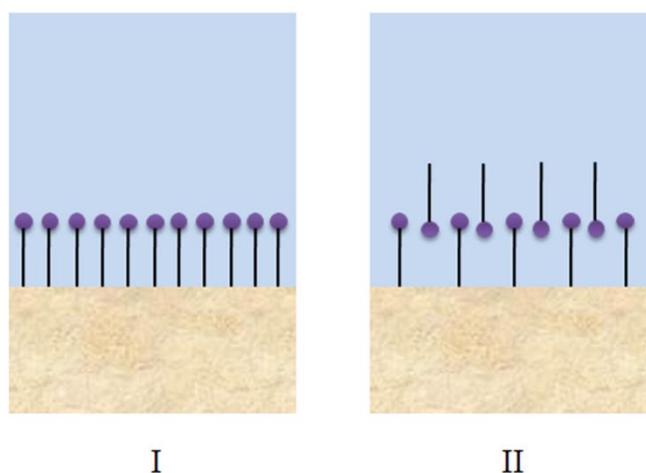


图 3-3 表面活性剂在亲油岩石表面吸附模型示意图

Fig 3-3 The schematic illustration of surfactants adsorbed on the oil-wet rock surface

对比这两种吸附模型，我们可以发现，通过这两种方式吸附的表面活性剂改变岩石表面润湿性存在明显差异。对于第 I 种吸附模型，表面活性剂将其头基暴露在岩石表面，它将会使油湿性的岩石发生润湿翻转，最终转变为亲水表面。这种方式改变润湿性的程度与表面活性剂头基的性质以及表面活性剂自组装膜的致密程度密切相关。对于第 II 种吸附模型，其改变岩石表面润湿性分为两个过程。首先，在表面活性剂溶液浓度较低时，其会在表面形成单层膜结构，这和模型 I 类似，将会使岩石发生润湿翻转，但由于这种单层膜的致密程度较小，其改变岩石润湿性的程度要比模型 I 小。随着表面活性剂溶液浓度的增加，溶液中的表面活性剂通过头基与第一层表面活性剂膜发生作用，形成了双层膜结构，这样表面活性剂会将其尾链暴露于岩石表面，从而使表面的亲水性在一定程度上降低。鉴于此，我们推测表面活性剂 OP-10、AES 都能有效的改变油湿性岩石表面的润湿性，且随着表面活性剂溶液浓度的增加，其形成自组装膜的致密度增大，改变润湿性的能力逐渐增强。对于表面活性剂 BS-12, 在浓度较小时，它能够在使油湿性岩石表面变为亲水，但由于自组装膜的密度较小使得其改变岩石润湿性的能力要弱于

OP-10、AES。而随着 BS-12 浓度增加使其在岩石表面形成双层膜结构，这将导致表面的疏水性又重新增强。这三种表面活性剂调控油藏润湿性能力的模拟结果与王所良等实验研究得到的结论十分吻合<sup>[74]</sup>，这说明了本节对不同类型表面活性剂在岩石表面吸附微观过程的分析是合理可靠的。

### 3.3 表面活性剂吸附调控润湿机理研究

通过上一节研究可知，不同类型的表面活性剂在表面的吸附形态是不同的，两性表面活性剂 OP-10 由于形成了双层膜的结构而使得其改变油湿性表面的效果不是很明显，所以本节选取了能有效调控亲油岩石润湿性的表面活性剂 OP-10、AES 作为研究对象，探讨其改变岩石表面润湿性的微观机理。

本节我们以表面活性剂 OP-10 和 AES 在亲油砂岩表面形成的自组装单层膜作为新表面，采用分子动力学模拟方法研究这层自组装单层膜的润湿行为，分析表面活性剂吸附对岩石表面润湿性影响，通过计算密度分布曲线、扩散系数等微观参量，揭示表面活性剂吸附调控油藏润湿性的微观机理；

#### 3.3.1 模型与计算方法

同上一节建模相类似，固体表面选择二氧化硅，并采用甲基对二氧化硅表面进行修饰；然后以甲基化二氧化硅表面作为基础，构建表面活性剂 OP-10 和 AES 在岩石表面的吸附构型；最后构建水团簇结构将其置于表面之上，如图 3-4 所示。模拟参数的设置参考 2.2.2 节。

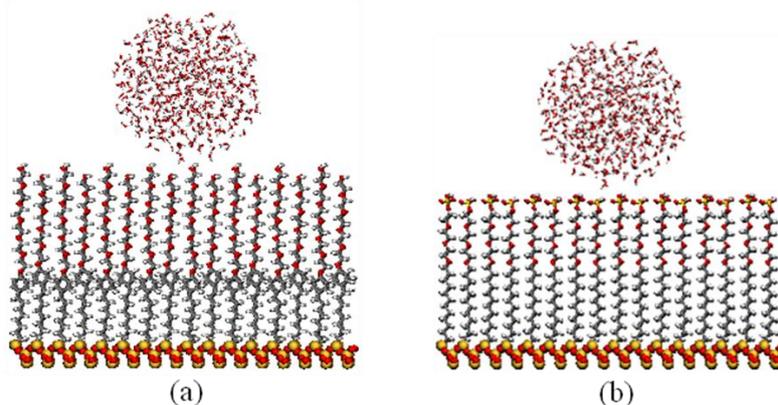


图 3-4 水滴在表面活性剂单层膜表面上吸附的初始构型

(a): OP-10; (b): AES

Fig 3-4 The initial configuration of water droplets on the surfactant self-assembled monolayers

(a): OP-10; (b): AES

### 3.3.2 结果与讨论

#### 3.3.2.1 平衡吸附模型

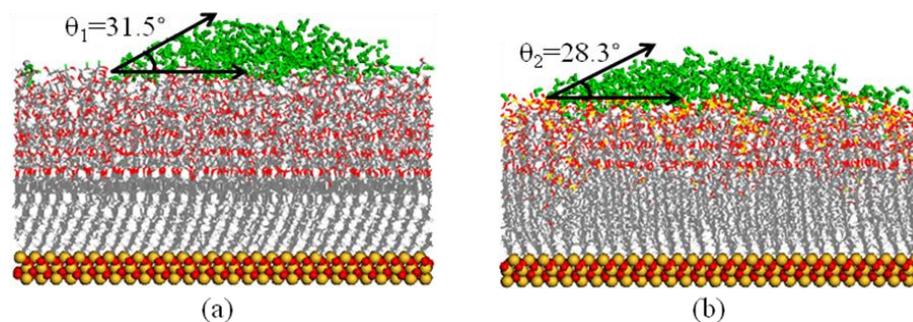


图 3-5 水滴在表面活性剂单层膜表面上的平衡吸附构型

(a): OP-10; (b):AES

Fig 3-5 The equilibrium configuration of water droplets on surfactant self-assembled monolayers

(a): OP-10; (b):AES

图 3-5 给出了水滴在两种表面活性剂自组装膜表面上的平衡吸附构型。从图中可以看出，水滴在自组装膜表面发生了铺展行为，表现除了良好的浸润性质；进一步，我们计算了水滴在两种自组装膜表面上的接触角，分别为  $31.5^\circ$  和  $25.3^\circ$ ，由此我们可以判断，表面活性剂吸附后，亲油岩石表面发生了润湿反转，表现出了很强的亲水性。

#### 3.3.2.2 水分子与吸附自组装膜亲油岩石表面的相互作用

从上面的分析中可以看出，表面活性剂吸附后岩石表面表现出显著的亲水特性。为了解释这种现象，本节计算了水分子与不同表面的相互作用能。根据公式 2-1，表 3-1 计算得出了水分子与 OP-10 和 AES 自组装膜表面以及甲基化二氧化硅表面的相互作用能。从表中我们可以看出以下几个方面的信息，首先，对于吸附了表面活性剂 OP-10 和 AES 的表面，水分子与岩石的相互作用能主要是库仑作用占主要因素，而对于油湿性的甲基化二氧化硅表面，水分子与岩石的相互作用能主要是由范德华作用占主要因素。由于范德华作用力较库仑作用力要小，所以从模拟结果中可以看出，水分子与吸附了表面活性剂的岩石表面作用强度更大。由于表面活性剂的吸附增加了水分子与岩石表面的结合强度，促使水团簇打破水分子间的相互作用，使其在岩石表面发生吸附铺展行为，导致岩石表面由油湿性向水湿性转变。其次，对比表面活性剂 OP-10 和 AES 这两种岩石表面，可以发现水分子与 AES 吸附的岩石表面具有更大的库仑相互作用，使其与该表面的作用强度更大。因此，较表面活性剂 OP-10,表面活性剂 AES 更能够有效的调控岩石表面润湿性，使其由油湿性向水湿性转变，这与上述计算得出的水滴在吸附了表面活

性剂 OP-10 和 AES 岩石表面的润湿角数据相吻合。

表 3-1 水滴与表面的相互作用能及库仑相互作用能、范德华作用能数值

Table 3-1 The interaction energies ( $E_{total}$ ) and coulomb interaction ( $E_{coul}$ ) and van der Waals interaction ( $E_{vdw}$ ) between water and surface

Monolayer	$E_{total}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E_{coul}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E_{vdw}/\text{KJ mol}^{-1}$
OP-10	-1581.23	-1492.07	-89.16
AES	-1617.07	-1614.03	-3.04
-CH <sub>3</sub>	-203.63	0	-203.63

### 3.4 表面活性剂剥离油膜调控润湿机理研究

上一节我们研究了表面活性剂吸附调控油藏润湿性的微观作用机理，本节我们将开展表面活性剂剥离油膜调控油藏润湿性的研究。采用分子动力学模拟方法研究十二烷基聚氧乙烯醚剥离岩石表面油膜的微观过程，明确表面活性剂吸附、水溶液的扩散迁移在油膜剥离过程中所发挥的作用；通过计算原油在岩石表面的粘附功及相互作用能，揭示表面活性剂剥离岩石表面原油的微观机理。

#### 3.4.1 模型与计算方法

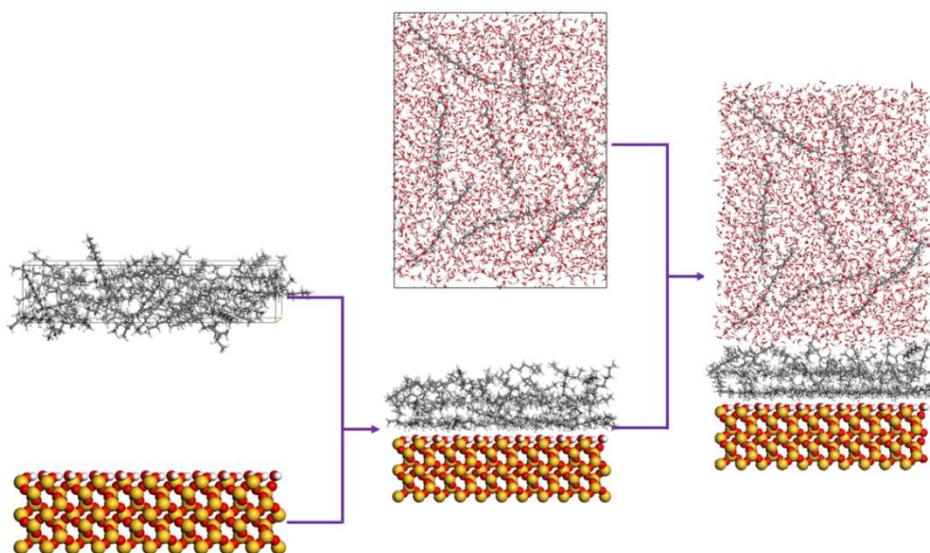


图3-6 模拟体系构建过程及初始构型

Fig 3-6 Preparation of the initial configuration of the simulation system

本节的建模及计算工作均基于Materials Studio软件平台。首先，以二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）模拟砂岩，选取（001）面作为研究表面，体系大小为4.42nm×4.25nm×1.26nm；以癸烷

(C10) 模拟油相, 利用Amorphous Cell模块构建无定形油膜结构, 共包含60个C10分子; 将油膜置于SiO<sub>2</sub>表面上, 通过1ns分子动力学 (MD) 模拟得到吸附油膜的SiO<sub>2</sub>表面, 该表面呈现为亲油性。其次, 构建十二烷基二聚氧乙烯醚 (C<sub>12</sub>E<sub>2</sub>) 表面活性剂溶液结构, 体系中共包含8个C<sub>12</sub>E<sub>2</sub>分子和3200个水分子。最后, 通过Build Layer命令将表面活性剂溶液结构与亲油性SiO<sub>2</sub>表面组合在一起便得到模拟所需的初始构型, 如图3-6所示。模拟过程中采用的力场及求和方法的设置参考2.2.2节, 模拟时间为5000ps, 步长选择1.0fs。

### 3.4.2 结果与讨论

#### 3.4.2.1 表面活性剂剥离岩石表面原油的微观过程

##### (1) 平衡构型分析

油藏岩石表面 (SiO<sub>2</sub> 表面) 本身呈现为亲水性, 其表现出亲油性是由于原油分子将水分子驱替后吸附在岩石表面造成的。模拟过程中, 首先在岩石表面放置油膜, 经过 1ns MD 模拟后, 结果如图 3-7 所示。

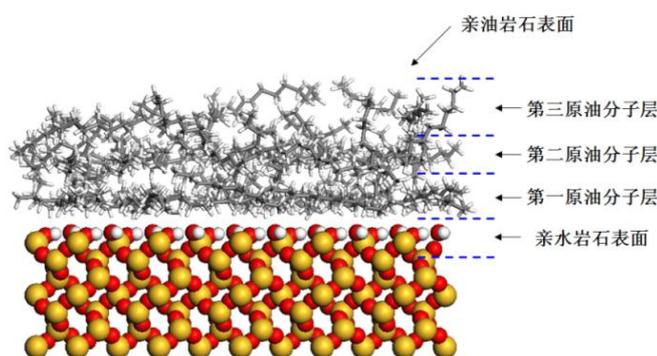


图 3-7 原油在岩石表面的平衡吸附构型

Fig 3-7 The equilibrium configuration of oil molecule adsorbed on the silica surface

从图中可以看出, 原油分子稳定的吸附在岩石表面上, 形成三层层状结构, 岩石表面由亲水性转变为亲油性; 靠近岩石表面的第一层原油中, 分子平行吸附, 形成完整、致密、有序的聚集体, 而远离岩石表面的第二层和第三层原油的致密性及有序性均降低。因此, 打破原油分子的有序层状结构是剥离岩石表面原油的关键。

在吸附原油的亲油岩石表面放置非离子表面活性剂溶液, 经过 5ns 模拟后, 其平衡构型如图 3-8 所示。可以看出, 油膜完全从岩石表面剥离, 原油分子发生相互交织缠绕, 转变为球状油滴, 表面活性剂分子吸附在油水界面, 形成水包油结构; 岩石原有表面裸露出来, 并被水分子占据, 呈现为亲水性。这表明表面活性剂能够将吸附在岩石表面上的原油剥落下来, 使其投入流动状态并被驱出, 从而提高驱油效率; 同时将岩石表面从

亲油性转变为亲水性，实现油藏岩石的润湿反转，有利于进一步提高原油采收率。表面活性剂剥离岩石表面原油的过程与岩石/溶液之间的相互作用密切相关，接下来将对原油剥离的微观过程进行进一步分析。

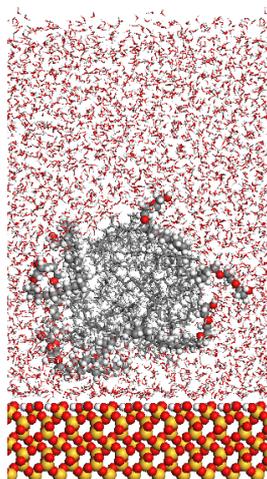


图 3-8 表面活性剂剥离岩石表面原油的平衡构型

Fig 3-10 The equilibrium configuration of oil detachment from the silica surface using surfactants

(2) 岩石表面原油剥离的微观过程

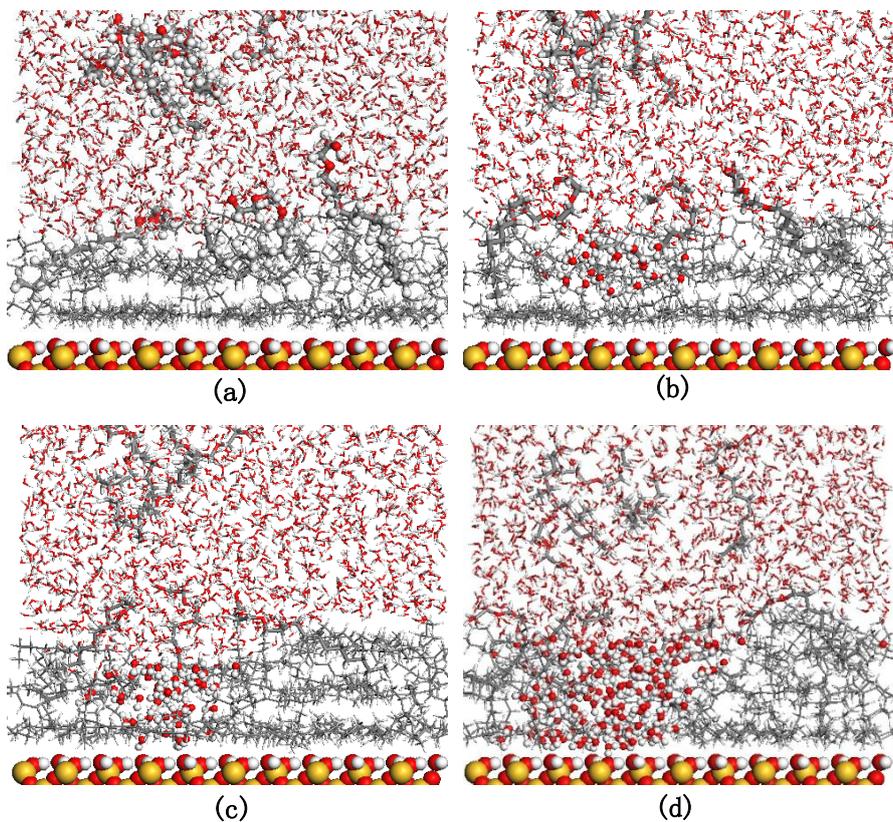


图 3-9 水分子扩散通道形成过程示意图

Fig 3-9 The snapshots of the formation of the water diffusion channel

(a) 200ps; (b) 500ps; (c) 650ps; (d) 800ps

随着模拟时间增加,吸附在岩石表面的油膜逐渐被剥离,通过分析模拟过程的轨迹信息可以发现,首先表面活性剂分子通过扩散迁移而吸附在油水界面,其尾链与 C10 分子通过疏水相互作用相互交织,而亲水头基仍然存在于水相中,如图 3-9 (a)所示。表面活性剂分子在油水界面吸附后,其尾链与原油分子的疏水相互作用及亲水头基与岩石表面之间的静电相互作用将使油膜的上层层状结构被打破,产生一些空隙结构,油膜在岩石表面的吸附稳定性降低。与此同时,围绕在表面活性剂周围的水分子将通过扩散迁移进入这些空隙中,如图 3-9 (b)所示。

进入空隙中的水分子与岩石表面之间产生强烈的静电相互作用,继续向岩石表面迁移扩散,最终突破靠近表面的原油层而吸附在岩石表面上。至此,吸附在岩石表面油膜的层状结构被破坏,在表面活性剂溶液与岩石之间形成了一条水及表面活性剂分子向岩石表面扩散迁移的通道,如图 3-9 (c)所示。水分子吸附在岩石表面后,岩石表面有大量羟基存在,水分子与岩石表面羟基之间产生强烈的氢键相互作用,使水分子稳定的吸附在表面;同时,扩散通道及表面活性剂溶液中的水分子之间也存在氢键,这一氢键网络结构促使更多的水分子通过扩散通道吸附在岩石表面,水分子扩散通道随着模拟时间增加不断增大。如 3-9 (d)所示。

随着水分子扩散通道的不断扩大,水分子在氢键作用下形成水化层结构,并沿岩石表面不断铺展,平行吸附于岩石表面的原油分子逐渐被卷起而垂直吸附在岩石表面上,油膜转变为油滴结构,如图 3-10 (a)所示。随着模拟时间增加,水分子继续向油-固界面扩散占据岩石表面,原油分子进一步被卷起。同时,表面活性剂分子吸附在油水界面降低了界面张力,打破固-油-水三相接触线的平衡状态,三相接触线不断收缩,表面活性剂分子还可通过水分子扩散通道吸附在岩石表面降低表面能,也有利于原油从岩石表面的剥离。在上述两方面作用下,固-油-水三相接触线不断收缩,原油逐渐从岩石表面被卷起,如图 3-10 (b)、(c)、(d)所示。

随着剥离过程的继续进行,固-油-水三相接触线将会变的很小(图 3-10 (e)所示),原油将不能稳定的吸附在岩石表面上,最终油滴完全从岩石表面剥离,岩石原油表面裸露出来,呈现为亲水性,表面活性剂分子吸附在油水界面形成稳定的水包油结构,如图 3-10 (f)所示。

通过上述分析可以得出,非离子表面活性剂溶液剥离岩石表面原油经历了三个阶段。首先,表面活性剂分子通过扩散吸附在油水界面破坏油膜的层状结构,水分子静电相互作用迁移吸附至岩石表面,形成水分子扩散通道(第一阶段)。其次,水分子与岩

石表面形成氢键，促使更多的水分子吸附在岩石表面，同时表面活性剂分子吸附在油水界面和岩石表面降低了界面张力，打破固-油-水三相接触线的平衡状态，三相接触线不断收缩，油膜逐渐被卷起（第二阶段）。最后，当固-油-水三相接触线变得很小时，原油将不能稳定吸附而从岩石表面完全剥离，形成水包油结构，岩石表面转变为亲水性（第三阶段）。

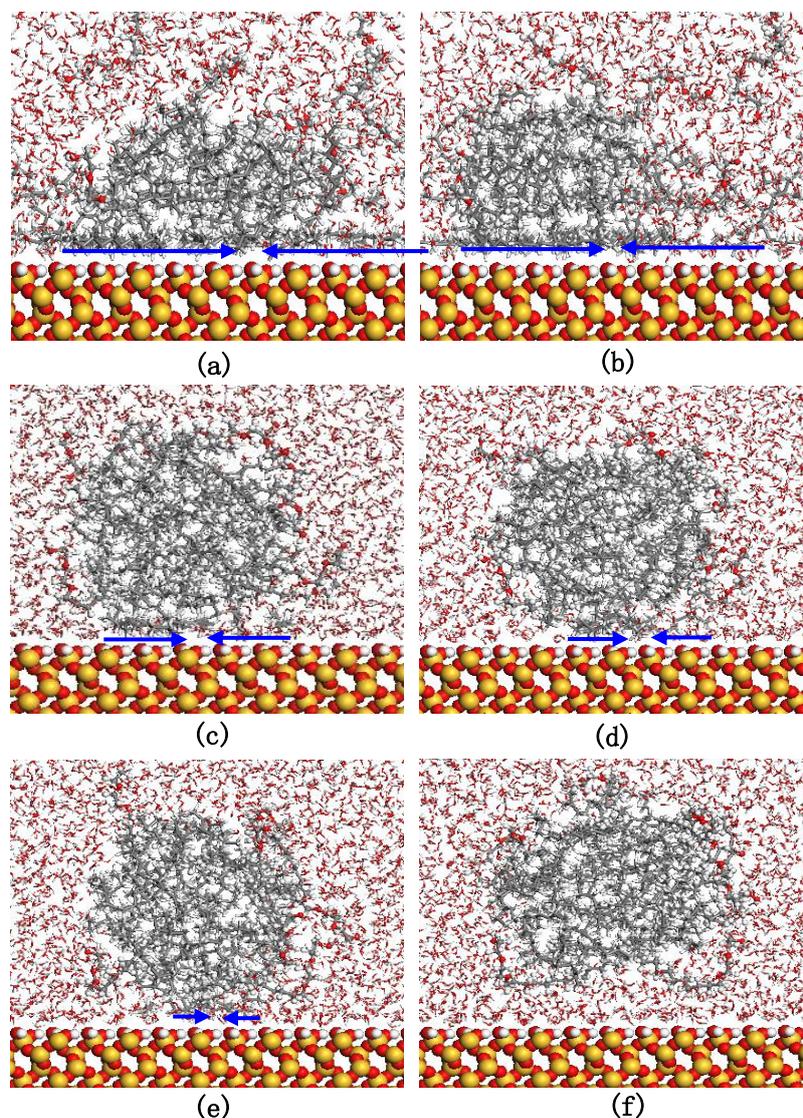


图 3-10 固-油-水三相接触线收缩过程图

Figure 3-10 The snapshots of the shrinking of solid-oil-water contact line

(a) 0.9ns; (b) 1.5ns; (c) 2.5ns; (d) 3ns; (e) 4ns; (f) 5ns

#### 3.4.2.1 表面活性剂剥离岩石表面原油的微观作用机理

##### (1) 表面活性剂-原油-水-岩石之间的相互作用

表面活性剂作用下原油从岩石表面的剥离与它们之间的相互作用密切相关，通过对上述剥离过程的分析可知，原油的剥离和表面活性剂与原油之间的疏水相互作用、水及

表面活性剂分子与岩石表面之间的静电相互作用、水分子与岩石表面之间的氢键相互作用、表面活性剂降低界面张力作用有直接关系。

表 3-2 部分原子电荷分布  
Table 3-2 The atom charge distribution

Charge	O	H	Si
C <sub>12</sub> E <sub>2</sub>	-0.57	0.41	\
H <sub>2</sub> O	-0.82	0.41	\
SiO <sub>2</sub>	-0.76	0.35	1.73

表面活性剂尾链和原油分子均为碳氢链组成，呈现疏水性，因此当表面活性剂吸附在油水界面时，两者之间存在产生较强的疏水相互作用，表面活性剂的尾链插入油膜中，破坏原始结构而使其稳定性降低。此外，水及表面活性剂分子与岩石表面之间还存在静电相互作用，表 3-2 中给出了表面活性剂中羟基、水分子及岩石表面原子的电荷分布，可以看出表面活性剂、水及岩石表面的 O 及 H 原子带有较多电荷，因此它们之间存在强烈的静电相互作用，导致水分子能够穿过油膜吸附在岩石表面上，形成扩散通道。

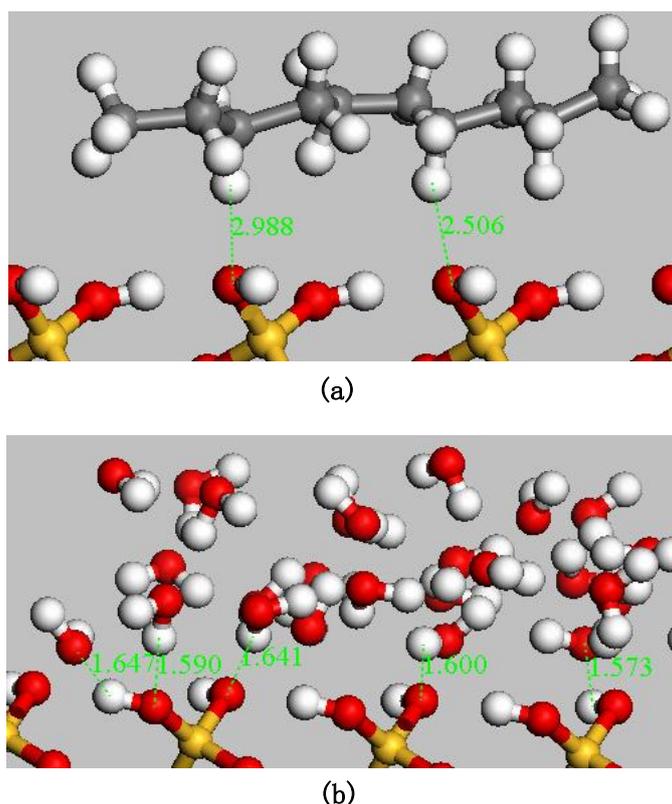


图 3-11 原油及水分子与表面之间距离分布图

Fig 3-11 The distance distribution of the oil and water molecule on the silica surface  
(a) oil; (b) water

图 3-11 为吸附的原油分子及水分子与岩石表面之间距离的分布图，可以看出原油

分子 (C10) 中的 H 原子与表面 O 原子之间的距离均大于 0.25nm, 这表明未形成氢键, 且 C10 为非极性分子, 故其在岩石表面的吸附主要通过范德华相互作用; 而水分子 O 原子与表面中 H 原子及水分子中 H 原子与表面 O 原子之间的距离均在 0.16nm 左右, 说明两者之间形成氢键, 同时溶液中水分子间也存在氢键网络结构。因此, 溶液中的水分子沿扩散通道不断向岩石表面迁移, 吸附之后通过氢键和静电作用占据岩石表面, 并将原油分子逐渐卷起。此外, 表面活性剂分子吸附在油水界面和固体表面降低界面张力, 打破固-油-水三相接触线的平衡状态, 三相接触线不断收缩, 原油逐渐被剥离。

## (2) 原油在岩石表面的粘附功

原油在岩石表面能够稳定吸附关键是由于其与岩石具有高的粘附强度, 粘附功是揭示粘附能力强弱最直接的参量; 而原油的剥离则与其在岩石表面粘附功的变化具有直接关系, 粘附功越小, 原油的粘附能力越弱, 越容易从岩石表面被剥离。因此, 我们进一步研究了剥离过程中油膜在岩石表面粘附功的变化, 以揭示其微观机理。粘附功通过以下公式计算得出:

$$W = \sigma(1 + \cos\theta) \quad (3-1)$$

其中,  $W$  为粘附功,  $\sigma$  为油水界面张力,  $\theta$  为原油在岩石表面的接触角。

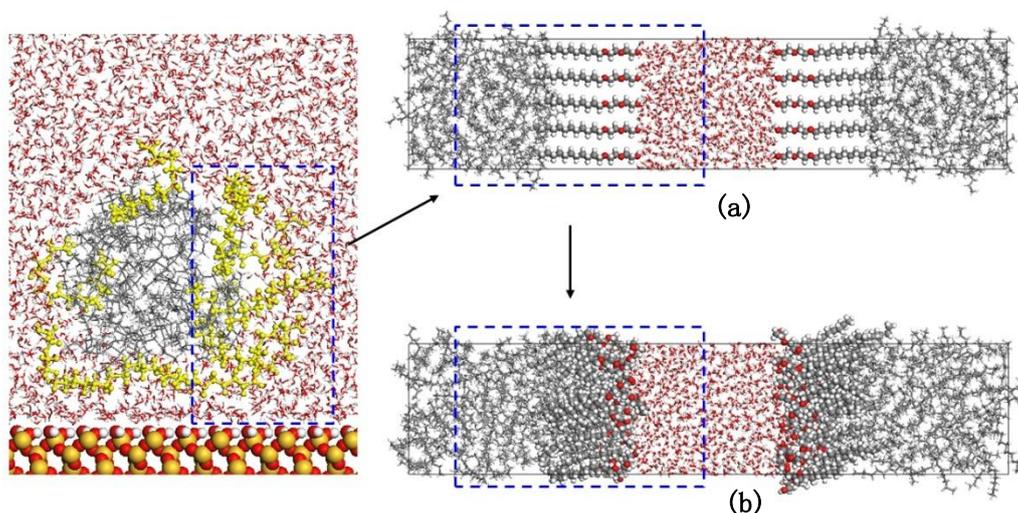


图 3-12 油水界面张力计算模型

Fig 3-12 The calculation model of the oil/water interface tension

(a) initial configuration; (b) equilibrium configuration

通过构型变化可知, 表面活性剂分子最终稳定的吸附在油水界面, 如图 3-12 左图所示。为此, 我们仅选取表面活性剂/油/水界面部分, 假设 C<sub>12</sub>E<sub>2</sub> 在油水界面达到饱和吸附, 构建图 3-12 (a)所示的微观模型以定量计算 C<sub>12</sub>E<sub>2</sub> 吸附后油水界面张力值, 体系大小

为  $2.88\text{nm} \times 2.88\text{nm} \times 10.32\text{nm}$ 。模拟过程中采用的力场及求和方法的设置参考 2.2.2 节，步长选择 1.0fs。首先固定水分子及表面活性剂头基，对体系进行 50psNVT 系综的模拟退火；然后解除固定，再进行 300psNPT 系综的动力学模拟，最后再进行 2nsNVT 系综的动力学模拟，平衡构型如 3-12 (b)所示。

从表面活性剂/油/水界面体系平衡模拟构型可以看出，表面活性剂分子分布在油水界面过渡区域，极性头基与水相通过静电相互作用和氢键作用结合在一起，而疏水链则与油相通过范德华相互作用发生融合，形成稳定有序的单层膜结构；这种单层膜能够增加油水界面的界面层厚度，减小界面形成能，从而降低油水界面张力。通过平衡模拟构型我们进一步定量测定了表面活性剂/油/水体系界面张力值，计算公式如下：

$$\gamma = \frac{1}{2} L_z \left[ P_{zz} - \frac{1}{2} (P_{xx} + P_{yy}) \right] \quad (3-2)$$

其中， $\gamma$  为界面张力， $L_z$  为体系沿垂直于界面方向（Z 方向）的长度， $P_{zz}$  为沿垂直于界面方向的压力， $P_{xx}$ 、 $P_{yy}$  为沿平行于界面方向的压力。根据公式 (3-2) 计算得出表面活性剂//油/水界面体系的界面张力值为  $2.45\text{mN/m}$ ，与文献中的计算结果基本一致。与纯癸烷/水界面张力相比 ( $52.2\text{ mN/m}$ )，表面活性剂分子吸附在油水界面后，大大降低了其界面张力，界面张力的降低导致吸附在岩石表面的油滴受力平衡被打破，固-油-水三相接触线将变得不稳定并逐渐收缩，三相接触线的收缩将会导致油滴在岩石表面的接触角发生变化，呈逐渐增大的趋势。

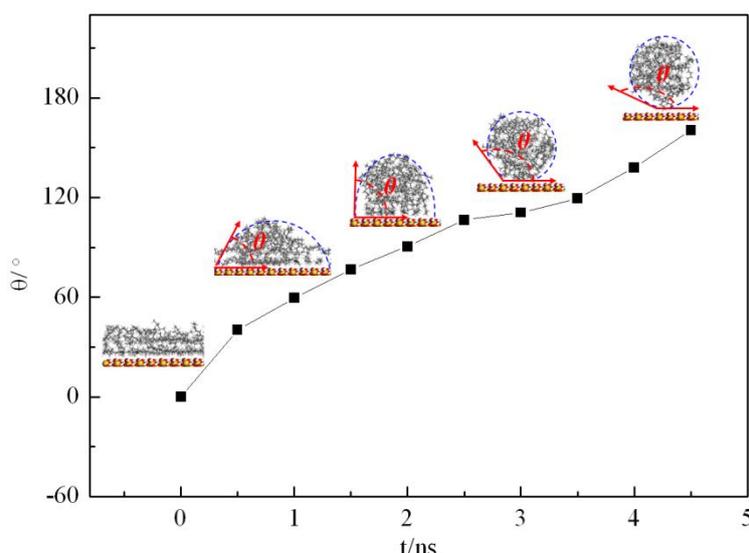


图 3-13 原油在岩石表面接触角随模拟时间变化图

Fig 3-13 The contact angle of oil on rock surface with the simulation time increased

根据 Fan<sup>[75]</sup>提出的方法, 近似将油滴看作理想球体的一部分, 我们进一步计算出了不同模拟时间条件下原油在岩石表面的接触角数值, 如图 3-13 所示。可以看出, 随着模拟时间增加, 原油分子逐渐从表面被卷起, 在岩石表面的接触角逐渐增大, 最终脱离表面; 同时, 水分子逐渐吸附占据岩石表面, 岩石本身的羟基化表面裸露出来, 由亲油性转变为亲水性。

由界面张力和接触角的模拟结果, 根据公式(3-1)我们计算出了原油在岩石表面粘附功随模拟时间的变化, 如图 3-14 所示; 同时为形成对比, 我们还计算了无表面活性剂时, 油膜在岩石表面的粘附功, 其数值为 104.4mJ/m<sup>2</sup>。可以看出, 随着模拟进行, 在表面活性剂溶液作用下, 表面活性剂分子吸附在油水界面降低其界面张力, 导致粘附功减小, 0.5ns 时便迅速减小到 4.32mJ/m<sup>2</sup>; 这一效应同时破坏了油膜的平衡吸附状态, 促使原油在岩石表面的接触角随着模拟时间增加而逐渐增大; 接触角的增大进一步导致粘附功降低; 最终当粘附功变得很小时 (4.5ns 时值为 0.14 mJ/m<sup>2</sup>), 不足以使原油稳定吸附而从岩石表面被剥离下来。因此, 原油在岩石表面粘附功的不断减小是导致油膜剥离最根本的原因。

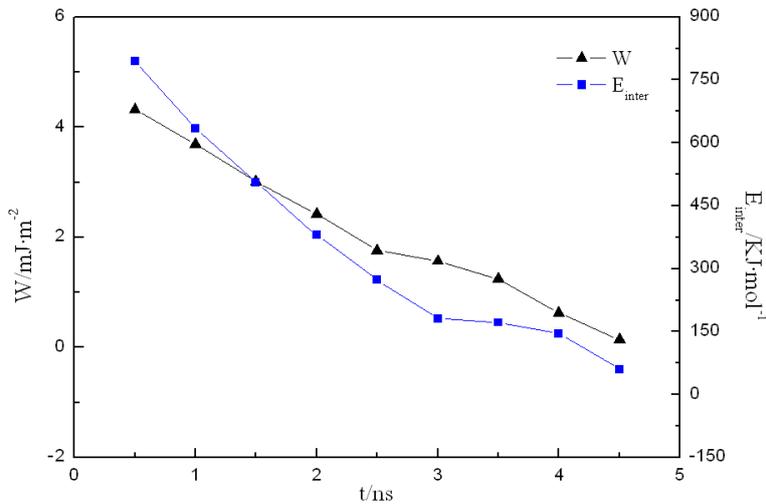


图 3-14 原油在岩石表面粘附功及相互作用能随模拟时间变化图

Fig 3-14 The work of adhesion and interaction energy between oil and rock surface with the simulation time increased

从微观角度来说, 原油在在岩石表面粘附能力的强弱与两者之间的相互作用密切相关, 相互作用越强, 粘附能力就越强。相互作用能的计算公式如下:

$$E_{inter} = E_{oil+surface} - (E_{oil} + E_{surface}) \quad (3-3)$$

其中,  $E_{inter}$  为相互作用能,  $E_{oil+surface}$  为原油与表面的总能量,  $E_{oil}$  为油膜的能量,  $E_{surface}$

为未吸附原油时岩石表面的能量。相互作用能的绝对值越大，表示两者的相互作用就越强，原油与岩石表面相互作用能绝对值的计算结果如图 3-14 所示，同时我们还计算了无表面活性剂时，两者之间的相互作用能，其绝对值为  $1038.87\text{KJ/mol}^{-1}$ 。可以看出，随着模拟时间增加，相互作用能逐渐减小，这表明两者之间的相互作用强度降低，原油在岩石表面的粘附能力逐渐减弱。同时还可看出，粘附功与相互作用能之间具有很好的对应关系，相互作用能减小，粘附功也随之降低，因此可通过相互作用能来间接判断原油在岩石表面的粘附能力。

综合上述分析，岩石表面原油的剥离是表面活性剂、水、原油及岩石表面之间综合作用的结果，其根本原因是由原油在岩石表面粘附功的变化所导致的；原油在岩石表面的粘附功与相互作用能之间具有良好的对应关系，因此可通过微观的相互作用能来间接判断宏观的粘附能力。

### 3.5 本章小结

本章中，我们采用分子动力学模拟方法研究了表面活性剂调控油藏润湿性的两种方式：吸附调控润湿、剥离油膜调控润湿，针对调控润湿方式的不同合理设计模型，对润湿调控作用机理进行解释。主要得到如下结论：

(1) 非离子表面活性剂 **OP-10** 和阴离子表面活性剂 **AES** 通过尾链的疏水作用在亲油砂岩表面形成自组装单层膜，将亲水基团暴露在岩石表面，能有效的改变亲油砂岩表面的润湿性；而两性表面活性剂 **BS-12** 首先通过疏水作用形成第一层单层膜，再利用亲水基团间的静电相互作用形成双层膜的结构，将其尾链暴露于岩石表面，不能有效的改变亲油砂岩表面润湿性；

(2) 表面活性剂 **OP-10** 和 **AES** 在岩石表面吸附后，可以有效的调控岩石表面的润湿性，使水滴在岩石表面发生吸附铺展，表现的很强的亲水能力。这两种表面活性剂调控岩石表面润湿性主要是由于其能在岩石表面形成单层自组装膜结构，将亲水基团暴露于岩石表面，从而有效的增加表面与水分子的静电相互作用，使得水分子与表面作用强度增加，促进水滴在岩石表面发生吸附铺展。进一步研究表明，阴离子表面活性剂 **AES** 比非离子表面活性剂 **OP-10** 具有更强的润湿调控能力，这主要是由于水分子与 **AES** 吸附的岩石表面具有更大的库仑相互作用，使其与该表面的作用强度更大，促使水分子在岩石表面进一步铺展，从而更加高效的调控岩石表面润湿性。

(3) 表面活性剂作用下油膜从岩石表面剥离经历了三个阶段，首先表面活性剂吸附

在油水界面，破坏其层状结构，促使水分子扩散吸附在岩石表面，形成运移通道；其次，水分子与岩石表面形成氢键，促使更多的水分子吸附，迫使固-油-水三相接触线不断收缩；最后当油滴与岩石表面的接触线变的很小时，油滴从岩石表面剥离，裸露出原有的岩石表面，并被水分子占据，表面呈现为亲水性。

## 第四章 油藏岩石润湿性对油滴吸附行为影响的分子模拟研究

### 4.1 引言

油藏润湿性对油/水相对渗透率、毛管力、残余油分布具有显著的影响，是控制原油流动及其分布的主要因素，合理的调控润湿性对提高采收率有重要的意义。

早期的研究表明，在水驱油开采过程中，水湿性油藏的开采效率要比油湿性油藏的开采效率高。但随着近些年研究的不断深入，许多实验得出了与早期研究相矛盾的结论，即中性水湿油藏的采收率更高。出现这种相矛盾的结论可能是由于开采过程中使用了不同类型的化学驱油剂引起的。由于不同的化学驱油剂具有不同的驱油方法以及驱油机理，使得研究得出的润湿性影响采收率的规律也不尽一致。目前广泛应用于三次采油的化学剂主要有碱、聚合物以及表面活性剂，这些化学驱油剂调控油藏润湿性提高油藏采收率的机理不尽一致。因此，有必要针对特定种类的化学驱油剂，研究其润湿性调控对油藏采收率的影响规律，为进一步针对性的调控油藏润湿性提高理论指导。

近年来，自组装膜技术已经发展成为一种简单有效的改变表面润湿性的方法<sup>[76-81]</sup>。研究油滴在不同自组装膜表面的吸附可以反映表面润湿性如何影响油滴的吸附行为，有效揭示润湿性调控提高原油采收率的机制。

随着计算机计算性能的大幅增加，分子模拟已经广泛用于自组装膜的研究，解决了许多科学和工业领域中的问题，如润湿机理、缩微成像、润滑、腐蚀、医学和生物相容性等<sup>[82-90]</sup>。Rahul Godawat 等<sup>[91]</sup>采用分子模拟方法研究了不同自组装膜润湿性。Zhen Xu 等<sup>[92]</sup>研究了不同自组装膜表面的水化行为。这些研究都证明了分子模拟可以有效地探索自组装膜表面的流体性质。

本章采用了分子动力学方法和量子力学相结合的方法，首先，构建六种具有不同表面润湿性的自组装膜表面，研究油滴在这六种自组装膜表面上的吸附行为和结构变化。其次，计算油-自组装膜和水-自组装膜相互作用，考察油滴在自组装膜表面上构型变化的驱动力。最后，研究自组装膜表面附近水分子的性质，揭示油滴的吸附剥离机制。

### 4.2 模型构建

#### 4.2.1 量子化学计算

本文的建模及计算工作均基于 Materials Studio 软件平台，其中量子化学是采用

Materials Studio 软件中的 DMol<sup>3</sup> 单元来进行计算。运用广义梯度 GGA/PBE 方法, 在双数值基组(DNP)水平上进行全电子计算。自洽场收敛标准为  $10^{-6}$  Ha, 原子截断半径为 0.37 nm。

#### 4.2.2 分子动力学模拟

分子动力学是采用 Materials Studio 软件中的 Discover 和 Amorphous 模块来进行计算。所构建的模型包括自组装膜表面以及油滴结构。

自组装膜表面: 在 MS 软件的数据库中调取石英结构, 沿 (001) 晶向切取厚度为 1.26 nm 的石英周期性单元。然后, 用六种不同的自组装膜修饰二氧化硅表面, 包括甲基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ , 醚基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{OCH}_3$ , 酯基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$ , 氨基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ , 羟基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$  和羧基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ 。在这之后, 构建一个自组装膜表面足够大的超晶胞以确保油滴能够完全润湿。每个自组装膜由 90 个烷基链组成, 放置在一个排列有序的无缺陷的  $10 \times 9$  的方阵中, 每个链平均占有面积为  $20 \text{ \AA}^2$ 。自组装膜表面的维度是  $x = 44.19 \text{ \AA}$ ,  $y = 42.52 \text{ \AA}$ ,  $z \approx 27 \text{ \AA}$ 。

油滴结构: 本文以十二烷作为油相, 首先构建一个半径为  $14 \text{ \AA}$ 、包含 22 个十二烷分子的半球形油滴, 然后, 将油滴放在含有 1905 个水分子的水溶液中。这个溶液盒子的大小为  $x = 44.19 \text{ \AA}$ ,  $y = 42.52 \text{ \AA}$ , and  $z = 40.42 \text{ \AA}$ 。

然后, 将溶液盒子放置在自组装膜表面上以构建初始模型 (如图 1 所示)。

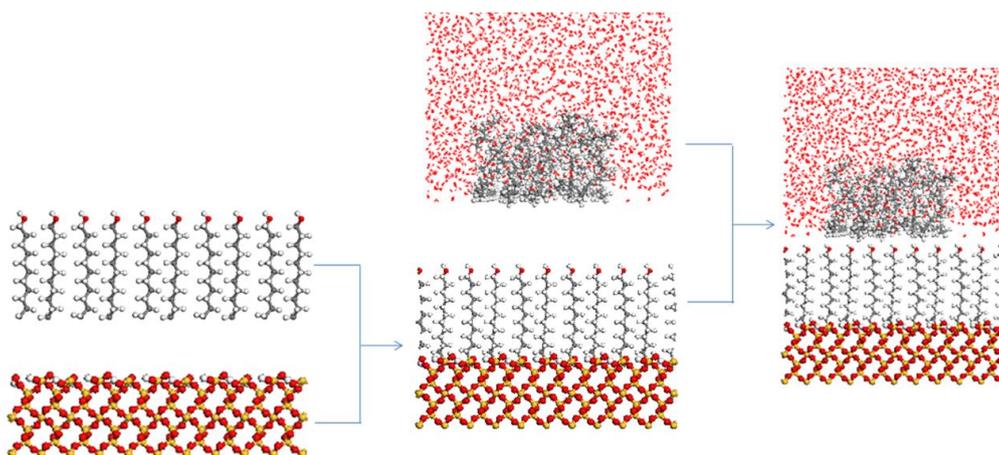


图 4-1 水溶液中的油滴吸附在自组装膜表面的建模过程

Fig 4-1 Preparation of oil droplet adsorbed on the SAM surfaces in aqueous solution

模拟过程中, 固定  $\text{SiO}_2$  表面所有原子的坐标, 运用 Minimizer 工具中的 Smart 方法对体系进行结构优化, 采用 Andersen 方法对体系温度进行控制, 模拟温度设置为 298 K,

采用 Atom Based 方法计算范德华作用，截断半径为 1.25 nm(spline width: 0.30 nm, buffer width: 0.10 nm)，库仑相互作用则通过 Ewald 方法进行计算。模拟过程中采用周期性边界条件，并在体系上方加入真空层防止由于周期性边界条件引起体系内分子的重复作用。模拟时间为 1000ps，步长选择 1.0fs。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 自组装膜表面润湿性

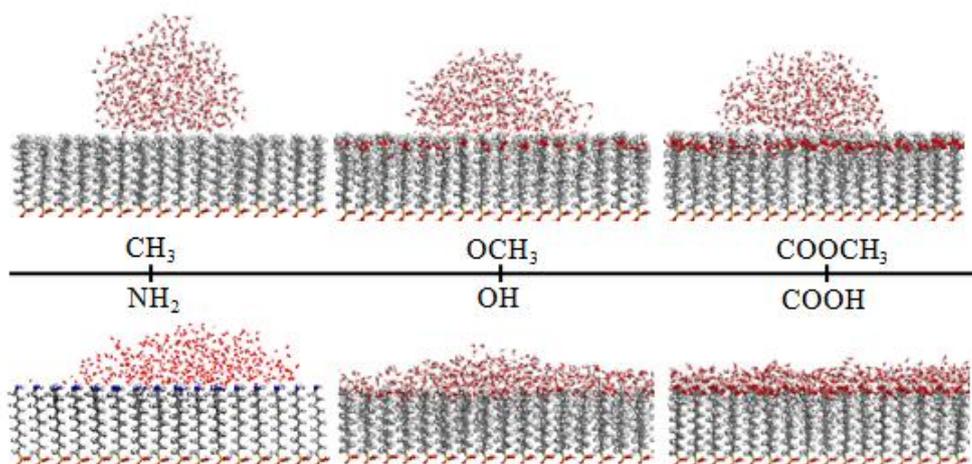


图 4-2 水滴在自组装膜表面的吸附构型

Fig 4-2 The adsorption configuration of water droplet on SAMs

为了合理评价自组装膜表面润湿性，本章考察了水滴在不同自组装膜表面吸附模型，通过动力学模拟，得到如图 4-2 所示的平衡结构，从图中我们可以看出，水滴在不同的自组装膜表面上的吸附形态有着很大的差异。进一步，计算了水滴在各个自组装膜表面的润湿角，如表 4-1 所示。从表 4-1 中可以看出，水滴在不同自组装膜表面的接触角顺序为-CH<sub>3</sub>>-OCH<sub>3</sub>>-COOCH<sub>3</sub>>-NH<sub>2</sub>>-OH>-COOH。由此我们可以判断，这几种自组装膜表面润湿性的强弱为-COOH>-OH>-NH<sub>2</sub>>-COOCH<sub>3</sub>>-OCH<sub>3</sub>>-CH<sub>3</sub>。接下来，本章将考察油滴在这几种不同润湿性表面的吸附构型。

表 4-1 水滴在不同自组装膜上的水湿角

Table 4-1 The adsorption configuration of water droplet on SAMs

端基	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>	-OH	-COOH
θ (水湿角)	124.64	110.23	100.32	36.26	33.33	20.41

#### 4.3.2 油滴在自组装膜表面的结构

在本节中，油滴在自组装膜上的结构从两个方面进行研究。首先，通过接触线、油

滴的质心高度和油滴的接触角来研究油滴的铺展和剥离行为。然后，通过不同自组装膜上油滴的自由体积分数来研究油滴的内部结构。

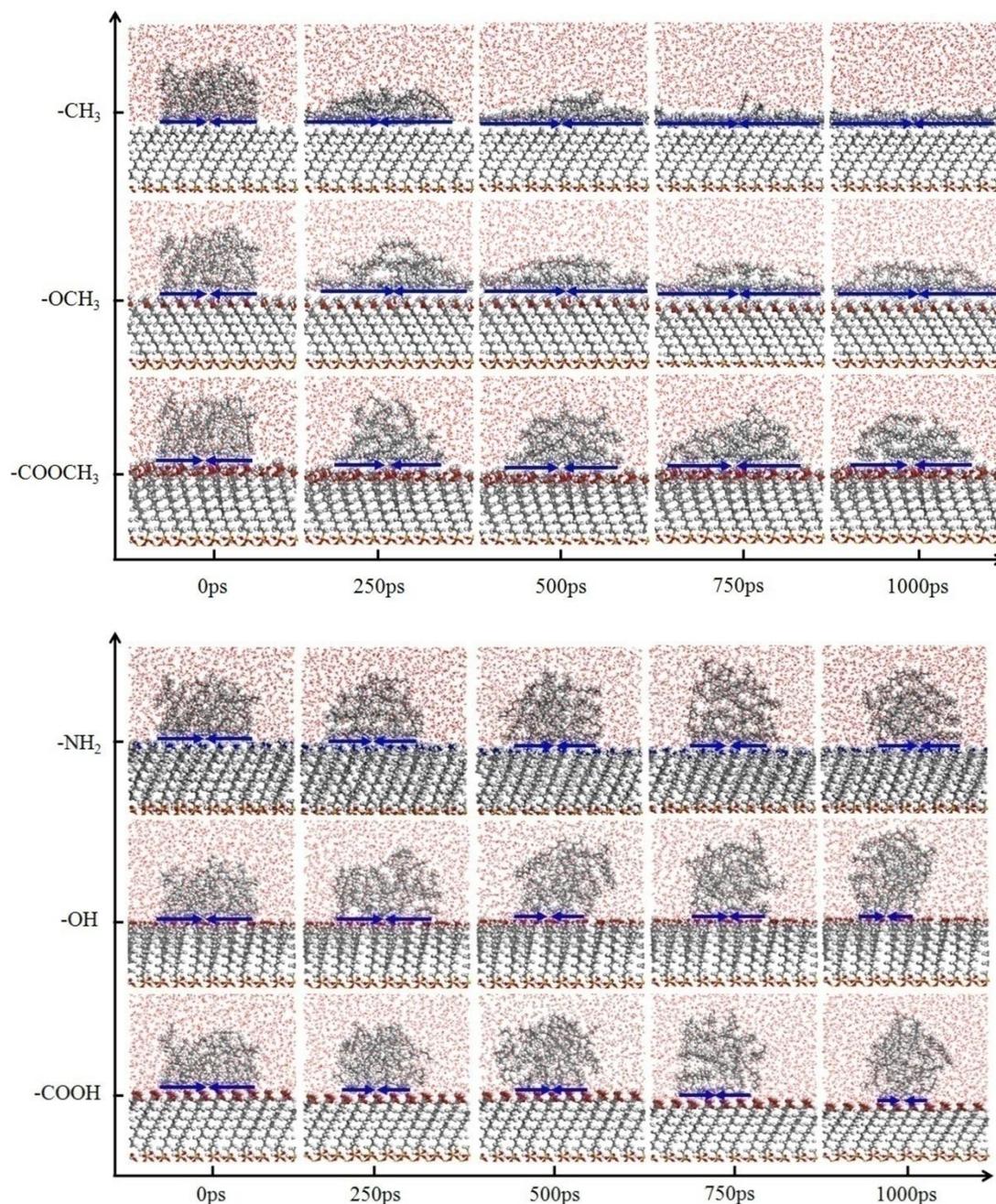


图 4-3 油滴在 (a)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$ , (b)  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  表面吸附构型图。蓝色的线为接触线，原子的颜色分别是：O，红色；C，灰色；N，蓝色；Si，橙色；H，白色  
 Fig 4-3 Matrix of snapshots of SAMs (a)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$  (b)  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  simulations as a function of changing surface and the increase of simulation time

油滴在六种自组装膜上的吸附构型如图 4-3 所示。在图 4-3 中，矩阵每一行对应同一种自组装膜，并且它们的头基在 y 轴标定。从左到右，模拟时间分别为 ps, 250 ps, 500 ps, 750 ps 和 1 ns。从图中可以看出，油滴在六种自组装膜上的吸附行为存在明显

的差异。在初始构型中，所有构型的接触线均为  $28 \text{ \AA}$ 。经过模拟后， $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$  自组装膜的接触线增加了，它表明在模拟过程中，油滴在这些表面上铺展了。对于  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{OCH}_3$  自组装膜来说，接触线都扩展到了  $44.19 \text{ \AA}$ （模拟盒子的宽度）。但比较  $-\text{OCH}_3$  自组装膜与  $-\text{CH}_3$  自组装膜接触线的扩展迅速， $-\text{CH}_3$  自组装膜更为明显。对于  $-\text{COOCH}_3$  表面来说，接触线的增加不是很明显，在模拟的最后达到了  $31.09 \text{ \AA}$ 。相反，对于  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  自组装膜来说，在模拟过程中油滴始终保持球形。随着模拟时间的增加，接触线逐渐收缩。模拟结束后， $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  自组装膜的接触线分别为  $22.65 \text{ \AA}$ ， $13.03 \text{ \AA}$  和  $10.54 \text{ \AA}$ 。

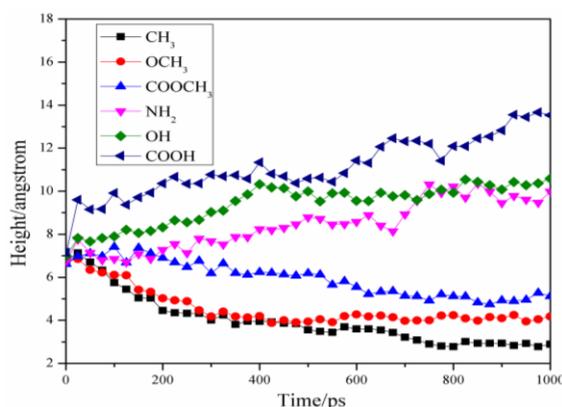


图 4-4 油滴质心高度随时间的变化关系

Fig 4-4 The time dependence of the height of oil droplet center on SAMs

为了定量描述油滴吸附行为动力学特性，本文计算了油滴的质心高度随着时间的变化曲线，如图 4-4 所示。从图 4-4 中可以明显地看出，在整个模拟过程中，油滴在  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$  自组装膜表面的质心高度逐渐降低。特别是在  $-\text{CH}_3$  表面，油滴的质心高度已经减少到了  $3 \text{ \AA}$ ，这几乎是单层十二烷分子平铺在自组装膜表面的高度，这表明油滴在  $-\text{CH}_3$  表面上完全润湿。另一方面，对于  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  自组装膜表面，油滴的质心高度在模拟过程中大幅增加。对  $-\text{COOH}$  表面，模拟后油滴中心的高度是  $13 \text{ \AA}$ ，这个高度非常接近油滴的半径，这表明油滴几乎完全与  $-\text{COOH}$  表面分离。比较油滴在不同自组装膜表面上质心高度，它的大小关系是  $-\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3 < -\text{COOCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$ 。

油滴的接触角( $\theta_{ow}$ )通常被用来描述油滴在表面的吸附行为，它是用来描述涉及多相表面润湿性至关重要的参数。通常，油-水的接触角在  $0^\circ$  到  $65^\circ$  范围内被定义为油湿， $65^\circ$  到  $105^\circ$  为中性润湿， $105^\circ$  到  $180^\circ$  为水湿。进一步地，接触角从  $45^\circ$  到  $65^\circ$  被视为弱亲油性，而  $105^\circ$  到  $125^\circ$  被认为是弱亲水性<sup>[93]</sup>。在本文中，利用 Fan 和 Cagin 方法计算

接触角( $\theta$ )<sup>[75]</sup>。在这个方法中,  $\theta$  可以由以下方程计算:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{R} \quad (4-1)$$

$$R = \frac{h}{2} + \frac{S}{2\pi h} \quad (4-2)$$

$$S = \pi r^2 \quad (4-3)$$

以上方程中的参数如图 4-5 所示。高度  $h$  和油滴接触到表面的半径  $r$  可以从相应的沿着  $z$  轴径向密度分布 (RDD) 中获得。图 4-6 显示了不同自组装膜上的径向密度分布图。根据图 4-6 中的数据, 计算油滴的接触角, 得到的数据如表 4-2 所示。

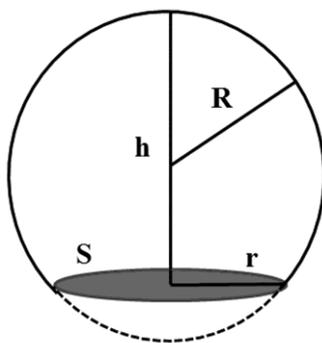


图 4-5 计算接触角  $\theta$  的几何参数

Fig 4-5 Geometrical parameters for the calculation of the contact angle  $\theta$

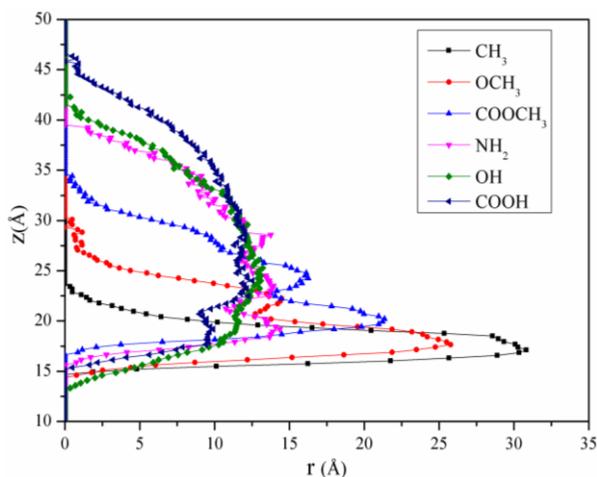


图 4-6 油滴在自组装膜表面上的径向密度分布图

Fig 4-6 Radial density distribution profiles for oil droplet on SAM surfaces

从表 4-2 中我们可以发现,  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{OCH}_3$  表面的接触角  $\theta_{ow}$  分别为  $23.98^\circ$  和  $49.72^\circ$ , 这两个角度都低于  $65^\circ$ 。根据表面润湿性的定义, 我们可以推断出  $-\text{CH}_3$  表面是亲油性的,  $-\text{OCH}_3$  表面是弱亲油性的。对于  $-\text{COOCH}_3$  表面, 接触角为  $66.20^\circ$ , 它略大于  $65^\circ$ , 因此  $-\text{COOCH}_3$  表面可以定义为中性润湿。对于  $-\text{NH}_2$  表面, 接触角  $\theta_{ow}$  为  $117.64^\circ$ , 它在  $105^\circ$

到 125° 范围内，因此-NH<sub>2</sub> 表面是弱亲水性的。对于-OH 和-COOH 表面，它们的接触角  $\theta_{ow}$  分别为 129.56° 和 139.97°，均表现出亲水性。比较这六种表面的接触角  $\theta_{ow}$ ，它们的大小关系为-CH<sub>3</sub> < -OCH<sub>3</sub> < -COOCH<sub>3</sub> < -NH<sub>2</sub> < -OH < -COOH，这与模拟实验吻合的较好<sup>[94]</sup>，这表明我们的模拟结果是合理可信的。

表 4-2 油滴在自组装膜上的接触角  $\theta_{ow}$

Table 4-2 The contact angle of oil droplet  $\theta_{ow}$  on SAM surfaces

SAM	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>	-OH	-COOH
h	6.30	11.94	13.91	23.69	23.39	27.17
r	29.68	25.77	21.35	14.36	11.03	9.92
$\cos\theta_{ow}$	0.91	0.65	0.40	-0.46	-0.64	-0.76
$\theta_{ow}$	23.98	49.72	66.20	117.64	129.56	139.97

在以上的分析中，油滴被当做一个整体，通过一系列参数研究它的吸附剥离行为。在接下来的部分，我们计算了自由体积分数（FFV）来研究油滴在六种自组装膜表面上的内部结构。自由体积分数（FFV）从模拟中的 Connolly task 模块中计算得到的，计算公式如下<sup>[95]</sup>：

$$FFV = \frac{V_{free}}{V_{free} + V_{occupy}} \quad (4-4)$$

其中， $V_{free}$  是探针粒子探测到的油滴中空隙部分的体积总和， $V_{occupy}$  是探针粒子不能进入的原子和小孔所占据的体积总和。通常情况，自由体积分数越大，油滴越疏松。

表 4-3 油滴在自组装膜上的自由体积分数

Table 4-3 Fractional free volume (FFV) of oil droplet on SAM surfaces

SAM	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	COOH
V <sub>o</sub>	5577.31	5658.79	5788.65	5864.70	5878.38	5918.59
V <sub>f</sub>	2689.08	2607.6	2477.74	2401.69	2388.01	2347.80
FFV	32.53%	31.54%	29.97%	29.05%	28.89%	28.40%

表 4-3 显示了油滴在六种自组装膜表面上的自由体积分数。从表 4-3 中我们可以看出，油滴在六种自组装膜表面上的自由体积分数遵从-CH<sub>3</sub> > -OCH<sub>3</sub> > -COOCH<sub>3</sub> > -NH<sub>2</sub> > -OH > -COOH 的顺序，这表明自由体积分数随着表面水湿性的增加而减少。对于油湿性表面，油滴能在表面上铺展，较大的自由体积分数表明油滴的结构存在大量的空洞。相反的，对于水湿性表面，油滴能从表面上分离变成球形结构，较小的自由体积分数表明油滴内部空洞较少，结构紧密。

根据这一部分的分析,可以发现,随着自组装膜表面水湿性的增加,油滴在表面的接触角增加,油滴越容易从表面剥离,且内部的结构变的越紧密。为什么油滴结构会随着自组装膜表面水湿性产生这样的变化,下面将对其进行进一步分析。

### 4.3.3 油滴结构变化驱动力

油滴在六种自组装膜上的不同结构是由于自组装膜上油-固和水-固作用存在差异。这里,我们计算了油-自组装膜和水-自组装膜的相互作用来考察油滴结构变化的驱动力。

#### 4.3.3.1 油滴与自组装膜之间的相互作用

我们研究的在没有溶剂的情况下油滴与自组装膜之间的非键相互作用,包含了范德瓦耳斯作用和静电作用。这种非键作用可由以下方程计算:

$$E_{bind} = E_{oil} + E_{SAM} - E_{total} \quad (4-5)$$

其中,  $E_{bind}$  是非键相互作用能量,  $E_{oil}$  和  $E_{SAM}$  分别代表油滴和自组装膜的能量,  $E_{total}$  是包含油滴和自组装膜表面在内的整个系统的能量。类似地,  $E_{vdw}$  和  $E_{ele}$  分别表示范德瓦耳斯能和静电能。这些相互作用能计算结果如表 4-4 所示。

表 4-4 油滴和自组装膜之间的非键相互作用能  $E_{bind}$ , 范德瓦耳斯能  $E_{vdw}$  和静电能  $E_{ele}$   
Table 4-4 Non-bond interaction energies  $E_{bind}$ , van der Waals potentials  $E_{vdw}$  and electrostatic potentials  $E_{elec}$  between oil droplet and SAM surfaces

SAM	$E_{bind}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E_{vdw}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E_{elec}/\text{KJ mol}^{-1}$
CH <sub>3</sub>	50.55	50.38	0.17
OCH <sub>3</sub>	53.36	52.95	0.41
COOCH <sub>3</sub>	58.42	58.32	0.1
NH <sub>2</sub>	67.38	67.23	0.15
OH	62.32	62.72	-0.4
COOH	74.99	73.93	1.05

从表 4-4 中可以看出,对于每个自组装膜,  $E_{bind}$  与  $E_{vdw}$  大小相当,而静电能  $E_{ele}$  很小,这表明油滴和自组装膜之间的相互作用主要是由范德瓦耳斯力决定的。由于范德瓦耳斯作用是一种弱相互作用力,因此油滴和自组装膜之间的非键相互作用能  $E_{bind}$  不大,从而使得油滴在六种自组装膜上的相互作用能差异很小。

基于以上的讨论,油滴与自组装膜表面的相互作用和油滴的结构变化没有直接的联系。因此我们推断,油滴在自组装膜表面上的吸附行为主要与水-自组装膜作用决定。

#### 4.3.3.1 水与自组装膜之间的相互作用

水与自组装膜之间的相互作用应该从两个方面讨论,第一方面是非键相互作用能,

第二方面是水和自组装膜之间形成的氢键。

(1) 非键相互作用能

表 4-5 显示了水分子与六种自组装膜之间的非键相互作用能。每个带不同头基(-CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -COOCH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH 和-COOH) 的烷基链通过量子化学优化，并且计算得到了每个头基的极性，如图 4-7 所示。

表 4-5 水和自组装膜之间的非键相互作用能  $E_{bind}$ ，范德瓦尔斯能  $E_{vdw}$  和静电能  $E_{elec}$   
 Table 4-5 Non-bond interaction energies  $E_{bind}$ , van der Waals potentials  $E_{vdw}$  and electrostatic potentials  $E_{elec}$  between water molecules and SAM surfaces

SAM	$E_{bind}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E_{vdw}/\text{KJ mol}^{-1}$	$E_{elec}/\text{KJ mol}^{-1}$
CH <sub>3</sub>	23.61	22.52	1.09
OCH <sub>3</sub>	76.6	31.6	45
COOCH <sub>3</sub>	88.75	31.79	56.96
NH <sub>2</sub>	198.82	3.46	195.37
OH	313.27	-35.89	349.16
COOH	333.33	-21.78	355.11

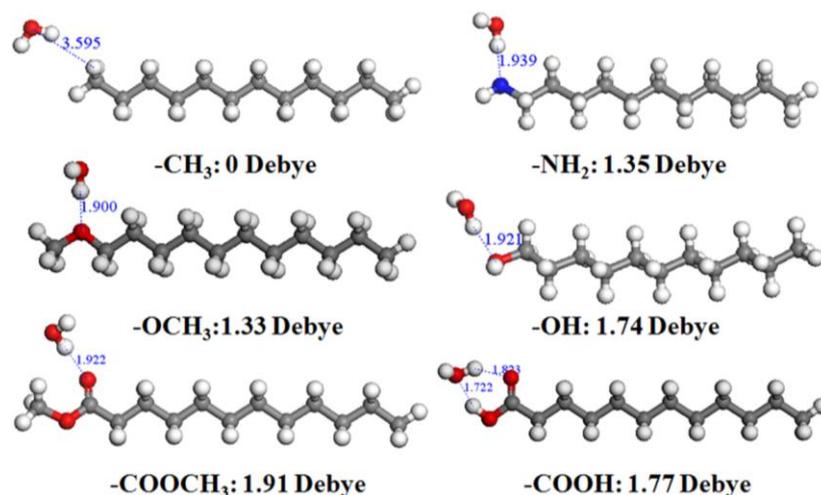


图 4-7 六种不同头基的偶极矩，水分子和自组装膜表面之间特殊分子的平衡距离。

Fig 4-7 The dipole moment of six different terminated groups, and the equilibrium distance of specific atoms between water molecules and SAM surfaces.

对于油湿性表面 (-CH<sub>3</sub>自组装膜表面)，它的头基是非极性基团-CH<sub>3</sub>，这可使得自组装膜表面极性很弱。弱极性将导致水与表面间之间的静电势很弱。相应地，从表4-5中我们可以看出，水分子与-CH<sub>3</sub>自组装膜表面间的静电能 $E_{ele}$ 甚至不到范德瓦尔斯能 $E_{vdw}$ 的百分之十。对于于弱亲水性表面 (-NH<sub>2</sub>自组装膜表面)，由于-NH<sub>2</sub>的极性大于-CH<sub>3</sub>，我们可以发现其静电能 $E_{ele}$ 有了很大的提高，相比静电能 $E_{ele}$ 而言，范德瓦尔斯能 $E_{vdw}$ 可以忽略不计。对于亲水性表面-OH和-COOH，头基的极性强，我们可以发现静电能 $E_{ele}$ 是非常大的，范德瓦尔斯能 $E_{vdw}$ 是负值。这个有趣的现象可以归结于水和-OH、-COOH

表面之间存在强烈的静电作用。由于这种强相互作用，水和表面之间的距离会变得很小。结果，根据Lenard-Jones作用势，范德瓦尔斯能 $E_{vdw}$ 会变为负值。对于 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 表面，虽然头基的极性更大，但是他们的静电能 $E_{ele}$ 小于 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 表面。这种异常的现象是由于 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 中甲基的位阻效应。 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 基团中的极性主要源于O原子，但是由于甲基的位阻效应，水分子无法到达合理的位置与 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 基团中的O相互作用。因此这两个表面静电能 $E_{ele}$ 很小。结果，静电能 $E_{ele}$ 遵循 $-\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3 < -\text{COOCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$ 的顺序排列。同时可以看到，表面的极性对范德瓦耳斯相互作用的影响很小。相比于静电能 $E_{ele}$ ，六种自组装膜上范德瓦耳斯能 $E_{vdw}$ 的变化微乎其微。因此，非键相互作用能 $E_{bind}$ 的顺序与静电能 $E_{ele}$ 的顺序是一致的，也为 $-\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3 < -\text{COOCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$ 。

## (2) 氢键相互作用

水分子和自组装膜间可以形成氢键。这里，用量子化学方法计算研究水分子与每个自组装膜上单链间形成的氢键。图 4-7 显示了水和自组装膜单链间特定原子的平衡距离。从图中我们可以看到，对于 $-\text{CH}_3$ 基团来说， $\text{H}(-\text{CH}_3)$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 之间的距离为 $3.595 \text{ \AA}$ ，这说明水分子和头基之间没有形成氢键。对于 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 基团，我们可以发现水分子和头基之间分别形成了一个氢键， $\text{N}(-\text{NH}_2)$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 氢键之间的距离为 $1.939 \text{ \AA}$ ， $\text{O}(-\text{OH})$ 和 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 氢键之间的距离为 $1.921 \text{ \AA}$ 。比较氢键的距离可知， $\text{O}(-\text{OH})$ 和 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 之间形成的O-H氢键的强度略大于 $\text{N}(-\text{NH}_2)$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 之间形成的N-H氢键的强度。对于 $-\text{COOH}$ 基团，它与水分子形成了两个氢键。一个是羰基 $\text{O}(-\text{COOH})$ 和 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 之间形成的距离为 $1.823 \text{ \AA}$ 的氢键，另一个是羧基 $\text{H}(-\text{COOH})$ 和 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 之间形成的距离为 $1.722 \text{ \AA}$ 的氢键。对于 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{COOCH}_3$ 基团，它与水分子之间也可以形成氢键，分别是 $\text{O}(-\text{OCH}_3)$ 和 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 之间形成的距离为 $1.900 \text{ \AA}$ 的氢键，羰基 $\text{O}(-\text{COOCH}_3)$ 和 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 之间形成的距离为 $1.922 \text{ \AA}$ 的氢键。但是在自组装膜表面， $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{COOCH}_3$ 中的甲基所引起的位阻效应将阻止水分子到达合理的位置与O原子( $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{COOCH}_3$ )形成氢键。经过以上分析，氢键只能在带 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 头基的自组装膜上形成，并且氢键的强度遵循 $-\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$ 的顺序。

根据水分子和自组装膜之间的非键相互作用能以及氢键强度，可以得出结论，水与自组装膜之间的相互作用强度遵循 $-\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3 < -\text{COOCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$ 的顺序。这个顺序与接触角 $\theta_{ow}$ 的顺序是完全一致的，这意味着自组装膜上油滴的行为是由自组装膜表面与水的相互作用决定，而不是自组装膜表面与油滴的相互作用决定。

#### 4.3.4 界面水吸附行为对油滴结构影响

基于以上分析，油滴的结构变化主要由水分子和自组装膜之间的相互作用决定的。这些相互作用是怎样影响油滴的吸附行为的？这里，我们试图从界面水性质的角度来解释这个问题。

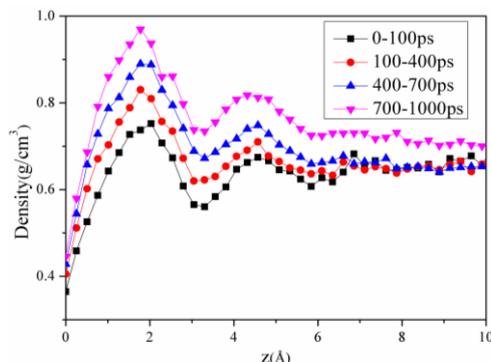


图 4-8 -COOH 表面不同时间上水分子沿着 z 轴的密度分布图

Fig 4-8 The density distribution of water molecules on -COOH surface at different time

图 4-8 显示了在 -COOH 表面不同时间上水分子沿着 z 轴的密度分布函数。z 轴是垂直于自组装膜表面的方向，并且自组装膜表面是 z 轴 0 点。从图 4-8 中我们可以看出，在开始的 100 ps 模拟时间内，密度分布图在 2.05 Å 处出现了明显的峰值，这表明在模拟开始阶段水分子在表面形成一个吸附层。随着模拟时间的变化，密度分布曲线发生了两个明显的变化：(i) 第一个峰值的位置从 2.05 Å 减少至 1.78 Å；(ii) 峰的强度逐渐增加。这主要应该归结于水分子和自组装膜之间强的相互作用，因为 -COOH 与水分子间存在强相互作用，且自组装膜表面可以接收或给出 H 原子与水分子形成氢键。这使得体相中的水分子不断的向表面吸引聚集，并在表面形成膜层结构。随着模拟时间的增加，这层水分子膜逐渐增大。

随着水分子的吸附，油滴逐渐从自组装膜表面剥离。图 4-9 显示了界面水分子将油膜从表面剥离的详细过程。从图 4-9 中可以看出，在模拟时间为 100 ps 时，水分子开始在 -COOH 表面吸附，在接触线附近，一些水分子与油滴下方的自组装膜形成氢键，使水分子沿着油滴收缩的方向移动。由于水分子和表面分子之间存在强相互作用，随着模拟时间的增加，吸附的水分子会不断的向油滴下方扩散运移。在模拟结束后，油滴下方已经完全被水分子占据，这表明油滴已经从 -COOH 表面剥离。

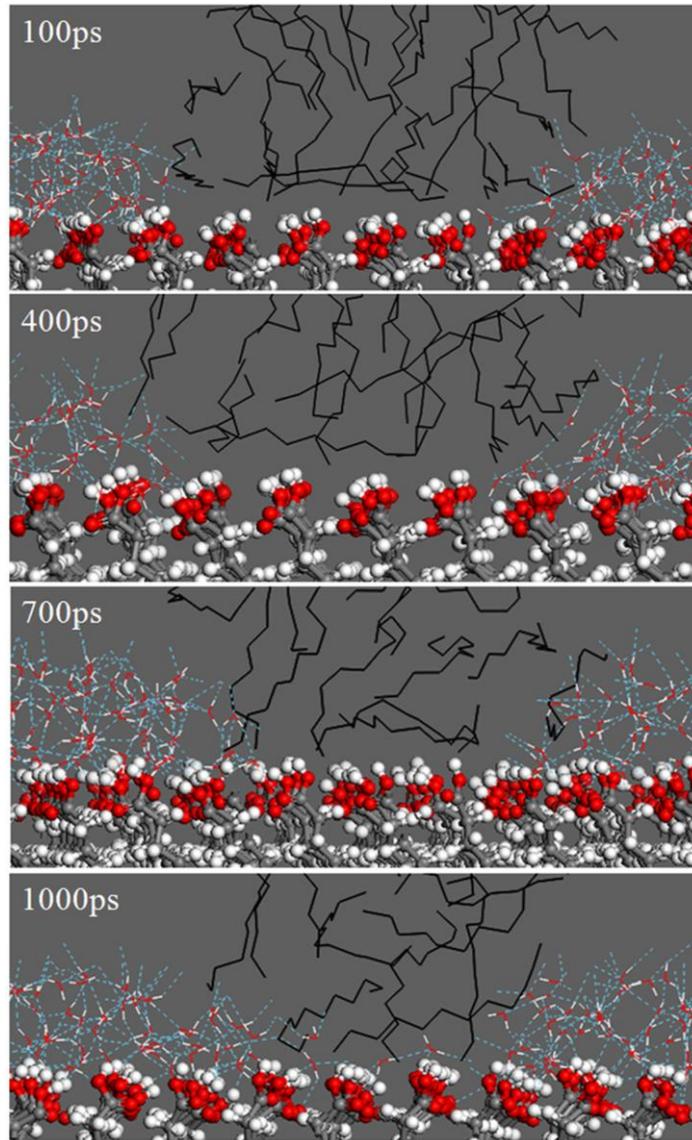


图 4-9 -COOH 表面上不同时间的油滴结构，图中蓝色虚线表示氢键

Fig 4-9 The configurations of oil droplet on -COOH surface at different simulation time. The light green lines are the hydrogen bonds.

另一方面，界面水的动态属性也可以影响油滴的吸附行为。这里，用扩散系数（D）来评价界面水的动态特性。它由以下方程计算所得：

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_i^n \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (4-6)$$

其中， $R_i(t)$ 是分子  $i$  在  $t$  时刻的位置， $R_i(0)$ 是初始位置。图 4-10 显示了界面水分子在六种自组装膜上的扩散系数。对于-COOH 自组装膜表面，水分子被表面强烈吸引，水分子的扩散系数最小，这表明水分子长时间被束缚在表面上。结果，这层紧密束缚的界面水形成了能量上的屏障，阻碍油滴在表面上的铺展，使油滴逐渐从自组装膜表面剥离。

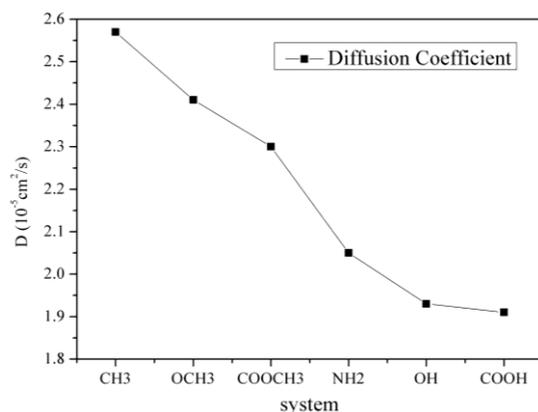


图 4-10 自组装膜界面水自扩散系数

Fig 4-10 The self-diffusion coefficients of interfacial water molecules on SAMs

基于以上分析，我们很容易看出，界面水的吸附能力和动态属性对油滴在-COOH 表面上的吸附有着重要的影响。对于其它自组装膜表面，水分子和表面之间的相互作用很小，这种弱相互作用很难使分子从体相溶液中迁移至表面。此外，即使有少量水分子能够迁移至自组装膜表面，这些水分子也不能形成稳定的吸附层，产生能量上的屏障阻碍油滴的铺展（如图 4-10 所示）。结果导致油滴很难从这些自组装膜表面剥离。因此，油滴从六种自组装膜表面上剥离的能力应该与水分子-自组装膜相互作用强度有着相同的顺序： $-\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3 < -\text{COOCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$ ，这正与 4.3.3 节油滴驱动力的分析是一致的。

#### 4.4 本章小结

本文以十二烷作为油相，研究油滴在不同润湿性六种自组装膜表面的吸附行为，包括甲基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ，头醚基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{OCH}_3$ ，酯基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$ ，氨基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ，羟基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$  和羧基  $(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ 。主要得到如下结论：

(1) 油滴在疏水自组装膜表面- $\text{CH}_3$ ，- $\text{OCH}_3$ ，- $\text{COOCH}_3$  上铺展，而在亲水自组装膜表面- $\text{NH}_2$ ，- $\text{OH}$ ，- $\text{COOH}$  自组装膜上剥离，且当油滴从自组装膜表面上剥离时，它的结构会变得更紧密。根据润湿角计算得到的数值可以看出，自组装膜表面的亲水性越强，油滴从表面剥离的程度越大。

(2) 水与自组装膜之间的相互作用强度遵循  $-\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3 < -\text{COOCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOH}$  的顺序。这个顺序与油滴接触角  $\theta_{ow}$  的顺序是一致的，这说明油滴在自组装膜上的结构变化是由水和自组装膜之间的相互作用决定的。

(3) 界面水的吸附能力和扩散能力对油滴的吸附行为有着重要的影响。对于亲水

性表面，由于水分子与其有强相互作用，促使水分子不断向表面吸附，并长时间地束缚于表面。结果，这种紧密的束缚界面水提供了一个物理和能量上的屏障，阻碍了油滴在表面的铺展，使油滴逐渐从表面剥离。

## 结 论

本文采用分子模拟方法，从油藏润湿的形成、表面活性剂调控油藏润湿性以及润湿调控提高采收率机理三个方面开展系统研究。首先，考察原油在储层岩石表面的吸附行为，分析油藏油湿性的形成机制；其次，探讨不同表面活性剂与油湿性岩石表面的作用行为，揭示表面活性剂调控油藏润湿性的机制；最后，分析油滴在不同润湿性表面的吸附行为，明确润湿调控提高原油采收率的微观作用机理。通过研究，本文取得的主要结论如下：

(1) 油藏润湿性形成存在两步过程。首先，由于原油极性组分与岩石具有较强的作用力、在水中具有较强的溶解渗透能力、且与水分子存在较大的竞争吸附能力，使其能够优先渗透水膜在岩石表面发生吸附。其次，优先吸附的极性分子，一方面，通过范德华作用增加非极性组分与岩石表面的作用强度；另一方面，减少水分子与岩石表面的作用，进而增加非极性组分与水分子的竞争吸附能力。从而导致优先吸附的极性分子促进其余非极性分子在表面吸附。通过这两步吸附过程，使油藏岩石表面由最初的亲水性质向亲油性质转变。

(2) 表面活性剂可以有效的调控岩石表面润湿性，使其由亲油性向亲水性转变。表面活性剂调控油藏润湿性的方式主要有两种，一种是表面活性剂吸附在油湿性岩石表面，在岩石表面暴露出亲水基团，使其发生润湿反转；另一种是表面活性剂剥离吸附在岩石表面的油膜，使岩石露出原本亲水的表面，使其发生润湿反转。

(3) 表面活性剂吸附调控油藏润湿性的机理是：非离子表面活性剂 OP-10 和阴离子表面活性剂 AES 通过尾链的疏水作用在亲油砂岩表面形成自组装单层膜，并将亲水基团暴露在岩石表面，从而使岩石表现亲水性；表面活性剂剥离油膜调控油藏润湿性的机理是：首先，表面活性剂吸附在油水界面，破坏其层状结构，促使水分子扩散吸附在岩石表面，形成运移通道；其次，水分子与岩石表面形成氢键，促使更多的水分子吸附，迫使固-油-水三相接触线不断收缩；最后当油滴与岩石表面的接触线变的很小时，油滴从岩石表面剥离，从而使岩石裸露出原本亲水的表面。

(4) 润湿性调控能够有效的提高原油采收率。随着油藏岩石表面亲水能力的增强，水分子与岩石表面的作用强度增加，其在岩石表面形成一层稳定的水膜。这种紧密的束缚界面水提供了一个物理和能量上的屏障，阻碍了油滴在岩石表面铺展，使油滴逐渐从岩石表面剥离。因此，亲水性岩石表面有利于原油的剥离和驱替

(5) 分子模拟方法可与实验研究相互补充, 取长补短, 详细考察原油组分、表面活性剂分子以及岩石表面相互作用的微观信息, 揭示三次采油过程中的相关作用机理, 为我们从理论角度解决石油工程所面临的难题提供了一个新的思路。在本文的研究过程中, 由于受计算机软硬件条件的限制, 部分工作对原油组分、岩石表面等采取了近似处理, 运用简化模型开展研究, 与实际情况存在一定的差距, 有待进一步深入和完善。

## 参考文献

- [1] U. Karabakal, S. Bagci, Determination of Wettability and Its Effect on Waterflood Performance in Limestone Medium, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 438-449.
- [2] Å. Haugen, M.A. Fernø, Ø. Bull, A. Graue, Wettability Impacts on Oil Displacement in Large Fractured Carbonate Blocks, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 3020-3027.
- [3] D.G. Avraam, A.C. Payatakes, Flow Mechanisms, Relative Permeabilities, and Coupling Effects in Steady-State Two-Phase Flow through Porous Media. The Case of Strong Wettability, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 778-786.
- [4] H. Zhang, M. Dong, S. Zhao, Which One Is More Important in Chemical Flooding for Enhanced Oil Recovery, Lowering Interfacial Tension or Reducing Water Mobility?, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 1829-1836.
- [5] L. Gao, T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie Were Wrong, *Langmuir*, 23 (2007) 3762-3765.
- [6] G. McHale, Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong?, *Langmuir*, 23 (2007) 8200-8205.
- [7] A. Marmur, E. Bittoun, When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations, *Langmuir*, 25 (2009) 1277-1281.
- [8] M. Lundgren, N.L. Allan, T. Cosgrove, Modeling of Wetting: A Study of Nanowetting at Rough and Heterogeneous Surfaces, *Langmuir*, 23 (2006) 1187-1194.
- [9] T. Koishi, K. Yasuoka, S. Fujikawa, X.C. Zeng, Measurement of Contact-Angle Hysteresis for Droplets on Nanopillared Surface and in the Cassie and Wenzel States: A Molecular Dynamics Simulation Study, *ACS Nano*, 5 (2011) 6834-6842.
- [10] T. Koishi, K. Yasuoka, S. Fujikawa, T. Ebisuzaki, X.C. Zeng, Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 106 (2009) 8435-8440.
- [11] C.D. Daub, J. Wang, S. Kudesia, D. Bratko, A. Luzar, The influence of molecular-scale roughness on the surface spreading of an aqueous nanodrop, *Faraday Discuss.*, 146 (2010) 67-77.
- [12] A.C.T.v. Duin, S.R. Larter, A computational chemical study of penetration and

displacement of water films near mineral surfaces, *Geochem. Trans.*, 2 (2001) 35.

[13] Zhang, Wang, N.R. Morrow, J.S. Buckley, Effect of Synthetic Drilling Fluid Base Oils on Asphaltene Stability and Wetting in Sandstone Cores†, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1412-1416.

[14] T. Puntervold, S. Strand, T. Austad, Water Flooding of Carbonate Reservoirs: Effects of a Model Base and Natural Crude Oil Bases on Chalk Wettability, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 1606-1616.

[15] B. Neirinck, D. Soccol, J. Fransaer, O.V.d. Biest, J. Vleugels, Influence of short chain organic acids and bases on the wetting properties and surface energy of submicrometer ceramic powders, *J. Colloid Interface Sci.*, 348 (2010) 654-660.

[16] H.-L. Hsu, A.H. Demond, Influence of Organic Acid and Organic Base Interactions on Interfacial Properties in NAPL–Water Systems, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 897-902.

[17] S.J. Fathi, T. Austad, S. Strand, T. Puntervold, Wettability Alteration in Carbonates: The Effect of Water-Soluble Carboxylic Acids in Crude Oil, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 2974-2979.

[18] U. Farooq, N. Asif, M.T. Tweheyo, J. Sjöblom, G. Øye, Effect of Low-Saline Aqueous Solutions and pH on the Desorption of Crude Oil Fractions from Silica Surfaces, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 2058-2064.

[19] K. Vuillaume, S. Giasson, Interactions between Mica Surfaces across Crude Oil and Asphaltene Solutions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 3660-3665.

[20] R. Hamadou, M. Khodja, M. Kartout, A. Jada, Permeability reduction by asphaltenes and resins deposition in porous media, *Fuel*, 87 (2008) 2178-2185.

[21] F. Dongbao, J.R. Woods, J. Kung, D.M. Kingston, L.S. Kotlyar, B.D. Sparks, P.H.J. Mercier, T. McCracken, S. Ng, Residual Organic Matter Associated with Toluene-Extracted Oil Sands Solids and Its Potential Role in Bitumen Recovery via Adsorption onto Clay Minerals†, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 2249-2256.

[22] R.D. Cadena-Nava, A. Cosultchi, J. Ruiz-Garcia, Asphaltene Behavior at Interfaces, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 2129-2137.

[23] A.B. Andrews, A. McClelland, O. Korkeila, A. Demidov, A. Krummel, O.C. Mullins, Z.

- Chen, Molecular Orientation of Asphaltenes and PAH Model Compounds in Langmuir–Blodgett Films Using Sum Frequency Generation Spectroscopy, *Langmuir*, 27 (2011) 6049-6058.
- [24] Q. Xie, S. He, W. Pu, The effects of temperature and acid number of crude oil on the wettability of acid volcanic reservoir rock from the Hailar Oilfield, *Petroleum Science*, 7 (2010) 93-99.
- [25] S.J. Fathi, T. Austad, S. Strand, Effect of Water-Extractable Carboxylic Acids in Crude Oil on Wettability in Carbonates, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 2587-2592.
- [26] R.Z. Syunyaev, R.M. Balabin, I.S. Akhatov, J.O. Safieva, Adsorption of Petroleum Asphaltenes onto Reservoir Rock Sands Studied by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy†, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 1230-1236.
- [27] S. Saraji, L. Goual, M. Piri, Adsorption of Asphaltenes in Porous Media under Flow Conditions, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 6009-6017.
- [28] Z. Bi, W. Liao, L. Qi, Wettability alteration by CTAB adsorption at surfaces of SiO<sub>2</sub> film or silica gel powder and mimic oil recovery, *Appl. Surf. Sci.*, 221 (2004) 25-31.
- [29] A. Seethepalli, B. Adibhatla, K.K. Mohanty, Wettability Alteration During Surfactant Flooding of Carbonate Reservoirs 00089423, in: *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma, 2004.
- [30] M. Salehi, S.J. Johnson, J.-T. Liang, Enhanced Wettability Alteration by Surfactants with Multiple Hydrophilic Moieties, *J. Surfactants Deterg.*, 13 (2010) 243-246.
- [31] J. Wang, D. Bratko, A. Luzar, Probing surface tension additivity on chemically heterogeneous surfaces by a molecular approach, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (2011) 6374-6379.
- [32] C.-J. Shih, Q.H. Wang, S. Lin, K.-C. Park, Z. Jin, M.S. Strano, D. Blankschtein, Breakdown in the Wetting Transparency of Graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012).
- [33] K. Ritos, N. Dongari, M.K. Borg, Y. Zhang, J.M. Reese, Dynamics of Nanoscale Droplets on Moving Surfaces, *Langmuir*, 29 (2013) 6936-6943.
- [34] R. Raj, S.C. Maroo, E.N. Wang, Wettability of graphene, *Nano Lett*, 13 (2013) 1509-1515.
- [35] P.R. Pandey, S. Roy, Is it Possible to Change Wettability of Hydrophilic Surface by

Changing Its Roughness?, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (2013) 3692-3697.

[36] N. Kashaninejad, W.K. Chan, N.T. Nguyen, Eccentricity effect of micropatterned surface on contact angle, *Langmuir*, 28 (2012) 4793-4799.

[37] M. James, T.A. Darwish, S. Ciampi, S.O. Sylvester, Z. Zhang, A. Ng, J.J. Gooding, T.L. Hanley, Nanoscale condensation of water on self-assembled monolayers, *Soft Matter*, 7 (2011) 5309.

[38] S.D. Hong, M.Y. Ha, S. Balachandar, Static and dynamic contact angles of water droplet on a solid surface using molecular dynamics simulation, *J Colloid Interface Sci*, 339 (2009) 187-195.

[39] J.D. Halverson, C. Maldarelli, A. Couzis, J. Koplik, Atomistic simulations of the wetting behavior of nanodroplets of water on homogeneous and phase separated self-assembled monolayers, *Soft Matter*, 6 (2010) 1297.

[40] X. Chen, R. Ma, J. Li, C. Hao, W. Guo, B.L. Luk, S.C. Li, S. Yao, Z. Wang, Evaporation of Droplets on Superhydrophobic Surfaces: Surface Roughness and Small Droplet Size Effects, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012).

[41] Z.-W. Dai, J. Ling, X.-J. Huang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Molecular Simulation on the Interactions of Water with Polypropylene Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2011) 110505130755041.

[42] T. Koishi, K. Yasuoka, X.C. Zeng, S. Fujikawa, Molecular dynamics simulations of urea–water binary droplets on flat and pillared hydrophobic surfaces, *Faraday Discuss.*, 146 (2010) 185.

[43] J.A. Ritchie, J.S. Yazdi, D. Bratko, A. Luzar, Metastable Sessile Nanodroplets on Nanopatterned Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 8634-8641.

[44] C. Zhu, H. Li, Y. Huang, X.C. Zeng, S. Meng, Microscopic Insight into Surface Wetting: Relations between Interfacial Water Structure and the Underlying Lattice Constant, *Phys. Rev. Lett.*, 110 (2013).

[45] R.C. Dutta, S. Khan, J.K. Singh, Wetting transition of water on graphite and boron-nitride surfaces: A molecular dynamics study, *Fluid Phase Equilib.*, 302 (2011) 310-315.

[46] H. Li, X.C. Zeng, Wetting and Interfacial Properties of Water Nanodroplets in Contact

- with Graphene and Monolayer Boron–Nitride Sheets, *ACS Nano*, 6 (2012) 2401-2409.
- [47] C.D. Daub, D. Bratko, A. Luzar, Electric Control of Wetting by Salty Nanodrops: Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 22393-22399.
- [48] W.J. Jeong, M.Y. Ha, H.S. Yoon, M. Ambrosia, Dynamic behavior of water droplets on solid surfaces with pillar-type nanostructures, *Langmuir*, 28 (2012) 5360-5371.
- [49] T. Wei, M.A. Carignano, I. Szleifer, Molecular Dynamics Simulation of Lysozyme Adsorption/Desorption on Hydrophobic Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, 116 (2012) 10189-10194.
- [50] X. Wang, J. Liu, H. Du, J.D. Miller, States of Adsorbed Dodecyl Amine and Water at a Silica Surface As Revealed by Vibrational Spectroscopy, *Langmuir*, 26 (2010) 3407-3414.
- [51] M.L. Sushko, J. Liu, Surfactant Two-Dimensional Self-Assembly under Confinement, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 4322-4328.
- [52] A.A. Skelton, P. Fenter, J.D. Kubicki, D.J. Wesolowski, P.T. Cummings, Simulations of the Quartz(101-1)/Water Interface: A Comparison of Classical Force Fields, Ab Initio Molecular Dynamics, and X-ray Reflectivity Experiments, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 2076-2088.
- [53] N. Schwierz, D. Horinek, S. Liese, T. Pirzer, B.N. Balzer, T. Hugel, R.R. Netz, On the relationship between peptide adsorption resistance and surface contact angle: a combined experimental and simulation single-molecule study, *J Am Chem Soc*, 134 (2012) 19628-19638.
- [54] P.T.M. Nguyen, D.D. Do, D. Nicholson, Computer Simulation of Benzene–Water Mixture Adsorption in Graphitic Slit Pores, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13954-13963.
- [55] X. Lin, C. Wang, M. Wang, K. Fang, N. Gu, Computer Simulation of the Effects of Nanoparticles' Adsorption on the Properties of Supported Lipid Bilayer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 17960-17968.
- [56] C. Li, S. Monti, V. Carravetta, Journey toward the Surface: How Glycine Adsorbs on Titania in Water Solution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 18318-18326.
- [57] M. Darvas, T. Gilányi, P. Jedlovsky, Competitive Adsorption of Surfactants and

- Polymers at the Free Water Surface. A Computer Simulation Study of the Sodium Dodecyl Sulfate–Poly(ethylene oxide) System, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 933-944.
- [58] D.L. Cheung, Molecular Simulation of Hydrophobin Adsorption at an Oil–Water Interface, *Langmuir*, 28 (2012) 8730-8736.
- [59] H. Du, J.D. Miller, Adsorption States of Amphipatic Solutes at the Surface of Naturally Hydrophobic Minerals: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Langmuir*, 23 (2007) 11587-11596.
- [60] N.R. Tummala, L. Shi, A. Striolo, Molecular dynamics simulations of surfactants at the silica–water interface: Anionic vs nonionic headgroups, *J. Colloid Interface Sci.*, 362 (2011) 135-143.
- [61] X. Hu, Y. Li, H. Sun, X. Song, Q. Li, X. Cao, Z. Li, Effect of Divalent Cationic Ions on the Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactant at Silica/Solution Interface, *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (2010) 8910-8916.
- [62] Q. Wang, J. Zhao, X. Yu, C. Zhao, L. Li, J. Zheng, Alzheimer A $\beta$ 1–42 Monomer Adsorbed on the Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, 26 (2010) 12722-12732.
- [63] J. Murgich, J. Rodríguez M, A. Izquierdo, L. Carbognani, E. Rogel, Interatomic Interactions in the Adsorption of Asphaltenes and Resins on Kaolinite Calculated by Molecular Dynamics, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 339-343.
- [64] A.C.T. van Duin, S.R. Larter, Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces, *Org. Geochem.*, 32 (2001) 143-150.
- [65] C. Herdes, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A. Russo, P.J.M. Carrott, Volatile Organic Compound Adsorption on a Nonporous Silica Surface: How Do Different Probe Molecules Sense the Same Surface?, *Langmuir*, 27 (2011) 14940-14946.
- [66] H. Sun, COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7338-7364.
- [67] P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, 1987.
- [68] H.C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *The Journal of chemical physics*, 72 (1980) 2384-2393.

- [69] S. Materials Studio 4.0.DMol3/Accelrys, CA,USA,, (2005).
- [70] D.M. Mitrinović, A.M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, M.L. Schlossman, Noncapillary-Wave Structure at the Water-Alkane Interface, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 582-585.
- [71] G. Lu, W. X. Zhang, F. C. Shao, J. H. Yang, Molecular dynamics simulation of adsorption of an oil-water-surfactant mixture on calcite surface, *Petroleum Science*, 6 (2009) 76-81.
- [72] X. Li, Y. Liu, J. Tang, S. Li, Dissipative particle dynamics simulation of wettability alternation phenomena in the chemical flooding process, *Acta Mech. Sin.*, (2009).
- [73] Q. Liu, S. Yuan, H. Yan, X. Zhao, Mechanism of Oil Detachment from a Silica Surface in Aqueous Surfactant Solutions: Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B*, (2012) 120215141056000.
- [74] 王所良, 低界面张力体系改变岩石润湿性机理研究, (2011).
- [75] C.F. Fan, T. Cagin, Wetting of crystalline polymer surfaces: A molecular dynamics simulation, *The Journal of chemical physics*, 103 (1995) 9053-9061.
- [76] K. Sakai, K. Matsushashi, A. Honya, T. Oguchi, H. Sakai, M. Abe, Adsorption Characteristics of Monomeric/Gemini Surfactant Mixtures at the Silica/Aqueous Solution Interface, *Langmuir*, 26 (2010) 17119-17125.
- [77] W.F. Reus, M.M. Thuo, N.D. Shapiro, C.A. Nijhuis, G.M. Whitesides, The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gallium-Indium Eutectic Junctions, *ACS Nano*, 6 (2012) 4806-4822.
- [78] M.S. Miller, R.R.S. Juan, M.-A. Ferrato, T.B. Carmichael, New Dialkyldithiophosphinic Acid Self-Assembled Monolayers (SAMs): Influence of Gold Substrate Morphology on Adsorbate Binding and SAM Structure, *Langmuir*, 27 (2011) 10019-10026.
- [79] A. Imanishi, R. Omoda, Y. Nakato, In-situ FTIR Studies on Self-Assembled Monolayers of Surfactant Molecules Adsorbed on H-Terminated Si(111) Surfaces in Aqueous Solutions, *Langmuir*, 22 (2006) 1706-1710.
- [80] A.R. Ferhan, L. Guo, D.-H. Kim, Influence of Ionic Strength and Surfactant Concentration on Electrostatic Surface Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanorods on Fully Immersed Glass, *Langmuir*, 26 (2010)

12433-12442.

[81] A. Cossaro, M. Puppini, D. Cvetko, G. Kladnik, A. Verdini, M. Coreno, M. de Simone, L. Floreano, A. Morgante, Tailoring SAM-on-SAM Formation, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 3124-3129.

[82] S. Yuan, Y. Zhang, Y. Li, G. Xu, Molecular simulation study of different monolayers on Si (111) surface, *Colloids Surf., A*, 242 (2004) 129-135.

[83] S. Yuan, Z. Cai, L. XIAO, G. XU, Y. LIU, Molecular simulation study of alkyl monolayers on the Si (111) surface, *SCIENCE IN CHINA*, 46 (2003) 168-175.

[84] Q. Wang, C. Zhao, J. Zhao, J. Wang, J.-C. Yang, X. Yu, J. Zheng, Comparative Molecular Dynamics Study of A $\beta$  Adsorption on the Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, 26 (2010) 3308-3316.

[85] N.A. Vellore, J.A. Yancey, G. Collier, R.A. Latour, S.J. Stuart, Assessment of the Transferability of a Protein Force Field for the Simulation of Peptide-Surface Interactions, *Langmuir*, 26 (2010) 7396-7404.

[86] N. Schwierz, D. Horinek, S. Liese, T. Pirzer, B.N. Balzer, T. Hugel, R.R. Netz, On the relationship between peptide adsorption resistance and surface contact angle: A combined experimental and simulation single-molecule study, *J. Am. Chem. Soc.*, (2012).

[87] K.A. Lipka, L.C. Sander, R.D. Mountain, Molecular dynamics simulations of alkylsilane stationary-phase order and disorder. 2. Effects of temperature and chain length, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 7862-7871.

[88] M.L. Klein, W. Shinoda, Large-Scale Molecular Dynamics Simulations of Self-Assembling Systems, *Science*, 321 (2008) 798-800.

[89] S.N. Jamadagni, R. Godawat, S. Garde, How Surface Wettability Affects the Binding, Folding, and Dynamics of Hydrophobic Polymers at Interfaces, *Langmuir*, 25 (2009) 13092-13099.

[90] B.D. Booth, S.G. Vilt, J.B. Lewis, J.L. Rivera, E.A. Buehler, C. McCabe, G.K. Jennings, Tribological Durability of Silane Monolayers on Silicon, *Langmuir*, 27 (2011) 5909-5917.

[91] R. Godawat, S.N. Jamadagni, S. Garde, Characterizing hydrophobicity of interfaces by using cavity formation, solute binding, and water correlations, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (2009) 15119-15124.

- [92] Z. Xu, K. Song, S.-L. Yuan, C.-B. Liu, Microscopic Wetting of Self-Assembled Monolayers with Different Surfaces: A Combined Molecular Dynamics and Quantum Mechanics Study, *Langmuir*, (2011) 1106-1115.
- [93] W.G. Anderson, Wettability Literature Survey—Part 3: The Effects of Wettability on the Electrical Properties of Porous Media, *Journal of Petroleum Technology*, 38 (1986) 1371-1378.
- [94] G.B. Sigal, M. Mrksich, G.M. Whitesides, Effect of Surface Wettability on the Adsorption of Proteins and Detergents, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 3464-3473.
- [95] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 441-451.

## 攻读硕士期间取得的学术成果

### 发表的文章:

- [1] **Jie Zhong**, Xiao Wang, Jianping Du, Lei Wang, Youguo Yan, Jun Zhang. Combined Molecular Dynamics and Quantum Mechanics Study of Oil Droplet Adsorption on Different Self-Assembly Monolayers in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 12510-12519.
- [2] **Jie Zhong**, Pan Wang, Yang Zhang, Youguo Yan, Songqing Hu, Jun Zhang. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study. *Energy*, 2013, 59, 295-300.

### 主持及参与项目:

- [1] 离子表面活性剂调控油藏润湿性机理 (14CX06004A) 负责人;
- [2] 表面活性剂调控油藏润湿性应用基础研究(13CX05019A) 学生参与人 1;
- [3] 活性水驱油机理的理论研究(HBYT-YJY-2011-Y) 学生参与人 1;
- [4] 智能纳米驱油剂及驱油机理与性能表征研究(14CX06004A) 学生参与人 2;
- [5] 流体毛细作用评价系统的研制 学生参与人 2;
- [6] 油气管道外防腐材料研究及应用 学生参与人 3。

### 获得科研奖励:

- [1] 2012-2013 年获得学习一等奖学金;
- [2] 2012-2013 年获得首届研究生国家奖学金;
- [3] 2013-2014 年获得中石油奖学金;
- [4] 2013-2014 年获得中国石油大学学术十杰称号;
- [5] 2013-2014 年获得山东省优秀毕业研究生称号;

## 致谢

因梦想与科研结缘，因优异生与张军老师结缘。从进入课题组到毕业的这5年，我最引以为傲的就是能够跟随恩师张军教授学习做人、做事、做学问的道理。从畏首畏尾到敢做敢为，从专注个人到顾全大局，从研究迷茫到思路清晰，这一切都凝聚着张军老师的心血与汗水。每当我遇到挫折，垂头丧气、萎靡不振的时候，张老师总能像父亲一般，给我鼓励，为我出谋划策。每当我取得些成绩，好高骛远，得意忘形的时候，张老师总能像长者一般，教我脚踏实地，谦虚谨慎。真诚感谢张老师给予我科研的启蒙，生活的帮助，做人的指点和梦想的支持。这一切我都会铭记于心，并将终生受用。再次向张老师致以诚挚的谢意，祝福他身体健康，工作顺利，阖家幸福！

课题组优良的平台和浓厚的学术氛围使我的研究生生活充实而又开心。在这里，我要感谢课题组燕友果老师、胡松青老师及孙霜青老师对我的指导；感谢已经毕业的师兄刘金祥、于立军、乔贵民、张扬等在科研和生活上给予的帮助；感谢课题组大师兄王攀，同学王磊、王润、曹旭辉、杜建平以及所有师弟师妹给予的帮助和建议。作为其中的一员，我倍感荣幸。

在中国石油大学七年的时光，我经历了最灿烂的青春，留下了最宝贵的记忆，这里的一草一木我都倍感留恋，谢谢母校-这个曾经被我骂七八遍却不许别人骂的地方。感谢理学院每一位老师和同学。感谢本科材料物理07级所有同学对我的帮助。

感谢女朋友王晓对我无微不至的关心，对我出国深造的支持。感谢你为我的生命带来了无限的快乐，感谢你为我付出女孩最美好的青春，能与你在一起，我今生无悔，我愿用一生去守候我们的爱情。

最后，我要深深感谢父母对我生活、学业的支持，这份感情无以言表。我定会尽自己最大的努力让他们开开心心过好今后的生活。愿他们身体健康，开心快乐。