

中图分类号: TE319

单位代码: 10425

学 号: Z18140038



中国石油大学

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

纳米孔道内油水流动受阻行为的分子模拟研究

Molecular simulation study on the obstructed behavior of oil-
water flow in nanopores

工程领域: 材料工程

研究方向: 能源新材料技术与应用

作者姓名: 李汝传

指导教师: 燕友果 教授

二〇二一年五月

中图分类号：TE319

单位代码：10425

学 号：Z18140038



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

纳米孔道内油水流动受阻行为的分子模拟研究

Molecular simulation study on the obstructed behavior of oil-
water flow in nanopores

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 李汝传

指导教师： 燕友果 教授

二〇二一年五月

Molecular simulation study on the obstructed behavior of oil-water flow in nanopores

A thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Li Ruchuan

Supervisor: Prof. Yan Youguo

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

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

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 李沁佳

日期： 2021 年 5 月 26 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： 李沁佳

日期： 2021 年 5 月 26 日

指导教师签名： 甄友果

日期： 2021 年 5 月 26 日

摘 要

致密油作为非常规油气资源的重要组成部分，其储量丰富，是继页岩气之后的又一勘探热点领域，具有广阔发展前景。由于致密油藏广泛分布的纳米级的孔喉网络系统，油水在其内部运移过程受到明显的流动阻力，导致致密油开发难度很大，产能不高。明确纳米孔道内流动阻力的来源、量化流动阻力的大小，对于调控流动阻力，提高致密油采收率具有重要意义。但是传统的观测统计方法对于直接观测纳米孔道中致密油水的流动受阻行为十分困难，而岩芯驱替实验也难以考察岩芯润湿性连续性变化对驱替效果的影响，分子动力学模拟方法在研究纳米尺度下油水运移的微观动态特征、构建不同润湿性孔道方面展示出独特的优势。因此，本文采用分子动力学模拟的方法，研究了纳米孔道内油水流动受阻行为，细致地刻画出了油水流动的微观过程，对驱替过程中流动阻力的来源进行了分析并引入流体力学公式对其进行了定量计算，并考察了孔道尺寸及润湿性对流动阻力的影响。本文的主要研究内容如下：

(1) 研究了孔道尺寸效应对油水流动阻力的影响。首先构建了纳米孔道水驱替油模型，研究了典型纳米孔道(10nm)中油水受阻过程，考察了孔道尺寸(6、8、10、12、15nm)对流动受阻行为的影响。研究发现，驱替过程油水受阻明显但最终都会孔道内形成稳定流动。计算了不同孔径纳米孔道所需要的临界注入压力，提出流动阻力是由毛管压力和黏性阻力两部分组成，引入流体力学公式对其进行了计算。计算结果表明，毛管压力在流动阻力中占主导地位，计算得到的流动阻力与临界注入压力相差不大，但具有明显的尺寸效应，孔道尺寸越小，两者的偏差越大。该结果表明流体力学公式在纳米尺度下具有一定的适用性，但在纳米级的孔喉网络系统中具有显著的孔道尺寸效应。

(2) 考察了孔道润湿性对流动阻力的影响。首先采用缩放孔道表面电荷的方法构建了一组理论上润湿性不同的孔道，通过考察不同孔道致密油自发渗吸过程，获得了不同的油-水-孔道三相接触角，进而验证了该方法调控孔道表面润湿性的合理性。随后考察了不同润湿性孔道内油水流动受阻过程，研究结果表明，随着孔道表面亲油性的减弱，油水可以更快地进入到孔道内，有利于提高致密油采收效率。通过对不同润湿性孔道下流动阻力进行计算，结果表明孔道表面亲油性的减弱降低了驱替过程中的毛管压力，而黏性阻力基本不变，最终导致流动阻力减小。该研究揭示了孔道润湿性是通过影响三相接触角，从而改变了毛管压力，进而影响流动阻力这一物理本质。

关键词：纳米孔道，致密油，流动阻力，尺寸效应，润湿性，分子动力学模拟

Molecular simulation study on the obstructed behavior of oil-water flow in nanopores

Li Ruchuan (Material Science and Engineering)

Directed by Prof. Yan Youguo

Abstract

As an important part of unconventional oil and gas resources, tight oil has abundant reserves. It is another hot spot for exploration after shale gas and has broad development prospects. Due to the widely distributed nano-scale pore throat network system in tight oil reservoirs, the oil and water in the internal migration process are subject to obvious flow resistance, which makes the development of tight oil very difficult and low productivity. Identifying the source of flow resistance in nanopores and quantifying the size of flow resistance are of great significance for regulating flow resistance and improving tight oil recovery. However, traditional observational statistical methods are very difficult to directly observe the obstructive behavior of tight oil-water flow in nanopores, and it is also difficult to investigate the impact of continuous changes in core wettability on the displacement effect in core displacement experiments. Molecular dynamics simulation methods It shows unique advantages in studying the microscopic dynamic characteristics of oil-water migration at the nanometer scale and constructing pores with different wettability. therefore, in this paper, molecular dynamics simulation method is used to study the obstructive behavior of oil-water flow in nanopores, and the microscopic process of oil-water flow is described in detail. the source of flow resistance in the displacement process is analyzed and the fluid mechanics formula is introduced. Quantitative calculations were carried out, and the influence of pore size and wettability on flow resistance was investigated. the main research contents of this paper are as follows:

(1) the influence of pore size effect on oil-water flow resistance is studied. Firstly, a model of nanopore water displacement oil was constructed, the process of oil and water obstruction in typical nanopores (10nm) was studied, and the influence of pore size (6, 8, 10, 12, 15nm) on flow obstruction behavior was investigated. Studies have found that the oil and water are

obviously blocked during the displacement process, but eventually a stable flow will form in the pores. the critical injection pressure required for nanopores with different pore diameters is calculated. It is proposed that the flow resistance is composed of capillary pressure and viscous resistance, and the fluid mechanics formula is introduced to calculate it. the calculation results show that the capillary pressure dominates the flow resistance. the calculated flow resistance is not much different from the adjacent injection pressure, but has obvious size effects. the smaller the pore size, the greater the deviation between the two. This result shows that the fluid mechanics formula has certain applicability at the nanoscale, but it has a significant pore size effect in the nanoscale pore throat network system.

(2) the influence of pore wettability on flow resistance was investigated. First, the method of scaling the surface charge of the pores was used to construct a set of pores with different wettability in theory. By investigating the spontaneous imbibition process of tight oil in different pores, different oil-water-pore three-phase contact angles were obtained, and this was verified. the method controls the rationality of the wettability of the pore surface. Subsequently, the process of obstructing the flow of oil and water in pores with different wettability was investigated. the results of the study showed that as the lipophilicity of the pore surface decreases, oil and water can enter the pores more quickly, which is beneficial to improve the efficiency of tight oil recovery. By calculating the flow resistance under different wettability pores, the results show that the weakening of the lipophilicity of the pore surface reduces the capillary pressure during the displacement process, while the viscous resistance remains basically unchanged, which ultimately leads to a decrease in the flow resistance. the study revealed that the wettability of pores affects the three-phase contact angle, thereby changing the capillary pressure, which in turn affects the physical nature of flow resistance.

Key Words: nanopores, tight oil, flow resistance, size effect, wettability, molecular dynamics simulation

目 录

第一章 绪论.....	1
1.2 致密油简介.....	2
1.2.1 致密油定义.....	2
1.2.1 致密油特征.....	2
1.3 致密油勘探与开发.....	5
1.3.1 致密油储量及分布.....	5
1.3.2 注水开发简介.....	7
1.3.3 注水开发存在的困难.....	7
1.4 致密油流动行为研究现状.....	8
1.4.1 微纳孔道内流体流动的实验研究.....	8
1.4.2 微纳孔道内流体流动的理论研究.....	9
1.4.3 微纳孔道内流体流动的模拟研究.....	10
1.5 本论文的研究内容和意义.....	12
第二章 分子动力学模拟方法简介.....	13
2.1 引言.....	13
2.2 分子动力学模拟简介.....	13
2.2.1 基本原理.....	13
2.2.2 力场简介.....	13
2.2.3 系综简介.....	14
2.3 常用分子模拟软件.....	14
2.4 本章小结.....	15
第三章 纳米孔道内油水流动受阻行为的微观机制研究.....	16
3.1 引言.....	16
3.2 模型构建与计算方法.....	16
3.2.1 模型构建.....	16
3.2.3 模拟设置.....	19
3.3 结果与分析.....	20

3.3.1	油水流动受阻的微观行为.....	20
3.3.2	油水流动阻力来源及计算.....	21
3.3.3	孔道尺寸效应对流动阻力的影响规律.....	27
3.4	本章小结.....	31
第四章	孔道润湿性对油水流动阻力的影响规律研究.....	32
4.1	引言.....	32
4.2	模型构建与计算方法.....	32
4.2.1	不同润湿性孔道的构建.....	32
4.2.2	模拟设置.....	33
4.3	结果与分析.....	34
4.3.1	不同润湿性下油/水/孔道三相接触角计算.....	34
4.3.2	孔道润湿性对油水流动阻力的影响规律.....	35
4.3.3	流动阻力调控依据.....	37
4.4	本章小结.....	40
结 论	41
参考文献	42
攻读硕士学位期间取得的研究成果	49
致 谢	50

第一章 绪 论

1.1 引言

随着世界人口的快速增长和世界经济飞速的发展，世界能源格局发生了巨变。油气勘探开发的重心逐渐由常规油气转向非常规油气^[1]，非常规油气展现了巨大的勘探开发潜力。中国是全球最大的能源消费和进口国家，致密油的开发有利于解决当前我国能源需求的燃眉之急。然而中国对致密油等非常规油气资源的研究还处在起步阶段，认识还不够充分，需要开展大量相关基础研究^[2-4]。

常规的石油地质理论认为，油气主要储集在储层分布的毫米、微米级孔隙系统内^[5]。致密油气资源与常规油气资源相比，其储层结构十分致密，孔隙-喉道尺寸极小。近年来借助先进的材料表征和分析仪器，人们发现致密储层分布的孔隙多为几纳米到几百纳米的尺寸。致密油气渗流规律不再满足达西渗流规律，由于尺寸效应的存在，致密油气的聚集、运移机理及赋存状态与常规油气明显不同。研究致密油气不能套用常规的石油地质理论，亟待发展适用于纳米油气的理论^[6]。

王崇孝等^[7]提出了纳米石油地质学，将纳米科技与石油地质理论有机地结合了起来。纳米石油地质学中一个研究重点就是纳米孔道内油气的运移行为和运移机理的研究。对于致密油的运移行为来说，储层条件及流体性质都会对致密油运移产生显著影响，这包括了孔道岩石类型、孔道尺寸大小、孔道表面特性、流体表界面性质及流体自身性质等诸多影响因素。对于致密储层来说，纳米孔道尺寸不一、润湿性及矿物组成复杂会使孔道与流体间的相互作用复杂多变，流体的运移规律存在诸多不确定性。而就流体自身来说，流体中既有致密油也有水，不同区块致密油成分复杂多变，水又有地层水和人工注水，这些不同性质的流体也会导致纳米孔道内致密油的运移机理不明确。此外，尽管致密油储量丰富，开发潜力巨大，但致密油的开发现状并不乐观。注水开发是二次采油最常用手段，但由于致密油藏广泛中分布纳米级的孔喉网络系统，流体在运移过程受到了明显的流动阻力，导致注入水的压力不断升高，随着开发的深入，注入水的波及体积却不能有效提高，产能下降严重。所以，需要对纳米孔道内致密油运移行为及流动阻力展开深入研究。

1.2 致密油简介

1.2.1 致密油定义

致密油的观点最早产生于 20 世纪 40 年代, 用于描述含油的致密砂岩^[8]。2012 年, 美国能源信息署 (EIA) 定义从页岩或其他特低渗透油藏中采出的原油为致密油; 同年, 加拿大自然资源协会 (NRC) 认为, 在水平井、水力压裂等增产技术基础上开发的致密砂/粉砂岩、白云石、石灰岩等与烃源岩有关的储层中的油为轻质油, 而页岩中的油为致密页岩油。Clarkson 等将轻质致密油分为 3 类: 页岩油 (Shale oil), 致密油 (Tight oil) 和环边油 (Halo oil)。2012 年, 国内学者贾承造和邹才能^[9]提出, 致密油是一种未经过长距离和大规模运移的原油聚集, 主要特征是储层基质覆压力渗透率一般情况下小于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。通常情况下致密油以吸附或游离状态存在于生油岩中, 或赋存于致密砂岩储层、碳酸盐岩储层中^[10]。致密油一般可以分为两类, 分别为致密砂岩油和页岩油, 二者均没有经过长距离和大规模运移, 并赋存在油页岩或致密砂岩储集层中。

目前, 根据 2017 年中华人民共和国国家标准发布的《致密油地质评价方法》, 致密油是指储集在覆压基质渗透率小于或等于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (空气渗透率小于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$) 的致密砂岩、致密碳酸盐岩等储集层中的石油, 或非稠油类流度小于或等于 $0.1 \text{mD}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$ 的石油; 储集层临近富有机质生油岩, 单井无自然产能或自然产能低于商业石油产量下限, 但在一定经济条件和技术措施下可获得商业石油产量。

1.2.1 致密油特征

(1) 致密储层岩石矿物特征

致密储层岩石矿物类型复杂, 主要包括石英、方解石、白云石、长石和黏土矿物等^[11-14]。不同地区典型致密油区块岩石矿物组成差别巨大。美国北达科他州 Bakken 油田致密油储层岩石矿物组成中白云石含量极低, 石英占比约为 47.5~64.95%^[15,16]; 中国鄂尔多斯盆地延长组致密油储层主要为陆相碎屑岩沉积, 岩性以粉细砂岩为主^[17,18], 石英的平均占比为 25.2~47.5%, 最高可达 71%^[17-20]; 中国松辽盆地泉头组致密油储层岩性主要为细砂岩, 石英平均占比为 42.9%, 长石平均占比为 10.3~42.8%, 岩屑平均占比为 31.1%^[21,22]; 准噶尔盆地芦苇沟组储层岩石矿物组成十分复杂, 同一岩石中包括陆源碎屑、碳酸盐、火山碎屑和有机质^[14], 岩石矿物类型主要包含石英、长石、方解石、白云石 (和黏土矿物, 石英占比 20%左右, 黄铁矿和沸石类矿物占比平均在 1%以下^[14,23])。综合来看致密储层矿物岩石组分中石英含量尤为突出, 本文便选用了致密储层岩石矿物

含量最高的石英（SiO₂），构建了二氧化硅纳米孔道，开展了后续研究。

(2) 致密储层孔喉特征

对于不同区块的致密储层而言，他们的地质构造环境大不相同，储层特征差异明显。一般来说，致密储层渗透率≤0.1mD，孔隙度≤10%，孔喉尺寸很小以微米、纳米级孔道为主。中国致密储层中 77.2%的中值孔喉半径<1μm，如图 1-1 所示^[24]。

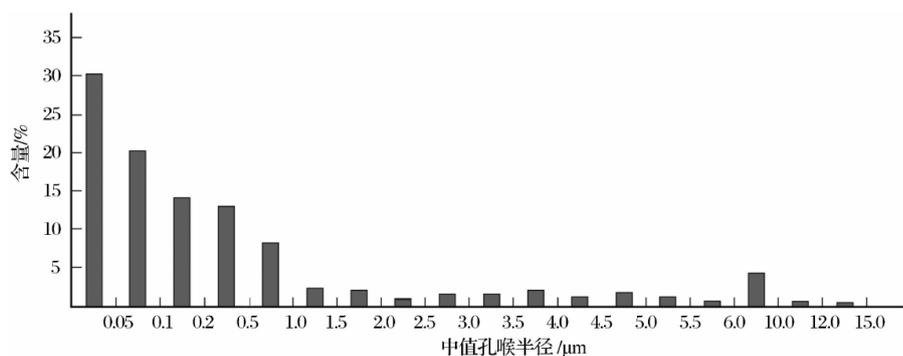


图 1-1 致密储层孔喉尺寸分布^[24]

Fig1-1 Pore and throat distribution of tight reservoirs^[24]

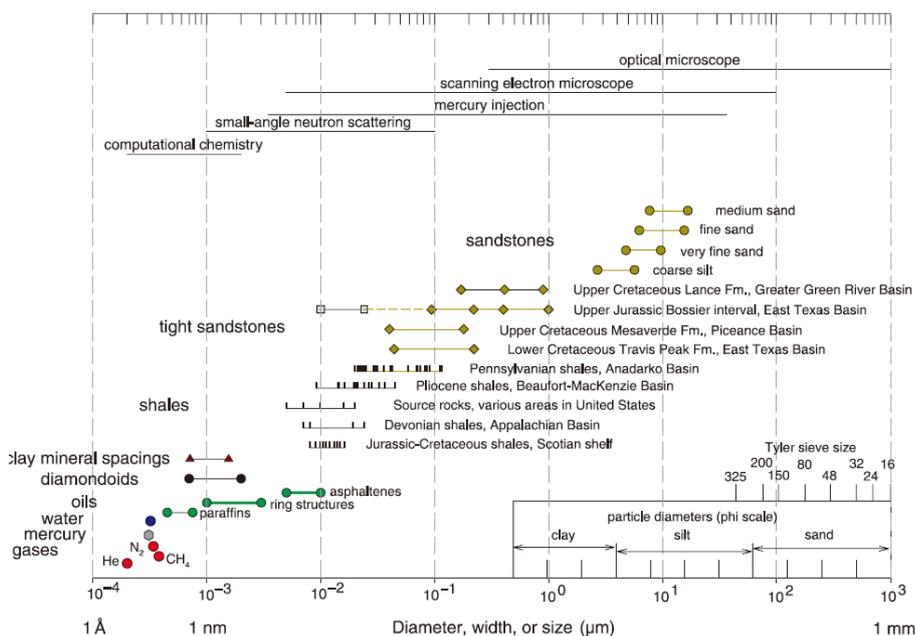


图 1-2 砂岩、致密气砂岩和页岩储层的孔喉尺寸分布图^[25]

Fig1-2 Distribution of pore throat diameters for tight sandstone and shale reservoirs^[25]

Nelson^[25]对砂岩、致密岩石、页岩孔喉直径分布范围进行了系统的总结，如图 1-2 所示，发现大部分致密砂岩、页岩孔喉直径小于 100nm，最小尺寸甚至可达 10nm 以下。邹才能^[26]等在中国四川盆地页岩储层中首次发现了纳米级孔隙，孔径大小范围 5~300nm。

杨峰等^[27]利用场发射环境扫描电子显微镜、氮气吸附实验以及高压压汞实验对致密储层孔隙结构进行观察，发现致密孔隙尺度范围较大，主体范围在 2~50nm。这些研究表明致密储层孔喉尺寸以纳米级孔喉为主，不同地质环境、不同分布位置以及不同孔隙矿物成分，导致孔隙尺寸差异明显，孔隙结构变化明显。因此，需要对致密孔隙进行精细评价及系统的分类，明确致密储层的结构特征及孔隙类型，以便于建立对应纳米尺寸的孔喉，开展致密油流动行为的研究。

(3) 致密油藏流体特征

一般来说，致密油性质通常比较好，油质较轻，地面原油密度在 0.85g/cm^3 左右，部分原油密度甚至可达 0.75g/cm^3 以下^[14]，这与致密油的高热演化分不开。干酪根热降解理论^[28]是这样描述的：有机质、重质油在极高温下可以逐渐发生裂解，烷烃链断裂从而形成链长更短、更轻质的液态烃。

表 1-1 中国致密油密度统计
Table1-1 Tight oil density statistics for China

盆地	层系	原油密度 (g/cm^3)
鄂尔多斯	三叠纪延长组	0.80~0.88
准噶尔	二叠纪芦草沟组	0.87~0.93
四川	侏罗纪大安寨组	0.60~0.87
渤海湾	沙河街组	0.67~0.86
松辽	白垩纪青山口组	0.78~0.87
吐哈	侏罗纪	0.75~0.85
三塘湖	二叠纪	0.85~0.90

中国鄂尔多斯盆地延长组长 7 致密油：在地表条件下的原油密度一般为 $0.83\sim 0.88\text{g/cm}^3$ ，地层条件下的原油密度约为 $0.70\sim 0.76\text{g/cm}^3$ ，粘度平均在 $1.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右，具有低密度、低粘度、低含硫、低凝固点和流动性较好的特点^[16,18]。鄂尔多斯盆地延长组长 6 致密油的地面原油密度为 $0.83\sim 0.85\text{g/cm}^3$ ，粘度 $1\sim 55\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^[20,29]。四川盆地川中侏罗纪致密油的地面密度为 $0.80\sim 0.89\text{g/cm}^3$ ，粘度为 $5.0\sim 28.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^[30]。准噶尔盆地吉木萨尔凹陷芦草沟组致密油的密度为 $0.87\sim 0.93\text{g/cm}^3$ ，粘度为 $20.25\sim 552\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，芦草沟组致密油的非烃物质占比较高，轻质原油成藏后可能发生了稠化作用，导致其原油密度、粘度偏高^[31-33]。三塘湖盆地二叠纪条湖组致密油的密度为 $0.89\sim 0.91\text{g/cm}^3$ ，地层原

油粘度为 56.7~105mPa·s，含蜡量为 19~29%，属于中质、高粘、高蜡原油^[34]。表 1-1 总结了我国典型致密油的基本特征。

（4）致密油藏温压特征

地层温度-地层压力是盆地流体动力学耦合的结果，对含油气盆地内烃类的生成、演化、运移、聚集以及赋存状态起着至关重要的作用^[35]。含油气盆地的地温-地压系统十分复杂，不同类型的含油气盆地地温梯度和压力系数各不相同，即使同一盆地内不同构造区域的地温梯度和压力系数也不尽相同^[35]，但总体上地层温度和地层压力随着埋藏深度的增大而升高。我国含油气盆地的地温梯度一般介于 2~4°C/hm 之间^[10,36]，我国含油气盆地的压力系数一般介于 0.5~2.0 之间^[35]，致密油层既有超压，也有负压，这与中国大地构造经历了强烈的晚期构造运动有关。基于各个盆地油藏的温度梯度、压力系数以及埋藏深度，可以换算出油藏的温度、压力条件，目前致密油藏的埋藏深度主要分布在 2000~5000m 之间^[18]。因此，针对不同区块的致密油藏，在考察致密油运移行为时应适当考虑对应油藏的温度、压力条件。表 1-2 总结了我国几大典型致密油盆地的压力系数特征。

表 1-2 中国致密储层压力系数
Table1-2 Pressure coefficients of tight reservoirs in China

盆地	层系	压力系数
鄂尔多斯	三叠纪延长组	0.64~1.24
准噶尔	二叠纪芦草沟组	1.10~1.80
四川	侏罗纪大安寨组	1.23~1.72
渤海湾	沙河街组	1.24~1.80
松辽	白垩纪青山口组	1.20~1.58
吐哈	侏罗纪	0.70~0.90
三塘湖	二叠纪	1.00~1.20

1.3 致密油勘探与开发

1.3.1 致密油储量及分布

致密油资源在全球范围内分布广泛，是非常规石油勘探开发的新亮点领域。虽然致密油储集层物性较差，但源储一体或紧邻，含油条件好，储量大，是继页岩气之后的又

一勘探热点领域^[12,37]。北美是全球致密油开发最成功的地区，目前已经发现了 19 个盆地。我国致密油的勘探与开发仍处于起步阶段，但致密油资源储量丰富，是未来油气勘探开发的重要领域。

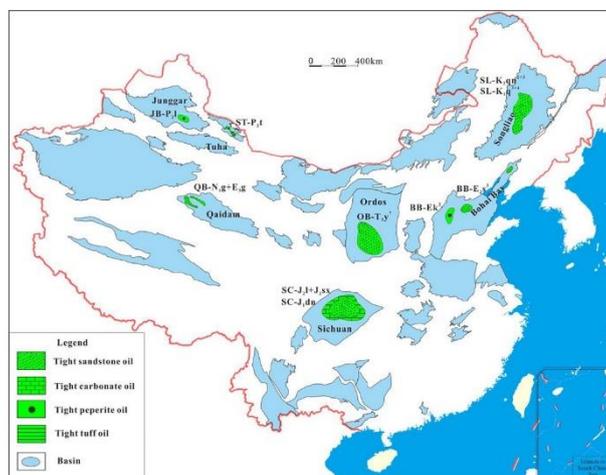


图 1-3 中国主要盆地致密油分布^[12]

Fig1-3 Tight oil distribution in major basins in China^[12]

致密油资源主要分布在中国的盆地地区，近年来，在中国的鄂尔多斯盆地三叠系延长组、四川盆地侏罗系、松辽盆地白垩系中深层青山口组和泉头组、准噶尔盆地二叠系等，发现了大量发育丰富的致密油^[12]。初步评价结果显示，中国致密油有利勘探面积为 $1.8 \times 10^5 \text{ km}^2$ ，地质资源量为 $7.4 \times 10^9 \sim 8 \times 10^9 \text{ t}$ ，可采资源量为 $1.3 \times 10^9 \sim 1.4 \times 10^9 \text{ t}$ ^[9,18,34]。图 1-3 给出了我国致密油资源主要分布的几大盆地，表 1-3 给出了中国致密油分布及资源预测测量。

表 1-3 中国致密油分布及资源量预测^[9,18,30,34]

Table1-3 Tight oil distribution and resource forecast in China^[9,18,30,34]

盆地	勘探层次	勘探面积/ 10^4 km^2	地质资源量/ 10^8 t
鄂尔多斯	Ty ₇	10.00	19~25
准噶尔	P ₁	0.30	12
四川	J ₁ dn	1.50	10
渤海湾	Es	2.00	11
松辽	K ₁	1.50	16
柴达木	E、N	1.00	4
酒泉	K ₁ g	0.03	2

1.3.2 注水开发简介

注水开发是二次采油最常用的手段，我国的油田有九成以上采用了注水开发的手段^[38]。致密油藏天然能量不足，注水可以有效补充地层能量，让油田始终保持充足状态，提高出油率，加上精湛的开采技术可以大幅提高出油率^[39]。工业生产注重经济效益，注水法成本低廉，优势明显。我国现在约有 18 万口的石油井，注水井占 6 万口，根据调整目标和条件的不同，油田注水分为多种层次和不同时段开采^[38]。当前，我国注水工艺已经臻于成熟，逐渐形成了一系列适应于不同油藏地质条件的注水工艺^[38]。

致密油藏勘探开发过程与常规油藏存在明显的不同。致密油藏的油水分布和渗流规律十分复杂，油水流动为非达西渗流且存在着启动压力梯度^[40]伴随着致密油的长期勘探与开采，注入水的波及体积以及注入量都难以提高，导致致密油产能严重下降而且采收率降低。

1.3.3 注水开发存在的困难

对于致密油藏而言，其孔喉细小，结构复杂，渗流阻力大，固液表面分子力作用强烈，使其渗流特征和渗流规律与高渗透油层有很大的不同，主要表现在以下几方面^[41-43]：

（1）渗流环境特征对渗流影响明显

致密储层孔隙多为微纳尺寸小孔隙，小孔隙内的流体渗流与常规孔隙渗流存在明显差异^[47]。渗流环境特征对渗流规律影响主要体现为：①致密储层渗透率极低，其渗透率低，吸附能力强，存在饱和度较高的油层束缚水，导致水驱效率低。②致密储层岩石孔道小，流体界面厚度相对较大，致密油组分组成非常复杂，微观边界层有不同的结构力学性质的不同组分原油，导致启动压力梯度的产生。③致密储层喉道半径小，其毛细作用明显，渗流过程流动阻力显著，导致渗流驱油效率极低。④致密储层中孔喉变化复杂，贾敏效应显著，阻碍渗流。

（2）油层非牛顿非达西渗流特征明显

达西定律是常规油气渗流理论的基础，流体渗流遵从达西定律需要满足以下条件：流体处于层流状态的牛顿流体，流体与孔隙介质不存在化学作用。对于致密油藏而言，其储层致密，流体与岩石存在一定的吸附作用，常在岩石表面形成一定吸附强度的吸附层，达西定律不再适用。致密油层非牛顿非达西渗流的明显特征是液体渗流具有较明显的启动压力梯度，会降低采收效率，使致密油产能下降。

综上所述，致密储层结构致密，孔喉多为纳米级尺寸，渗流不再符合达西渗流，致

密油运移过程中受阻明显，注水开发难度大，效率不高。有必要对注水开发致密油过程中的流动阻力进行深入研究，以指导提高致密油采收率。

1.4 致密油流动行为研究现状

1.4.1 微纳孔道内流体流动的实验研究

目前对微纳孔道内致密油流动的实验研究主要利用观测统计，物理实验模拟两种方法。观测统计主要利用一系列高分辨率或先进的分析测试技术，如铸体薄片、扫描电镜、X射线衍射（XRD）、场发射扫描电镜、微米—纳米 CT 扫描、核磁共振等，统计、分析和预测致密储集层的物性以及致密油的流动特征。例如：操应长等^[22]将恒速和高压压汞结合使用，通过扫描电镜和 CT 扫描等设备进行分析表征，对泉头组致密油藏的孔喉结构及油气充注过程有了更加深刻的认识，发现渗透率主要由含量占比较少的大孔提供，而储层物理性质由广泛分布的纳米孔喉网络决定。

公言杰等^[44]利用核磁共振技术对压汞实验中致密孔喉分布数据进行了联合表征，实现了对核磁共振参数的优化，通过改进孔喉半径换算系数提高了表征精度，结果显示研究区块孔喉尺寸小至 10nm 大到 2 μ m，其中含油饱和度不到一成的孔喉尺寸约为 10~300nm。Schembre 等^[45]利用 X-CT 研究了多孔介质中两相渗流条件下的相对渗透率和流体流动特征。杨正明等^[46]利用核磁共振和离心仪，对致密岩芯流体的赋存行为进行了分析统计，发现致密储层允许致密油通过的最小孔道半径为 50nm，纳米孔道内流体的体积与渗透率有关，渗透率越低体积越大。邓亚仁等^[47]利用场发射扫描电镜的技术对孔道尺寸进行了测量，在高压压汞实验的基础之上，采用 CT 技术观察岩芯三维成像，得到所研究区块孔道平均半径为 100nm 的结论，对有效孔喉进行了相关计算，结合力学、录井分析等方法，发现致密储层孔喉充注下限为 24nm。

物理实验模拟主要基于岩芯驱替实验，如图 1-4 所示，用以考察不同地质条件下的致密油运移规律，进而评价致密油的运移行为和成藏特征。例如：郑民等^[48]选取芦苇沟组岩芯进行了致密油充注物理模拟实验，研究发现充注过程存在非达西渗流现象而且具有一定启动压力梯度，当压力突破临界压力时，渗流阻力便不怎么发生变化，此外孔隙度、粘度、渗透率等因素都会对致密油渗流产生影响，并评估了孔喉充注下限。袁广均、王进安等^[49]设计了一种长达 2m 的岩芯驱替实验模拟装置，对先水驱后水气交替驱过程进行模拟，分析了过程中注入压力及采收率的变化规律，发现水气交替驱需要的注入压力很大，但是采收率增收明显，剩余油不到 4%。郑小敏^[50]设计了一种全新的全直径缝

洞型岩芯模型，考察了缝洞岩芯倾斜角度对的水驱油的影响，研究发现缝洞倾斜角度对采收率、含水饱和度影响较大，合适的驱替方向对于提高缝洞型油藏采收率效果明显，重力分异影响也不容忽视，最终根据实验结果对模型进行了优化。侯健^[51]等构建了岩芯水驱油驱替模型，借助层析成像技术获得了一系列岩芯水驱过程的扫描图像，实现了岩芯孔隙结构的可视化表征，发现水驱结束后孔道内仍然存在 1/3 的剩余油。

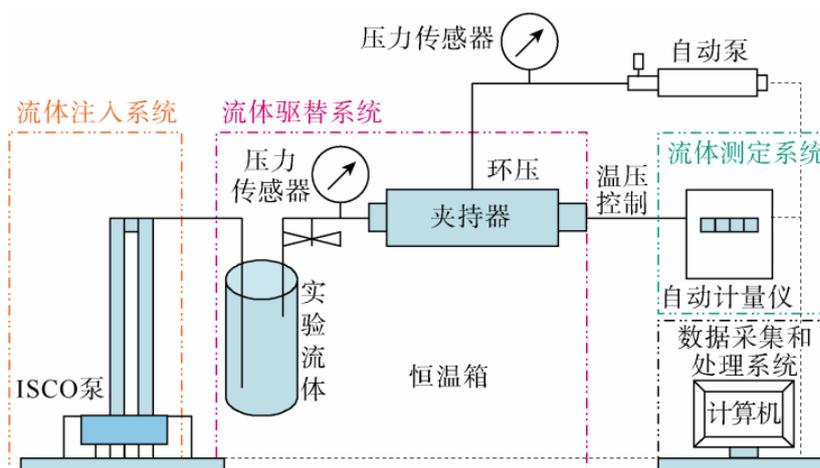


图 1-4 原油充注、驱替实验示意图^[48]

Fig1-4 An experimental schematic of crude oil filling and repellent^[48]

1.4.2 微纳孔道内流体流动的理论研究

了解纳米尺度上的流体流动理论对于纳米技术的现代发展、多孔材料的各种应用以及流体流过生物膜中的孔至关重要。在纳米流体中，毛细作用是一个十分重要的传输机制。早在 19 世纪初, Young^[52]和 Laplace^[53]便将毛细作用与弯曲界面上的压差联系起来，提出了 Laplace 方程，见式(1-1)，指出压差与界面张力、界面曲率有关。20 世纪初，Lucas^[54]、Washburn^[55]等将 Laplace 压力与 Hagen-Poiseuille 公式联系起来，提出了著名的 Lucas-Washburn 方程^[55]，见式(1-2)，并指出渗透是由毛细管力和黏性阻力之间的平衡确定的。1923 年，Bosanquet^[56]在动量守恒方程中引入惯性阻力和黏性阻力来抵消毛细管压力，提出了 Bosanquet 方程，见式(1-3)。此外，Hultmark 等^[57]还考虑了置换后的空气的黏性阻力对毛细管吸水的影响。

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-1)$$

式中， Δp 为毛管压差， R_1 、 R_2 分别为曲率半径。

$$H(t) = \left(\frac{\gamma R \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} \sqrt{t} \quad (1-2)$$

式中, $H(t)$ 为弯月面上升高度, γ 为液体的表面张力, R 为平均毛细管半径, η 为液体粘度, θ 为接触角。

$$l(t)^2 = \frac{2A_l^2}{B} \left[t - \frac{1}{B} (1 - e^{-Bt}) \right]$$

$$A_l = \sqrt{2 \frac{\gamma \cos \theta}{\rho H}}, B = \frac{12\mu}{\rho H^2} \quad (1-3)$$

式中, A_l 和 B 分别为惯性阻力和黏性阻力为平衡毛管力所做的贡献。

在宏观尺度上,人们早在上个世纪就已经对毛细作用有了深入的认识,但是部分学者对这一概念在纳米尺度上的适用性,尤其是对于描述液体芯吸动力学的 Lucas-Washburn 方程产生了质疑。为此,众多学者围绕着 Lucas-Washburn 方程展开了一系列研究。Zhud 等^[58]在其研究工作中提出,液体在纳米管内毛细上升的最初很短时间内, $H(t)$ 确实正比于 t 算术平方根。Mastic 等^[59,60]在其相关研究中发现, 1ns 时,对于 LJ 流体 $H(t)$ 的上升速度比线性时间要慢,将方程中的接触角 θ 用动态接触角 $\theta(t)$ 替换。与这一研究恰恰相反的是,Supple 和 Quirke^[61]在研究癸烷在碳纳米管毛细吸收时发现,纳米管吸收癸烷非常快 ($\leq 445\text{ms}$),填充不符合宏观的 Washburn 方程, $H(t)$ 与 t 是线性函数。Huber^[62]对平均孔径为 5nm 的 Vycor 玻璃纳米孔中水和 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 、 $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ 两种烷烃毛细上升进行了测量,质量吸收随时间的变化 $m(t)$ 与 Lucas-Washburn 方程的预测非常吻合,但是研究还发现,在窄纳米管中,流体动力学边界处的最终滑动可能会通过减少管壁处的黏性阻力而影响力的平衡。Oyarzua^[63]在研究狭缝二氧化硅纳米通道中水毛细流动的早期状态中发现,刚开始短时间内阻力只有惯性阻力,水处于无粘匀速流动状态;随着时间推移水的黏性阻力不可再忽略,黏性阻力、惯性阻力并存,水减速流动;当渗透时间足够长时,惯性阻力便可以忽略,阻力只有黏性阻力,水处于泊肃叶流动。

1.4.3 微纳孔道内流体流动的模拟研究

随着计算机软硬件技术的飞速发展,数值模拟以及分子动力学模拟成为了油藏模拟的两种非常重要的手段。两种模拟方法都有两大步骤,首先是构建合理的孔隙模型,其次就是在此基础上进行渗流、驱替、充注等原油流动行为的模拟研究。

数值模拟构建储层孔隙模型的方法有确定性建模方法和随机性建模方法这两种方法。确定性建模方法就是借助纳米 CT 技术、SEM 等手段对真实岩样进行扫描,重构岩样的三维结构。随机性建模方法就是根据某些约束条件(如孔隙度、渗透率等)通过一

定的随机算法构建等效真实岩芯。目前在数值模拟方向，许多研究人员通过建立较为简单的微纳孔道数学模型来研究致密油气的流动。Afsharpoor 和 Javadpour^[64]通过计算流体动力学（CFD）的模型研究牛顿流体在横截面形状不同的孔道和不同滑移距离条件下的流动行为。Cui 等^[65]根据相关模拟、实验以及理论研究基础推导出计算页岩有机孔内流体渗透性的数学模型，并对敏感性以及物理吸附和边界滑移条件进行研究。数值模拟方法虽然在常规油藏模拟中应用比较成熟，但是对于非常规油藏还存在一些问题。非常规油藏储层致密，孔隙微观结构复杂，流体成分多样，数值模拟很难精细刻画复杂的微观相互作用。因此，数值模拟方法需要依赖微观孔隙结构表征技术的发展，来达到更精准、高效的目的。

近年来，随着计算模拟技术的不断提高，分子模拟方法已发展成为一种从微观层次研究复杂体系的有效手段，该方法能够细致刻画研究对象的物理性质、微观结构和相互作用。陈晨等^[66]采用多体耗散粒子动力学（MDPD）方法来模拟在活塞施加外力的情况下毛细管中水油的驱替过程，发现提高水跟孔道的润湿性以及减小外力，对减小剩余油量、提高采收率是有利的。Sedghip 等^[67]借助分子动力学研究了横截面积、体积相同但形状不同的纳米孔内的水驱替油的过程，并考察了不同润湿性的纳米孔对水驱效果的影响，发现临界毛细管压力的大小与纳米孔的形状有关，并且利用 MD 计算得到的临界毛细管压力数值与 Mayer-Stowe-Princen 法计算得到的结果十分吻合。随后，Sedghi 等^[68]又对横截面形状为方形的方解石纳米孔内的油水驱替过程进行了更为深入的研究，探讨了油组分、水的含盐率、温度和压力条件对油-水界面张力以及油/水/方解石孔道三相接触角的影响。延辉等^[69,70]通过拉伸分子动力学（SMD）方法研究了原油在二氧化硅纳米孔道中驱替水的过程，并考察了表面活性剂 CTAB 对油滴剥离过程的影响，研究表明，二氧化硅孔道内部的原油存在分层吸附现象，表面活性剂可以降低原油自由能，降低驱油过程中的势垒，CO₂ 和表面活性剂的加入都在一定程度上利于驱油。Almeida^[71]等研究了直径为 4nm 的二氧化硅纳米孔道内油驱替水的过程，研究发现，在此研究体系中油驱替水需要 600atm 的临界压力，当油水流量稳定后，孔道表面仍然有一层吸附水层，阻碍了油与孔道的直接接触；只有不断提高压力孔道表面才没有了吸附水。可见孔道表面的吸附水层对油相运移影响较大，吸附水的存在能够大大降低油相游动的驱动压力。

综上所述，分子模拟方法已经在石油工程尤其是油藏流体运移领域得到了广泛应用，并展现出独特的优势，它不仅细致地刻画微纳尺度下流体的流动行为，还可以计算复杂的流体间、流体-界面间的相互作用。

1.5 本论文的研究内容和意义

近几十年来分子模拟技术发展迅速，分子模拟已经广泛应用于石油工程领域，逐渐成为一种有效的研究手段。尤其是对于储存于微纳孔道内致密油，分子模拟技术可以弥补实验方法在微纳尺度研究方面的缺陷，在分子水平揭示纳米受限流体的微观相互作用与动力学性质。因此，本文采用分子动力学模拟的方法对纳米孔道内致密油流动受阻行为展开研究。

针对于纳米孔道内的油水驱替/流动这一过程，目前的研究主要集中在对油水驱替/流动过程的描述，储层条件（温压、润湿性、孔径、岩石类型等）、流体性质的改变对驱替/流动过程带来的影响，从能量的角度揭示机理。少有研究从力学的角度去系统地分析驱替过程中流动阻力的来源、流动阻力如何计算、流动阻力如何评价。而对于宏观流体力学可否用于解释纳米尺度下油水两相的运移过程中的力学行为尚未知晓，需要进一步去加以考察、计算。纳米孔喉结构在致密储层中是最为常见的储层结构，对储层流体流动有重大影响，而孔道的性质是影响致密油驱替效率、采收率的关键因素，孔道尺寸、润湿性二者的影响尤为突出，明确孔道尺寸、润湿性对驱替过程、驱替效果以及流动阻力的影响极为重要。因此，针对以上问题，本论文的主要研究内容包括：

（1）纳米孔道内油水流动受阻行为的微观机制研究

首先构建纳米孔道/致密油/水体系，其中孔道成分选取典型岩石组分石英，致密油成分选取正辛烷。通过分析计算受力活塞质心位移、弹簧牵引力大小、驱替过程所需的注入压力，刻画出水驱替油相的微观过程；分析流动阻力的来源，计算流动阻力的大小，提出流动阻力的评价方法；考察不同孔径下流动阻力的变化规律，探究尺寸效应对流动阻力的影响规律。

（2）孔道润湿性对有水流动阻力的影响规律研究

首先选取上一研究内容中孔道尺寸大小适中的石英孔道，通过缩放孔道电荷实现润湿性的连续改变，并构建模型计算接触角，对方法进行验证；计算不同润湿性下流动阻力的大小，揭示润湿性对油水流动阻力的影响规律。

通过本文研究，可以从分子水平理解致密油的流动特征，通过对流动阻力的定量计算，揭示了流动阻力的影响规律，为减小流动阻力提供了基础。这一工作将为致密油的勘探与开发、提高采收率提供一定理论指导。

第二章 分子动力学模拟方法简介

2.1 引言

随着计算机技术的飞速发展，分子模拟技术愈发成熟，虽然不能完全取代实验，但可以实现实验上无法获得或很难获得的大量重要信息，不仅可以从分子水平上认识某些微观结构，还可以进一步地预测、验证、改进某些理论，特别是在实验处于某些极端条件下、实验设备昂贵、实验环境有剧毒时，分子模拟方法优势明显，可以大大降低研究成本，降低实验盲目性。

分子模拟已经广泛应用于胶体界面科学、纳米材料学、生命科学等领域，并成为一种高效实用的研究手段。分子模拟方法能够细致刻画分子间相互作用，尤其是在微纳尺度下，分子模拟方法具有得天独厚的优势。分子模拟方法由分子动力学模拟（Molecular Dynamics Simulation, MD）和蒙特卡罗模拟（Monte Carlo Simulation, MC）两部分组成。

2.2 分子动力学模拟简介

2.2.1 基本原理

分子动力学模拟的出发点是假定粒子的运动可以用经典动力学来处理，即孤立体系内的 N 个粒子的运动符合牛顿运动定律，使用牛顿第二定律微分方程对其运动进行求解^[72]。分子动力学模拟计算结果是体系中每个粒子的位置和速度随时间变化的轨迹^[73]。

具体地，体系初始时刻第 i 个原子的受力由力场势能函数，见式(2-1)，决定：

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial x_j} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial x_k} \right) U \quad (2-1)$$

通过求解牛顿第二定律微分方程，见式(2-2)，可以得到第 i 个原子的加速度：

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

给定体系粒子初始位置 r_i 、初始速度 v_i ，对牛顿方程积分，便获得了经过时间 t 后第 i 个原子的位置和速度信息，根据势能函数 U 的梯度便可以获得经过时间 t 后原子的受力。如此重复计算，便可以得到任一时刻体系原子的位置、速度、受力等信息^[72,74]。

2.2.2 力场简介

力场（Force Field）是以简单数学形式表示的势能函数，用来描述原子之间的相互

作用，力场完备与否决定了模拟结果的准确性^[75]。复杂的分子总势能体现为各类型势能的总和，包括非键结势能、键伸缩势能、键弯曲势能、二面角扭曲势能、离平面振动势能、库伦静电势能，习惯上符号表示为：

$$U = U_{nb} + U_b + U_\theta + U_\varphi + U_\chi + U_{el} \quad (2-3)$$

在进行分子动力学模拟计算时，选择合适的力场尤为重要，往往决定了计算结果的准确性。所以众多学者针对于不同模拟体系的特点和研究侧重点，开发了许多分子力场。目前常用的分子力场有 CVFF^[76]、OPLS^[77]、AMBER^[78]、COMPASS^[79]。其中，美国耶鲁大学 Jorgensen 等开发的 OPLS (optimized potentials for liquid simulations) 力场^[77]，在有机分子和生物分子研究领域得到广泛应用。特别在碳氢化合物流动性质的研究中，采用 OPLS 力场模拟的结果与实验吻合的很好，本文辛烷分子便采用了 OPLS 力场。

2.2.3 系综简介

在模拟计算的过程中，基于统计力学原理，体系内部所有量子态的统计平均可由系统的宏观性质表现出来，因此需要基于力学性质，定义体系的系综来反映宏观整体性质。宏观性质相同而微观性质存在差异的集合称为系综，系综包含了体系内部所有的微观性质，根据具体特点，可分为四类：微正则系综 (NVE)、正则系综 (NVT)、等温等压系综 (NPT) 以及等压等焓系综 (NPH)。目前常用的控温方法包括速度标定法^[80]，andersen 热浴^[81]，Berendsen 热浴^[82]，Gaussian 热浴^[83]和 Nosé-Hoover 热浴^[84]方法等；常用的控压方法包括 Berendsen 方法^[82]，andersen 方法^[81]，Parrinello-Rahman 方法^[85,86]等。

2.3 常用分子模拟软件

目前，分子模拟软件种类繁多，针对不同研究需求，选择合适的软件，可以达到事半功倍的效果。常见的模拟软件主要包括：Materials Studio、LAMMPS、GROMACS、DL-POLY、VMD 等。Materials Studio 软件是一个非开源软件，搭建了全方位的模拟环境，集建模、计算、分析等功能为一体，适合入门者上手使用。LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 是最常用的 MD 软件之一，它运行速度快，支持 GPU 加速，支持并行计算，特别适合于非平衡动力学模拟。但 LAMMPS 没有可视化界面，构建模型比较复杂，分析数据困难等。本文主要采用 Materials Studio 软件构建模型，采用 LAMMPS 软件进行动力学模拟，使用 VMD 软件进行可视化输出及部分数据提取。

2.4 本章小结

分子动力学模拟方法在众多领域展现出得天独厚的优势，并且已经在石油工程尤其是油藏流体运移领域得到了广泛应用，它不仅可以细致地刻画微纳尺度下流体的流动行为，还可以计算复杂的流体间、流体-界面间的相互作用。在研究致密油成藏、充注、驱替等微观行为，揭示流体运移的微观机理等方面贡献颇丰，从一定程度上为提高原油采收率提供了理论指导。

第三章 纳米孔道内油水流动受阻行为的微观机制研究

3.1 引言

随着水驱开采致密油过程的深入,注入水的波及体积及注入量难以提高,致密油藏产能严重下降,采收率大幅降低。究其原因,是因为致密油藏中存在着广泛发育的纳米级孔喉系统,这决定了致密油呈现当前的连续或准连续分布特征,可以说纳米孔喉是限制致密油运移的关键因素。正是纳米孔喉网络系统的存在,传统实验、理论对于致密油流动的研究开展困难重重,致密油微观流动机制也尚未揭示清楚,这极大地限制了致密油的勘探开发进程。纳米孔道内油水流动受阻行为的研究关系到压裂后的增产效果与经济效益,传统室内岩芯实验仅能得到有限的宏观数据,如油-水界面张力、润湿性、温度、渗透率等性质对水驱采收率的影响,无法通过认识孔喉结构内微观流动特性来揭示水驱过程中的油水两相运移机理^[87]。根据第二章的介绍可知,借助分子模拟的方法可以完整地、有效地刻画纳米孔喉中油水的流动行为及油水界面性质、输运性质。

液体进入纳米孔道所需要s的最小压力称为孔道临界注入压力 F_{TH} (下称临界注入压力),理论上临界注入压力等于液相受到的流动阻力,只有当施加的外力大于临界注入压力时,即当满足式(3-1)时,水才能完全进入到孔道内将油驱替出孔道。因为流动阻力与临界注入压力在数值上相等,所以可以互相评价。在分子模拟中,临界注入压力是容易计算的,其大小可以用来评价流动阻力;在工程实际中,人们更渴望通过计算流动阻力来获得临界注入压力,以此为基础指导计算注水采油所需要的水压。

$$F_{TH} = F_{capillary} + F_{viscosity} \quad (3-1)$$

本章利用分子模拟的方法,采用工程研究的思路,在描述纳米孔道中油水流动的微观过程和动力学特征的基础上,分析纳米孔道内油水流动阻力来源,基于流体力学理论公式计算流动阻力大小。最后,通过考察孔道尺寸对流动阻力的影响,验证流体力学在纳米尺度的适用性,揭示尺寸效应对流动阻力的影响规律。

3.2 模型构建与计算方法

3.2.1 模型构建

根据 X 射线衍射 (XRD) 及核磁共振 (NMR) 矿物岩石学分析结果^[12,13],致密储层通常由不同比例的石英、方解石和粘土矿物组成。但是典型致密油藏中石英的比例平

均为 40~45%，最高可达 70%以上^[16,18,21,88,89]。综合来看致密储层矿物岩石组分中石英含量尤为突出，本文便选用了致密储层岩石矿物含量最高的石英（SiO₂）作为基质构建了硅纳米孔道。

构建石英纳米孔道的步骤为：从 Material Studio7.0 软件数据库中导入石英（SiO₂）的初始晶胞，由于初始晶胞为斜方，因此沿着两个垂直方向切割初始晶格以获得正交晶胞（图 3-1a）；利用软件的 Supercell 模块扩展正交晶胞，可以得到尺寸为 2.46×12.6×11.8nm³ 的石英超晶胞（图 3-1b）；基于致密储层孔喉尺寸特征，设置孔喉直径为 10nm，沿 Y 轴方向删除超晶胞内部的原子，而剩余的上下两层石英孔壁则会露出石英（001）的晶面，为了真实地反映断裂晶面的化学性质，故采用甲基化（亲油）石英表面（图 3-1c），调整上下表面距离为 10nm。

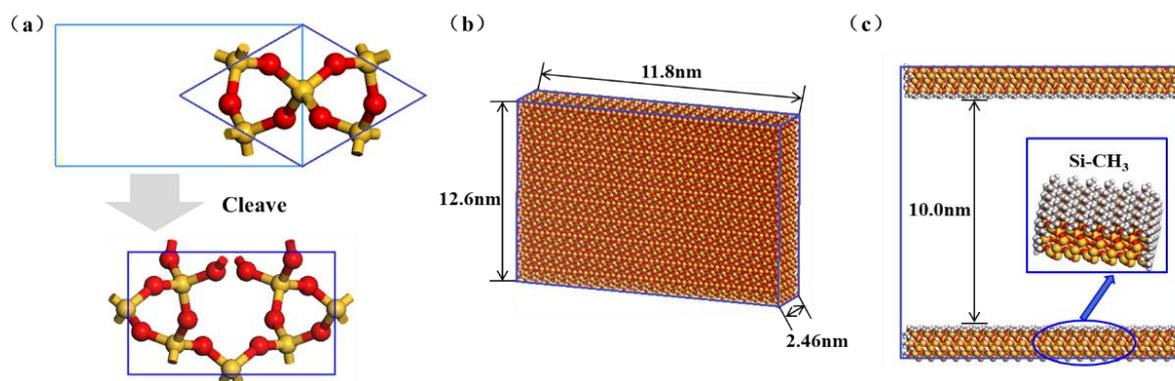


图 3-1 石英纳米孔道模型构建过程：(a) SiO₂ 晶胞裁切 (b) 晶胞扩展 (c) 修饰孔道表面
 Fig3-1 Quartz nanopore model construction process: (a) SiO₂ unit cell cutting (b) unit cell expansion (c) modification of the surface of the channel

在完成石英纳米孔道的构建后，使用 MS 软件中 Amorphous Cell Construction 模块分别构建正辛烷盒子和水盒子，并将正辛烷填充在孔道内，水填充在孔道的左侧。在模拟体系的左右两侧，分别放置了一块单层氩原子薄板作为活塞，在模拟中将其设置为刚体，保证对体系施加外力且不发生形变。此外，模拟体系两侧需要构建一部分真空区，以避免因周期性边界条件对模拟结果产生影响，右侧真空层需要足够大，以保证油水可以完全通过孔道。至此，油/水/孔道体系构建完成，初始构型如图 3-2（a）所示。

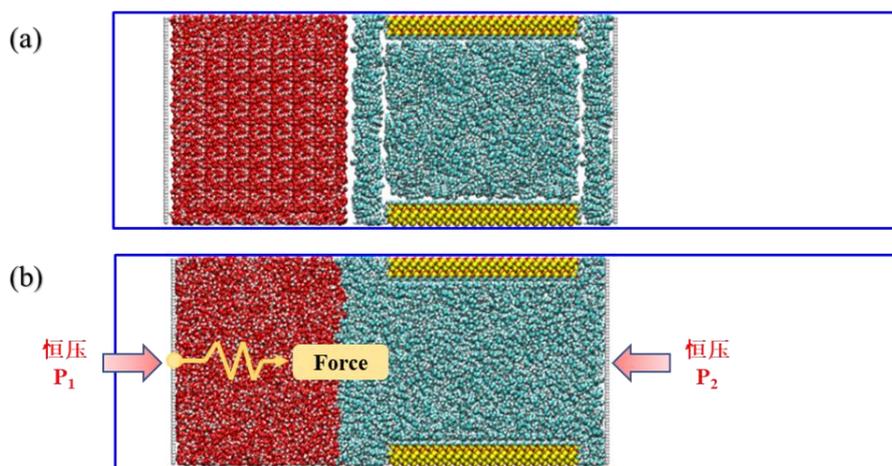


图 3-2 模型：(a) 油/水/孔道模拟体系初始模型；(b) 模拟体系平衡分子动力学（EMD）构型及拉伸分子动力学（SMD）示意图

Fig 3-2 Model: (a) the initial model of the oil/water/pore simulation system; (b) the equilibrium molecular dynamics (EMD) configuration of the simulated system and the schematic diagram of the stretched molecular dynamics (SMD)

表 3-1 辛烷、水、石英力场参数

Table3-1 Force field parameters of octane, water and quartz

原子	ϵ , Kcal/mol	δ , Å	q, e
C (辛烷-CH ₃)	0.0660	3.5000	-0.1800
C (辛烷-CH ₂ -)	0.0660	3.5000	-0.1200
H (辛烷 C-H)	0.0300	2.5000	0.0600
O (水)	0.1554	3.1655	-0.8200
H (水)	0.0000	0.0000	0.4100
Si (石英 Si-O-Si)	0.0400	4.0534	0.6000
Si (石英 Si-O-CH ₃)	0.0400	4.0534	0.4500
Si (石英 Si-[O-CH ₃] ₂)	0.0400	4.0534	0.3000
O (石英 Si-O-Si)	0.2280	2.8600	-0.3000
O (石英 Si-O-CH ₃)	0.2280	2.8600	-0.1500
C(石英 Si-CH ₃)	0.0390	3.8754	-0.1500
H (石英 Si-CH ₃)	0.03800	2.4500	0.1000

本章所有分子动力学模拟使用 LAMMPS 软件执行，所有动态轨迹及构型截图由 VMD 软件生成。首先，需要对模拟体系中不同介质分别设置合适的分子力场，水分子选取 SPC 模型，正辛烷选取 OPLS 力场，甲基化的石英纳米孔道则采用 CVFF 力场，具

体力场参数如表 3-1 所示。非键相互作用参数采用 Lennard-Jones12-6 势描述，静电相互作用采用库仑势描述，长程静电相互作用使用 PPPM 方法计算，截断半径为 12Å。为了使模拟体系达到目标温度下的平衡状态，采用最速下降法对体系进行能量最小化，优化初始构型。为了使模拟体系尽可能地接近致密储层真实的温压条件，将模拟体系的温度设置为 353K，在左右两活塞分别施加方向相反、大小相等（20MPa）的恒定压力 P_1 、 P_2 ，代表岩石的二氧化硅纳米孔道在整个模拟过程中是固定的，如图 3-2（a）所示，随后使体系在 NVT 系综下进行 3ns 的平衡分子动力学（EMD）模拟，控温方法为 Nosé-Hoover 法，模拟时间步长为 1fs，每 10ps 保存并输出体系轨迹及相关计算数据，平衡后的体系构型如图 3-2（b）所示。

3.2.3 模拟设置

分子动力学（EMD）：本章中所有的动力学模拟过程均使用 LAMMPS 软件完成，模型微观构型可视化使用 VMD 软件包完成。首先，将辛烷和水分子加入到纳米孔喉结构内，采用最陡下降法优化初始构型，使其能量最小化；然后，采用 NVT 系综，温度设置为 353K，使用 Nosé-Hoover 控温控压方法，进行 2ns 的平衡分子动力学（EMD）模拟使体系达到平衡。所有的计算中，时间步长 1fs，截断半径设置为 10Å，盒子边界条件采用三维周期性，每隔 10ps 输出并保存一次坐标及相关计算数据。

拉伸分子动力学（SMD）：近年来的研究表明，致密油的运移受到了显著的超压驱动^[16]。为了模拟这种驱动力从零逐渐增加并最终达到相对平衡的状态，采用拉伸分子动力学（Steered molecular dynamics,SMD）模拟方法，该方法的原理便是产生一个从零开始增大的弹簧力。具体方法为：模拟中沿 Z 轴正方向将弹簧力施加到左侧活塞的质心上，使其在恒定压力的基础上产生超压（即 P_1+P ），拉伸分子动力学模拟示意如图 3-2（b）所示。拉伸分子动力学模拟的弹簧力表达式如下：

$$F = K (Z_0 + Vt - Z_{COM}) \quad (3-2)$$

式中 F 是弹簧力，K 是弹簧劲度系数，其在模拟中设置为 $0.001 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$ ， Z_0 是左侧活塞在 Z 轴方向上的初始位置，V 是虚拟点沿 Z 轴正方向的恒定移动速度，其在模拟中为 $0.001\text{nm}\cdot\text{ps}^{-1}$ ，t 是模拟时间， Z_{COM} 是左侧活塞质心沿 Z 轴正方向的实时位置。对模拟体系执行 10ns 的拉伸分子动力学模拟。其他模拟细节与 EMD 中的设置相同。

3.3 结果与分析

3.3.1 油水流动受阻的微观行为

借助分子动力学模拟软件，本文系统地分析了致密油水流动受阻的微观行为。分析受力是研究致密油/水流动受阻微观行为的前提。如图 3-2 (b) 所示的拉伸分子动力学 (SMD) 初始构型，二氧化硅表面被甲基 (-CH₃) 修饰，表现为亲油，孔道左侧的水是无法自发渗吸进入到孔道内将油驱替出来，而施加在活塞上的弹簧力 F 就是使油水流动的唯一外力。理论上，只有当外力大于等于油水受到的阻力之和，油水才会流动。故明确弹簧力的演化规律是十分重要的。以孔道直径为 10nm 的孔道为研究基础，首先提取了 SMD 过程中左侧活塞施加的弹簧力随模拟时间的演化数据，并作出弹簧力随时间的演化特征曲线，结合特征时刻的轨迹快照，作出图 3-3。

施加弹簧力后，原来的平衡体系便被打破，体系处于非平衡态，而且弹簧力与液体流动有关，故而弹簧力是存在一定的波动的，如图 3-3 (e) 黑色曲线所示，为此对弹簧力进行了平滑拟合，如图 3-3 (e) 红色曲线所示。根据弹簧力演化特征并结合轨迹快照，可以人为的将水驱过程划分为三个阶段，如图 3-3 (e) I、II、III 所示。阶段 I 称之为启动阶段，这一阶段弹簧力迅速增大，但油相的移动却十分缓慢。通过轨迹动画可以很容易看到，孔道左侧的水相在活塞的推动下缓慢开始移动，并逐渐贴近孔道入孔处，如图 3-3 (a) 所示。阶段 II 称之为入孔阶段，这一阶段弹簧力基本保持线性增长趋势但增幅较阶段 I 略微减缓，入口处的水相也在活塞的持续推动下开始进入到孔道内并形成弯月面，随着时间的推移、弹簧力的不断增加，油水弯月面不断前进，如图 3-3 (b) 所示，最终达到一个平衡点，表现在弹簧力演化曲线上，即曲线到达一个平衡拐点，如图 3-3 (e) G 点所示；阶段 III 称之为平衡阶段，平衡的标志就是弹簧力曲线到达 G 点，这一阶段弹簧力不再增加并且在一个恒定值附近上下波动，孔道内的油水弯月面基本保持稳定向前推进，如图 3-3 (d) 所示。

此外，为了更准确地描述运移过程，提取了活塞质心位置和虚拟点位置随模拟时间的演化，并计算了两位置间的距离差，如图 3-3 (f) 所示。在临近阶段 (I)，活塞与虚拟点位置基本重合，这意味着，活塞以和虚拟点相同的速度推着水越来越接近孔道左侧。在入孔阶段 (II)，活塞与虚拟点的距离明显增大，活塞的速度落后与以恒定速度前进的虚拟点，这表明油水进入孔道需要克服很大的阻力。最后平衡阶段 (III)，活塞与虚拟点虽有一定距离，但基本保持不变，即活塞与虚拟点速度相同，这说明水相完全进入

的孔道之后，在活塞的推动下形成了稳定的流动。

上文介绍到，平衡阶段弹簧力不再增加并且在一个恒定值附近上下波动，称这个恒定值为临界注入压力 F_{TH} ，临界注入压力理论上等于液相受到的流动阻力，只有当施加的外力大于临界注入压力时，水才能完全进入到孔道内将油驱替出孔道。研究临界注入压力，有利于从理论上指导提高致密油采收率。

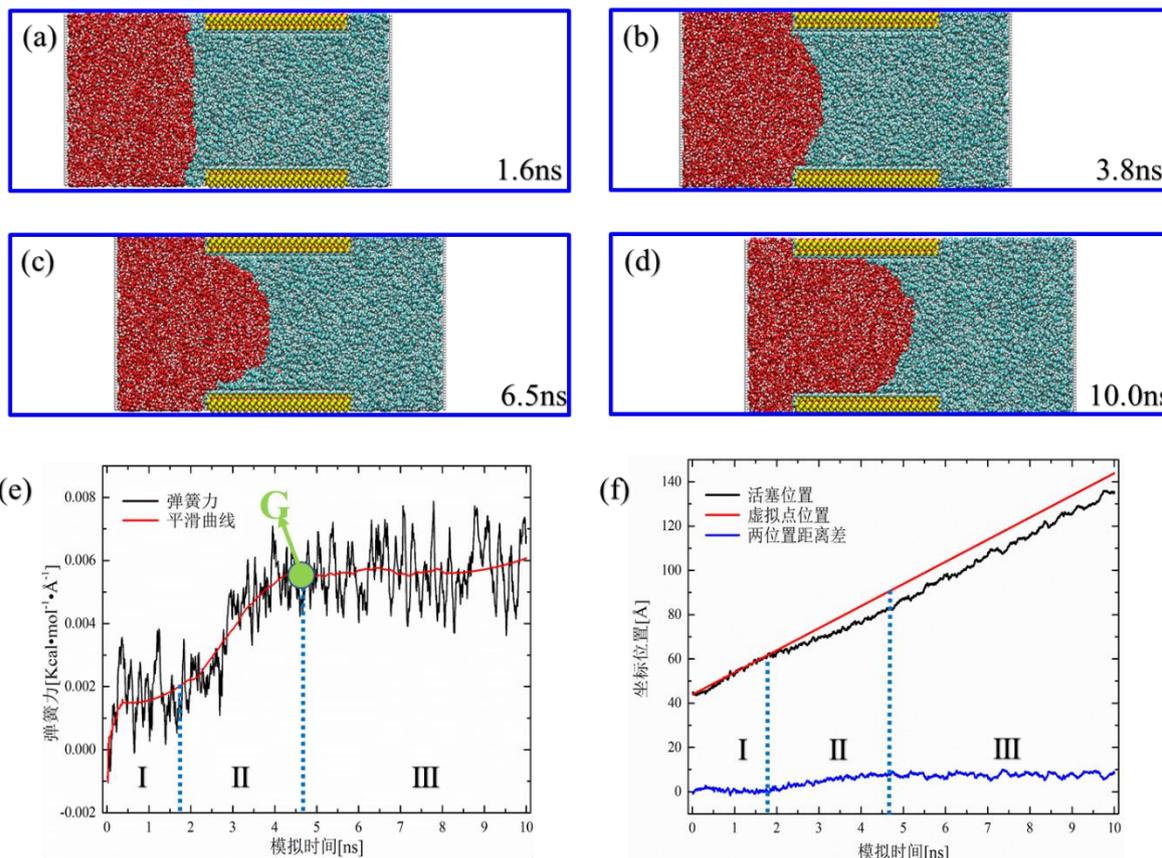


图 3-3 纳米孔道油水流动过程 ($D=10\text{nm}$): (a) 1.6 ns (b) 3.8 ns (c) 6.5 ns (d) 10.0 ns
(e) 弹簧力演化特征演化曲线 (f) 活塞质心与虚拟点位置变化曲线

Fig3-3 Oil-water flow process in nanopore channel ($D=10\text{nm}$): (a) 1.6 ns (b) 3.8 ns (c) 6.5 ns (d) 10.0 ns (e) spring force evolution characteristic evolution curve (f) piston center of mass and Virtual point position change

3.3.2 油水流动阻力来源及计算

阻力来源:

本文在 1.4.2 节中已经介绍过 Young、Laplace、Lucas、Washburn 等人在研究毛细现象所提出的理论及方程。在此着重讨论一下 Bosanquet 在前人的理论基础上，在动量方程中引入惯性阻力、黏性阻力来抵消毛管压力的 Bosanquet 方程，见式(1-3)，即毛细作用过程中，动力只有毛管压力，阻力有惯性阻力、黏性阻力两部分。Bosanquet 方程

成立的前提是液体的初始动量为零，它派生了两种特殊情况：

(1) 当渗透时间非常短，即 $t \rightarrow 0$ 时，解 Bosanquet 方程便得到 $l(t) = A_I t$ 。显而易见，此时黏性阻力项 B 对抵消毛管力没有贡献。在二维坐标系中作出 $l(t) = A_I t$ 的图像，如图 3-4 红线所示，可见 A_I 是该位移-时间函数图像的斜率，故 A_I 还有一个特殊物理含义，它是 Bosanquet 方程中的惯性项的恒定初速度。

(2) 当渗透时间足够长，即 $t \rightarrow \infty$ 时，惯性阻力逐渐消失 ($A_I \rightarrow 0$)，此时黏性阻力占据主导地位，在这种情况下，Bosanquet 方程逐渐收敛为 L-W 方程，即 $L \propto \sqrt{t}$ 。在二维坐标系中作出其图像，如图 3-4 蓝线所示。

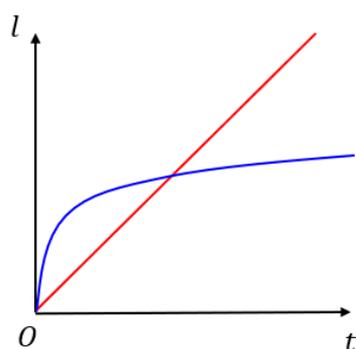


图 3-4 Bosanquet 方程两种情况拟合曲线

Fig3-4 Fitting curves of Bosanquet equation in two cases

Oyarzua 等^[63]在对狭缝二氧化硅纳米孔道中水毛细流动的早期状态研究中，发现：水在纳米孔道中刚开始短时间内阻力只有惯性阻力，处于无粘匀速流动状态；随着时间的推移，水的黏性阻力不再可以忽略，黏性阻力、惯性阻力同时存在以抵消毛管压力，水减速流动；当渗透时间足够长时，惯性阻力逐渐减小到可以忽略，此时阻力只有黏性阻力，水处于泊肃叶流动。这一工作很好地验证了 Bosanquet 理论的合理性。

推广到本文的油水驱替体系，如图 3-2 (b) 所示。显然，施加在活塞上水平向右的弹簧力是驱替过程中的动力。而水在孔道左侧，油在孔道中，且孔道表面是被甲基 ($-\text{CH}_3$) 修饰的，是亲油的，所以毛管力的方向应该是水平向左的，即由油相指向水相，毛管力是驱替过程中的阻力来源之一。此外，在 3.3.1 将驱替过程划分为了三个阶段，根据 Bosanquet 理论，毛管力贯穿整个驱替过程。在阶段 I 的启动阶段，惯性阻力占据着主导地位，因为水相还没有进入到孔道内，此时只有油相受到了毛管力作用。随着驱替过程地深入，在阶段 II 的入孔阶段，水相进入到孔道内推着油相前进，此时油相与水相都受毛管力作用，流动阻力明显升高，根据 Bosanquet 理论，此时液体受到的黏性阻力增大，

惯性阻力很小。到了阶段 III 的平衡阶段，油水稳定流动，此时惯性阻力非常小几乎可以忽略，油水流动阻力由毛细力和黏性阻力两部分构成。

上文介绍到，平衡阶段弹簧力不再增加并且在一个恒定值附近上下波动。称这个恒定值为临界注入压力 F_{TH} ，理论上临界注入压力等于液相受到的流动阻力，只有当施加的外力大于临界注入压力时，即当满足公式(3-3)时，水才能完全进入到孔道内将油驱替出孔道。因为流动阻力与临界注入压力在数值上相等，所以可以互相评价。在分子模拟中，临界注入压力是容易计算的，其大小可以用来评价流动阻力；在工程实际中，人们更渴望通过计算流动阻力来获得临界注入压力，以此为理论基础指导计算注水开发所需要的水压。

$$F \geq F_{TH} = F_{capillary} + F_{viscosity} \quad (3-3)$$

下文将利用分子模拟的方法，采用工程研究的思路，首先对孔径 $D=10\text{nm}$ 的体系平衡阶段（阶段 III）的弹簧力进行统计平均，并将弹簧力单位从 $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 换算为 N ，得到体系的 10nm 孔道的临界注入压力， $F_{TH}(D=10\text{nm})=3.0350310^{-10}\text{N}$ 。此外，利用弹簧力-压强公式(3-4)将施加在活塞上的弹簧力（ $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ）换算为压强（ MPa ），得到临界注入压强为 10.95MPa ，该数值与文献报道的相关数据差别不大^{[35][36]}，证明该方法计算临界注入压力是合理的。

$$P = \frac{F \times N \times 4.184 \times 10^{13}}{S \times N_A} \quad (3-4)$$

式中 F 是弹簧力（ $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$ ）， N 是活塞（氦薄片）中的氦原子数目， S 是活塞的面积（ m^2 ）， N_A 是阿伏加德罗常数。

阻力计算：

接下来计算平衡阶段的流动阻力。由 1.4.2 节中的流体力学理论研究可获得毛细力和黏性阻力的计算公式，若通过流体力学公式计算出流动阻力（毛细力和黏性阻力之和），与上述临界注入压力在误差允许的范围内相等，则证明毛细力、黏性阻力计算公式在纳米尺度适用。具体证明过程如下：

流体力学中毛细力、黏性阻力计算公式分别如式(3-5)、式(3-6)所示：

$$F_{capillary} = S \cdot \Delta P_{capillary} = S \cdot \frac{2}{R} \gamma \cos \theta \quad (3-5)$$

$$F_{viscosity} = S \cdot P_{viscosity} = S \cdot \frac{8\eta}{R^2} \eta l_c \frac{dl_c}{dt} \quad (3-6)$$

式中, S 为孔道横截面积, R 为孔道半径, γ 为油-水界面张力, θ 为三相接触角, η 为液相粘度, l_c 为水相进入孔道内的长度。

上述参量中有几个量通过简单的转化便可以得到, 不需要进一步计算。如: dl_c/dt 它表示液相前进速度 v , 平衡阶段活塞保持与虚拟点相同的速度前进, 即 $dl_c/dt=1\text{m/s}$, 孔道半径 $R=5\text{nm}=5\times 10^{-9}\text{m}$, 孔道横截面积 $S=100\times 24.565\times 10^{-20}=2.4565\times 10^{-17}\text{m}^2$ 。 γ 、 η 、 θ 三个参量还需要另行计算。由于模拟方法的限制, 上述三个量的计算需要另行构建模型计算, 下面将介绍一下它们的计算原理和模拟细节。

油-水界面张力计算:

本章中对油-水界面张力 (IFT) 的计算方法选用的是模拟计算中主流的 Gibbs 界面张力算法, 由于油水界面在 XY 平面内且垂直于 Z 轴, 所以界面张力计算如式(3-7)所示:

$$\gamma = -\left(\frac{P_x + P_y}{2} P_z\right) L_z \quad (3-7)$$

式中 P_A ($A=X, Y, Z$) 为压强沿各个方向的分量, L_z 为模拟盒子在 Z 轴上的长度。模拟结果表明, 油-水分子力场联合使用时依然保证了模拟结果的准确性。

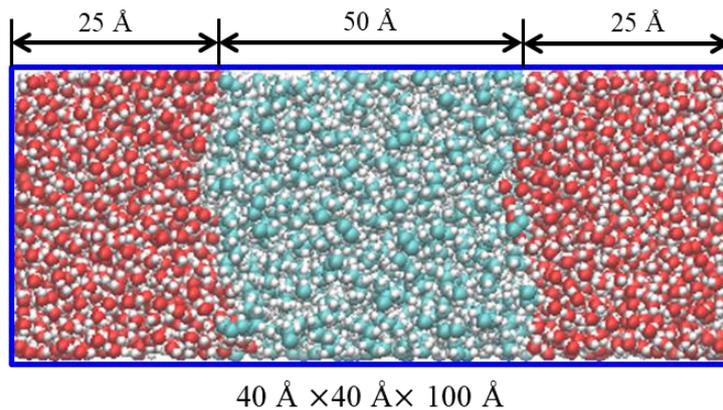


图 3-5 油-水界面张力计算模型

Fig3-5 Oil-water interfacial tension calculation model

将油相和水相放置在尺寸为 $4\times 4\times 10\text{nm}^3$ (XYZ) 的矩形模拟盒子中, 在 353K 、 20MPa 的条件下, 采用 NP_nAT 系综进行 4ns 的模拟以弛豫体系, 随后采用 NVT 系综进行 4ns 的模拟, 取最后 2ns 数据作统计平均计算界面张力。随后修改随机数, 重复上述步骤,

多次模拟以消除偶然误差。最终计算得到油-水界面张力在 353K、20MPa 下的数值为： $\gamma=0.0488607\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，标准偏差 $SD=0.501$ ，相对标准偏差 $RSD=-1.025\%$ 。

粘度的计算：

粘度是物质的一种物理化学性质，定义为一对平行板，面积为 A ，相距 dr ，板间充以某液体；今对上板施加一推力 F ，使其产生一速度变化度所需的力。由于液体的粘性将此力层层传递，各层液体也相应运动，形成一速度梯度 du/dr ，称剪切速率， F/A 称为剪切应力，剪切应力与剪切速率的比值即为剪切粘度，见公式(3-8)：

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{du}{dr} \quad (3-8)$$

因此计算粘度，首先需要知道剪切应力和剪切速率。本文中粘度计算方法采用了 Lammmps 软件中的 Fix viscosity 命令，该命令使用的是 Muller-Plathe 算法，以下简称 M-P 算法。具体指在模拟过程中，沿某轴向方向将模拟盒子分为 $2M$ 层，每 N 步交换第 1 层和中间层 M 层中粒子的动量，不停地动量交换可以产生一个剪切速率曲线，如图 3-6 (b) 左半支曲线所示，每 N 步交换第 $2M$ 层和中间层 M 层中粒子的动量，得到图 3-6 (b) 右半支剪切速率曲线，分别计算左右两支曲线的斜率便可以得到剪切速率，从而可以用来计算流体的粘度。所以这个算法有时也被称为逆非平衡 MD 法(reverse NEMD)，因为一般的 NEMD 方法是通过对体系施加剪切速率曲线，然后对应力张量的非对角元素进行测量（正比于动量通量 momentum flux），而 Muller-Plathe 法这是施加动量通量，剪切速率曲线则是体系响应的结果。

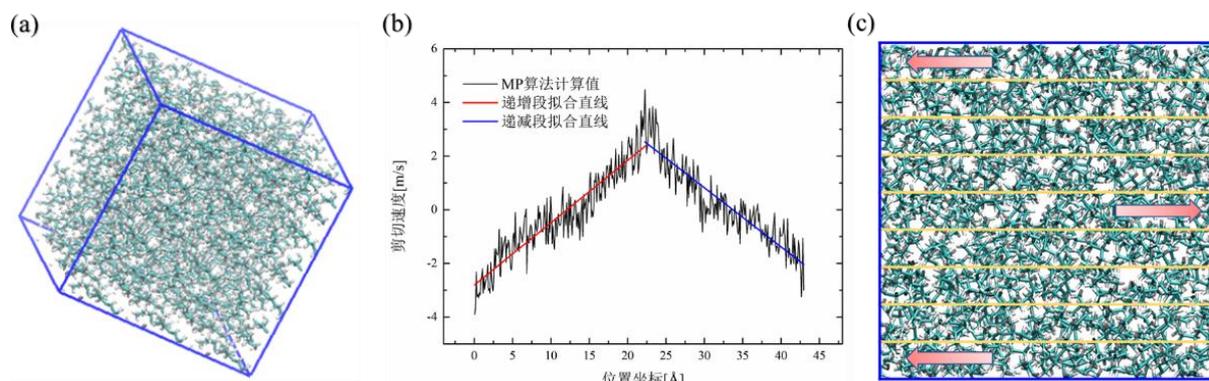


图 3-6 粘度计算 (a) 模型 (b) 剪切速率曲线 (c) 动量交换示意图

Fig3-6 Viscosity calculation (a) Model (b) Shear rate curve (c) Momentum exchange diagram

本文中计算液体（辛烷、水）粘度采用了边长为 5nm 三维周期性正方体盒子，如图

3-6(a)所示, 353K、20MPa 下液体的初始密度(辛烷: 0.67614kg/m^3 , 水: 0.98058kg/m^3) 根据美国国家标准与技术研究院 NIST 查询得到, 模拟体系置于温度为 353K 的 NVT 系综下, 模拟盒子沿着动量梯度方向被分为 50 层, 每 300 步交换一次动量, 进行 6 ns 的分子动力学模拟, 前 4 ns 用于体系平衡驰豫, 取最后 2ns 体系的位置坐标、速度等数据信息进行统计计算, 得到剪切速率曲线, 进而计算得到液相粘度。

分析粘度数据, 发现粘度波动较大, 这是因为粘度是表征液体流动性能的物理量, 而且 M-P 算法本身就是一种非平衡动力态下计算粘度的方法, 因此这种较大的波动是不可避免的系统误差。M-P 算法中人为设置的动量交换频率大小与不同液体也有关, 合适的动量交换频率, 可以有效减小粘度数据的波动。经过试算, 确定动量交换频率为 300 较为合适, 即每 300 步交换一次动量。重复几次上述操作, 筛掉与实验粘度相差几倍以上的偶然误差, 保留与实验粘度较好的数据取统计平均, 最终分别计算出辛烷和水在 353K、20MPa 下的剪切粘度, 如下表所示:

表 3-2 辛烷、水粘度计算结果
Table3-2 Calculation results of octane and water viscosity

液体	剪切粘度 η (mPa·s)	标准偏差 (SD)	相对标准偏差 (RSD)	NIST 标准值 (mPa·s)
辛烷	0.34796	0.023376	6.718%	0.36137
水	0.35731	0.020615	5.769%	0.36028

三相接触角的计算:

构建渗吸实验模型, 具体地, 将水放置在石英纳米孔道内, 孔道左侧填充辛烷。其中, 石英纳米孔道采用 CVFF 力场, 该力场已成功应用于石英-流体体系的模拟研究。利用毛细管上升法测定三相接触角, 在 NVT 系综和 353 K 条件下进行 3 ns 的分子动力学模拟, 因为孔道是甲基修饰的亲油孔道, 模拟时辛烷会逐渐渗吸进入孔道。三相接触角是油、水和矿物表面三相交汇处沿油水界面的切线, 首先需要根据模拟结果确定油-水界面。利用 VMD 软件的 QuickSurf 功能可以识别油-水界面, 界面识别示意如图 3-7 (c) 所示, 油水界面切线与上下孔道表面形成的夹角 θ_1 与 θ_2 的平均值即为三相接触角 θ 。选取不同帧数的稳定界面多次测量统计取平均值, 求得三相接触角为 57.53° , 其结果接近实验值。

将计算得到的油-水界面张 $\gamma=0.0488607\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 辛烷、水剪切粘度 $\eta_1=0.34796$ 、

$\eta_l=0.35731$ ，油-水-孔道三相接触角 $\theta=57.53^\circ$ 等数据带入公式(3-5)、(3-6)，计算毛管压力及黏性阻力，经过一系列单位换算，最终计算结果如下表 3-3 所示。基于计算结果，特别计算了几个比值。分别是毛管压力与流动阻力的比值 $f_1/f=92.75\%$ 、黏性阻力与流动阻力的比值 $f_2/f=7.25\%$ 和流动阻力与临界注入压力的比值 $f/F_{TH}=91.55\%$ 。 f_1/f 和 f_2/f 分别可以看作毛管压力对流动阻力的贡献以及黏性阻力对流动阻力的贡献。由二者的贡献度很容易看出，平衡阶段毛管压力对流动阻力的贡献非常大，达到了九成以上，而液体的黏性阻力对流动阻力的贡献比较小，可见在该体系下，毛管压力在流动阻力中是占主导地位。值得一提的是，粗略估算一下惯性阻力的大小，其大小与计算得到毛管压力相差几个数量级，因此确实可以忽略，计算结果充分证明了 Bosanquet 理论。此外，流动阻力与临界注入压力的比值 $f/F_{TH}=91.55\%$ ，表明在平衡阶段流动阻力与临界注入压力在误差允许的范围内确实是大小相等的。以上计算结果在一定程度上表明了毛管压力公式(3-5)、黏性阻力公式(3-6)在纳米尺度下是适用的。

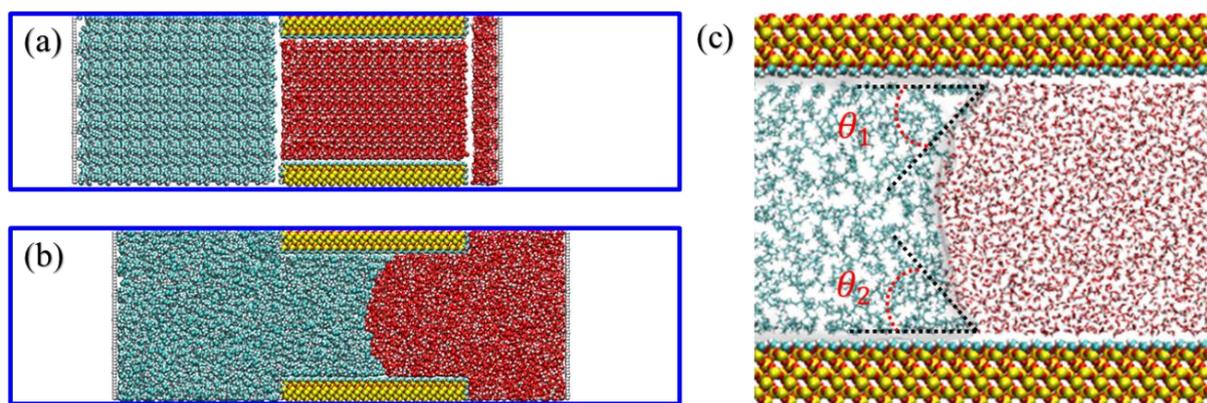


图 3-7 毛细管上升法 (a) 初始构型 (b) 渗吸过程 (c) QuickSurf 确定三相接触角
 Fig 3-7 Capillary rise method (a) initial configuration (b) dialysis process (c) QuickSurf to determine the three-phase contact angle

表 3-3 临界注入压力及流动阻力计算结果
 Table3-3 Critical injection pressure and flow resistance calculation results

孔径 D (nm)	临界注入压力 F_{TH} (N)	毛管压力 f_1 (N)	黏性阻力 f_2 (N)	流动阻力 f (N)
10	3.03503×10^{-10}	2.57715×10^{-10}	2.01555×10^{-11}	2.779×10^{-10}

3.3.3 孔道尺寸效应对流动阻力的影响规律

在上一节中证明了毛管压力公式、黏性阻力公式在纳米尺度下的适用性。但是，毕竟通过毛管压力公式、黏性阻力公式计算得到的流动阻力与临界注入压力存在着一定差

距，而且两个公式中都涉及到了孔道半径 R 这个参量，尺寸效应会不会存在？若存在，那么尺寸效应又是如何影响流动阻力的？为了进一步研究孔道尺寸效应对流动阻力的影响，构建了不同孔径（ $D=6、8、12、15\text{nm}$ ）的纳米孔道，填充与上文（ $D=10\text{nm}$ ）初始密度相同的辛烷和水，保持模拟设置与上文完全相同，每个体系重复模拟三次。不同孔径纳米孔道体系的初始构型、平衡分子动力学构型以及拉伸分子动力学构型如图 3-8 所示，不同孔径纳米孔道体系的油水受力特征如图 3-9 所示。

结合分子动力学构型以及油水受力特征可以看出，直径为 $D=6、8、12、15\text{nm}$ 的纳米孔道中的弹簧力演化趋势与 $D=10\text{nm}$ 的纳米孔道非常相似，在整个过程中弹簧力都是先快速增加而后缓慢增长直至平衡的，驱替过程仍然存在三个阶段，但不同体系的临近时间、入孔时间及平衡时刻以及临界注入压力有所不同。因为的研究重点在第 III 阶段，在此便不再对临近时间、入孔时间进行讨论。对不同孔径体系平衡阶段的弹簧力进行统计平均，得到了不同孔径体系的临界注入压力，如图 3-8 (f) 所示，发现临界注入压力随着孔径的增大而减小。这表明孔径越大，油水形成稳定流动需要克服的流动阻力便越小。此外，对于不同孔径（ $6、8、10、12、15\text{nm}$ ）体系到达平衡阶段的时刻分别为 4.8ns 、 4.6ns 、 4.1ns 、 4.9ns 、 4.6ns ，平衡时刻并没有随着孔径的增加、阻力的减小而缩短。这是因为孔径增大需要克服的阻力虽然减小了，但是体系中液体分子量却增大了，故体系到达平衡所用的时间相差无几。

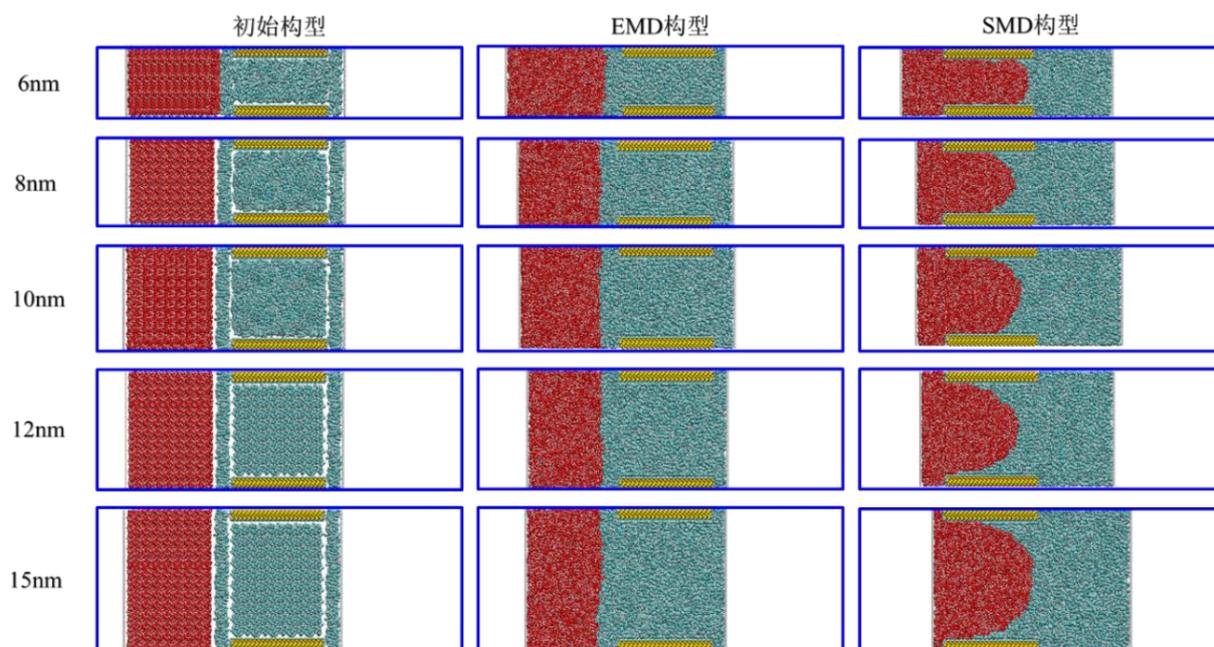


图 3-8 不同尺寸（6、8、10、12、15nm）纳米孔道体系构型

Fig 3-8 Configurations of nanopore systems of different sizes (6, 8, 10, 12, 15nm)

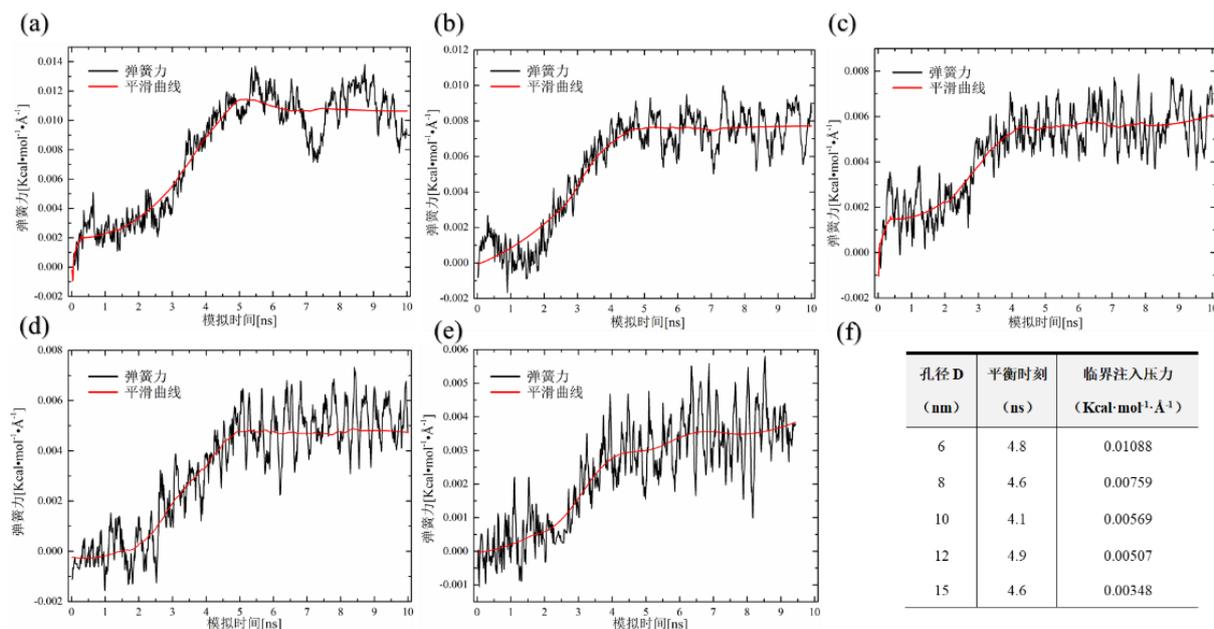


图 3-9 不同尺寸纳米孔道弹簧力演化曲线 (a) 6nm (b) 8nm (c) 10nm (d) 12nm (e) 15nm (f) 临界注入压力计算结果

Fig3-9 Spring force evolution curve of different sizes of nanopores (a) 6nm (b) 8nm (c) 10nm (d) 12nm (e) 15nm (f) calculation results of critical injection pressure

利用毛管压力、黏性阻力公式计算不同孔径纳米孔道体系的流动阻力，与不同孔径下的临界注入压力对比，去揭示尺寸效应对流动阻力的影响规律。利用 VMD 软件 QuickSurf 功能统计得到的不同孔径（6、8、10、12、15nm）体系的三相接触角分别为 54.68°、56.71°、57.53°、58.50°、60.86°，孔道横截面积的计算与上文相同并且很简单，在此就不再赘述了。最终计算结果如表 3-4 所示：

表 3-4 不同孔径纳米孔道体系临界注入压力及流动阻力

Table3-4 Critical injection pressure and flow resistance of nano channel system with different pore sizes

孔径 D (nm)	临界注入压力 F _{TH} (10 ⁻¹⁰ N)	毛管压力 f ₁ (10 ⁻¹⁰ N)	毛管压力贡献 f ₁ /f	黏性阻力 f ₂ (10 ⁻¹¹ N)	黏性阻力贡献 f ₂ /f	流动阻力 f (10 ⁻¹⁰ N)
6	3.99189	2.7758	85.87%	4.56686	14.13%	3.23255
8	3.41696	2.6355	89.51%	3.08801	10.49%	2.94432
10	3.03503	2.57715	92.75%	2.01555	7.25%	2.77871
12	2.85907	2.50878	94.56%	1.44298	5.44%	2.65308
15	2.58313	2.33818	96.04%	0.96506	3.96%	2.43469

观察表 3-4 可以发现，随着孔径的增加，临界注入压力、毛管压力、黏性阻力及最终的流动阻力都是越来越小的。分析流动阻力的贡献来源，还是毛管压力占主导（介于 85.87%~96.04%之间），黏性阻力的贡献同样不可忽略。随着孔径增加，发现毛管压力贡献越来越高，黏性阻力贡献越来越低，为了更加直观地看到毛管压力和黏性阻力的变化趋势，作出了图 3-10。通过下图可以很直观地看到，随着孔径地增加：毛管压力几乎是已一个线性形式减小，但在流动阻力中的占比却越来越高，在孔径 $D=15\text{nm}$ 时已高达 96.04%；黏性阻力几乎是以一个抛物线形式减小，在流动阻力中的占比也几乎保持相同趋势减小，在孔径 $D=15\text{nm}$ 时已低至 3.96%。

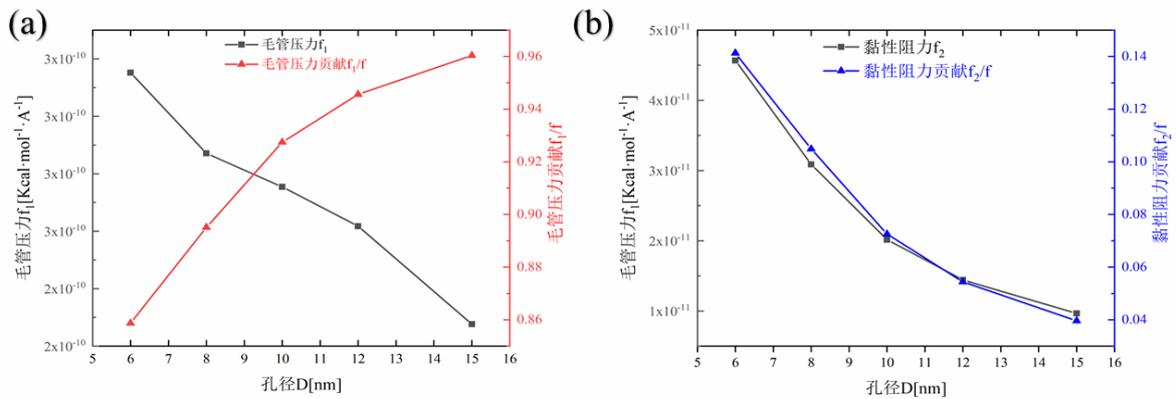


图 3-10 流动阻力变化规律：(a) 毛管压力及毛管压力贡献随孔径变化规律；(b) 黏性阻力及黏性阻力贡献随孔径变化规律

Fig3-10 Variation of flow resistance:(a) capillary pressure and capillary pressure contribution changes with aperture; (b) viscous resistance and viscous resistance contribution changes with aperture

对比不同孔径体系下的流动阻力和临界注入压力的大小，并计算流动阻力与注入压力的比值 f/F_{TH} ，计算结果如表 3-5 所示。对比发现，随着孔径的增加，流动阻力与临界注入压力在数值大小上越来越接近，体现在 f/F_{TH} 这一比值上更为直观。孔径由 6nm 逐渐增大到 15nm 的过程中， f/F_{TH} 从 80.98%增大到 94.25%，显然 f/F_{TH} 是与孔道尺寸有关的。而临界注入压力的计算是由各体系平衡阶段弹簧力统计平均得到的，不存在尺寸效应，那么该尺寸效应便是流动阻力带来的。在 3.3.2 中，已经在特征孔径 ($D=10\text{nm}$) 下证明了流动阻力计算公式即毛管压力公式(3-5) 和黏性阻力公式(3-6)在纳米尺度的合理性，通过对比不同孔径体系下的流动阻力和临界注入压力大小，发现流动阻力计算公式是存在尺寸效应的，孔道直径越大，两个公式计算精度越高，尤其是孔径 $>10\text{nm}$ 之后，计算精度超过了 90%。

表 3-5 临界注入压力、流动阻力及其比值随孔径变化规律
Table3-5 Critical injection pressure, flow resistance and its ratio vary with aperture

孔径 D (nm)	临界注入压力 F_{TH} ($10^{-10}N$)	流动阻力 f ($10^{-10}N$)	f/F_{TH}
6	3.99189	3.23255	80.98%
8	3.41696	2.94432	86.17%
10	3.03503	2.77871	91.55%
12	2.85907	2.65308	92.80%
15	2.58313	2.43469	94.25%

3.4 本章小结

本章利用分子动力学模拟的方法，模拟了纳米孔道油水流动受阻过程。采用了拉伸分子动力学的方法，研究了 10nm 孔道内水驱替致密油的过程，细致地刻画了油水流动受阻行为，并将驱替过程划分为了三个阶段，发现油水在平衡阶段已经形成了稳定流动，并计算了维持稳定流动所需要的临界注入压力。随后分析了每个阶段的流动阻力来源，着重指出平衡阶段流动阻力仅由毛管压力和黏性阻力两部分组成，并通过理论公式对流动阻力进行了定量计算，计算得到的流动阻力与临界注入压力相差不大，证明了流动阻力公式在纳米尺度下具有一定适用性。

为了进一步考察尺寸效应对流动阻力计算的影响，构建了不同孔径（D=6、8、12、15nm）的纳米孔道体系并进行模拟。模拟结果表明：流动阻力公式存在着尺寸效应，小尺寸（ $D \leq 10nm$ ）下，流动阻力计算结果与理论值存在着 20%左右的偏差，而大尺寸（ $D \geq 10nm$ ）下，流动阻力计算结果与理论值仅有 5%左右的偏差。此外，毛管压力在流动阻力中占主导地位，随着孔径的增大，毛管压力对流动阻力的贡献越来越大，黏性阻力对流动阻力的贡献越来越小。

第四章 孔道润湿性对油水流动阻力的影响规律研究

4.1 引言

通过第三章的研究可以得知，在水驱开发油湿性油藏的过程中，确实存在着很大的流动阻力。油藏岩石润湿性是储层物性的一个基本特征参数，是影响油田特别是混合润湿或油湿性低渗透油田开发的重要因素^[90]。在油藏形成之初，岩石表面会有一层水膜，导致岩石表现出亲水性，伴随着油气的产生和运移，岩石表面水膜逐渐消失，取而代之是吸附油层，致使岩石表现出亲油性^[91]。特别是油田注水开发时，研究岩石的润湿性，对判断注入水是否能很好地润湿岩石表面，分析水驱油过程水洗油能力，选择提高采收率方法以及进行油藏动态模拟试验等方面都具有十分重要的意义^[92]。

本章从改变油藏润湿性入手，借鉴并验证文献中提到的利用分子模拟方法连续改变石英表面润湿性的方法，基于第三章得出的关于计算流动阻力某些结论，对不同孔道润湿性孔道下流体流动阻力进行了定量计算以及定性分析，进一步揭示润湿性对油水流动阻力的影响规律。

4.2 模型构建与计算方法

4.2.1 不同润湿性孔道的构建

Giovambattista^[93]在其研究中提出了一种连续改变羟基化二氧化硅表面润湿性的方法：对二氧化硅表面原子电荷同时乘上一个介于 0~1 的系数 k ，以此来达到改变表面极性的目的。

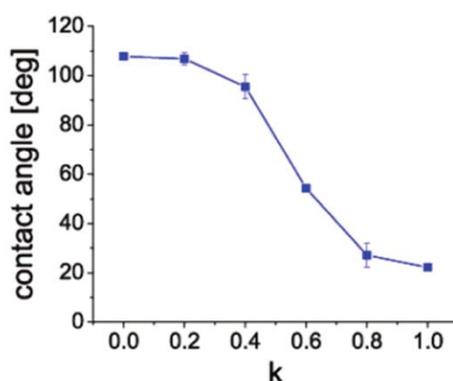


图 4-1 不同 k 值下二氧化硅表面水的接触角^[93]

Fig4-1 the contact angle of water on the surface of silica under different k values^[93]

如图 4-1 所示：当 $k \leq 0.4$ 时，表面表现出疏水性，接触角大于 90° ，且 k 值越小，接

触角越大，疏水性越强；当 $k \geq 0.4$ 时，表面表现出亲水性，接触角小于 90° ，且 k 值越大，接触角越小，亲水性越强。

借鉴这种方法，可以连续修改 3.2.1 中介绍的甲基化的二氧化硅孔道表面电荷，如图 4-2 红色方框标出部分，即 $q_i = k \times q_{0,i}$ ($k=0.25, 0.5, 0.75, i=C, H, Si, O$)， $q_{0,i}$ 为 CVFF 力场下表面原子对应的电荷，具体数值在表 4-1 已给出。至此，在第三章构建的甲基化二氧化硅纳米孔道的基础上，利用缩放矿物表面电荷的方法构建了几个期望的不同润湿性的孔道。

表 4-1 缩放孔道表面电荷具体数值

Table4-1 Scales the specific value of the charge on the surface of the hole

k	q_i			
	Si	O	C	H
1	0.45	-0.15	-0.15	0.1
0.75	0.3375	-0.1125	-0.1125	0.075
0.5	0.225	-0.075	-0.075	0.05
0.25	0.1125	-0.0375	-0.0375	0.025

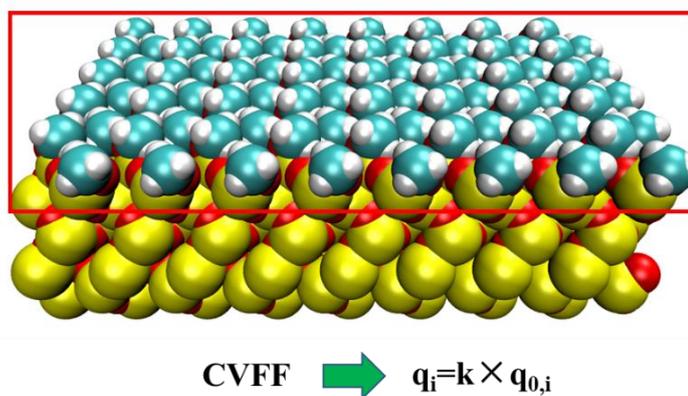


图 4-2 缩放孔道表面电荷示意图

Fig4-1 Schematic diagram of the surface charge of the zoom hole

4.2.2 模拟设置

本章中所有的动力学模拟过程均使用 LAMMPS 软件完成，模型微观构型可视化使用 VMD 软件包完成。首先，将辛烷和水分子加入到纳米孔喉结构内，采用最陡下降法优化初始构型，达到能量最小化；然后，采用 NVT 系综，温度设置为 353 K，使用

Nosé-Hoover 控温控压方法，进行 2 ns 的平衡分子动力学（EMD）模拟使体系达到平衡。达到平衡之后，对模拟体系执行 10 ns 的拉伸分子动力学模拟，其中弹簧劲度系数为 $K=0.001 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$ ，虚拟点沿 Z 轴正方向的恒定移动速度为 $V=0.001\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$ 。所有的计算中，时间步长 1fs，截断半径设置为 10 \AA ，盒子边界条件采用三维周期性，每隔 10 ps 输出并保存一次坐标及相关计算数据。其他所有模拟设置与第三章相同。

4.3 结果与分析

4.3.1 不同润湿性下油/水/孔道三相接触角计算

为了验证缩放石英表面电荷以连续改变石英表面润湿性方法的合理性，需要对已构建的孔道润湿性进行验证。为此涉及到了渗吸实验模型，利用毛细管上升法对油水在不同润湿性孔道的三相接触角进行了测量计算。

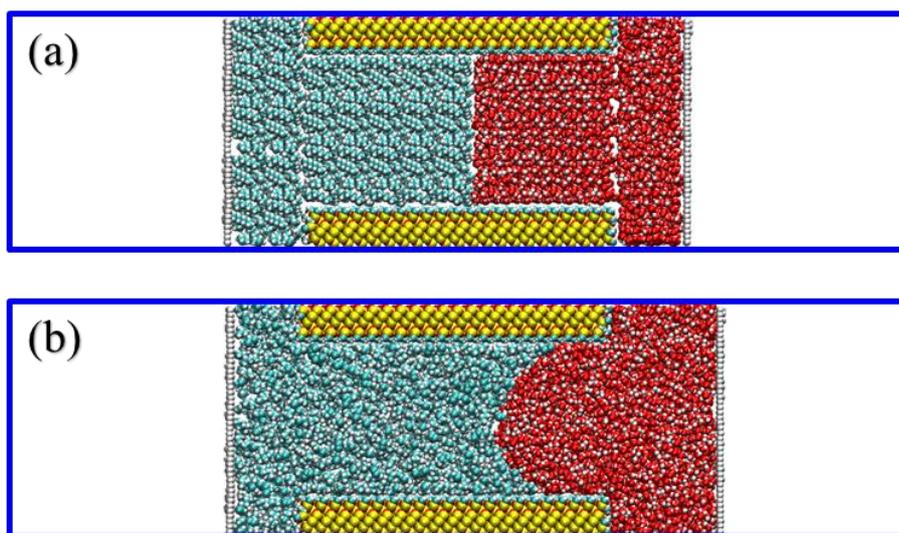


图 4-3 毛细管上升法：(a) 初始构型 (b) 渗吸过程

Fig4-3 Capillary rise method :(a) initial configuration (b) dialysis process

因为无法确定缩放表面电荷 ($q_i=k\times q_{0,i}$ ($k=0.25, 0.5, 0.75, i=C, H, Si, O$)) 后孔道的润湿性，需要对第三章设计的渗吸实验模型进行修改。具体地，以孔道中心位置为界，在左侧填充辛烷，在右侧填充水，如图 4-3 (a) 初始构型所示，在左右两侧各添加一块氮原子板，并分别在两端施加等大反向的 1MPa 的压力。添加双板并施加压力是为了保持体系的稳定性，施加的力等大反向而且很小，不会对弯月面造成影响。随后采用 NVT 系综，温度设置为 353K，使用 Nosé-Hoover 控温控压方法，对四个体系分别进行 2ns 的非平衡分子动力学（NEMD）模拟。利用 VMD 软件中的 QuickSurf 功能识别油-

水界面，油水界面切线与上下孔道表面形成的夹角 θ_1 与 θ_2 的平均值即为三相接触角 θ ，如图 4-4 所示。选取不同帧数的稳定界面多次测量统计取平均值，分别求出不同 k 值孔道表面与油水的三相接触角。

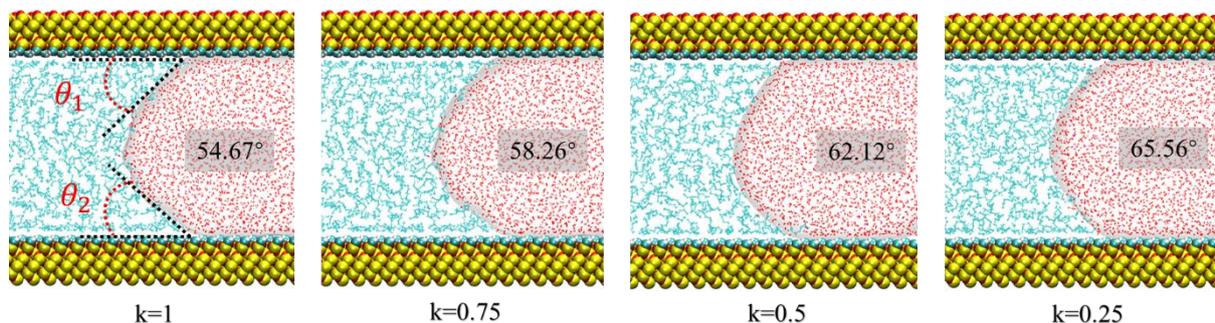


图 4-4 不同 k 值下油水三相接触角

Fig4-4 Three-phase contact angle of oil and water under different k values

通过三相接触角的计算结果可以明显看出，缩放孔道表面电荷 ($q_i=k \times q_{0,i}$ ($k=0.25, 0.5, 0.75, i=C, H, Si, O$)), 确实可以改变孔道表面润湿性。 $k=1$ 表示没有对表面电荷进行缩放，三相接触角为 54.67° ，随着缩放程度的增大即随着 k 值的减小，三相接触角越来越大，这就意味着孔道的亲油性越来越弱，亲水的能力越来越强。理论上，这种孔道润湿性由强亲油性向弱亲油性的转变，会使水驱过程中，油水受到的流动阻力明显减小。为此，基于第三章已验证的流动阻力公式，对缩放孔道表面电荷后的孔道中水驱过程的临界注入压力及流动阻力进行了计算。

4.3.2 孔道润湿性对油水流动阻力的影响规律

计算临界注入压力与流动阻力所采用的模型与 3.2.1 中孔径为 8nm 的模型基本相同，唯一的区别就是更换不同润湿性的孔道 ($k=0.25, 0.5, 0.75$)，先进行 2nm 的平衡动力学 (EMD) 模拟，待体系完全平衡后，再进行 10ns 的拉伸分子动力学 (SMD) 模拟。随后，提取了不同润湿性孔道下的弹簧力数据，作出了道弹簧力演化曲线，如图 4-5 所示。结合轨迹快照可以看出， $k=0.25, 0.5, 0.75$ 时，整个驱替过程依然可以划分为三个阶段，分别是临近阶段 I、入孔阶段 II 及平衡阶段 III，且整个过程中，油水所受的流动阻力先快速增加而后缓慢增加直至趋于平稳，油水总是能在孔道内形成稳定流动。统计了不同润湿性孔道平衡阶段的弹簧力，分别计算出各自的临界注入压力，如表 4-2 所示。

观察弹簧力演化曲线发现，随着孔道亲油性的减弱即 k 值的减小，孔道临界注入压力也明显减小，说明驱替过程中油水体系受到的流动阻力减小了，同样的油水分子量，

需要更小的力便可以将致密油驱替出来，这是省力的表现。此外，不同孔道到达平衡阶段所需要的时间有所不同。随着孔道亲油性的减弱即 k 值的减小，到达平衡阶段所需要的时间变短，这就意味着，孔道亲油性的减弱，水可以更快地进入孔道驱动致密油，油水体系从而更加迅速地形成稳定流动，这是省时间的表现。在上一章中，没有去比较这个时间，因为孔径不同，体系油相、水相的分子量也不同。但是这一章中，唯一的变量是孔道表面电荷的缩放程度（ k 值的大小），体系的液相分子量是相同的，这个时间才有可比性。综合来看，孔道亲油性的减弱使水驱过程既省时又省力，有效提高了致密油采收效率。

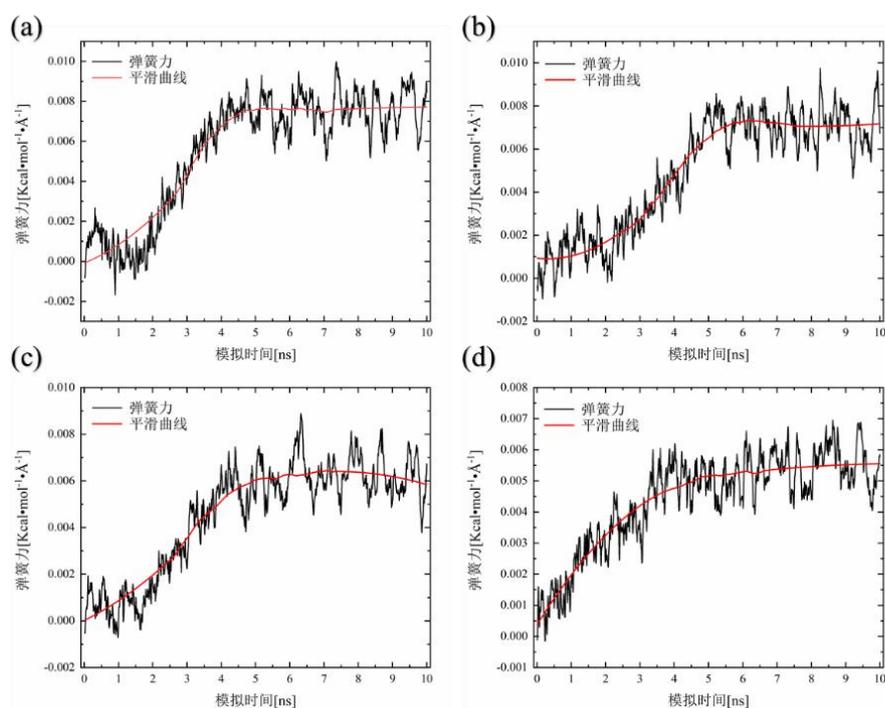


图 4-5 不同 k 值孔道弹簧力演化曲线 (a) $k=1$ (b) $k=0.75$ (c) $k=0.5$ (d) $k=0.25$

Fig4-5 Spring force evolution curve of different k values (a) $k=1$ (b) $k=0.75$ (c) $k=0.5$ (d) $k=0.25$

基于流动阻力公式，结合三相接触角的计算结果，对油水体系在不同润湿性孔道的毛管压力、黏性阻力及其二者的贡献进行了统计计算，相关结果如表 4-2 所示。首先注意到表格中流动阻力比临界注入压力 f/F_{TH} 这一项，缩放孔道表面电荷后 ($k=0.25, 0.5, 0.75$) 其数值与不缩放 ($k=1$) 基本相同，都在 87% 左右。这是由于不同 k 值下，孔道虽然润湿性不同，但都是孔径 $D=8\text{nm}$ 的孔道，他们受尺寸效应的影响程度是相同的，润湿性改变，并不会影响流动阻力公式的计算精度，这也从一定程度上再次验证了流动阻力（毛管压力、黏性阻力）公式在纳米尺度下可以适用但存在尺寸效应。

观察毛管压力、黏性阻力这两项计算结果可以明显看出，毛管压力随着孔道表面电

荷缩放系数 k 值的减小而减小，但黏性阻力不变。究其原因是因为，认为孔道表面电荷缩放系数 k 值的改变只会改变孔道表面的润湿性，影响三相接触角 θ 。毛管压力公式中涉及到的参量有孔道垂直于 Z 轴方向的横截面积 S 、孔道半径 R 、界面张力 γ 、三相接触角 θ ，黏性阻力公式中设计到的参量有孔道垂直于 Z 轴方向的横截面积 S 、孔道半径 R 、界面张力 γ 、液体粘度 η ，与三相接触角 θ 无关。所以孔道润湿（孔道表面电荷缩放系数 k ）的改变，会使三相接触角 θ 产生变化。黏性阻力公式三相接触角 θ 无关，所以大小没有变化。毛管压力正比于 $\cos\theta$ ，因为本研究中三相接触角 θ 一直介于 $0\sim 90^\circ$ 的区间范围内，而且三相接触角 θ 随着孔道亲油性的减弱（ k 减小）而增大，故而毛管压力会随之减小。孔道润湿性便是通过调控流动阻力公式中的三相接触角 θ ，从而改变毛管压力，进而影响了流动阻力。

表 4-2 不同 k 值下孔道临界注入压力及流动阻力

Table4-2 The critical injection pressure and flow resistance of the lower hole channel are different k values

k	临界注入压力 F_{TH} ($10^{-10}N$)	毛管压力 f_1 ($10^{-10}N$)	毛管压力贡献 f_1/f	黏性阻力 f_2 ($10^{-11}N$)	黏性阻力贡献 f_2/f	流动阻力 f ($10^{-10}N$)	f/F_{TH}
1	3.41696	2.63552	89.51%	3.08801	10.49%	2.94432	86.17%
0.75	3.22502	2.52526	89.10%	3.08801	10.90%	2.83406	87.88%
0.5	2.96528	2.24474	87.91%	3.08801	12.09%	2.55354	86.11%
0.25	2.59271	1.98596	86.54%	3.08801	13.46%	2.29475	88.51%

4.3.3 流动阻力调控依据

调控流动阻力，实际上就是调控流动阻力公式主要涉及到四个参量（ R 、 θ 、 γ 、 η ）。比如第三章中增大孔道尺寸，就是增大了孔道半径 R ，流动阻力的两个来源毛管压力、黏性阻力都明显减小；第四章中，调节孔道润湿性由强亲油性向弱亲油性转变，实际上使三相接触角 θ 减小，进而毛管压力减小，黏性阻力基本不变，最终导致流动阻力减小。

需要特别注意的是，受限于计算方法，本文（包括第三章、第四章）所有涉及到界面张力计算的工作都是在体相中计算的，目前计算方法使无法对孔道受限空间内的油水界面张力进行计算的。体相是一种理想状态，而孔道内的油水处于一种受限状态，并不是体相。根据油水在孔道内的状态将其界面细分为两个区域，分别是油水界面与孔

道表面接触区域（区域 I），孔道中间弯月面区域（区域 II），如图 4-6 所示。对于区域 I 内的油、水分子，油分子与亲油性的孔道相互作用很强，有部分油分子吸附在孔道的表面，这增大了此区域内油水间的界面自由能，导致界面张力增大；对于区域 II 内的油、水分子，它们的状态更接近于体相的状态，该区域内的油-水界面张力可以认为与体相油-水界面张力相等。所以纳米孔道内油-水界面张力要略大于体相油-水界面张力。

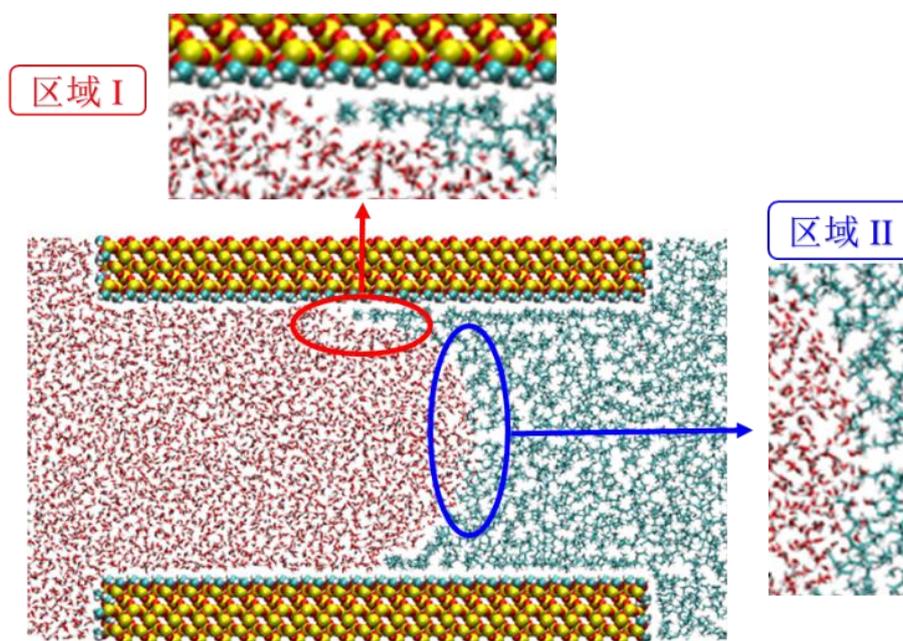


图 4-6 纳米孔道内油-水界面特征

Fig4-6 Oil-water interface characteristics in nanopores

第三章中，在研究孔道尺寸对流动阻力的影响时，默认并不会对界面张力、三相接触角造成影响，实则不然。对不同孔径纳米孔道致密油密度分布进行了统计，如图 4-7 所示。对比观察可以看出，孔径越大，孔道表面吸附油层的密度略微增大，结合不同孔径下的 SMD 构型可以看出吸附油层稍许变厚，但是由于整个孔道的空间变大的更多，所以吸附油层占孔道总空间比重反而减小了，故而对于孔径较大的孔道而言，其内部有更多分子量的油相、水相越接近体相状态，油-水界面张力的计算结果越接近于体相油-水界面张力。

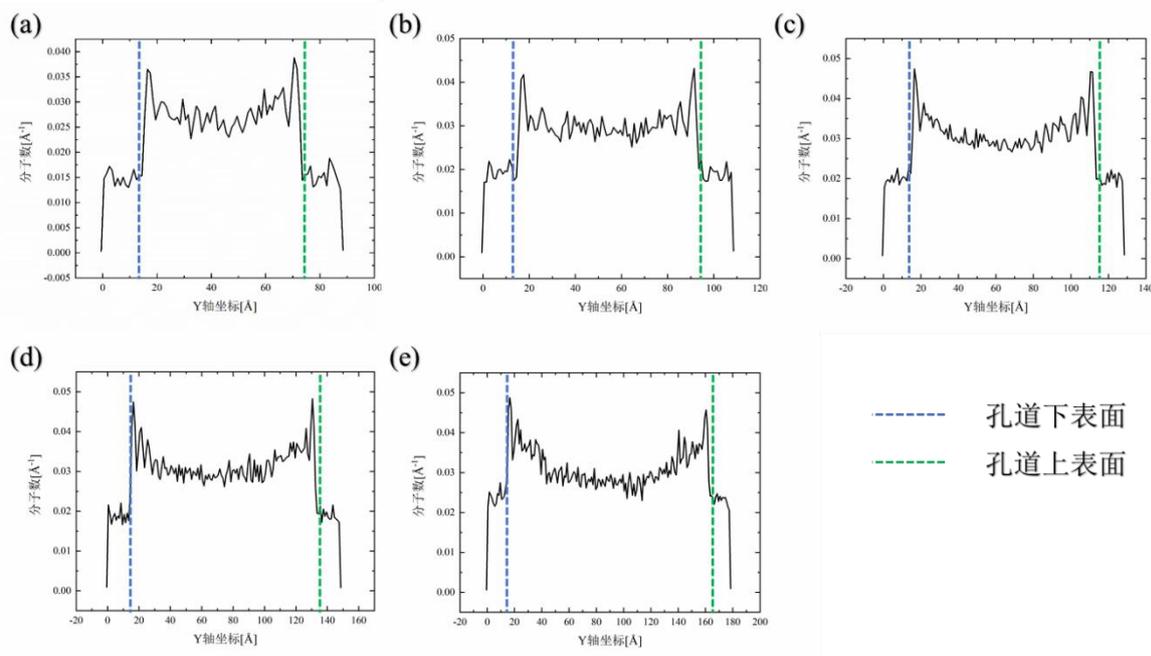


图 4-7 油分子密度分布图：(a) 6nm (b) 8nm (c) 10nm (d) 12nm (e) 15nm
 Fig4-7 The density distribution of oil molecules:(a) 6nm (b) 8nm (c) 10nm (d) 12nm (e) 15nm

第四章中，孔道润湿性的改变也默认只会影响三相接触角 θ ，其实孔道润湿性的改变不仅会影响油-水界面张力，还会影响孔道的真实孔径。首先孔道润湿性的改变会影响孔道表面致密油的吸附行为，孔道越不亲油，孔道表面吸附的致密油分子数便越少，孔道内便有更多的油水接近于体相状态，油-水界面张力计算结果更加接近体相油-水界面张力。此外，孔道越亲油，孔道表面吸附层越厚，便会导致孔道的真实孔径略微减小。这种吸附强度很低，并没有像文献报道中的某些羟基化孔道表面吸附的类固态水一样丧失流动性，如图 4-8^[94]所示。在本文的研究体系中，致密油吸附强度非常低，没有丧失液体的流动性，吸附油层会伴随着弯月面的移动而移动，故吸附油层厚度对孔径的影响在本文研究中可以忽略。

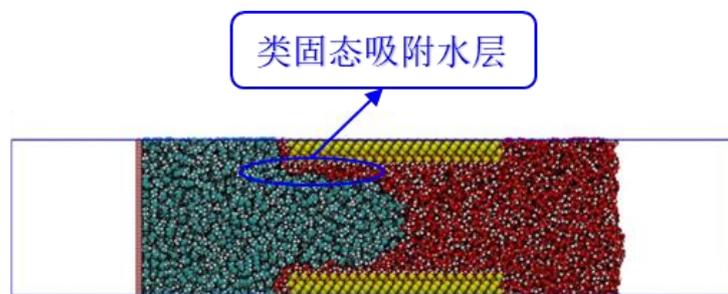


图 4-8 羟基化表面类固态吸附水层^[94]
 Fig4-8 A solid adsorption water layer on a hydroxylated surface^[94]

以上研究内容针对有控制单一参量变化,探究其对流动阻力的影响规律。而实际采收过程中,尤其是在三次采油阶段,人们会应用多种方法提高采收率。比如,表面活性剂驱油^[95-97]法,有些表面活性剂主要作用在油水界面以减小界面张力 γ ,减小流动阻力,与此同时,表面活性剂还会吸附在孔道表面,减小孔道的有效半径;超临界 CO_2 驱油方法^[98-100],可以有效剥离吸附在孔道表面的原油,使三相接触角 θ 发生变化,而且也会降低界面张力。

综上所述,要想调控流动阻力,就需要调控流动阻力公式主要涉及到四个参量(R 、 θ 、 γ 、 η)。当然,模拟研究过程中,力图控制单一变量,探究单一变量对流动阻力的影响,而实际上外部条件变化对这四个参量的影响是非常复杂的,不可能只单独影响某个参量。但这样的研究对认识流动阻力规律是有意义的,它为调控流动阻力提供了强力的理论依据。

4.4 本章小结

本章利用了分子动力学模拟的方法,构建了润湿性不同(亲油性逐渐减弱)的二氧化硅纳米孔道,模拟了油水在不同润湿性纳米孔道内的流动受阻过程。首先通过设计渗吸实验模型,对油-水-孔道三相接触角进行了模拟计算,从而验证了所构建的不同润湿性孔道模型的合理性。随后采用拉伸分子动力学的方法,对不同润湿性孔道内的油水流动受阻行为进行了模拟研究,研究表明,油水在不同润湿性纳米孔道内的流动受阻过程仍然存在临近、入孔、平衡三个阶段,整个驱替过程中的流动阻力仍然是保持先快速增加然后缓慢增加至平衡这样的趋势。基于第三章已证明的理论,对不同润湿性孔道中的油水体系受到的流动阻力进行了计算。计算结果表明,随着孔道亲油性的减弱,不仅驱替过程需要的临界注入压力明显减小,而且水可以更快地进入孔道驱动致密油,使油水体系更加迅速地形成稳定流动,既省时又省力,有效的提高了致密油采收效率。通过分析流动阻力来源及贡献,揭示了润湿性影响流动阻力的微观规律:孔道润湿性通过调控流动阻力公式中的三相接触角,从而改变毛管压力,进而影响了流动阻力。最后指出了调控流动阻力的理论依据,对指导提高采收率具有重要意义。

结 论

致密油藏中广泛分布纳米级孔喉网络系统，流体在纳米孔道中受到明显的流动阻力。开展纳米尺度下致密油流动受阻行为的模拟研究，对于调控流动阻力，调高致密油采收率具有重要意义。本论文采用分子动力学模拟方法，研究了纳米孔道内油水流动受阻行为，明确了流动阻力的来源并根据相关理论进行了定量分析，揭示了尺寸效应、孔道润湿性对流动阻力的影响规律，提出了流动阻力的调控依据。本论文的主要结论如下：

(1) 研究了特征孔径 $D=10\text{nm}$ 纳米孔道内水驱替致密油的过程，细致地刻画了油水流动受阻行为，并将驱替过程划分为了三个阶段，发现油水在平衡阶段已经形成了稳定流动，通过统计平均可以得到维持稳定流动所需要的临界注入压力。平衡阶段流动阻力来源由毛管压力和黏性阻力两部分组成，并通过理论公式对流动阻力进行了定量计算与临界注入压力相比相差不大，证明了流动阻力公式在纳米尺度下具有一定适用性。对不同孔径下 ($D=6、8、12、15\text{nm}$) 纳米孔道油水体系流动受阻过程的模拟结果表明：毛管压力在流动阻力中占主导地位，随着孔径的增大，毛管压力对流动阻力的贡献越来越大，黏性阻力对流动阻力的贡献越来越小。流动阻力计算存在着尺寸效应，小孔径下流动阻力偏差稍大。

(2) 构建了润湿性不同（亲油性逐渐减弱）的二氧化硅纳米孔道，通过渗吸模拟研究，对油-水-孔道三相接触角进行了模拟计算，发现三相接触角随着表面电荷缩放系数 k 的减小而增大，验证了所构建的不同润湿性孔道模型的合理性。随后采用拉伸分子动力学的方法，对不同润湿性孔道内的油水流动受阻行为进行了的模拟研究表明：油水在不同润湿性纳米孔道内的流动受阻过程仍然存在临近、入孔、平衡三个阶段，整个驱替过程中的流动阻力先快速增加然后缓慢增加至平衡。对不同润湿性孔道油水体系受到的流动阻力计算结果表明：随着孔道亲油性的减弱，油水可以更快更省力地进入到孔道内，有效提高了致密油采收效率。润湿性影响流动阻力的微观规律：孔道润湿性通过调控流动阻力公式中的三相接触角 θ 改变毛管压力，进而改变流动阻力。调控流动阻力的实质是调控流动阻力公式中主要涉及到的四个参量 ($R、\theta、\gamma、\eta$)。

综上所述，本文的研究结果有助于从分子水平上加深人们对纳米孔道内油水流动受阻行为的认识，更好地明确尺寸效应对流动阻力公式的影响，为调控流动阻力提供了理论依据，对提高致密油采收率具有重要意义。

参考文献

- [1] Hughes J D. A reality check on the shale revolution[J]. *Nature*, 2013, 494(7437): 307-308.
- [2] 贾承造. 关于中国当前油气勘探的几个重要问题[J]. *石油学报*, 2012, 33(S1): 6-13.
- [3] 邹才能, 陶士振, 白斌, 等. 论非常规油气与常规油气的区别和联系[J]. *中国石油勘探*, 2015, 20(01): 1-16.
- [4] 邹才能, 陶士振, 杨智, 等. 中国非常规油气勘探与研究新进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2012, 31(04): 312-322.
- [5] 林俊锋, 杨志. 纳米石油地质学-非常规油气地质理论研究[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2016, 36(19): 93-94.
- [6] 刘念. 划时代的“纳米油气”[J]. *科学新闻*, 2012(02): 72-73.
- [7] 王崇孝, 罗群, 宋岩, 等. 纳米石油地质学——非常规油气地质理论与研究方法探讨[J]. *石油实验地质*, 2014, 36(06): 659-667.
- [8] Ledingham G W. Santiago Pool, Kern County, California[J]. *AAPG Bulletin*, 1947, 31(11): 2063-2067.
- [9] 贾承造, 邹才能, 李建忠, 等. 中国致密油评价标准、主要类型、基本特征及资源前景[J]. *石油学报*, 2012, 33(03): 343-350.
- [10] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛, 等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望——以中国致密油和致密气为例[J]. *石油学报*, 2012, 33(02): 173-187.
- [11] Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. *Fuel*, 2013, 103: 606-616.
- [12] Wu S, Zhu R, Yang Z, et al. Distribution and characteristics of lacustrine tight oil reservoirs in China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 178.
- [13] 李潮流, 胡法龙, 袁超, 等. 利用核磁共振与常规测井联合反演确定致密储层多矿物组分[J]. *石油学报*, 2018, 39(09): 1019-1027.
- [14] 蒯克来, 操应长, 朱如凯, 等. 吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组致密油储层岩石类型及特征[J]. *石油学报*, 2015, 36(12): 1495-1507.
- [15] 姜在兴, 张文昭, 梁超, 等. 页岩油储层基本特征及评价要素[J]. *石油学报*, 2014, 35(01): 184-196.

- [16] 姚泾利, 邓秀芹, 赵彦德, 等. 鄂尔多斯盆地延长组致密油特征[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(02): 150-158.
- [17] 杨华, 李士祥, 刘显阳. 鄂尔多斯盆地致密油、页岩油特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2013, 34(01): 1-11.
- [18] 郭彦如, 刘俊榜, 杨华, 等. 鄂尔多斯盆地延长组低渗透致密岩性油藏成藏机理[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(04): 417-425.
- [19] 杨智峰, 曾溅辉, 冯泉, 等. 致密砂岩储层小尺度非均质性与石油富集特征[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(01): 119-127.
- [20] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质学[M]. 2版. 北京: 地质出版社, 2013.
- [21] Xi K, Cao Y, Jahren J, et al. Diagenesis and reservoir quality of the Lower Cretaceous Quantou Formation tight sandstones in the southern Songliao Basin, China[J]. *Sedimentary Geology*, 2015, 330: 90-107.
- [22] 操应长, 葱克来, 刘可禹, 等. 陆相湖盆致密砂岩油气储层储集性能表征与成储机制——以松辽盆地南部白垩统泉头组四段为例[J]. 石油学报, 2018, 39(03): 247-265.
- [23] 查明, 苏阳, 高长海, 等. 致密储层储集空间特征及影响因素——以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组为例[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(01): 85-95.
- [24] 曾溅辉, 杨智峰, 冯泉, 等. 致密储层油气成藏机理研究现状及其关键科学问题[J]. 地球科学进展, 2014, 29(06): 651-661.
- [25] Nelson P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. *AAPG Bulletin*, 2009, 93(3): 329-340.
- [26] 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值[J]. 岩石学报, 2011, 27(06): 1857-1864.
- [27] 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报, 2013, 34(02): 301-311.
- [28] S. G. C. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration[J]. *Geological Magazine*, 1979, 116(3).
- [29] 孟旺才, 孟祥振, 陈立军, 等. 鄂尔多斯盆地南部延长组长 6、长 7 和长 8 段致密油资源评价[J]. 能源与环保, 2018, 40(11): 144-151.
- [30] 廖群山, 胡华, 林建平, 等. 四川盆地川中侏罗系致密储层石油勘探前景[J]. 石油

- 与天然气地质, 2011, 32(06): 815-822+838.
- [31] Cao Z, Liu G, Xiang B, et al. Geochemical characteristics of crude oil from a tight oil reservoir in the Lucaogou Formation, Jimusar sag, Junggar Basin[J]. AAPG Bulletin, 2017, 101(1).
- [32] Cao Z, Liu G, Kong Y, et al. Lacustrine tight oil accumulation characteristics: Permian Lucaogou Formation in Jimusaer Sag, Junggar Basin[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 153.
- [33] 郑民, 李建忠, 王文广, 等. 致密储层石油充注成藏过程分析:以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组为例[J]. 地球科学, 2018, 43(10): 3719-3732.
- [34] 梁浩, 李新宁, 马强, 等. 三塘湖盆地条湖组致密油地质特征及勘探潜力[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(05): 563-572.
- [35] 刘震, 朱文奇, 孙强, 等. 中国含油气盆地地温-地压系统[J]. 石油学报, 2012, 33(01): 1-17.
- [36] 邹才能, 杨智, 陶士振, 等. 纳米油气与源储共生型油气聚集[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(01): 13-26.
- [37] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(02): 129-136.
- [38] 姜垚, 马贵阳. 国内油田注水开发技术研究现状与展望[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 41-44.
- [39] 贾雷哮. 国内油田注水开发技术现状与展望[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(12): 50.
- [40] 李颖. 低渗致密砂岩油藏注水过程中动态毛管效应特征研究及应用[D]. 西南石油大学, 2018.
- [41] 曾建. 长庆特低渗油藏超前注水改善开发效果机理研究[D]. 西南石油大学, 2006.
- [42] 李道品. 低渗透砂岩油田开发[M]. 石油工业出版社, 1997.
- [43] 李道品.. 低渗透油田高效开发决策论[M]. 石油工业出版社, 2003.
- [44] 公言杰, 柳少波, 赵孟军, 等. 核磁共振与高压压汞实验联合表征致密油储层微观孔喉分布特征[J]. 石油实验地质, 2016, 38(03): 389-394.
- [45] Schembre J M, Kovscek A R. A technique for measuring two-phase relative permeability in porous media via X-ray CT measurements[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 39(1).

- [46] 杨正明, 骆雨田, 何英, 等. 致密砂岩油藏流体赋存特征及有效动用研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2015, 37(03): 85-92.
- [47] 邓亚仁, 任战利, 马文强, 等. 鄂尔多斯盆地富县地区长 8 层段致密砂岩储层特征及充注下限[J]. 石油实验地质, 2018, 40(02): 288-294.
- [48] 郑民, 李建忠, 吴晓智, 等. 致密储集层原油充注物理模拟——以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组为例[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(02): 219-227.
- [49] 王进安, 袁广均, 张军, 等. 长岩芯注二氧化碳驱油物理模拟实验研究[J]. 特种油气藏, 2001(02): 75-78+109.
- [50] 郑小敏, 孙雷, 王雷, 等. 缝洞型碳酸盐岩油藏水驱油机理物理模拟研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2010, 32(02): 89-92+201-202.
- [51] 侯健, 邱茂鑫, 陆努, 等. 采用 CT 技术研究岩芯剩余油微观赋存状态[J]. 石油学报, 2014, 35(02): 319-325.
- [52] Young T. III. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical transactions of the royal society of London, 1805(95): 65-87.
- [53] Laplace P S. Traité de mécanique céleste[M]. de l'Imprimerie de Crapelet, 1799.
- [54] Lucas R. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten[J]. Kolloid-Zeitschrift, 1918, 23(1): 15-22.
- [55] Washburn E W. The Dynamics of Capillary Flow[J]. Physical Review, 1921, 17(3): 273-283.
- [56] Bosanquet C H. On the flow of liquids into capillary tubes[J]. Philosophical Magazine and Journal of Science, 2009, 45(267): 525-531.
- [57] Hultmark M, Aristoff J M, Stone H A. The influence of the gas phase on liquid imbibition in capillary tubes[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2011, 678.
- [58] Zhmud B V, Tiberg F, Hallstenson K. Dynamics of Capillary Rise[J]. J Colloid Interface Sci, 2000, 228(2): 263-269.
- [59] Martic G, Gentner F, Seveno D, et al. A molecular dynamics simulation of capillary imbibition[J]. Langmuir, 2002, 18(21): 7971-7976.
- [60] Martic G, Gentner F, Seveno D, et al. The possibility of different time scales in the dynamics of pore imbibition[J]. Journal Of Colloid And Interface Science, 2004, 270(1): 171-179.

- [61] Supple S, Quirke N. Rapid imbibition of fluids in carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2003, 90(21).
- [62] Huber P, Gruener S, Schaefer C, et al. Rheology of liquids in nanopores: A study on the capillary rise of water, n-Hexadecane and n-Tetracosane in mesoporous silica[J]. European Physical Journal-Special Topics, 2007, 141: 101-105.
- [63] Oyarzua E, Walther J H, Mejia A, et al. Early regimes of water capillary flow in slit silica nanochannels[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(22): 14731-9.
- [64] Afsharpoor A, Javadpour F. Liquid slip flow in a network of shale noncircular nanopores[J]. Fuel, 2016, 180: 580-590.
- [65] Cui J, Sang Q, Li Y, et al. Liquid permeability of organic nanopores in shale: Calculation and analysis[J]. Fuel, 2017, 202: 426-434.
- [66] Chen C, Zhuang L, Li X, et al. A Many-Body Dissipative Particle Dynamics Study of Forced Water-Oil Displacement in Capillary[J]. Langmuir, 2012, 28(2): 1330-1336.
- [67] Sedghi M, Piri M, Goual L. Molecular dynamics of wetting layer formation and forced water invasion in angular nanopores with mixed wettability[J]. Journal Of Chemical Physics, 2014, 141(19).
- [68] Sedghi M, Piri M, Goual L. Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Crude Oil/Brine Displacement in Calcite Mesopores[J]. Langmuir, 2016, 32(14): 3375-3384.
- [69] 延辉, 苑世领. 二氧化硅纳米孔道内驱油过程的分子动力学模拟研究[C]. 中国化学会第十五届胶体与界面化学会议, 2015: 2.
- [70] Yan H, Yuan S. Molecular Dynamics Simulation of the Oil Detachment Process within Silica Nanopores[J]. Journal Of Physical Chemistry C, 2016, 120(5): 2667-2674.
- [71] De Almeida J M, Miranda C R. Improved oil recovery in nanopores: NanoIOR[J]. Scientific Reports, 2016, 6.
- [72] 崔守鑫, 胡海泉, 肖效光, 等. 分子动力学模拟基本原理和主要技术[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2005(01): 30-34.
- [73] 弗兰克等著, 汪文川. 分子模拟: 从算法到应用[M]. 化学工业出版社, 2002.
- [74] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. 力学进展, 2003(01): 65-73.
- [75] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 科学出版社, 2013.

- [76] Dauber-Osguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J, et al. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system[J]. *Proteins*, 1988, 4(1): 31-47.
- [77] Jorgensen, William, L, et al. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 11(45): 11225-11236.
- [78] Pearlman D A, Case D A, Caldwell J W, et al. AMBER, a computer program for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to elucidate the structures and energies of molecules[C], 1995.
- [79] Sun H J. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102: 7338-7364.
- [80] Hoffmann H K a S, Michael. Computational physics selected methods, simple exercises, serious applications[M]. 1996, 268-326.
- [81] Andersen, Hans C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [82] Berendsen H J C P, Postma J P M V, Gunsteren W F V, et al. Molecular-Dynamics with Coupling to An External Bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 3684.
- [83] Livermore, Yokohama. Computational Statistical Mechanics[J]. *Studies in Modern Thermodynamic*, 1991, 11: 121-128.
- [84] Hoover W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Phys Rev A Gen Phys*, 1985, 31(3): 1695-1697.
- [85] M. Parrinello A., et al. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981.
- [86] Parrinello, M. Strain fluctuations and elastic constants[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(5): 2662-2666.
- [87] 戴彩丽, 李源, 徐效平, et al. 清洁压裂液破胶液渗吸过程中油水两相的运移规律[J]. *油田化学*, 2020, 37(04): 609-615.
- [88] Luo P, Luo W, Li S. Effectiveness of miscible and immiscible gas flooding in recovering tight oil from Bakken reservoirs in Saskatchewan, Canada[J]. *Fuel*, 2017, 208: 626-636.

- [89] Lai F, Li Z, Zhang W, et al. Investigation of Pore Characteristics and Irreducible Water Saturation of Tight Reservoir Using Experimental and Theoretical Methods[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3368-3379.
- [90] 王所良, 汪小宇, 黄超, 等. 改变低渗透油藏润湿性提高采收率技术研究进展[J]. *断块油气田*, 2012, 19(04): 472-476.
- [91] 钟杰. 油藏润湿性形成及其调控的分子模拟研究[D]. 中国石油大学(华东), 2014.
- [92] 刘怀珠, 李良川, 孙桂玲, 等. 油藏润湿性对提高原油采收率的影响[J]. *化学工程与装备*, 2009(10): 74-76.
- [93] Nicolas G, G D P, J R P. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure[J]. *The journal of physical chemistry. B*, 2007, 111(32).
- [94] Zhang Y, Fang T, Li R, et al. Molecular insight into the oil charging mechanism in tight reservoirs[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 211.
- [95] 郭东红, 李森, 袁建国. 表面活性剂驱的驱油机理与应用[J]. *精细石油化工进展*, 2002(07): 36-41.
- [96] 秦正山, 周建良, 谢晶. 致密砂岩油藏注表面活性剂驱油体系提高采收率实验[J]. *断块油气田*, 2020, 27(05): 628-632.
- [97] 赵国翔, 张博, 熊煜. 一种复合表面活性剂驱油剂的性能评价[J]. *石油化工应用*, 2020, 39(10): 117-119.
- [98] Wang S, Liu K, Han J, et al. Investigation of Properties Alternation during Super-Critical CO₂ Injection in Shale[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(8).
- [99] 郎东江, 伦增珉, 吕成远, 等. 致密砂岩储层 CO₂ 驱油特征的核磁共振实验研究[J]. *CT 理论与应用研究*, 2016, 25(02): 141-147.
- [100] 尚庆华, 王玉霞, 黄春霞, 等. 致密砂岩油藏超临界与非超临界 CO₂ 驱油特征[J]. *岩性油气藏*, 2018, 30(03): 153-158.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

- [1] Yingnan Zhang[†], Timing Fang[†], **Ruchuan Li**, Youguo Yan, Wenyue Guo, Jun Zhang. Molecular insight into the Oil Charging Mechanism in Tight Reservoirs [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 211, 115297.
- [2] 张英男, **李汝传**, 于顺昌, 郭牧之, 燕友果, 郭文跃, 张军. 基于深层原油物性模拟的分子力场优选及验证 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020, 44(6): 162-169.

致 谢

时光荏苒，光阴似箭。转眼间在石大已经度过了七个年头，这是我人生中最漫长也是最重要的一段求学时光。我曾在这里欢笑，也在这里哭泣，在这里寻找，也在这里失去。值此离别之际，我要向所有指导过、帮助过我的老师、同学、朋友和家人致以我最真诚的感谢！

感谢中国石油大学（华东）七年来对我的培养和教育。感谢石大让我收获知识的同时，结实了众多优秀的老师、同学和朋友，祝母校追求卓越，为祖国培养更多人才。

桃李不言，下自成蹊。感谢我的导师燕友果教授以及课题组的张军教授，本论文是在两位老师的悉心指导下完成的，每个环节都倾注了老师们大量的心血和精力。研究生三年以来，两位老师在科研、学习和生活中都给了我莫大的帮助。他们一丝不苟的科研态度、积极进取的工作精神、努力拼搏的生活热情深深地感染着我，使我耳濡目染。燕老师从不循规蹈矩，他科研思路开阔，善于从问题中发现问题，经常有一些奇思妙想让我深深折服。张老师在科研上指点迷津之外，特别注重对我科研素养的培养、逻辑思维的引导，经常旁征博引，引导我对问题向更深层次地思考，少不更事的我曾经不懂老师的良苦用心，现在想来受益匪浅！当我陷入迷茫、不知所措之时，与老师们一番交谈过后，总能醍醐灌顶、豁然开朗。没有老师们的培养，就没有我现在的成长。我将以两位老师为榜样，乘风破浪，直面人生！

进入中国石油大学（华东）材料多尺度模拟课题组进行学习，是我人生最幸运的事情之一。感谢课题组李振老师、王晓老师、张英男师兄从论文选题，结构框架梳理，到内容的充实等方面给予我的指导和帮助。感谢课题组李文、王慕涵、房体明、李嘉伟、王俊峰、李力文、梁绍祥、王文森、马睿等师兄在我硕士期间给与我的莫大帮助。感谢同级的巩克、尹志鹏、祁凯三位同学以及李淑军、于顺昌、万挺、王一宁等师弟师妹们一路的支持与陪伴。祝愿课题组越来越好，祝师兄们前程似锦、创造太阳！

感谢所有不期而遇的朋友们。谢谢你们在伤心难过时听我诉说心事，在我得意洋洋时与我分享喜悦，在我心灰意冷时给我希望，在我怯懦无助时给我勇气。你我友谊，地久天长，祝你们都能拥有美好未来！

最后，我要感谢我的父母。感谢你们含辛茹苦地把我养大，无怨无悔地付出，永远无条件支持我做的任何决定，你们是我前进道路上的最大动力，祝你们身体健康、平安喜乐。