分子动力学模拟在三次采油中的应用

张恒, 苑世领*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: shilingyuan@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-01; 接受日期: 2021-03-24; 网络版发表日期: 2021-05-19

摘要 采用分子动力学模拟在微观尺度上解释三次采油领域的相关实验现象和过程机制, 对后续提高原油采收率的现场应用有着重要的理论指导意义. 本文综述了本课题组近年来利用分子动力学模拟针对三次采油中若干基本科学问题的研究, 模拟表明表面活性剂的耐盐能力主要由极性头周围极化出的水化层的性质决定; 泡沫的稳定性直接取决于假乳液膜和油桥结构的稳定性, 两者分别受表面活性剂亲水基与水分子之间的结合能力以及疏水基与油相间的相互作用强弱影响; 水通道的形成是影响固体表面的润湿翻转的重要因素; 凝胶颗粒在纳米孔内的运移受孔径、表面结构等多种因素影响; 稠油的高黏度主要来源于沥青质和胶质的堆积形成的网状结构, 不同类型表面活性剂通过影响内部和界面结构起到降黏效果. 同时应当指出, 模拟结果受制于分子动力学方法中模型大小和模拟时间、力场的精确性等因素的影响, 仍然需要结合实验方法进一步证实.

关键词 分子动力学, 三次采油, 表面活性剂, 泡沫, 调剖堵水, 稠油降黏

1 引言

计算化学是随着计算机技术和理论化学的发展而逐步成熟起来的一种研究手段, 与实验研究和理论研究相辅相成, 形成了现代科学研究的基本范式, 目前在化学、材料、生物、医药等诸多领域均有广泛应用^[1,2]. 计算化学根据其基本原理可分为量子力学方法和分子力学方法. 与传统的量子力学计算相比, 分子动力学模拟由于不涉及电子的运动, 仅采用经验的势函数描述原子间的相互作用, 故能研究更大的聚集体系, 跨越更大的时间尺度, 能够在分子水平甚至介观层面上描述聚集体的动态行为. 因而借助该方法科研人员可以模拟宏观实验过程中无法获得或难以获得的微观信息, 从而指导或弥补实验研究的不足^[3].

在三次采油领域, 随着基础研究与现场应用的逐渐融合, 目前的宏观性质研究也逐渐深入到微观结构层面, 以期从总结经验规律扩展到微观机理探讨, 特别需要的是从分子水平上研究三次采油中的基础理论问题、从微观角度认识三次采油过程中的相关机制^[4-12], 为后续现场应用提供必要的理论指导.

分子动力学模拟作为一项全新的分析工具, 涉足胶体与界面化学中诸多基本科学问题, 是近年来在该领域发展起来的重要研究方法. 三次采油中所涉及的表面活性剂、聚合物等, 是胶体化学在油田化学中的典型应用. 利用分子动力学模拟可在分子水平上解释三次采油中的诸多基本科学问题, 为将来设计和研制新型化学驱油体系提供理论依据, 进而缩短研发周期. 例如, 中国石油大学张军团团队采用分子动力学方法对

引用格式: Zhang H, Yuan S. Application of molecular dynamics simulation in enhanced oil recovery. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 761-771, doi: 10.1360/SSC-2021-0028

化学驱油、超临界CO₂驱油中的若干基础科学问题进行了研究, 从分子水平上对其作用机理和实验现象进行了解释, 包括CO₂驱油过程中油滴的剥离机制^[13], 原油组分^[14]、岩石表面^[15]、纳米颗粒^[16]对油滴剥离的影响, 及原油在孔喉内的运移机制^[6,17,18]等. 东北石油大学丁伟等课题组对驱油中常用的表面活性剂分子(如烷基苯磺酸盐^[19,20]、甜菜碱^[21]型等)在溶液、界面中的性质进行了分子动力学模拟研究. 湘潭大学裴勇课题组对稠油中的沥青质分子的聚集行为进行了研究, 探讨了沥青质分子的结构对稠油黏度的影响^[22], 并对油滴从岩石表面剥离的机理进行了模拟研究^[23,24]. 本文综述了本课题组近年来采用分子动力学模拟在油田化学中的应用案例, 涉及耐温实质、泡沫驱油、润湿翻转、调剖堵水、稠油降黏等, 希望对相关领域的研究起到一定的借鉴作用.

2 分子动力学模拟简介

分子动力学模拟最早的实例是20世纪50年代Alder和Wainwright采用硬球模型对液体的模拟, 随着计算机的发展, 分子动力学方法从70年代开始逐渐得到广泛的应用, 其中标志性的事件是Karplus等首次完成了蛋白质的模拟. 分子动力学方法的物理模型是基于原子和原子间相互作用势. 在量子力学图像中, 考虑BO近似条件下, 电子的运动和核的运动可以分开研究. 通过求解不同核构型下的电子运动方程可以得到体系的势能面, 即核运动的势能函数. 构建体系精确的势能面是进行分子动力学计算的重要一步, 在分子动力学计算中通常采用形式较为简单、物理含义明确的形式:

$$U = \sum_{\text{bonds}} \frac{a_i}{2} (l_i - l_{i0})^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{b_i}{2} (\theta_i - \theta_{i0})^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{c_i}{2} [1 + \cos(n\omega_i - \gamma_i)] + \sum 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum k \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

我们也称之为分子力场. 其中前三项代表成键相互作用, 即键长项、键角项、二面角项, 后两项分别是范德华相互作用和静电相互作用, 即非键原子间的相互作用. 更为复杂的力场形式往往还包含离平面

项、交叉项等. 与电子相比原子核的质量较大, 因此可以近似地作为经典粒子处理, 通过求解体系中所有原子运动的牛顿运动方程, 可以得到下一时刻原子的位置、速度、加速度等信息, 通过迭代则可以得到体系随时间变化的运动轨迹, 进一步根据统计力学方法求得体系的一系列动力学和热力学性质. 这种对分子体系性质的计算机模拟方法即为分子动力学模拟方法.

3 分子动力学在三次采油中的应用实例

3.1 表面活性剂的耐盐实质——水化层能障

表面活性剂及其复合体系因能显著提高原油采收率, 目前已被广泛应用于三次采油领域. 磺酸盐和硫酸盐型表面活性剂如十二烷基磺酸钠(C₁₂H₂₅SO₃Na, SDSn)和十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅SO₄Na, SDS)是工业生产中常用到的表面活性剂, 有着高度相似的分子结构和物理性质^[25,26], 但在提高采收率实验中, SDSn表现出了更高的驱油效率, 特别是在高矿化度下, 即磺酸盐表面活性剂比硫酸盐表面活性剂具有较高的耐盐性能.

单从两种表面活性剂分子结构上的细微差别很难解释其耐盐性能的巨大差异, 为了揭示其内在机制, 我们通过分子动力学模拟从分子水平上研究了两种表面活性剂溶液体系^[27,28]. 模拟发现溶液中在表面活性剂形成的胶束表面会形成多层水化层结构, 而Ca²⁺、Mg²⁺等无机盐离子会对该结构有显著影响. 通过计算表面活性剂极性头上的氧原子与水中氧原子之间的径向分布函数(radial distribution function, RDF), 可大致勾勒出表面活性剂极性头周围水分子的空间分布情况(图1): 极性头中带电原子在其周围会极化出明显的两层水化层, 其中第一层水化层中的水分子通过氢键与极性头结合, 第二层水化层中的水分子通过氢键与第一水化层的水分子结合; Ca²⁺、Mg²⁺离子加入溶液后, 由于强烈的静电相互作用, 会跨过第二水化层与极性头结合, 进而破坏原有的水化层结构. 同时由于Ca²⁺、Mg²⁺带有正电荷, 也会在其周围极化出水化层结构, 并将第二水化层内的水吸引到第一水化层内, 表现为RDF曲线中第二个峰值降低, 如图1(c)所示, 同时在RDF曲线第一个峰和第二个峰中间出现第三个小峰, 如图1(b)所示.

图1 二价金属阳离子改变SDS极性头周围氢键结构示意图^[27]. (a) 不含金属阳离子时SDS溶液中的水化层结构; 金属阳离子进入第一水化层(b)和第二水化层(c)时的结构(网络版彩图)

Figure 1 Scheme of H-bond structure around the polar head. (a) The original water structure in the absence of Ca^{2+} , Mg^{2+} . The structure when the ions enter into the first water shell (b) and the second water shell (c) ^[27] (color online).

无机盐离子破坏水化层结构与表面活性剂极性头的结合, 此过程中的能量变化可以通过均力势(potential of mean force, PMF)来表征, 如图2所示. 以极性头和 Mg^{2+} 的离子对(图2(a))为例, 溶剂层能障的大小顺序相应为: $E_{\text{Head-Mg}} > E_{\text{Head-Ca}} > E_{\text{Head-Na}}$. 其中 Mg^{2+} 与极性头之间的结合能障最高, 约为32.99 kJ/mol, 表明 Mg^{2+} 最难跨过水化层与极性头结合, 而 Na^+ 最容易跨过水化层与极性头结合, 形成离子对. 从解离能障也可看出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 尽管难以与极性头相结合, 但结合后亦难与之解离. 而 Na^+ 与极性头结合和解离所须克服的能障都是最低, 表明 Na^+ 与极性头容易结合也容易解离. 即 Na^+ 与极性头的结合并不是处于非常稳定的状态, 也相对容易脱离极性头. 对于具有高结合能和解离能的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 而言, 其对极性头的结合容易, 但是解离更难, 是多数表面活性剂在高矿化度下容易失去活性的主要原因. 对比硫酸盐和磺酸盐与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的结合能力, 二价盐离子与SDSn的结合能障要高于与SDS的结合能障, 这说明相比硫酸盐, 磺酸盐更难与二价阳离子结合. 在分子水平上从能障的角度解释了磺酸盐表面活性剂具有更高耐盐能力的原因.

3.2 泡沫的稳定机制——假乳液膜和油桥伸缩

泡沫体系在泡沫驱油、钻井、油气田开发中有着广泛的应用, 但其作为一种热力学不稳定体系, 在外界环境影响下极易发生破裂, 因此在现场应用中的一大

难点就是如何控制泡沫的稳定性、流动行为以及如何有效消泡. 目前对于泡沫破裂机理的探究多是基于对泡沫性质的宏观推测和经验总结, 泡沫膜在破裂时的微观表现及泡沫增强剂的作用机理仍然有待深入研

图2 极性头和不同离子之间的均力势^[27]. (a) SDS盐溶液; (b) SDSn盐溶液(网络版彩图)

Figure 2 Pair potential of mean force between headgroups and ions. (a) SDS saline solution and (b) SDSn saline solution ^[27] (color online).

究^[29,30]。本课题组通过拉伸分子动力学方法(steered molecular dynamics, SMD)从分子水平上模拟了泡沫膜的破裂过程^[31,32], 以期从微观层面上研究泡沫破裂和稳定机制。

泡沫体系模型如图3(a)所示, 其中表面活性剂为十二烷基聚氧乙烯烷基醚羧酸钠(AEC), 油相用十二烷烃代表, 乳化的油滴(作为消泡剂)被放置在液膜中间。通过对液膜先后施加纵向和横向的外力来模拟气泡压力和液膜排液过程, 以此研究泡沫的破裂。模拟发现在乳化的油滴与泡沫表面之间有一层假乳液膜(图3(a)), 主要由表面活性剂以及其捕获的结合水组成, 这层假乳液膜可以直接影响泡沫体系的稳定性。对泡沫施加纵向外力后, 外力挤压泡沫液膜以驱使水分子逐步从假乳液膜中排出, 如图3(b~d)所示。最终假乳液膜彻底消失, 油滴中油相分子的烷烃链在疏水作用下与泡沫液膜中的表面活性剂尾链互相缠绕(图3(e)), 形成暂时稳定的油桥结构(图3(f))。

与初始的泡沫结构相比, 暂时稳定的油桥结构其实更容易被外界所扰动。可通过施加水平方向上的拉力, 模拟油桥的断裂过程(图4)。通过油桥受力情况可将油桥的断裂分为三个阶段。第一阶段, 受力逐渐增加直至足以克服表面活性剂尾链以及油相分子间的相互作用。在该阶段, 泡沫液膜中的部分表面活性剂通过尾链与消泡剂缠绕在一起, 两者间的分子间相互作用是维持油桥结构稳定的主要因素。在这一阶段, 油桥的结构未发生明显变化。

在第二阶段, 油桥结构一直处于动态波动中, 即对油桥结构施加的外力与油桥内部分子间相互作用力处于动态平衡。该过程中油桥结构的稳定性主要由油滴的分子间相互作用决定。如果油滴分子间相互作用力大到足以抵抗外力对油桥的拉伸作用, 拉伸过程就需要很长时间才能导致油桥中间部分变薄, 否则油桥就很容易在外力作用下断裂。对比图4(b, c)可以发现油桥结构有了很明显的变化。

当施加的外力超过油滴分子之间的分子间相互作用力时, 油桥结构彻底消失。因此第三阶段代表油桥的断裂过程(图4(c)到(d))。在此阶段, 施加的外力直线下降, 说明过度拉伸引起了油滴分子间相互作用力逐渐变弱。

根据以上过程, 可从分子水平上总结泡沫的破裂机制: 油滴作为消泡剂进入泡沫液膜后会在其与液膜之间形成一层油-水-气薄膜, 即假乳液膜(图3(a)), 假乳液膜的稳定性决定着泡沫的稳定性, 其关键因素在于表面活性剂与水分子结合的能力; 外界不平衡的压力影响假乳液膜的结构, 当泡沫压力过大时会导致假乳液膜发生排液, 并逐步消失; 假乳液膜消失以后, 在泡沫中央就会形成油桥结构(图3(f), 图4(a)); 此时相比泡沫的初始结构变成暂稳状态, 其稳定性在于油相分子与表面活性剂分子之间的相互作用强弱, 如果二者相互作用较弱, 最终会导致泡沫体系的破裂(图4(d))。

鉴于此, 分子动力学模拟结果认为, 对泡沫稳定性的影响因素包括: 表面活性剂亲水部分与水分子之间

图3 假乳液膜的消失与油桥形成过程图。(a)假乳液膜。假乳液膜在初始(b)、50 ps (c)、150 ps (d)和300 ps (e)时的放大图。(f)油桥结构。绿色是油滴, 黄色是乳化表面活性剂^[31](网络版彩图)

Figure 3 The disappear of pseudoemulsion film and formation of oil bridge. (a) The pseudoemulsion film in the foam film. (b) The initial structure of the pseudoemulsion film. Structure at (c) 50 ps, (d) 150 ps, and (e) 300 ps. (f) The oil bridge. The green is the oil globule, the yellow is the emulsified surfactants [31] (color online).

图4 油桥结构在0 ps (a)、40 ps (b)、180 ps (c)和240 ps (d)的示意图。(e) 油桥在限制性动力学过程中总受力的大小^[31] (网络版彩图)

Figure 4 Sketches of the oil bridge after (a) 0 ps, (b) 40 ps, (c) 180 ps, and (d) 240 ps, and (e) the total force in the SMD simulation ^[31] (color online).

的结合能力影响着假乳液膜的稳定性, 也就意味着泡沫的稳定性; 油桥的“伸缩”稳定状态由表面活性剂疏水部分与油相间的相互作用强弱决定, 相互作用强意味着油桥的稳定, 利于泡沫的稳定。

3.3 固体表面的润湿翻转——水通道的形成

表面活性剂驱油是三次采油中常用的提高采收率方法。实验研究表明表面活性剂将油滴从岩石表面剥离的过程主要分为三个阶段: 首先是表面活性剂吸附到油-水界面上, 油-水界面张力迅速降低从而引起接触角和接触线的快速变化, 也就表现为油珠底面的收缩; 在第二个阶段中, 油-水界面张力基本达到平衡, 这一阶段主要是水相(表面活性剂溶液)沿着油-固接触面的渗透和扩散作用; 第三阶段是油珠在浮力的作用下“缩颈”直至被拉断, 最终从固体表面剥离。以上机理虽然概括了表面活性剂的剥离过程, 但是均未从分子层面上反映表面活性剂是如何将油从地层表面剥离下来的。因此本课题组采用分子动力学方法从分子水平上研究了油滴从二氧化硅表面(模拟岩石)剥离的动力学过程, 探讨了水分子的扩散渗透对油滴剥离过程的影响, 以及表面活性剂在油滴剥离过程中不同阶段的作用^[33,34]。

分子动力学模拟的初始模型和最终构型如图5(a,

b)所示, 模拟中选择阳离子表面活性剂——十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。通过模拟轨迹、能量变化并结合各组分密度分布的变化可以将油滴的剥离分为三个阶段, 即: 阶段I, 表面活性剂分子从水相中吸附到油水界面上, 体系总能量缓慢地降低。由于表面活性剂烷基链的扰动, 烷烃油层逐渐被破坏, 在静电作用下, 水分子逐渐向二氧化硅表面移动, 油层和二氧化硅表面之间逐步形成“水通道”, 在氢键的作用下, “水通道”逐渐扩张(图5(d))。阶段II, 由于水分子和二氧化硅表面的硅羟基之间可以形成较强的氢键, 水分子沿着硅表面扩散。油滴从二氧化硅表面剥离的速度加快, 体系总能量迅速降低。阶段III, 体系的总能量不再变化, 体系达到平衡状态。油滴完全从固体表面剥离。

结合分子动力学模拟过程, 可从分子水平上总结出如下固体表面的润湿翻转机理: 阶段I, 表面活性剂在油水界面上吸附, 并且通过疏水尾链与油分子之间形成疏水作用。由于水分子、表面活性剂极性头与固体表面的静电相互作用, 表面活性剂分子自溶液向固体表面移动, 从而逐渐破坏有序排列的油层。初步形成“水通道”, 这也是影响油滴从固体剥离的重要因素

图5 岩石表面的润湿翻转^[33]。(a) 模拟初始构型; (b) 模拟最终构型; (c) 表面活性剂吸附在油水界面; (d) 油层中形成的水通道(网络版彩图)

Figure 5 The wettability alteration of the rock surface ^[33]. Snapshots of the configurations of the system at the beginning (a) and the end (b) of the simulation. (c) The adsorption of CTA^+ ion on the water-oil interface; (d) water channel formed in the oil layer (color online).

(图6(b, c)). 阶段II, 由于水分子和二氧化硅表面之间的氢键相互作用以及表面活性剂在油水界面上的吸附, 水分子将油分子从固体表面上取代下来, 沿着岩石表面渗透扩散, 水-油-固三相接触线逐渐收缩, 最终在固体表面形成水凝胶相(图6(d)). 阶段III, 当接触线变得足够小时, 油滴形状不稳定. 在浮力的作用下, 油滴从固体表面逃离, 油分子完全从固体表面剥离(图6(e)). 进而从分子水平上进一步证实完善了实验上的三阶段模型, 并提出了水通道形成的关键作用.

3.4 凝胶颗粒的输运行为——表面水化层

原油开采进入中后期后, 含水量大幅提高, 调剖堵

图6 表面活性剂溶液中油滴从固体表面剥离示意图^[33] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram of the detachment of an oil drop from a silica substrate in a surfactant solution [33] (color online).

水的工作量逐年提高. 预交联凝胶颗粒(preformed particle gel, PPG)因具有较好的体积膨胀性能而被广泛应用于现场调剖堵水. 目前多是通过室内岩心驱替实验或数值模拟研究凝胶颗粒的溶胀及其在多孔介质中的运移行为^[35-37], 缺乏微观层面上的信息. 本课题组通过分子动力学方法系统研究了PPG在溶液中的溶胀机制及其在岩石孔隙中的运移行为, 并探讨了各种影响因素的作用.

(1) 溶液中的溶胀

PPG的主要成分是疏水缔合的部分水解聚丙烯酰胺. 通过对其水溶液体系模拟发现溶胀后其流体力学半径、体积等显著增加. 进一步分析其主要原因是凝胶颗粒中部分水解聚丙烯酰胺的亲水基团如羧基和酰胺基极性较大且含有丰富的氢键受体和供体. 这些亲水基团会在其周围极化出一层排列紧密且规整有序的水化层结构, 将水分子束缚在其中, 表观上增大了其流体力学半径, 进而宏观上起到堵水效果^[38], 如图7所示.

(2) 岩石缝隙内的运移

通过拉伸动力学可模拟凝胶颗粒在水驱压力下在岩石缝隙中(二氧化硅纳米孔)的输运性质, 模型如图8所示. 通过分析纳米孔道内原子的密度分布、氢键密度及不同径向距离处水分子的扩散行为等结构和动力学性质, 发现凝胶颗粒和岩石表面之间存在一层由二氧化硅极化出的紧密水化层结构, 该水化层结构屏蔽了凝胶颗粒和岩石表面的直接相互作用, 并且对于凝胶颗粒的运移起到润滑作用^[39].

二氧化硅表面的羟基部分替换为甲基, 可得到不同羟基密度的表面(100%, 75%, 50%), 用来模拟不同的亲水亲油性质的岩石缝隙, 考察岩石表面性质对

图7 预交联凝胶颗粒亲水基团周围水化层分子的分布及氢键网络示意图^[38] (网络版彩图)

Figure 7 Scheme of PPG and surrounding hydrogen bonds network formed by water molecules in hydration shell [38] (color online).

图8 模拟构型示意图. (a) 表面50%羟基覆盖的二氧化硅纳米孔; (b) 二氧化硅纳米孔表面组成; (c) 模拟模型侧视图 [39] (网络版彩图)

Figure 8 Illustration of the simulation methodology of PPG driven through silica nanopores. (a) A top view of the 50% hydroxylated silica nanopore. (b) The pore is made up of bulk SiO_2 and heterogeneous surface. (c) A side and cross-section view of the simulation system [39] (color online).

PPG运移的影响. 模拟发现随着岩石表面羟基化程度越高, 纳米管表面形成的水化层结构越紧密, PPG在该孔道内运移所需克服的阻力也越小 [40].

(3) 孔喉内的运移

二氧化硅纳米孔的孔径同样会影响PPG在纳米孔内的运移过程 [41].

图9为PPG由5 nm直径的纳米管进入较小孔径纳米管过程中结合水数目的变化. 分析发现其通过孔喉过程中, 一方面通过调整骨架上的键角和二面角调整构象以利于其通过, 同时在通过孔喉过程中也会失去部分结合水, 以减小自身的流体力学半径. 同时孔喉越小, 其构象变化越大、失去的结合水越多.

在此基础上, 可以总结PPG通过狭窄纳米孔的机制, 即在通过与自身半径相差不大的纳米孔时, PPG主要通过调整自身构象, 同时被迫失去部分水化层内的结合水, 通过后还可继续极化出水化层结构, 该水化层在PPG在孔道内的运移可起到润滑作用; 当孔喉半径小到一定程度后, PPG通过孔喉后由于空间位阻效应, 无法再极化出水化层结构, 后续在该孔道内运移较为困难.

以上模拟揭示了预交联凝胶颗粒溶胀行为的分子机制(亲水基团的水化作用), 在岩石缝隙的运移机制及影响因素(不同性质的岩石表面极化出不同的水化层结构, 进而影响PPG的运移), 及不同尺寸孔喉对PPG

图9 PPG通过不同直径孔喉时水化层内水分子数目的变化 [41] (网络版彩图)

Figure 9 Variations of hydration number of PPG during translocation in different silica nanopore [41] (color online).

的影响(不同程度的形变与脱水).

3.5 稠油的乳化降黏机理——网状结构

随着石油需求和产量的逐渐增加, 常规原油储量越来越少, 有着较大储量的稠油(或重油)逐渐得到重视. 但稠油由于其黏度高、流动性差, 开采和输运都十分困难, 其关键在于如何改变稠油的流变性, 即稠油的减阻降黏. 目前乳化降黏是一种常用的化学减阻技术, 通过往井下注入表面活性剂溶液, 使稠油分散在水中形成O/W型乳状液, 大幅降低体系黏度. 分子动力学模拟可从分子水平上揭示不同降黏剂的乳化降黏机理 [42-44].

(1) 稠油的结构

稠油的组分十分复杂, 特别是稠油中的重质组分沥青质和胶质, 典型的重质组分模型, 包括3种沥青质 [45] 和6种胶质 [46]. 轻质组分模型 [47,48], 包括一定比例的烷烃(己烷、庚烷、辛烷、壬烷), 环烷烃(环己烷、环庚烷)和芳烃(苯、甲苯). 其中胶质和沥青质的质量分数为38% [49].

乳化稠油油滴中, 沥青质作为天然的表面活性剂主要集中在油水界面, 而胶质在体相及界面均有分布. 沥青质分子、胶质分子的大共轭结构间存在着明显的面对面堆积和边对面堆积, 即典型的 π - π 堆积模式, 稠油中的重质组分间通过 π - π 相互作用形成了稳定的网状骨架结构(图10), 轻质组分分布在网状结构中, 正是这种结构决定了稠油具有较高的黏度特征.

图 10 稠油油滴网状结构^[43]. (a) 沥青质胶质等形成的堆积结构; (b) 沥青质胶质等构成的网状结构(网络版彩图)

Figure 10 Network in heavy oil [43]. (a) Packing structure of asphaltene and resin; (b) network of asphaltene and resin in heavy oil (color online).

(2) 阴离子型降黏剂降黏机理

由于地层黏土往往带有负电荷, 为减少降黏剂的吸附损失, 往往采用阴离子型表面活性剂. 以十二烷基硫酸钠(SDS)为例, 在稠油乳化体系中分别加入不同质量分数的SDS, 经过分子动力学模拟, 结合径向分布函数和微观结构分析, 可以发现SDS主要吸附在稠油油滴结构表面(极性头在油水界面, 尾链插入油相), 同时浓度较高时达到饱和吸附, 其余SDS分子在溶液中形成胶束结构. 由于SDS具有较高的表面活性会将原先分布在油水界面上的沥青质分子取代, 进而破坏沥青质在油水界面堆积形成的网状结构. 并且随着SDS浓度增加, 油滴表面亲水表面积及其所占比例均随之增加(图11), 说明SDS主要通过改变稠油油滴的界面结构和性质, 进而起到降黏效果.

(3) 非离子型降黏剂降黏机理

阴离子表面活性剂由于耐盐性较差, 因此在含盐储层的应用受限, 而非离子型表面活性剂几乎不受影响, 我们以壬基酚聚氧乙烯醚(NP-4)为例, 通过分子动力学方法探讨了非离子型表面活性剂的降黏机理.

稠油体系中添加不同质量分数的NP-4, 经过分子

动力学充分平衡后, 发现在与乳化油滴过程中, 非离子表面活性剂表现出与阴离子表面活性剂完全不同的乳化行为. 不同浓度条件下(即使高浓度)NP-4均吸附到油滴表面. 除此以外, 结合径向分布函数和微观结构(图12)分析发现, 与阴离子型表面活性剂不同的是NP-4会进入油滴内部(图12(a)), 并插入到沥青质或胶质形成的 π - π 堆积结构中(图12(b)), 导致沥青质、胶质分子间的 π - π 堆积数量明显减少, 进而破坏了稠油内部的网状结构, 说明NP-4主要通过改变油滴的内部结构来达到降黏效果.

以上模拟从分子水平上揭示了稠油的高黏度主要来源于其组分中沥青质和胶质的堆积形成的网状结构; 阴离子表面活性剂通过改变稠油表面的界面结构和性质起到降黏效果, 非离子表面活性剂则通过破坏稠油内部的网状结构达到降黏效果.

图 11 不同SDS浓度体系中乳化油滴表面的亲疏水表面积^[43] (网络版彩图)

Figure 11 The hydrophobic and hydrophilic surface area of emulsified heavy oil with different SDS concentration [43] (color online).

图 12 NP-4在油滴中的分布及微观结构(网络版彩图)

Figure 12 Distribution of NP-4 in heavy oil and the structure (color online).

4 分子动力学方法的优势与局限

分子动力学方法能够在原子水平上对复杂体系进行计算机模拟, 通过求解粒子运动的牛顿方程, 得到体系随时间变化的轨迹, 进而计算一系列的动力学和热力学性质. 由于其能够从原子水平上提供实验上难以获得或无法获得的信息, 并且大大节约了实验时间和成本, 因而在诸多领域得到广泛应用. 尽管分子动力学方法有诸多优势, 但同时也应注意到其方法本身固有的一些局限: (1) 只考虑核的运动, 导致无法对有电子参与的化学过程进行研究, 如涉及化学键的变化. 目前研究此类问题往往需要借助反应分子动力学或者第一性原理动力学方法, 但这两种方法耗时较高, 对于大体系进行长时间的分子动力学模拟还不现实; (2) 分子力场的准确性, 由于体系的物理模型完全由分子力场决定, 因此模拟结果直接受分子力场精度的影响, 常用的分子力场由于要兼顾计算效率和通用性, 往往在精度上会有所牺牲. 因此高精度分子力场的开发也将是分子动力学方法发展的趋势之一; (3) 模拟的时间和空间尺度问题, 三次采油中的很多现象发生在毫秒级甚至更大的时间尺度上, 而分子动力学计算的时间步长往往不超过 2 fs, 模拟时间达到毫秒级至少需要 10^{12} 步循环, 计算量非常巨大, 且随着空间尺度的增加模拟耗时亦呈指数上升. 因此, 在采用分子动力学方法解决

实际问题时, 应当充分考虑以上优势与局限, 以便更好地阐释模拟结论. 同时也应注意到, 目前分子动力学模拟面临的这些局限, 也正是将来分子动力学方法的发展方向.

5 总结与展望

通过分子动力学模拟方法对三次采油中的化学问题进行研究对于解决油田化学中的基本科学问题和相关技术的实际应用均有重要意义. 具体体现在分子动力学模拟可以将微观过程可视化, 提供实验上难以获得或无法获得的分子水平上的信息, 为现场和室内研究提供启发或指导. 本文主要介绍了本课题组近年来在驱油相关体系的分子动力学模拟方面的相关研究进展, 除了文中提到的一些研究体系之外, 还包括原油的破乳、 CO_2 最小混相压的预测等^[50,51], 展现了分子动力学模拟方法在模拟胶体与界面化学领域中一些实验现象和过程机制方面的重要应用. 实际上, 油田开发中涉及的勘探、采油、集输等众多生产过程都涉及化学问题, 可以说有化学问题的地方就需要分子模拟, 同时国内外在采用分子模拟方法研究驱油体系也仅仅是最近十余年的事情, 仍然存在着众多的科学问题需要解决, 分子动力学模拟在该领域研究仍然有着巨大的应用潜力.

参考文献

- Hernandez R, Popov AV. *WIREs Comput Mol Sci*, 2014, 4: 541–561
- Jász Á, Rák Á, Ladjanszki I, Cserey G. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020, 10
- van Gunsteren WF, Daura X, Hansen N, Mark AE, Oostenbrink C, Riniker S, Smith LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 884–902
- Gbadamosi AO, Junin R, Manan MA, Agi A, Yusuff AS. *Int Nano Lett*, 2019, 9: 171–202
- Fang T, Li S, Zhang Y, Su Y, Yan Y, Zhang J. *Chem Eng Sci*, 2021, 231: 116286
- Zhang Y, Fang T, Ding B, Wang W, Yan Y, Li Z, Guo W, Zhang J. *J Pet Sci Eng*, 2020, 187: 106784
- Xiong Y, Li Z, Cao T, Xu S, Yuan S, Sjöblom J, Xu Z. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 4290–4299
- Xiong Y, Cao T, Chen Q, Li Z, Yang Y, Xu S, Yuan S, Sjöblom J, Xu Z. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 5020–5028
- Wang J, Song H, Wang Y. *Fuel*, 2020, 266: 117156
- Liu ZL, Rios-Carvajal T, Andersson MP, Ceccato M, Stipp SLS, Hassenkam T. *Energy Fuels*, 2018, 32: 12081–12090
- Wang L, Asthagiri D, Zeng Y, Chapman WG. *Energy Fuels*, 2017, 31: 1512–1518
- Abdel-Azeim S, Kanj MY. *Energy Fuels*, 2018, 32: 3335–3343
- Fang T, Wang M, Wang C, Liu B, Shen Y, Dai C, Zhang J. *Chem Eng Sci*, 2017, 164: 17–22
- Fang T, Wang M, Li J, Liu B, Shen Y, Yan Y, Zhang J. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 1071–1077
- Fang T, Zhang Y, Ma R, Yan Y, Dai C, Zhang J. *Appl Surf Sci*, 2019, 494: 80–86
- Liang S, Fang T, Xiong W, Ding B, Yan Y, Zhang J. *Comput Mater Sci*, 2019, 170: 109177

- 17 Yan Y, Dong Z, Zhang Y, Wang P, Fang T, Zhang J. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 30439–30444
- 18 Zhang Y, Guo W. *Fuel*, 2021, 293: 120428
- 19 Gao S, Kang Z, Yuan R, Liu N, Zhu P, Wang B. *J Mol Struct*, 2019, 1192: 35–41
- 20 Ding W, Liu G, Yu T, Qu G, Cheng J, Wu J. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, 26: 727–734 (in Chinese) [丁伟, 刘国伟, 于涛, 曲广森, 程杰成, 吴军政. 物理化学学报, 2010, 26: 727–734]
- 21 Chen Y, Ding W, Yu T, Qu G, Liu G, Gao X. *Acta Petrol Sin (Petrol Proc Sec)*, 2012, 28: 591–597 (in Chinese) [陈玉萍, 丁伟, 于涛, 曲广森, 刘国宇, 高翔. 石油学报(石油加工), 2012, 28: 591–597]
- 22 He L, Wang P, He L, Qu Z, Luo J, Peng B, Tang X, Pei Y. *RSC Adv*, 2018, 8: 11134–11144
- 23 Tang J, Qu Z, Luo J, He L, Wang P, Zhang P, Tang X, Pei Y, Ding B, Peng B, Huang Y. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 1905–1918
- 24 Tang X, Xiao S, Lei Q, Yuan L, Peng B, He L, Luo J, Pei Y. *J Phys Chem B*, 2019, 123: 277–288
- 25 Chen L, Xiao JX, Ma J. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 524–529
- 26 Yan P, Xiao JX. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2004, 244: 39–44
- 27 Yan H, Yuan SL, Xu GY, Liu CB. *Langmuir*, 2010, 26: 10448–10459
- 28 Yan H, Guo XL, Yuan SL, Liu CB. *Langmuir*, 2011, 27: 5762–5771
- 29 Hu X, Li Y, He X, Li C, Li Z, Cao X, Xin X, Somasundaran P. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 160–167
- 30 Wang H, Wang Z, Lv Q, Li C, Du Z, Sun S, Hu S. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 26438–26446
- 31 Gao F, Yan H, Wang Q, Yuan S. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 17231–17237
- 32 Gao F, Liu G, Yuan S. *Appl Surf Sci*, 2017, 407: 156–161
- 33 Liu Q, Yuan S, Yan H, Zhao X. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 2867–2875
- 34 Zhang P, Xu Z, Liu Q, Yuan S. *J Chem Phys*, 2014, 140: 164702
- 35 Holden DA, Hendrickson GR, Lan WJ, Lyon LA, White HS. *Soft Matter*, 2011, 7: 8035–8040
- 36 Holden DA, Hendrickson G, Lyon LA, White HS. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2999–3004
- 37 Goudarzi A, Zhang H, Varavei A, Taksaudom P, Hu Y, Delshad M, Bai B, Sepehrnoori K. *Fuel*, 2015, 140: 502–513
- 38 Ma Y, Yuan S, Zhang H. *Chem J Chin Univ-Chin*, 2015, 36: 386–394 (in Chinese) [马莹, 苑世领, 张恒. 高等学校化学学报, 2015, 36: 386–394]
- 39 Zhang H, Ma Y, Hao Q, Wang H, Liu G, Yuan S. *RSC Adv*, 2016, 6: 7172–7180
- 40 Cui P, Zhang H, Ma Y, Hao Q, Liu G, Sun J, Yuan S. *Chem Phys Lett*, 2017, 685: 294–299
- 41 Ma Y, Zhang H, Hao Q, Liu G, Wang H, Yuan S. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 19389–19395
- 42 Su G, Zhang H, Geng T, Yuan S. *Energy Fuels*, 2019, 33: 4921–4930
- 43 Song S, Zhang H, Sun L, Shi J, Cao X, Yuan S. *Energy Fuels*, 2018, 32: 12383–12393
- 44 Gao F, Xu Z, Liu G, Yuan S. *Energy Fuels*, 2014, 28: 7368–7376
- 45 Takanoashi T, Sato S, Tanaka R. *Pet Sci Tech*, 2004, 22: 901–914
- 46 Castellano O, Gimon R, Canelon C, Aray Y, Soscun H. *Energy Fuels*, 2012, 26: 2711–2720
- 47 de Lara LS, Michelon MF, Miranda CR. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 14667–14676
- 48 Kunieda M, Nakaoka K, Liang Y, Miranda CR, Ueda A, Takahashi S, Okabe H, Matsuoka T. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18281–18286
- 49 Wang J, Buckley JS. *Energy Fuels*, 2003, 17: 1445–1451
- 50 Li D, Li X, Zhang Y, Sun L, Yuan S. *Chin J Chem*, 2019, 37: 1271–1278
- 51 Du Y, Zhang H, Li X, Zhang Y, Yuan S. *Energy Fuels*, 2020, 34: 3483–3492

Application of molecular dynamics simulation in enhanced oil recovery

Heng Zhang, Shiling Yuan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

**Corresponding author (email: shilingyuan@sdu.edu.cn)*

Abstract: Enhanced oil recovery is an important technology to improve the oil recovery rate of oilfields. The understanding of the physical and chemical process mechanism in this field on the micro-scale is of important guiding significance for improving oil recovery efficiency. This article mainly reviews the recent research of basic scientific issues in the field of enhanced oil recovery through molecular dynamics simulation methods. The simulation shows that the salt tolerance of surfactants is mainly determined by the properties of the hydration layer polarized around the polar head; the stability of the foam directly depends on the stability of the pseudo-emulsion film and the oil bridge structure, which are affected by the binding ability between the head of surfactant and water and the strength of the interaction between the tail of surfactant and the oil phase; the formation of water channels is an important factor affecting the wettability alteration of solid surface; the transport of gel particles in the nanopores is affected by many factors such as pore size and surface structure; the high viscosity of heavy oil is mainly derived from the network structure formed by the accumulation of asphaltenes and resins. Different types of surfactants can reduce the viscosity by affecting the internal and interface structures. At the same time, it should be pointed out that the simulation results are subject to the influence of factors such as the model size, simulation time, and force field accuracy in molecular dynamics method. It still needs to be further confirmed with experimental methods.

Keywords: molecular dynamics, enhanced oil recovery, surfactant, foam, profile control and water shutoff, viscosity reduction of heavy crude oil

doi: [10.1360/SSC-2021-0028](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2021-0028)