

不同类型表面活性剂在石英表面和油/水界面吸附行为的分子动力学模拟

李侠清¹, 张星¹, 王增敏¹, 冯震¹, 吕超¹, 沈岩柏², 韩聪²

1. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司石油工程技术研究院, 山东 东营 257000;
2. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD923⁺.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0044-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.007

摘要 低渗透油藏开采中表面活性剂在岩石和油/水界面的吸附对岩石表面和油/水界面性质的影响, 是低渗透油藏渗吸增强驱油技术的关键问题。本文运用分子动力学模拟方法研究了十八烷基二甲基羟丙基磺基甜菜碱(OHSB)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10)、阳离子双子表面活性剂(12-4-12)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和鼠李糖脂(RH-2DA)5种表面活性剂在石英(101)面和油/水界面的吸附行为。研究表明: 12-4-12双子阳离子表面活性剂与带负电荷的石英表面之间的静电吸引作用最强, SDBS与石英表面之间的静电排斥作用最强, 12-4-12和RH-2DA能够自发吸附在石英表面并降低石英表面的润湿性; 5种表面活性剂在石英表面吸附能数值由小至大的顺序为12-4-12 < RH-2DA < OHSB < OP-10 < SDBS; 5种表面活性剂均能自发吸附到油相表面, 在油相表面吸附强弱的大小顺序为OP-10 > RH-2DA > OHSB > 12-4-12 > SDBS; 5种表面活性剂在油/水界面的吸附均能增强油水界面的稳定性。

关键词 表面活性剂; 石英表面; 油/水界面; 分子动力学

石油资源是一种重要的不可再生资源, 随着社会经济的发展, 石油资源的开发也日渐深入。我国开发条件较好的常规油藏均已大规模开发多年, 很多油田也进入开发后期。在中国石油进口量逐年攀升、能源安全问题日益凸显的今天, 作为可预见的接替能源, 致密油气藏的高效开发具有重要的战略意义。然而, 低渗透油藏的开发受低渗透储层和润湿性等多个因素的影响, 开发过程中存在很多的问题, 如产能较低, 注水见效慢, 储层敏感性强和易受损害等。这些问题对低渗透油田的开采利用带来很大的难度。经过几十年的开发实践表明, 渗吸驱替采油是一种有效可行的提高低渗透致密油藏采收率的方法, 所以研究油藏中渗吸的作用在致密油开采中具有重要的地位。

渗吸是指多孔介质中自发地吸入润湿相流体, 并置换出非润湿相流体的过程。在润湿相、非润湿相和多孔介质所组成的系统中, 润湿相会在附着张力, 毛管

力和重力的作用下自喉道进入多孔介质孔隙内部空间, 使得原本存在多介质中的非润湿相向外部溢出。Schetcher等^[1]研究发现影响渗吸类型的两个重要因素是毛管力和重力, 并以此为参考对渗吸机理进行了划分: 以毛管力占主导的称为逆向渗吸; 以重力占主导的称为顺向渗吸。李继山等^[2]通过研究得出润湿性是决定致密岩心自发渗吸能否实现的先决条件, 只有当致密岩心为水湿时, 自发渗吸才能够进行。综上所述渗吸的主要动力是毛管力, 而影响毛管力的两个方面: 一是界面张力, 二是润湿性。界面张力影响着毛管力的大小, 而润湿性决定毛管力的大小和方向。由于表面活性剂具有降低黏附功、降低界面张力、润湿反转、乳化、聚并形成油带、提高表面电荷密度、改变原油流动性等综合作用, 因此可作为提高低渗油藏渗吸效果的促进剂。

表面活性剂对低渗油藏体系界面性质调控的能

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: “十三五”国家重大专项(2017ZX05072); 国家自然科学基金项目(51874073); 中国石油化工股份有限公司基础前瞻项目“低渗透砂岩油藏渗吸采油技术”; 中国石油化工股份有限公司攻关项目“压驱开发工艺技术研究”; 中央高校基本科研业务费项目(N2001008)

作者简介: 李侠清(1989-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事油水井增产增注及油田化学研究, E-mail: reddevillxq@163.com。

通信作者: 张星(1978-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事油气田开发及储层保护研究, E-mail: zhxhdpu@163.com。

力,是驱油表面活性剂性能的重要指标之一。因此,明确不同类型表面活性剂在低渗油藏体系界面吸附的特性及其对界面性质的影响,特别是对油/水界面性质的影响,对低渗油藏体系驱油表面活性剂的选择以及新型高效驱油表面活性剂的研发就具有重要意义。李振泉等^[3]采用耗散颗粒动力学方法在介观层次上模拟了SDBS在油/水界面的排布行为,获得了表面活性剂在油/水界面的排布形态,从微观角度解释了SDBS在油水界面成膜的特性。肖红艳等^[4]利用分子动力学模拟方法研究了阴离子表面活性剂在水/正烷烃(壬烷、癸烷和十一碳烷)界面吸附的结构和动力学特点,结果表明,表面活性剂在界面处的平衡吸附构型对降低界面张力起到重要作用。夏柳荫等^[5]通过对双季铵盐型Gemini阳离子捕收剂的分子结构与捕收能力之间的构效关系进行研究,提出了在现有浮选药剂分子上增加能够与水硬铝石Al原子发生键合作用的官能团,提高捕收剂对铝硅酸盐矿物选择性的方法。由以上的研究工作可以看出,分子模拟研究方法不仅可以从分子水平“重现”界面吸附的过程,还可以对化合物的结构和性质进行分析,更能深化驱油用表面活性剂调控油水界面性质的作用机理研究,在分子性质研究和界面作用研究方面显示出巨大的优势。

低渗透油藏表面活性剂渗吸增强驱油技术是目前低渗透油藏开采技术的热点,获得了普遍的关注。但由于油藏性质多样,不同类型的驱油用表面活性剂对试验区块具有很大选择性和针对性,在选用表面活性剂时,由于表面活性剂的性质特点可以帮助综合评价表面活性剂体系降低界面张力以及改变润湿性的作用^[6],以使表面活性剂促进渗吸发生的作用发挥到最大,因此本文依据驱油用表面活性剂在实际生产中的应用情况,分别选取十八烷基二甲基羟丙基磺基甜菜碱(OHSB)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10)、阳离子双子表面活性剂(12-4-12)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和鼠李糖脂(RH-2DA)5种,分属于两性、非离子、阳离子、阴离子和生物类型的表面活性剂,模拟5种表面活性剂在油/水界面和岩石表面的吸附行为,分析表面活性剂分子的性质与吸附行为之间的关系,研究结果有望为驱油用表面活性剂的选择和应用提供理论上的指导。

1 模型与方法

1.1 模型的建立

用于分子模拟研究的软件为Materials Studio(MS)材料模拟软件。在进行模拟研究时,使用DMol3模块(MS6.1)进行表面活性剂分子性质研究,使用Forcite plus模块(MS2017R2)进行分子动力学模拟研究。首先分别建立OHSB、OP-10、12-4-12、SDBS和RH-2DA、辛烷、环辛烷、蒎、水的分子模型。然后,以 α 石英的晶胞参数为基础,构建石英单晶胞模型,并在此基础上对晶胞进行切割,分别建立大小为 $3.65\text{ nm} \times 3.44\text{ nm} \times 1.76\text{ nm}$ 的石英(101面)表面结构模型;以辛烷、环辛烷和蒎分子为基础,建立3种烷烃的质量比为53:31:16,密度为 0.9 g/cm^3 ,大小为 $3.9\text{ nm} \times 3.9\text{ nm} \times 1.34\text{ nm}$ 的油相(001面)表面模型。在此基础上,分别建立3种溶剂层模型:一种包含700个水分子用于避免由于周期性边界条件导致两层表面活性剂分子之间的相互作用,一种包含1700个水分子和1个表面活性剂分子,用于研究单分子的吸附行为,最后一种包含1700个水分子和9个表面活性剂分子,用于研究多分子的吸附行为。最后,使用MS软件中的“Build Layer”工具,按照由上至下分别为包含700个水分子的溶剂层,包含1700个水分子和表面活性剂分子的溶剂层以及矿物或油相表面层的顺序将各层组合在一起获得分子动力学模拟体系模型^[7]。表面活性剂分子模型如图1所示。

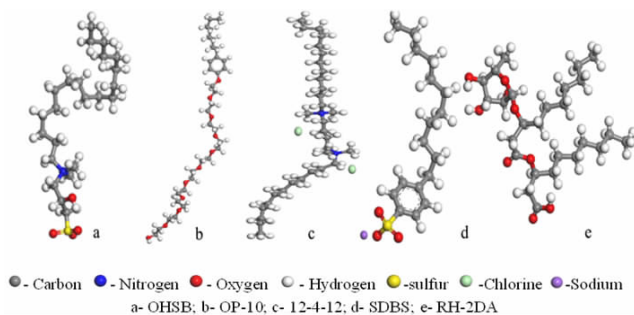


图1 表面活性剂的分子结构模型

Fig. 1 Molecular structure models of surfactent

1.2 模拟方法

使用量子力学方法计算时,选取局域密度近似方法(LDA)及其关联的PWC泛函处理波函数,使用DNP基组,对全部电子进行计算,电子自洽的收敛精度为

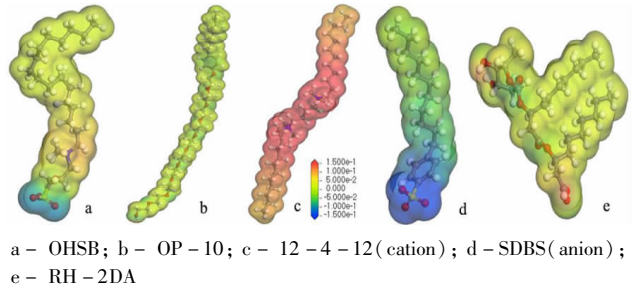
1.0×10^{-5} , 几何结构优化时体系能量的收敛精度为 2×10^{-5} Ha、原子间作用力的收敛精度为 $0.004 \text{ Ha}/\text{\AA}$ 、原子位移的收敛精度为 0.005 \AA 。分子动力学模拟研究使用 COMPASS II 力场描述空间势能^[8], 原子的初始电荷采用力场自带的参数, 分别采用 Ewald 加和法和 Atom based 方法处理静电作用和范德华力作用^[9], 截断半径为 1.25 nm 。在进行分子动力学模拟之前, 固定体系顶部的 700 个水分子和底部的石英及油相层中的原子, 使用 Smart 法对体系的结构进行优化, 以消除建模过程中导致的分子重叠, 几何结构优化时体系能量的收敛精度为 $2 \times 10^{-5} \text{ kcal/mol}$ 、原子间作用力的收敛精度为 $0.001 \text{ kcal} \cdot (\text{mol} \cdot \text{\AA}^{-1})$ 、原子位移的收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 。以能量最小化后的体系结构作为分子动力学模拟的初始结构, 动力学模拟通过 NVT 系综实现^[10], 使用 Random 法赋予分子初始速度, 模拟温度为 363 K , 使用 Andersen 法进行温度控制。体系是否达到平衡状态通过体系的温度和能量随时间变化的曲线判断^[11]。通过分析模拟时的温度和能量变化, 模拟体系经过 0.1 nm 即可到达平衡状态, 因此先执行 0.35 nm 的模拟用于平衡体系, 再执行 0.15 nm 的模拟用于收集运动轨迹进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂分子的电势分布

由图 2 所示的 5 种表面活性剂分子(离子)静电势分布可以看出, OHSB 分子内磺酸基团周围的静电势最低, 氮原子周围的静电势最高, 非极性基碳链的静电势介于二者之间, 分子内不同位置的静电势分布不均匀, 当分子以极性基团靠近表面荷负电的石英表面时, 极性基与矿物表面之间的静电作用力即存在吸引力也存在排斥力^[12]; OP-10 分子内各个位置的静电势差异较小, 分子各个部分在吸附过程中与矿物表面之间的相互作用力接近; 12-4-12 双子阳离子内的静电势呈中间高两端低的状态分布, N 原子周围的静电势最高; SDBS 阴离子极性基周围的静电势最低, 非极性的静电势随着与极性基距离的增大逐渐增高; RH-2DA 分子内各位置的静电势整体上差异较小, 羟基周围的静电势略高于其他位置的静电势^[13]。对比 5 种表面活性剂分子(离子)的静电势大小可以推断, 12-4-12 双子阳离子表面活性剂与带负电荷的石英表面之间的静电吸引作用最强, SDBS 与石英表面之间的静电排斥作用最强, 可以推断 5 种表面活性剂在石英表面吸附能数值由小至大的顺序应为 $12-4-12 < \text{RH}-$

$2\text{DA} < \text{OP}-10 \cong \text{OHSB} < \text{SDBS}$ 。



a - OHSB; b - OP-10; c - 12-4-12 (cation); d - SDBS (anion); e - RH-2DA
● - Carbon ● - Nitrogen ● - Oxygen ● - Hydrogen ● - sulfur

图 2 表面活性剂分子(离子)的静电势分布
Fig. 2 The electrostatic potential distribution of surfactant molecules (ions)

2.2 石英和油相表面的润湿性

物质表层的原子状态和它内部的原子状态不同, 表面层原子的能量要比它内部原子的能量高^[14]。当物质与水接触时, 一旦形成界面, 就会发生降低表面能的吸附现象, 水分子将在物质表面聚集, 水将在物质表面铺展开来。水对物质表面的润湿性是指物质表面与水相互作用这一界面现象的强弱程度, 可以通过水润湿物质表面后体系的自由能变化判断, 其计算式如式(1)所示。依据水分子在石英和油相表面吸附平衡构型计算的体系自由能如表 1 所示。

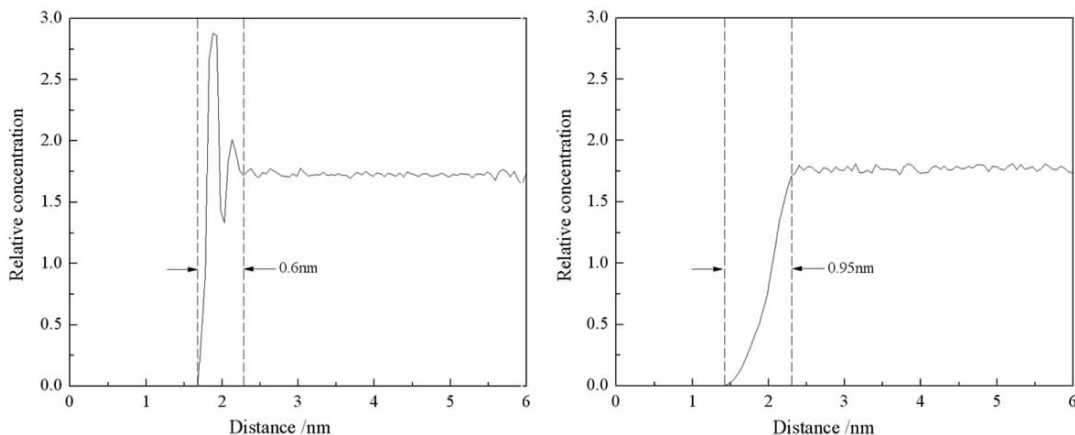
$$\Delta E = E_{total} - (E_{water} + E_{surface}) \quad (1)$$

其中: ΔE 为体系能量的变化值; E_{total} 为润湿后体系的总能量; E_{water} 为水分子的能量; $E_{surface}$ 为表面的能量。

由表 1 所示的体系能量计算结果可知, 水分子润湿石英并形成固/液界面时体系的自由能变化为负值, 这说明水分子润湿石英表面的过程可以自发进行, 水与石英表面能够形成热力学稳定的固/液界面, 即石英表面易被水润湿, 水分子在石英表面的相对浓度将大于其在液相中的相对浓度; 水分子润湿油相并形成油/水界面时体系的自由能变化为正值, 这说明水分子润湿油相表面的过程不能自发进行, 形成的油/水界面为热力学不稳定体系, 水分子在油相表面的相对浓度要低于其在液相中的相对浓度。

表 1 水分子润湿石英和油相表面时体系的能量/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Table 1 Energy of the system when water wet the surface of quartz and oil phase

体系	体系总能量	水分子的能量	表面的能量	能量变化
石英-水	-851 582.30	120 990.68	-600 738.26	-371 834.76
油-水	-3 631.19	-19 061.75	15 482.50	51.94



a - quartz - water system; b - oil - water system

图 3 垂直于石英和油相表面方向上水分子的相对浓度分布

Fig. 3 Relative concentration curve of water molecular on perpendicular to the surface of the quartz and oil phase

图 3 为水润湿石英和油相表面后垂直于石英和油相表面方向上水分子的相对浓度分布曲线。由图 3 可知,石英-水体系固/液界面水层的厚度约为 0.6 nm,油相-水体系油/水界面水层的厚度约为 0.95 nm;水分子在石英表面的相对浓度分布曲线在界面水层处呈现出两个尖锐的峰,其中第 1 峰是与矿物表面紧密结合的水分子,第 2 峰是以氢键连接聚集在紧密层之上的水分子,这两层水分子构成了石英表面水化膜的主要结构。

一般情况下,与矿物表面紧密结合的水分子与矿物表面之间的相互作用较为强烈,在矿物表面排列较为致密,其性质已接近固体,通常可将这部分水分子视为固体表面的一部分^[15]。图 3a 中石英表面水分子相对浓度分布曲线(图 3a)的第 1 峰和第 2 峰均呈尖峰状,且第 1 峰的尖锐程度大于第 2 峰,表明石英表面与这部分水分子之间的相互作用十分强烈,说明当石英表面被水润湿后,这部分水分子将牢固吸附在石英表面难以脱附,即石英表面的水化膜较难被破坏。水分子在油/水界面水层处的相对浓度小于其在液相中的相对浓度,表明油和水两相之间存在较强的斥力,存在较为明显的界面,热力学稳定性低。

2.3 表面活性剂分子在目标表面的吸附

吸附过程中分子的运动速度由快变慢最终停止在吸附介质表面上,由于分子速度的降低将有一部分能量将被释放出来,这部分能量被称为吸附能。吸附能为正值表明表面活性剂不能在表面吸附,吸附能为负值表明表面活性剂能够在表面吸附,吸附能的数值越小说明表面活性剂在表面上的吸附越牢固^[16],吸附能的计算式如式(2)所示。依据表面活性剂分子在石英和油相表面吸附平衡构型计算的表面活性剂在石英和

油相表面吸附的吸附能如表 2 和表 3 所示。

$$E_{ads} = \frac{E_{total} - E_{surface} - nE_{surfactant}}{n} \quad (2)$$

其中: E_{ads} 为吸附能; E_{total} 为表面活性剂吸附后体系的总能量; $E_{surface}$ 为表面的能量; $E_{surfactant}$ 为表面活性剂的能量; n 为表面活性剂的个数。

表 2 表面活性剂分子/离子在石英表面的吸附能 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Table 2 Adsorption energy of surfactant molecules/ions on the surface of quartz

表面活性剂	吸附后体系的总能量	表面活性剂的能量	吸附前体系的能量	吸附能
OHSB	-599 744.65	136.53	-600 738.24	857.07
OP-10	-598 701.60	944.65	-600 738.24	1 091.99
12-4-12	-601 320.76	551.64	-600 738.24	-1 134.16
SDBS	-597 538.33	101.70	-600 738.24	3 098.21
RH-2DA	-600 880.60	-84.42	-600 738.24	-57.94

表 3 表面活性剂分子/离子在油相表面的吸附能 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Table 3 Adsorption energy of surfactant molecules/ions on the surface of oil phase

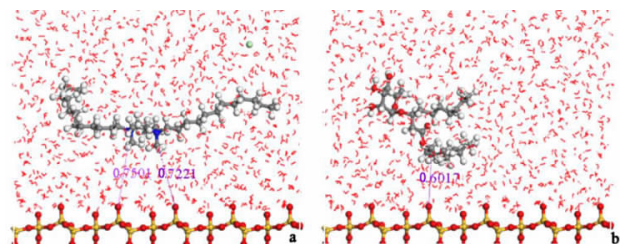
表面活性剂	吸附后体系的总能量	表面活性剂的能量	吸附前体系的能量	吸附能
OHSB	15 411.29	14.46	15 482.50	-85.67
OP-10	16 168.38	808.36	15 482.50	-122.48
12-4-12	16 001.46	590.36	15 482.50	-71.39
SDBS	15 593.59	158.52	15 482.50	-47.43
RH-2DA	15 251.70	-139.81	15 482.50	-90.99

由表 2 所示的吸附能计算结果可知,12-4-12 和 RH-2DA 在石英表面的吸附能为负值,OHSB、OP-10 和 SDBS 在石英表面的吸附能为正值,表明 12-4-12 和 RH-2DA 可以自发的吸附在石英表面,而 OHSB、

OP-10 和 SDBS 不能自发吸附在石英表面;石英表面与 12-4-12 和 RH-2DA 之间的作用力为引力,与 OHSB、OP-10 和 SDBS 之间的作用力为斥力。5 种表面活性剂在石英表面吸附时吸附能数值的大小顺序与基于表面活性剂分子(离子)静电势分析所得的结论相一致。

由表 3 所示的吸附能计算结果可知,5 种表面活性剂在油相表面吸附时的吸附能均为负值,表明 5 种表面活性剂均能自发吸附在油相表面;5 种表面活性剂在油相表面吸附稳定性的大小顺序为 OP-10 > RH-2DA > OHSB > 12-4-12 > SDBS。

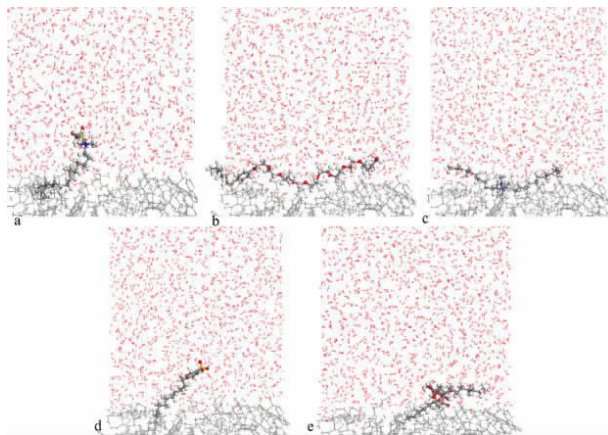
图 4 和图 5 分别是 12-4-12 和 RH-2DA 两种表面活性剂在石英表面吸附的平衡构型和 5 种表面活性剂在油相表面吸附的平衡构型。由图 4 可知,12-4-12 双阳离子下部到石英表面的平均距离约为 0.74 nm,RH-2DA 分子下部到石英表面的距离约为 0.6 nm,两种表面活性剂在石英表面吸附后距石英表



a - 12-4-12; b - RH-2DA

图 4 表面活性剂在石英表面吸附的平衡构型

Fig. 4 Snapshots of the configuration of surfactant adsorbing on the surface of quartz



a - OHSB; b - OP-10; c - 12-4-12(cation); d - SDBS(anion); e - RH-2DA

图 5 表面活性剂在油相表面吸附的平衡构型

Fig. 5 Snapshots of the configuration of surfactant adsorbing on the surface of oil

面的距离均接近或略大于石英表面水化膜的厚度 0.6 nm(图 3a),表明两种表面活性剂虽然能够在石英表面吸附,但吸附过程未穿透石英表面的水化膜结构。由图 5 可以看出,5 种表面活性剂均以非极性基即碳链与油相接触,亲水基即极性基朝向液相的形式吸附在油相表面。

2.4 表面活性剂吸附后的矿物表面润湿性和油/水界面稳定性

为了研究表面活性剂在石英表面和油/水界面吸附对矿物表面润湿性和油/水界面稳定性的影响,以含有 9 个表面活性剂分子的模型体系的分子动力学模拟

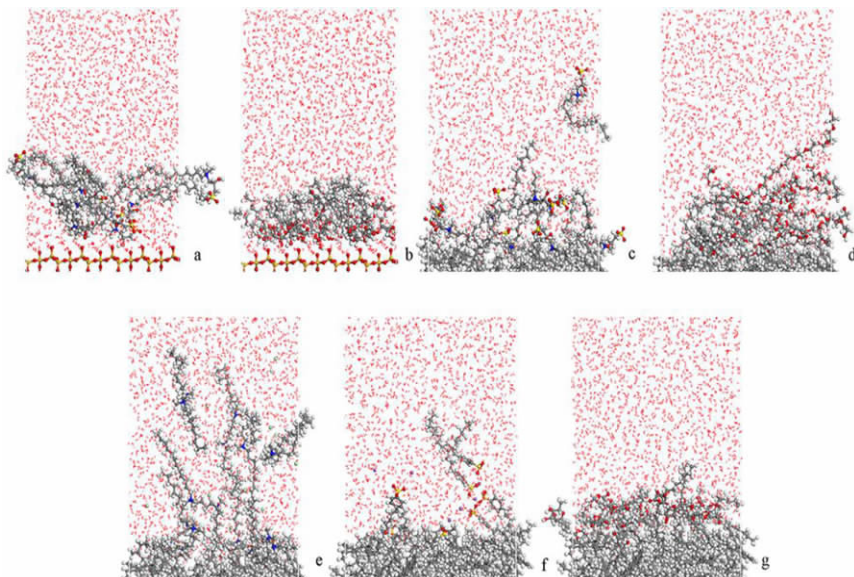


图 6 相同界面密度条件下表面活性剂分子在石英表面和油/水界面吸附的平衡构型

Fig. 6 The equilibrium configuration of surfactant molecules adsorbed on the quartz surface and the oil/water interface at the same interface density

统计数据为基础,分析了表面活性剂吸附后水分子在垂直于石英表面方向上的相对浓度分布;基于表面活性剂在油/水界面吸附的平衡构型计算了油-水体系的界面形成能(Interface formation energy, IFE),其计算公式如式(3)所示。9个表面活性剂分子在石英表面和油/水界面吸附的平衡构型如图6所示。水分子在垂直于石英表面方向上的相对浓度分布如图7所示。表面活性剂在油/水界面的界面形成能计算结果如表4所示。

$$IFE = \frac{E_{total} - (nE_{surfactant} + E_{ref})}{n} \quad (3)$$

其中: E_{total} 为表面活性剂在界面吸附达到平衡后体系的总能量; $E_{surfactant}$ 为1个表面活性剂分子的能量; E_{ref} 为相应体系表面活性剂吸附前的总能量; n 为表面活性剂的个数。表面活性剂在界面处的吸附将降低界面的张力,界面的总能量降低,因此IFE的数值应为负值,数值越小越有利于形成热力学稳定的界面^[17]。

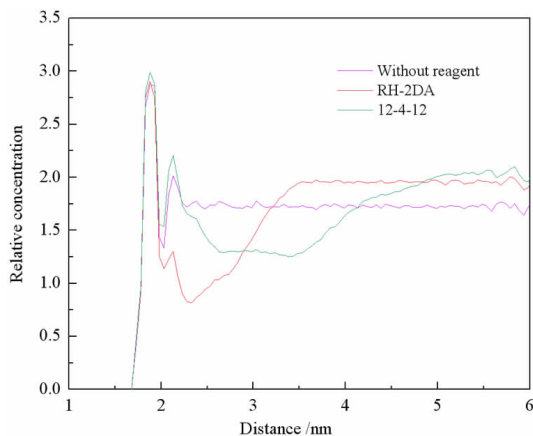


图7 垂直于石英表面方向上水分子的相对浓度分布
Fig. 7 Relative concentration curve of water molecular on perpendicular to the surface of the quartz

由图6可以看出,表面活性剂吸附在石英和油/水界面后均能形成具有一定厚度的膜结构;RH-2DA在石英表面形成的吸附膜比OHSB形成的吸附膜致密;在溶液中呈电中性的非离子表面活性剂OP-10和生物表面活性剂RH-2DA在油/水界面吸附时,比通常情况下在溶液中荷正电的阳离子双子表面活性剂12-4-12、荷负电的阴离子表面SDBS和两性表面活性剂OHSB形成的吸附膜致密。

由图7可以看出,表面活性剂12-4-12和RH-2DA在石英表面吸附后,在一定距离内降低了石英表面附近水分子的相对浓度,并在石英表面形成一定厚度的疏水层,增强了石英表面的疏水性;两种表面活性剂的吸附均未对石英表面水化膜的内层结构(第1峰)产生影响,但对水化膜的外层结构产生了不同的影响;

表面活性剂12-4-12的吸附提高了水化膜外层中的水分子个数,而RH-2DA则降低了水化膜外层中的水分子个数,但二者均未对水化膜的厚度产生明显影响。

表4 表面活性剂在油/水界面的界面形成能/(kJ·mol⁻¹)
Table 4 Interface formation energy of surfactants at the oil/water interfaces

Reagent	E_{total}	$E_{surfactant}$	IFE
OHSB	-6248.59	-20.56	-270.26
OP-10	-2437.35	668.98	-536.80
12-4-12	-8848.49	301.86	-882.49
SDBS	-8638.60	-227.29	-330.49
RH-2DA	-7697.93	-141.06	-312.66
$E_{ref} = -3614.43$			

由表4可以看出,5种表面活性剂的IFE均为负值,表明5种表面活性剂在油/水界面的吸附均增强了油/水界面的热力学稳定性,有利于形成水包油结构;5种表面活性剂在油/水界面吸附后,油/水界面的稳定性由小至大的顺序为:OHSB < RH-2DA < SDBS < OP-10 < 12-4-12。

3 结论

(1)在模拟研究设定的条件下,研究选取的5种不同类型表面活性剂中,阳离子表面活性剂12-4-12和生物表面活性剂RH-2DA能够自发的吸附在石英表面,非离子表面活性剂OP-10、两性表面活性剂OHSB和阴离子表面活性剂SDBS不能在石英表面发生吸附。

(2)5种表面活性剂均能够以疏水的非极性基朝向油相,亲水的极性基朝向水相的形态在油水界面发生吸附。表面活性剂分子的静电势大小和分布状态对表面活性剂在石英表面的吸附有直接影响,分子静电势的大小决定了表面活性剂与石英之间静电作用力的大小和方向,表面活性剂分子的静电势越大,其与石英表面之间的吸引力越强,表面活性剂越容易吸附在石英表面;分子内静电势分布均匀的表面活性剂吸附在矿物和油/水界面时表面活性剂分子之间的结合更为紧密。

(3)石英表面被水润湿后会形成强度较高的水化膜,表面活性剂12-4-12和RH-2DA在石英表面吸附后,能够增大石英表面的疏水性,但无法破坏水化膜的内层结构,仅能影响水化膜的外层结构。

(4)5种表面活性剂均能自发吸附在油/水界面,降低油/水界面的自由能,增强油水界面的稳定性。在石英-油的渗吸体系中,使用阳离子表面活性剂12-4-12和生物表面活性剂RH-2DA可以增强油水混合物的流动性。

参考文献:

- [1] SCHECHTER D S, ZHOU D, JR FMO. Low IFT drainage and imbibition[J]. Journal Of Petroleum Science & Engineering, 1994,11(4): 283-300.
- [2] 李继山. 表面活性剂体系对渗吸过程的影响[D]. 廊坊市:中国科学院研究生院(渗流流体力学研究所),2006.
- [3] 李振泉,何秀娟,李英,等. 烷基苯磺酸盐在油水界面行为的介观模拟[J]. 化学学报,2015,64(24):2803-2808.
- [4] 肖红艳,甄珍,孙焕泉,等. 阴离子表面活性剂在水/正烷烃界面的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报,2010,26(2):422-428.
- [5] 夏柳荫. 双季铵盐型 Gemini 捕收剂对铝硅酸盐矿物的浮选特性与机理研究[D]. 天津市:天津大学,2009.
- [6] 王东方,葛际江,张贵才,等. 新型阴离子-非离子表面活性剂界面张力的研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2008,23(6):70-73.
- [7] 郑倩,潘睿,向卉,等. MS 分子模拟软件在有机化学立体异构教学中的应用[J]. 广州化工,2020,48(4):108-110.
- [8] SUN H, JIN Z, YANG C, et al. COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases, Journal of Molecular Modeling, 2016, 22(2): 1-10.
- [9] 周继凯,黄俊凯,林成欢. 水化硅酸钙力学性能分子动力学模拟方法对比研究[J]. 科学技术与工程,2015,15(28):179-183.
- [10] 王丽娟,石静,赵方剑. 气液界面上磺基甜菜碱两性表面活性剂分子动力学模拟[J]. 山东大学学报(工学版),2014,44(6):83-89.
- [11] 王业飞,于维钊,胡松青. 羧基取代双烷烃链苯磺酸盐水气界面单层的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(2):153-163.
- [12] 牛艳萍,李亚,许洪峰,等. 红柱石与石英之间浮选交互影响研[J]. 有色金属工程,2020,10(12):69-74+89.
- [13] 罗思岗,王福良. 分子力学在研究浮选药剂与矿物表面作用中的应用[J]. 矿冶,2009,18(1):1-4.
- [14] 杨阳,朱辰,王洪涛,等. 醇羟基对碳酸钙矿物成核物相及界面能影响研究[J]. 高校地质学报,2020,26(6):617-627.
- [15] 彭陈亮,闵凡飞,赵晴,等. 微细矿物颗粒表面水化膜研究现状及进展综述[J]. 矿物学报,2012,32(4):515-522.
- [16] 刘晓阳. 表面活性剂吸附对褐煤润湿性影响及其调控机制研究[D]. 太原市:太原理工大学,2017.
- [17] 康志红.“拟双子”表面活性剂的分子动力学模拟[D]. 大庆市:东北石油大学,2019.

Molecular Dynamics Simulation of Adsorption Behavior of Different Surfactants on Quartz Surface and Oil/water Interface

LI Xiaqing¹, ZHANG Xing¹, WANG Zengmin¹, FENG Zhen¹, LV Chao¹, SHEN Yanbai², HAN Cong²

1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Sinopec Shengli Oilfield Company, Dongying 257000, Shandong;

2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning

Abstract: The adsorption behavior of surfactants on the rock and oil/water interface and its influence on the properties of the rock surface and the oil/water interface are the key issues in producing low permeability reservoirs of imbibition enhanced oil displacement technology in low permeability reservoirs. In this paper, molecular dynamics simulation methods are used to study the octadecyl dimethyl hydroxypropyl sultaine (OHSB), polyoxyethylene octyl phenol ether-10 (OP-10), Gemini surfactant (12-4-12), sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), and rhamnolipid (RH-2DA), five types of surfactants adsorption behavior of on the quartz (101) surface and the oil/water interface. The study results show that among the five surfactants, the electrostatic attraction between the Gemini surfactant 12-4-12 and the negatively charged quartz surface is the strongest, and the electrostatic repulsion between the SDBS and the quartz surface is the strongest. 12-4-12 and RH-2DA can spontaneously adsorb on the quartz surface and reduce the wettability of the quartz surface. The adsorption energy of five surfactants on the quartz surface from small to large is 12-4-12 < RH-2DA < OHSB < OP-10 < SDBS. All five surfactants can be adsorbed on the surface of the oil phase spontaneously, and the order of adsorption strength on the surface of the oil phase is OP-10 > RH-2DA > OHSB > 12-4-12 > SDBS. The adsorption of the five surfactants at the oil/water interface can all enhance the oil/water interface's stability.

Key words: surfactant; quartz surface; oil/water interface; molecular dynamic

引用格式:李侠清,张星,王增敏,冯震,吕超,沈岩柏,韩聪. 不同类型表面活性剂在石英表面和油/水界面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 矿产保护与利用,2021,41(2):44-51.

Li XQ, Zhang X, Wang ZM, Feng Z, Lv C, Shen YB, and Han C. Molecular dynamics simulation of adsorption behavior of different surfactants on quartz surface and oil/water interface[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 44-51.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn