

文章编号: 0253-2697(2009)02-0259-04

乳化和润湿反转现象的耗散粒子动力学研究

李小波¹ 刘曰武¹ 李树皎² 唐剑斐³

(1. 中国科学院力学研究所工程科学部 北京 100190; 2. 中国石油长城钻探工程公司 北京 100101;

3. 托普威尔石油技术服务有限公司 北京 100101)

摘要: 利用耗散粒子动力学方法,研究了化学驱过程中乳化和润湿反转两个重要的物理化学现象。通过合理划分流体粒子和定义粒子之间相互作用参数,模拟了十二烷基苯磺酸钠、正十二烷和水三组分体系的自发乳化现象;通过附加固壁条件,模拟了在水动力作用下吸附在岩石表面的油珠发生破裂的非自发乳化过程,以及由于表面活性剂在岩石表面吸附而引起的润湿反转现象,比较了润湿反转前后残余油珠的运动情况。模拟结果表明:作为介观力学的离散粒子动力学方法,耗散粒子动力学方法可作为研究包含物理化学现象的化学驱渗流问题的重要手段。

关键词: 强化采油;化学驱;乳化;润湿反转;耗散粒子动力学;介观力学

中图分类号: TE357

文献标识码: A

Simulation of emulsification and wettability alteration phenomena with dissipative particle dynamics

LI Xiaobo¹ LIU Yuewu¹ LI Shujiao² TANG Jianfei³

(1. Department of Engineering Sciences in the Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100190, China; 2. CNPC Great Wall Drilling Company, Beijing 100101, China;

3. Topwell Service Company, Ltd., Beijing 100101, China)

Abstract: The dissipative particle dynamics (DPD) was used to simulate the emulsification and wettability alteration phenomena in the process of chemical flooding. The spontaneous emulsifications of sodium dodecylbenzene sulfate (SDBS), dodecane and three-component water system were simulated on the basis of the reasonable selection of particles and definition of interaction parameters between particles. The solid wall boundary conditions were adopted to simulate the non-spontaneous emulsification process of oil drop remained on the surface of rock under the action of hydrodynamics. The wettability alteration phenomena induced by the adsorption of surfactant on the surface of rock were investigated. The motion of residual oil drop on wetting and non-wetting rock surfaces shows that the dissipative particle dynamics, as a mesoscopic discrete particle dynamics method, provides a proper access to the problems of porous flow with physicochemical phenomena in chemical flooding for enhanced oil recovery.

Key words: enhanced oil recovery; chemical flooding; emulsification; wettability alternation; dissipative particle dynamics; mesomechanics

乳化和润湿反转是碱驱、表面活性剂驱、复合驱等化学驱过程中常见的现象,并被广泛认为是用化学驱方法提高原油采收率的重要机理^[1-4]。这两个现象涉及了复杂流体的基本特征——不同尺度下物理机制的耦合和关联。例如:岩石表面在吸附表面活性剂后其表面润湿性发生了变化,进而影响流体的流动;反之,流动也影响表面活性剂在岩石表面的吸附。现有的实验手段难以同时观察到吸附过程和流动过程^[5-8]。现有的理论体系往往建立在一个特定的尺度范围,难以

描述跨尺度发生的现象。一方面,微观方法如分子动力学(MD)方法在目前计算条件下所能模拟的尺度难以满足工程实际的需要;另一方面,基于连续性假设的宏观方法难以考虑乳化、润湿反转等物化现象对流动的影响。可见,通过一个中间尺度把微观和宏观现象联系起来是一条较为现实的途径。基于这一考虑而提出来的介观力学方法主要有:格子玻尔茨曼法(LBM)和耗散粒子动力学法(DPD),笔者主要采用DPD方法来研究化学驱渗流所关注的一些问题。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB221304)资助。

作者简介: 李小波,男,1980年1月生,2005年毕业于中国石油大学(华东)石油工程专业,现为中国科学院力学研究所在读博士研究生,主要从事渗流力学方面的研究。E-mail: lxb1980_2001@yahoo.com.cn

1 耗散粒子动力学方法原理

DPD方法最早由Hoogerbrugge和Koelman提出,经过Groot、Warren、Español和Flekkøy等人的发展而成熟起来^[9-12]。从应用现状看,该方法主要用于研究复杂流体发生的物理化学过程以及流动过程^[13-17]。笔者认为DPD法尤其适合研究复杂流体的渗流问题。相对于LBM法,DPD模型中粒子在连续空间而不是在离散的格子上运动,可以更好地处理多孔介质复杂的流动空间;另外DPD方法与MD方法以及另外一种流体粒子方法——光滑粒子动力学(SPH)具有相似的代码结构,在需要结合这几种方法时给编程带来便利。

DPD方法中粒子是若干真实分子或原子的集合,粒子在连续的空间和离散的时间中运动,粒子之间存在只在固定的截断半径 r_c 内有效的3种短程作用力。在标准DPD模型中,保守力 F_{ij}^C 是一种纯排斥力,耗散力 F_{ij}^D 降低两粒子之间的相对速度;随机力 F_{ij}^R 用来保持体系能量。3种作用力的计算见式(1)~式(3):

$$F_{ij}^C = a_{ij} (1 - r_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (1)$$

$$F_{ij}^D = -\lambda_D (\hat{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (2)$$

$$F_{ij}^R = \lambda_R r_{ij}^{-1/2} \cdot \hat{r}_{ij} \quad (3)$$

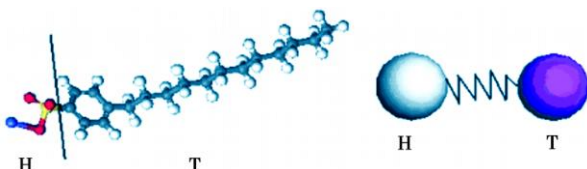
式中: $r_{ij} = r_i - r_j$; $r_{ij} = |r_{ij}|$; $\hat{r}_{ij} = r_{ij}/r_{ij}$; r_i 和 r_j 表示 i 和 j 粒子的位置; r_{ij} , r_{ij} 和 \hat{r}_{ij} 分别表示 i 和 j 两粒子间位移,距离和位移方向; a_{ij} 为保守力系数,反映 i 和 j 粒子之间的最大排斥力; v_i 和 v_j 表示 i 和 j 粒子的速度; v_{ij} 表示 i 和 j 粒子的相对速度; $v_{ij} = v_i - v_j$; λ_D 和 λ_R 分别为耗散力和随机力强度; λ_{ij} 为满足均值为0方差为1高斯分布的随机数; t 为模拟采用的时间步长; λ_D 和 λ_R 分别为耗散力与随机力的权重函数,两者并不独立,需满足耗散涨落理论,常用形式为:

$$\lambda_D = (\lambda_R)^2 = (1 - r_{ij})^2 \quad (4)$$

当两个粒子所代表的基团原本在同一分子中键联时(图1),可附加上弹簧力作用:

$$F_{ij}^S = -Cr_{ij} \cdot \hat{r}_{ij} \quad (5)$$

式中: C 为弹簧常数。



H粒子表示亲水部分;T粒子表示疏水部分

图1 SDBS分子的DPD模型

Fig.1 DPD particle structure model of SDBS

一些非线性弹簧力模型(如FENE模型)则可用于描述高分子聚合物的黏弹性^[17]。此外还可以在DPD粒子附加上长程力来模拟外场力作用效果。DPD模型中所有参数都采用无量纲形式,其与常用物理单位的映射关系可参考文献[10]。DPD模型中最重要的参数是保守力系数 a_{ij} ,其取值与粗粒化的程度有关,可通过如下关系来确定^[10]:

$$k^{-1} = 1 + \frac{2a}{K_b T} = N_m (k^{-1})^R \quad (6)$$

式中: $(k^{-1})^R$ 表示真实流体无量纲压缩系数(水在标准状态下该变量为15.9835); N_m 表示粗粒化程度,其物理意义表示一个DPD粒子代表 N_m 个真实的流体粒子的集合; $K_b T$ 为玻尔茨曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)与绝对温度的乘积;为一个取值在0.101附近的经验参数; a 为保守力系数。

DPD模型中参数都采取无量纲形式,若粒子间相互作用的截断半径为 r_c 而质量为 m (此两量的取值都为实际流体对应量的 N_m 倍),则无量纲的长度为 r/r_c ;无量纲的速度为 $v/\sqrt{K_b T/m}$;无量纲的时间为

$$t/\sqrt{\frac{m r_c^2}{K_b T}}$$

在初始时刻,给定模拟系统中各粒子的初始位置 r_i 和具有的初始速度 v_i ,其中等温体系中粒子速度分布要求满足麦氏分布,计算各粒子所受作用力 F_i ;在一个时间步内,粒子运动遵循牛顿定律并按一定的格式演化^[18];该过程重复进行到设定的模拟时间为止。

2 乳化现象

油层中乳化包括自发乳化和非自发乳化。前者是在表面活性剂浓度高于临界胶束浓度(CMC)是发生的增溶过程,其结果是形成热力学稳定的微乳液;后者须外部提供乳化所需要的能量。众多的因素影响乳化的发生,这些因素包括流体组分类型及其相对浓度、油藏温度、多孔介质表面性质和流动。DPD模型能够全面考虑这些因素对乳化的影响。

笔者利用DPD模拟了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、正十二烷和水的三组分系统的自发乳化现象。模拟的区域大小为 $10r_c \times 10r_c \times 20r_c$ (对应空间尺度为 $0.01 \mu\text{m} \times 0.01 \mu\text{m} \times 0.02 \mu\text{m}$),3个方向都采用周期性边界条件来表现无限大尺寸的情况。模拟中耗散力强度取3.75,弹簧系数取4,温度取1.2,时间步长取0.02,粒子密度取3。表面活性剂的亲水和疏水部分分别以H粒子和T粒子表示(图1)。正十四烷和

水分别以 O 粒子和 W 粒子表示,各个粒子之间的保守力系数通过软件 Material Studio 中 Blends 模块间接计算得到,结果见表 1。

表 1 DPD 粒子之间的保守力系数

Table 1 Conservative force parameters between DPD particles

粒子	W	O	H	T
W	30			
O	61.79	30		
H	32.4	47.2	30	
T	67.1	32.1	48.29	30

模拟结果(图 1)为 W、O、H-T 粒子比例为 85 8 7 时模拟 20 000 万步后形成的水包油型微乳液,从结果可见,DPD 方法比连续性方法能更细致地表现相界面的形态。

笔者利用 DPD 方法对油珠在水流剪切作用下发生破裂过程进行了模拟。DPD 模型中,粒子之间相互作用是一种软势,更容易出现流体粒子穿透固体壁面的非物理情况。为避免出现此类问题,笔者采用“冻结”的 DPD 粒子 S 层结合反弹条件来实现壁面

条件^[19-21]。模拟的区域大小为 $10r_c \times 17r_c \times 20r_c$ (对应空间尺度为 $0.01 \mu\text{m} \times 0.017 \mu\text{m} \times 0.02 \mu\text{m}$),粒子密度取 3,上下方向为固体壁面条件,其他两个方向采用周期性边界条件。模拟参数中 S 与流体粒子 O 和 W 粒子之间的保守力系数分别为 35 和 55,其他参数取值与图 2 相同。流动通过给每个粒子附加长程力 ($F=0.08$) 来实现。模拟结果表示吸附在岩石壁面上的油珠在剪切作用下先拉伸后破裂的过程(图 3)。

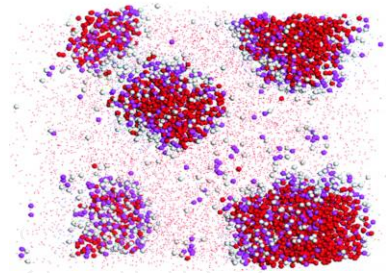


图 2 水、油、表面活性剂粒子比例为 85 8 7 时 DPD 模拟的水包油型微乳液

Fig. 2 The result of DPD simulation when the scale of water, oil and surfactant is 85 8 7

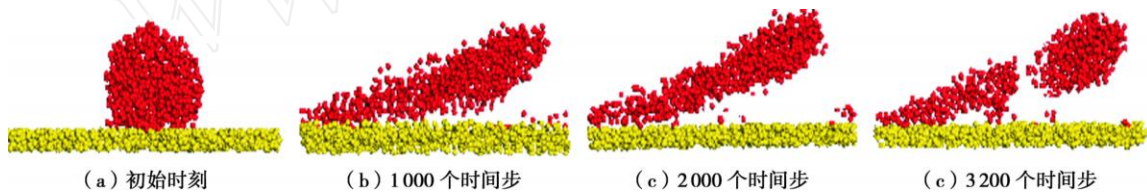


图 3 流动过程中油珠的破裂

Fig. 3 Process of break-up of oil droplet

3 润湿反转现象

具有两亲性的表面活性剂在岩石表面的吸附导致其润湿性发生改变。地层润湿性根据固壁粒子 S 与流体粒子之间的保守力参数来实现,这些参数的合理定义可以获得与真实物理现象相符的结果。笔者把保守力参数当作输入值来考虑,具体取值:W 为 55, O 为 35, H 为 40, T 为 10。

模拟结果(图 4)表示油湿岩石表面在吸附表面活性剂后其润湿性发生转变。图 4(a)中 W、O 粒子比例为 14 1,图 4(b)中 W、O、H-T 粒子比例为 66 5 2,其他模拟条件与图 3 相同。

笔者研究了岩石表面润湿性转变前后洗油情况的差别。图 5 表示流动过程中 ($F=0.02$) 油珠在亲水表面形态的变化,流动过程中可观察到前进角和后退角的变化,最终油珠整体脱离岩石表面。图 6 表示岩石表面润湿性发生变化后油珠的形态的变化,在流动过

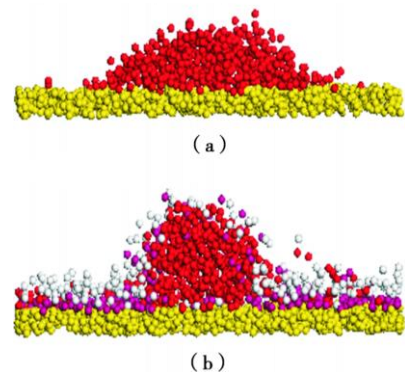


图 4 表面活性剂吸附引起的润湿反转

Fig. 4 Wettability alteration by adsorption of surfactant modeled with DPD

程中油珠铺展成液膜,以液膜流动的方式运移,且为后面油相的流动提供了便利,此现象与文献[2]提出水湿转油湿的观点相符。

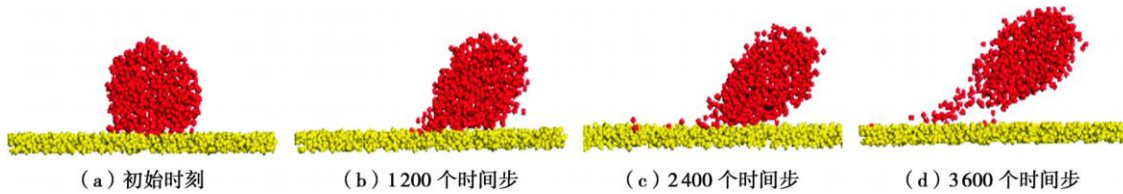


图5 水流作用下,无表面活性剂,油珠在亲水表面形态的演化

Fig. 5 Evolution of oil drop configure absorbed on water-wetting surface without surfactant under the action of hydrodynamics

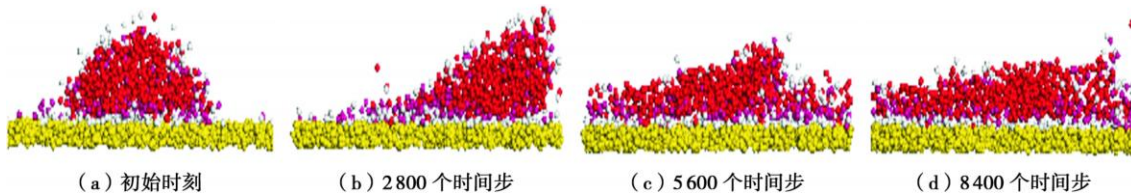


图6 水流作用下,有表面活性剂,油珠形态的演化

Fig. 6 Evolution of oil drop configure absorbed on wettability-alternated surface with surfactant under the action of hydrodynamics

4 结论

(1) 采用耗散粒子动力学方法研究了化学驱强化采油过程中的两个重要现象——乳化和润湿反转。研究表明:作为一种介观的粒子动力学方法,该方法只需定义不同类型粒子之间的相互作用参数,即可处理包含物理化学现象的流动问题。它为研究物理化学渗流问题提供了新的理论手段。

(2) DPD 方法为评价驱油剂的效果提供了一个理论模型。其中粒子之间的保守力系数可根据分子结构利用微观手段模拟得到,通过微观和介观方法的结合,即可在理论上实现根据注入流体分子结构来评价其应用效果。

参 考 文 献

- [1] 郭尚平,黄延章,周娟,等.物理化学渗流—微观机理[M].北京:科学出版社,1990:44-50.
Guo Shangping, Huang Yanzhang, Zhou Juan, et al. Porous flow with physico-chemical process: Microscopic mechanism[M]. Beijing: Science Press, 1990:44-50.
- [2] 沈平平,俞稼镛.大幅度提高石油采收率的基础研究[M].北京:石油工业出版社,2001:59-67.
Shen Pingping, Yu Jiayong. Fundamental study on extensively enhanced petroleum recovery [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001:59-67.
- [3] 赵福麟. EOR 原理[M]. 东营:石油大学出版社,2000:114-129.
Zhao Fuling. EOR principle[M]. Dongying: China University of Petroleum Press, 2000:114-129.
- [4] 程杰成,王德民,李群,等.大庆油田三元复合驱矿场实验动态特征[J].石油学报,2002,23(6):37-40.
Cheng Jiecheng, Wang Demin, Li Qun, et al. Field test perform-
- ance of alkaline surfactant polymer flooding in Daqing Oilfield [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(6):37-40.
- [5] 王家禄,沈平平,陈永忠,等.三元复合驱提高原油采收率的三维物理模拟研究[J].石油学报,2005,26(5):61-66.
Wang Jialu, Shen Pingping, Chen Yongzhong, et al. 3-D physical modeling of enhanced oil recovery by alkali-surfactant-polymer flooding[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(5):61-66.
- [6] 陈咏梅,焦丽梅,李之平.石油磺酸盐中极性组分的协同效应[J].石油学报,1999,20(2):73-77.
Chen Yongmei, Jiao Limei, Li Zhiping. Synergism effect of polar fractions in petroleum sulfonates[J]. Acta Petrolei Sinica, 1999, 20(2):73-77.
- [7] Buckley J S, Liu Y, Monsterleet S. Mechanisms of wetting alteration by crude oils[R]. SPE 37230, 1998.
- [8] Rudin J, Wasan D T. Surfactant-enhanced alkaline flooding: Buffering at intermediate alkaline pH[R]. SPE 21027, 1993.
- [9] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. Europhys. Lett., 1992, 19:155.
- [10] Groot R, Warren P. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(11):4423-4435.
- [11] Español P, Koelman J M V A. Statistical Mechanics of dissipative particle dynamics[J]. Europhys. Lett., 1995, 30:191.
- [12] Avalos J B, Mackie A D. Dissipative particle dynamics with energy conservation[J]. Europhys. Lett., 1997, 40(2):141-146.
- [13] 陈硕,赵钧,范西俊,等.复杂流体流动的耗散粒子动力学研究进展[J].科技通报,2006,22(5):596-602.
Chen Shuo, Zhao Jun, Fan Xijun, et al. Research advances in the study of complex fluid flows by dissipative particle dynamics [J]. Bulletin of Science and Technology, 2006, 22(5):596-602.
- [14] 冯剑,刘洪来,胡英.复杂物系的介观结构和 DPD 模拟[J].南京工业大学学报:自然科学版,2005,27(2):105-110.

(下转第 266 页)

率高;抽油泵会由于压力的波动而导致更高的含水率。使用螺杆泵开采稠油优于使用抽油泵开采稠油。

参 考 文 献

- [1] 宫敬,王玮,于达.稠油-水两相水平管流型实验研究[J].石油学报,2007,28(2):140-143.
Gong Jing, Wang Wei, Yu Da. Experimental study on flow patterns of heavy oil-water two-phase flow in horizontal pipes[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(2): 140-143.
- [2] 胡合贵,戚国荣,高建厂,等.不同分子结构星形降凝剂对油品降凝、降粘性能的影响[J].石油学报(石油加工),2000,16(1):40-46.
Hu Hegui, Qi Guorong, Gao Jianchang, et al. Effects of star-shaper pour point depressants on pour point depression and viscosity reduction of crude oils and their products[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2000, 16(1): 40-46.
- [3] 王大喜,赵玉玲,潘月秋,等.稠油破乳作用机理的量子化学和分子力学研究[J].石油学报(石油加工),2007,23(5):66-70.
Wang Daxi, Zhao Yuling, Pan Yueqiu, et al. Study of quantum chemistry and molecular mechanics on action mechanism of demulsifier at crude oils[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(5): 66-70.
- [4] 赵杉林,毛燎原,张起凯,等.海水稀释-微波辐射协同作用高稠油脱水研究[J].石油学报(石油加工),2007,23(2):62-66.
Zhao Shanlin, Mao Liaoyuan, Zhang Qikai, et al. Study on the dehydration of high-viscosity oil under joint action of seawater dilution and microwave radiation[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(2): 62-66.
- [5] 尉小明,刘喜林,郭占文,等.辽河油田超稠油掺活性水降粘先导性试验[J].石油学报,2006,27(4):119-121.
Wei Xiaoming, Liu Xilin, Guo Zhanwen, et al. Pilot test for viscosity reduction of ultra-heavy oil by blending active water in Liaohe Oilfield[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(4): 119-121.
- [6] 谢文彦,李晓光,陈振岩,等.辽河油区稠油及高凝油勘探开发技术综述[J].石油学报,2007,28(4):145-150.
Xie Wenyan, Li Xiaoguang, Chen Zhenyan, et al. Review of exploration and development technologies for heavy oil and high pour point oil in Liaohe oil region [J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(4): 145-150.
- [7] 沈德煌,张义堂,张霞,等.稠油油藏蒸汽吞吐后转注 CO₂ 吞吐开采研究[J].石油学报,2005,26(1):83-86.
Shen Dehuang, Zhang Yitang, Zhang Xia, et al. Study on cyclic carbon dioxide injection after steam soak in heavy oil reservoir [J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(1): 83-86.
- [8] 王春明,李大平,刘世贵.稠油开采微生物的生理生化特征及其对原油特性的影响[J].石油学报,2007,28(5):89-92.
Wang Chunming, Li Daping, Liu Shigui. Effects of biophysiological and biochemical characteristics of a strain of microbacterium sp. on properties of thickened oil [J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(5): 89-92.
- [9] 杨浩,杨进,周长所,等.稠油在不同压差下的流动机理实验研究[J].石油钻采工艺,2007,29(5):33-34.
Yang Hao, Yang Jin, Zhou Changshuo, et al. Experimental research on flow mechanism of heavy oil under variable pressure differences [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2007, 29(5): 33-34.

(收稿日期 2008-04-13 改回日期 2008-06-12 编辑 黄小娟)

(上接第 262 页)

- Feng Jian, Liu Honglai, Hu Ying. Meso-structures of complex systems and dissipative particle dynamics simulations[J]. Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition, 2005, 27(2): 105-110.
- [15] Yuan Shiling, Cai Zhengting, Xu Guiying, et al. Mesoscopic simulation study on phase diagram of the system oil/water/aerosol OT[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 365(3/4): 347-353.
- [16] Chen Zhengxia, Cheng Xiuli, Cui Haiishi, et al. Dissipative particle dynamics simulation of the phase behavior and microstructure of CTAB/octane/1-butanol/water microemulsion [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 301(1/3): 437-443.
- [17] Chen S, Phan Thien N, Fan XJ, et al. Dissipative particle dynamics simulation of polymer drops in a periodic shear flow [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004, 118(1): 65-81.
- [18] Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications [M]. New York: Academic Press, 1996: 443.
- [19] Visser D C, Hoefsloot H C J, Iedema P D. Comprehensive boundary method for solid walls in dissipative particle dynamics [J]. Journal of Computational Physics, 2005, 205(2): 626-639.
- [20] Igor V Pivkin, George Em Karniadakis. Controlling density fluctuations in wall-bounded dissipative particle dynamics systems [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(20): 206001.
- [21] Altenhoff A M, Walther J H, Koumoutsakos P. A stochastic boundary forcing for dissipative particle dynamics [J]. Journal of Computational Physics, 2007, 225(1): 1125-1136.

(收稿日期 2008-07-17 改回日期 2008-10-22 编辑 张怡)