

引用格式:周宇,孙乾,张娜,等.页岩油-CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>混合物界面性质的分子动力学模拟研究[J].油气地质与采收率,2024,31(6):109-117.

ZHOU Yu, SUN Qian, ZHANG Na, et al. Molecular dynamics simulations of interfacial properties of shale oil-CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> mixtures[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2024, 31(6): 109-117.

## 页岩油-CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>混合物界面性质的 分子动力学模拟研究

周宇,孙乾,张娜,刘伟,郭凌空,唐志淇,付铄然

(成都理工大学 能源学院,四川 成都 610059)

**摘要:** 油气界面张力是气驱提高采收率过程中分析油气两相混合程度、影响油气最小混相压力和注气开发效果的重要参数。针对页岩油的主要成分正辛烷(C<sub>8</sub>),通过分子动力学模拟方法研究了纯CO<sub>2</sub>和混合气体(CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>)与C<sub>8</sub>的界面张力及界面微观特征变化规律,并考虑了温度、压力和气体组分等外界因素对界面特征的影响。结果表明,随着气相压力的增大,气体与C<sub>8</sub>混合程度增大,界面厚度、粗糙度、相对吸附量等微观特征增强,导致油气界面张力逐渐减小。界面张力随温度在不同压力区间表现出相反的变化趋势:在低压时温度越高,界面张力越小;在高压时温度越高,界面张力反而越大。相较于纯CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的加入会增大混合气体与油相的界面张力,其中N<sub>2</sub>对油气界面张力的影响更大;同时CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>会使得油气界面厚度、相对吸附量等微观特征减弱。在三元CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系中,CO<sub>2</sub>的相对吸附量最大,CH<sub>4</sub>次之,N<sub>2</sub>最小,证明了3种气体与油的相互作用由强到弱为CO<sub>2</sub>>CH<sub>4</sub>>N<sub>2</sub>。此外,所有体系相对吸附量均大于0,吸附量越大,界面张力随压力的增大下降得越快,这与吉布斯吸附理论相一致。

**关键词:** 油气界面张力;分子动力学;微观特征;界面厚度;相对吸附量

文章编号:1009-9603(2024)06-0109-09

DOI:10.13673/j.pgre.202308030

中图分类号:TE311

文献标识码:A

## Molecular dynamics simulations of interfacial properties of shale oil-CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> mixtures

ZHOU Yu, SUN Qian, ZHANG Na, LIU Wei, GUO Lingkong, TANG Zhihao, FU Shuoran

(College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu City, Sichuan Province, 610059, China)

**Abstract:** Oil-gas interfacial tension is an important parameter for analyzing the mixing degree of oil and gas phases and influencing the minimum mixing pressure of oil and gas and the development effect of gas injection during gas flooding for enhanced oil recovery. Aiming at *n*-octane (C<sub>8</sub>), which is the main component of shale oil, the changing rules of interfacial tension and interfacial microscopic characteristics of pure CO<sub>2</sub> and mixed gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) with *n*-octane were investigated by molecular dynamics simulation. Additionally, the effects of external factors such as temperature, pressure, and gas components on interfacial characteristics were also taken into account. The results show that with the increase in gas-phase pressure, the mixing degree of gas and *n*-octane increases, and the microscopic features such as interfacial thickness, roughness, and relative adsorption are enhanced, resulting in a gradual decrease in the interfacial tension between the oil and gas. The interfacial tension shows opposite trends with temperature in different pressure intervals. The interfacial tension declines as the temperature rises in low pressure intervals. While the interfacial tension grows as the temperature rises in high pressure intervals. Compared with pure CO<sub>2</sub>, the addition of CH<sub>4</sub> and

收稿日期:2023-08-30。

作者简介:周宇(1999—),男,安徽宿松人,在读硕士研究生,从事CO<sub>2</sub>提高原油采收率方向研究。E-mail: 507725650@qq.com。

通信作者:孙乾(1984—),男,山东乳山人,教授,博士。E-mail: sq339@126.com。

基金项目:国家自然科学基金面上项目“CO<sub>2</sub>-降黏剂在超稠油油藏中动态扩散传质规律研究”(51974038)。

$N_2$  increases the interfacial tension between the mixed gases and the oil, of which  $N_2$  has a greater effect on the oil-gas interfacial tension. At the same time,  $CH_4$  and  $N_2$  weaken the microscopic features such as the oil-gas interfacial thickness and relative adsorption. The relative adsorption of  $CO_2$  is the largest, followed by  $CH_4$  and the smallest  $N_2$  in the ternary  $CO_2+CH_4+N_2/C_8$  system, which proves that the interactions between the three gases and the oil are from the strong to the weak, i.e.,  $CO_2>CH_4>N_2$ . In addition, the relative adsorption of all the systems is greater than zero. As the adsorption is larger, the interfacial tension decreases faster with the increasing pressure, which is in agreement with Gibbs' adsorption theory.

**Key words:** oil-gas interfacial tension; molecular dynamics; microscopic characteristic; interfacial thickness; relative adsorption

油气界面广泛存在于油藏流体的运动过程中,例如孔隙喉道处的贾敏效应、地层和井筒内原油/溶解气的两相流<sup>[1-2]</sup>。近年来,注气驱油因其卓越的驱油效果而备受关注,并且在许多油田取得了一定的开发效果<sup>[3-5]</sup>。对于难以开采的致密储层和稠油油藏,气体(主要是 $CO_2$ )的溶解降低了原油的黏度,使原油在多孔介质中的流动阻力变小,进而提高了原油采收率。界面张力的大小会直接影响 $CO_2$ 在地层流体中的溶解、埋存以及气驱提高采收率效果,并且在 $CO_2$ 驱过程中,大量 $CO_2$ 埋存于地层中,减少了大气中温室气体的含量,因此有必要研究油气两相之间的界面张力及其微观特征。

随着注气驱油技术的日益发展成熟,针对油气两相混合过程相关性质的研究<sup>[6-9]</sup>也越来越多,其中主要包括气体溶解度、溶气原油的密度和黏度、两相界面张力及最小混相压力(MMP, Minimum Miscibility Pressure)等。NAGARAJAN等通过实验测得 $CO_2$ 与低碳数烷烃二元体系的平衡相组成、相密度和界面张力<sup>[10-13]</sup>。SULEYMANI等成功开发了各种数学和热力学模型,较为准确地预测出 $CO_2$ 、 $CH_4$ 等纯气体与烷烃的界面张力<sup>[14-15]</sup>。虽然实验和数学模型能较准确地获得油气两相体系的特征参数,但是受限于对其微观机理的研究。近年来,分子动力学模拟在油气领域已经成为一种十分热门的微观研究手段。ZHANG等通过分子动力学模拟研究了烷烃的膨胀系数、黏度及其与 $CO_2$ 溶解度之间的关系,并指出烷烃中 $CO_2$ 的溶解主要受到分子间色散力的控制<sup>[16-18]</sup>。DE等通过分子动力学(MD)方法观察到随着压力、温度的增加,气体( $CO_2$ 、 $CH_4$ )与原油的界面张力减小,并且界面气体富集程度越大,界面张力随压力下降越快<sup>[19-21]</sup>。尽管这些研究对油气混相过程中的体相和界面性质给出了比较全面的认识,但是关于影响界面张力变化的微观特征的认识较少。

笔者针对页岩油主要成分正辛烷( $C_8$ )<sup>[22-25]</sup>,应用分子动力学软件LAMMPS模拟了不同温度、压力下 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2$ 及其混合气体与 $C_8$ 的混合过程,

并得到对应体系油气界面张力及其微观特征。首先,通过与实验数据对比,验证选取的力场参数的合理性;其次,研究不同条件(温度、气体组分)下体系界面张力随压力的变化规律;最后,为进一步揭示界面张力变化的微观机理,统计与之紧密相关的界面粗糙度、界面厚度、相对吸附量等微观特征,并对它们之间的关联性做出了相应分析。研究结果加深了油气界面张力的微观机制认识,可以为油田现场混相及非混相气驱提采工艺提供重要理论参考。

## 1 模拟方法

### 1.1 模拟体系

整个模拟体系位于一个长方体盒子中,尺寸为 $26\text{ nm}\times 4\text{ nm}\times 4\text{ nm}$ 。在体系初始构型中,油相、气相沿 $x$ 轴方向对称分布,气相( $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2$ )位于体系两侧,油相( $C_8$ )则位于体系中间,设置 $C_8$ 的初始密度为 $0.710\text{ g/cm}^3$ 。经过多次试模拟确定体系合适的 $C_8$ 分子数为360,位于盒子中央,尺寸为 $6\text{ nm}\times 4\text{ nm}\times 4\text{ nm}$ ;为改变体系压力,油相两侧填充了数目可变的气体分子(图1)。

整个模拟在正则(NVT)系综中进行, $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向均为周期性边界条件。通过Nose-Hoover热浴法调节体系的温度,采用Velocity-Verlet积分器对运动方程进行时间积分,时间步长为1 fs,每隔10 000步输出一次数据。

模拟体系的气体可分为 $CO_2$ 及多元混合气体,其中二元混合气体( $CO_2+CH_4$ 或 $CO_2+N_2$ )和三元混合气体( $CO_2+CH_4+N_2$ )中各种气体的摩尔比例相等。此外,为了研究气体摩尔比例对界面厚度、气体溶解度的影响,通过在 $CO_2$ 气体中添加不同比例的 $CH_4$ 、 $N_2$ 进行相关模拟研究。在模拟过程中首先使用共轭梯度算法对模拟体系实现能量最小化,当体系总势能相对变化小于0.01%时结束体系构型优化;然后在NVT系综中进行12 ns的分子动力学模拟,前6 ns界面体系已经达到平衡,取后6 ns的数据

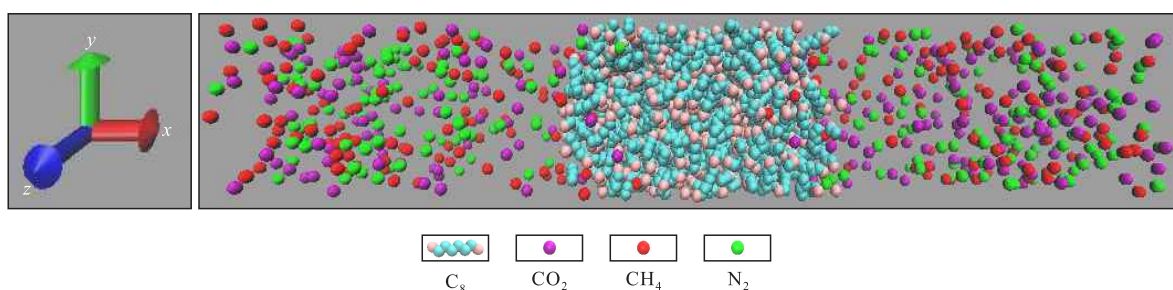


图1 模拟体系初始构型

Fig.1 Initial configuration of simulated system

用于统计平均计算。

气体与C<sub>8</sub>的界面张力计算公式为<sup>[26]</sup>:

$$\gamma = \frac{L_x}{2} (P_{xx} - \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2}) \quad (1)$$

式中: $\gamma$ 为气体与C<sub>8</sub>的界面张力, mN/m; $L_x$ 为模拟盒子在x方向(垂直于界面)的长度, nm; $P_{xx}$ 、 $P_{yy}$ 、 $P_{zz}$ 分别为体系压力张量的3个对角分量, MPa。

## 1.2 力场参数

C<sub>8</sub>分子采用经典的OPLS-UA联合原子模型<sup>[27]</sup>,该模型将甲基、亚甲基等效成一个不带电的粒子,这种做法能够大幅节约运算资源并且对模拟结果的精度基本不会产生影响。CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>分子采用简化联合原子模型<sup>[28-30]</sup>,非键相互作用参数如表1所示。C<sub>8</sub>分子中键长、键角以及二面角分别由谐振子势能函数和OPLS势能函数控制,其键结相互作用参数如表2所示。由于模拟体系中粒子均不带电,因此采用不带静电力项的12-6 Lennard-Jones势能方程计算范德华力,公式为:

$$E(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_c \quad (2)$$

表1 非键相互作用参数

分子	$\epsilon$ /(kcal/mol)	$\sigma$ /Å
CH <sub>3</sub>	0.175 0	3.905
CH <sub>2</sub>	0.118 0	3.905
CO <sub>2</sub>	0.447 5	3.790
CH <sub>4</sub>	0.294 0	3.730
N <sub>2</sub>	0.188 4	3.549

表2 键结相互作用参数

键伸缩势能 CX-CX		键角弯曲能 CX-CX-CX		二面角势能 CX-CX-CX-CX			
$K_r$ / (kcal/(mol·Å <sup>2</sup> ))	$r_0$ / Å	$K_\theta$ / (kcal/(mol·rad <sup>2</sup> ))	$\theta_0$ / (°)	$K_1$ / (kcal/mol)	$K_2$ / (kcal/mol)	$K_3$ / (kcal/mol)	$K_4$ / (kcal/mol)
260	1.526	63	112.4	1.411	-0.271	3.145	0

注: CX代表甲基或亚甲基; $K_r$ 为键常数, kcal/(mol·Å<sup>2</sup>); $r_0$ 为平衡键距, Å; $K_\theta$ 为键角常数, kcal/(mol·rad<sup>2</sup>); $\theta_0$ 为平衡键角, (°); $K_1$ — $K_4$ 为1—4级傅里叶系数, kcal/mol。

式中: $E(r)$ 为两粒子间势能, kcal/mol; $r$ 为两粒子间的距离, nm; $\epsilon$ 为势能井深度, kcal/mol; $\sigma$ 为两粒子相互作用势能为0时的距离, nm; $r_c$ 为截断半径, nm,取值为1.2。

通过Lorentz-Berthelot混合规则计算不同粒子间的势能参数,公式为:

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \quad (3)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (4)$$

式中: $\sigma_{ij}$ 为相互作用势能为0时*i*粒子和*j*粒子间的距离, nm; $\sigma_{ii}$ 为相互作用势能为0时*i*粒子和*i*粒子间的距离, nm; $\sigma_{jj}$ 为相互作用势能为0时*j*粒子和*j*粒子间的距离, nm; $\epsilon_{ij}$ 为*i*粒子和*j*粒子的势能井深度, kcal/mol; $\epsilon_{ii}$ 为*i*粒子和*i*粒子的势能井深度, kcal/mol; $\epsilon_{jj}$ 为*j*粒子和*j*粒子的势能井深度, kcal/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油气体系界面张力

#### 2.1.1 模拟结果验证

为了验证力场参数的准确性,将313 K条件下CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>与C<sub>8</sub>体系的界面张力模拟结果与实验结果<sup>[31-32]</sup>进行对比(图2),两者具有良好的一致性,绝对平均相对误差不超过6%,从而证明了选择的力场参数的合理性。由于暂时未找到相同温度下CH<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力实验值,因此在图2中没有展示CH<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力对比结果,但与邻近温度下实验值对比显示模拟值基本正确。

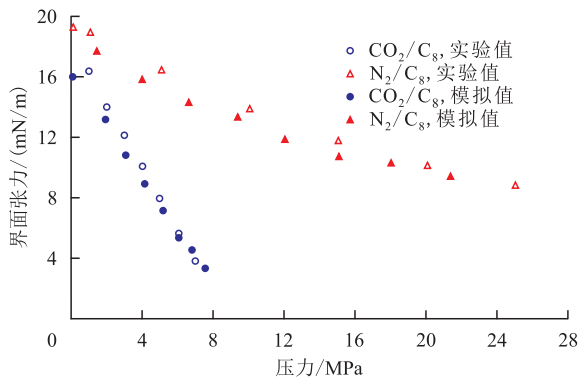


图2 实验和模拟的界面张力对比

Fig.2 Comparison of experimental and simulated interfacial tension

从图2还可以看出,当压力较低时,CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>与C<sub>8</sub>体系的界面张力差距较小;但随着压力增大,CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力衰减程度明显大于N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系,导致2个体系的界面张力差距逐渐增大。此外,CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力随压力增大呈线性减小的趋势,很多学者根据此特点估计二者的混相压力<sup>[18,31]</sup>。N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力随着压力的增大而减小,并逐渐趋于平缓,说明即使在高压下N<sub>2</sub>也难以与C<sub>8</sub>混相。

### 2.1.2 温度、压力的影响

计算3种不同温度、压力条件下CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力,并拟合得到3条界面张力随压力变化趋势线(图3)。通过对比趋势线可以明显看出:界面张力随压力线性下降,并且温度越低界面张力下降速率越快,这与文献中的实验结果相一致<sup>[21,31]</sup>。根据相关文献报道,界面张力随气体溶解量的增大而减小<sup>[34]</sup>,而气体溶解量的大小与温度和压力相关,为了分析气体溶解量对界面张力的影响机制,统计不同温度、压力条件下油相中的CO<sub>2</sub>溶解量(图4)。较高的温度会加剧分子的无规则热运动,进而导致界面处两相混合程度增强。当压力较低时,气体溶

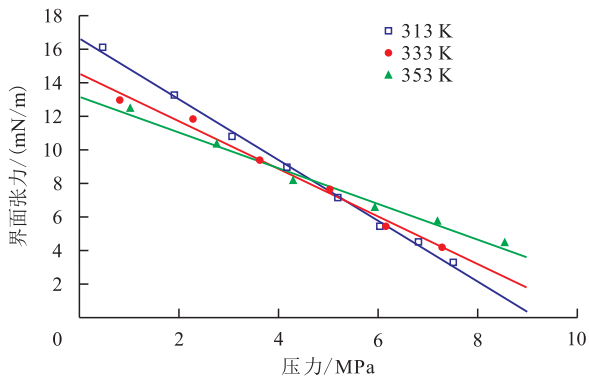


图3 不同温度条件下CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力

Fig.3 Interfacial tension of CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub> system at different temperatures

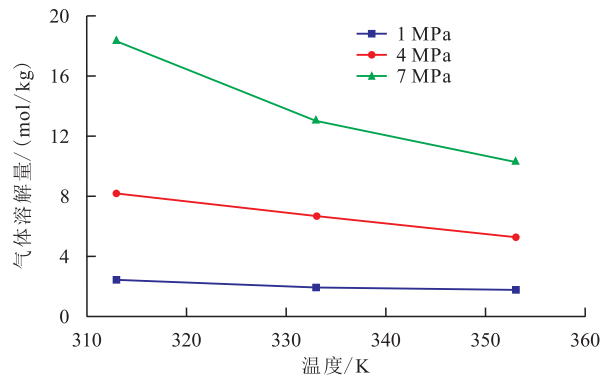


图4 不同压力条件下油相中CO<sub>2</sub>的溶解量

Fig.4 Dissolved amount of CO<sub>2</sub> in oil phase at different pressures

度较小,界面张力主要由分子热运动控制;当压力较大时,气体溶解度较大,此时界面张力主要由气体溶解量控制。由图3和图4可以看出,当压力小于4 MPa时,CO<sub>2</sub>的溶解量较小且随温度变化不明显,此时温度升高使得分子热运动加强,油气两相混合程度增大,界面张力减小;当压力大于5 MPa时,CO<sub>2</sub>的溶解量较大且随温度变化明显,此时温度升高显著降低了油相中CO<sub>2</sub>的溶解量,油气两相混合程度减小,界面张力增大。

### 2.1.3 气体组分的影响

模拟313 K条件下4种不同组分气体/C<sub>8</sub>体系的界面张力随压力变化曲线(图5)。从图中可以看出,界面张力随压力增大均呈近似线性减小,但各个体系界面张力随压力下降速率有所差别。当压力为1 MPa时,4组体系界面张力大小几乎相等。这是因为在低压下,油相中能够溶解的气体较少并且混合气体中的CO<sub>2</sub>会优先扩散到界面和油相中,而CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>在油相及界面处的数量极少,所以此时界面张力基本不受CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>影响。然而,随着压力的增大,CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>逐渐扩散到油相并在界面积聚,导致界面张力的下降速率减缓。CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力下

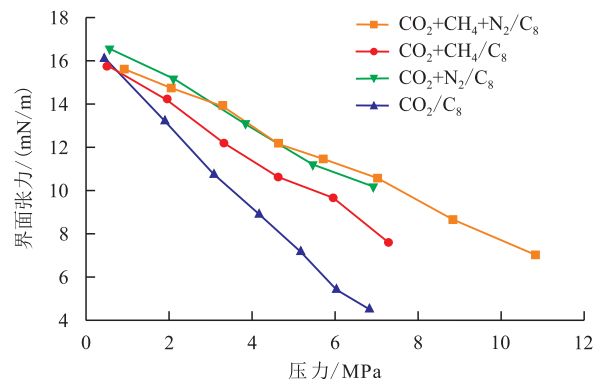


图5 不同组分气体/C<sub>8</sub>体系的界面张力随压力变化

Fig.5 Interfacial tension of different component gas/C<sub>8</sub> systems as a function of pressure

降得最快,其次是CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>体系,最后是CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系与CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系。对于二元混合气体/C<sub>8</sub>体系的界面张力曲线,当CH<sub>4</sub>或N<sub>2</sub>分别加入到CO<sub>2</sub>体系时,界面张力有所增大,尤其是N<sub>2</sub>的影响更为显著,其压力越大界面张力差距越大。此外,CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力及下降速率基本与CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的一致。这可能是因为三元混合气体中除了等比例CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>外,剩余的CH<sub>4</sub>对界面张力的影响恰巧与等比例CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>接近,因此这2种混合气/C<sub>8</sub>体系的界面张力大小基本相同。

## 2.2 界面微观特征

### 2.2.1 界面粗糙度和密度分布

界面张力与界面粗糙度之间存在着密不可分的联系<sup>[35]</sup>,利用分子动力学模拟可视化软件VMD中的QuickSurf模块得到不同油/气体体系在不同压力下的界面粗糙度图像(图6)。由图6可知,随着压力的增大,油气两相界面越来越粗糙,并且界面上吸附的气体分子数也逐渐增加,说明油气两相混合程度增大,导致界面张力降低。从图6b可以看出,在CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系中界面处吸附的气体主要成分为CO<sub>2</sub>,且含有较少的CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>。界面处CO<sub>2</sub>的吸附优势说明CO<sub>2</sub>与C<sub>8</sub>的相互作用较CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>更强,因此界面粗糙度主要受CO<sub>2</sub>控制。通过对比图6a和图6b可以发现,相较于三元混合气体(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>),相同压力下CO<sub>2</sub>气体在界面处的吸附聚集程度更高、界面更加粗糙,界面张力更小,这与图5中界面张力的模拟结果一致。

考虑到模拟体系具有2个相同的油气界面,因此以体系的质量中心为原点,只展示出体系右侧的密度分布。做313 K时不同压力下CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系沿界面法向的密度分布(图7a),可见随着压力的增大,

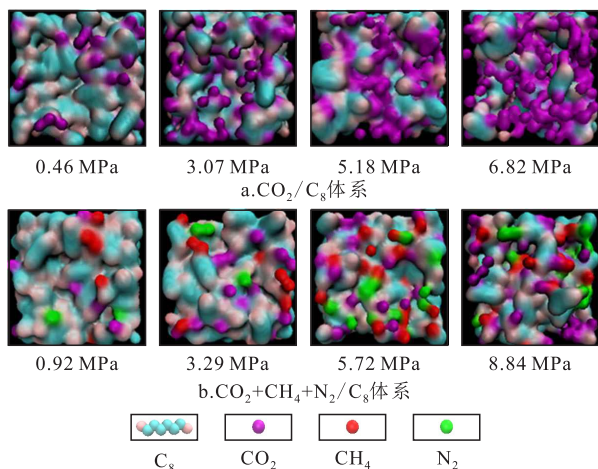
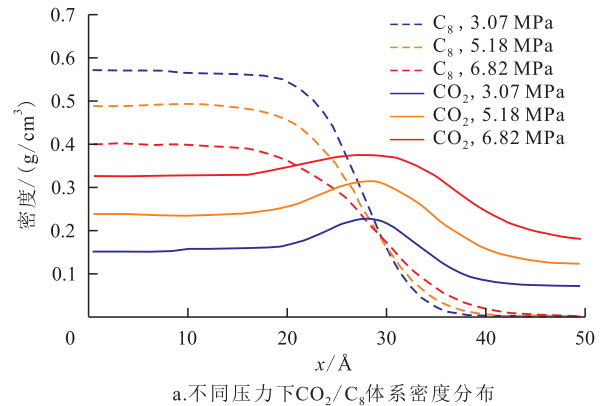
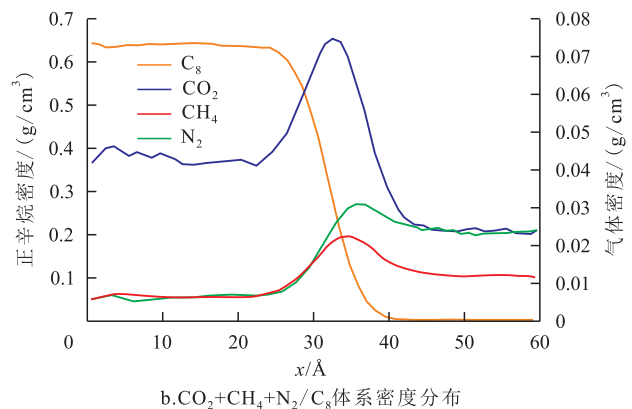


图6 不同压力下体系界面粗糙度

Fig.6 Interfacial roughness of systems at different pressures



a.不同压力下CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系密度分布



b.CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系密度分布

图7 体系密度分布

Fig.7 Density distribution of systems

溶解于C<sub>8</sub>中的CO<sub>2</sub>数量逐渐增加,油相中CO<sub>2</sub>密度不断增加,与此同时油相内C<sub>8</sub>密度逐渐减小。界面处有明显的高于气相密度的密度峰,表明CO<sub>2</sub>会在C<sub>8</sub>表面吸附积聚,前人研究中也发现过类似气体在液体表面吸附的现象<sup>[36]</sup>。对于CH<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>和N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系,在其界面处也能够观察到气体分子的积聚,但积聚程度较小,溶解于C<sub>8</sub>中的CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>数量也十分有限。CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系各物质密度分布(图7b)也能看出CO<sub>2</sub>在C<sub>8</sub>中溶解能力及界面吸附程度都明显强于CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>。

### 2.2.2 界面厚度

以往对体系界面区域的定义大都采用吉布斯“0.1-0.9”密度规则<sup>[37-38]</sup>,但其局限性在于没有完整考虑界面处的气体积聚区域,因此该规则并不适用于存在气体吸附聚集的体系界面区域的划分。结合前人研究<sup>[37,39]</sup>,定义了一种划分体系界面区域的新方法—“0.9-1.1”密度规则,即将0.9倍油相C<sub>8</sub>密度值位置至1.1倍气相密度值位置(靠近气体体相一侧)之间的区域定义为体系界面区域,有效地涵盖了油相密度变化区间和气体吸附积聚区域。

根据体系界面区域的定义,统计CO<sub>2</sub>以及混合气体与C<sub>8</sub>体系的界面厚度(图8)。从图8a可以看

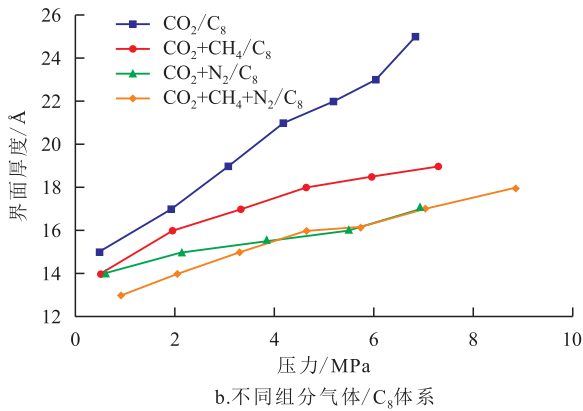
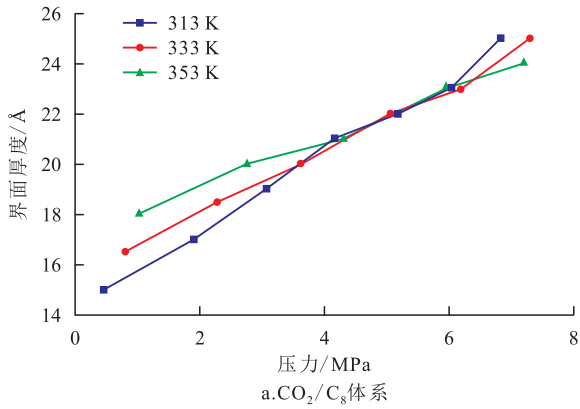


图8 体系界面厚度随压力变化曲线

Fig.8 Interfacial thickness of systems as a function of pressure

出,不同温度条件下  $\text{CO}_2/\text{C}_8$  体系的界面厚度随压力增大而逐渐增大,但增长幅度随温度升高而减小。当压力较小时(小于 4 MPa),温度越高界面厚度越大;当压力较大时(5 ~ 8 MPa),低温体系的界面厚度反而更大。通过与图 3 的界面张力曲线对比,可以发现界面厚度、界面张力在不同压力范围内随温度的变化趋势相反,且二者均在 4 ~ 5 MPa 发生突变,表明界面厚度是油气两相混合程度的重要微观参数。313 K 条件下不同组分气体/ $\text{C}_8$  体系的界面厚度随压力变化曲线(图 8b)可见,在  $\text{CO}_2$  中加入  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  后,三元混合气体/ $\text{C}_8$  体系的界面厚度明显减小,并且压力越大界面厚度差异越大,其中  $\text{N}_2$  对界面厚度减幅效果更加明显。 $\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{N}_2/\text{C}_8$  体系与  $\text{CO}_2+\text{N}_2/\text{C}_8$  体系的界面厚度大致相等,略有不同,即当压力较小时, $\text{CO}_2+\text{N}_2/\text{C}_8$  体系的界面厚度更大,其随压力增长速率不如  $\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{N}_2/\text{C}_8$  体系。这可能是由于  $\text{CO}_2+\text{N}_2/\text{C}_8$  体系  $\text{CO}_2$  含量相对更高,同时较高的  $\text{N}_2$  含量也会使得界面厚度增长较缓慢。此外,统计了界面张力差值( $\Delta\gamma$ )与界面厚度差值( $\Delta D$ )的比值(表 3)。从表 3 中可以看出,温度对  $\Delta\gamma/\Delta D$  影响较小, $\text{CO}_2/\text{C}_8$  体系的界面厚度每增加 1 Å,界面张力

表 3 不同体系界面张力差值( $\Delta\gamma$ )与界面厚度差值( $\Delta D$ )的比值

Table 3 Ratio of difference in interfacial tension ( $\Delta\gamma$ ) to difference in interfacial thickness ( $\Delta D$ ) for different systems

气体组分	温度/K	( $\Delta\gamma/\Delta D$ )/(mN/m·Å)
$\text{CO}_2$	313	-1.16
	333	-1.04
	353	-1.34
$\text{CO}_2+\text{CH}_4$ (1:1)	313	-1.64
$\text{CO}_2+\text{N}_2$ (1:1)	313	-2.10
$\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{N}_2$ (1:1:1)	313	-1.72

大约降低 1.18 mN/m;气体种类对  $\Delta\gamma/\Delta D$  影响较大,混合气体中  $\text{N}_2$  含量越高, $\Delta\gamma/\Delta D$  越大。

为了进一步探究混合气体中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$  比例对界面厚度的影响,设置了不同比例的二元混合气体/ $\text{C}_8$  体系( $\text{CO}_2+\text{CH}_4/\text{C}_8$ ,  $\text{CO}_2+\text{N}_2/\text{C}_8$ ),通过模拟得到相应压力下(0.5 和 7 MPa)的界面厚度(图 9)。由图 9 可见,当压力较小时(0.5 MPa),不同气体比例下所有体系的界面厚度近似为 14 ~ 15 Å,此时界面处吸附的气体主要是  $\text{CO}_2$ ,其它气体含量较少,因此界面厚度基本相等。随着压力增大,不同体系的界面厚度皆增大,但随着  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$  比例的增加,界面厚度的涨

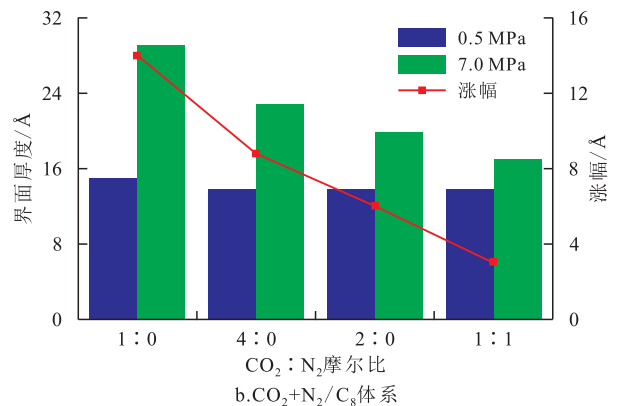
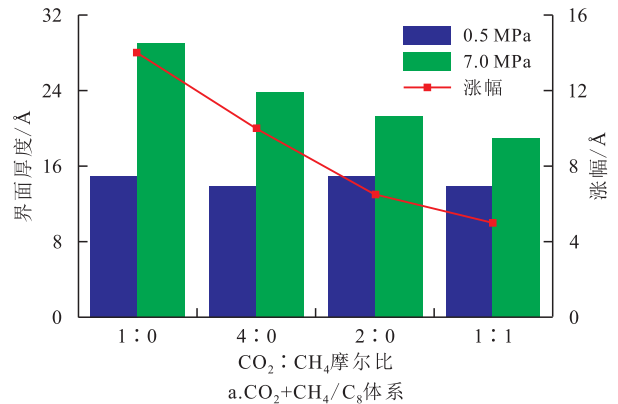


图 9 不同气体比例下体系界面厚度及涨幅

Fig.9 Interfacial thicknesses and their increments of systems with different gas ratios

幅逐渐减小。CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面厚度涨幅逐渐减小且减小趋势相对较缓,增量极差值为9 Å;相同条件下,CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面厚度涨幅呈直线下降趋势,增量极差值为11 Å。这主要是因为N<sub>2</sub>与C<sub>8</sub>的相互作用力较小,使得N<sub>2</sub>分子难以在油相中溶解以及在界面处吸附<sup>[31]</sup>,所以N<sub>2</sub>含量越高,界面厚度随压力的涨幅越小。

### 2.2.3 相对吸附量

为了更加精确地表征影响界面张力的气液界面气体富集效应,使用拓展的相对吸附量公式计算得到不同压力下体系的气体吸附量,并以此研究界面张力与气体相对吸附量之间的关系<sup>[36]</sup>。多组分气体/液体体系中各气体组分相对于C<sub>8</sub>的相对吸附量的计算公式为:

$$\Gamma_{g,c} = -\alpha_g \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta g(x) dx \quad (5)$$

其中:

$$\Delta g(x) = \frac{\rho_c(x) - \rho_c^{\text{II}}}{\alpha_c} - \frac{\rho_g(x) - \rho_g^{\text{II}}}{\alpha_g} \quad (6)$$

$$\alpha_g = \frac{\rho_g^{\text{II}} - \rho_g^{\text{I}}}{(\rho_g^{\text{II}} + \rho_c^{\text{II}}) - (\rho_g^{\text{I}} + \rho_c^{\text{I}})} \quad (7)$$

$$\alpha_c = \frac{\rho_c^{\text{II}} - \rho_c^{\text{I}}}{(\rho_g^{\text{II}} + \rho_c^{\text{II}}) - (\rho_g^{\text{I}} + \rho_c^{\text{I}})} \quad (8)$$

$$\Gamma_{\text{total},c} = \sum \Gamma_{g,c} \quad (9)$$

式中:  $\Gamma_{g,c}$  为气体相对吸附量, mol/m<sup>2</sup>; g = CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>; c = C<sub>8</sub>;  $\alpha_g$  为油相中气体对称化浓度;  $\Delta g(x)$  为对称化局部相对浓度;  $\rho_c(x)$  为不同位置处C<sub>8</sub>密度, mol/L;  $\rho_c^{\text{II}}$  为C<sub>8</sub>在油相中的密度, mol/L;  $\alpha_c$  为油相中C<sub>8</sub>对称化浓度;  $\rho_g(x)$  为不同位置处气体密度, mol/L;  $\rho_g^{\text{II}}$  为气体油相中的密度, mol/L;  $\rho_g^{\text{I}}$  为气体在气相中的密度, mol/L;  $\rho_c^{\text{I}}$  为C<sub>8</sub>在气相中的密度, mol/L;  $\Gamma_{\text{total},c}$  为气体总相对吸附量, mol/m<sup>2</sup>。

对于CO<sub>2</sub>及其多元混合气体/C<sub>8</sub>体系,在一定压力范围内气体相对吸附量随压力单调递增(图10),这与前人研究成果<sup>[21]</sup>相似。由图10a可见,CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系中CO<sub>2</sub>相对吸附量随压力增大而逐渐增大,但是温度越高吸附量越小,这是因为高温下分子热运动增强、更容易脱离界面解除吸附。由图10b可见,不同组分气体的相对吸附量随压力的变化趋势与体系的界面厚度类似。即CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>的加入使得气体总相对吸附量有所减小,并且压力越大减幅越大,其中N<sub>2</sub>较CH<sub>4</sub>的影响更为明显。吉布斯吸附方程和相关理论<sup>[21,36]</sup>表明:当 $\Gamma_{\text{total},c} > 0$ 时,界面张力与压力呈负相关关系;当 $\Gamma_{\text{total},c} < 0$ 时,界面张力与压力呈

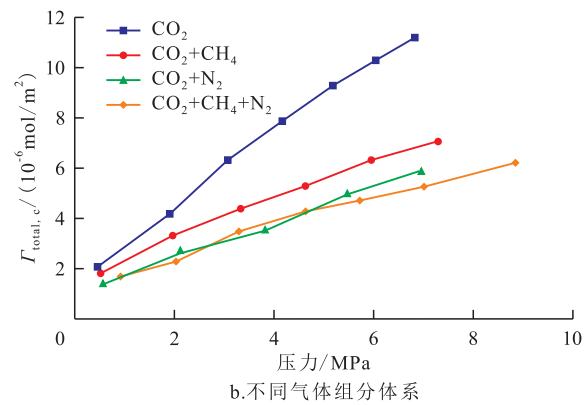
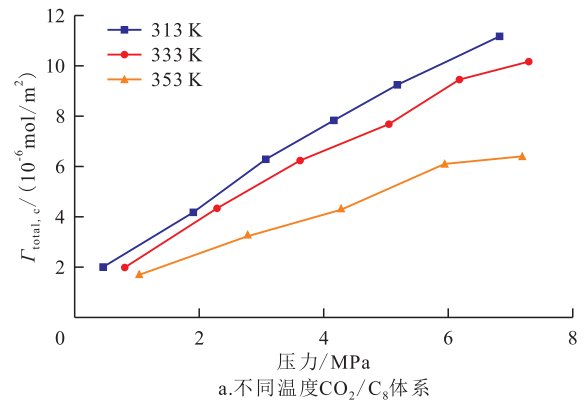


图10 体系气体总相对吸附量

Fig.10 Total gas relative adsorption of systems

正相关关系。在本研究中体系相对吸附量始终大于0,界面张力随压力增大呈单调递减,并且相对吸附量越大,界面张力下降越快。此外,由CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系中各气体相对吸附量(图11)可见,3种气体在C<sub>8</sub>表面吸附能力由强到弱为:CO<sub>2</sub>> CH<sub>4</sub>> N<sub>2</sub>,并且压力越大相对吸附量差距越明显,这表明CO<sub>2</sub>在油相表面具有吸附优势。

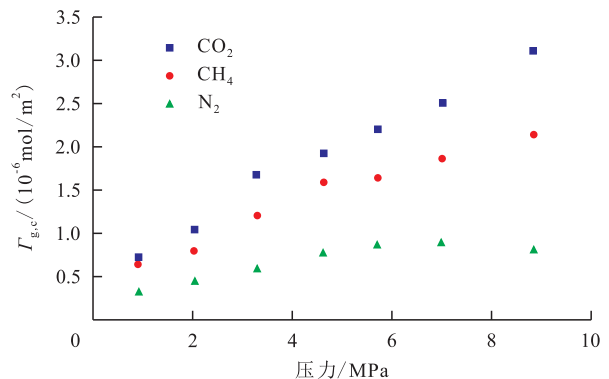


图11 CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系中各气体相对吸附量

Fig.11 Relative adsorption of each gas in CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>/C<sub>8</sub> system

## 3 结论

(1)不同温度、压力以及气体组分下的油气两

相MD模拟结果显示,油/气体系的界面张力与压力呈负相关关系,在不同压力范围内(0~4 MPa和5~8 MPa)与温度的相关性相反。

(2)在CO<sub>2</sub>中加入CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>会使得界面张力增大,其中N<sub>2</sub>较CH<sub>4</sub>更加明显。

(3)对比界面厚度和界面张力的变化趋势发现,界面张力越小,界面厚度越大;并且二者均在不同压力范围内随温度表现出相反的相关性,说明界面张力大小与界面厚度密切相关。

(4)界面张力的降低伴随着界面粗糙度的增大、相对吸附量的增大等微观变化,进一步说明界面张力的降低主要得益于界面处油气两相混合程度的增强。各体系的总相对吸附量以及3种气体各自的相对吸附量表明,CO<sub>2</sub>与C<sub>8</sub>的混合效果最好,CH<sub>4</sub>次之,N<sub>2</sub>最差,因此,相同温度、压力下CO<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>体系的界面张力最小。

#### 参考文献

- [1] 李劲峰, 曲志浩, 孔令荣, 贾敏. 贾敏效应对低渗透油层有不可忽视的影响[J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(2): 93-94.  
LI Jinfeng, QU Zhihao, KONG Lingrong. The obvious influence of Jamin effect on low permeability reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 1999, 26(2): 93-94.
- [2] 熊至宜, 张云, 张丽稳, 等. 煤层气井筒气液两相流数值模拟[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2023, 47(2): 153-159.  
XIONG Zhiyi, ZHANG Yun, ZHANG Liwen, et al. Numerical simulation on gas-liquid two-phase fluid in coal-bed methane wellbore[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2023, 47(2): 153-159.
- [3] 李童, 龙安林, 刘波, 等. 低渗透砂岩油藏隔夹层注气突破压力及注气开发策略——以柴达木盆地尕斯库勒油田E<sub>3</sub><sup>1</sup>油藏为例[J]. 石油学报, 2021, 42(10): 1364-1372.  
LI Tong, LONG Anlin, LIU Bo, et al. Breakthrough pressure and development strategy for gas injection in interlayers in low-permeability sandstone reservoirs: a case study of the Gasikule E<sub>3</sub><sup>1</sup> reservoir, Qaidam Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(10): 1364-1372.
- [4] 王香增, 杨红, 王伟, 等. 低渗透致密油藏CO<sub>2</sub>驱油与封存技术及实践[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(2): 27-35.  
WANG Xiangzeng, YANG Hong, WANG Wei, et al. Technology and practice of CO<sub>2</sub> flooding and storage in low-permeability tight reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(2): 27-35.
- [5] 刘向斌, 李胜利, 韩重莲, 等. 大庆油田CO<sub>2</sub>驱试验区注入井综合解堵技术[J]. 大庆石油地质与开发, 2022, 41(6): 58-63.  
LIU Xiangbin, LI Shengli, HAN Zhonglian, et al. Comprehensive plugging removal technique for injection well in CO<sub>2</sub> flooding test area in Daqing Oilfield[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2022, 41(6): 58-63.
- [6] 吕成远, 王锐, 赵淑霞, 等. 低渗透油藏CO<sub>2</sub>非混相驱替特征曲线研究[J]. 油气地质与采收率, 2017, 24(5): 111-114.  
LÜ Chengyuan, WANG Rui, ZHAO Shuxia, et al. Study on displacement characteristic curve in CO<sub>2</sub> immiscible flooding for low permeability reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(5): 111-114.
- [7] 邹建栋, 廖新维, 张可, 等. 不同油藏压力下CO<sub>2</sub>驱最小混相压力实验研究[J]. 油气地质与采收率, 2020, 27(1): 36-44.  
ZOU Jiandong, LIAO Xinwei, ZHANG Ke, et al. Study on minimum miscibility pressure of CO<sub>2</sub> flooding at different reservoir pressures[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(1): 36-44.
- [8] 杨勇, 曹小朋, 韩文成, 等. 胜利油田高89地区特低渗透油藏CO<sub>2</sub>驱非线性渗流规律研究[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(2): 36-43.  
YANG Yong, CAO Xiaopeng, HAN Wencheng, et al. Non-linear flow laws of CO<sub>2</sub> flooding in ultra-low permeability reservoirs in Gao89 area of Shengli Oilfield[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(2): 36-43.
- [9] 王建猛, 陈杰, 吉礼东, 等. CO<sub>2</sub>埋存中的状态方程研究进展与展望[J]. 油气藏评价与开发, 2023, 13(3): 305-312.  
WANG Jianmeng, CHEN Jie, JI Lidong, et al. Research progress and prospect of state equation in CO<sub>2</sub> storage[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(3): 305-312.
- [10] NAGARAJAN N, ROBINSON Jr R L. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 2. Carbon dioxide + *n*-decane[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1986, 31(2): 168-171.
- [11] NAGARAJAN N, GASEM K A M, ROBINSON Jr R L. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 6. Carbon dioxide + *n*-butane + *n*-decane[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1990, 35(3): 228-231.
- [12] SHAVER R D, ROBINSON Jr R L, GASEM K A M. An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide + decane[J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 179(1/2): 43-66.
- [13] LI N, ZHANG C W, MA Q L, et al. Interfacial tension measurement and calculation of (carbon dioxide + *n*-alkane) binary mixtures[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2017, 62(9): 2861-2871.
- [14] SULEYMANI M, BEMANI A. Prediction of the interfacial tension between hydrocarbons and carbon dioxide[J]. Petroleum Science and Technology, 2018, 36(3): 227-231.
- [15] MIRZAIE M, TATAR A. Modeling of interfacial tension in binary mixtures of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>-alkanes using gene expression programming and equation of state[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 320(B): 114-124.
- [16] ZHANG J, PAN Z, LIU K, et al. Molecular simulation of CO<sub>2</sub> solubility and its effect on octane swelling[J]. Energy and Fuels, 2013, 27(5): 2741-2747.
- [17] LIU B, SHI J, SUN B, et al. Molecular dynamics simulation on volume swelling of CO<sub>2</sub>-alkane system[J]. Fuel, 2015, 143



- (1): 194-201.
- [18] LI C, PU H, ZHAO J X. Molecular simulation study on the volume swelling and the viscosity reduction of *n*-alkane/CO<sub>2</sub> systems[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(20): 8 871-8 877.
- [19] DE LARA L S, MICHELON M F, MIRANDA C R. Molecular dynamics studies of fluid/oil interfaces for improved oil recovery processes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(50): 14 667-14 676.
- [20] FANG T, ZHANG Y, LIU J, et al. Molecular insight into the miscible mechanism of CO<sub>2</sub>/C<sub>10</sub> in bulk phase and nanoslits[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141: 643-650.
- [21] CHOUDHARY N, NARAYANAN Nair A K, CHE Ruslan M F A, et al. Bulk and interfacial properties of decane in the presence of carbon dioxide, methane, and their mixture[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 19 784.
- [22] 邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 14-26.  
ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 14-26.
- [23] 孙照通, 辛红刚, 吕成福, 等. 鄂尔多斯盆地长7<sub>3</sub>亚段泥页岩型页岩油赋存状态与有机地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(8): 1 304-1 318.  
SUN Zhaotong, XIN Honggang, LÜ Chengfu, et al. Occurrence states and organic geochemical characteristics of shale-type shale oil from Chang 7<sub>3</sub> sub-member in the Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2022, 33(8): 1 304-1 318.
- [24] WANG S, JAVADPOUR F, FENG Q. Molecular dynamics simulations of oil transport through inorganic nanopores in shale[J]. Fuel, 2016, 171: 74-86.
- [25] 冷筠滢, 钱门辉, 鹿坤, 等. 渤海湾盆地东濮凹陷北部页岩油富集类型和烃类组成特征——以文410井古近系沙河街组三段为例[J]. 石油实验地质, 2022, 44(6): 1 028-1 036.  
LENG Junying, QIAN Menhui, LU Kun, et al. Enrichment types and hydrocarbon composition characteristics of shale oil in the northern part of Dongpu Sag, Bohai Bay Basin: a case study of the third member of Paleogene Shahejie Formation of well Wen 410[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(6): 1 028-1 036.
- [26] VAN Buuren A R, MARRINK S J, BERENDSEN H J C. A molecular dynamics study of the decane/water interface[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(36): 9 206-9 212.
- [27] JORGENSEN W L, MADURA J D, SWENSON C J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(22): 6 638-6 646.
- [28] FIROUZI M, TSOTSIS T T, SAHIMI M. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of transport and separation of supercritical fluid mixtures in nanoporous membranes. I. Results for a single carbon nanopore[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119(13): 6 810-6 822.
- [29] MARTIN M G, SIEPMANN J I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of *n*-alkanes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(14): 2 569-2 577.
- [30] OHKUBO T, MIYAWAKI J, KANEKO K, et al. Adsorption properties of templated mesoporous carbon (CMK-1) for nitrogen and supercritical methane experiment and GCMC simulation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(25): 6 523-6 528.
- [31] 刘小杰. CO<sub>2</sub>-烷烃体系最小混相压力实验与神经网络预测[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.  
LIU Xiaojie. Experiment and neural network prediction on the minimum miscibility pressure of CO<sub>2</sub>-alkanes system[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [32] 汤建华, SATHERLEY J, SCHIFFRIN D J. Density and interfacial tension of nitrogen-hydrocarbon systems at elevated pressures[J]. 中国化学工程学报: 英文版, 1993, (4): 38-46.  
TANG Jianhua, SATHERLEY J, SCHIFFRIN D J. Density and interfacial tension of nitrogen-hydrocarbon systems at elevated pressures[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1993, (4): 38-46.
- [33] 俞宏伟, 李实, 李金龙, 等. 气驱油油气混相过程的界面传质特性及其分子机制[J]. 物理化学学报, 2022, 38(5): 87-94.  
YU Hongwei, LI Shi, LI Jinlong, et al. Interfacial mass transfer characteristics and molecular mechanism of the gas-oil miscibility process in gas flooding[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2022, 38(5): 87-94.
- [34] PENG F, WANG R, GUO Z, et al. Molecular dynamics simulation to estimate minimum miscibility pressure for oil with pure and impure CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Physics Communications, 2018, 2(11): 115 028.
- [35] 陶璐. CO<sub>2</sub>地质储存中CO<sub>2</sub>-流体界面性质的分子动力学研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.  
TAO Lu. Molecular dynamics study on the interfacial characteristics of CO<sub>2</sub>-fluid system in CO<sub>2</sub> geological sequestration[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [36] LI W, JIN Z. Molecular dynamics simulations of natural gas-water interfacial tensions over wide range of pressures[J]. Fuel, 2019, 236: 480-492.
- [37] LEKNER J, HENDERSON J R. Theoretical determination of the thickness of a liquid-vapour interface[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1978, 94(3/4): 545-558.
- [38] GUO Q, HU W, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation of the interfacial properties of methane-water and methane-brine systems[J]. Molecular Simulation, 2021, 49(12): 1 215-1 218.
- [39] 霍佳捷, 张宇, 雷广平, 等. 氩流体冷凝过程的分子动力学模拟[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(8): 969-972.  
HUO Jiajie, ZHANG Yu, LEI Guangping, et al. Molecular dynamics simulation of condensation coefficient of argon fluid[J]. Computers and Applied Chemistry, 2012, 29(8): 969-972.