

水驱过程中原油组分变化规律及机理

柴汝宽, 刘月田*, 何宇廷

中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

* 通信作者, lyt51@163.com

收稿日期: 2019-12-02

国家科技重大专项(2017ZX05032004-002)、国家重点基础研究发展计划(973计划)(2015CB250905)和中国石油重大科技专项(2017E-0405; 2020D-5007-0203)联合资助

摘要 水驱过程中油水岩反应不断改变导致产出原油的组分不断变化, 深入探究其规律及机理有助于实现油藏的精准高效开发。本文将实验与分子动力学模拟相结合研究水驱过程中原油组分的变化规律及背后的油—水—岩作用机理。首先, 长岩心驱替实验与族组分分析、傅里叶变换红外线光谱实验相结合系统地研究水驱过程中原油组分的变化规律。而后, 分子动力学模拟从分子尺度探究油—水—岩作用机理。实验发现: 无水采收期, 产出原油组分含量变化较小。见水之后, 饱和烃含量下降与—CH₃和—CH₂—吸收峰明显降低相验证, 芳香烃含量上升与—CH—离平面振动和苯环对称伸缩振动增强相统一, 胶质和沥青质含量小幅度上升对应于含氧/氮官能团吸收峰微弱增加。模拟发现: 原油组分在方解石表面形成饱和烃—芳香烃—胶质—沥青质的吸附序列; 水驱过程中水分子先后与饱和烃、芳香烃以及游离态胶质、沥青质接触并将其先后驱离方解石表面。最终, 吸附态胶质、沥青质稳定存在, 一端锚定在方解石表面, 一端牵引着少量未被驱离的芳香烃和饱和烃。原油组分极性越强与方解石表面相互作用越强, 静电力贡献越大、范德华力影响越小。原油组分极性越相近, 分子间相互作用越强, 含芳香族化合物之间发育 π 键相互作用, 饱和烃通过范德华力与其他组分相互作用。原油组分之间相互作用使得原油组分在方解石表面表现为整体性的运动特征, 同时造成非极性原油组分的滞留。本研究将实验与分子动力学研究相结合从分子尺度解释水驱过程中原油组分变化规律及背后的油—水—岩作用机理, 为靶向提高采收率技术的应用提供理论支撑。

关键词 碳酸盐岩油藏; 原油组分; 族组分分析; 傅里叶变换红外光谱; 分子动力学模拟; 油—水—岩作用

Alteration mechanisms of crude oil components in water-flooding

CHAI Rukuan, LIU Yuetian, HE Yuting

State key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

Abstract During water flooding, the crude oil-water-rock interaction constantly changes as the composition of produced oil keeps changing, and the changing rules and mechanisms are of great importance for the efficient development of oil reservoirs. Experiments and molecular dynamic simulations are combined in this study to investigate the composition changes of produced crude oil during water-flooding and reveal their in-depth mechanisms. Firstly, long core displacement experiments together with compound-grouped fraction experiments, and Fourier transform infrared spectroscopy experiments shed light on the change rules of crude oil composition during water-flooding. Secondly, molecular dynamic simulation is used to study the change mechanisms

引用格式: 柴汝宽, 刘月田, 何宇廷. 水驱过程中原油组分变化规律及机理. 石油科学通报, 2021, 01: 114-126

CHAI Rukuan, LIU Yuetian, HE Yuting. Alteration mechanisms of crude oil components in water-flooding. Petroleum Science Bulletin, 2021, 01: 114-126. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.01.009

of crude oil compositions at a molecular scale. Experiments results showed that the change of the produced oil composition in the water-free stage is small, while this change is much larger at the water breakthrough stage. Saturated hydrocarbons keep decreasing as verified by the continuous decrease of $-CH_3$ and $-CH_2-$ bands. Aromatic hydrocarbon increases significantly with the enhancement of $-CH-$ off-plane vibration and benzene symmetrical stretching vibrations. Meanwhile, small increases of resin and asphaltene are also observed with a slight increase of the oxygen/nitrogen functional groups. Molecular dynamic simulation results indicated that the saturated hydrocarbon-aromatic hydrocarbon-resin-asphaltene adsorption sequence is adsorbed on calcite surfaces. In the water flooding process, water molecules successively contact with saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and free resin and asphaltene, consequently displacing them away from the calcite surfaces. Finally, the adsorbed resin and asphaltene remain stable, one end is anchored on calcite surfaces, and the other side is dragging a small amount of aromatic and saturate hydrocarbons that still have not been driven away. The stronger the polarity of the crude oil components, the stronger the interaction between crude oil components and calcite surfaces, and the greater the contribution of electrostatic force and the smaller the influence of van der Waals force. The closer the polarity of crude oil components, the stronger the intermolecular interaction. π bond interaction exists among aromatic compounds. Saturated hydrocarbons interact with other components through van der Waals force. The intermolecular interactions among the crude oil components integrate them together on the calcite surfaces, and causes the retention of non-polar crude oil components. The change rules and mechanisms of crude oil components during the water-flooding process are systematically investigated in this study from a molecular scale by combining experiments and molecular dynamic simulation, which provide great support for the optimization and application of oil recovery enhancement technology.

Keywords carbonate reservoir; crude oil components; compound-grouped fractions analysis; Fourier Transform Infrared Spectroscopy; molecular dynamic simulation; crude oil-water-calcite interaction

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2021.01.009

0 引言

随着本世纪油田开发的快速推进,世界范围内越来越多的油田由于高含水、低采收率等现实问题而逐渐进入提高采收率阶段^[1-2]。与此同时,新型提高采收率技术作为常规水驱的接替技术蓬勃发展,这其中包含智能水驱(低矿化度水驱、碳化水驱)^[3-4]、纳米颗粒驱替^[5-6]、双亲氧化石墨烯驱替^[7-8]、铁磁流体驱替^[9]。截止目前,越来越多的研究投入到提高采收率技术的不断创新中,但是鲜有研究深入系统的分析水驱过后剩余油即提高采收率作用对象的物质组成特征^[10]。这在一定程度上导致了当前研究过多专注于新奇提高采收率技术的概念创新,很难从机理上对提高采收率技术的应用提出实质性建议。因此,非常有必要对水驱开发过程中原油组分变化规律及机理开展研究。

物理实验研究水驱开发过程中原油组分的变化已经开展,但是由于实验方法和实验对象的差异导致得出的结论存在较大争议。ZHU等^[11]和陈祖林等^[12]利用气相色谱和红外光谱实验研究实际油藏不同开发时间产出的油样,发现随着水驱的进行饱和烃、胶质和沥青质含量逐渐降低,芳香烃含量逐渐增加。而CHANG等^[13-15]利用气相色谱和气相色谱—质谱联用实验研究实际油藏原油组分变化特征,发现水驱开发中饱和烃含量上升,芳香烃含量下降,胶质和沥青质

基本稳定。此外,李玉桓等^[16]结合长岩心驱替和原油族组分分析发现随着水驱的进行产出原油中芳香烃的含量明显下降,烷烃、非烃和沥青质的含量逐渐上升。COLLINS等^[17]将岩心驱替实验与高分辨率质谱实验相结合研究低盐度水驱过程中原油组分的变化规律,发现随着注入水盐度的降低产出原油 $C_xH_yO_2$ 含量持续增加。由于选用样品,测试方法以及测试时间等方面的差异,水驱过程中原油组分变化规律存在较大争议。此外,由于研究尺度的限制,上述实验局限于对宏观实验现象总结并未深入到分子尺度,不能对其背后的化学、物理机理做出准确的解释。二者综合影响导致时至今日对于水驱过程中原油组分变化规律—剩余油组分变化都未得到统一的结论。

针对油气田开发中这一根本问题,本文将岩心驱替实验、原油四组分实验和红外光谱实验与分子动力学模拟相结合,从分子尺度入手,系统研究水驱过程中原油组分的变化规律与机理。首先,长岩心驱替实验与族组分分析、傅里叶变换红外光谱实验相结合研究水驱开发过程中原油组分的变化规律;而后,分子动力学模拟从分子尺度探究原油组分与水分子在方解石表面的竞争吸附规律与机理。本研究将传统宏观尺度的实验研究扩展到分子尺度,为深入揭示油—水—岩相互作用机理、为后续提高采收率技术的针对性优化与应用提供理论支撑。

1 物理实验与分子动力学模拟方法

1.1 实验材料与过程

1.1.1 实验材料

本实验岩心选用野外碳酸盐岩露头(天津蓟县, 雾迷山组)和中东 Mishrif 组碳酸盐岩岩心, X射线衍射测试结果如图 1。由图 1 可知: 2 种岩样方解石的纯度分别高达 98.9% 和 96.2%(剩余为极少量石英及黏土矿物)。实验用岩心直径 38 mm, 长度 500 mm, 孔隙度分别为 24.7% 和 10.09%, 气测渗透率为 104.5 mD 和 22.6 mD, 束缚水饱和度 35.2% 和 39.6%。

原油组分变化作为本文研究的核心, 其初始原油组成具有重要影响。为了保证实验的准确性和有效性, 选用胶质和沥青质等极性组分含量相对较高的 PL 油田原油开展实验。实验用原油脱水脱气后, 测试性质参数(见表 1)。

为了保证实验油样的均匀性和稳定性, 实验油样先放入烘箱内 80 °C 加热 6 h, 超声震荡 12 h 混匀再将均匀油样密封于玻璃容器中置于 60 °C 的水浴中恒温 2 h, 随后关闭水浴, 油样自然冷却至室温待用。

1.1.2 实验过程

将实验用长岩心置于恒温箱中 70 °C 烘干, 获取

洁净岩心, 称量干重; 将长岩心置于容量 30 L 抽滤瓶中抽真空 24 h 并饱和地层水。长岩心饱和地层水后置于夹持器中以 0.15 mL/min 速度向岩心中继续饱和地层水, 直至注入量与排出量保持恒定, 称量湿重。根据湿重和干重的质量差计算孔隙体积; 将饱和地层水后的长岩心置于岩心夹持器中以 0.25 mL/min 速度饱和原油至岩心出口端流量、压力稳定, 累计饱和原油 10 PV, 计量产出水量, 计算束缚水饱和度; 此后, 长岩心在 60 °C 条件下老化 90 d; 驱替泵以 0.10 mL/min 速度向饱和油后的岩心中注入水, 持续驱替直至阶段性含水率达到 98% 并稳定后, 结束水驱油实验。实验过程中使用自动微量油水收集器, 每隔 20 min 取样一次, 分别计量产油量和产水量并且及时将采出油样置于棕色磨口玻璃瓶中, 冰箱中低温保存; 利用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪对不同采出阶段的油样进行测试, 分析红外光谱中特征吸收峰的变化特征; 利用柱层析法(SY/T5119-2008《岩石中可溶有机物及原油族组成分析》方法^[18])对不同采出程度下的油样进行族组分离, 分析不同采出程度下沥青质、胶质、芳香烃和饱和烃相对含量变化。

1.2 模型与模拟

1.2.1 原油分子的选择

原油作为有机混合物包含多种不同极性有机分子,

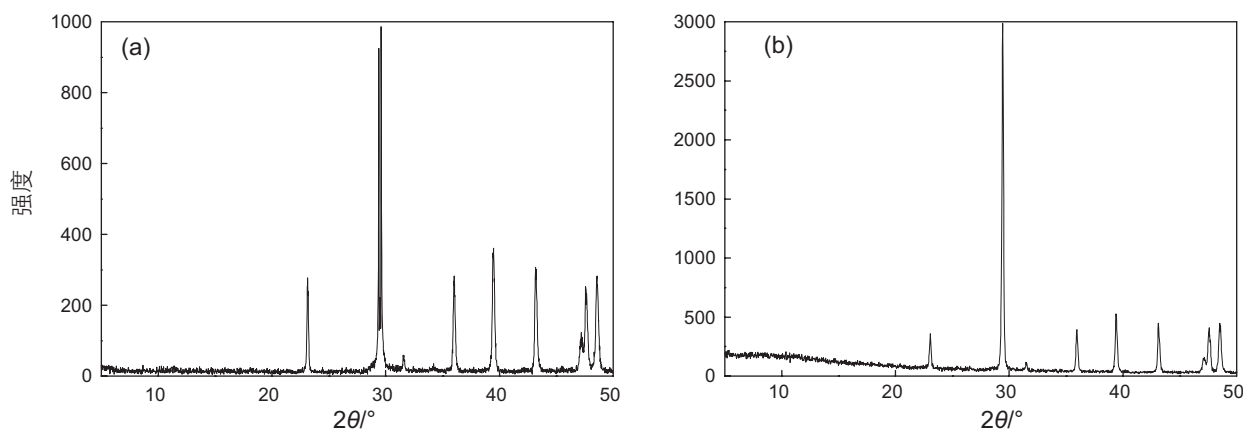


图 1 实验岩样 X 射线衍射测试结果 (a) 野外碳酸盐岩露头; (b) 中东 Mishrif 组碳酸盐岩岩心

Fig. 1 X-Ray Diffraction spectrum of experiment core (a) carbonate outcrop; (b) Carbonate core of Mishrif formation in Middle East

表 1 实验用油性质参数

Fig. 1 Parameter of experimental oil

四组分相对含量/wt%				黏度/mPa·s	密度/(g/cm ³)	TAN/(mgKOH/g)
饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质	20 °C	20 °C	
64.85	18.61	14.73	1.81	335.00	0.84	1.02

当前最为常用的是四组分分类法, 主要包含: 饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质, 又称为SARA^[19]。其中, 饱和烃和芳香烃为C、H等元素组成非极性有机分子。胶质、沥青质作为原油中的强极性组分, 富含N、S、O等元素。结合研究实际和前人研究成果^[20-21], 本文研究选取原油四组分的分子结构见图2。

1.2.2 模型建立

本文选取最为稳定的CaCO₃{104}表面^[22-24]进行相关研究, 建立尺寸为2.934 nm × 2.920 nm × 1.500 nm的CaCO₃{104}表面。采用周期性边界平板模型, 首先建立原油分子单元—方解石表面二元体系研究饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质在方解石表面的吸附特征与吸附机理, 如图3中(a)+(b)=(c)。其中, 原油单元尺寸与CaCO₃{104}表面相当, 包含饱和烃80个、芳香烃38个、胶质和沥青质分子分别20个和2个。特别注意的是, 根据实验用油的族组分实际数据计算得出饱和烃:芳香烃:胶质:沥青质为206.8:18.81:9.64:1, 综合考虑研究实际、研究目的和计算成本最终确定比例为40:19:10:1。而后, 建立水单元—油湿性方解石表面二元体系模型研究油、水分子在方解石表面的竞争吸附与分布规律, 见图3中(c)+(d)=(e)。其中, 水单元中包含1200个水分子, 单元大小与CaCO₃{104}表面匹配。

1.2.3 力场选择

利用Materials Studio软件中Amorphous Cell和Forcite模块完成模拟体系的构建以及动力学弛豫。利

用COMPASS力场^[25-26]描述原子间相互作用, 作为第一个从头算力场已被证明能够准确的预测有机和无机物质之间的相互作用^[27-30], 势能函数如式(1)所示。

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bond}} E_b(b) + \sum_{\text{angle}} E_{\theta}(\theta) + \sum_{\text{dihedral}} E_{\phi}(\phi) + \sum_{\text{cross}} E(b, \theta, \phi) + \sum_{\text{out-of-plane}} E_{\chi}(\chi) + E_{\text{ele}} + E_{\text{vdw}} \quad (1)$$

其中, 前5项为成键相互作用, 分别表示键长、键角、二面角、交叉项和离平面的势能函数, b , θ , ϕ , χ 分别为键长、键角、二面角和离平面振动的角度; 最后2项表示非键相互作用, 分别为静电相互作用和范德华力相互作用, 如式(2)和(3)所示:

$$E_{\text{ele}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$E_{\text{vdw}} = \sum \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

其中, i, j 分别代表不同的原子; q 为原子电荷; r 为不同原子距离; ε 为势阱深度。

1.2.4 分子动力学模拟

采用NVT系综对体系进行分子动力学模拟, 分子初始速度按照Maxwell-Boltzmann分布随机产生, 运用Velocity Verlet^[31]算法求解牛顿运动方程; 体系温度设置为338.15 K, 采用Andersen恒温模式^[32]; 长程静电作用力计算采用Ewald求和方法^[33], 范德华相互作用计算采用Atom Based方法^[34], 截断半径设置为

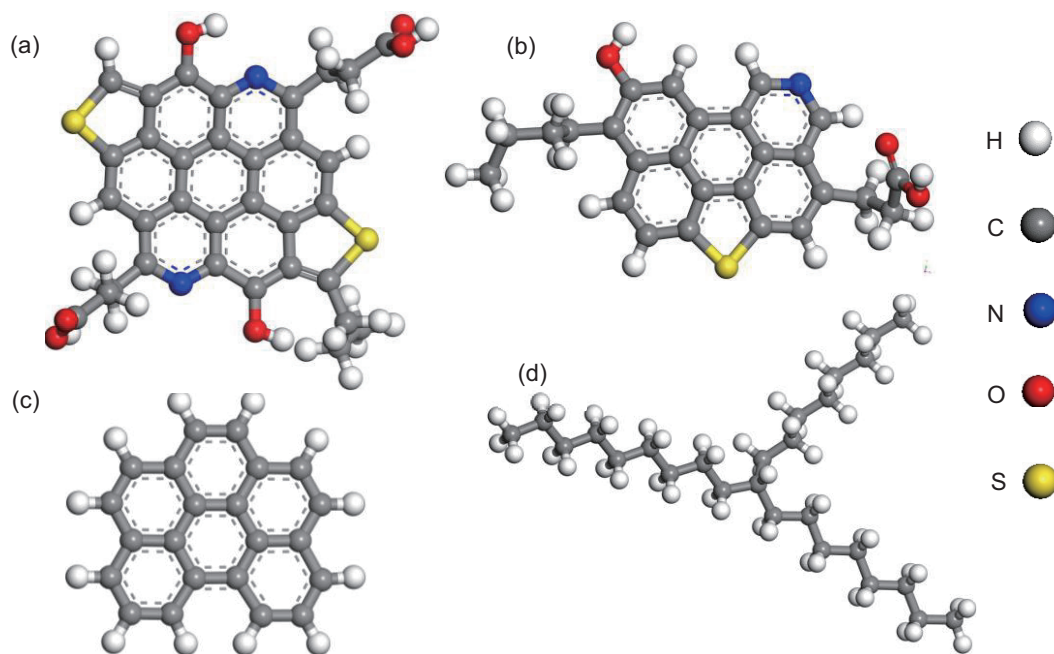


图2 四种原油组分的分子结构(a)沥青质; (b)胶质; (c)芳香烃; (d)饱和烃

Fig. 2 Molecular structure of SARA (a) asphaltene; (b) resin; (c) aromatic hydrocarbon; (d) saturate hydrocarbon

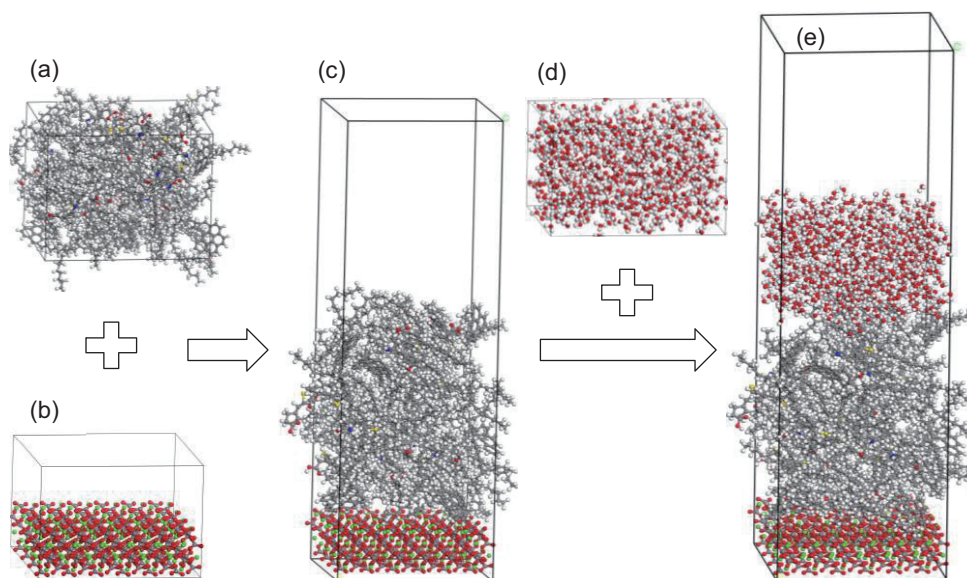


图3 模型构建 (a)+(b)=(c)原油单元—方解石表面二元体系; (c)+(d)=(e)水单元—油单元—方解石表面三元体系

Fig. 3 Model construction (a)+(b)=(c) crude oil unit-calcite surface binary system; (c)+(d)=(e) water unit-oil unit-calcite surface ternary system

1.2 nm, 截断能以外的分子间相互作用能按平均密度近似方法进行校正; 为保证模拟过程中整体结构的稳定性, $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面原子自由弛豫, 其下三层原子保持固定。此外, 为避免三维周期性边界引起邻近的周期性晶胞相互作用, 在模型的顶部添加 4 nm 厚的真空层。模拟步长为 1.0 fs, 对上述二元体系进行 10 ns 的分子动力学模拟, 采用最后 1 ns 统计平均值来计算相关参量。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

2.1.1 采收率及含水率变化特征

图4为2个岩心驱替原油采出程度、含水率及驱替压力与注入体积之间的关系。由图4可知: 根据采出程度和含水率随注入体积(PV)的变化规律, 水驱过程大致可以分为3段^[35-36]。第一阶段, 无水采收期, 随着注入体积(PV)的增加, 原油采出程度快速上升, 含水率接近于0, 驱替压力不断下降。在此阶段水相以近乎活塞驱替的方式驱替岩心孔隙中吸附作用最弱、最易流动原油。第二阶段, 见水前期, 原油采出程度随注入体积(PV)的增加稳定上升但增速减缓, 与此同时含水率随注入体积(PV)的增加急速上升, 驱替压力缓慢降低而趋于稳定。在此阶段, 岩心出口段已经见水, 产出液中既含油又含水而且水含量越来越高。第

三阶段, 见水后期, 原油采出程度、含水率及地层压力趋于稳定。此阶段岩心孔隙中的最容易驱替的油已经采出, 剩余油为提高采收率作用对象, 水驱对其影响极其微弱。对比2种不同物性的岩心驱替结果发现: 虽然岩心物性不同但是其中油水运移遵循基本相同规律。高渗透率、高孔隙度岩心相对于低渗透、低孔隙度岩心具有采收率上升快、最终采收率高, 含水率上升快, 驱替压力递减快、稳定驱替压力低的特点。

2.1.2 原油族组分变化特征

由2.1.1分析可知: 水驱过程中不同阶段采收率、含水率及压力特征明显不同, 但更深层次的原因源于不同驱替阶段原油组成与性质的差异^[37]。本节利用族组分分析研究不同驱替阶段产出原油组成的差异, 揭示水驱过程中采收率、含水率及压力变化的根本原因。

图5为2个岩心水驱过程中产出原油的组分变化。由图5可知: 水驱过程的不同阶段产出原油的组分差异较大, 整体可以分为2个阶段。第一阶段, 产出原油中饱和烃含量微量增加、芳香烃含量小幅度减小、胶质和沥青质等组分含量基本不变。此阶段与采收率变化第一阶段无水采收期相对应, 水相以近乎活塞驱替的方式驱替岩心孔隙中吸附作用最弱、最易流动原油, 产出原油性质变化较小。第二阶段, 产出原油的族组分相对含量发生明显变化。其中, 饱和烃的相对含量呈现明显的下降趋势; 芳香烃相对含量持续明显上升; 胶质和沥青质的相对含量均小幅度增加。此阶

段对应采收率、含水率及压力变化的第二、三阶段，该阶段油—水—岩之间进一步发生相互作用，近岩石表面、吸附作用相对较强、较难流动原油逐渐被剥离岩石表面而采出。其次，岩心物性结构差异对产出原油组分比例存在影响，但是对水驱过程中原油四组分整体变化规律无影响。物性结构的变化直接造成极性原油组分的吸附与滞留，所以导致产出原油组分比例发生变化。但是，注水过程中水分子与原油组分的作用规律不会发生改变，因此产出原油组分变化规律一致。

2.1.3 红外光谱变化特征

图6为露头岩心水驱不同阶段产出原油的红外光谱图。由图6可知：水驱过程中不同驱替阶段产出原油的红外光谱存在差异。0.0 PV和0.5 PV分别代表着无水采收期的始末，可以发现两种原油的红外光谱变化较小，仅仅1377 cm^{-1} 和1458 cm^{-1} 处吸收峰(- CH_3 和- CH_2 -的弯曲振动吸收峰)微弱减弱，724 cm^{-1} 和1600 cm^{-1} 处吸收峰(- CH -面外振动吸收峰和苯环对称伸缩振动吸收峰)微弱增强，其他特征峰并未发生明显变化，与族组分分析结果一致。

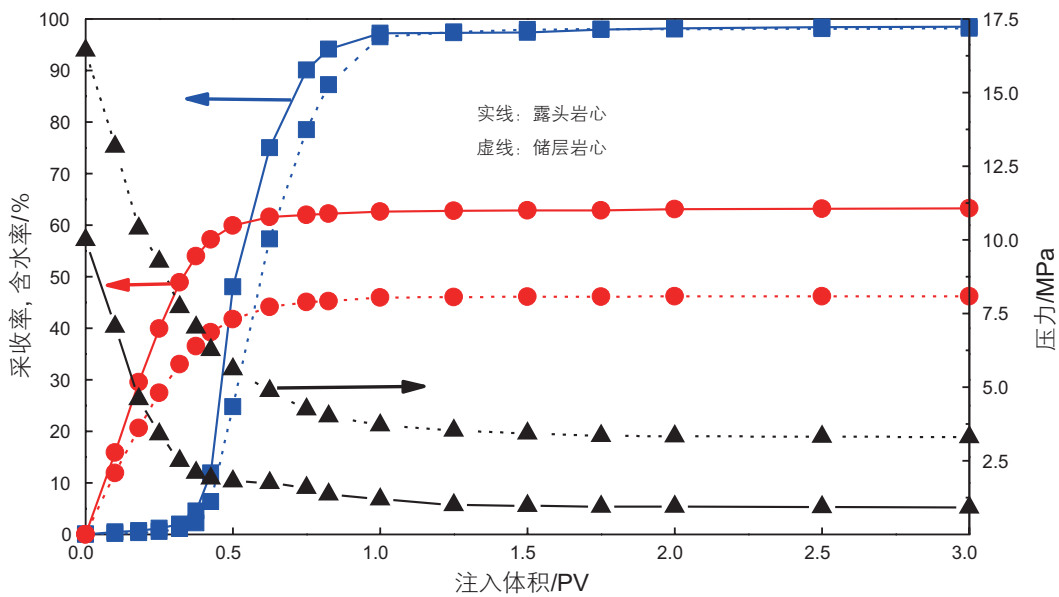


图4 2个岩心驱替原油采出程度、含水率及驱替压力与注入体积之间的关系

Fig. 4 Relationship between oil recovery, water cut, pressure, and injection volume within the displacement of two different cores

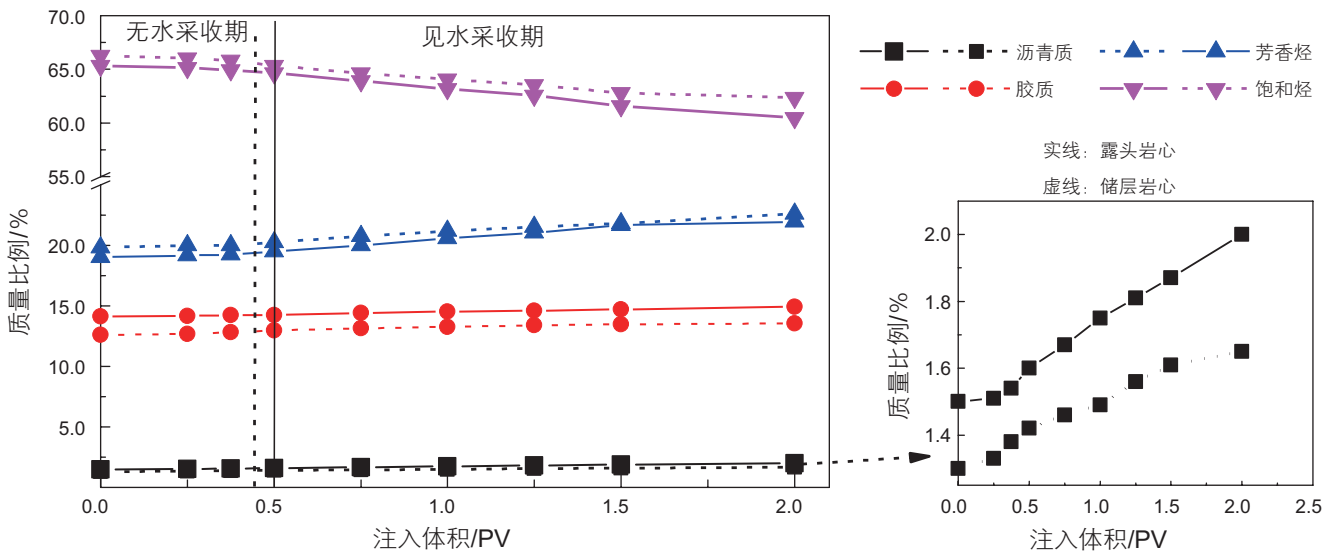


图5 2个岩心水驱过程中产出原油组分变化

Fig. 5 Crude oil components change during the core displacement experiment

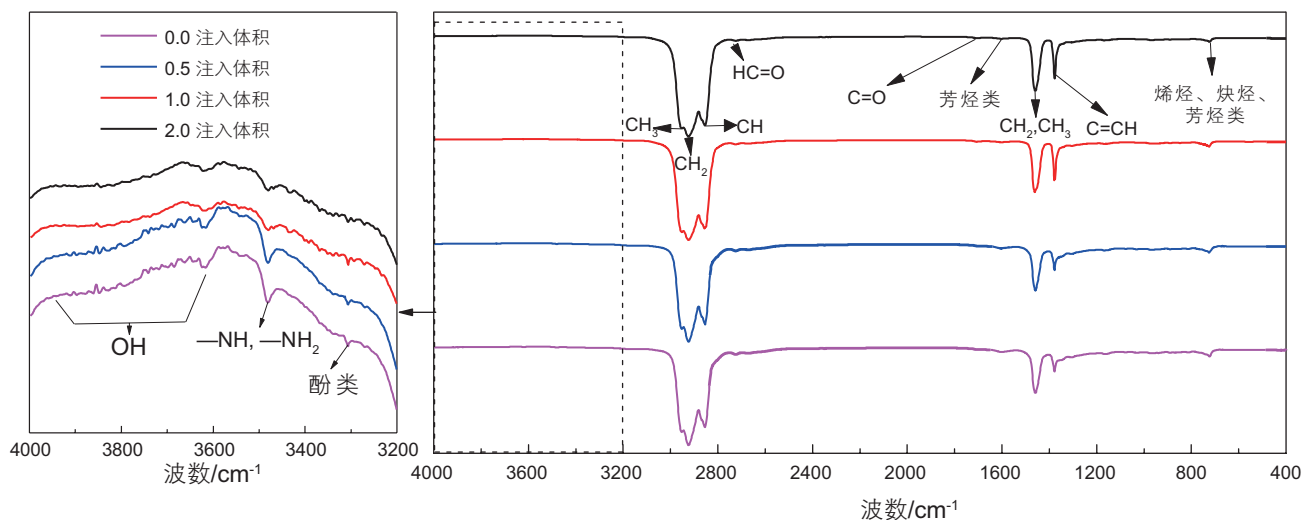


图6 水驱过程中产出原油的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of crude oil during the core displacement experiment

1.0/2.0 PV 采出原油红外光谱与 0.0/0.5 PV 采出原油红外光谱存在明显差异, 主要体现: 饱和烃的特征吸收峰, $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收峰 (1377 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1})、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰 (2855 cm^{-1} 和 2949 cm^{-1}) 明显减弱, 对应于产出原油中饱和烃含量显著降低; 芳香烃特征吸收峰, $-\text{CH}-$ 面外振动吸收峰 724 cm^{-1} 和苯环对称伸缩振动吸收峰 1600 cm^{-1} 显著增强, 说明产出原油中芳香烃相对含量的增加; 胶质和沥青质吸收峰, 含氧官能团 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰 (1700 cm^{-1}) 微弱增强、羟基和酚类特征吸收峰 ($3622\sim 3900\text{ cm}^{-1}$ 和 3306 cm^{-1})、 NH 和 NH_2 特征吸收峰 (3480 cm^{-1}) 增强, 与族组分分析结果相一致。

长岩心驱替实验、族组分分析与傅里叶变换红外光谱实验相结合系统地研究了水驱过程中原油组分的变化规律。但是, 上述物理实验由于受到研究尺度的限制仍然停留在对宏观/微观实验现象的总结与归纳, 并不能对其中涉及的微观机理做出准确的解释。基于此, 尝试利用分子动力学模拟从分子尺度探究原油组分的变化规律的机理, 为后续开展靶向、精准提高采收率技术政策的制定提供理论支撑。

2.2 分子动力学模拟结果

2.2.1 原油—方解石相互作用

图 7a 和图 7b 为原油单元—方解石表面二元体系弛豫前后的构型。对比图 7a 和图 7b 可知: 饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质等不同极性的原油组分在方解石表面的分布规律存在较大的差异, 不同极性原油组分在方解石表面润湿性形成及反转过程中发挥不同的

作用。强极性原油组分—胶质和沥青质与强极性方解石表面之间存在强相互作用, 倾向于稳定吸附在方解石表面; 随着极性的减弱竞争吸附条件下芳香烃和饱和烃逐渐远离方解石表面。最终, 四种原油组分在方解石表面形成饱和烃—芳香烃—胶质—沥青质的吸附序列。特别地, 本文研究中由于方解石表面积有限导致胶质和沥青质组分不能够完全吸附, 部分以游离态的形式存在。游离态胶质组分与饱和烃、芳香烃分子相互作用而稳定存在, 浓度随着远离方解石表面而逐渐降低。

为了定量表征不同原油组分在方解石表面的分布特征, 计算各原油组分相对浓度分布曲(见图 8)。由图 8 可知: 不同极性原油组分在方解石表面分布位置存在较大差异。强极性组分胶质和沥青质以吸附态和游离态 2 种形式广泛分布在 $1.10\sim 5.22\text{ nm}$, 吸附态主要分布于 $1.10\sim 2.13\text{ nm}$, 游离态主要分布于 $2.13\sim 5.22\text{ nm}$ 并且其相对浓度随着远离方解石表面而降低。芳香烃主要分布于 $1.26\sim 3.93\text{ nm}$, 饱和烃主要分布于 $2.13\sim 6.71\text{ nm}$ 。综上, 不同极性原油组分占据不同的相对位置, 极性越强越靠近方解石表面, 极性越弱越远离方解石表面。特别说明, 在本研究中由于沥青质分子只有 2 个并且在体系中作用与胶质类似, 所以此处不再将胶质和沥青质单独分析。

2.2.2 原油—水—岩石相互作用

图 9a 和图 9b 为原油—水—岩石三元体系弛豫前后的构型。对比图 9a 和图 9b 可知: 不同极性的原油与水分子在方解石表面的运动及分布特征存在较大的差异。整体过程大致可以分为两步, 与水驱过程原油

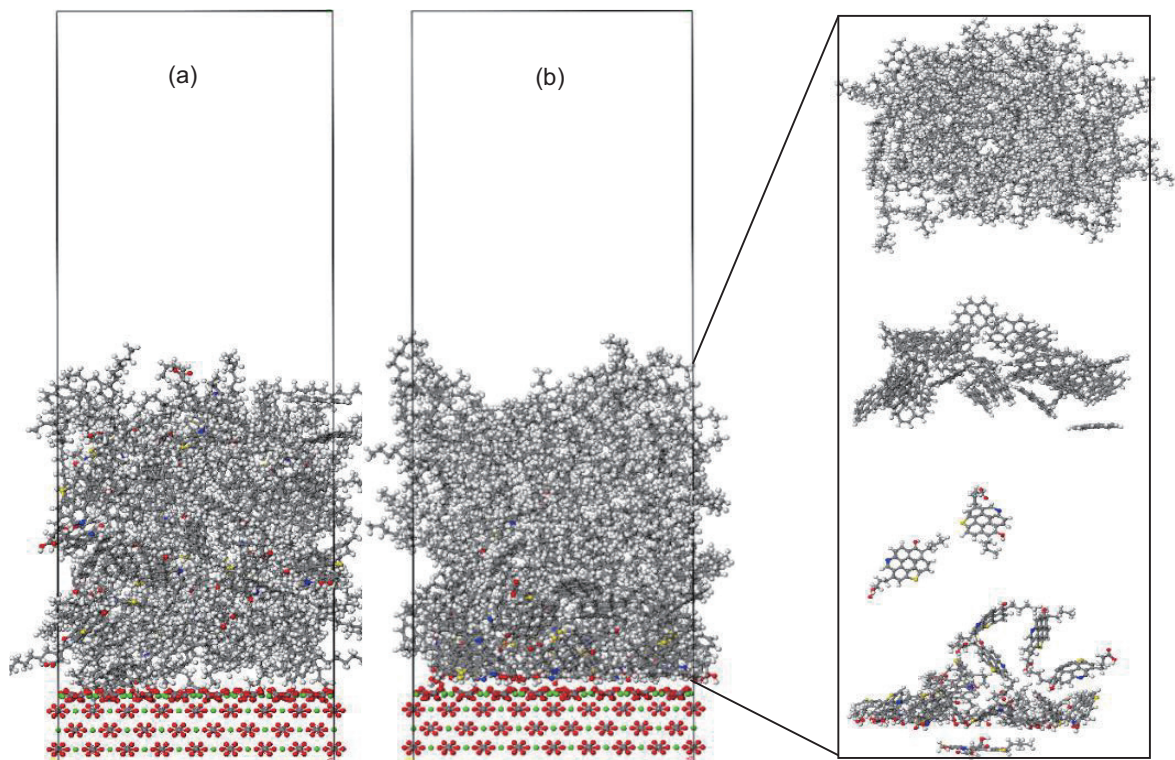


图 7 原油分子单元—方解石表面二元体系弛豫前后构型

Fig. 7 Configuration of crude oil unit-calcite surface binary system before and after relaxation

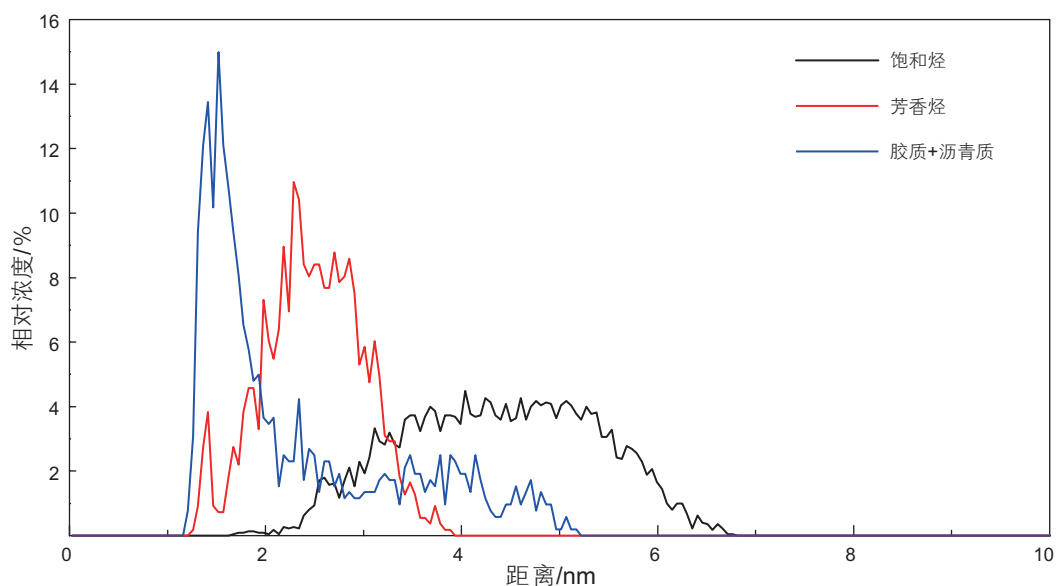


图 8 方解石表面原油组分相对浓度分布曲线

Fig. 8 Relative concentration of crude oil components on calcite surfaces

组分变化规律相对应。首先,如图 9a,水分子优先与距离方解石表面最远的饱和烃相接触,强极性水分子在强极性方解石表面的吸引作用下极易将微弱吸附的饱和烃组分驱离方解石表面。与之同时被驱离的还有部分游离态胶质、沥青质组分,该过程与水驱实验无水采收期阶段相对应。而后,如图 9b,随着饱和烃含

量的减少,水分子更多的机会与芳香烃相互作用,相似的原理,弱吸附的芳香烃在竞争吸附条件下被越来越多的驱离方解石表面,因此采出原油中芳香烃相对含量持续上升。与之伴随的,距离方解石表面更近的、更多的游离态胶质、沥青质被同时采出,这也就直接解释了产出油中胶质、沥青质相对浓度增加的原因。

最终, 吸附态胶质、沥青质稳定存在, 一端锚定在方解石表面, 一端牵引着少量未被驱离的芳香烃和饱和烃。

为了定量表征不同原油组分和水分子在方解石表面的分布特征, 计算水分子单元-油湿性方解石表面二元体系平衡构型中各原油组分和水分子相对浓度分布曲线(图 10a)。由图 10a可知: 不同极性原油组分在方解石表面分布位置存在较大差异。强极性组分胶质

和沥青质广泛分布在 1.10~6.96 nm之间, 其中吸附态基本保持稳定主要分布于 1.10~2.28 nm, 不受环境中水分子的影响。游离态广泛分布于 2.28~6.96 nm, 很明显部分游离态已经被水分子驱离方解石表面。芳香烃分布于 1.46~7.12 nm, 主要体现为两种状态: 1.46~2.70 nm中芳香烃受到方解石表面和锚定在方解石表面的强极性组分的综合影响而被滞留在方解石表面并未被水分子驱离, 4.86~7.12 nm中芳香烃已经被

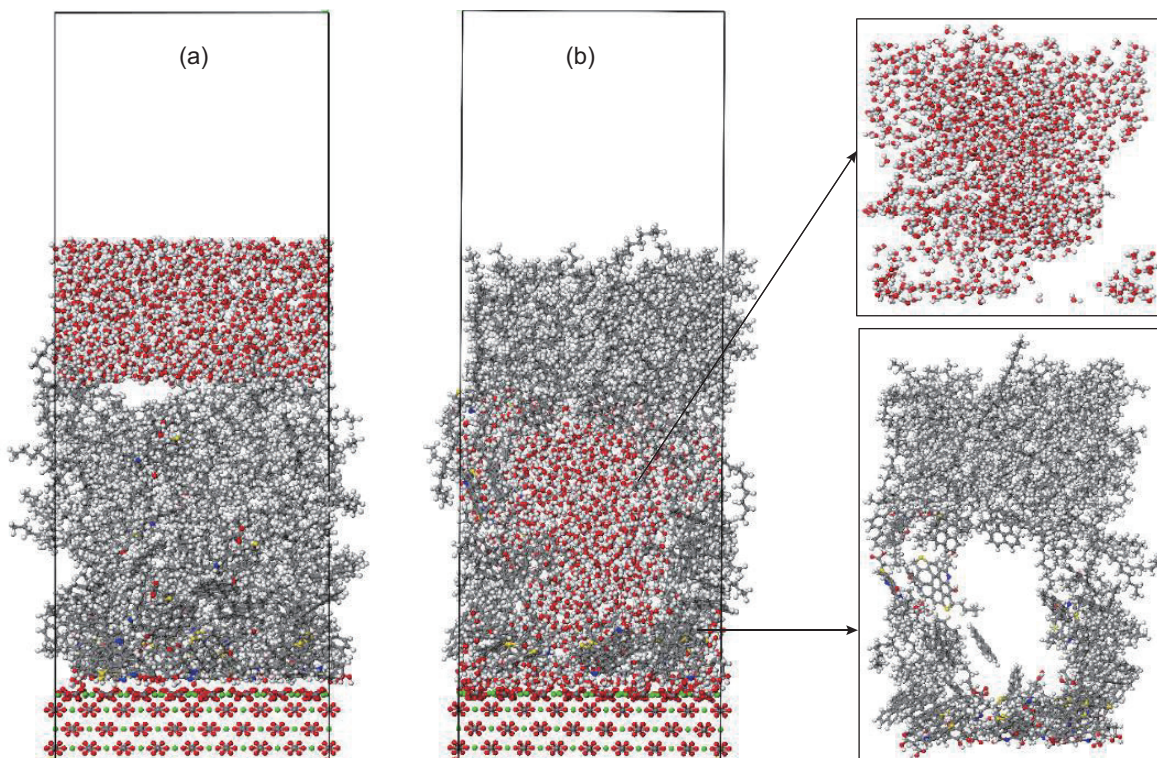


图 9 水分子单元-油湿型方解石表面二元体系构型变化

Fig. 9 Configurations of water unit-oil-wet calcite surface binary system during relaxation

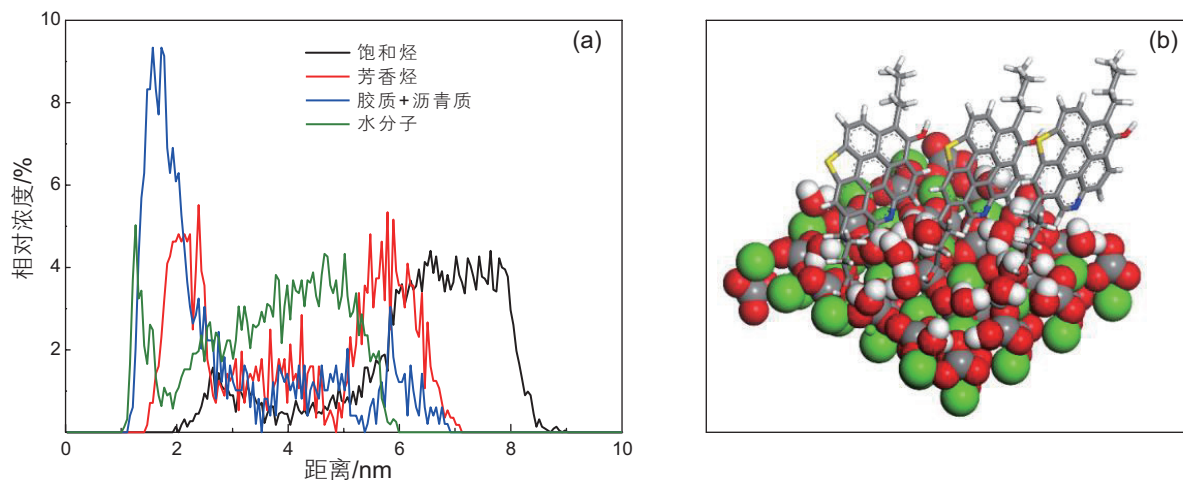


图 10 原油组分、水分子在方解石表面的(a)相对浓度分布(b)细节说明图

Fig. 10 Relative concentration of crude oil components and water molecules on calcite surface

水分子驱离方解石表面。与之类似,饱和烃分布于2.03~8.71 nm,同样呈现两种状态:2.03~4.04 nm中少量的饱和烃受到锚定在方解石表面的胶质、沥青质和芳香烃的综合影响而滞留,绝大多数饱和烃被水分子驱离方解石表面。特别要说明的一点是,部分水分子开始出现于1.05 nm并非说明水分子已经将胶质、沥青质驱离方解石表面,而是因为胶质和沥青质分子的空间位阻效应导致二者并不能完全将方解石表面覆盖,水分子作为小分子进入部分未覆盖部分导致上述现象的发生,如图10b。

2.2.3 原油—水—岩石相互作用能

上文研究定性分析了各种原油组分、水分子在方解石表面运动及分布规律的差异,但是其背后定量的微观作用机理尚未揭示。因此,接下来定量表征原油组分—方解石表面和原油组分之间相互作用。

(1) 原油分子—方解石表面相互作用能

为了定量表征饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质分子在方解石表面吸附强度的差异,计算不同极性原油组分在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面的吸附能。

吸附能^[38-39]计算如下所示:

$$E_{\text{adsorption}} = (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{calcite}}) - E_{\text{total}} \quad (4)$$

其中, $E_{\text{adsorption}}$ 为原油分子的吸附能; $E_{\text{adsorbate}}$, E_{calcite} 分别为原油分子和 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面的单点能; E_{total} 为原油分子—方解石表面二元体系的总能量。

表2为原油组分在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面的吸附能,由表2可知:不同极性的原油组分在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面的吸附能存在较大差异。饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面吸附能分别为-10.30, -16.45, -

38.42, -47.18 kcal·mol⁻¹,吸附强度顺序:沥青质>胶质>芳香烃>饱和烃。此外,对比发现极性原油组分(胶质、沥青质)与方解石表面之间主要为静电力,非极性原油组分(饱和烃、芳香烃)与方解石表面之间主要为范德华力作用。随着分子极性的减弱,原油组分与方解石表面之间静电力作用逐渐减弱,范德华力作用逐渐增强。不同极性原油组分在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面吸附能的差异,导致竞争吸附时不同极性原油组分在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面形成饱和烃—芳香烃—胶质—沥青质的吸附序列。

(2) 原油分子—水分子相互作用能

为定量表征原油组分之间的相互作用,进而分析其对原油组分吸附、解吸的影响。计算原油组分之间的相互作用能。

作用能^[40-41]计算,如下:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_1 + E_2) \quad (5)$$

其中, $E_{\text{interaction}}$ 原油分子之间的作用能; E_1 , E_2 分别为两类反应分子的单点能; E_{total} 为体系的总能。

表3为原油分子之间的相互作用能,由表3可知:原油组分之间存在相互作用力,原油组分极性越相近相互作用越强,作用能越低。具体说来,沥青质—胶质、沥青质—芳香烃和胶质—芳香烃之间具有较强的 π 键相互作用^[42],作用能高达-26.992, -21.435和-14.350 kcal·mol⁻¹,强相互作用使得原油组分之间紧紧相连。饱和烃—芳香烃、饱和烃—胶质和饱和烃—沥青质相互作用能分别为-12.344, -5.448, -10.815 kcal·mol⁻¹,主要为范德华力相互作用。综上,原油组分之间存在不同强度的相互作用,使得原油组分在方解石表面表

表2 原油组分在 $\text{CaCO}_3\{104\}$ 表面的吸附能

Table 2 Adsorption energy of crude oil components on $\text{CaCO}_3\{104\}$ surfaces

原油组分	$E/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	$E_{\text{adsorption}}$	E_{vdw}	E_{ele}
饱和烃	-10.30	-9.32	-0.98
芳香烃	-16.45	-11.74	-4.71
胶质	-38.42	-8.39	-30.03
沥青质	-47.18	-5.82	-41.36

注: $E_{\text{adsorption}}$ 为吸附能; E_{vdw} 为范德华力作用能; E_{ele} 为静电力作用能

表3 原油组分之间的相互作用能

Table 3 Interaction energy of among crude oil components

原油组分	饱和烃—芳香烃	饱和烃—胶质	饱和烃—沥青质	芳香烃—胶质	芳香烃—沥青质	胶质—沥青质
作用能/(kcal·mol ⁻¹)	-12.344	-5.448	-10.815	-14.350	-21.435	-26.992

现为整体性的运动特征,同时造成非极性原油组分的滞留。

3 结论

本文将岩心驱替实验、原油四组分实验和傅里叶变换红外光谱实验与分子动力学模拟相结合,从分子尺度出发,系统的解释水驱过程中原油组分的变化规律及背后的油—水—岩作用机理,为后续提高采收率技术的针对性使用提供理论支撑。

(1)水驱开发不同阶段产出原油组分存在较大差异。无水采收期,产出原油各组分含量基本稳定。见水之后,原油中饱和烃含量持续下降,芳香烃含量逐渐上升,胶质和沥青质含量小幅度上升。

(2)原油体系在方解石表面形成饱和烃—芳香烃—胶质—沥青质的吸附序列。水驱过程中水分子先后与饱和烃、芳香烃以及游离态胶质、沥青质接触并将其先后驱离方解石表面。最终,吸附态胶质、沥青质稳定存在,一端锚定在方解石表面,一端牵引着少量未被驱离的芳香烃和饱和烃。

(3)原油组分极性越强与方解石表面相互作用越强,静电力贡献越大。原油组分极性越相近相互作用越强,芳香族化合物之间发育 π 键相互作用,饱和烃通过范德华力与其他组分相互作用。

(4)本文研究揭示不同开发阶段产出原油组分变化特征及规律,为靶向提高采收率技术的选择提供理论支撑。

参考文献

- [1] ESENE C, REZAEI N, ABORIG A, et al. Comprehensive review of carbonated water injection for enhanced oil recovery[J]. Fuel, 2019, 237: 1086–1107.
- [2] 宋新民, 李勇. 中东碳酸盐岩油藏注水开发思路与对策[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 679–689. [SONG X M, LI Y. Optimum development options and strategies for water injection development carbonate reservoirs in the Middle East[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 679–689.]
- [3] 于海洋, 陈哲伟, 芦鑫, 等. 碳化水驱提高采收率研究进展[J]. 石油科学通报, 2020, 02: 204–228. [YU H Y, CHEN Z W, LU X, et al. Review of enhanced oil recovery by carbonated water injection[J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 02: 204–228.]
- [4] KHISHVANDA M, KOHSHOUR I O, ALIZADEH A H, et al. A multi-scale experimental study of crude oil-brine-rock interactions and wettability alteration during low-salinity waterflooding[J]. Fuel, 2019, 250: 117–131.
- [5] HASHEMI R, NASSAR N N, ALMAO P P. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges[J]. Applied Energy, 2014, 133: 374–387.
- [6] BAGHERPOUR S, RASHIDI A, MOUSAVI S H, et al. Experimental investigation of carboxylate-alumoxane nanoparticles for the enhanced oil recovery performance[J]. Colloids and Surfaces A, 2019, 563: 37–49.
- [7] LUO D, WANG F, ZHU J Y, et al. Secondary oil recovery using graphene-based amphiphilic Janus nanosheet fluid at an ultralow concentration[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 11125–11132.
- [8] RODIER B, LEON A D, HEMMINGSEN C, et al. Controlling oil-in-oil pickering-type emulsions using 2D materials as surfactant[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6: 1201–1206.
- [9] 姚军, 黄涛, 黄朝琴, 等. 磁场—渗流场耦合作用下的铁磁流体多孔介质流动数值模拟[J]. 科学通报, 2017, 62: 836–846. [YAO J, HUANG T, HUANG Z Q, et al. Numerical simulation of ferrofluid flow in porous media under coupled magnetic and seepage fields[J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62: 836–846.]
- [10] 钱坤, 杨胜来, 窦洪恩, 等. 注CO₂过程中流体性质变化及驱油机理实验研究[J]. 石油科学通报, 2019, 4: 69–82. [QIAN K, YANG S L, DOU H E, et al. Interaction of the CO₂-oil system and displacement mechanisms during CO₂ flooding[J]. Petroleum Science Bulletin, 2019, 4: 69–82.]
- [11] ZHU Y M, WENG H X, CHEN Z L, et al. Compositional modification of crude oil during oil recovery [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 38: 1–11.
- [12] 陈祖林, 朱扬明, 陈奇. 油层不同开采时期原油组分变化特征[J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 169–173. [CHEN Z L, ZHU Y M, CHEN Q. The change of crude oil components in different production stages [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(1): 169–173.]
- [13] CHANG X C, WANG G L, GUO H H, et al. A case study of crude oil alteration in a clastic reservoir by waterflooding[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 146: 380–391.
- [14] CHANG X C, WANG Y, XU Y H, et al. On the changes of polycyclic aromatic compounds in waterflooded oil and their implications for geochemical interpretation[J]. Organic Geochemistry, 2018, 120: 56–74.

- [15] CHANG X C, SHI B B, HAN Z Z, et al. C5–C13 light hydrocarbons of crude oils from northern Halahatang oilfield (Tarim Basin, NW China) characterized by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 157: 223–231.
- [16] 李玉桓, 曹革新, 杨济学. 水驱油物模试验及原油在水驱过程中组分变化的分析研究[J]. *录井技术*, 2000, 11(3): 42–49. [LI Y H, CAO G X, YANG J X. Water-drive oil physical model test and the analysis research on the component changing of oil during water-drive[J]. *Mud Logging Engineering*, 2000, 11(3): 42–49.]
- [17] COLLINS I R, COUVES J W, HODGES M, et al. Effect of low salinity waterflooding on the chemistry of the produced crude oil[C]. SPE-190191-MS, 2018.
- [18] 中国石油天然气集团公司. 岩石中可溶有机物及原油族组分分析: SY/T 5119–2016[S]. 北京. 石油工业出版社. [China National Petroleum Corporation. Analysis method for family composition of rock extracts and crude oil: SY/T 5119–2016[S]. Beijing. Petroleum Industry Press.]
- [19] SPEIGHT J G, *The chemistry and technology of petroleum* (4th edition) [M] Boca Raton: CRC Press/Taylor&Francis, 2007: 945–946.
- [20] VERSTRAETE J J, SCHNONGS P H, DULOT H, et al. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65: 304–312.
- [21] CHEN G, LIN J, HU W M, et al. Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior[J]. *Fuel*, 2018, 218: 213–217.
- [22] 柴汝宽, 刘月田, 杨莉, 等. 方解石表面结构影响水分子吸附的微观机理[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 4: 170–179. [CHAI R K, LIU Y T, YANG L, et al. Microscopic mechanism of the influence of calcite surface structure on water molecules adsorption[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 4: 170–179.]
- [23] 柴汝宽, 刘月田, 杨莉, 等. 乙酸在方解石表面吸附的密度泛函研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(5): 1252–1261. [CHAI R K, LIU Y T, YANG L, et al. Density functional theory analysis of acetic acid adsorption on CaCO₃(104) surface[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50(5): 1252–1261.]
- [24] 柴汝宽, 刘月田, 杨莉, 等. 两种不同极性有机小分子在方解石(104)面吸附的密度泛函研究[J]. *计算物理*, 2020, 37(2): 221–230. [CHAI R K, LIU Y T, YANG L, et al. Adsorption mechanism of two organic molecules with different polarities on calcite (104) surface: Density functional theory study[J]. *Chinese Journal of computational physics*, 2020, 37(2): 221–230.]
- [25] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed phase applications—Overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102 (38): 7338–7364.
- [26] SUN H, REN P, FRIED J R. The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, 8: 229–246.
- [27] ZHONG J, WANG P, ZHANG Y, et al. Adsorption mechanism of oil components on water-wet mineral surface: A molecular dynamics simulation study[J]. *Energy*, 2013, 59: 295–300.
- [28] LUO L, CHU L J, FWA T F. Molecular dynamics analysis of moisture effect on asphalt aggregate adhesion considering anisotropic mineral surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146830.
- [29] DONG Z J, LIU Z Y, WANG P, et al. Nanostructure characterization of asphalt-aggregate interface through molecular dynamics simulation and atomic force microscopy[J]. *Fuel*, 2017, 189: 155–163.
- [30] YLIKANTOLA J, LINNANTO J, KNUUTINEN A, et al. Molecular modeling studies of interactions between sodium polyacrylate polymer and calcite surface[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 43–52.
- [31] MARTYS N S, MOUNTAIN R D. Velocity verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions[J]. *Physical Review E*, 1999, 59: 3733–3736.
- [32] HUNENBERGER P H. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations[J]. *Advances in Polymer Science*, 2005, 173: 105–149.
- [33] WELLS B A, CHAFFEE A L. Ewald summation for molecular simulations[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015, 11: 3684–3695.
- [34] KANTOLA A, VILLAR H O, LOEW G H. Atom based parametrization for a conformational dependent hydrophobic index[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1991, 12: 681–689.
- [35] JI S H, TIAN C B, SHI C F, et al. New understanding on water-oil displacement efficiency in a high water-cut stage[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(3): 362–370.
- [36] WANG L, HE Y M, CHEN H, et al. Experimental investigation of the live oil-water relative permeability and displacement efficiency on Kingfisher waxy oil reservoir[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 178: 1029–1043.
- [37] HERNANDEZ H W, EHLERT W, TRABELSI S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions[J]. *Fuel*, 2019, 237: 398–404.
- [38] XUE X P, XU Z H, ISRAEL P, et al. Interaction between low molecular weight carboxylic acids and muscovite: Molecular dynamic

- simulation and experiment study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 559: 8–17.
- [39] YAN M Q, YANG X N, LU Y J. Wetting behavior of water droplet on solid surfaces in solvent environment: A molecular simulation study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 429: 142–148.
- [40] HEBELMANN A, JANSEN G. Density-functional theory-symmetry-adapted intermolecular perturbation theory with density fitting: A new efficient method to study intermolecular interaction energies [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 122: 1–17.
- [41] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(7): 1456–1465.
- [42] 赵理达, 颜欢, 李冰, 等. 沥青质杂环模型分子间相互作用及溶剂化效应的理论研究[J]. *化学通报*, 2018, 81(11): 1033–1040. [ZHAO L D, YAN H, LI B, et al. Theoretical study on intermolecular interactions and solvation effects of the heterocyclic molecule models of asphaltene[J]. *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, 2018, 81(11): 1033–1040.]

(编辑 马桂霞)