

HPAM 聚合物与离子型表面活性剂协同稳定 CO₂ 泡沫的分子模拟研究

贾冀辉^{1,2,3*}, 蔡杭², 梁云峰⁴, 辻健^{3,4}, 林梅钦^{1,2}, 彭勃^{1,2}

1 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

2 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249

3 日本九州大学碳中和能源国际研究所, 福岡 8190395

4 日本东京大学工学院, 东京 1138656

* 通信作者, jiajh@cup.edu.cn

收稿日期: 2022-06-01

国家自然科学基金(U2244208)、中国石化海相油气藏开发重点实验室开放基金(33550000-20-ZC0613-0190)和国家重点研发计划课题(2018YFB0605501)联合资助

摘要 CO₂ 泡沫驱可以有效地控制 CO₂ 相的流度从而提高波及效率, 同时它还能够进行 CO₂ 地质封存, 减少碳排放以应对全球气候变暖的挑战。表面活性剂能降低 CO₂ 泡和水相液膜之间的界面张力 (IFT), 从而增加因拉普拉斯毛细管自吸效应导致的泡沫液膜中液体析出的阻力。聚合物可以提高泡沫液膜黏度, 也可以减缓液膜中的液体析出并缓解气泡聚并现象。二者同时被用作提高泡沫稳定性的化学试剂, 然而表面活性剂分子根据亲水头基电荷正负属性不同会具有不同的界面行为, 在微观尺度下不同类型表面活性剂和聚合物分子之间的协同作用还不明确。本研究采用分子动力学模拟的方法, 研究了油藏条件下阴离子型 (SDS) 和阳离子型 (CTAB) 表面活性剂分别与水解聚丙烯酰胺 (HPAM, 水解度 25%) 在 CO₂ 与水相界面处的相互作用。研究表明, CTAB 比 SDS 具有更强的降低 CO₂ 与水之间 IFT 的能力, IFT 的大小与界面宽度和界面覆盖率呈正相关性。具有相同电性的 HPAM 与平衡离子 Br⁻ 在 CTAB 界面膜上形成竞争吸附关系; 而带有相反电性的 HPAM 与平衡离子 Na⁺ 在 SDS 界面膜附近形成盐桥结构。前者更有利于降低气-液界面处 IFT 和增大液膜厚度, 两种模式对泡沫液膜剪切黏度的提高程度差别不大。本研究揭示了阴/阳离子型表面活性剂分别与水解聚合物分子协同作用稳定 CO₂ 泡沫的微观机制。

关键词 CO₂ 泡沫稳定性; 泡沫液膜; 表面活性剂; 聚合物; 界面张力; 黏度; 分子动力学模拟

Synergistic effect of hydrolyzed polyacrylamide and ionic surfactant to enhance the stability of CO₂ foam: A molecular dynamics study

JIA Jihui^{1,2,3}, CAI Hang², LIANG Yunfeng⁴, TSUJI Takeshi^{3,4}, LIN Meiqin^{1,2}, PENG Bo^{1,2}

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

2 Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 贾冀辉, 蔡杭, 梁云峰, 辻健, 林梅钦, 彭勃. HPAM 聚合物与离子型表面活性剂协同稳定 CO₂ 泡沫的分子模拟研究. 石油科学通报, 2023, 01: 69-86

JIA Jihui, CAI Hang, LIANG Yunfeng, TSUJI Takeshi, LIN Meiqin, PENG Bo. Synergistic effect of hydrolyzed polyacrylamide and ionic surfactant to enhance the stability of CO₂ foam: A molecular dynamics study. Petroleum Science Bulletin, 2023, 01: 69-86. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.01.005

3 International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, Fukuoka 8190395, Japan

4 Department of Systems Innovation, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 1138656, Japan

Abstract CO₂ foam flooding is an important method at the stage of tertiary oil recovery. It is characterized by dissolving CO₂ into formation water as a dispersed phase, which can effectively control the mobility of CO₂, thus increasing the sweep efficiency of displacing phase. Meanwhile, CO₂ can be stored in the geological formations via the method, mitigating the “Global Warming Effect”. Surfactants can reduce the interfacial tension (IFT) between the CO₂ bubble and foam liquid film (i.e., water film) hence increasing the resistance to the Laplace capillary suction. Adding polymer can increase the viscosity of the foam liquid film hence retarding the liquid drainage and reducing the bubble coalescence. The two kinds of chemicals are always simultaneously used to stabilize CO₂ foam in the oilfields. However, surfactants would have different interfacial behaviors due to the different properties of headgroups, and the microscopic mechanisms of interactions between surfactant and polymer molecules at the CO₂-water interface are poorly understood. Here, classical molecular dynamics simulations were employed to investigate the influences of charge property (i.e. positively/negatively charged) on the interactions between surfactant and polymer molecules. Sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were selected to represent anionic and cationic surfactant molecules, respectively. Hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) with a hydrolysis degree of 25% was chosen to represent polymer molecules. The features of the spatial distribution of the simulated components and molecular arrangements at the CO₂-water interface were analyzed, and the relationships between macroscopic properties (such as IFT and viscosity of the foam liquid film) and detailed molecular structure were discussed. The results showed that CTAB is more powerful than SDS in terms of reducing IFT at the CO₂-water interface, the variation of IFT values is in good accordance with the changes in interfacial width and interfacial coverage. For the simulated system consisting of CTAB and HPAM, the interactions are mainly controlled by Coulomb force (attractive force). HPAM molecules are apt to be adsorbed at the interface, and are subjected to competitive adsorption with the Br⁻ counterions. The morphology can facilitate reducing the IFT values and increasing the water film thickness. For the simulated system consisting of SDS and HPAM, the Na⁺ counterions form cationic bridges between SDS and HPAM molecules at the interface. HPAM molecules distribute at the interface as well as in the bulk water phase. The morphology is not beneficial to the reduction of IFT values. The two patterns of interactions between ionic surfactant and polymer are comparable in terms of increasing the viscosity of the foam liquid film. Based on the simulation results, the synergistic effect of hydrolyzed polyacrylamide and ionic surfactant for improving CO₂ foam stability is revealed.

Keywords CO₂ foam stability; foam liquid film; surfactant; polymer; interfacial tension; viscosity; molecular dynamics simulations

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.01.005

0 引言

CO₂可以溶解在原油中,使后者体积膨胀且降低黏度,提高其在地层孔隙中的流动能力,因此CO₂驱是三次采油阶段重要的提高采收率方法^[1-2]。但是,在储层条件下CO₂相呈现超临界态,具有密度和黏度都很小的特点,常沿着地层中高渗区域发生逸窜导致过早的气体突破,储层的非均质性使这个问题变得更加严重。将CO₂气体作为分散相溶解在水中形成的CO₂泡沫体系具有高表观黏度,且可以通过贾敏效应(Jamin effect)^[3]阻塞地层中高渗透性通道,可以有效地控制CO₂相流度,克服重力分异、黏性指进等问题,提高驱替体系的波及效率,最终达到提高采收率的目标^[4-5]。此外,CO₂泡沫体系在驱油的同时,还能够实现对温室气体CO₂的地质封存^[6],减少向大气中的碳排放量,缓解全球变暖的气候问题,具有节能减排的双效收益。

当前,CO₂泡沫驱在矿场的推广应用过程中还面

临着诸多挑战^[2,5],如CO₂泡沫自身含有大面积的气-液界面且在界面处具有高吉布斯自由能,为热力学不稳定体系。在地层中经过长距离运移后,泡沫量会大幅减少,微观尺度下泡沫的“发生-运移-破灭”机制以及控制因素还不明确等^[7]。其中,科研人员们针对CO₂泡沫稳定性进行了大量理论和室内实验研究^[4,8-10]。根据拉普拉斯方程^[7,11]得知,液面曲率越大则内部压强越大,这会引液膜排液过快,泡沫失稳,加入表面活性剂可以有效降低界面张力(IFT)缓解排液。Wang等^[10]通过实验方法评价了高温高压条件下不同表面活性剂和它们之间复配对CO₂稳定性的影响,结果表明比起非离子表面活性剂,阴离子表面活性剂更加能够提高CO₂泡沫稳定性,对于高亲水亲油平衡值(HLB)的表面活性剂,稳定CO₂泡沫的能力随压强变大而增强。李亚娉等^[12]结合实验和模拟的方法研究了SDS与甜菜碱复配体系在气-液界面上的分子排布行为以及无机盐离子(Ca²⁺和Mg²⁺)对其的影响,研究表明表面活性剂复配体系具有更强的降低IFT能力,无机盐离子可

以加强复配体系中不同表面活性剂的协同效应。根据奥斯瓦尔德熟化(Ostwald ripening)理论^[7,13]得知,增加泡沫液膜的黏度和黏弹性可以抑制相邻气泡之间的气体分子的扩散作用,缓解气泡聚并现象,增加泡沫稳定性。在水相液膜中加入聚合物分子可以有效增加液膜的黏度和黏弹性,达到稳定泡沫的作用,但是较高的黏度可能会在一定程度上增加体系的IFT^[14]。江建林等^[15]通过物理实验验证了在泡沫体系中加入聚合物可以提高泡沫的表面黏度,增加泡沫的稳定性,但同时会降低聚合物—泡沫体系的起泡能力和油藏深部泡沫的再生能力。祝仰文等^[9]通过实验研究表明,聚丙烯酰胺降低了泡沫体系发泡能力和稳定性的同时使得油水界面处的IFT上升。樊泽霞等^[16]通过实验研究了室温条件下,聚合物类稳泡剂在不同环境下的稳泡能力,结果表明黄原胶(XC)的稳泡及耐盐效果最好,羧甲基纤维素钠(CMC)次之,部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)最差,在无机盐离子(Na⁺和Ca²⁺)存在的条件下,3种聚合物的稳泡能力均有所下降。

表面活性剂分子根据亲水头基电性不同(即电中性,带正电或带负电)具有不同的界面行为,聚合物分子也可以带有正、负电荷或呈电中性。通过不同类型的聚合物与表面活性剂混合使用,可以进一步地改变泡沫的界面处和液膜内部性质,研究表面活性剂与聚合物分子之间的相互作用对于理解泡沫体系的发泡和稳定过程至关重要^[17-19]。中性聚合物和带电的表面活性剂之间表现为弱相互作用,表面活性剂与带相反电荷的聚合物分子之间表现出强相互作用。Petkova等^[18]通过实验研究发现以下三种复合体系(弱相互作用):(1)阳离子表面活性剂和阳离子聚合物;(2)阳离子表面活性剂和非离子聚合物;(3)阴离子表面活性剂和非离子聚合物对于泡沫的起泡过程都有促进作用。与只含表面活性剂的体系相比,同时含有阴离子表面活性剂和阳离子聚合物的体系(强相互作用)更能够提高泡沫稳定性,但是起泡能力衰减严重。侯军伟等^[20]通过实验分析了不同种类表面活性剂(阴离子型,非离子型和甜菜碱型)加入部分水解聚丙烯酰胺(HPAM,带有负电性)溶液后两者之间配伍性关系,结果表明阴离子型表面活性剂降低二元体系黏度和IFT的能力最强,二元体系流变性随着表面活性剂含量增加先升高后降低。上述研究由于实验装置时空分辨率的限制,分子间相互作用的微观机制还不明确(如分子尺度的界面构型和分子排布)。

分子模拟技术是胶体与界面化学领域研究分子/原子体系物理和化学性质的有效方法^[21]。Wang等^[22]通过分子模拟研究发现在聚丙烯酸钠(NaPAA)一定浓

度的条件下,增加阳离子型表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(C₁₂TAB)的界面浓度会导致在气(真空)—水相的界面膜从单层吸附转变为多层结构(无C₁₂TAB时NaPAA分布在水体向内),C₁₂TAB与NaPAA之间主要通过静电力相互作用,而C₁₂TAB分子之间通过疏水尾链相互作用。Wu等^[23]通过分子模拟方法研究了聚丙烯酰胺(PAM)浓度和水解度对真空—SDS—水组成界面膜稳定性的影响,结果表明增加PAM的浓度可以增强PAM与SDS之间的相互作用,同时可以增加表面活性剂亲水头基周围水化层中水分子数量,减弱了PAM周围水分子的移动能力。他们归纳了当PAM水解度在20%~30%之间时候,泡沫稳定性最佳。这些分子模拟研究存在共同的不足之处是选择用真空代替了客观存在的气体分子,这会导致研究结果产生明显的差异。

最近本研究团队构建了CO₂泡沫液膜模型,并将拉普拉斯毛细管自吸效应的概念应用到分子动力学模拟计算中,从而更有效的描述了泡沫液膜及泡沫体系的稳定性^[24]。与此同时,我们研究了十二烷基硫酸钠(SDS)降低CO₂与水相之间IFT的影响因素。然而,两者界面处不同类型表面活性剂与聚合物分子之间相互作用机制,以及其对界面膜性质和液膜内部结构的影响还不够明确。本研究利用经典分子动力学模拟方法,深入研究不同类型表面活性剂(阴离子型SDS和阳离子型CTAB)分别与水解聚合物(HPAM)分子在CO₂与水相界面处的相互作用,探讨分子排布,吸附形态及其对相界面处IFT和液膜黏度的影响。尝试将微观结构与宏观性质建立连接,旨在揭示阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂分别与聚合物的协同作用以及该过程对CO₂泡沫稳定性的影响机理。

1 模型建立与模拟流程

本研究采用GROMACS软件进行分子模拟^[25],其中水分子和CO₂分子分别采用SPC/E模型^[26]和EPM2模型^[27],溴离子(Br⁻)、钠离子(Na⁺)采用与SPC/E兼容性良好的离子模型^[28-29]。根据之前的分子模拟研究结果表明,SPC/E和EPM2模型在CO₂/水体系中计算的IFT与实验结果具有良好的一致性^[30-33]。图1a,1b,1c所示分别为离子型表面活性剂SDS,CTAB和水解聚合物HPAM的分子模型,三者均采用CHARMM力场模型^[34-35]。基于Wu等^[23]的研究结果,本模拟中HPAM聚合度设置为20,每条链有5个酰胺基团水解成羧酸钠且均匀分布,即水解程度为25%。图1d为所构建的分子模拟体系的初始构型,其中X、Y、Z方向

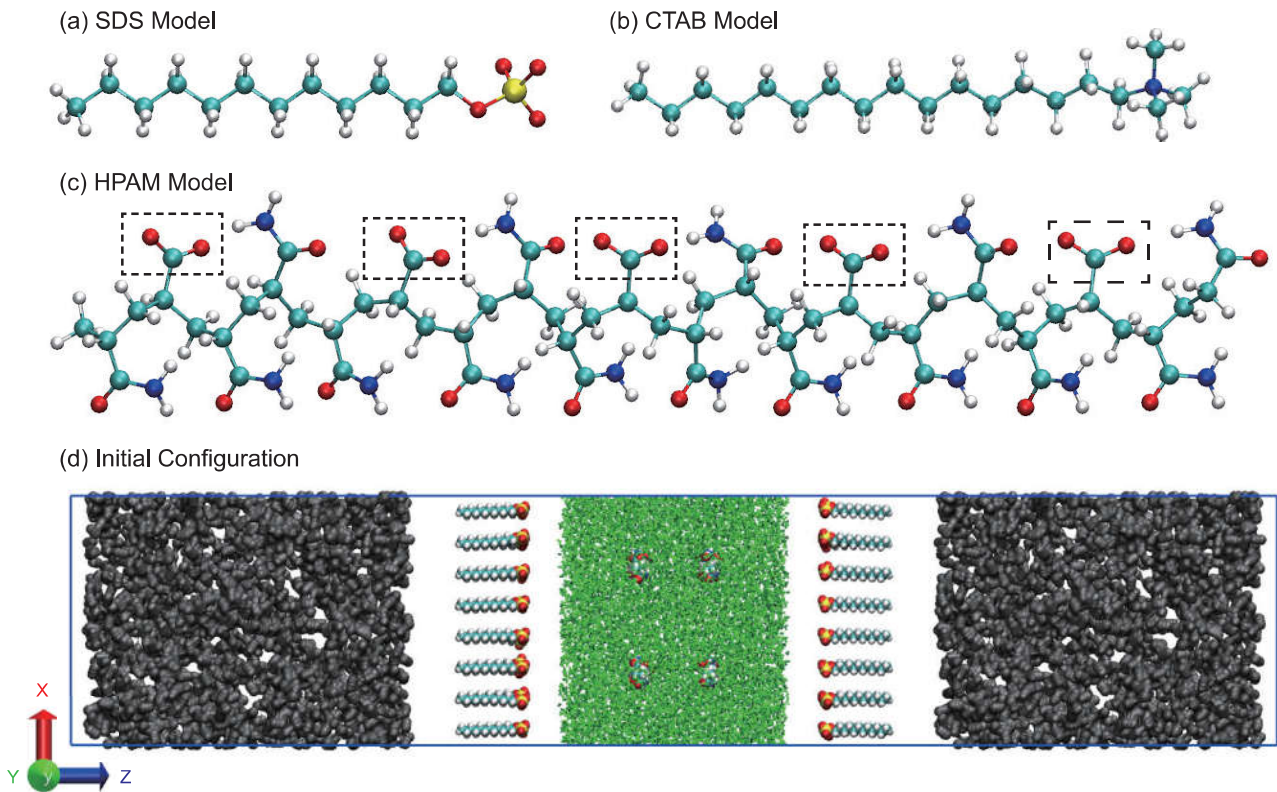


图1 本研究中所用到的表面活性剂和聚合物分子模型,以及分子模拟所用到的初始构型结构。(a)SDS模型;(b)CTAB模型;(c)HPAM模型,虚线框处为水解后形成的羧基,所占比例为总数的25%。青色代表碳(C)原子,白色代表氢(H)原子,红色代表氧(O)原子,黄色代表硫(S)原子,蓝色代表氮(N)原子。(d)分子模拟的初始构型图。中间为水相(绿色),左右两端是CO₂相(黑色),表面活性剂分子(SDS/CTAB)放置在水相与CO₂相中间,HPAM分子插在水相内部

Fig. 1 Molecular models for surfactant and polymer molecules used in the simulations. (a) SDS model; (b) CTAB model; (c) HPAM model, the dashed lines represent the hydrolyzed part (carboxyl terminal) of HPAM molecule with the hydrolysis degree of 25%. Cyan color denotes carbon (C) atom. White color denotes hydrogen (H) atom. Red color denotes oxygen (O) atom. Yellow color denotes sulfur (S) atom. Blue color denotes nitrogen (N) atom. (d) Initial configuration for the simulated systems. Water phase is placed in the middle (green part), CO₂ phases are placed on the right and left sides. Surfactant (SDS/CTAB) molecules are placed between water and CO₂ phases. HPAM molecules are inserted into the water phase

上尺寸分别为7.00 nm, 7.00 nm和34.00 nm。系统为“三明治”结构,中间为水相(插入有4个HPAM分子,采用Na⁺作为平衡离子),包含10000个水分子,左右两侧为CO₂相,总共包含3000个CO₂分子,水相与CO₂相之间分布有离子型表面活性剂分子(SDS或CTAB),分子数共132个(每个界面处表面活性剂分子数66个,分子个数参考Fan等^[24]文章中的界面参数)。此外,我们还构建了分别只含有阴离子型表面活性剂SDS,阳离子型表面活性剂CTAB,水解聚合物HPAM的泡沫体系(在初始构型中位置同图1d),以及纯CO₂-水两相的泡沫体系(作为空白参照体系),具体参数见表1。

模拟开始前,需先采用等温—等压(NPT)系综对CO₂相和水相进行预平衡处理,然后构建图1d中所示的初始构型,并采用最速下降法对6个模拟体系的

初始构型分别进行系统能量最小化处理。接着采用等温—等压—等截面积(NPnAT)系综进行分子动力学模拟,温度和压强分别设定为50 °C和20 MPa,兰纳—琼斯势和静电相互作用的截断半径为1.1 nm,其中静电相互作用采用粒子网格(Particle Mesh Ewald)求和方法进行计算,模拟计算的时间步长为1 fs,整体模拟时间40 ns。整个模拟分为两个阶段,首先采用Berendsen算法进行压力和温度控制,模拟时间5 ns,目的是使模拟体系尽快达到平衡状态。然后采用Nose—Hoover算法进行温度控制,采用Parrinello—Rahman算法进行压力控制,模拟时间35 ns,目的是计算各模拟体系在平衡状态下的热力学性质。为了计算结果具有良好的统计性,采用最后5 ns的数据进行分析并画图。此外,针对CO₂泡沫液膜的剪切黏度计

算, 利用正则(NVT)系综又续跑了 100 ps。如图 2 所示, 通过模拟体系内部势能随时间变化趋势判断, 所有模拟体系在第一阶段便很快达到了体系的平衡状态。本研究中对模拟结果的分子结构渲染图由 Visual Molecular Dynamics(VMD)软件生成。

2 结果与讨论

2.1 模拟体系的平衡构型与密度分布特征

图 3 所示为最终平衡状态(40 ns)时 6 种模拟体系的分子构型图, CO₂ 与水相界面都是较为平整的, 且垂直于 Z 轴方向, 其中有少量的 CO₂ 分子溶解在水相

中。离子型表面活性剂分子的头基朝向水相, 疏水尾链有的垂直地插入到 CO₂ 相中, 有的则弯曲地平躺在两相界面上。只含有表面活性剂的体系中, 平衡离子较为集中地分布在界面上。

图 4 为 6 个模拟体系中各组分沿着 Z 轴方向质量密度分布图。在纯 CO₂—水相体系(图 4a)和只含 HPAM 的体系(图 4b)中, CO₂ 在两相界面处都有明显的吸附现象(红色箭头所指处), 加入表面活性剂后会抑制 CO₂ 在界面处的吸附行为, 且改变了 CO₂ 曲线体相边界的位置和其在相界面过渡区域的斜率。SDS 曲线的峰值与水相曲线相交, 说明 SDS 分子与水分子之间的相互作用更强。CTAB 曲线的峰值与 CO₂ 曲线

表 1 各模拟体系中的分子种类与数量

Table 1 The constituents and amount of each constituent in the simulated systems

模拟体系	CO ₂	H ₂ O	SDS	CTAB	HPAM
空白参照体系	3000	10000			
聚合物体系 (HPAM)	3000	10000			4
阳离子表面活性剂体系 (CTAB)	3000	10000		132	
阴离子表面活性剂体系 (SDS)	3000	10000	132		
阳离子表面活性剂/聚合物体系 (CTAB/HPAM)	3000	10000		132	4
阴离子表面活性剂/聚合物体系 (SDS/HPAM)	3000	10000	132		4

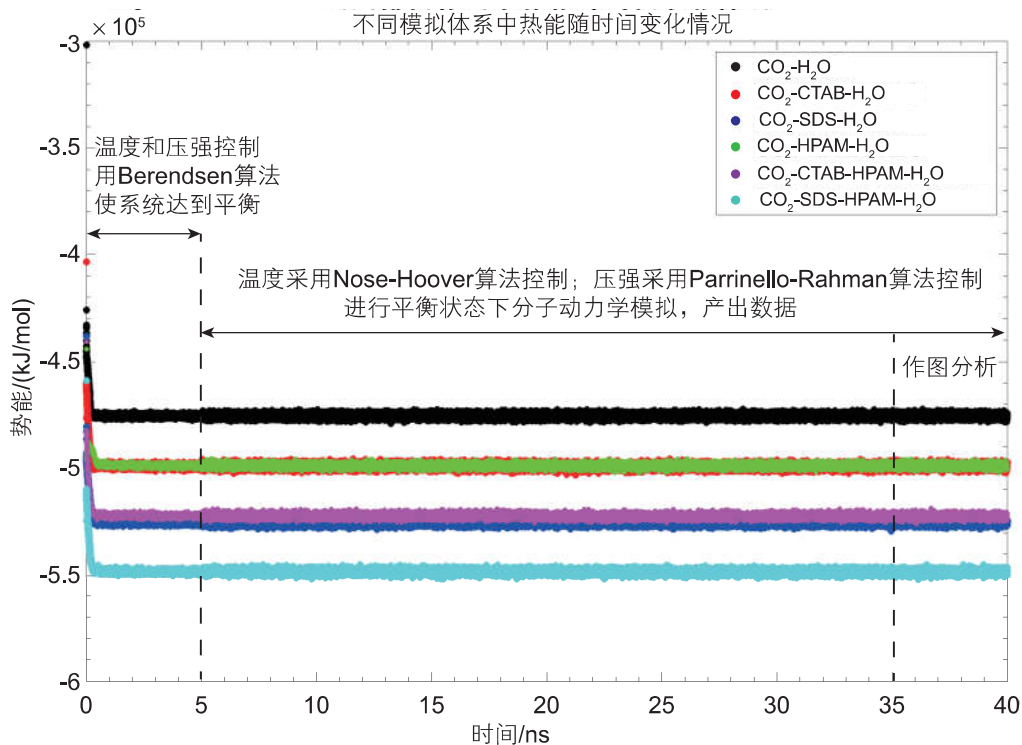


图 2 不同模拟体系的势能随整体模拟时间的变化趋势(注: 纵坐标的数值需要乘以 10^5 , 后者写在纵坐标的最上端)

Fig. 2 Variation of potential with simulation time for each system (Note: the value that is shown on the Y axis should multiply 10^5 , which is written on the top of the figure.)

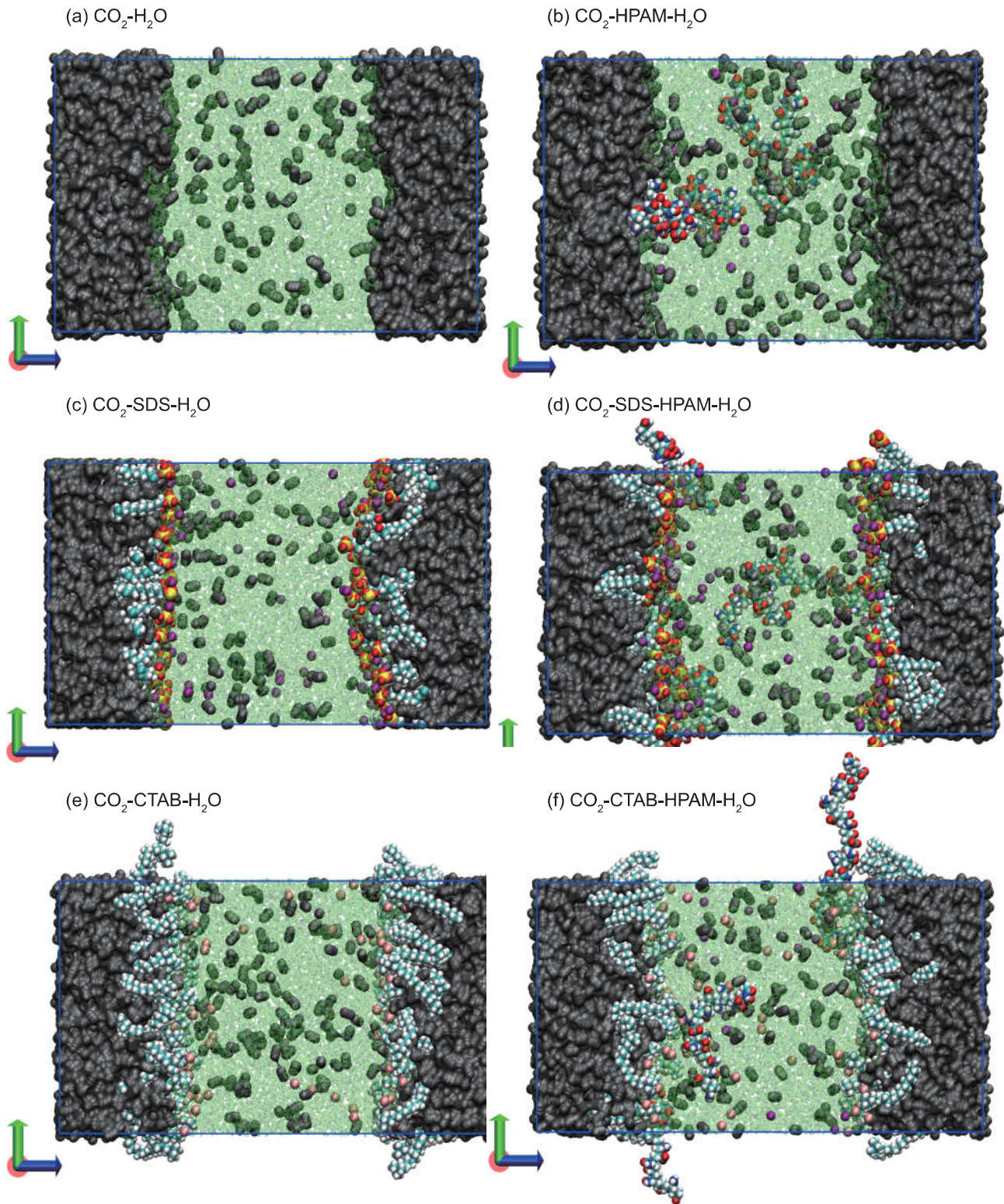


图3 所有模拟体系在最后状态下的平衡构型(40 ns时)。青色代表C原子,白色代表氢H原子,红色代表O原子,黄色代表S原子,蓝色代表氮N原子。中间绿色区域代表水相,左右两端黑色区域代表 CO_2 相,紫色球代表钠离子(Na^+),粉色球代表溴离子(Br^-)

Fig. 3 Final Snapshots of each system at 40 ns under equilibrium state. Cyan color denotes C atom. White color denotes H atom. Red color denotes O atom. Yellow color denotes S atom. Blue color denotes N atom. The green part in the middle represents the water phase, and the black parts on the two sides represent the CO_2 phases. The purple ball denotes sodium ion (Na^+) and the pink ball denotes bromide ion (Br^-)

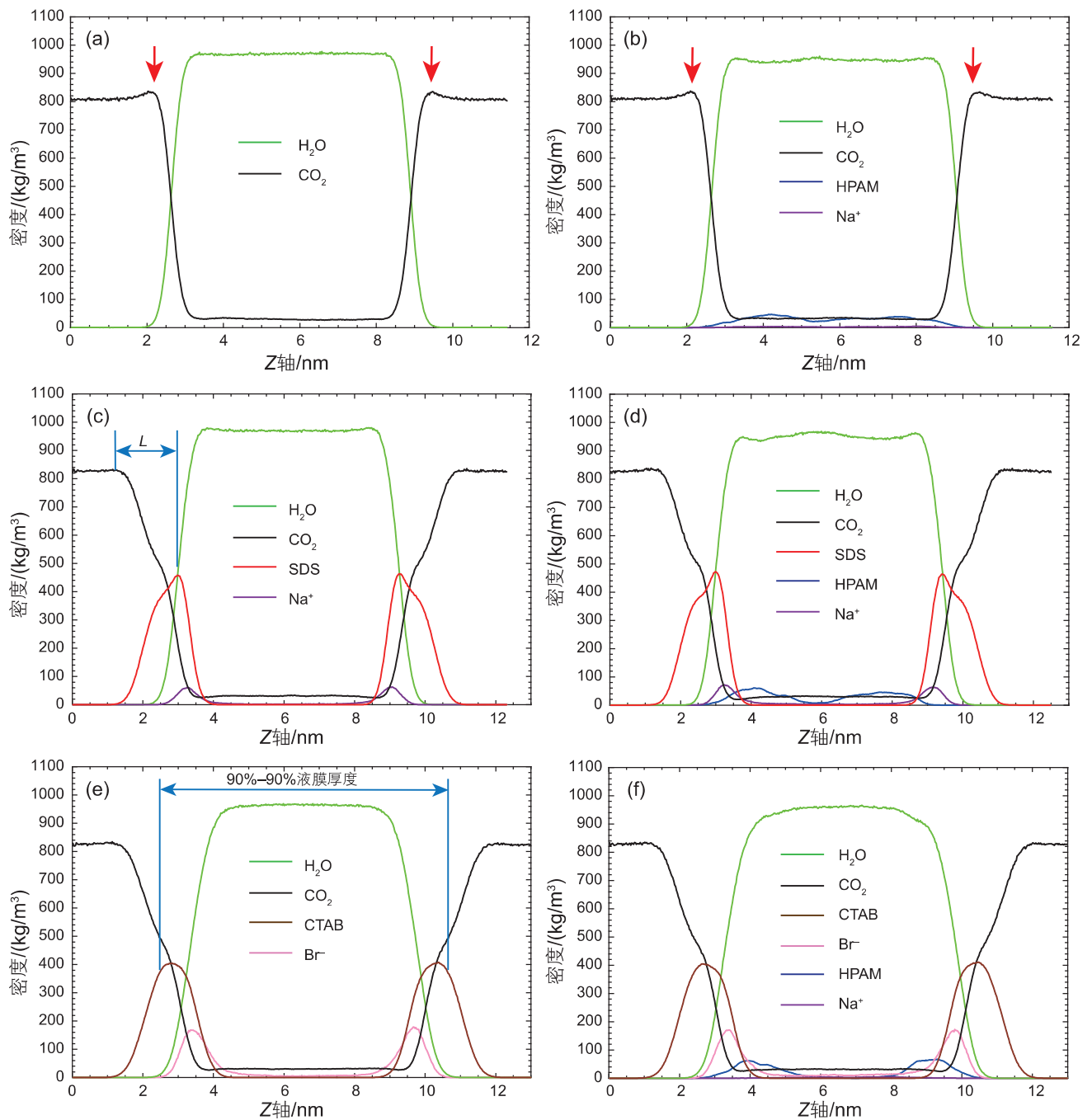


图 4 所有模拟体系在平衡状态下各组分沿着 Z 轴(垂直于界面)的质量密度分布图。(a) 空白参照体系; (b) 聚合物体系; (c) 阴离子表面活性剂体系; (d) 阴离子表面活性剂/聚合物体系; (e) 阳离子表面活性剂体系; (f) 阳离子表面活性剂/聚合物体系

Fig. 4 Mass density distribution along the Z axis that is normal to CO₂-water interface of each system under final equilibrium state. (a) pure CO₂-water binary system; (b) the system containing HPAM; (c) the system containing SDS; (d) the system containing SDS/HPAM; (e) the system containing CTAB; (f) the system containing CTAB/HPAM

相交, 说明CTAB分子与CO₂分子之间溶剂化作用更强。对比两种表面活性剂曲线的峰值, SDS大于CTAB是由于其头基中的硫(S)原子质量大于后者头基中的氮(N)原子质量。阴离子表面活性剂/聚合物体系(图4d)中, HPAM在两相界面处和水相内部均有出现。阳离子表面活性剂/聚合物体系(图4f)中, HPAM主要集中分布在

CO₂和水的相界面处, 水相内部没有HPAM存在。这是由于聚丙烯酰胺水解后形成的HPAM中的羧基带有负电荷, 与带正电荷的CTAB头基相互吸引, 而与带负电荷的SDS头基相互排斥造成的。图4c中定义了界面宽度L为CO₂体相边界处密度最大值到水相边界过渡区的中值点之间的距离^[24]。由表2可知, 纯CO₂—

水的两相体系中界面宽度为 0.606 nm, 在加入两种表面活性剂后界面宽度均显著增加(达到 3 倍以上), 其中含阳离子表面活性剂 CTAB 体系中 CO_2 -水相界面宽度达到 2.281 nm, 这与其较长的疏水尾链有关。在水相中加入 HPAM 后, 均会减小原有的界面宽度(改变程度小于 5%)。

为了进一步研究水解聚合物 HPAM 与不同类型离子表面活性剂 CTAB 和 SDS 分子之间相互作用的微观过程, 我们对比了 SDS/HPAM 和 CTAB/HPAM 体系中分子构型随模拟时间的变化特征(图 5)。在 SDS/HPAM 体系中, 在开始阶段所有 HPAM 分子均分布在水相内部, 由于碳链较长而发生了一定程度的弯曲。在 20 ns

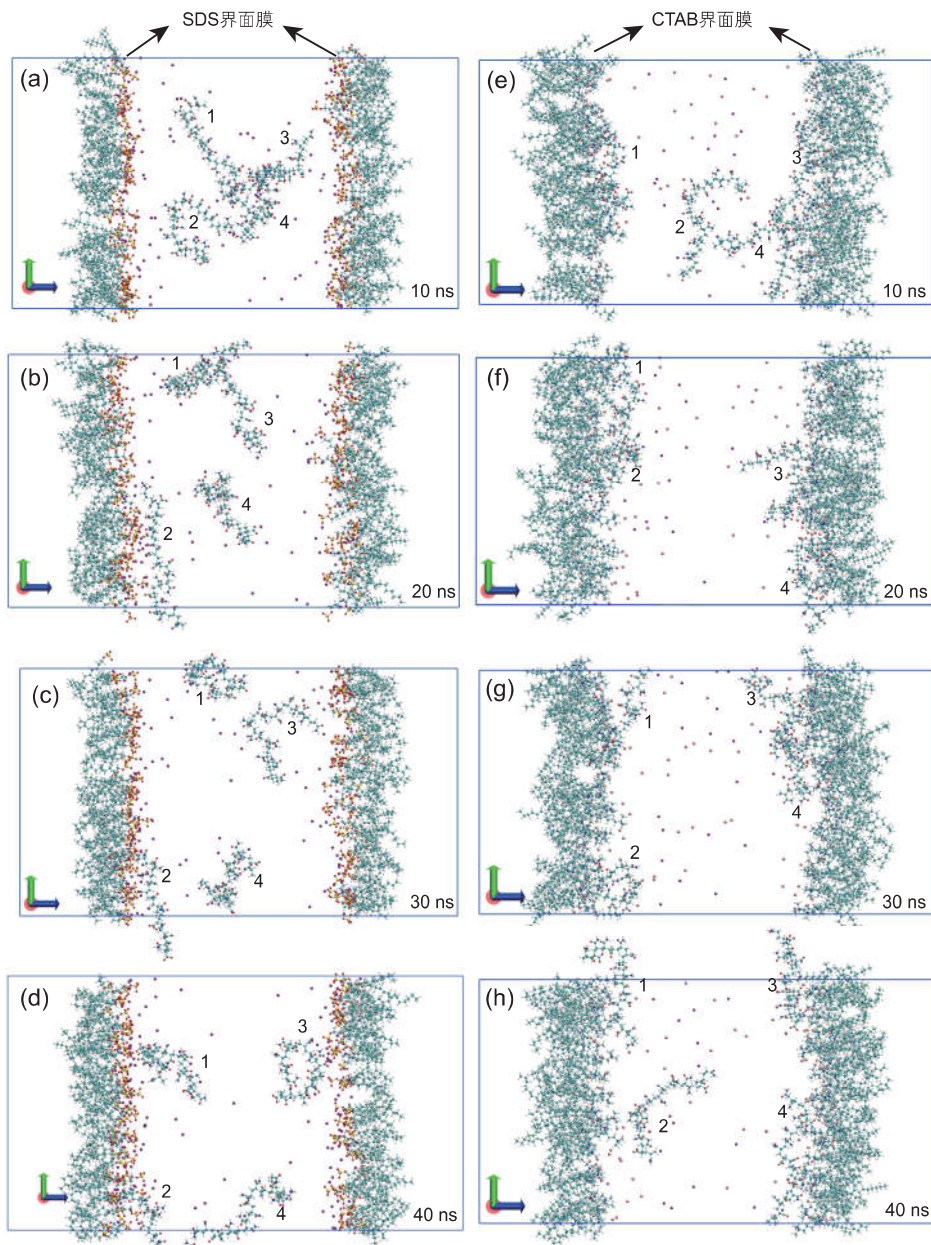


图 5 离子型表面活性剂与聚合物分子间相互作用随模拟时间变化的分子构型图。(a-d) 阴离子表面活性剂(SDS)/聚合物(HPAM)体系; (e-h) 阳离子表面活性剂(CTAB)/聚合物(HPAM)体系。紫色球为 Na^+ ; 粉色球为 Br^- ; 红色球为 O 原子; 黄色球为 S 原子; 青色球为 C 原子; 白色球为 H 原子; 蓝色球为 N 原子

Fig. 5 Evolution of molecular configuration with simulation time for the interaction between ionic surfactant and polymer. (a-d) SDS/HPAM system; (e-h) CTAB/HPAM system. The purple ball denotes sodium ion (Na^+), and the pink ball denotes bromide ion (Br^-). Cyan color denotes C atom. White color denotes H atom. Red color denotes O atom. Yellow color denotes S atom. Blue color denotes N atom

时, 2号HPAM分子运移到了左侧SDS界面膜附近, 中间清晰可见“隔着”一些平衡离子Na⁺。在40 ns时, 1号和3号HPAM分子也分别运移到左、右两侧SDS界面膜附近。同样地, 这两个HPAM分子与SDS界面膜之间也存在着平衡离子Na⁺, 而4号HPAM分子仍然游离在水相内部。在CTAB/HPAM体系中, 在10 ns时, 已经有3个HPAM分子(1号, 3号和4号)吸附到了CTAB界面膜上, 且两者之间贴合得十分紧密。从20~30 ns, 所有HPAM分子都吸附到了界面膜上, 视觉上几乎与后者“融为一体”。在40 ns时, 2号HPAM分子稍微离开了界面膜一定的距离, 且其与界面膜中间出现了平衡离子Br⁻, 貌似是被后者从界面

上“置换”了出来。

由于SDS的头基与HPAM分子中羧基都带负电荷, 二者接触会产生排斥作用, 因此界面处需要带正电荷的平衡离子Na⁺出现在二者中间用以屏蔽斥力, 这样便可以形成相对稳定的盐桥SO₄⁻-Na⁺-COO⁻结构。CTAB的头基与HPAM分子具有相反的电性, 二者接近后会发生相互吸引, 因此HPAM很快地吸附到了表活剂界面膜上。同时, 模拟体系中平衡离子Br⁻与CTAB头基也具有相反电性, 同样会被吸引到界面上, 因此HPAM和平衡离子Br⁻便会在CTAB界面膜处产生竞争吸附现象。图6是SDS/HPAM和CTAB/HPAM两个模拟体系中HPAM分子和平衡离子Na⁺, Br⁻在X—

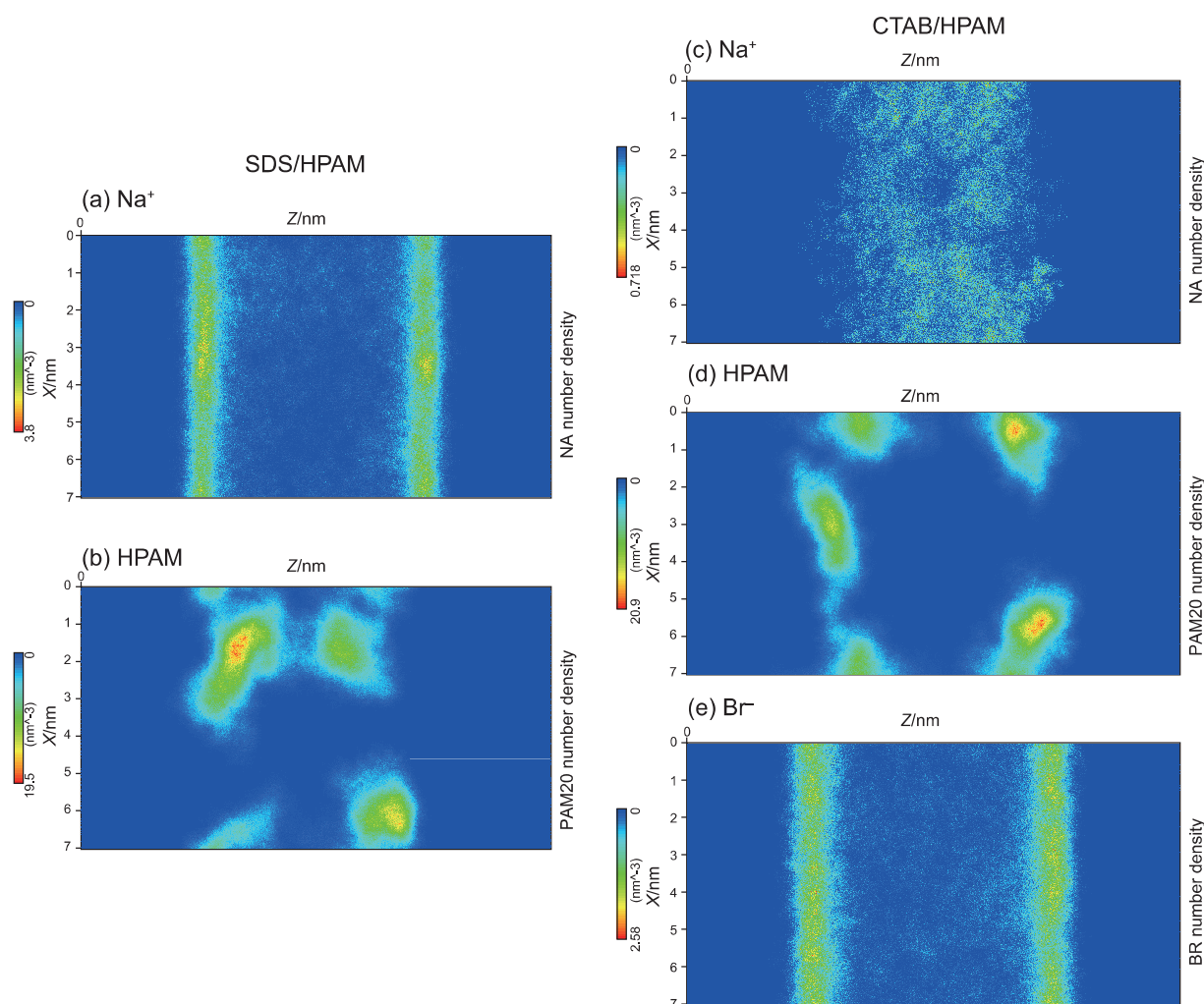


图6 离子型表面活性剂/聚合物模拟体系中, 平衡状态下(35~40 ns)平衡离子和水解聚合物HPAM的二维平面(X—Z)上密度分布图。(a)SDS/HPAM体系中Na⁺密度分布;(b)SDS/HPAM体系中HPAM密度分布;(c)CTAB/HPAM体系中Na⁺密度分布;(d)CTAB/HPAM体系中HPAM密度分布;(e)CTAB/HPAM体系中Br⁻密度分布

Fig. 6 Two-dimensional drawing of the number density of counterions and HPAM for ionic surfactant/polymer-contained systems. (a) Na⁺ in SDS/HPAM system; (b) HPAM in SDS/HPAM system; (c) Na⁺ in CTAB/HPAM system; (d) HPAM in CTAB/HPAM system; (e) Br⁻ in CTAB/HPAM system

Z平面上的密度分布热点图。在前者中, Na^+ 集中分布在界面处, HPAM在水相内部和靠近界面处均有分布(绿色区域), 但主要分布在界面附近(红色和黄色区域)。在后者体系中, Na^+ 均匀地分布在水相中, 而 Br^- 集中分布在界面处。值得注意的是HPAM分子也都分布在界面附近, 且其分布区域与 Br^- 分布情况有明显的重合, 说明二者在该区域中存在竞争吸附现象。接下来分析这两种不同的相互作用形式对 CO_2 泡沫体系相界面处与液膜内部性质的影响。

2.2 CO_2 与水相之间的界面性质与微观结构

2.2.1 界面张力 (IFT)

IFT受到界面层分子间相互作用的控制, 是同类分子之间的内聚能和非同类分子间的黏附能的综合作用决定的^[36]。IFT是 CO_2 泡沫液膜排液的主要驱动力, 是影响 CO_2 泡沫体系稳定性的重要参数, 可以由下面计算公式得到^[30-33]:

$$\sigma = \frac{1}{2}L_z \times \left[P_{zz} - \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \right] \quad (1)$$

式中 σ 为相界面处IFT, L_z 表示体系沿着Z轴方向的长

度; P_{xx} 、 P_{yy} 、 P_{zz} 分别表示沿着X、Y、Z轴方向的轴向压力。

图7所示为各模拟体系在最终平衡状态下计算得到的IFT结果。在纯 CO_2 -水体系中IFT为32.457 mN/m, 这与文献中报道的结果(33.21mN/m)十分接近^[37]。根据分子表面张力波理论(Molecular Capillary Wave Theory), 在这种情况下IFT的大小与界面宽度成反比^[37-38]。在表面活性剂界面膜存在的情况下, 界面覆盖率也会对IFT产生很大影响^[39](下文进行讨论)。单独加入离子型表面活性剂(SDS或CTAB)的情况下能够大幅度地减少IFT, 而在只加入HPAM时IFT略有上升, 这与实验结果是一致的^[9-10,12,14]。CTAB降低 CO_2 与水之间IFT的能力明显强于SDS, 这个模拟结果也得到了实验的验证^[40]。在表面活性剂和HPAM同时存在的情况下, 两种作用模式对于IFT的影响不同。在CTAB体系中加入HPAM后IFT有所下降, 降幅为9.2%。相比之下, 在SDS体系中加入HPAM后模拟体系的IFT略有增加, 增幅为6.1%。由此可见, 当HPAM分子通过静电作用吸附在表面活性剂形成的界面膜上时更加有利于降低IFT^[18], 而HPAM分布在水相中或者与表面活性剂头基、

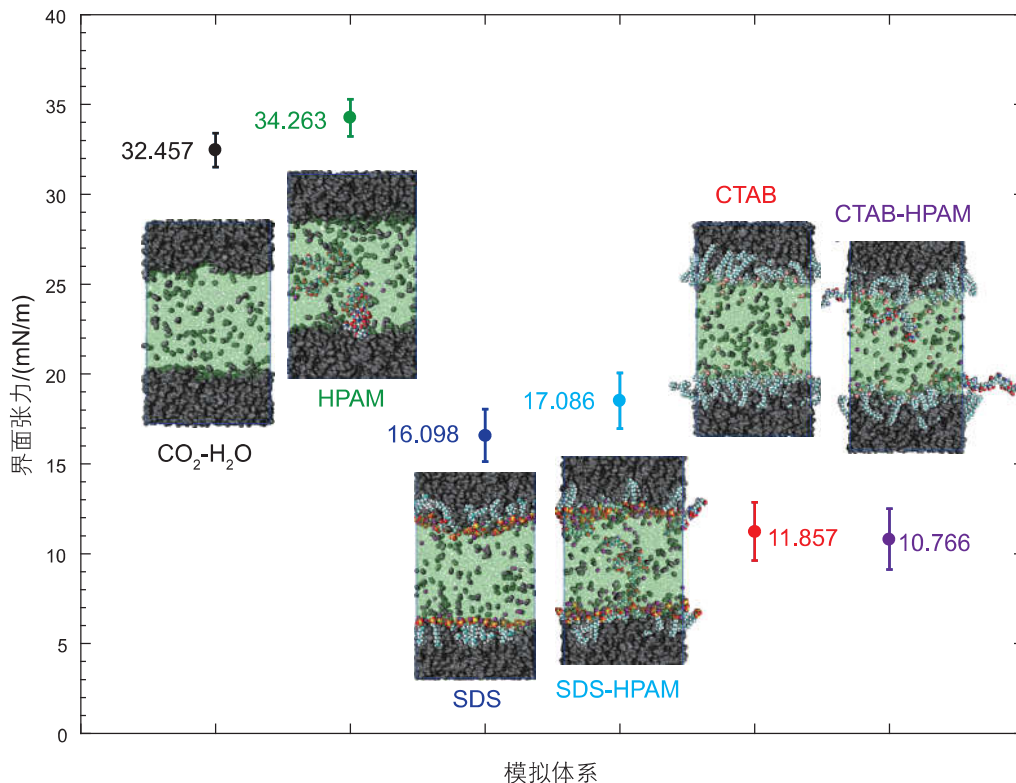


图7 所有模拟体系在最终平衡状态下 CO_2 与水相之间界面张力的对比图, 内部插图分别对应图3中的子图(注: 文献37中报道的纯 CO_2 与水相之间IFT为33.21mN/m)

Fig. 7 Interfacial tensions at the CO_2 -water interface of each simulated system under the final equilibrium state. The insets correspond to the panels in Fig.3 (Note: literature reported that the IFT value of pure CO_2 -water interface is 33.21 mN/m)

平衡离子三者间形成盐桥结构时, IFT会有小幅度的上升。

2.2.2 界面覆盖率

界面覆盖率 φ 描述的是表面活性剂分子形成的界面膜在CO₂与水相之间的覆盖程度。若覆盖程度越高,则两相界面处的空隙越少,此时界面膜能够有效阻止非同类分子(CO₂与水)之间的相互作用,从而减小相界面处单位面积上的能量,即IFT^[39]。该参数可以用于纵向对比同种表面活性剂在不同界面浓度下的界面性能,也能够横向对比相同界面浓度下不同种类表面活性剂在界面处的聚集形态,它可以由下面计算公式得到:

$$\varphi = \frac{n_{\text{blank}} - n_{\text{surfactant}}}{n_{\text{blank}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: n_{blank} 为不包含表面活性剂和聚合物条件下,CO₂和水的两相体系中与CO₂分子距离小于或等于0.70 nm的水分子的数目, $n_{\text{surfactant}}$ 为含有表面活性剂的模拟体系中,CO₂与水两相的界面处与CO₂分子距离小于或等于0.70 nm的水分子数量。

由图8可知,阳离子型表面活性剂CTAB体系的界面覆盖率明显高于阴离子型表面活性剂SDS体系,且在水相中加入HPAM后两个表面活性剂体系的界面覆盖率都有小幅度的上升(分别使原SDS体系和CTAB体系

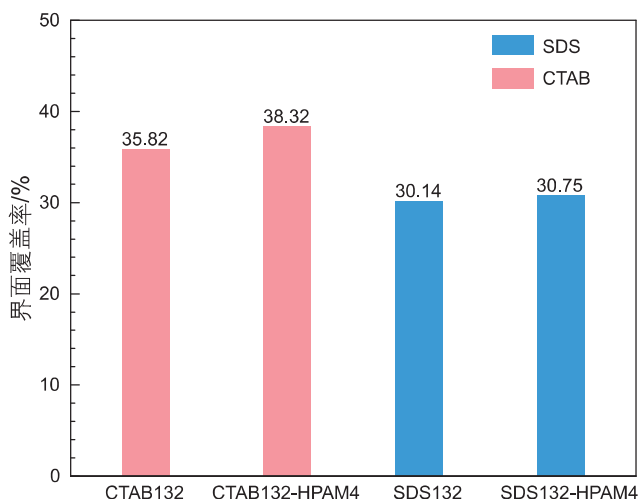


图8 阳离子表面活性剂(CTAB)体系,阳离子表面活性剂/聚合物(CTAB/HPAM)体系,阴离子表面活性剂(SDS)体系和阴离子表面活性剂/聚合物(SDS/HPAM)体系在最终平衡状态下CO₂与水相之间的界面覆盖率

Fig. 8 Interfacial coverages at the CO₂-water interface under the final equilibrium state of cationic surfactant (CTAB), cationic surfactant/polymer (CTAB/HPAM), anionic surfactant (SDS), and anionic surfactant/polymer (SDS/HPAM) systems

的界面覆盖率提高了2%和7%)。主要包括两个方面原因,一方面HPAM上的羧基和氧原子可以通过氢键作用吸引水分子(从界面处向液膜内移动),另一方面,界面处出现HPAM分子后会挤压原有水分子的排布空间同时减少界面处的空隙,使相界面附近的水分子向液膜内部运移。这两个过程都可以使界面处相互作用的CO₂和水分子数量减少,但显然HPAM与Br⁻在界面处的吸附竞争模式能够更加有效地提高界面覆盖率,且有利于降低界面处IFT。

2.2.3 表面活性剂界面膜与水相的相互作用

表面活性剂分子形成的界面膜与水相的相互作用可以通过亲水头基与界面附近水分子之间的径向分布函数(RDF)表示,其可以认为是某组分局部密度与主体密度的比值,表明离参考原子一定距离时另一原子出现的概率^[41]。如图9所示,SDS和CTAB亲水头基周围均有两个明显的水化层(RDF曲线分别有两个峰)。相比CTAB,SDS头基周围分布的水分子数量更多,且水化层距离头基的距离更近,说明SDS的亲水头基与水分子之间相互作用力更强,这是由于SO₄⁻离子的亲水性更强,其含有的4个氧原子都可以和水分子形成较强的氢键作用,而CTAB分子头基中只有一个氮

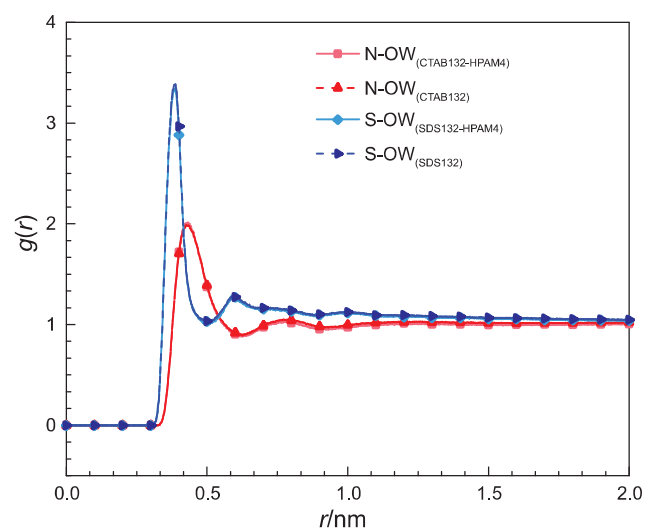


图9 阳离子表面活性剂(CTAB)体系,阳离子表面活性剂/聚合物(CTAB/HPAM)体系,阴离子表面活性剂(SDS)体系和阴离子表面活性剂/聚合物(SDS/HPAM)体系在最终平衡状态下,CO₂-水相界面处表面活性剂亲水头基与水分子之间的径向分布函数

Fig. 9 Radial distribution function (RDF) between the hydrophilic headgroups of surfactant and water molecules under the final equilibrium state of cationic surfactant (CTAB), cationic surfactant/polymer (CTAB/HPAM), anionic surfactant (SDS) and anionic surfactant/polymer (SDS/HPAM) systems

原子可以与水分子形成氢键作用。同一种表面活性剂在加入HPAM前后的RDF曲线几乎重合说明HPAM对于界面处表面活性剂亲水头基与水分子之间的相互作用没有影响。

图10是表面活性剂CTAB和SDS的亲水头基与平衡离子(Br^- 和 Na^+)之间的RDF曲线,以及加入HPAM对RDF曲线的影响。对比可知,相界面附近的平衡离子在SDS体系中分布得更加有序,出现结构化分层现象(有3个峰且前两个十分明显)。在SDS体系中加入HPAM前后RDF曲线几乎没有变化,说明 $\text{SO}_4^- - \text{Na}^+ - \text{COO}^-$ 盐桥结构未影响SDS与平衡离子 Na^+ 之间的相互作用。在CTAB体系中加入HPAM后, $\text{N}-\text{Br}^-$ 曲线的峰值降低,说明HPAM与 Br^- 的竞争吸附关系挤压了后者在界面附近的排布空间,削弱了CTAB与平衡离子 Br^- 之间的作用强度。 Na^+ 主要分布在水相内部(参见图6c),所以 $\text{N}-\text{Na}^+$ 曲线没有峰值,而是随着距离的增加略有上升。

2.2.4 表面活性剂界面膜与 CO_2 相的相互作用

溶剂可及表面积(SASA)是指溶剂(CO_2 相)可接触到的表面活性剂(CTAB或SDS)分子的表面积^[24],即 CO_2 相与表面活性剂疏水尾链的接触面积。SASA越大,说明溶剂化作用越强,表活剂分子疏水尾链与 CO_2 分子的互溶性能越好。如图11所示,含CTAB体

系的SASA值比含SDS体系的SASA值更大,这可能是由于前者具有更长的碳链可以更深入地插入到 CO_2 相中,增加二者的接触面积。在两种表活剂体系中分别加入HPAM后SASA值均有所减小(SDS减小4%,CTAB减小3.8%),这意味着HPAM与表活剂头基的两种作用模式都会“牵引”表活剂分子向水相方向移动,因此减少了 CO_2 相与表活剂疏水尾链的接触面积。根据SASA数值减小的幅度判断二者影响的差别是可以忽略不计的。

2.3 水相液膜性质与微观结构

2.3.1 液膜厚度

图4e中定义了 CO_2 泡沫体系的液膜整体厚度为左右两侧表面活性剂界面膜密度峰值90%(外侧两点)之间的距离,即“90%—90%液膜厚度原则”^[42]。表2中统计了含有表活剂界面膜的4个体系中液膜厚度情况。CTAB体系中的液膜厚度明显大于SDS体系中的液膜厚度,这个结果与界面宽度一致,主要因为CTAB疏水尾链更长且插入 CO_2 相更深。在水相中加入HPAM后,两种表活剂体系的液膜厚度均有所增长,这是因为前者占据了水分子的体积使液膜体积膨胀导致的。HPAM与 Br^- 在CTAB界面膜附近的竞争吸附关系使液膜变厚了18%,而盐桥结构 $\text{SO}_4^- - \text{Na}^+ - \text{COO}^-$

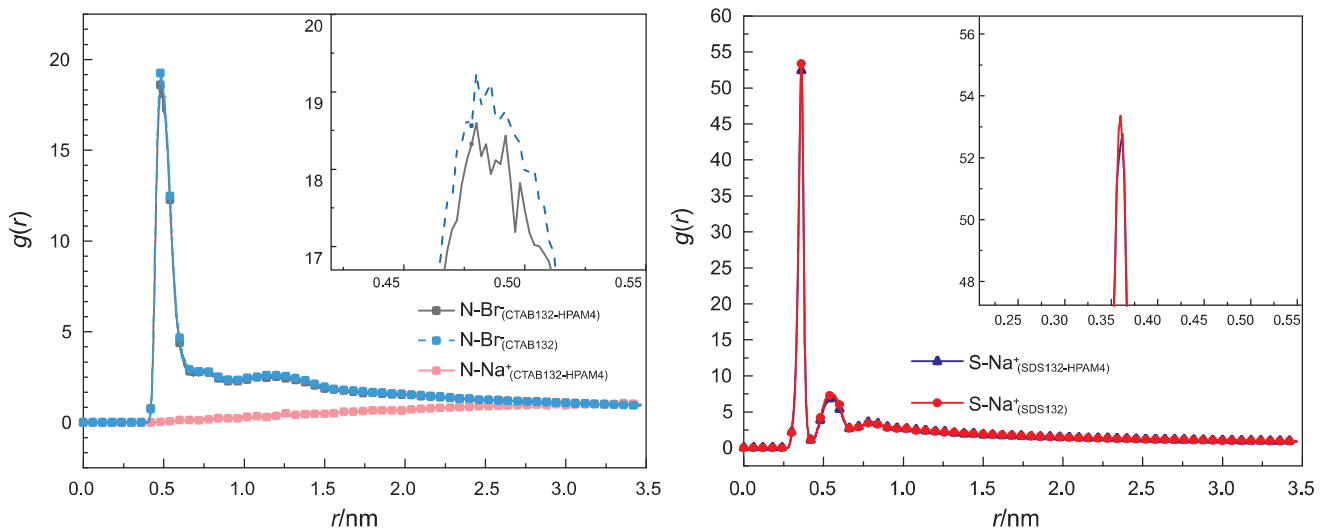


图10 阳离子表面活性剂(CTAB)体系,阳离子表面活性剂/聚合物(CTAB/HPAM)体系,阴离子表面活性剂(SDS)体系和阴离子表面活性剂/聚合物(SDS/HPAM)体系在最终平衡状态下, CO_2 -水相界面处表面活性剂亲水头基与平衡离子之间的径向分布函数。(a)CTAB头基中N原子与平衡离子 Br^-/Na^+ 的径向分布函数。(b)SDS头基中S原子与平衡离子 Na^+ 的径向分布函数

Fig. 10 Radial distribution function (RDF) between the hydrophilic headgroups of surfactant and counterions under the final equilibrium state of cationic surfactant (CTAB), cationic surfactant/polymer (CTAB/HPAM), anionic surfactant (SDS) and anionic surfactant/polymer (SDS/HPAM) systems. (a) RDF between N atoms of the headgroup on CTAB molecules and Br^-/Na^+ ions. (b) RDF between S atoms of the headgroup on SDS molecule and Na^+ ions

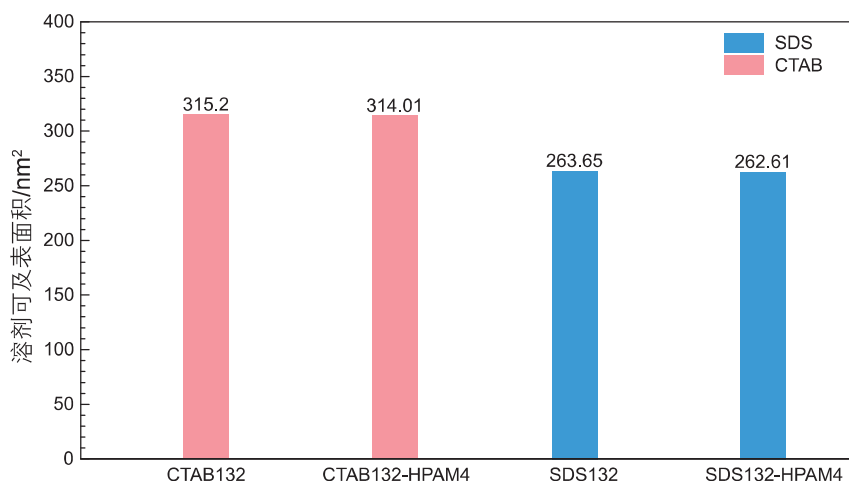


图 11 阳离子表面活性剂(CTAB)体系, 阳离子表面活性剂/聚合物(CTAB/HPAM)体系, 阴离子表面活性剂(SDS)体系和阴离子表面活性剂/聚合物(SDS/HPAM)体系在最终平衡状态下, 界面处表面活性剂分子疏水尾链的溶剂(CO₂相)可及表面积(SASA)

Fig. 11 Solvent accessible surface area (SASA) of surfactant alkyl tails under final equilibrium state of cationic surfactant (CTAB), cationic surfactant/polymer (CTAB/HPAM), anionic surfactant (SDS) and anionic surfactant/polymer (SDS/HPAM) systems

表 2 各个模拟体系在平衡状态下个界面宽度, 黏度和液膜中水分子的扩散系数

Table 2 Interfacial width, shear viscosity, and diffusion coefficient of water molecules under final equilibrium state in the simulated systems

模拟体系	界面宽度 /nm	液膜厚度 /nm	剪切黏度 /(10 ⁻³ kg m ⁻¹ s ⁻¹)	水分子扩散系数 /(10 ⁻⁵ cm ² /s)
空白参照体系	0.606	—	0.229	4.489 ± 0.172
聚合物体系(HPAM)	0.579	—	0.336	4.066 ± 0.205
阳离子表面活性剂体系(CTAB)	2.281	8.238	0.420	3.965 ± 0.086
阴离子表面活性剂体系(SDS)	1.837	6.804	0.302	3.905 ± 0.052
阳离子表面活性剂/聚合物体系(CTAB/HPAM)	2.203	8.389	0.523	3.739 ± 0.170
阴离子表面活性剂/聚合物体系(SDS/HPAM)	1.790	6.858	0.383	3.477 ± 0.012

注: 界面宽度为图 4 中左右两个界面宽度的平均值。剪切黏度是分别采用三个应力张量 XY, YZ 和 XZ 计算得到的黏度平均值。

使液膜增厚了 8%。Bergeron 等^[43]报道即使界面处分布的聚合物和表面活性剂分子浓度相对较低时, 二者之间的强相互作用(即 HPAM/CTAB 体系)也会导致较大界面和液膜宽度, 这些都有利于稳定泡沫液膜。

2.3.2 液膜中水分子扩散行为与液膜黏度

液膜中水分子的扩散能力也直接影响着泡沫液膜的排液能力, 为了探究表面活性剂和聚合物分子对液膜内部水分子扩散能力的影响, 我们计算了平衡状态下各个模拟体系中水分子的均方根位移(见图 12), 并通过下式计算水分子的扩散系数 D_A :

$$D_A = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in A} \quad (3)$$

式中 $r_i(t)$ 为 t 时刻 i 分子的空间坐标位置, $r_i(0)$ 为初始

时刻 i 分子的空间坐标位置, N 为模拟体系中水分子总数量。

图 12 中所示的水分子均方根位移方向为垂直于 Z 轴方向(与排液方向一致), 斜率越大说明液膜自身的排液能力越强。由图可知, SDS/HPAM 体系中的盐桥结构 $\text{SO}_4^- - \text{Na}^+ - \text{COO}^-$ 能够最大程度地降低液膜中水分子的扩散能力, 其次是 CTAB/HPAM 体系中的 HPAM 和 Br^- 在界面膜处竞争吸附模式。单独加入表面活性剂分子的体系比只含 HPAM 体系对水分子扩散的抑制能力更强。所有模拟体系中的 D_A 结果如表 2 所示, 在没有表面活性剂和聚合物的情况下, 液膜中水分子的扩散系数为 $4.489 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。只加入聚合物情况下, 水分子扩散系数降低至 $4.066 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (降幅为

9.42%)。当只加入表面活性剂后, SDS体系中水分子扩散系数降低至 $3.905 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (降幅为 13.01%), CTAB体系中水分子扩散系数降低至 $3.965 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (降幅为 11.67%)。当在原有表面活性剂基础上再加入HPAM后, 水分子的自由扩散能力被进一步束缚。其中含SDS/HPAM体系中水分子扩散系数降低至 $3.477 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (降幅为 22.54%), 含CTAB/HPAM体系中水分子扩散系数降低至 $3.739 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (降幅为 16.71%)。SDS/HPAM体系中的盐桥结构对液膜中水分子的束缚能力很强可能是以下因素造成的: 表面活性剂SDS分子的亲水头基与水分子间具有很强的氢键作用; 水解聚合物HPAM分子上的羟基和氧原子也能与水分子形成较强的氢键作用。此外, 液膜的厚度也可能会影响水分子扩散能力。

流体的剪切黏度 η 是其重要的动力学性质, 可以通过分子动力学平衡模拟计算由爱因斯坦关系式得到的, 其方程如下^[44-45]:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{V}{K_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left(\int_{t_0}^{t_0+t} P_{xz}(t') dt' \right)^2 \quad (4)$$

式中 V 代表模拟体系的体积, T 代表温度, K_B 是玻尔

兹曼常数, P_{xz} 是XZ方向的压力张量(也可以是 P_{yz} 和 P_{xy})。根据相关文献研究结果表明, 该方法可以合理且有效地预测均质流体的剪切黏度^[44-46]。进一步地, 该计算方法也可以反映非均质体系因局部组分变化而引起的剪切黏度变化^[47]。本文所采用的6个模拟体系中, CO_2 相是完全一样的, 所以计算出的黏度被用来研究表面活性剂和聚合物引起的液膜黏度变化。

图13所示为所有体系的剪切黏度随着相关时间的变化情况。纵坐标上的第一个平稳点(图中红线所指处, 即瞬时斜率为零)即为对应模拟体系的黏度值^[48-49], 并显示在表2中。在只加入一种化学剂的情况下, CTAB使剪切粘度增加程度最大, 甚至超过了HPAM体系, 这很可能与前者具有较大的液膜厚度有关。在SDS和CTAB体系中分别加入HPAM后, 二者剪切黏度增加的程度差不多(前者增加了26.82%, 后者增加了24.52%)。值得注意的是, 与室内实验相比, 模拟体系中加入的HPAM分子数很少, 且聚合度很低, 这也导致了加入HPAM后的剪切黏度增加的程度不是很大。

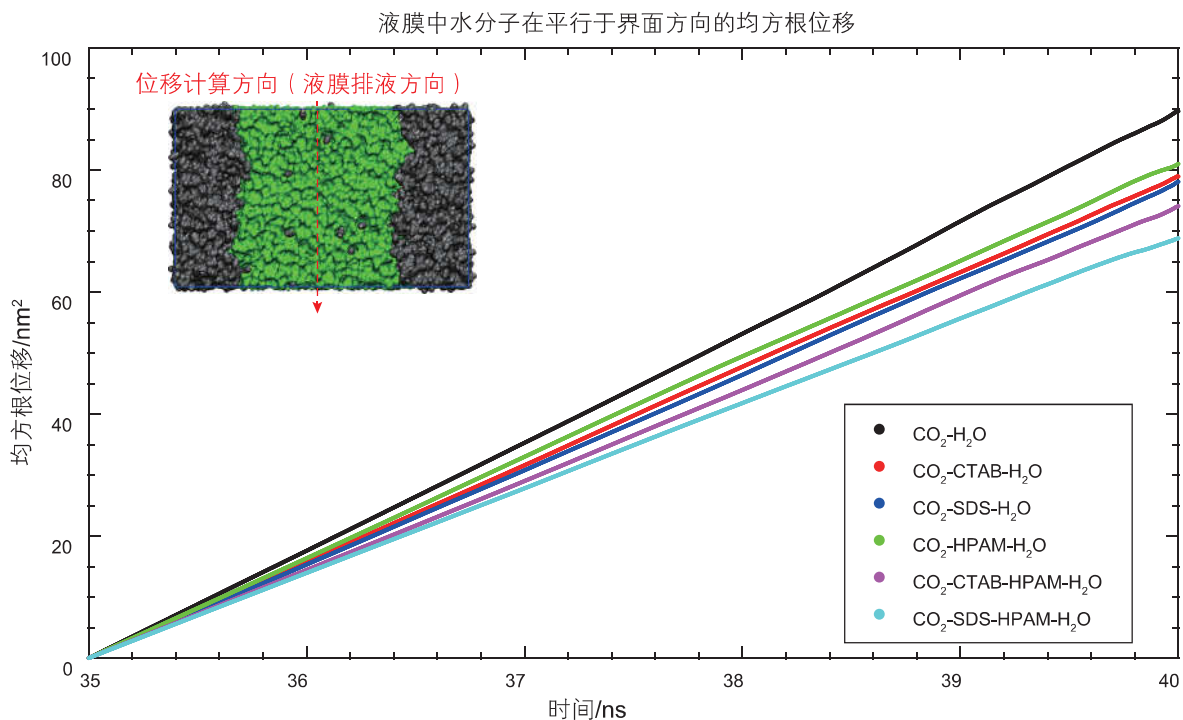


图12 在最终平衡状态下, 所有模拟体系中水相液膜内部水分子沿着(即平行于)界面方向的均方根位移, 插图中绿色代表水相, 黑色代表 CO_2 相, 箭头所指方向即所示水分子运动方向

Fig. 12 Mean square displacement of water molecules in the liquid film along the direction that is parallel to the interface for all the simulated systems. The direction is indicated by the red arrow mark. The green part of the inset represents the water phase, and the black part of the inset represents the CO_2 phase

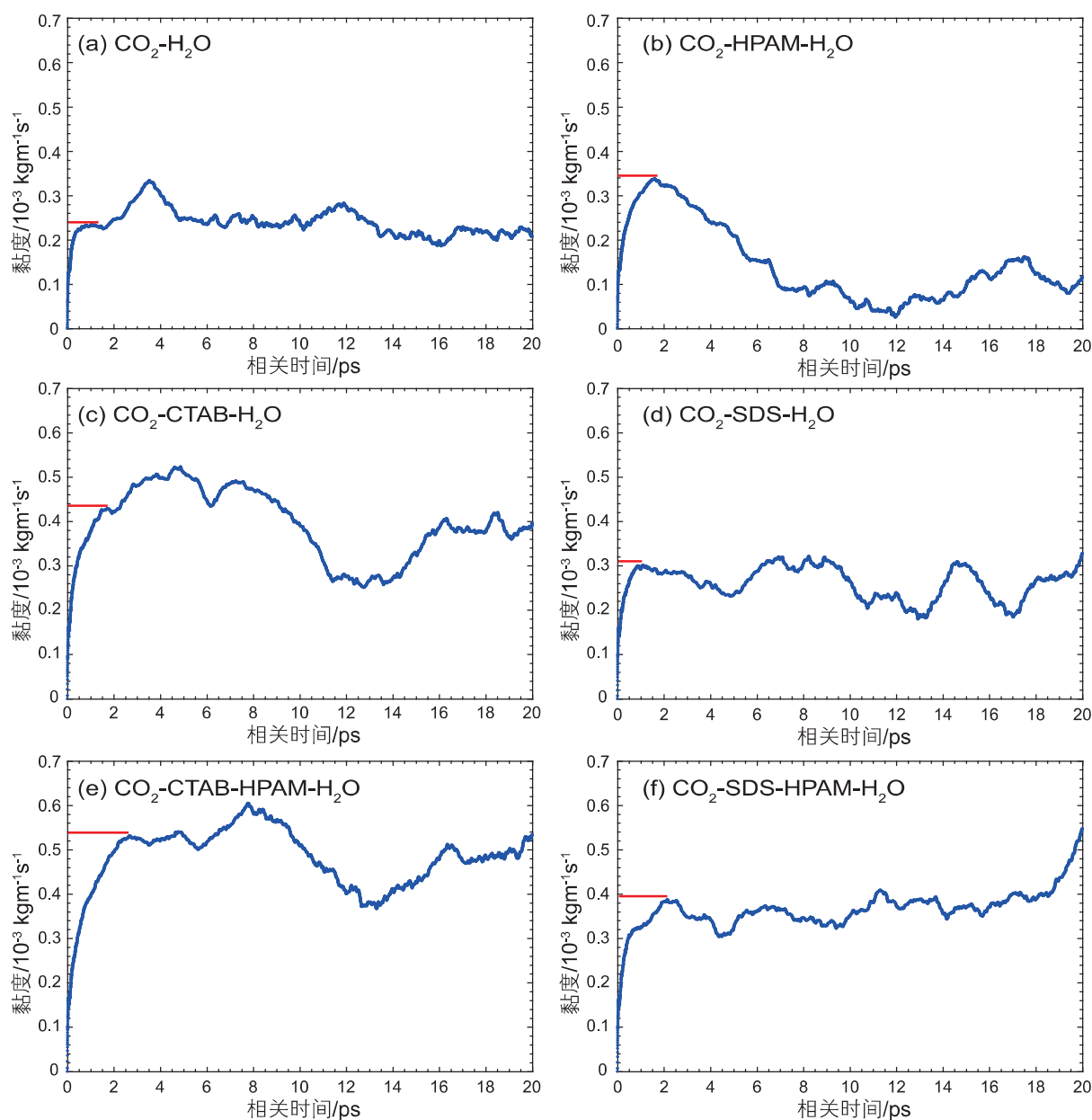


图 13 利用平衡分子动力学模拟得到的各模拟体系剪切黏度随相关时间的变化情况。红色线指示纵坐标上第一个平稳点，即表 2 中黏度的取值点。(a) 空白对照体系；(b) 含聚合物 (HPAM) 体系；(c) 阳离子表面活性剂 (CTAB) 体系；(d) 阴离子表面活性剂 (SDS) 体系；(e) 阳离子表面活性剂/聚合物 (CTAB/HPAM) 体系；(f) 阴离子表面活性剂/聚合物 (SDS/HPAM) 体系

Fig. 13 Temporal evolution profiles of shear viscosity for correlation time in equilibrium MD simulations. The red lines show the first plateaus, at which the values of viscosity were taken. (a) pure CO₂-water binary system; (b) the system containing HPAM; (c) the system containing CTAB; (d) the system containing SDS; (e) the system containing CTAB/HPAM; (f) the system containing SDS/HPAM

3 结论

本研究通过经典分子动力学模拟方法，从纳米尺度探讨了不同类型表面活性剂和水解聚合物分子的复合体系对于 CO₂ 泡沫稳定性的影响，揭示了界面宽度、界面覆盖率、液膜厚度等因素与 IFT、剪切黏度的关

系，以及水解聚合物与离子型表面活性剂在界面处的相互作用机制，得到以下主要结论。

(1) CO₂ 与水相界面性质和微观结构：阳离子型表面活性剂 CTAB 比阴离子型表面活性剂 SDS 降低 IFT 的能力更强，这主要由于前者形成的界面膜具有更大的界面宽度和界面覆盖率，从而更有利于减小界面处单位面积上的能量 (即 IFT)。SDS 亲水头基与水相之

间形成更强的氢键作用,而CTAB疏水尾链与CO₂相之间具有更强的溶剂化作用。HPAM与Br⁻在CTAB界面膜上的竞争吸附模式更加有利于增大界面覆盖率,从而进一步降低IFT。HPAM/SDS体系中界面处形成的盐桥结构SO₄⁻-Na⁺-COO⁻不利于降低IFT,同时HPAM分子也会游离于水相内部,这种情况可以解释实验中遇到的聚合物使相界面处IFT增大的现象^[9,14]。

(2)液膜性质与微观结构:CTAB体系的液膜厚度明显大于SDS体系的液膜厚度,这是由于前者疏水尾链更长且溶剂化作用更强导致的。加入HPAM后两种表面活性剂体系的液膜厚度与剪切黏度均有所增大。相比之下,HPAM与Br⁻在CTAB界面膜上竞争吸附模式的液膜厚度增加更明显^[43],而两种表面活性剂体系剪切黏度增加的程度差别不大。液膜厚度会影响水分子的扩散能力和剪切黏度。

参考文献

- [1] MANRIQUE E, THOMAS C, RAVIKIRAN R, et al. EOR: Current status and opportunities[C]//SPE program committee. Proceedings of SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma: OnePetro, 2010.
- [2] 陈浩,刘希良,贾宁洪,等. CO₂近混相驱的关键科学问题与展望[J]. 石油科学通报, 2020, 5(03): 392-401. [CHEN H, LIU X L, JIA N H, et al. Prospects and key scientific issues of CO₂ near-miscible flooding[J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(03): 392-401.]
- [3] SMITH W O, CRANE M D. The Jamin effect in cylindrical tubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52(4): 1345-1349.
- [4] 李兆敏,徐正晓,李宾飞,等. 泡沫驱技术研究与进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(5): 118-127. [LI Z M, XU Z X, LI B F, et al. Advances in research and application of foam flooding technology[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(5): 118-127.]
- [5] TALEBIAN S H, MASOUDI R, TAN I M, et al. Foam assisted CO₂-EOR: a review of concept, challenges, and future prospects[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 120: 202-215.
- [6] 胡永乐,郝明强,陈国利,等. 中国CO₂驱油与埋存技术及实践[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(4): 716-727. [HU Y L, HAO M Q, CHEN G L, et al. Technologies and practice of CO₂ flooding and sequestration in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(4): 716-727.]
- [7] WANG J, NGUYEN A V, FARROKHPAY S. A critical review of the growth, drainage and collapse of foams[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 228: 55-70.
- [8] 潘一,马迪,张金辉,等. 聚合物稳泡剂泡沫驱中耐温性研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 41-47. [PAN Y, MA D, ZHANG J H, et al. Research progress in temperature stability of polymer foam stabilizer in foam flooding[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(2): 41-47.]
- [9] 祝仰文,相明辉,宋新旺,等. 驱油用泡沫体系的稳定性[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2014, 20(3): 374-380. [ZHU Y W, XIANG M H, SONG X W, et al. Stability of flooding foam system[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2014, 20(3): 374-380.]
- [10] WANG Y, ZHANG Y, LIU Y, et al. The stability study of CO₂ foams at high pressure and high temperature[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 154: 234-243.
- [11] BUZZACCHI M, SCHMIEDEL P, RYBINSKI W V. Dynamics surface tension of surfactant systems and its relation to foam formation and liquid film drainage on solid surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 273: 47-54.
- [12] 李亚娉,吕韦钦,曹绪龙,等. 十二烷基硫酸钠与甜菜碱在气液和油水界面的复配协同作用研究[J]. 化学学报, 2014, 72: 615-623. [LI Y P, LV W Q, CAO X L, et al. Study of the synergistic effect of sodium dodecyl sulfate and betaine at the air/water and oil/water interfaces[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72: 615-623.]
- [13] WEISS J, CANCELIERE C, McCLEMENT D J. Mass transport phenomena in oil-in-water emulsions containing surfactant micelles: Ostwald ripening[J]. Langmuir, 2000, 16: 6833-6838.
- [14] WEI P, PU W, SUN L, et al. Role of water-soluble polymer on foam-injection process for enhancing oil recovery[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 65: 280-289.
- [15] 江建林,岳湘安,高震. 聚合物在泡沫复合调驱中的作用[J]. 石油钻采工艺, 2011, 33(1): 61-64. [JIANG J L, YUE X A, GAO Z. Role of polymer in polymer/foam combinational profile controlling and flooding technology[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2011, 33(1): 61-64.]
- [16] 樊泽霞,李玉英,丁长灿,等. 聚合物对泡沫稳定性的影响研究[J]. 特种油气藏, 2013, 20(6): 102-104. [FAN Z X, LI Y Y, DING C C, et al. Effects of polymer on foam stability[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2013, 20(6): 102-104.]

- [17] TAYLOR D J F, THOMAS R K, PENFOLD J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 132: 69–110.
- [18] PETKOVA R, TCHOLAKOVA S, DENKOV N D. Foaming and foam stability for mixed polymer-surfactant solutions: effects of surfactant type and polymer charge[J]. *Langmuir*, 2012, 28: 4996–5009.
- [19] ÜZÜM C, KRISTEN N, KLITZING R. Polyelectrolytes in thin liquid films[J]. *Corrent Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, 15: 303–314.
- [20] 侯军伟, 向小玲, 刘远, 等. 表面活性剂与部分水解聚丙烯酰胺配伍性研究[J]. *石油化工*, 2017, 46(12): 1514–1518. [HOU J W, XIANG X L, LIU Y, et al. Compatibility of surfactant with partially hydrolyzed polyacrylamide[J]. *Petrochemical Technology* 2017, 46(12): 1514–1518.]
- [21] FRENKEL D, SMIT B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*[M]. San Diego: Academic Press, 1996.
- [22] WANG H, ZHANG H, YUAN S, et al. Molecular dynamics study of the structure of an oppositely charged polyelectrolyte and an ionic surfactant at the air/water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 454: 104–112..
- [23] WU G, ZHU Q, YUAN C, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of polyacrylamide on the stability of sodium dodecyl sulfate foam[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 166: 313–319.
- [24] FAN C, JIA J, PENG B, et al. Molecular dynamics study on CO₂ foam films with sodium dodecyl sulfate: effects of surfactant concentration, temperature, and pressure on the interfacial tension[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(7): 8562–8574.
- [25] HESS B, KUTZNER C, SPOEL, D V D, et al. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435–447..
- [26] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMA T P. The missing term in effective pair potentials[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91: 6269–6271.
- [27] HARRIS J G, YUNG K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model[J]. *Journal of Physical Chemistry*. 1995, 99: 12021–12024.
- [28] JOUNG I S, CHEATHAM T E. Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112: 9020–9041.
- [29] KOBAYASHI K, LIANG Y, SAKKA T, et al. Molecular dynamics study of salt-solution interface: solubility and surface charge of salt in water[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140: 144705.
- [30] LIANG Y, TSUJI S, JIA J, et al. Modeling CO₂-water-mineral wettability and mineralization for carbon geosequestration[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50: 1530–1540.
- [31] MAKIMURA D, KUNIEDA M, LIANG Y, et al. Application of molecular simulations to CO₂-enhanced oil recovery: phase equilibria and interfacial phenomena[J]. *SPE Journal*, 2013, 18(02): 319–330.
- [32] KUNIEDA M, NAKAOKA K, LIANG Y, et al. Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 18281–18286.
- [33] IGLAUER S, MATHEW M S, BRESME F. Molecular dynamics computations of brine-CO₂ interfacial tensions and brine-CO₂-quartz contact angles and their effects on structural and residual trapping mechanisms in carbon geo-sequestration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386: 405–414.
- [34] VANOMMESLAEGHE K, HATCHER E, ACHARYA C, et al. CHARMM general force field: a force field for drug-like molecules compatible with the Charmm all-atom additive biological force fields. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, 31(4): 671–690.
- [35] KLAUDA J B, VENABLE R M, FREITES J A, et al. Update of the CHARMM all-atom additive force field for lipids: validation on six lipid types[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114: 7830–7843.
- [36] WINSOR P A. Hydrotropy, solubilization and related emulsification processes[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1947, 44: 376–398.
- [37] ROCHA S R P, JOHNSTON K P, WESTACOTT R E, et al. Molecular structure of the water-supercritical CO₂ interface[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 12092–12104.
- [38] ROWLINSON J S, WIDOM B. *Molecular theory of capillarity*. Oxford, Oxfordshire: Clarendon Press, 1982.
- [39] JIA J, LI J, LIANG Y, et al. Molecular dynamics study on performance of olefin sulfonate at the decane-water interface: effect of molecular architecture[J]. *Fuel*, 2022, 308: 122013.
- [40] 王健, 吴一慧, 邓虹, 等. 纳米 SiO₂/表面活性剂对油水界面张力的影响[J]. *能源化工*, 2018, 39(1): 7–11. [WANG J, WU Y H, DENG H, et al. Effect of nano-SiO₂/surfactant on oil-water interfacial tension[J]. *Energy Chemical Industry*, 2018, 39(1): 7–11.]
- [41] CHEN Y J, XU G Y, YUAN S L, et al. Molecular dynamics simulations of AOT at isooctane/water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 273, 174–178.
- [42] JANG S S, GODDARD W A. Structures and properties of newton black films characterized using molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 7992–8001.

- [43] BERGERON V, LANGEVIN D, ASNACIOS A. Thin-film forces in foam films containing anionic polyelectrolyte and charged surfactants[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 1550–1556.
- [44] HESS B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2022, 116(1): 209–217.
- [45] SUGIYAMA S, LIANG Y, MURATA S, et al. Construction, validation, and application of digital oil: investigation of asphaltene association toward asphaltene-precipitation prediction[J]. *SPE Journal*, 2018, 23(3): 952–968.
- [46] CHEN T, SMIT B, BELL A T. Are pressure fluctuation-based equilibrium methods really worse than nonequilibrium methods for calculating viscosities?[J] *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131: 246101.
- [47] BAEK S, AKKUTLU I Y. Enhanced recovery of nanoconfined oil in tight rocks using lean gas (C₂H₆ and CO₂) injection[J]. *SPE Journal*, 2021, 26(4): 2018–2037.
- [48] IWASE M, SUGIYAMA S, LIANG Y, et al. Development of digital oil for heavy crude oil: molecular model and molecular dynamics simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32: 2781–2792.
- [49] ZHANG L, GREENFIELD M L. Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127: 194502.

(编辑 马桂霞)