

文章编号:1000-4092(2022)02-311-07

2-D 纳米黑卡油水界面微观驱油机理分子动力学模拟*

冯 阳^{1,2}, 侯吉瑞^{1,2}, 杨钰龙^{1,2}, 王栋森³, 王立坤^{1,2}, 程婷婷⁴, 刘彦伯^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249; 3. 中海油能源发展股份有限公司中海油安全技术服务有限公司, 天津 300459; 4. 重庆科技学院石油与天然气工程学院, 重庆 401331)

摘要:新型纳米材料2-D纳米黑卡已被证实可有效提高低渗-致密油藏采收率, 展现出优异的油水界面特性。但是2-D纳米黑卡与油水界面相互作用的微观机理仍不明确。应用Lammps建立2-D纳米黑卡油水界面模型, 针对常温常压(298 K, 1 atm)条件下2-D纳米黑卡在油水界面的特性进行分子动力学模拟, 分析2-D纳米黑卡个数对不同分子在油水界面的密度分布、油水界面厚度、油水界面覆盖率、分子间相互作用能和界面张力变化率等5个关键参数的影响规律。模拟结果表明: 当2-D纳米黑卡界面覆盖率近似为1时, 界面处油水及纳米片分子密度分布基本达到稳定, 2-D纳米黑卡界面密度峰值几乎不再增长, 密度峰变宽; 油水界面厚度为24.4 Å, 油水界面相互作用能为-4164 kcal/mol, 界面张力比率为0.767, 且这3个量达到相对稳定状态。本研究可对2-D纳米黑卡室内实验和矿场应用浓度优选提供理论依据和指导, 为纳米片驱油机理的研究奠定理论基础。

关键词:2-D纳米黑卡; 微观驱油机理; 界面形态; 分子动力学; LAMMPS

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.021

中图分类号: TE327

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

低渗透油气资源在国内外油气资源中占有十分重要的地位, 而且随着石油勘探程度的逐步加深, 其所占的比例还将继续增大^[1]。但是由于低渗透储层与中高渗透储层相比, 在渗流机理、开发方式、采收率方法和经济效益等方面都有明显差异, 低渗透油藏存在开发难度大、采收率低和效益差等特点, 同时, 由于低渗透储层的比表面积大, 表面活性剂吸附损失大, 化学驱开发低渗油藏具有较大的局限性, 因此需研发新型注剂提高采收率, 其中, 纳米颗粒在提高采收率方面具有较大潜力。

纳米颗粒自身的材料、浓度、形状、尺寸等因素对采收率提高幅度至关重要^[2-7], 同时, 当纳米颗粒处于不同外界环境(盐度、pH值、温度、压力等^[5])中时, 提高采收率幅度也不相同, 其提高采收率作用

机理在于降压增注、降低界面张力、降低乳状液黏度、改变润湿性、改善流度比、防止黏度膨胀、延长沥青沉淀时间等^[1, 8-12]。通常应用纳米颗粒制备纳米乳液^[13]、纳米催化剂^[14-16]、纳米流体^[12, 17]来提高原油采收率。目前, 油田化学驱开采中用的纳米颗粒主要是球形纳米颗粒, 其很长一段时间内在油田开采中发挥着重要的作用。二氧化硅球形纳米颗粒在降低油水界面张力、改变润湿性、合成高稳定性材料等方面发挥着巨大的优势^[18-21]。随着新型纳米技术的不断发展和应用, 越来越多的纳米驱油技术被应用于提高原油采收率。

为了提高低渗-致密油藏的原油采收率, 中国石油大学(北京)自主研发了片状新型纳米材料2-D纳米黑卡^[22], 它不同于球形纳米颗粒与油水界面的“点-面”接触^[1], 而是铺展在油水界面形成“面-面”接触^[23]。实验表明, 2-D纳米黑卡在润湿、乳化、降黏、

* 收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-03-10。

基金项目: 国家十三五重大专项“低渗-致密油藏高效提高采收率”(项目编号2017ZX05009)。

作者简介: 冯阳(1992—), 女, 中国石油大学(北京)油气田开发工程专业在读博士研究生(2018—), 从事提高采收率和油田化学研究,

通讯地址: 102249 北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京), E-mail: fengyangfy1@163.com。

降低界面张力等方面发挥了很好的效果^[23-27],但其微观性质尤其是分子层面与油水界面的相互作用尚未得到系统描述。本文运用分子动力学模拟方法研究纳米黑卡在油水界面的微观驱油机理,从分子层面优选纳米黑卡的最优浓度,为纳米黑卡实验提供理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

2-D纳米黑卡,自制;煤油、石油醚、乙醇。

SVT20N视频旋转张力仪,德国dataphysics公司。

1.2 界面张力的测定

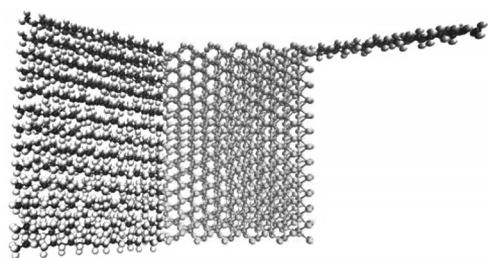
在45℃下,采用旋转界面张力仪测定不同浓度的2-D纳米黑卡溶液与煤油间的界面张力。

1.3 2-D纳米黑卡在油水界面的模拟方法

本次模拟运用 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator(LAMMPS)开源软件执行^[28],利用 Visual Merchandise Design (VMD) 软件对模型结构进行可视化^[29],建立纳米流体模型进行模拟研究纳米黑卡在油水界面微观作用机理。

1.3.1 分子模型的构建

2-D纳米黑卡具有双层结构,由大小为30 Å×40 Å×12 Å的二硫化钼纳米片与直链烷烃构成。假设理想状态下二硫化钼纳米片无晶格缺陷,其活性位点位置确定可参见文献^[30],且全部被C₁₈H₃₈直链烷烃接枝,如图1所示。



● H原子; ● S原子; ● Mo原子; ● C原子。

图1 2-D纳米黑卡分子结构图

同时,为了研究纳米片尺寸对界面张力的影响,建立纳米片尺寸分别为15 Å×20 Å×12 Å、30 Å×40 Å×12 Å和60 Å×80 Å×12 Å纳米片模型。

采用SPC/E模型描述水分子间相互作用,该模型中由于H原子质量小,对水分子间的H—H和

H—O相互作用可忽略不计。选取C₁₀H₂₂为油相,原子间的相互作用势采用CHARMM势函数来描述^[31-32]。VA8模型在研究二硫化钼结构和振动特性时具有较高的准确性,故选取其来描述纳米片原子间的相互作用^[33-35]。以直链烷烃为改性剂改变纳米片的亲油亲水性,采用CHARMM力场来描述原子间相互作用^[31]。采用6/12 Lennard-Jones (LJ) 势函数

$$4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{ 和静电相互作用 } \frac{Cq_i q_j}{\epsilon\gamma}$$

水分子、油相分子和纳米黑卡之间的相互作用,截断半径分别为10 Å和12 Å。所构建的油水界面体系由31 500个油分子和17693个水分子组成,并将纳米黑卡置于所构建的油水界面体系中。如图2所示,油水界面上层部分的碳氢链表示油分子,油水界面下层区域代表水分子。

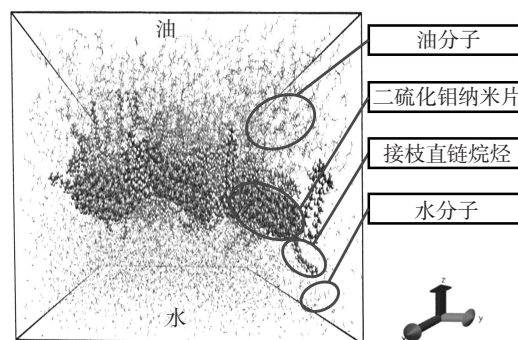


图2 纳米黑卡油水界面分布图

1.3.2 2-D纳米黑卡在油水界面模拟细节

采用粒子-粒子-粒子-网格(PPPM)求解方法求解长程库伦相互作用力。运用Polak-ribiere共轭梯度(CG)算法最小化能量,消除构型重叠。系统温度为298 K,压力为1 atm,系统在等温-等压系综(NPT)下进行弛豫,对体系进行压缩,使模型达到实际密度状态。使用Nosé-hoover恒温器控制体系温度,时间步长1 fs,运行1 ns。然后保持系统体积不变,设置相同的时间步长和时间总长运行正则系综(NVT)来稳定体系,以确保体系的密度不变^[36-39]。最后,收集体系平衡后0.5 ns范围内的数据,得到统计平均值。应该注意的是,在每个阶段运行更长时间并不会对模拟结果产生明显的变化。模拟中水相和油相的平均密度分别为(0.989±0.008)和(0.728±0.002) g/cm³,近似实验值(温度为298 K、压力为1

atm 时,水和 $C_{10}H_{22}$ 的密度分别为:0.997 和 0.730 g/cm^3)。模拟结束后,单片纳米黑卡在油水界面体系中的能量变化如图 3 所示,其他体系能量变化亦有此规律。

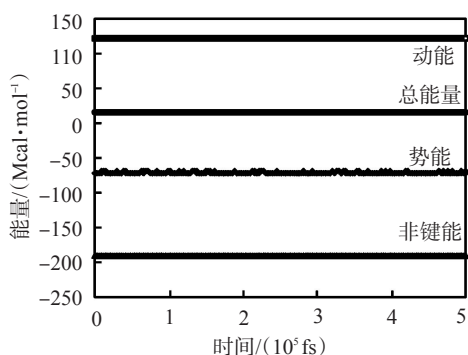


图3 纳米黑卡油水体系中能量变化曲线

2 结果与讨论

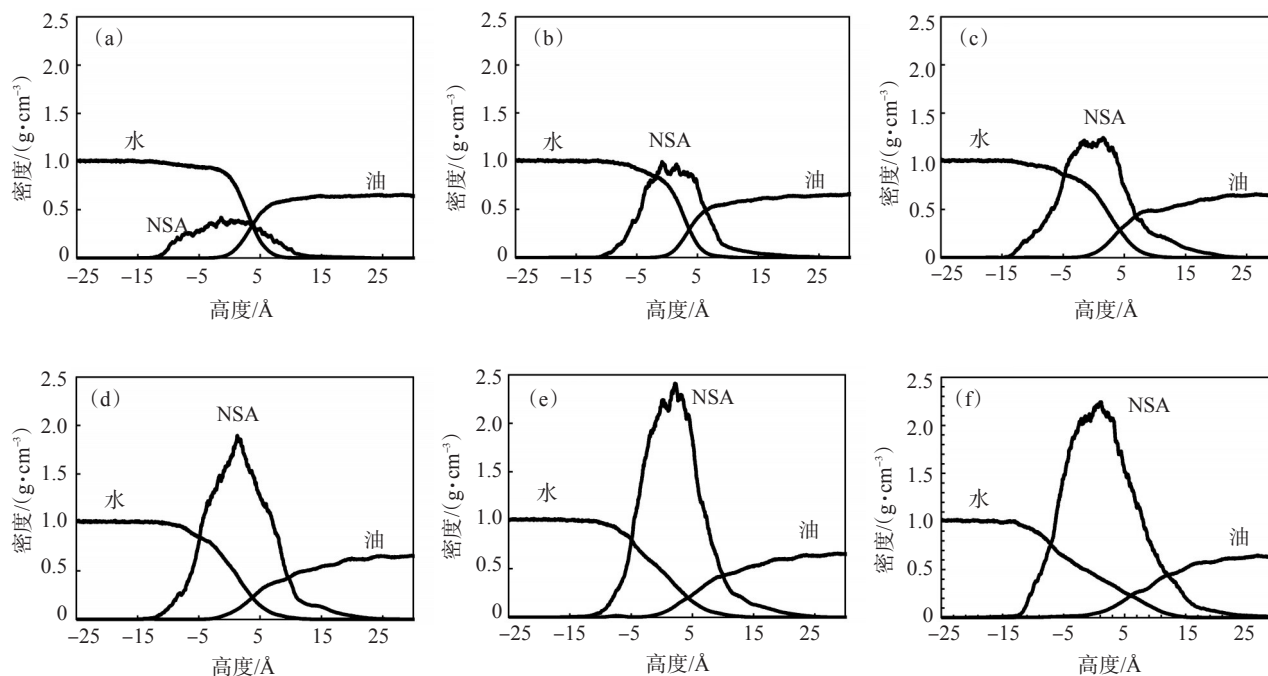
2.1 密度分布

运用所构建的油水界面模型,研究 2-D 纳米黑卡(NSA)在油水界面的密度分布及吸附行为,模拟结果如图 4 所示。纳米黑卡数量增加时,界面处油相密度变化幅度大。这是由于随着纳米黑卡数量的增加,接枝的直链烷烃与油相相互作用不断增强所致。当体系达到平衡状态,纳米片大部分浸没在水相中,直链烷烃主要浸没在油相中。此时,纳米

黑卡所处的平衡位置受到纳米黑卡重力和分子间相互作用力的影响很大,分子间相互作用力包括范德华力和静电力。纳米片偏亲油性,显示出与油水分子间的弱范德华力,而直链烷烃与油相分子间存在强范德华力,因此纳米片被拉向油相。随着纳米黑卡数量的增加,油水界面纳米片的密度随之增加。纳米黑卡的密度在中线附近出现峰值,当纳米黑卡数量增至 4 片后继续增加黑卡数量,在中线部分纳米黑卡的密度增加量并不明显,只是高峰变宽了。

2.2 界面厚度

界面厚度(H)可以定量反映界面的物理性质。对于纳米片在油水界面分布体系,可以借鉴油-表面活性剂-水体系界面厚度的计算原则来进行确定,即:“10%~90%”和“90%~90%”原则^[40]。不同数量的纳米黑卡在油水体系中的界面厚度见图 5。纳米黑卡分布于油水界面达到平衡后,油水界面厚度随着纳米黑卡数量的增加逐渐增大且变化幅度较大,油水界面厚度变化范围为 $9.8 \sim 29.7 \text{ \AA}$ 。由于纳米黑卡本身具有一定大小,当界面纳米黑卡数量增加时,占据了油水界面一定位置。随着纳米黑卡数量的增加,油相厚度增加幅度大于水相厚度增加幅度。这是由于直链烷烃对纳米黑卡向油相的牵引



(a)~(f) 对应于 2-D 纳米黑卡数量分别为 1~6。

图4 油水界面各相密度分布图

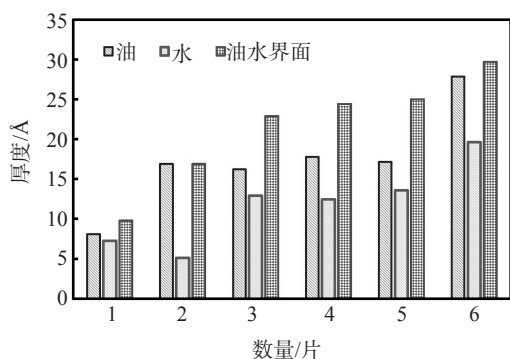


图5 不同数量2-D纳米黑卡界面厚度

力增强,使得纳米黑卡整体向油相移动,对油相作用范围增大,而对水相作用范围减小。

2.3 界面覆盖率

假设2-D纳米黑卡全部平铺在油水界面,其表面积与油水界面面积的比值即为界面覆盖率(RIC)。不同数量的纳米黑卡在油水体系中的界面覆盖率和界面厚度见图6。界面覆盖率与界面厚度随着纳米黑卡数量的增加逐渐增加,且界面覆盖率呈指数增加,而界面厚度呈对数增加,纳米黑卡数量由1增至6时,界面覆盖率分别为0.16、0.31、0.46、0.91、1.34和2.64。当纳米黑卡数量增加到一定程度时(纳米黑卡数量为4片),油水界面几乎全部被覆盖,界面覆盖率在1左右,此时的界面厚度达到相对稳定的状态,界面呈单层且平铺吸附状态;当黑卡数量继续增加,界面覆盖率指数增加,界面厚度也随之增加,此时纳米片呈受挤压状态,出现褶皱态和重叠叠加态,继续增加纳米黑卡数量,界面达到饱和,界面厚度不再增加,多出的黑卡分散在水溶液中,由于黑卡本身存在弱范德华相互作用,片片间不断叠加,成为团聚态,从而形成沉淀。该沉

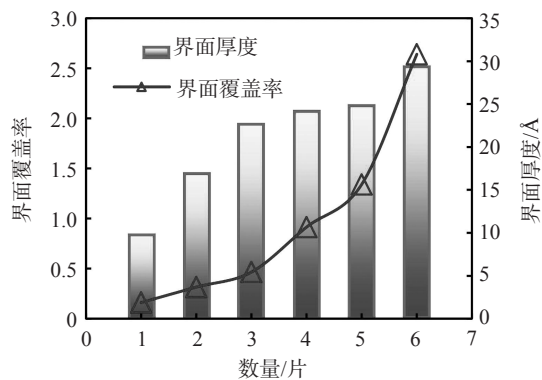


图6 2-D纳米黑卡油水界面覆盖率和界面厚度变化图

淀物质以弱范德华相互作用团聚在一起,当遇到剪切、稀释、振荡等外界作用时会重新分散在水溶液中,发挥其单片的作用。

2.4 相互作用能

相互作用能即两相界面非键相互作用能,是范德华相互作用能和静电相互作用能的总和,是测定两个接触界面间相互作用强度的参数。能量绝对值的大小反应分子间相互作用的强弱,绝对值越大说明相互作用越强烈。当相互作用能值为正数时,颗粒间表现为相互排斥;当相互作用能值为负数时,颗粒间表现为相互吸引^[17]。

在油水体系中加入不同数量的2-D纳米黑卡,计算油水两相以及油相和水相分别与纳米黑卡不同部分间两两相互作用能。油水界面相互作用能随纳米黑卡数量的增加变化如图7所示,油相、水相与纳米黑卡不同组分间相互作用能变化如图8所示。将纳米黑卡加入油水界面体系中,油水两相间相互作用能降低;随着纳米黑卡数量的增加油水相间相互作用能绝对值略有回升,达到一定值后基本保持不变,此时界面覆盖率为1左右。当油水界面被纳米黑卡全部覆盖后,继续增加纳米片,即增加界面覆盖率,并不会影响油水两相间相互作用能,即当加入的纳米黑卡数量为4时,油水界面达到稳定状态,继续增加纳米黑卡数量对油水界面上油相和水相间相互作用力的影响不大。

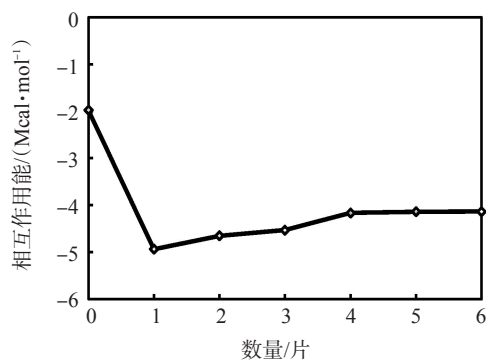


图7 油水界面相互作用能随纳米黑卡数量的增加变化

在油水体系中,纳米黑卡数量为1时,油相和水相与纳米黑卡不同部分间相互作用能差别并不大,纳米黑卡与水相相互作用能最低。随着纳米黑卡数量的增加,油水相与纳米黑卡及不同部分间的相互作用能都呈现降低趋势(图7),其中,水相与纳米黑卡及纳米片相互作用能降低率远高于其他两相

间相互作用能降低率,说明纳米黑卡在与油水界面相互作用中,纳米片部分占据了主要作用,与水分子引力强,且易与水相形成稳定存在状态。纳米黑卡与水相相互作用能较纳米片与水相相互作用能低,是由于纳米黑卡中包含了亲水基团(纳米片)和亲油基团(烷烃链)与水相相互作用两部分能量,从而导致该结果。

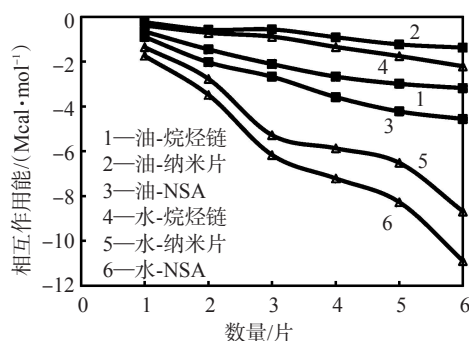


图8 油相、水相与纳米黑卡不同组分间相互作用能变化

2.5 界面张力

2-D 纳米黑卡存在于油水界面体系中,改变了油水界面相互作用关系和大小,其中评判其大小的关键物理量为油水界面张力^[41-42]。在模拟体系中,界面张力按式(1)计算^[43]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} \left[P_z - \frac{1}{2} (P_{xx} + P_{yy}) \right] dz \quad (1)$$

式中: γ —界面张力; L_z —模拟体系中 z 方向长度; P_{xx} 、 P_{yy} 和 P_z —分别为 x 、 y 和 z 方向的压力张量。

油水界面吸附的纳米黑卡产生的压力张量对界面张力影响很大,在Lammps中其计算公式为:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i}{dV} \quad (2)$$

式中: N —模型中原子个数; k_B —玻尔兹曼常数; T —体系温度; D —模型维度(体系为3维模型); V —模型体积; r_i —原子 i 的位置向量; f_i —原子 i 的力向量。

文中界面张力比率为加入纳米黑卡后油水界面张力 γ 与未加入纳米黑卡时的油水界面张力 γ_0 的比值,即 γ/γ_0 。界面张力比率随纳米黑卡数量的变化见图9。加入纳米黑卡后油水界面张力明显降低。随着纳米黑卡数量的增加,界面覆盖率增加,当纳米片数增加到4时,界面覆盖率近似为1,界面张力比率为0.767,继续增加纳米黑卡数量,界面张力比

率不再降低且基本保持不变;当纳米片数量为2,界面张力比率最低,为0.758,此时界面覆盖率为0.319。

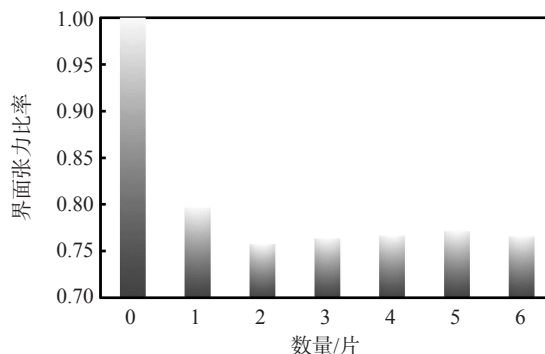


图9 模拟中油水界面张力随纳米黑卡数量增加变化

实验中和模拟中的油水界面张力随界面覆盖率增加的变化如图10所示。实验中和模拟中表现出同样的结果,即随着纳米黑卡在界面覆盖率的增加,界面张力急剧下降,直至达到稳定。但模拟结果略高于实验结果,这可能是由于在模拟中只考虑了单一油相组分造成的。

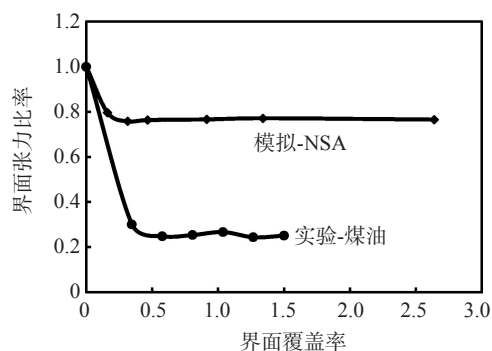


图10 实验和模拟中油水界面张力随纳米黑卡界面覆盖率变化

在油水体系中分别加入不同尺寸的纳米黑卡,界面张力比率随纳米黑卡的数量变化见图11。

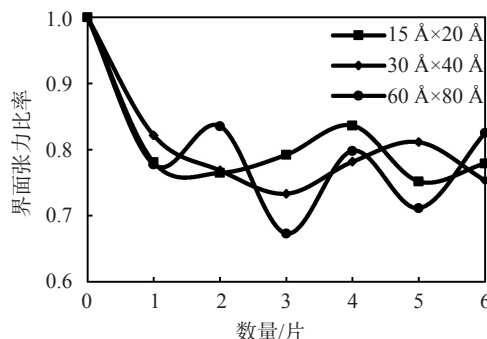


图11 2-D 纳米黑卡大小、数量对界面张力比率的影响

黑卡纳米片的尺寸改变时,界面张力会随着其变化出现波动,波动幅度不同,对界面张力大小没有太明显的影响。

3 结论

采用 Lammmps 建立纳米黑卡油水界面模型,针对常温常压(298 K, 1 atm)条件下纳米黑卡在油水界面的特性进行了分子动力学模拟。

当纳米黑卡在油水界面覆盖率近似为 1,油水界面处纳米黑卡数量已达到饱和,纳米黑卡在油水界面处于稳定状态。

当纳米黑卡在油水界面覆盖率大于 1 后,纳米黑卡油水界面密度峰值几乎不再增加,密度峰变宽;界面厚度、油水界面相互作用能以及界面张力比率相对稳定;只有界面覆盖率呈指数增加,这与界面覆盖率的计算方式有关。

模拟结果给出了纳米黑卡在油水界面微观作用机理,为纳米片驱油机理的研究奠定了理论基础,即:明确油水界面大小,根据油水界面覆盖率为 1,计算并配制相应浓度纳米黑卡溶液,经济效益最优化,为室内实验和矿场应用优选最佳浓度提供了理论依据和指导。

参考文献:

[1] 郝宏达, 赵凤兰, 侯吉瑞, 等. 低渗透非均质油藏 WAG 注入参数优化实验及提高采收率机理研究[J]. 石油科学通报, 2016, 1(2): 233-240.

[2] MINAKOV A V, PRYAZHNIKOV M I, SULEYMANA Y N, et al. Experimental study of nanoparticle size and material effect on the oil wettability characteristics of various rock types [J]. J Mol Liq, 2021, 327: 114906.

[3] NGOUANGNA E N, MANAN M A, OSEH J O, et al. Influence of (3-Aminopropyl) triethoxysilane on silica nanoparticle for enhanced oil recovery [J]. J Mol Liq, 2020, 315: 113740.

[4] ALI J A, KOLO K, MANSHAD A K, et al. Emerging applications of TiO₂/SiO₂/poly (acrylamide) nanocomposites within the engineered water EOR in carbonate reservoirs [J]. J Mol Liq, 2021, 322: 114943.

[5] ADIL M, MOHD ZAID H, KEAN CHUAN L. Electromagnetically-induced change in interfacial tension and contact angle of oil droplet using dielectric nanofluids[J]. Fuel, 2020, 259: 116274.

[6] SONGOLZADEH R, MOGHADASI J. Stabilizing silica nanoparticles in high saline water by using ionic surfactants for wettability alteration application [J]. Colloid Polym Sci, 2017, 295(1): 145-155.

[7] KANJ M, SAKTHIVEL S. Wettability alteration in carbonate reservoirs by carbon nanofluids [J]. Colloid Surface A, 2020: 124819.

[8] 尚丹森, 侯吉瑞. 复合体系在超低界面张力状态下对采收率的贡献程度[J]. 石油科学通报, 2018, 3(1): 106-112.

[9] 李啸南, 冯青, 高平, 等. 纳米 SiO₂ 在提高采收率与降压增注中的应用进展[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(20): 08291-10.

[10] 侯吉瑞, 闻宇晨, 屈鸣, 等. 纳米材料提高油气采收率的研究及应用[J]. 特种油气藏, 2020, 27(6): 47-53.

[11] 赵跃军, 李宜霖, 董驰, 等. 纳米颗粒材料在油气田开发中的应用进展[J]. 能源化工, 2021, 42(1): 1-6.

[12] 李原, 狄勤丰, 华帅, 等. 纳米流体对储层润湿性反转提高石油采收率研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38 (08) : 3612-3620.

[13] 裴海华, 单景玲, 曹旭, 等. 纳米颗粒稳定乳液提高原油采收率研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(13): 13227-13231.

[14] 刘伟, 柳娜, 蔺文洁, 等. 环保型全油基生物油钻井液的室内研究[J]. 石油化工应用, 2014, 33(8): 58-60.

[15] AL-MARSHED A, HART A, LEEKE G, et al. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst [J]. Energ Fuel, 2015, 29(10): 6306-6316.

[16] ALMAO P P. In situ upgrading of bitumen and heavy oils via nanocatalysis [J]. Can J Chem Eng, 2012, 90(2): 320-329.

[17] 生丽莎, 陈振乾. 纳米流体中纳米颗粒分散性能的分子动力学模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2021, 51(04): 700-706.

[18] KEYKHOSRAVI A. Comparative study of different enhanced oil recovery scenarios by silica nanoparticles: An approach of time-dependent wettability alteration in carbonates [J]. J Mol Liq, 2021, 324: 115093.

[19] HAMID D, MASOUD R, MASOUD A, et al. Wettability alteration and retention of mixed polymer-grafted silica nanoparticles onto oil-wet porous medium [J]. Pet Sci, 2021, 18: 962-982.

[20] ZARGAR G, ARABPOUR T, MANSHAD A K, et al. Experimental investigation of the effect of green TiO₂/Quartz nanocomposite on interfacial tension reduction, wettability alteration, and oil recovery improvement [J]. Fuel, 2020, 263: 116599.

[21] NGOUANGNA E N, MANAN M A, OSEH J O, et al. Influence of (3-Aminopropyl) triethoxysilane on silica nanoparticle for enhanced oil recovery [J]. J Mol Liq, 2020, 315: 113740.

[22] RAJ I, QU M, XIAO L Z, et al. Ultralow concentration of molybdenum disulfide nanosheets for enhanced oil recovery [J]. Fuel, 2019, 251: 514-522.

[23] 杨景斌, 侯吉瑞, 屈鸣, 等. 2-D 智能纳米黑卡在低渗透油藏中的驱油性能评价[J]. 油田化学, 2020, 37(2): 305-310.

[24] 梁拓, 侯吉瑞, 屈鸣, 等. 2-D 纳米黑卡室内评价及缝洞型碳酸盐岩油藏矿场应用[J]. 石油科学通报, 2020, 5(3): 402-411.

- [25] 吴伟鹏, 侯吉瑞, 屈鸣, 等. 2-D 智能纳米黑卡微观驱油机理可视化实验[J]. 油田化学, 2020, 37(1): 133–137.
- [26] 梁拓, 侯吉瑞, 屈鸣, 等. 2-D 智能纳米黑卡稳定乳液的机理[J]. 油田化学, 2020, 37(2): 299–304.
- [27] RAJ I, LIANG T, QU M, et al. An experimental investigation of MoS₂ nanosheets stabilized foams for enhanced oil recovery application [J]. Colloid Surface A, 2020, 606: 125420.
- [28] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. J Comput Phys, 1994, 117: 1–19.
- [29] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. J Mol Graph, 1996, 14(1): 33–38.
- [30] FENG Y, HOU J, YANG Y, et al. Morphology of MoS₂ nanosheets and its influence on water/oil interfacial tension: A molecular dynamics study [J]. Fuel, 2022, 312: 122938.
- [31] MACKERELL A D, BASHFORD D, BELLOTT M, et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(18): 3586–616.
- [32] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMA G T. The missing term in effective pair potentials [J]. J Phys Chem, 1987, 91: 6269–6271.
- [33] STEWART J A, SPEAROT D E. Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide (MoS₂) [J]. Model Simul Mat Sci Eng, 2013, 21(4): 45003.
- [34] NICOLINI P, POLCAR T. A comparison of empirical potentials for sliding simulations of MoS₂ [J]. Comput Mater Sci, 2016, 115: 158–169.
- [35] TAN D, WILLATZEN M, WANG Z. Prediction of strong piezoelectricity in 3R-MoS₂ multilayer structures [J]. Nano Energy, 2019, 56: 512–515.
- [36] MARTYNA G J, TOBIAS D J, KLEIN M L. Constant pressure molecular dynamics algorithms [J]. J Chem Phys, 1994, 5(101): 4177–4189.
- [37] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method [J]. J Appl Phys, 1981, 52(12): 7182–7190.
- [38] MARK E T, JOSE A, ROBERTO L, et al. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble [J]. J Phys A, 2006, 39: 5629–5651.
- [39] SHINODA W, SHIGA M, MIKAMI M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress [J]. Phys Rev B, 2004, 69: 134103.
- [40] XUE C, QU G, HAN Y, et al. Molecular dynamics simulations of sulfobetaine-type zwitterionic surfactant at the decane/water interface [J]. J Dispers Sci Technol, 37(10): 1480–1485.
- [41] RAO M, BERNE B J. On the location of surface of tension in the planar interface between liquid and vapour [J]. Mol Phys, 1979, 37(2): 455–461.
- [42] LI Y, GUO Y, BAO M, et al. Investigation of interfacial and structural properties of CTAB at the oil/water interface using dissipative particle dynamics simulations [J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 361(2): 573–580.
- [43] KIRKWOOD J G, BUFF F P. The statistical mechanical theory of surface tension [J]. J Chem Phys, 1949, 17(3): 338–343.

Molecular Dynamics Simulation Research on Microscopic Mechanism of Two-dimension (2-D) Black Nanosheet at Water/Oil Interface

FENG Yang^{1,2}, HOU Jirui^{1,2}, YANG Yulong^{1,2}, WANG Dongsen³, WANG Likun^{1,2}, CHENG Tingting⁴, LIU Yanbo^{1,2}

(1. Unconventional Oil and Gas Institute, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. Key Laboratory of Petroleum Engineering (Ministry of Education), China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 3. China National Offshore Oil Corporation Safety & Technology Services Company Limited, China National Offshore Oil Corporation, Tianjin 300459, P R of China; 4. Key Laboratory of Complex Oil & Gas Fields Exploration and Development, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, P R of China)

Abstract: A flaky two-dimensional (2-D) black nanosheet has been proven to be effective in enhancing oil recovery in low permeability and tight reservoirs, showing excellent water/oil (W/O) interface characteristics. However, the microscopic mechanism of 2-D black nanosheet interaction with W/O interface is still unclear. A molecular dynamics study was presented to reveal the characteristics of 2-D black nanosheet at W/O interface which was performed using the LAMMPS package at room temperature and atmospheric pressure (i.e., 298 K and 1 atm). The influence of the number of 2-D black nanosheet on the density distribution of different molecules at the W/O interface, the thickness of the W/O interface, the rate of interface coverage (RIC), the intermolecular interaction energy, and the rate of interfacial tension, was analyzed. The results showed that when the 2-D black nanosheets number was four, that is, RIC was approximately one, the W/O interface density distribution was stable in the MoS₂ nanosheets W/O interface model. The peak density of the 2-D black nanosheets' interface almost did not increase, but the peak density became wider. Moreover, the interface thickness was 24.4 Å; the interaction energy was -4164 kcal/mol, and the interfacial tension ratio was 0.767 at the W/O interface, which was relatively stable. The study of 2-D black nanosheet can provide theoretical basis and guidance for their laboratory experiment and concentration optimization of field application, and lay a theoretical foundation for the study of nanosheet oil displacement mechanism.

Keywords: 2-D black nanosheet; micro oil displacement mechanism; interfacial interaction; molecular dynamics simulation; LAMMPS