中国科学: 物理学 力学 天文学 2024 年 第 54 卷 第 2 期: 224706
SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica physcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 纳米空间受限流体的能质输运专题

油-水-固三相接触线移动的温度影响机制

郑文秀[1], 温伯尧[2], 白博峰[2*]

1. 空军工程大学防空反导学院, 西安 710051;
2. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049
*联系人, E-mail: bfbai@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2023-11-05; 接受日期: 2024-01-12; 网络出版日期: 2024-01-23
中国博士后科学基金(编号: 2022M723873)资助项目

摘要 温度会显著影响三相接触线的移动, 从分子尺度获得接触线微观运动规律及温度影响机理, 对深入研究纳米空间内的油水流动具有重要意义. 本文构建了正癸烷-水-二氧化硅三相接触线的分子动力学模型, 从接触线运动机制、分子取代频率及分子跳跃平均距离等角度, 研究了不同三相润湿性时温度对三相接触线移动的影响. 结果表明, 油-水-固接触线在不同润湿性下呈现“翻转式” “塞状式”和“剪切式”几种机制, 导致接触线运动速度呈现逐渐上升至平稳、逐渐下降至平稳和趋于0几种不同的规律, 温度升高并未改变上述运动机制及规律. 温度升高会引起分子能量增大、吸附密度降低, 从而使分子在吸附位点之间的取代频率升高, 且“塞状式”机制下分子取代频率的增加幅度明显大于“翻转式”, 即在中等润湿性壁面时温度升高对三相接触线移动的促进作用大于亲水壁面. 温度变化对分子跳跃平均距离的影响不大, 温度升高导致分子取代频率的升高是加速接触线运动的主要原因.

关键词 三相接触线, 温度, 分子动力学

PACS: 34.10.+x, 34.15.+n, 34.25.+t

1 引言

在超低渗油气开采和纳米多孔膜油水分离等过程中, 油水被限制在纳米尺度空间中, 油、水、壁面的接触区域会形成三相接触线[1,2], 当接触线处所受的界面张力不平衡时其会发生运动[3–5], 影响油水两相流动. 在纳米空间中, 流-固界面特性的影响显著, 受壁面非均质以及复杂物理化学作用的影响[6,7], 接触线运动非常复杂. 另外, 温度是影响接触线运动的重要因素之一, 当超低渗油藏中温度梯度发生变化或者纳米多孔分离膜的分离温度发生变化时, 接触线运动会受到显著影响, 进而影响油水流动. 因此, 从分子尺度获得接触线微观运动规律及温度影响机理, 对深入研究纳米空间内油水两相流动具有重要意义.

接触线通常分为气-液-固接触线和液-液-固接触线两种, 在宏观尺度时, 其区别为两相流体的黏度比[8]、润湿性[9]等特征参数发生了变化. 而在微观尺度时, 气-液界面特性与液-液界面完全不同, 表现为

引用格式: 郑文秀, 温伯尧, 白博峰. 油-水-固三相接触线移动的温度影响机制. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 224706
Zheng W X, Wen B Y, Bai B F. Mechanism underlying influence of temperature on oil-water-solid contact-line movement (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 224706, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0396

© 2024 《中国科学》杂志社

气-液界面的分子可认为接近于气体分子, 其密度远远小于液-液界面, 导致了液-液-固接触线运动更复杂[10], 不能以气-液-固接触线的单分子替换机制来描述[11]. 因此, 液-液-固接触线的移动机制及影响因素也更为复杂.

温度会显著影响接触线运动. 有学者发现温度能影响固体-气体和液体-气体表面张力[12], 从而改变壁面润湿性[13], 进而影响接触线的运动. 另外, 温度会使壁面附近吸附水分子的结构发生扭曲, 也会改变润湿性[14]. 因此, 壁面温度梯度可驱动接触线运动[15]. 温度不仅可以改变表面张力, 也会诱导气液流体内部的流动, 从而可以调控接触线的运动[16]. 目前多数研究关注单种液体在壁面的铺展, 即气-液-固接触线的运动. 而液-液-固情况下, 界面特性更为复杂, 其运动机制与气-液-固系统有很大差别[17,18]. 因此, 温度影响油-水-固接触线运动的机理仍有待考察.

本文从分子角度探究温度对油-水-固接触线移动的影响机理. 首先建立分子动力学模型, 然后从不同壁面润湿性下油-水-固接触线的移动机制、分子取代频率及分子跳跃平均距离等角度, 结合分子动力学理论分析了温度对油-水-固接触线移动的影响, 相关研究可为调控纳米空间内两相流动提供理论基础.

2 分子动力学模型及验证

2.1 分子动力学模型

我国油藏目前已开采的大多都是低硫石蜡基油藏, 链烷烃的含量占50%甚至以上, 因此本文构建了链烷烃-水-二氧化硅的分子动力学体系, 水和链烷烃分别置于二氧化硅(α-石英)壁面的左侧和右侧, 二氧化硅壁面的大小为28.4 nm×6 nm, 如图1所示. 模拟系统的x方向和y方向都采用周期性边界条件, z方向采用反射边界条件. 本文采用的链烷烃分子为正癸烷(C_{10}), 水分子个数为16245个, 正癸烷个数为1560个, 水及链烷烃分子的结构如图1所示. 水分子和正癸烷分子初始时均按298 K, 1 atm下的密度进行排布, 水分子采用TIP3P模型. 对于正癸烷分子, 本文选择OPLS-AA势能模型来描述分子之间的相互作用, 该模型结合L-J势能参数和键长、键角及二面角等参数, 能够准确预测烷烃的热力学性质. 由于二氧化硅表面通常以羟基化形式存在, 因此本文中将二氧化硅表面作羟基化处理,

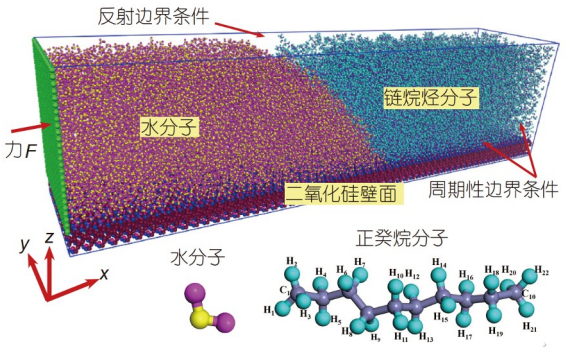


图 1 (网络版彩图)分子动力学模型

Figure 1 (Color online) Molecular dynamics model.

表面未成键的氧原子均使其与氢原子相连[19]. 为了更好地统计接触线处的信息, 在模拟中二氧化硅壁面原子始终保持固定, 这样可忽略水分子和正癸烷分子对壁面撞击所造成的振动.

本文选取12-6 L-J势能函数(式(1))和库仑力势能模型(式(2))计算水、正癸烷、二氧化硅壁面原子之间的相互作用, 长程静电力采用PPPM方法处理. 对于石墨壁面, 采用AIREBO势能模型[20]. 本文的模拟截断半径设置为$r_{\rm cut}$=10 Å, 在相关计算中被广泛采用[21,22]. 为了减弱石墨壁面对接触线附近水分子及正癸烷分子的影响, 水分子沿x方向的长度约为14 nm, 远大于截断半径, 因此石墨壁面与接触线附近分子的范德华力可忽略. 同时, 石墨壁面碳原子的电荷设置为0, 其与接触线附近分子的静电力也可忽略. 因此, 石墨壁面在本系统仅起到驱动油水分子运动的作用, 接触线处分子不受石墨壁面原子作用力的影响. L-J势能和库仑势能的形式见下式:

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right], \tag{1}$$

式中, r_{ij}表示原子i和原子j之间的距离, ε表示能量参数, σ表示长度参数.

$$\phi_c(r_{ij}) = \frac{Cq_iq_j}{\varepsilon_0 r_{ij}}, \tag{2}$$

式中, q_i表示原子i电荷, q_j表示原子j电荷, C表示能量转换常数, ε_0表示真空中的介电常数.

系统中各原子的势能参数见表1, 其中下标O代表正癸烷中的原子, 下标W代表水分子中的原子, 下标S代表二氧化硅中的原子. 正癸烷分子中碳氢原子的标

号按自左至右的顺序标记(图1), 表1中C_O和H_O的电荷按照标号由小到大的顺序给出. 不同原子之间的L-J势能参数通过Lorentz-Berthelot混合法则[23]得到:

$$\sigma_{sl}=\frac{\sigma_{ss}+\sigma_{ll}}{2}, \tag{3}$$

$$\varepsilon_{sl}=\sqrt{\varepsilon_{ss}\varepsilon_{ll}}, \tag{4}$$

式中, σ_{ss}为原子s长度参数, σ_{ll}为原子l长度参数, ε_{ss}为原子s能量参数, ε_{ll}为原子l能量参数.

本文通过改变水、链烷烃与二氧化硅的相互作用来改变三相润湿特性. 为方便起见, 将式(4)中的能量参数ε_{sl}写成$C\cdot\varepsilon_{sl}$的形式, 通过增加或减小作用系数C可改变原子间作用力. 对不同类型的作用进行标记, 下标SW表示水-二氧化硅作用, 下标SO表示链烷烃-二氧化硅作用. 表2中给出了不同作用系数C下的三相润湿性.

设置时间步长为1 fs, 模拟伊始, 先在NVT系综下运行2 ns使模拟系统达到温度平衡. 之后, 给碳原子壁面的每一个原子添加一个沿x方向的力F. 当施加力的大小不同时, 系统达到稳定运行状态所需的时间不同, 因此施加力后, 首先运行5 ns, 若接触线运动速度达到稳定, 则运行结束; 否则继续运行5 ns直至接触线速度达到稳定. 模拟中每隔0.01 ns输出一次信息, 这是由于水分子和正癸烷分子的运动速度较大, 若输出间隔过小, 容易混淆接触线的移动和正常波动. 模拟的温度修正采用Nose-Hoover法.

2.2 模型验证

为了验证本文采用势能模型的正确性, 对水和正癸烷在二氧化硅壁面的铺展过程进行了模拟. 将8000个水分子和800个正癸烷分子按298 K, 1 atm下的初始密度排布并分别放置于二氧化硅表面, 采用NVT系综模拟水及正癸烷在二氧化硅壁面的铺展过程. 水和正癸烷的平衡接触角约为12°[24]和0°[25], 本文结果与文献符合良好.

为了进一步验证模型正确性, 对水及正癸烷铺展过程中接触半径随时间的变化规律(图2)进行了分析. 可以看出, 铺展初期的惯性铺展阶段和铺展后期的黏性铺展阶段曲线斜率明显不同. 目前对于惯性铺展阶段, 鲜少有理论能准确描述. 对于黏性铺展阶段, 铺展半径和铺展时间将满足Tanner定律, 即:

$$R(t)\approx\left[\frac{10\gamma}{9B\eta}\left(\frac{4V}{\pi}\right)^3\right]^{1/10}\propto t^n, \tag{5}$$

式中, γ为表面张力; B为常数, 需拟合得到; η为黏度; V为液滴体积.

对图2中水和正癸烷铺展过程的黏性铺展阶段进行分析, 将铺展半径随时间变化的数据进行线性拟合, 得到的斜率即式(5)中的n值. 水和正癸烷铺展的n值分别为0.20和0.23, 符合Tanner定律中的n值范围(0.1–0.25)[26]. 因此本文采用的模拟方法及势能模型均是合理的.

3 结果讨论

3.1 接触线移动机制

润湿性对接触线的移动具有重要影响, 不同润湿性下分子的运动模式不同, 会导致不同的运动规律.

表 1 各原子模拟参数

Table 1 Simulation parameters for atoms

Type	ε (eV)	σ (Å)	Charge (e)
C_O–C_O	2.864×10^{-3}	3.5000	−0.366, 0.036, −0.062, −0.161, −0.001, −0.011, −0.146, −0.073, 0.045, −0.378
H_O–H_O	1.302×10^{-3}	2.5000	0.103, 0.096, 0.096, 0.025, 0.026, 0.037, 0.039, 0.047, 0.047, 0.02, 0.02, 0.023, 0.021, 0.044, 0.043, 0.035, 0.043, 0.023, 0.026, 0.101, 0.098, 0.104
O_W–O_W	6.611×10^{-3}	3.1507	−0.834
H_W–H_W	1.999×10^{-3}	0.4000	0.417
Si_S–Si_S	4.033×10^{-3}	4.1500	1.1
O_S–$O_{S\ bulk}$	2.342×10^{-3}	3.4700	−0.55
O_S–$O_{S\ silanol}$	5.290×10^{-3}	3.4700	−0.675
H_S–H_S	0.651×10^{-3}	1.0850	0.4

表 2 不同作用系数下的三相润湿特性

Table 2 Three-phase wettability at different impact factors

Case	C_{SW}	C_{SO}	Contact angle (°)
1	1	1	45
2	0.8	1	50
3	0.6	1	60
4	0.4	1	65
5	0.3	1	75
6	0.2	1	90
7	0.2	1.1	95
8	0.2	1.2	110
9	0.2	1.5	120
10	0.2	2	133

图3给出了300 K时不同润湿性下接触线运动速度的3种典型变化规律，本文的接触线运动速度均指接触线在某段时间内的平均速度. 壁面亲水时，接触线运动速度逐渐加速至最大值，后保持最大速度运动；中性壁面时，接触线运动伊始，会有一个明显的惯性区域，随后接触线运动速度逐渐减小至最小值，接触线将保持该速度运动. 疏水壁面时，由于模拟伊始给所有原子均施加了一个初速度，因此接触线首先以一定的移动速度运动. 然而，较大的壁面-油分子作用使得油分子难以被驱替，系统的局部波动会使接触线处分子在原处“来回跳动”, 最终接触线运动速度约为0.

基于上述三种不同的运动规律，不同润湿性时接触线的移动可分为三种不同的机制. 对接触线处的受力进行分析，施加的驱动力F除了在主相中的耗散外，有效作用于三相区域的力主要用于油水界面的变形和接触线的移动，其中接触线移动的动力为非平衡杨氏力，阻力为接触线运动的摩擦耗散. 若亲水性增加，壁面-水的相对作用增加，壁面-油的相对作用减弱，水相与壁面的润湿角减小导致水分子与壁面的黏附功增大, 即水分子更容易在壁面吸附, 从而占据壁面的吸附位点，要想使水分子脱离壁面需要克服较大能量壁垒; 油相与壁面润湿角增大导致油分子与壁面的黏附功减小, 即油分子在壁面吸附较弱, 要想使油分子脱离壁面仅需克服较小的能量壁垒. 水驱油的过程中，壁面亲水，更容易占据壁面吸附位点的水分子在随机跳跃移动中，将不断占据油分子的吸附位点，从而将油分子挤出吸附层，称为“翻转式”机制. 而中性壁面时，水分子和油分子占据吸附位点的能力相当，油分子不容易被水分子挤出吸附层，因此紧贴壁面移动，称为“塞状式”机制. 对于疏水壁面，油分子占据吸附位点的能力比水分子更强, 因此紧贴壁面的油分子较难被驱替, 距离壁面较远的油分子与壁面的作用力小，被水分子驱动前进，因此形成类似剪切流的油水界面，称为“剪切式”机制.

在同一润湿性下, 当施加力不同时, 接触线运动规律不同，考虑到疏水三相润湿性时接触线无法被驱动，因此仅考虑亲水和中等润湿性两种情况. 本文作者的前期研究发现，当施加不同大小的力时，接触线的运动存在几种不同的状态，存在使接触线能达到匀速运动的最小力, 称为启动力[17]. 当施加力变化时, 最终达到匀速后的接触线运动速度与驱动力差(驱动力与启动力之差)之间的关系如图4和5所示.

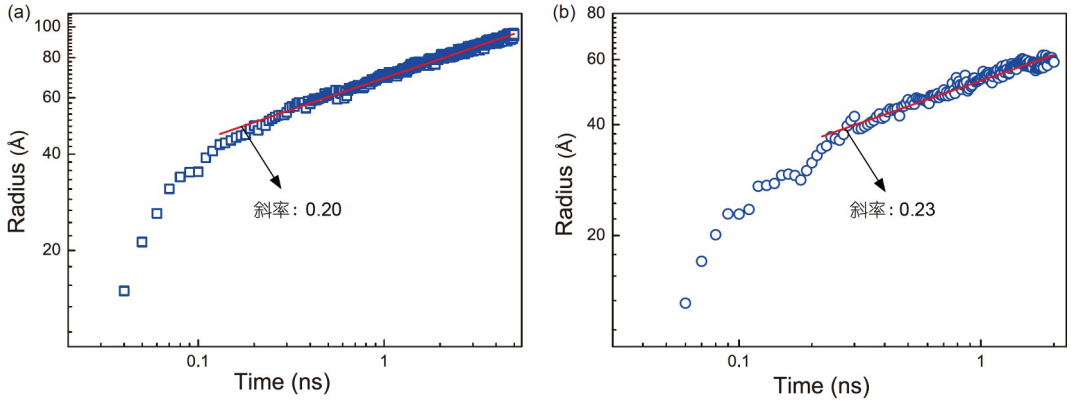


图 2 (网络版彩图)铺展半径随时间的变化规律. (a) 水滴铺展; (b) 正癸烷铺展

Figure 2 (Color online) Variation of spreading radii with time. (a) Water spreading; (b) n-decane spreading.

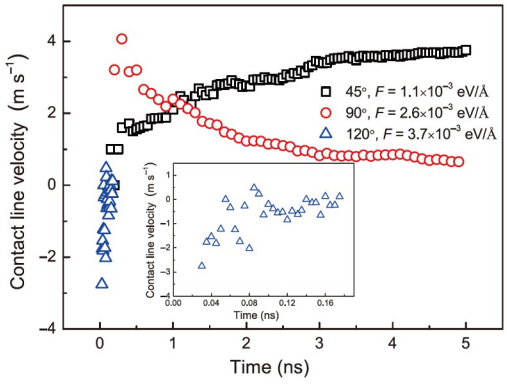


图 3 (网络版彩图)三种置换模式下的接触线运动速度变化趋势. 插图为润湿性为120°时接触线运动速度随时间变化趋势图

Figure 3 (Color online) Variation trend of the contact line velocity under three displacement modes. The illustration shows the trend of the contact line velocity varies with time under the wettability of 120°.

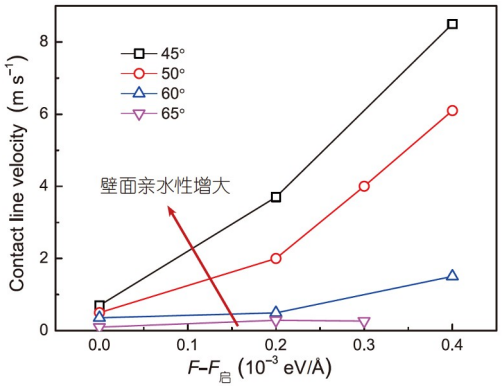


图 4 (网络版彩图)亲水壁面接触线运动

Figure 4 (Color online) Contact line motion on hydrophilic surfaces.

亲水壁面时, 在同一润湿性下, 施加力越大, 较大的驱动力差使最终接触线的运动速度越大(图4). 而壁面越亲水, 在相同的驱动力差下, 接触线运动速度越大. 这是由于接触线处的分子运动主要由分子间作用力驱动, 范德华力和静电力起重要作用, 壁面越亲水, 壁面-水分子之间的作用力与壁面-油分子之间的作用力相比越大, 在接触线处吸附位点的竞争吸附中越占优势, 因此水分子本身占据油分子吸附位点的倾向越大, 相同的驱动力差下, 亲水壁面-水分子的强作用引起的竞争吸附作用使接触线运动速度越大.

当三相润湿特性为中性时, 在同一润湿性时, 施加力越大, 最终运动速度越大. 而不同润湿性时, 同样的驱动力差下, 壁面越疏水, 接触线运动速度越大(图5). 这是由于在中性壁面情况下, 壁面-水分子之间的作用力与壁面-油分子之间的作用力相比差距较小, 因此水分子本身占据油分子吸附位点的倾向较小. 壁面越疏水, 所需启动力越大, 相同的驱动力差下, 疏水壁面的驱动力越大, 较大的驱动力使接触线运动速度越大.

有研究表明温度影响壁面-流体相互作用, 从而改变气-液-固系统的润湿性, 因此温度也可能会影响液-液-固接触线的移动机制. 为了考察温度对接触线移动机制的影响, 在考虑三种接触线移动机制的前提下, 本文模拟了典型润湿性下(45°, 90°, 120°)温度对接触线运动的影响.

图6给出了润湿性为45°时不同温度下接触线运动速度随时间的变化, 温度的升高会降低油水分子的吸附密度, 因而接触线更易运动, 接触线可在较小的施

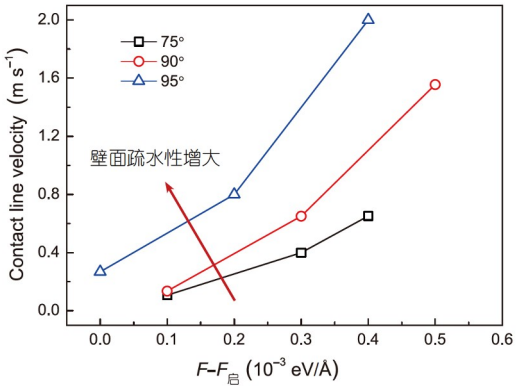


图 5 (网络版彩图)中等润湿性壁面接触线运动

Figure 5 (Color online) Contact line motion on medium wettability surfaces.

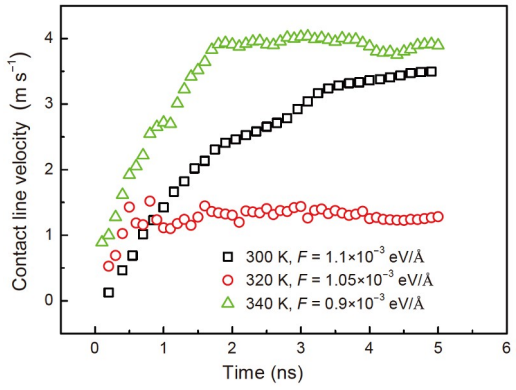


图 6 (网络版彩图)温度对接触线移动速度的影响(45°)

Figure 6 (Color online) Temperature effects on the contact line velocity (45°).

加力下达到更高的运动速度. 这是由于随着温度的升高, 壁面对油水分子的吸附强度降低, 因此接触线运动的静摩擦力减小, 所以启动力减小. 在相同的施加力下, 驱动力差增大, 因此可以达到更大的速度. 接触线运动速度随时间的变化趋势为, 接触线逐渐加速至最大值, 后保持最大速度运动, 温度的升高未改变这种运动趋势. 这是由于温度的升高并未改变壁面-水和壁面-油相互作用的大小关系, 即随着温度的升高, 壁面-水和壁面-油相互作用同时减小, 但壁面-水相互作用仍大于壁面-油相互作用. 因此, 温度的升高不会改变此种润湿性下接触线的"翻转式"移动机制.

图7为润湿性为90°时不同温度下接触线运动速度随时间的变化, 与亲水壁面相同, 温度越高, 接触线可在较小的力下达到更高的运动速度, 或者得到相同的速度需要更小的力. 接触线运动速度随时间的变化趋势为, 接触线逐渐减速至最小值, 后保持该速度运动, 温度的升高未改变这种运动趋势. 这是由于温度的升高并未改变壁面-水和壁面-油相互作用的大小关系, 即随着温度的升高, 壁面-水和壁面-油相互作用同时减小, 但壁面-水相互作用和壁面-油相互作用仍然相当. 因此, 温度的升高不会改变此种润湿性下接触线的"塞状式"移动机制.

图8为润湿性为120°时不同温度下接触线运动速度随时间的变化, 模拟发现, 在该润湿性下无论施加多大的驱动力, 接触线运动速度均在0附近波动, 且温度的升高也不能促进此种情况下接触线的运动. 这是由于温度的升高并未改变壁面-水和壁面-油相互作用的大小关系, 即随着温度的升高, 壁面-水和壁面-油相互作用同时减小, 但壁面-水相互作用仍小于壁面-油相互作用. 因此, 温度的升高不会改变此种润湿性下接触线的"剪切式"移动机制.

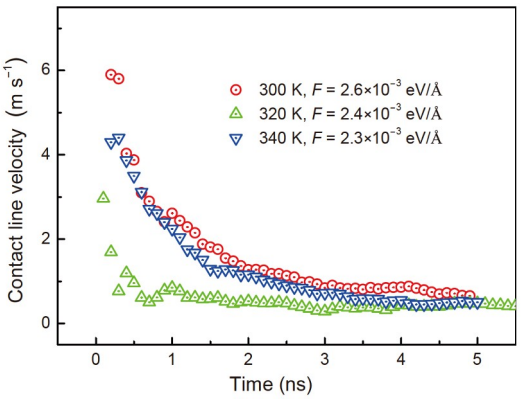


图 7 (网络版彩图)温度对接触线移动速度的影响(90°)

Figure 7 (Color online) Temperature effects on the contact line velocity (90°)

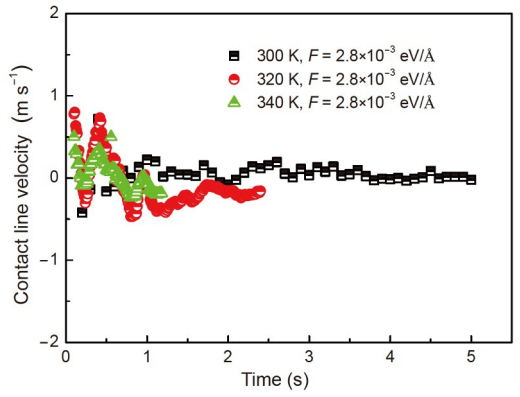


图 8 (网络版彩图)温度对接触线移动速度的影响(120°)

Figure 8 (Color online) Temperature effects on the contact line velocity (120°).

3.2 分子取代频率

为了定量解释温度对接触线移动的影响, 本文分析了分子动力学理论中的关键参数. 分子动力学理论由Blake和Haynes[27]提出, 可用于描述接触线运动过程中接触线移动速度和动态接触角之间的关系, 描述如下:

$$U = 2K_0\lambda\sinh\left[\frac{\lambda^2\gamma_{\text{ll}}}{2k_{\text{B}}T}(\cos\theta_{\text{e}}-\cos\theta_{\text{d}})\right], \tag{6}$$

式中, λ为分子每次跳跃的平均距离; K_0为分子取代频率; γ_{ll}为液-液界面张力, 水-正癸烷界面张力为44.34 mN m^{-1} (25°C); k_{B}为玻尔兹曼常数; T为绝对温度; θ_{e}为三相润湿性; θ_{d}为动态接触角.

本文采用Fetzer和Ralston[28]提出的方法得到上述的分子跳跃平均距离和取代频率两个参数.

得到的K_0计算值以及其他结果的对比如图9所示. Ramiasa等人[29]采用正十二烷-水-硫醇涂层壁面进行研究, 其研究的中性壁面和疏水壁面范围内得到的分子取代频率与本文的中性壁面得到的分子取代频率在同一数量级. Li等人[30]研究了离子液体液滴在特氟龙表面铺展, 其润湿性范围仍为中性壁面和疏水壁面, 得到的分子取代频率与本文结果在同一数量级. 然而, 由图9可以看出, 在亲水壁面的"翻转式"机制下, 分子

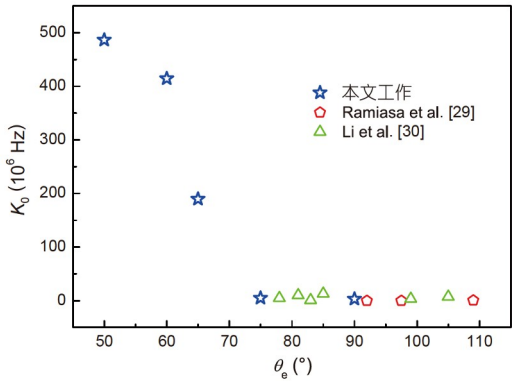


图 9 (网络版彩图)不同润湿性下的分子取代频率[29,30]

Figure 9 (Color online) Molecular displaced frequency under different wettabilities [29,30].

取代频率K_0比中性和疏水情况下大2个数量级.

对分子取代频率进行分析, K_0可写为[29]

$$K_0 = \frac{k_B T}{\eta v_L} \exp\left[-\frac{\lambda^2 \gamma_{ll}(1+\cos\theta_e)}{k_B T}\right]. \quad (7)$$

对于单分子替换机制, v_L通常为单分子的体积. 由于三相区的流体黏度无法获得, 因此液-液-固驱替的v_L的精确值很难获得. 但是由于v_L和分子取代频率K_0成反比, 可以通过K_0对几种不同机制下的v_L数量级进行对比. 在"翻转式"机制下的K_0比"塞状式"机制下大2个数量级, 因此在"翻转式"机制下的液相移动的单位体积v_L比"塞状式"机制小2个数量级. 这说明, 在"塞状式"机制下, v_L的值较大, 即单位体积可能为多个分子的体积, 说明单分子替换的机制在"塞状式"机制下一定不适用. 而对于"翻转式"机制, 没有明显证据表明单分子替换机制不成立, 仍可认为三相接触线区域的分子采用单分子替换机制.

图10给出了不同润湿性时温度对分子取代频率K_0的影响, 可以看出, 温度的升高会明显提高分子取代频率K_0, 这是温度升高使接触线移动加快的主要原因. 分子取代频率增加的重要原因是温度升高使分子的能量增大, 分子的跳跃能力增强. 另外, 由于分子吸附密度减小, 有更多的空间可以供给高能量的分子运动, 因此分子取代频率明显增大. 随着温度的升高, "塞状式"机制下分子取代频率的增加幅度明显大于"翻转式", 这是由于"塞状式"机制多个分子同时运动, 此时温度升高引起的空间增大的效果更明显, 因此分子取代频率增加效果更显著. 因此, 在中等润湿性下, 温度升高对三相接触线的促进作用大于亲水壁面.

3.3 分子跳跃平均距离

除了分子取代频率, 分子跳跃平均距离也是影响接触线移动的关键参数. 根据上一节描述的方法, 得到的分子跳跃平均距离λ的计算值以及其他结果的对比见图11. Ramiasa等人[29]采用正十二烷-水-硫醇涂层壁面进行研究, Goossens等人[10]研究了己烷、十二烷、十六烷、角鲨烷在水相环境中铺展, Li等人[30]研究了离子液体液滴在特氟龙表面铺展, 可以发现, λ随三相接触角的增大逐渐增大. 从图中可以看出, 在采用的润湿性范围内, 本文计算的λ值和其他研究结果相比符合较好.

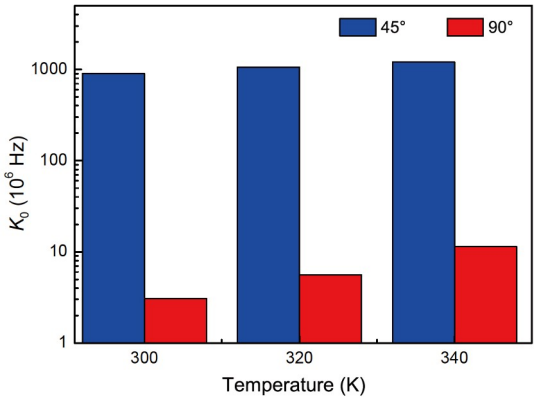


图 10 (网络版彩图)温度对分子取代频率的影响

Figure 10 (Color online) Temperature effects on the molecular displaced frequency.

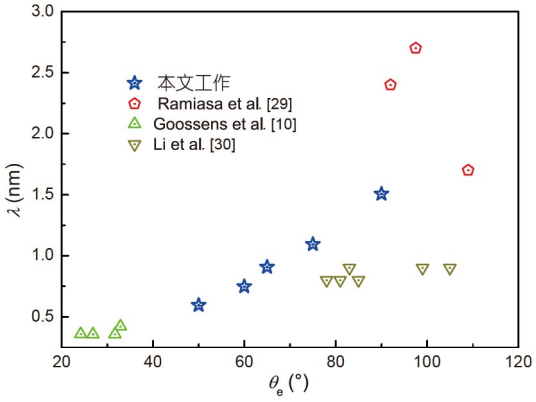


图 11 (网络版彩图)不同润湿性下的分子跳跃平均距离[10,29,30]

Figure 11 (Color online) Molecular displaced average distance under different wettabilities [10,29,30].

为了进一步分析温度变化对接触线速度影响的原因, 图12给出了不同润湿性时温度对分子跳跃平均距离λ的影响, 发现温度对分子跳跃平均距离λ影响较小, 90°时波动比45°时大, 这是由于45°时采用“翻转式”机制运动, 近似于气-液-固系统的单分子替换机制, 而壁面的吸附位点并不因系统的温度变化而改变, 所以45°时分子跳跃平均距离λ基本不变. 而90°时采用“塞状式”机制前进, 多个分子同时跳跃前进, 此时的分子跳跃平均距离不能简单地以壁面的吸附位点表示, 虽然分子跳跃平均距离理论上不随温度变化, 但是温度变化后分子局部的能量变化导致多个分子同时跳跃前进的距离有一定波动.

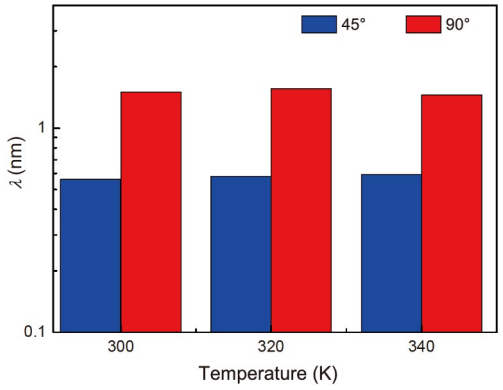


图 12 (网络版彩图)温度对分子跳跃平均距离的影响

Figure 12 (Color online) Temperature effects on the molecular displaced average distance.

4 结论

本文构建了正癸烷-水-二氧化硅三相接触线的分子动力学模型, 并从接触线运动机制、分子取代频率及分子跳跃平均距离等角度, 研究了温度对油-水-固三相接触线移动的影响机理. 主要结论如下.

(1) 油-水-固接触线在不同润湿性下呈现“翻转式”“塞状式”和“剪切式”几种运动机制, 导致接触线运动速度呈现逐渐上升至平稳、逐渐下降至平稳和趋于0几种不同的规律. 在某一润湿性下, 温度升高使壁面-水和壁面-油相互作用同时减小, 因此升温并未改变此种润湿性下接触线的移动机制及规律.

(2) 温度升高使分子的能量增大, 分子的跳跃能力增强, 同时, 温度升高引起的分子吸附密度降低给分子运动腾出更多空间, 因此分子取代频率增加, 这是加速接触线运动的主要原因. 由于“塞状式”机制下多分子同时运动, 温度升高引起的空间增大对分子取代频率的影响效果更明显, 因此其分子取代频率的增加幅度明显大于“翻转式”机制. 因此, 在中等润湿性壁面时, 温度升高对三相接触线运动的促进作用大于亲水壁面.

(3) 温度升高对分子跳跃平均距离λ影响不大. 亲水壁面时, “翻转式”机制近似于气-液-固系统的单分子替换机制, 由于壁面的吸附位点并不因系统的温度变化而改变, 因此分子跳跃平均距离λ基本不变; 而中等润湿性壁面时, 由于多个分子同时跳跃前进, 温度变化后分子局部的能量变化导致多个分子同时跳跃前进的距离有明显波动.

参考文献

1 Li S, Liu H, Zhang J, et al. Modeling of three-phase displacement in three-dimensional irregular geometries using a lattice Boltzmann method. Phys Fluids, 2021, 33: 122108

2 Jiang B, Hou H, Liu Q, et al. Detachment of dodecane from silica surfaces with variable surface chemistry studied using molecular dynamics simulation. Molecules, 2023, 28: 4765

3 Blake T D. The physics of moving wetting lines. J Colloid Interface Sci, 2006, 299: 1–13

4 Fernandez-Toledano J C, Blake T D, De Coninck J. Young’s equation for a two-liquid system on the nanometer scale. Langmuir, 2017, 33: 2929–2938

5 Duvivier D, Blake T D, De Coninck J. Toward a predictive theory of wetting dynamics. Langmuir, 2013, 29: 10132–10140

6 Guo Z, Hakkou R, Yang J, et al. Effects of surface heterogeneities on wetting and contact line dynamics as observed with the captive bubble technique. Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects, 2021, 615: 126041

7 He L, Zhao F. Oil-wall interaction induced droplet deformation dynamics in a capillary tube. Phys Fluids, 2023, 35: 082102

8 Primkulov B K, Lin F, Xu Z. Microscale liquid-liquid displacement dynamics: Molecular kinetic or hydrodynamic control. Colloids Surfs A-

Physicochem Eng Aspects, 2016, 497: 336–343
9 Giefer P, Kyrloglou A, Fritsching U. Impact of wettability on interface deformation and droplet breakup in microcapillaries. Phys Fluids, 2023, 35: 042110
10 Goossens S, Seveno D, Rioboo R, et al. Can we predict the spreading of a two-liquid system from the spreading of the corresponding liquid-air systems? Langmuir, 2011, 27: 9866–9872
11 Zheng W, Sun C, Wen B, et al. Effects of molecular chain length on the contact line movement in water/n-alkane/solid systems. Polymers, 2019, 11: 2081
12 Ye X, Zhang X, Li M, et al. Contact line dynamics of two-dimensional evaporating drops on heated surfaces with temperature-dependent wettabilities. Int J Heat Mass Transfer, 2019, 128: 1263–1279
13 Duchemin B, Cazaux G, Gomina M, et al. Temperature-dependence of the static contact angle: A transition state theory approach. J Colloid Interface Sci, 2021, 592: 215–226
14 Misyura S Y, Andryushchenko V A, Morozov V S. The effect of temperature on the contact angle of a water drop on graphene and graphene synthesized on copper. Mater Sci Eng-B, 2023, 290: 116341
15 Chakraborty M, Chowdhury A, Bhusan R, et al. Molecular dynamics study of thermally augmented nanodroplet motion on chemical energy induced wettability gradient surfaces. Langmuir, 2015, 31: 11260–11268
16 Bennacer R, Ma X. Effect of temperature and surfactants on evaporation and contact line dynamics of sessile drops. Heliyon, 2022, 8: e11716
17 Zheng W, Sun C, Wen B, et al. Moving mechanisms of the three-phase contact line in a water-decane-silica system. RSC Adv, 2019, 9: 3092–3101
18 Zheng W, Wen B, Sun C, et al. Effects of surface wettability on contact line motion in liquid-liquid displacement. Phys Fluids, 2021, 33: 082101
19 Bródka A, Zerda T W. Properties of liquid acetone in silica pores: Molecular dynamics simulation. J Chem Phys, 1996, 104: 6319–6326
20 Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. J Chem Phys, 2000, 112: 6472–6486
21 Sun C, Bai B. Gas diffusion on graphene surfaces. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19: 3894–3902
22 Yu H W, Li S, Li J L, et al. Interfacial mass transfer characteristics and molecular mechanism of the gas-oil miscibility process in gas flooding (in Chinese). Acta Phys-Chim Sin, 2022, 38: 2006061 [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. 物理化学学报, 2022, 38: 2006061]
23 Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. New York: Academic Press, 1996
24 Emami F S, Puddu V, Berry R J, et al. Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution. Chem Mater, 2014, 26: 2647–2658
25 Bertrand E, Blake T D, De Coninck J. Spreading dynamics of chain-like monolayers: A molecular dynamics study. Langmuir, 2005, 21: 6628–6635
26 Bonn D, Eggers J, Indekeu J, et al. Wetting and spreading. Rev Mod Phys, 2009, 81: 739–805
27 Blake T D, Haynes J M. Kinetics of displacement. J Colloid Interface Sci, 1969, 30: 421–423
28 Fetzer R, Ralston J. Dynamic dewetting regimes explored. J Phys Chem C, 2009, 113: 8888–8894
29 Ramiasa M, Ralston J, Fetzer R, et al. Contact line friction in liquid-liquid displacement on hydrophobic surfaces. J Phys Chem C, 2011, 115: 24975–24986
30 Li H, Sedev R, Ralston J. Dynamic wetting of a fluoropolymer surface by ionic liquids. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 3952

Mechanism underlying influence of temperature on oil-water-solid contact-line movement

ZHENG WenXiu[1], WEN BoYao[2] & BAI BoFeng[2*]

[1] *Air and Missile Defense College, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China;*
[2] *State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*
**Corresponding author (email: bfbai@xjtu.edu.cn)*

Temperature can considerably affect the movement of the three-phase contact line. Investigating the microscopic motion and temperature influence mechanism of the contact line plays a pivotal role in further examination of the oil-water flow at the nanoscale. In this paper, a molecular dynamics model of a n-decane-water-silica contact line was established. The influence of temperature on the movement of the contact line was studied based on the mechanism of the contact-line movement, molecular jump distance, and molecular frequency. The results show that the oil-water-solid contact line exhibits "flipping""plug" and "shear" movements under different wettability conditions, resulting in the different trends of the contact-line speed to change from gradually increasing to becoming stable, from gradually decreasing to becoming stable, tending to be 0. Temperature does not change the above motion mechanism and law. An increase in molecular energy and a decrease in adsorption density result in an increase in molecular displacement frequency between adsorption sites. Additionally, the increase in molecular displacement frequency under the "plug" mechanism is considerably greater than that under the "flipping" mechanism. Thus, the temperature-promoting effects on the movement of the three-phase contact line on a medium-wettability surface are greater than those on a hydrophilic surface. Moreover, temperature has a minor effect on the mean distance of the molecular jump, and an increase in molecular displacement frequency caused by the increasing temperature is the primary reason behind the acceleration of the contact-line movement.

three-phase contact line, temperature, molecular dynamics

PACS: 34.10.+x, 34.15.+n, 34.25.+t

doi: 10.1360/SSPMA-2023-0396