

“国家重大基础研究发展计划”（973计划）和“教育部新世纪优秀人才支持计划”支持

二氧化碳地质埋存 与提高石油采收率技术

沈平平 廖新维 ◎编著

The Technology of Carbon Dioxide Stored in
Geological Media and Enhanced Oil Recovery

石油工业出版社

“国家重大基础研究发展计划”(973 计划)和“教育部新世纪优秀人才支持计划”支持

二氧化碳地质埋存 与提高石油采收率技术

沈平平 廖新维 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统论述了二氧化碳地质埋存的机理，并在此基础上给出了二氧化碳在油藏、气藏、煤层和深部盐水层等储层埋存量计算方法，提出了二氧化碳地质埋存与提高采收率的评价体系，论述了二氧化碳驱油技术所涉及的相关问题。本书最后还分析了二氧化碳地质埋存与提高采收率的一些案例。

本书可供从事二氧化碳埋存和利用的研究人员参考，也可供大专院校相关专业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化碳地质埋存与提高石油采收率技术/沈平平,廖新维编著.

北京:石油工业出版社,2009.4

ISBN 978 - 7 - 5021 - 7057 - 8

I. 二…

II. ①沈… ②廖

III. 二氧化碳 - 石油天然气地质 - 研究

IV. P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 037834 号

二氧化碳地质埋存与提高石油采收率技术

沈平平 廖新维 编著

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:<http://www.petropub.com.cn>

编辑部:(010)64523536 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技有限公司

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2009 年 4 月第 1 版 2009 年 4 月第 1 次印刷

787 × 1092 毫米 开本:1/16 印张:15.5

字数:397 千字 印数:1—1500 册

定价:58.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

序

温室气体减排和能源需求是中国经济发展所面临的两个重大问题。随着中国经济的快速发展,能源消费和二氧化碳排放将继续增加,发展经济和改善民生的任务十分艰巨,在应对气候变化领域面临着比发达国家更为严峻的挑战。

目前国际上温室气体减排主要有提高能源使用效率、发展低碳能源和可再生能源以及采取措施捕集和埋存二氧化碳3种方式。这3种方式的发展均很迅速,特别是将二氧化碳捕集并埋存于地下是一种最直接和有效的减排方式,因而受到广泛的关注。二氧化碳地下埋存技术可以分为三大类,即海洋埋存、地质埋存和植被埋存,其中地质埋存技术相对比较成熟。二氧化碳地质埋存就是将二氧化碳存放在油藏、气藏、煤层和深部盐水层等储层内,这些技术既可以实现二氧化碳在地下长期封存,也可以获得更多的石油天然气,是具有经济附加值的二氧化碳地下埋存技术。在中国,已发现的油田大部分属于陆相沉积储层,非均质性严重,原油黏度大,水驱采收率较低,国内已投入开发的油田平均采收率仅为32.0%,通过二氧化碳驱油技术可以进一步提高原油采收率15%左右。此外,中国新发现的原油地质储量大多是在低渗透油藏中,依靠常规技术动用难度大,二氧化碳可以有效地动用开发难度大的低渗透油藏。因此,在现阶段中国温室气体减排应当走埋存与利用相结合的道路,在油气藏中通过二氧化碳提高油气采收率进而实现二氧化碳的长期埋存是最佳途径之一。

沈平平教授带领的研究小组在“国家重大基础研究发展计划”(973计划)和“教育部新世纪优秀人才支持计划”的支持下,在研究国外相关技术发展的基础上,结合国内实际情况,针对温室气体减排与利用问题开展了许多具有开创性的卓有成效的研究工作,这些研究成果可以为我国利用二氧化碳提高石油采收率并实现二氧化碳在地下永久埋存技术的应用提供深厚的理论基础。该书就是在这些研究基础上编写而成的。书中系统论述了二氧化碳地质埋存的机理,并在此基础上给出了二氧化碳在油藏、气藏、煤层和深部盐水层等储层埋存量的计算方法,提出了二氧化碳地质埋存与提高采收率的评价体系,进一步论述了二氧化碳驱油技术所涉及的相关问题,最后该书分析了二氧化碳地质埋存与提高采收率一些案例。本书既有系统的理论述叙,又有详细的实例分析,可谓理论与实践相结合。我相信该书的出版对我国二氧化碳埋存与利用研究工作进一步深入开展具有重要的参考价值。



2009.2.27.

前　　言

二氧化碳作为主要的温室气体,约占温室气体总量的三分之二以上,二氧化碳气体减排问题已经是当今世界的热点问题。科学家们的研究表明,实现二氧化碳减排的有效方法是地质埋存,而在油气藏中进行二氧化碳地质埋存是目前最佳途径之一。二氧化碳在油气藏中进行埋存,一方面可以实现温室气体减排,另一方面如果技术方法得当的话可以获得更高石油采收率,是一项双赢的项目。因此,在中国目前经济条件下应当走埋存与利用相融的思路。

二氧化碳驱作为提高石油采收率技术已经在西方国家得到广泛应用,尤其是美国,从1986年以来利用二氧化碳提高石油采收率无论是项目数还是日产量都处于上升的势头。通过二氧化碳驱技术可以在常规技术基础上进一步提高石油采收率10%~15%,因此具有广阔的应用前景。中国已发现的油田大部分属于陆相沉积储层,非均质性严重,原油黏度大,原油重组分含量高,二氧化碳驱最小混相压力高。此外,中国新发现的原油地质储量大多是在低渗透油藏中,动用难度越来越大,利用二氧化碳驱可以有效地动用这些开发难度大的低渗透油藏,因此进一步深入研究利用二氧化碳提高石油采收率技术相关问题十分必要。

本书是在“国家重大基础研究发展计划”(973计划)和“教育部新世纪优秀人才支持计划”的支持下,通过查阅大量的国内外相关文献,并结合国内实际情况,对二氧化碳气体减排与利用问题开展的相关研究成果进行了总结。本书首先介绍了二氧化碳气体的物理化学性质,这些特性参数是二氧化碳埋存与利用研究的基础资料;其次,本书系统论述了二氧化碳地质埋存的类型和相关机理,为二氧化碳地质埋存场所选择以及进一步进行埋存潜力评价提供了理论基础,在此基础上书中给出了二氧化碳在油藏、气藏、煤层和深部盐水层等储层埋存量计算方法,为二氧化碳地质埋存进行潜力评价提供了技术手段;然后本书分析了二氧化碳地质埋存与提高采收率影响因素,给出了二氧化碳地质埋存与提高采收率的筛选标准,提出了二氧化碳地质埋存与提高采收率的评价指标体系,为二氧化碳埋存与利用技术应用可行性评价提供了依据;再次,本书还论述了二氧化碳驱油技术所涉及的相关问题,为二氧化碳驱油技术深入应用提供理论保障;最后本书收录并分析了二氧化碳地质埋存与提高采收率一些案例,为中国开展二氧化碳埋存与利用项目实施提供了重要经验。

本书是集体智慧的结晶,也是我们研究小组近年来研究成果的小结。参加本书编写工作包括我们的同事和研究生,他们是张东晓、刘庆杰、徐青、罗凯、上官阳南、赵宏军、陈艳芳、杨永智等,是他们的努力工作才使本书顺利完稿。

由于作者水平有限,本书中的错误和疏漏在所难免,敬请批评指正。

沈平平 廖新维
2009年元月于北京

目 录

第一章 二氧化碳减排与利用的重要性	(1)
第二章 二氧化碳的物理化学特征	(5)
第一节 二氧化碳的物理性质	(5)
第二节 二氧化碳的化学性质	(21)
第三节 二氧化碳超临界状态的特征	(26)
第三章 二氧化碳地质埋存储层类型与机理	(32)
第一节 二氧化碳地质埋存的储层类型	(32)
第二节 二氧化碳地质埋存的机理	(39)
第四章 二氧化碳地质埋存潜力计算方法	(43)
第一节 二氧化碳地质埋存潜力分类	(43)
第二节 二氧化碳在油藏中埋存潜力计算方法	(47)
第三节 二氧化碳在深部盐水层中埋存潜力的计算方法	(52)
第四节 二氧化碳在气藏中埋存潜力的计算方法	(56)
第五节 二氧化碳在煤层中埋存潜力计算方法	(59)
第六节 二氧化碳在油藏中埋存潜力计算实例	(61)
第五章 二氧化碳地质埋存与提高采收率评价体系	(63)
第一节 二氧化碳地质埋存与提高采收率影响因素分析	(63)
第二节 二氧化碳地质埋存与提高采收率的评价指标及分级	(94)
第三节 二氧化碳地质埋存与提高采收率的筛选标准	(107)
第四节 二氧化碳地质埋存与提高采收率的评价方法	(111)
第六章 二氧化碳驱油技术	(128)
第一节 二氧化碳混相驱驱油机理	(130)
第二节 二氧化碳混相驱油藏工程技术	(130)
第三节 二氧化碳运移监测	(134)
第四节 二氧化碳混相驱经济效益分析	(145)
第五节 二氧化碳驱地面设施	(148)
第六节 二氧化碳驱腐蚀及防腐	(157)
第七节 二氧化碳注入操作过程中产生的实际问题	(161)
第七章 二氧化碳地质埋存与提高采收率实例分析	(166)
第一节 加拿大的 Weyburn 油田	(166)
第二节 挪威的 Sleipner 气田	(171)

第三节	美国的密西西比州小溪油田	(175)
第四节	美国的得克萨斯州 SACROC 单元	(183)
第五节	Trinidad 岛 Forest Reserve 和 Oropouche 油田	(193)
第六节	克罗地亚的 Ivanic 油田	(202)
第七节	美国的得克萨斯州 Sundown Slaughter 单元	(205)
第八节	美国的肯塔基州 Big Sinking 轻质油田	(207)
第九节	奥地利的维也纳 Hochleiten 边际稠油油田	(209)
第十节	美国的俄克拉何马州 K&S 油田	(224)
参考文献	(226)
附录 A	二氧化碳压缩度和压缩系数	(231)
附录 B	二氧化碳在纯水及不同浓度 NaCl 溶液中的溶解度	(233)
附录 C	单位换算表	(238)

第一章 二氧化碳减排与利用的重要性

由于人类对化石燃料(煤、石油、天然气)的过度依赖,工业和人类生活过程中产生的温室气体排放量日益增加,由此导致的温室效应正在严重威胁着人类赖以生存的环境。在人类排放的温室气体中,65%以上为二氧化碳,如图1-1所示。根据美国能源信息管理局(Energy Information Administration)2005年的资料显示,美国温室气体排放总量为 71.22×10^8 t,其中二氧化碳的排放量为 59.73×10^8 t。

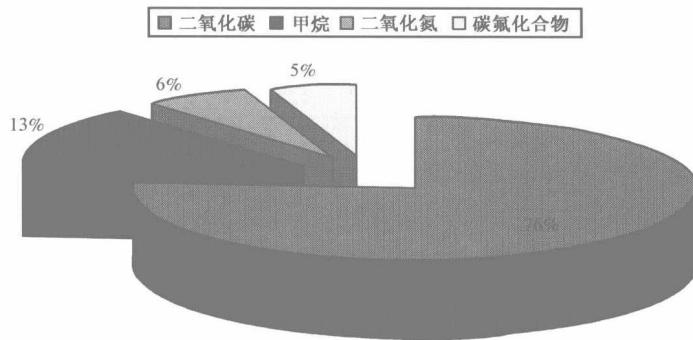


图1-1 大气中所含的各类温室气体的百分比例

在工业革命之前,人类的能源供给主要依靠木材。随着工业化的快速发展,增加的能源需求最初通过煤炭来满足,随后是原油、天然气。从木材到煤炭,到原油,再到天然气的转变,能源系统显示了逐渐脱碳化的趋势。同时,随着工业化的发展,大气中二氧化碳浓度持续增加。工业革命以前,大气中的二氧化碳含量一直稳定在280mg/L左右;从工业革命到1959年,大气中的二氧化碳浓度增加到316mg/L,增加了13%;1959年后的34年,即到了1993年,大气中的二氧化碳浓度增加到357mg/L,又增加了13%,相当于前两个世纪的上升幅度。

大量温室气体的排放,导致了近50年来全球气温的急剧上升。全球变暖对环境的影响作用明显:(1)释放的二氧化碳具有保温作用,可以增加冬季的平均气温,减少了北冰洋夏季冰川的范围,以上两种变化都会进一步加速气候变暖。(2)气候变暖给全球造成了许多重大灾难。据文献统计,全世界环境难民已达2500万人,远远超过政治难民。预计到2050年,全球变暖导致的环境难民将达到1.5亿人。

中国已深受气候变暖的危害。据2008年的《中国应对气候变化的政策与行动》白皮书,中国气候变暖趋势与全球的总趋势基本一致。中国近百年来(1908—2007年)地表平均气温升高了1.1℃,自1986年以来经历了21个暖冬,2007年是自1951年有系统气象观测以来最暖的一年。近50年来中国降水分布格局发生了明显变化,西部和华南地区降水增加,而华北和东北大部分地区降水减少。高温、干旱、强降水等极端气候事件有频率增加、强度增大的趋势。夏季高温热浪增多,局部地区特别是华北地区干旱加剧,南方地区强降水增多,西部地区雪灾发生的几率增加。近30年来,中国沿海海表温度上升了0.9℃,沿海海平面上升了90mm。中国未来的气候变暖趋势将进一步加剧;极端天气气候事件发生频率可能增加;降水分布不均现象更加明显,强降水事件发生频率增加;干旱区范围可能扩大;海平面上升趋势进

一步加剧。

目前,全球二氧化碳的排放量约为每年 240×10^8 t,相当于约 65×10^8 t 碳的排放。表 1-1 是 IEA(国际能源署)对世界部分国家二氧化碳排放量(2000 年)的统计。中国二氧化碳排放量居世界第二位,并仍在快速增长。1990—2001 年,中国二氧化碳排放量净增 8.23×10^8 t,占世界同期增量的 27%。预计 2020 年排放量比 2000 年增加 1.32 倍,此增量大于全世界在 1990—2001 年的总排放增量。预测表明,到 2025 年前后,中国二氧化碳排放总量很可能超过美国,居世界第一位。无论是对人类肩负的责任,还是中国长期可持续和谐发展,都迫切要求我们重视和解决二氧化碳排放问题。2002 年,中国作为一个负责任的发展中国家,郑重承诺核准《京都议定书》。随着 2012 年“后京都时代”的到来,由于温室气体排放量急剧上升,中国必然成为全球履约中的焦点,所承受的国际压力会越来越大。

表 1-1 世界部分国家二氧化碳排放量(2000 年)

国家	二氧化碳排放量(10^6 t)	国家	二氧化碳排放量(10^6 t)
美国	4881	加拿大	410
中国	2668	意大利	408
俄罗斯	2103	法国	362
日本	1093	波兰	342
德国	878	墨西哥	333
印度	769	哈萨克斯坦	298
乌克兰	611	南非	290
英国	566		

为使空气中的二氧化碳含量稳定在一个合理的水平上,需要大量地减少二氧化碳的排放量。如果化石燃料使用量仍然保持在当前的水平,必须找到有效的方法来减少在化石燃料的生产和消耗过程中排放到大气中的二氧化碳量,以避免气候的恶性变化。

Englezos 和 Lee(2005)总结了 4 种方法来降低人类活动所引起的温室气体以及二氧化碳的排放:(1)提高能源的利用率;(2)使用含碳量较少的燃料(例如天然气和煤层气);(3)使用无碳能源来发电(例如可再生能源或核能);(4)捕获和存储二氧化碳。在这 4 种方法中,前 3 种方法虽然是减排二氧化碳的最佳途径,但二氧化碳减排的潜力和效果很有限。对第四种方法来说,只要埋存地址和埋存方法选取得当,全球埋存潜力巨大,而且具有很高的安全性。在实际情况下,仅仅使用以上 4 种方法中的任何一种往往是不够的,通常需要把它们结合起来使用。

国内外很多机构在二氧化碳埋存方面开展了积极的研究工作,形成了三大埋存技术:海洋埋存、地质埋存和植被埋存。其中二氧化碳地质埋存就是将二氧化碳注入到地层孔隙中,借助地层的密封性和完整性来实现温室气体的长期封存。二氧化碳地质埋存包括 3 个环节:在二氧化碳排放源中利用一定技术分离出纯净的二氧化碳;将分离的二氧化碳输送到使用或埋存二氧化碳的地质埋存场所;将输送的二氧化碳埋存到地质储层(构造)中。国内外已有的研究和应用成果表明,油气藏是封闭条件良好的地下储气库,可实现二氧化碳的长期埋存。同时,如果应用方法得当的话,将二氧化碳作为驱油剂注到油藏中将能显著提高油气采收率,进而实

现二氧化碳减排和利用的双赢。

世界上许多国家新增原油地质储量(尤其是陆上油田)的难度越来越大,潜力越来越小。原油可采储量的补充,越来越多地依赖于提高已动用地质储量的采收率和难动用储量的开发。尤其在中国,现已发现的油田大部分属于陆相沉积储层,非均质性严重,原油黏度大,导致含水率上升较快、水驱采收率较低。中国已投入开发的油田平均采收率仅为32.0%,美国油田的平均采收率为33.0%左右,这意味着在世界已经开发的许多油田中,常规技术开发以后还有大量的探明地质储量残留在地下,迫切期待着新型的提高采收率技术的产生和应用。

二氧化碳驱提高油气采收率技术具有广泛的应用前景,比水驱具有更明显的技术优势。对于中国陆相高温、高含盐油藏,耐温抗盐的驱油剂和调剖剂始终是化学驱提高原油采收率技术的“瓶颈”问题,而二氧化碳驱提高原油采收率技术则基本不受上述因素的影响。另外,二氧化碳驱油技术在提高低渗透油藏动用率及原油采收率、提高稠油油藏采收率、提高天然气和煤层气采收率等领域也具有很好的应用前景。

世界上,美国、加拿大和英国等国进行了大量的二氧化碳驱室内和矿场试验,其中美国是二氧化碳混相、非混相驱项目开展得最多的国家,现在仍然保持着连续增长的好势头,并处于世界领先地位(图1-2,图1-3)。在科罗拉多州、路易斯安那州、密西西比州、俄克拉何马州、得克萨斯州、犹他州和怀俄明州等地区进行了许多成功项目。二氧化碳驱提高采收率技术以其适用范围大、驱油效率高、成本较低等优势,作为一项成熟的采油技术已受到世界各国的广泛重视。

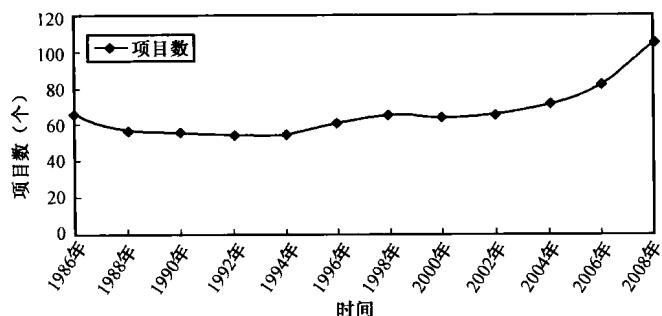


图1-2 美国二氧化碳提高石油采收率项目数逐年变化图

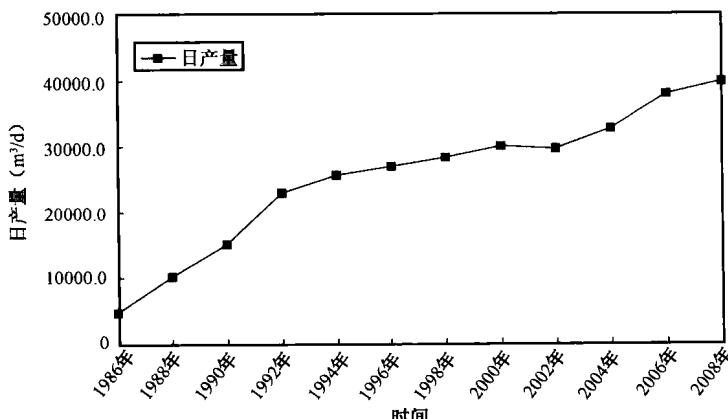


图1-3 美国二氧化碳提高石油采收率日产油量逐年变化图

2006年,美国能源部研究报告指出,依靠技术进步可以使以往二氧化碳驱平均采收率10%左右提高到30%以上,大幅度提高美国的可采储量。

在现阶段,实行二氧化碳高效利用与地质埋存相结合的技术思路是缓解环境污染压力、提高石油采收率的有效途径。二氧化碳的减排必须走埋存与利用相融、减排与效益双赢的新思路,在二氧化碳的高效利用中实现永久埋存。所以,以二氧化碳为驱油剂提高油气采收率不仅可以增加原油可采储量,而且可以实现二氧化碳的长期埋存,既实现二氧化碳减排的社会效益,又产生巨大的经济效益,是二氧化碳高效利用与埋存的最佳途径之一。

第二章 二氧化碳的物理化学特征

二氧化碳又称碳酸气、碳酸酐。它是碳元素氧化的最终产物，化学分子式为 CO_2 ，相对分子质量为 44.01。二氧化碳是自然界中最普通的化合物之一，地球上 99.9% 的二氧化碳存在于自然界的矿物中。

游离态的二氧化碳在大气中的浓度约为 0.03%，或者说地球表面游离态的二氧化碳总量约为 1.3×10^{12} t。而在地球上的水系中：海洋、湖泊、河流和矿泉水中溶解的二氧化碳量要比大气中多得多，其总量达 140×10^{12} t。还有很大一部分数量的二氧化碳以气体的方式存在于天然气井中以及火山活跃的地区。另外烟通气中及各种各样化学工业生产的废气中也含有相当数量的二氧化碳。

人类在许多不同方面使用二氧化碳。最为常见的就是在碳酸饮料及啤酒中加入二氧化碳可以产生泡沫；通过发酵粉产生的二氧化碳可以使面包发得更加松软；利用二氧化碳比氧气重、能够隔离氧气与燃烧物体的原理，可以用二氧化碳进行灭火；超临界二氧化碳还是良好的萃取剂；另外，俗称“干冰”的固体二氧化碳不仅是舞台雾气艺术效果的必备物，而且还常用于肉制品的冷藏。

近些年来，温室气体效应已经引起了全世界的高度关注。怎样控制和减少二氧化碳的排放显得尤为重要。讨论二氧化碳的性质对制定二氧化碳地下埋存标准、选择必要的生产工艺和设备有重要意义。在使用恒温贮罐装运二氧化碳时，测定其中的状态参数也应考虑其性质特点。

第一节 二氧化碳的物理性质

1750 年，苏格兰化学家、物理学家 Joseph Black 首先发现了二氧化碳。在室温(20~25℃)条件下，二氧化碳是一种无色、无味气体，呈弱酸性，不可燃烧。二氧化碳以分子形式存在，线性结构的二氧化碳分子由一个碳原子和两个氧原子，通过双化学键的形式结合， $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ，其化学分子式为 CO_2 。其分子直径为 4.7×10^{-10} m，大于甲烷的分子直径(3.8×10^{-10} m)。尽管二氧化碳主要以气态形式在大气中存在，它还有超临界、液态及固态几种存在形式。当温度高于 31.1℃、压力高于 7.38 MPa 时，二氧化碳进入超临界状态。在超临界状态， CO_2 仍然呈气态，并不会液化，只是密度增大，具有类似液态的性质，同时还保留气体的性能。在超临界状态，二氧化碳的典型物理特性为：(1) 密度近于液体，是气体的几百倍；(2) 黏度近于气体，与液体相比，要小两个数量级；(3) 扩散系数介于气体和液体之间，约为气体的 1/100，比液体大几百倍，因而具有较大的溶解能力。当温度低于 -78℃ 时，二氧化碳将仅以固态形式存在。二氧化碳主要在空气中以气体形式存在，但在水中也有一部分作为碳循环以液态形式存在。当溶解于水时，二氧化碳则主要以液态形式存在。在一定的压力作用下，二氧化碳溶于水；当压力降低后，将变成气态并试图返回大气。图 2-1 为二氧化碳的相态变化图，表 2-1 所示为二氧化碳的基本物理参数。

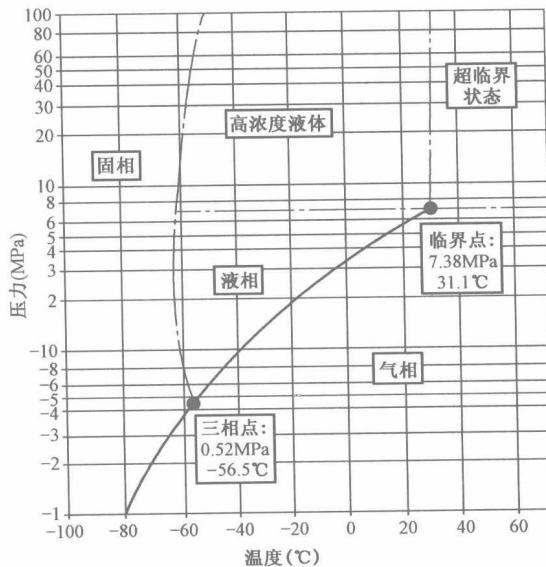


图 2-1 二氧化碳相态变化图 (Kross 等, 2002)

表 2-1 二氧化碳基本物理参数^①

性质	量值
相对分子质量	44.01
相对密度	1.53(21℃)
临界温度(℃)	31.1
临界压力(bar)	73.8
临界密度(kg/m ³)	468
临界压缩系数	0.315
临界偏差系数(Z)	0.274
临界偏心因子(w)	0.225
三相点(熔点)温度(℃)	-56.5
三相点压力(bar)	5.18
沸点(℃)	-78.5(1.013bar)
绝热系数(K)	1.295
气相	
气相密度(kg/m ³)	2.814(沸点 1.013bar)
气态密度(kg/m ³)	1.976(标准状态)
比容(kg/m ³)	0.506
比定压热容 c_p (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	0.0364(标准状态)
比定容热容 c_v (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	0.0278(标准状态)
绝热指数 c_p/c_v	1.308(标准状态)
黏度(μPa · s)	13.72(标准状态)
导热系数(m/K)	14.65

续表

性质	量值
水中溶解度	1.716(体积比)(标准状态)
比焓(kJ/mol)	21.34(标准状态)
比熵(J/kmol)	117.2(标准状态)
形成熵(J/K)	213.8
液相	
蒸汽压(bar)	58.5(20°C)
液态密度(kg/m³)	1032(-20°C, 19.7bar)
黏度(μPa·s)	99(标准状态)
固相	
固态密度(kg/m³)	1562(冰点)
汽化潜热(kJ/kg)	571.1

① Kirk-Othmer(1985); NIST(2003)

一、二氧化碳的密度

密度(ρ)定义为单位体积(V)物质的质量(m),即:

$$\rho = m/V \quad (2-1)$$

气体的摩尔数(n)是质量(m)与相对分子质量(M)之比,故有:

$$n = m/M \quad (2-2)$$

代入状态方程 $pV = n \cdot R \cdot T$ 中,即得:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (2-3)$$

式中 p ——压力;

R ——理想气体常数;

T ——温度。

考虑偏差系数对真实气体的影响,状态方程可以写成:

$$p = \frac{m}{V} \cdot \frac{RTZ}{M} \quad (2-4)$$

式中 Z ——压缩系数。

因此,二氧化碳的密度可以下式进行计算:

$$\rho_{CO_2} = \frac{pM}{ZRT} \quad (2-5)$$

二氧化碳气体的相对分子质量可表示为:

$$M = M_a \cdot \gamma_g \quad (2-6)$$

式中 M_a ——空气的相对分子质量(28.97);

M ——二氧化碳的相对分子质量(44.01);

γ_g ——二氧化碳的相对密度,纯二氧化碳的相对密度为1.15192。

故,式(2-5)又可以写成:

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{28.97\gamma_g p}{ZRT} \quad (2-7)$$

在石油与天然气工业中,常用压力梯度的概念。若将井筒内某点的二氧化碳的密度(kg/m^3)用压力梯度来表示,则上式可改写为:

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{2897\gamma_g GD}{ZRT} \quad (2-8)$$

式中 G ——井筒内某点的压力梯度,MPa/100m;

D ——深度,m。

许多学者已经应用状态方程研究了二氧化碳的性质(如 Span 和 Wagner,1996)。二氧化碳的密度是温度和压力的函数,图 2-2 给出了二氧化碳的密度随温度和压力的变化情况(Bachu, 2003)。从图 2-2 可以看出,当二氧化碳由气相变为液相或超临界状态时,密度急剧增加。

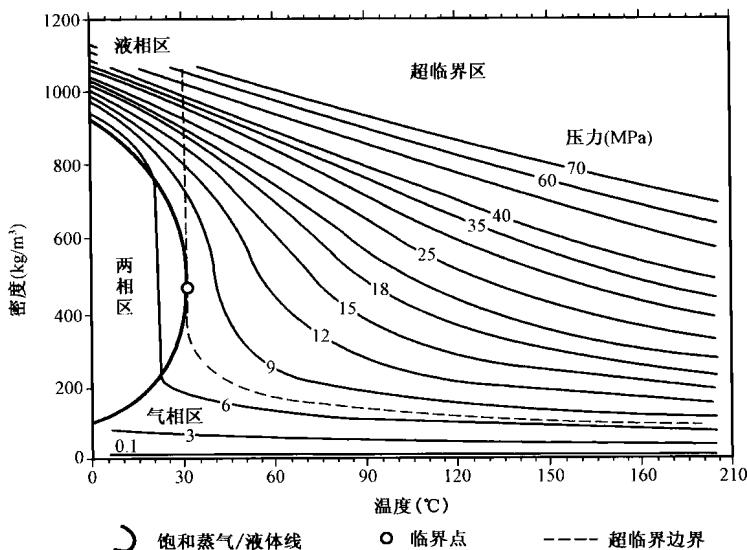


图 2-2 二氧化碳的密度是温度和压力的函数(Bachu,2003)

在 20℃ 时,垂直线代表了一个不连续的密度的改变,在相应的蒸气压力下,一个小的压力增加会使二氧化碳从气态变化到液态。由图 2-2 可以看出,随着压力的增加,密度会增大,而随着温度的升高密度则减小。

二、二氧化碳的黏度

气体黏度表示气体流动的难易程度。黏度大,说明气体不易流动;反之,黏度小,气体容易流动。

动力黏度(μ)定义为流体中任意点上单位面积的剪应力(τ)与速度梯度($\partial v_x / \partial y$)的比值,它是流体(气体或液体)内摩擦而引起的阻力。可表示为:

$$\mu = \frac{\tau}{\partial v_x / \partial y} \quad (2-9)$$

在标准状态下,二氧化碳气体的动力黏度为 $0.0138 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; 临界状态下的黏度则为 $0.0404 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。通常情况下,流体的黏度会随着压力的增加而增加,随着温度的升高而降低。

文献上对于二氧化碳黏度的测量结果的不一致很长时间内都未能得以解决,一般采用液相的计算公式,在其后结合混合函数来计算气相的黏度。这些方程计算起来冗繁,而且与期望的结果相差很大。Vesovic 等(1990)和 Fenghour 等(1998)给出了基于实验数据的一个经验公式来计算二氧化碳的黏度,其适用条件是温度范围为 $200 \sim 1500 \text{ K}$,密度值可达到 1400 kg/m^3 。温度在 1000 K 以下时,黏度公式最大适用压力可达到 300 MPa 。该方法已经被看作是一种标准。下边介绍该方法计算过程。

二氧化碳的黏度由三部分组成:

$$\mu(\rho, T) = \mu_0(T) + \Delta\mu(\rho, T) + \Delta\mu_c(\rho, T) \quad (2-10)$$

式中 $\mu_0(T)$ ——零密度时的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

$\Delta\mu(\rho, T)$ ——由于密度增加时附加黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

$\Delta\mu_c(\rho, T)$ ——在临界点附近增加的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

零密度下的黏度计算可由下式得到:

$$\mu_0(T) = \frac{1.00697 T^{1/2}}{\Psi_\mu^*(T^*)} \quad (2-11)$$

在这里, $\mu_0(T)$ 的单位是 $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$, 温度的单位是 K 。减少的横截面的面积 $\Psi_\mu^*(T^*)$ 由下边的经验公式得到:

$$\ln \Psi_\mu^*(T^*) = \sum_{i=0}^4 e_i (\ln T^*)^i \quad (2-12)$$

式中 e ——系数。

表 2-2 是式(2-12)中的系数值。

表 2-2 计算 $\Psi_\mu^*(T^*)$ 方程中的系数

e_0	0.235156	e_3	5.347906×10^{-2}
e_1	-0.491266	e_4	-1.537102×10^{-2}
e_2	5.211155×10^{-2}		

式(2-12)中简化温度 T^* 表示为:

$$T^* = kT/\varepsilon \quad (2-13)$$

式中, $\varepsilon/k = 251.196 \text{ K}$, 是能量标度系数。

临界点附近增加的黏度由下式得到(Vesovic 等, 1990):

$$\Delta\mu_c(\rho, T) = \sum_{i=1}^4 f_i \rho^i \quad (2-14)$$

式中 f ——系数。

表 2-3 是式(2-13)中的系数值。

表 2-3 计算 $\Delta\mu_c(\rho, T)$ 方程中的系数

f_1	5.5934×10^{-3}	f_3	0.0
f_2	6.1757×10^{-5}	f_4	2.6430×10^{-11}

随着温度增加的附加黏度由 Fenghour 等人(1998)的方法得到,见下式:

$$\Delta\mu(\rho, T) = g_1\rho + g_2\rho^2 + g_3\rho^6/(T^*)^3 + g_4\rho^8 + g_5\rho^8/T^* \quad (2-15)$$

式中 ρ ——二氧化碳的密度, kg/m^3 ;

T ——温度, K;

$\Delta\mu(\rho, T)$ ——温度增加的附加黏度, $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$;

g ——系数。

式(2-15)中的各系数如表 2-4 所示。

表 2-4 附加二氧化碳黏度表达式中的系数

g_1	0.4071119×10^{-2}	g_4	$0.2971072 \times 10^{-22}$
g_2	0.7198037×10^{-4}	g_5	$-0.1627888 \times 10^{-22}$
g_3	$0.2411697 \times 10^{-16}$		

图 2-3 是 Bachu 等人(2003)得到的二氧化碳黏度随温度和压力的变化曲线,显然二氧化碳的黏度是温度和压力的一个重要函数。由图可以看出二氧化碳黏度会随着温度的降低而增加。

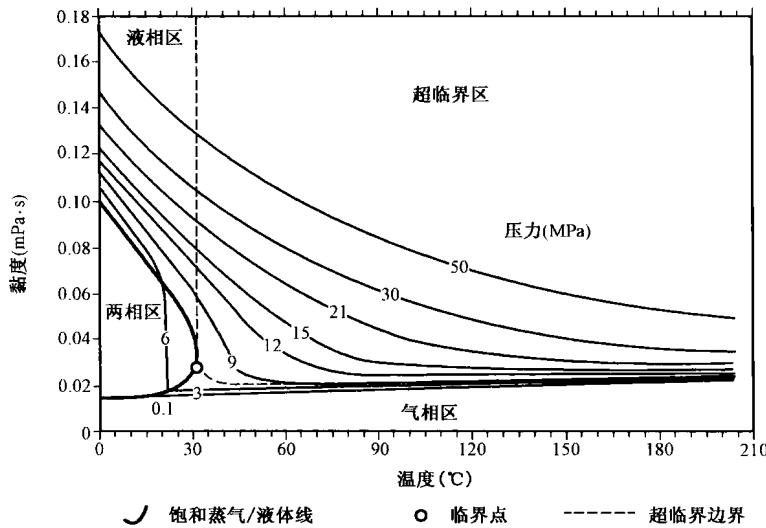


图 2-3 二氧化碳的黏度是温度和压力的函数(Bachu, 2003)

三、二氧化碳的偏差系数

偏差系数亦称为压缩因子,系指在相同压力与温度条件下的实际气体体积与理想气体体积的比值。

令阿马格数 A 为:

$$A = \frac{pV}{p_0 V_0} \quad (2-16)$$

偏差系数 Z 为: