

# CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 流体体系热力学计算软件及其应用

徐文刚<sup>1</sup>, 张德会<sup>1</sup>, 席斌斌<sup>2</sup>

(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

## 1 软件编写原理

根据 Roedder (1984) 提出的流体包裹体等容性假设, 即, 同一流体包裹体体系在均一法测温过程中其摩尔体积不会发生变化, 所以部分均一时获得的摩尔体积  $V_{m1}$  和完全均一时获得的摩尔体积  $V_{m2}$  应该保持相同。程序输入值只有测温获得的部分均一温度和完全均一温度, 而这两个值一旦通过实验测定获得之后在客观上不会影响计算结果, 所以唯一影响这两个值的参数便是充填度  $F$  值。一般实验过程中可以通过目测法确定  $F$  值, 但是这种方法可靠性并不高。考虑到  $F$  值范围为  $0 \sim 1$ , 所以可以利用赋值法给定某个值, 代入程序进行计算, 如果  $V_{m1}$  与  $V_{m2}$  不相等, 则采用插值法对  $F$  进行微调, 循环迭代运算, 直至  $V_{m1} = V_{m2}$ , 或者  $|V_{m1} - V_{m2}| = \delta$ , 其中  $\delta$  可以设定为一个极小值 (根据需要由用户设定)。因此根据上述原理, 只需输入部分均一温度、部分均一方式以及完全均一温度, 便可计算获得体系摩尔体积  $V_m$  值和精确的充填度  $F$  值, 同时可以输出完全均一压力  $P$ 、CO<sub>2</sub> 溶解度 (mol/kg 水) 以及 CO<sub>2</sub> 摩尔分数等热力学参数。

## 2 所选用方程

该软件编写算法中主要包含 2 个热力学方程:

### (1) CO<sub>2</sub> 溶解度公式

根据状态方程适用范围的差异, CO<sub>2</sub> 溶解度公式分别选用 Duan (Zhen et al., 2003) 和 Mao (2009) 提供的热力学方程, 其温压范围为  $T < 623.15$ ,  $P < 1\ 500$  bar。

### (2) CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合密度公式

CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合密度公式采用 Duan 等 (Zhen et al., 2008) 于 2008 年提出的 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系密度公式作为该混合体系的密度公式, 其适用范围为  $T < 647$  K,  $P < 100$  MPa。

## 3 程序异常分析

本计算程序只适用于完全均一温度  $< 623.15$  K、完全均一压力  $< 100$  MPa 以及完全均一至液相的 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系, 故任何不满足上述条件的实际计算案例均会出现程序异常。

当输入温度  $> 623.15$  K 或者计算结果中完全均一压力  $> 100$  MPa 时, 程序会给予相关提示。

## 4 应用举例

本软件程序对于纯 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 流体体系计算结果精确度对于可参见本文全文版本。

在进行应用实例对比时, 采用河南栾川龙王幢岩体中粗粒正长花岗岩样品中含 NaCl 的 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 流体

包裹体测温数据进行应用实例分析, 样品包裹体均完全均一至液相。

表 1 程序应用计算举例

| 样品号 | 部分均一方式 | 部分均一温度/℃ | 完全均一温度/℃ | w(NaCl <sub>eq</sub> )/% | 摩尔体积<br>/cm <sup>3</sup> /mol | 均一压力/<br>bar |
|-----|--------|----------|----------|--------------------------|-------------------------------|--------------|
| 1   | 气相-液相  | 31       | 226.7    | 2.77                     | 22.174                        | 861          |
|     |        |          |          |                          | 21.755                        | 860          |
| 2   | 气相-液相  | 31       | 216.9    | 2.20                     | 21.773                        | 891          |
|     |        |          |          |                          | 21.485                        | 869          |
| 3   | 气相-液相  | 30.9     | 225.7    | 4.07                     | 22.108                        | 907          |
|     |        |          |          |                          | 21.43                         | 1040         |
| 4   | 气相-液相  | 31.0     | 205.4    | 5.14                     | 21.336                        | 924          |
|     |        |          |          |                          | 20.768                        | 1020         |
| 5   | 气相-液相  | 31.0     | 206.1    | 6.03                     | 21.362                        | 922          |
|     |        |          |          |                          | 20.699                        | 1061         |

注: 斜体部分为席斌斌等计算结果。

由计算对比结果可知, 随着盐度的逐渐增加, 两者误差也逐渐变大; 当盐度在 4wt.%NaCl 以下时, 均一压力误差值在 10%以下, 并且随着盐度的降低, 误差也明显减小。所以该软件程序在计算盐度  $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$  低于 4%的  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  流体包裹体时, 其结果依然是准确而可靠的。

#### 参 考 文 献

- Duan Z H and Sun.R. 2003. An improved model calculating  $\text{CO}_2$  solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2 000 bar[J]. Chemical Geology, 193:257-271.
- Duan Z H, Hu J W and Li D D. 2008. Densities of the  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  Systems Up to 647 K and 100 MPa[J]. Energy & Fuels, 22: 1666-1674.
- Mao S D, Duan Z H and Hu W X. 2009. A vapor-liquid phase equilibrium model for binary  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  systems above 523 K for application to fluid inclusions[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 50: 13-21.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusion[A]. In: /Ribbe P H, ed. Reviews in Mineralogy[M]. Blacksburg Mineralogical Society of Amrica. 1-644.