

CO₂-H₂O 流体体系热力学计算软件及其应用

徐文刚¹, 张德会¹, 席斌斌²

(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 δ 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 、CO₂ 溶解度 (mol/kg 水) 以及 CO₂ 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) CO₂ 溶解度公式

根据状态方程适用范围的差异, CO₂ 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) CO₂-H₂O 混合密度公式

CO₂-H₂O 混合密度公式采用 Duan 等 (Zhen et al., 2008) 于 2008 年提出的 CO₂-H₂O 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 CO₂-H₂O 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 CO₂-H₂O 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 CO₂-H₂O 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/°C	完全均一温度/°C	w(NaCl _{eq})/%	摩尔体积 /cm ³ /mol	均一压力/ 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 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.