

# CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中的分子扩散规律及仿真模拟

柴晓龙<sup>1,2</sup>, 田冷<sup>1,2\*</sup>, 王嘉新<sup>1,2</sup>, 徐文熙<sup>3</sup>, 杨明洋<sup>1,2</sup>, 王建国<sup>1,2</sup>

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

3 北京九恒质信能源技术有限公司, 北京 100024

\* 通信作者, tianleng2008@126.com

收稿日期: 2022-04-25

国家自然科学基金面上项目“基于超声波作用促进低渗透油藏CO<sub>2</sub>驱动态混相机理研究”(51974329)和中国石油科技创新基金项目(2019D-5007-0202)联合资助

**摘要** CO<sub>2</sub> 扩散具有促进原油膨胀降黏的特点, 对提高CO<sub>2</sub> 驱油效果起到重要作用。然而, 在常用的CO<sub>2</sub>—水气交替驱中, 目前对于CO<sub>2</sub> 传质扩散的研究未考虑水段塞对CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中传质扩散的影响。针对该问题, 本文开展了CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中的扩散实验, 考虑超临界状态的CO<sub>2</sub> 动态压缩因子, 建立了CO<sub>2</sub> 扩散系数计算新模型。同时, 研究了CO<sub>2</sub> 在水—原油中的扩散规律, 并重点分析了水段塞、不同开始时间和对流对CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中扩散规律的影响。结果表明: 校正后的CO<sub>2</sub> 在原油和水中的扩散系数分别为  $1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  和  $0.44 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中扩散分为在原油中扩散和在水段塞中扩散。在原油中扩散时, 分子扩散初期, 短时间内受对流的影响, 造成压力下降速度大, 随后主要受浓度扩散的影响, 压力下降缓慢; 在水段塞中扩散时, 分子扩散不受对流的影响, CO<sub>2</sub> 浓度差小, 且CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度小于在原油中的溶解度, 使得压力下降慢, 压力变化速率变小; 不同开始时间, 压力下降速度不同, CO<sub>2</sub> 的扩散传质速度随之发生改变。

**关键词** CO<sub>2</sub> 扩散; CO<sub>2</sub>—水气交替驱; 水段塞; 扩散模型; 扩散系数; 扩散传质机制

## Molecular diffusion of CO<sub>2</sub> in water-crude oil system and its simulation

CHAI Xiaolong<sup>1,2</sup>, TIAN Leng<sup>1,2</sup>, WANG Jiaxin<sup>1,2</sup>, XU Wenxi<sup>3</sup>, YANG Mingyang<sup>1,2</sup>, WANG Jianguo<sup>1,2</sup>

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 Beijing Jiuhe Energy Technology Co., LTD, Beijing 100024

**Abstract** CO<sub>2</sub> diffusion can promote the expansion and reduce viscosity of crude oil, which plays an important role in improving the effect of CO<sub>2</sub> flooding. However, the effect of water slug on mass transfer and diffusion of CO<sub>2</sub> in water-crude oil system is not considered in the current study in CO<sub>2</sub> water-alternating-gas flooding. To solve this problem, the diffusion experiments of CO<sub>2</sub> in water-crude oil system were carried out. The dynamic compression factor of CO<sub>2</sub> considering supercritical state was proposed, and a new model for CO<sub>2</sub> diffusion coefficient calculation was established. The diffusion law of CO<sub>2</sub> in water-crude oil system was studied also, and the influence of water slug, different starting time and convection on the diffusion law of CO<sub>2</sub> in water-crude oil system were analyzed. The results show that the revised diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> in crude oil and formation water are  $1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $0.44 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  respectively. The diffusion of CO<sub>2</sub> in the water-crude oil system can be divided into

引用格式: 柴晓龙, 田冷, 王嘉新, 徐文熙, 杨明洋, 王建国. CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中的分子扩散规律及仿真模拟. 石油科学通报, 2022, 04: 555-563  
CHAI Xiaolong, TIAN Leng, WANG Jiaxin, XU Wenxi, YANG Mingyang, WANG Jianguo. Molecular diffusion of CO<sub>2</sub> in water-crude oil system and its simulation. Petroleum Science Bulletin, 2022, 04: 555-563. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2022.04.047

crude oil diffusion and water slug diffusion. In the crude oil diffusion, at the initial stage of molecular diffusion, it is affected by convection in a short time, resulting in a high pressure drop rate. After that it is mainly affected by concentration diffusion, resulting in a slow pressure drop rate. In water slug, the molecular diffusion is not affected by convection, the difference of CO<sub>2</sub> concentration is smaller, and the solubility of CO<sub>2</sub> in water is smaller than that in crude oil. So the pressure drops slowly and the pressure change rate becomes smaller. At different starting time, the pressure drop rate is different and the diffusion mass transfer rate of CO<sub>2</sub> is different accordingly. To eliminate the influence of convection on the diffusion and mass transfer of CO<sub>2</sub> in the initial diffusion stage, a reasonable start time should be selected.

**Keywords** CO<sub>2</sub> diffusion; CO<sub>2</sub> water-alternating-gas flooding; water plug; diffusion model; diffusion coefficient; diffusion mass transfer mechanism

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2022.04.047

随着常规油气资源的开发殆尽,非常规油气资源已成为目前油田增储上产的重要领域,其中致密油是非常规油气资源的重要组成部分之一,其高效开发对于缓解世界能源需求紧张和保障我国能源战略安全具有重要的现实意义<sup>[1-5]</sup>。致密油藏储层具有超低孔、低渗和孔隙结构复杂等特点,目前常采取“水平井+水力压裂”的模式进行开发<sup>[6-7]</sup>。然而,该模式开发造成产量递减快,采收率低等问题,亟需发展提高致密油藏采收率的开发方式。矿场实践和理论发展证明CO<sub>2</sub>驱能够大幅度的提高致密油藏采收率,其中CO<sub>2</sub>—水气交替驱是致密油藏CO<sub>2</sub>驱重要方式之一<sup>[8-16]</sup>。CO<sub>2</sub>通过扩散传质作用进入原油中,使原油发生膨胀、降黏等作用,提高原油采收率<sup>[17]</sup>。同时,CO<sub>2</sub>分子扩散到水分子中,形成碳酸,在高温高压条件下,易于岩石发生物理化学反应,使得岩石孔隙结构发生变化,改善原油渗流空间,增强原油流动能力。CO<sub>2</sub>在水—原油体系中的扩散系数对CO<sub>2</sub>的分布和原油流动具有重要作用<sup>[18-19]</sup>。因此,准确测定CO<sub>2</sub>在水—原油体系中的扩散系数,明确CO<sub>2</sub>水—原油体系中的扩散规律,对致密油藏CO<sub>2</sub>—水气交替驱提高采收率具有重要的作用。

目前,国内外学者对气—液分子扩散系数和扩散规律进行了大量的研究。Riazi<sup>[20]</sup>首次提出了采用PVT高温高压筒测定气体在液相流体中扩散系数的方法,认为气体在液体中的扩散传质会对气液界面和热力学平衡产生影响。Zhang等<sup>[21]</sup>在Riazi测试方法的基础上进行了优化,并采用新的方法测定了气体在原油中的扩散系数,该方法较于Riazi法更加简单便捷。Guo等<sup>[22]</sup>根据Riazi方法的测定原理,在此基础上,利用PVT筒明确了高温高压条件下气体在多组分原油中的扩散系数。张中华等<sup>[23]</sup>采用压降法研究了不同压力对CO<sub>2</sub>在原油中扩散规律的影响,认为CO<sub>2</sub>扩散作用能够增强油相渗流能力,降低残余油饱和度,提高采收

率。Etminan等<sup>[24]</sup>在压力降落法测定扩散系数的基础上,对压降测试方法进行了改进,采用改进后的方法测定了甲烷和十二烷在稠油中的扩散系数。郭平等<sup>[25]</sup>研究了多孔介质中高温高压条件下多组分气体在原油中的扩散系数,研究认为原油组分会对扩散有一定程度的影响,重质组分的增加会降低气体的扩散系数,但对于最终气体扩散程度基本无影响。Li等<sup>[26-29]</sup>采用压力降落法测定了岩心径向模型中CO<sub>2</sub>在原油中的扩散系数,认为CO<sub>2</sub>在饱和原油的岩心中扩散分为两种方式:克努森扩散和体相扩散,且扩散系数的大小受到渗透率、孔隙度、压力和温度的影响。Zhao等<sup>[30]</sup>采用压力降落法,测定了不同温度和压力条件下CO<sub>2</sub>在饱和原油的岩心中的扩散系数,明确了其扩散规律。Zou等<sup>[31-32]</sup>采用压降法测定了CO<sub>2</sub>在碳水—原油体系中的扩散系数,明确了CO<sub>2</sub>在碳水—原油体系中的扩散传质规律,研究认为CO<sub>2</sub>在碳水—原油体系中的扩散传质会引起体系的压力变化,体系压力增大,原油和水的体积也会发生改变。魏兵等<sup>[33]</sup>采用CO<sub>2</sub>扩散压降实验和扩散模型明确了CO<sub>2</sub>在碳水—原油体系中的扩散系数,并分析了初始压力对CO<sub>2</sub>在碳水—原油体系中的扩散系数的影响。研究认为初始压力对CO<sub>2</sub>在水相中的扩散系数影响明显。

然而,CO<sub>2</sub>—水气交替驱过程中,水段塞会对CO<sub>2</sub>在原油中的扩散产生影响,目前对于水段塞对CO<sub>2</sub>—水气交替驱过程中的扩散规律的影响研究较少。同时,注入地层内的CO<sub>2</sub>为超临界状态,因此,在明确CO<sub>2</sub>在原油和水中的扩散系数和扩散规律时,需对CO<sub>2</sub>压缩因子进行校正。本文在前人研究方法的基础上,结合扩散传质实验和理论研究,针对CO<sub>2</sub>—水气交替驱特征,建立了CO<sub>2</sub>—水气交替驱的扩散系数计算模型,明确了CO<sub>2</sub>—水气交替驱过程中CO<sub>2</sub>在水—油体系中的扩散规律,阐明了CO<sub>2</sub>在水—原油体系中的扩散传质机理。

## 1 扩散传质实验

### 1.1 实验材料及装置

实验所用油样取自鄂尔多斯盆地长 8 组致密油藏, 83 °C 条件下原油密度为 0.81 g/cm<sup>3</sup>, 原油黏度为 0.14 mPa·s, 实验所用 CO<sub>2</sub> 的纯度为 99.9%。实验所用水为地层水, 地层水离子含量见表 1。鄂尔多斯盆地长 8 组致密油藏温度为 73 °C, 地层压力为 17 MPa。为保证实验条件与实际油藏温压系统保持一致, 因此, 实验温度为 73 °C, 实验所需压力为 17 MP。

实验装置主要包括高温高压 PVT 反应釜(内径为 37 mm, 高为 95 mm)、恒温箱、中间容器(CO<sub>2</sub>、地层水和原油)、压力监测系统(压力传感器、计算机)、ISCO 泵和阀门(图 1)。

### 1.2 实验过程

采用压降法测定 CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中的扩散系数, 即通过向高温高压 PVT 反应釜内泵入水、原油和

CO<sub>2</sub>, 记录 PVT 反应釜内压力的变化, 通过压力降落法计算扩散系数。具体实验步骤包括:

(1) 对扩散实验测试系统进行试压检漏。向 PVT 反应釜内泵入高于实验压力 20% 的氮气, 关闭系统各个阀门, 保证 48 h 内系统压力变化小于 1 kPa;

(2) 将装有配好的地层水、原油和 CO<sub>2</sub> 的中间容器置于恒温箱中, 将恒温箱温度升至 73 °C, 并将装有 CO<sub>2</sub> 的中间容器压力升高到 17 MPa;

(3) 将 PVT 反应釜清洁干燥并抽真空, 并放置于恒温箱中;

(4) 依次将中间容器中的地层水和原油, 以 5 mL/min 的泵入速度, 分别向 PVT 反应釜内泵入 25 mL 原油和 25 mL 地层水, 容器内总体积为 50 mL;

(5) 以 5 mL/min 的泵入速度, 将中间容器内的 CO<sub>2</sub> 泵入 PVT 反应釜中, 泵入量为 50 mL, 容器内流体总体积为 100 mL, 关闭阀门, 停止泵注过程;

(6) 通过压力监测系统, 计算机开始自动记录 PVT 反应釜内压力变化数据。当压力保持稳定时, CO<sub>2</sub> 扩散结束, 停止实验, 实验时长约为 60 h 左右。

表 1 地层水中离子含量

Table 1 The ion content of formation water

离子类型	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
含量/(mg/L)	184.5	11842.8	1490.9	137.9	94.7	21129.4

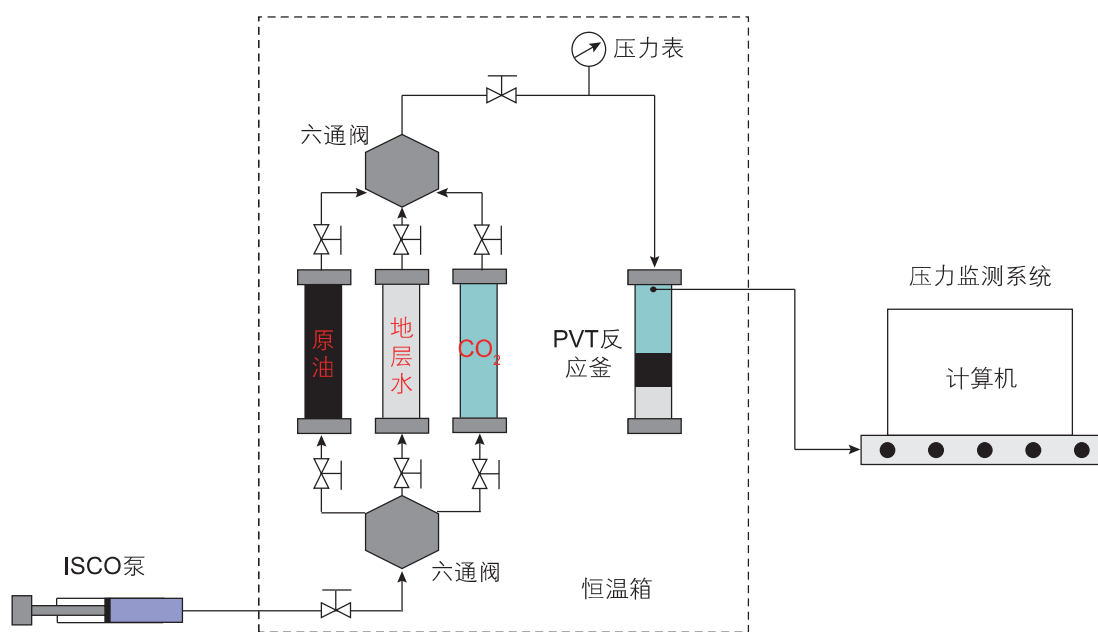


图 1 CO<sub>2</sub> 在水—原油体系中的扩散实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart of CO<sub>2</sub> diffusion in water-oil system

## 2 CO<sub>2</sub>—水—原油扩散模型构建

为更好的表征CO<sub>2</sub>—水气交替驱过程中CO<sub>2</sub>传质扩散作用,且CO<sub>2</sub>—水气交替驱过程中CO<sub>2</sub>和水均为段塞注入。因此,建立了水—原油体系的扩散传质物理模型,图2所示。在初始时刻( $t=0$ ),CO<sub>2</sub>分子开始与原油接触,在浓度差的影响下,CO<sub>2</sub>分子进入到原油中。扩散模型满足以下假设条件:①扩散体系温度保持恒定不变;②忽略因CO<sub>2</sub>溶解体积膨胀,导致油水界面移动的影响;③扩散系数为常数;④不考虑初期向PVT反应釜泵入CO<sub>2</sub>过程中,CO<sub>2</sub>在原油中溶解的影响;⑤CO<sub>2</sub>扩散主要依赖于浓度差,因此忽略重力对扩散的影响。

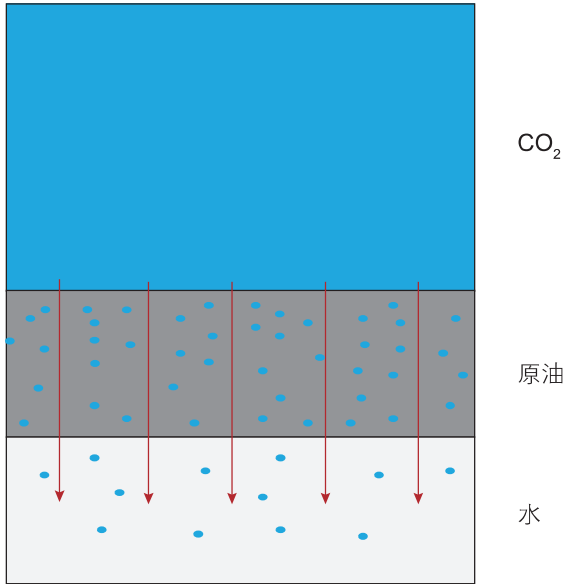


图2 CO<sub>2</sub>在水—原油体系中扩散传质物理模型

Fig. 2 Physical model of diffusion and mass transfer for CO<sub>2</sub> in water-oil system

真实气体状态方程:

$$PV = ZnRT \quad (1)$$

CO<sub>2</sub>通过扩散传质进入到原油和水中,CO<sub>2</sub>的物质量减少,压力下降。在一定的时间 $t$ 内,CO<sub>2</sub>的物质量减少 $\Delta n$ ,CO<sub>2</sub>的压力下降 $\Delta P$ ,则:

$$\Delta PV = Z\Delta nRT \quad (2)$$

在时间 $t$ 内,物质的减少量为:

$$M_t = \Delta n = \frac{\Delta PV}{ZRT} \quad (3)$$

根据李兆敏<sup>[34]</sup>得到的 $M_t$ 与 $t$ 的关系式:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (4)$$

联立公式(3)与公式(4)可得:

$$\Delta P = \frac{ZRTM_\infty}{V} \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \right] \quad (5)$$

由于 $\sqrt{Dt}/r^2$ 很小,根据Grank<sup>[35]</sup>的气体扩散公式,可用公式(6)近似替代公式(4):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{r^2}} - \frac{Dt}{r^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^3} + \dots \quad (6)$$

取公式(6)的首项得:

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{r^2}} \quad (7)$$

联立公式(3)和公式(7)可得:

$$\Delta P = \frac{4M_\infty ZRT\sqrt{D}}{rV\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (8)$$

在公式(7)的基础上,分别可得到CO<sub>2</sub>在原油和水中的扩散压力差计算公式,即公式(9)和公式(10):

$$\Delta P_o = \frac{4M_{\infty o} ZRT\sqrt{D_o}}{rV_o\sqrt{\pi}} \sqrt{t_o} \quad (9)$$

$$\Delta P_w = \frac{4M_{\infty w} ZRT\sqrt{D_w}}{rV_w\sqrt{\pi}} \sqrt{t_w} \quad (10)$$

由于CO<sub>2</sub>在实验条件下为超临界状态,在计算过程中,CO<sub>2</sub>压缩因子采用一般值时,计算结果存在较大误差,因此需要对CO<sub>2</sub>的压缩因子进行校正。本文采用适用于二氧化碳超临界状态下的真实气体压缩因子的修正BWR状态方程来校正实验条件下的CO<sub>2</sub>压缩因子<sup>[36]</sup>。

$$1 = \varphi + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{P\varphi^2}{R^3 T^3} + \frac{(bRT - a)P^2\varphi^3}{R^3 T^3} + \frac{A\alpha p P^5 \varphi^6}{R^6 T^6} + \frac{c(R^2 T^2 + \gamma P^2 \varphi^2)P^2 \varphi^3}{R^5 T^7} \exp\left(-\frac{\gamma P^2 \varphi^2}{R^2 T^2}\right) \quad (11)$$

其中 $\varphi = 1/Z$ ,CO<sub>2</sub>修正的BWR状态方程的系数见表2。

通过公式(9)、公式(10)和公式(11)即可得到校正CO<sub>2</sub>压缩因子后的CO<sub>2</sub>在水—原油体系中的扩散压力差,其中 $\Delta P$ 与 $\sqrt{t}$ 呈线性关系,通过建立压力与时间的开方的关系曲线,通过斜率求取扩散系数。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 扩散系数

基于CO<sub>2</sub>扩散实验结果和建立的校正压缩因子后



表2 CO<sub>2</sub>修正BWR状态方程的系数

Table 2 The coefficients of the revised BWR state equation for carbon dioxide

系数	值
$A_0$	$2.53 \times 10^5$
$B_0$	43.29
$C_0$	$1.43 \times 10^{10}$
$a$	$1.31 \times 10^7$
$b$	$4.19 \times 10^3$
$c$	$1.33 \times 10^{12}$
$\alpha$	$6.48 \times 10^4$
$\gamma$	$4.48 \times 10^3$

的CO<sub>2</sub>扩散系数计算模型,建立压力 $P$ 与时间算数平均根 $\sqrt{t}$ 的关系曲线,如图3所示。通过建立的CO<sub>2</sub>在水—原油体系中的扩散模型,分别得到校正压缩因子后的CO<sub>2</sub>在原油和水中的扩散系数(表3),分别为 $1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $0.44 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

通过图3可以看出,在CO<sub>2</sub>分子扩散到油水界面之前,在浓度差的作用下,CO<sub>2</sub>分子向原油中进行分子扩散。初始时刻,CO<sub>2</sub>—原油界面处浓度梯度大,CO<sub>2</sub>分子扩散传质速度快,扩散系数大。当CO<sub>2</sub>分子扩散到油水界面处时,界面处CO<sub>2</sub>分子浓度较

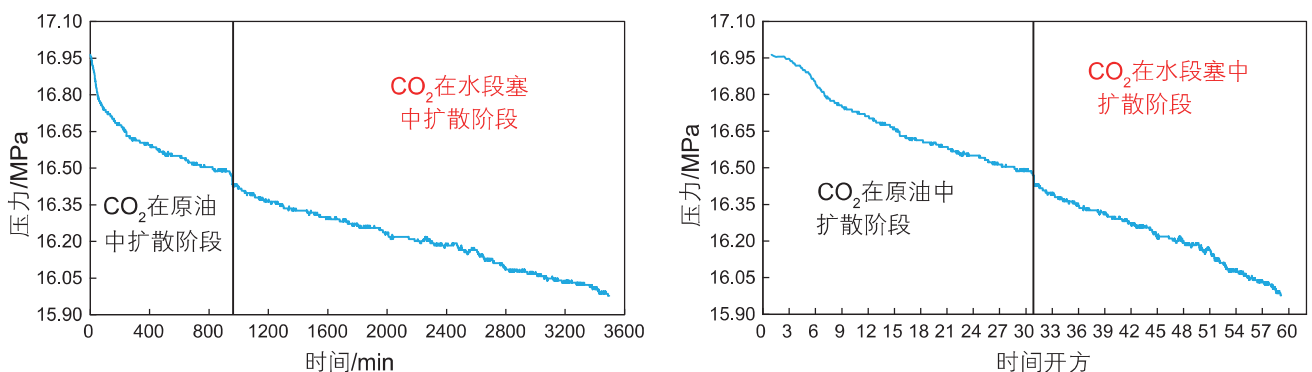
于CO<sub>2</sub>—原油界面处浓度相差较大,使得CO<sub>2</sub>在水中的扩散速度受到抑制,同时CO<sub>2</sub>扩散介质性质发生改变,压力发生波动,最终导致CO<sub>2</sub>在水中的扩散系数变小。

CO<sub>2</sub>在原油中扩散时,扩散初期浓度梯度大,扩散速度快,随着CO<sub>2</sub>扩散传质的进行,浓度差逐渐减小,扩散速度降低。而CO<sub>2</sub>在水中扩散时,浓度差小,且CO<sub>2</sub>在水中的溶解度要小于在原油中的溶解,使得CO<sub>2</sub>在水中的扩散速度较为均匀。初期CO<sub>2</sub>在原油中的扩散传质在一定程度上抑制了CO<sub>2</sub>在水中的扩散。

### 3.2 不同阶段CO<sub>2</sub>在水—原油体系中扩散规律

基于扩散实验压力—时间结果,进行不同阶段压力—时间和压力变化速率—时间变化规律分析,阶段划分和压力变化速度结果如图3所示。

从图4中可以看出,CO<sub>2</sub>在水—原油体系中扩散时,可以划分为两个阶段:在原油中扩散和在水段塞中扩散。CO<sub>2</sub>在原油中扩散时,扩散初期压力降低快,压力变化速度大,之后呈现出压力下降缓慢,压力变化速度小的现象。造成该现象的原因是,扩散初期,分子扩散受到对流的影响,造成压力下降速度大,随后压力变化速度主要受浓度扩散的影响,因此,压力下降速度缓慢。然而,CO<sub>2</sub>在水段塞中扩散,分子扩散不受对流的影响,且CO<sub>2</sub>浓度差小和CO<sub>2</sub>在水中的溶解度小于在原油中的溶解,使得压力下降慢,压力

图3 CO<sub>2</sub>在水—原油体系中压力—时间和压力—时间开方变化曲线Fig. 3 The curves of pressure—time and pressure—time square root for CO<sub>2</sub> in water—oil system表3 CO<sub>2</sub>在水—原油体系中扩散系数计算结果Table 3 Calculated diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in water—oil system

流体类型	扩散系数/ $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	流体类型	扩散系数/ $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
原油	1.17	水	0.44

变化速度小。

### 3.3 对流对扩散的影响

在CO<sub>2</sub>扩散初期,分子扩散在一定程度上受到对流的影响,造成短时间内压力变化幅度较大,在一定程度上增大了分子扩散系数。分子扩散产生是全过程的,而对流现象只在扩散的初期发生。在开展扩散实验过程中,对流的影响是不可避免的,然而,本文所建立的扩散模型未能考虑对流的影响,造成扩散系数的计算结果存在误差。为消除初期对流对分子扩散的影响,明确对流对扩散规律的影响,本文拟采用扩散

不同开始时间的方法进行分析,以此消除对流对扩散的影响<sup>[37]</sup>。图5为不同开始时间的压力—时间变化曲线和压力—时间开方变化曲线。

从图5可以看出,随着开始时间的不同,压力随时间变化速度变缓,压力下降速度变慢,CO<sub>2</sub>在原油中的扩散速度变慢,CO<sub>2</sub>在原油中的扩散系数降低,主要是对流对扩散影响的程度减弱,使得CO<sub>2</sub>的扩散系数计算更加准确。因此,在计算CO<sub>2</sub>扩散系数时,应选择一定的合理开始时间,以此降低初期对流对CO<sub>2</sub>扩散传质的影响。

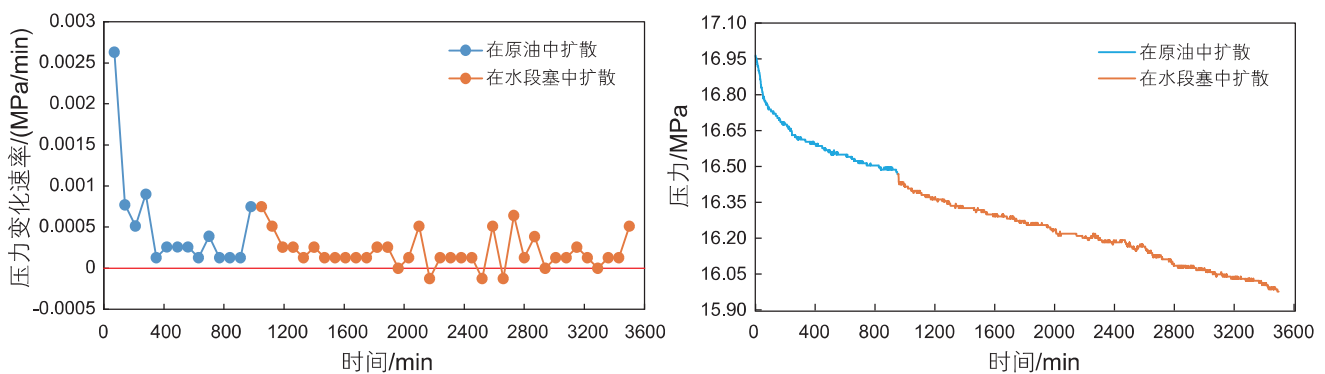


图4 不同阶段压力—时间和压力变化速率—时间变化曲线

Fig. 4 The curves of pressure—time and rate of pressure change—time in different stage

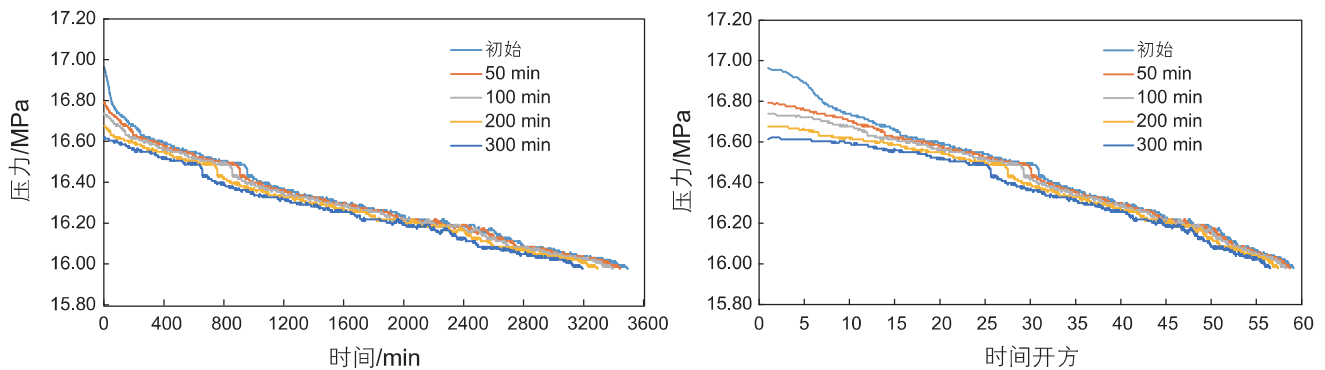


图5 不同开始时间CO<sub>2</sub>在水—原油体系中压力—时间和压力—时间开方变化曲线

Fig. 5 The curves of pressure—time and pressure—time square root of CO<sub>2</sub> for water—oil system in different start time

## 4 结论与认识

(1) 致密油藏CO<sub>2</sub>—水气交替驱水段塞的存在会对CO<sub>2</sub>的扩散传质产生影响,且CO<sub>2</sub>在原油和水中的扩散传质能力存在较大差异。

(2) CO<sub>2</sub>在实验条件下为超临界状态,为获得更加准确的分子扩散系数,考虑超临界状态的CO<sub>2</sub>动态压

缩因子,建立了CO<sub>2</sub>扩散系数计算新模型。

(3) CO<sub>2</sub>在水—原油体系中扩散分为原油中扩散和在水段塞中扩散。CO<sub>2</sub>在原油中扩散时,分子扩散初期,受对流的影响,造成压力下降速度大,随后主要受浓度扩散的影响,使得压力下降缓慢;CO<sub>2</sub>在水段塞中扩散,分子扩散不受对流的影响,CO<sub>2</sub>浓度差小,且CO<sub>2</sub>在水中的溶解度小于在原油中的溶解度,使得压力下降慢,压力变化速率变小。

(4)开始时间的不同,压力下降速度不同,CO<sub>2</sub>的扩散传质速度随之发生改变。为消除初期扩散阶段对流对CO<sub>2</sub>扩散传质的影响,应选择合理的开始时间。

#### 符号说明

$P$ —压力, Pa;  
 $V$ —体积, L;  
 $Z$ —CO<sub>2</sub>压缩因子即偏差因子;  
 $n$ —物质的量, mol;  
 $R$ —CO<sub>2</sub>气体摩尔常数,一般取 8.314 J/(mol·K);  
 $T$ —温度, K;  
 $M_t$ —时间  $t$  内物质的减少量, mol;  
 $M_\infty$ —气体停止扩散时物质的减少量, mol;  
 $r$ —PVT 反应釜半径, m;  
 $\alpha_n$ —零阶第一类贝塞尔函数等于 0 时的正根;

$D$ —气体扩散系数, m<sup>2</sup>/s;  
 $\Delta P_0$ —CO<sub>2</sub>在原油中扩散的压力差, Pa;  
 $M_{\infty 0}$ —CO<sub>2</sub>在原油中停止扩散时物质的减少量, mol;  
 $D_0$ —CO<sub>2</sub>在原油中的扩散系数, m<sup>2</sup>/s;  
 $t_0$ —CO<sub>2</sub>在原油中停止扩散的时间, s;  
 $V_0$ —CO<sub>2</sub>在原油中停止扩散时的体积, L;  
 $\Delta P_w$ —CO<sub>2</sub>在水中扩散的压力差, Pa;  
 $M_{\infty w}$ —CO<sub>2</sub>在水中停止扩散时物质的减少量, mol;  
 $D_w$ —CO<sub>2</sub>在水中的扩散系数, m<sup>2</sup>/s;  
 $t_w$ —CO<sub>2</sub>在水中停止扩散的时间, s;  
 $V_w$ —CO<sub>2</sub>在水中停止扩散时的体积, L。

#### 参考文献

- [1] 胡文瑞, 鲍敬伟, 胡滨. 全球油气勘探进展与趋势[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(04): 409–413. [HU W R, BAO J W, HU B. Progress and trend of global oil and gas exploration [J]. Petroleum exploration and development, 2013, 40 (04) : 409–413.]
- [2] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(02): 129–136. [JIA C Z, ZHENG M, ZHANG Y F. Unconventional hydrocarbon resources and exploration and development prospects in China [J]. Petroleum exploration and development, 2012, 39 (02) : 129–136.]
- [3] CHAI X, TIAN L, ZHANG M, et al. Production characteristics, evaluation, and prediction of CO<sub>2</sub> water-alternating-gas flooding in tight oil reservoir[J]. Journal of Energy Resources Technology, 2022, 144(3) : 1–10.
- [4] TIAN L, CHAI X, WANG P, et al. Productivity prediction model for stimulated reservoir volume fracturing in tight glutenite reservoir considering fluid-solid coupling[J]. Frontiers in Energy Research, 2020, 8(1) : 237–237.
- [5] CHAI X, ZHANG M, TIAN L, et al. Synthetic model for evaluating CO<sub>2</sub> flooding in tight oil reservoir[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2021, 1(1) : 1–12.
- [6] 付锁堂, 金之钧, 付金华, 等. 鄂尔多斯盆地延长组 7 段从致密油到页岩油认识的转变及勘探开发意义[J]. 石油学报, 2021, 42(05): 561–569. [FU S T, JIN Z J, FU J H, et al. Evolution of the 7th Member of Yanchang Formation from tight oil to shale oil and its exploration and development significance in Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 201, 42(05) : 561–569.]
- [7] 郭建设, 周福建, 胡晓玲, 等. 三塘湖盆地致密油水平井增能压裂力学机理[J]. 断块油气田, 2021, 28(01): 57–62. [GUO J S, ZHOU F J, HU X L, et al. Mechanical mechanism of enhanced fracturing for tight oil horizontal wells in Santanghu Basin [J]. Fault-block Oil & Gas Field, 201, 28(01) : 57–62.]
- [8] 李士伦, 汤勇, 侯承希. 注CO<sub>2</sub>提高采收率技术现状及发展趋势[J]. 油气藏评价与开发, 2019, 9(03): 1–8. [LI S L, TANG Y, HOU C X. Current status and development trend of CO<sub>2</sub> injection enhanced oil recovery technology [J]. Oil and gas reservoir evaluation and development, 2019, 9 (03) : 1–8.]
- [9] 汤瑞佳, 王贺谊, 余华贵, 等. 水气交替注入对CO<sub>2</sub>驱油效果的影响[J]. 断块油气田, 2016, 23(03): 358–362. [TANG R J, WANG H Y, YU H G, et al. Effect of alternating water-gas injection on CO<sub>2</sub> oil displacement [J]. Fault-block oil & gas field, 2016, 23 (03) : 358–362.]
- [10] 陈浩, 刘希良, 贾宁洪, 等. CO<sub>2</sub>近混相驱的关键科学问题与展望[J]. 石油科学通报, 2020, 5(03): 392–401. [CHEN H, LIU X L, JIA N H, et al. Key scientific problems and prospects of CO<sub>2</sub> near miscible flooding [J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(03): 392–401.]
- [11] 韦琦, 侯吉瑞, 郝宏达, 等. 特低渗油藏CO<sub>2</sub>驱气窜规律研究[J]. 石油科学通报, 2019, 4(02): 145–153. [WEI Q, HOU J R, HAO H D, et al. Study on gas channeling law of CO<sub>2</sub> flooding in ultra-low permeability reservoir [J]. Petroleum Science Bulletin, 2019, 4(02): 145–153.]
- [12] 钱坤, 杨胜来, 窦洪恩, 等. 注CO<sub>2</sub>过程中流体性质变化及驱油机理实验研究[J]. 石油科学通报, 2019, 4(01): 69–82. [QIAN K,

- YANG S L, DOU H E, et al. Experimental study on fluid properties and oil displacement mechanism during CO<sub>2</sub> injection [J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2019, 4(01): 69–82. ]
- [13] ZHANG K, LIU L, HUANG G. Nanoconfined water effect on CO<sub>2</sub> utilization and geological storage[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(15): 1–10.
- [14] HAN L, GU Y. Optimization of miscible CO<sub>2</sub> water-alternating-gas injection in the Bakken formation[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 6811–6819.
- [15] 高敏, 廉培庆, 李金龙, 等. 致密油藏渗流机理及开发方式研究进展[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(17): 134–142. [GAI M, LIAN P Q, LI J L, et al. Research progress on seepage mechanism and development mode of tight reservoir [J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(17): 134–142. ]
- [16] FIGUERA LA, HAMMADI KE, AMRO B, et al. Performance review and field measurements of an EOR-WAG project in tight oil carbonate reservoir-abu Dhabi onshore field experience. Abu Dhabi International petroleum exhibition and conference. Abu Dhabi, UAE, 2014.
- [17] 赵仁保, 敖文君, 肖爱国, 等. CO<sub>2</sub> 在原油中的扩散规律及变扩散系数计算方法[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2016, 40(03): 136–142. [ZHAO R B, AO W J, XIAO A G, et al. Diffusion of CO<sub>2</sub> in crude oil and calculation method of variable diffusion coefficient [J]. *Journal of China university of petroleum (edition of natural science)*, 2016, 40 (03) : 136–142.]
- [18] 吕广忠, 王杰, 顾辉亮, 等. CO<sub>2</sub> 在饱和油岩心中扩散系数的测试方法及扩散规律[J]. *油气地质与采收率*, 2021, 28(04): 71–76. [LV G Z, WANG J, GU H L, et al. Method and law of diffuson coefficient of CO<sub>2</sub> in saturated oil core [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 201, 28(04) : 71–76.]
- [19] ZHANG S J, JIA B, ZHAO J, et al. A diffuse layer model for hydrocarbon mass transfer between pores and organic matter for supercritical CO<sub>2</sub> injection and sequestration in shale[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406(1): 126746–126746.
- [20] RIAZI M R. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids[J]. *SPE Journal*, 1996, 14(5): 235–250.
- [21] ZHANG Y P, HYNDMAN C L, MAINI B B. Measurement of gas diffusivity in heavy oil[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000, 24(4): 37–47.
- [22] GUO P, WANG Z H, SHEN P P, et al. Molecular diffusion coefficients of the multicomponent gas-crude oil systems under high temperature and pressure[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(1): 9023–9027.
- [23] 张中华, 佟颖, 吴永超. 扩散作用对低渗透油藏CO<sub>2</sub> 驱相渗特征的影响[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2019, 34(02): 73–77. [ZHANG Z H, TONG Y, WU Y C. Effect of diffusion on phase permeability characteristics of CO<sub>2</sub> flooding in low permeability reservoir [J]. *Journal of xi 'an shiyou university (natural science edition)*, 2019, 34 (02) : 73–77.]
- [24] ETMINAN S R, MAINI B B, CHEN Z X, et al. Constant-pressure technique for gas diffusivity and solubility measurements in heavy oil and bitumen[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1): 533–549.
- [25] 叶安平, 郭平, 王绍平, 等. 多孔介质高温高压多组分气体—原油分子扩散系数研究[J]. *岩性油气藏*, 2012, 24(05): 111–115. [YE A P, GUO P, WANG S P, et al. Molecular diffusion coefficient of multi-component gas and crude oil in porous media at high temperature and high pressure [J]. *Lithologic reservoirs*, 2012, 24 (05) : 111–115.]
- [26] LI Z W, DONG M Z, LI S L, et al. A new method for gas effective diffusion coefficient measurement in water-saturated porous rocks under high pressures[J]. *Journal of Porous Media*, 2006, 9(5): 445–461.
- [27] LI S Y, WANG Y F, ZHANG K Q, et al. Diffusion behavior of supercritical CO<sub>2</sub> in Micro-to nanoconfined pores[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (47): 21772–21784.
- [28] LI S Y, QIAO C Y, LI Z M, et al. The effect of permeability on supercritical CO<sub>2</sub> diffusion coefficient and determination of diffusive tortuosity of porous media under reservoir conditions[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 28(1): 1–14.
- [29] LI S Y, QIAO C Y, ZHANG C, et al. Determination of diffusion coefficients of supercritical CO<sub>2</sub> under tight oil reservoir conditions with pressure-decay method[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 24(1): 430–443.
- [30] ZHAO F L, HUANG S J, HOU J R. Determination of diffusion coefficient and percolation model during CO<sub>2</sub> flooding[C]. 2010 International Symposium on Multi-field Coupling Theory of Rock and Soil Media and Its Applications, Chengdu, 2010.
- [31] ZOU J D, LIAO X W, LI X M, et al. An experimental study on carbonated water injection of core samples from tight oil reservoirs from Ordos Basin[R]. SPE 191474, 2018.
- [32] ZOU J D, LIAO X W, ZHAO X L, et al. An experimental study of the dynamic mass transfer process during carbonated water injection[R]. IPTC 19048 2019.
- [33] 魏兵, 尚晋, 蒲万芬, 等. 碳酸水—原油体系中CO<sub>2</sub> 分子的扩散行为[J]. *石油学报*, 2021, 42(01): 64–72. [WEI B, SHANG J, PU W F, et al. Diffusion behavior of CO<sub>2</sub> molecules in carbonated water-crude oil system [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 201, 42(01) : 64–72.]
- [34] 张超, 李兆敏, 王舒华, 等. 超临界CO<sub>2</sub> 在饱和水多孔介质中扩散系数的测定[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2014, 22(04): 733–743. [ZHANG C, LI Z M, WANG S H, et al. Measurements of diffusion coefficients for supercritical carbon dioxide in water-saturated



- porous media[J]. Journal of basic science and engineering, 2014, 22 (04) : 733–743.]
- [35] CRANK J. The mathematics of diffusion (2nd ed)[M]. Oxford: Clarendon Press, 1975: 69–74.
- [36] 王冠华, 李兆敏, 李宾飞, 等. CO<sub>2</sub> 泡沫状态方程的理论模型研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2010, 23(4): 68–72. [WANG G H, LI Z M, LI B F, et al. Theoretical model of CO<sub>2</sub> foam equation of state [J]. Journal of petrochemical universities, 2010, 23 (4) : 68–72.]
- [37] CHEN H, YANG M, HUANG C, et al. A dynamic model of CO<sub>2</sub> diffusion coefficient in shale based on the whole process fitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131151.

(编辑 马桂霞)