

二氧化碳气体的流动及反应特性研究: 从微管到多孔介质

赵仁保, 岳湘安, 吴亚红, 侯吉瑞, 徐绍良, 王斐

中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;

中国石油大学提高采收率研究中心, 北京 102249

E-mail: zhaorenbao@vip.sina.com

2008-01-09 收稿, 2008-05-09 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB705800)和国家科技支撑计划(编号: 2007BAB17B05 和 2006BAB03B06)资助项目

摘要 用 5 μm 微管、人造岩心及天然岩心研究了 CO_2 气体的流动特性及与岩心作用后对渗透率的影响规律. 结果表明, CO_2 气体在微管中的流动速度明显比 N_2 快; CO_2 在饱和水的岩心(含碳酸盐)中流动时, 其渗透率随着注入量的增加而增大, 表明 CO_2 的溶蚀作用导致了岩心孔径的增加, 用扫描电子显微镜(SEM)也验证了溶蚀扩孔作用. CO_2 气体在微管中具有较高的流速是由于尺度效应和压缩效应的综合反映, 而在水中溶解引起的界面层水分子扩散速度增大, 导致孔隙壁面的水膜厚度减小, 其水溶液流动的有效孔径增大. 上述两种结果表明, CO_2 在驱油过程中具有良好的注入能力, 是低渗透层开发过程中能量补充的一种很好的驱替流体, 但也造成其在地层中窜流或散逸的可能性增大.

关键词

二氧化碳

提高原油采收率

微管

微尺度效应

溶蚀

渗透率

随着工业和人类生活过程中产生的温室气体排放量日益增加, 人类生存的环境面临着越来越严重的威胁. 在排放的温室气体中, 65%以上为二氧化碳. 将 CO_2 气体注入油藏不仅可以提高原油采收率, 解决能源不足问题, 而且还能解决二氧化碳的排放问题, 因此, 该方法应该是解决人类发展和环境改善这一相矛盾问题的一个有效途径.

早期的研究结果表明^[1], 注入地层中的 CO_2 不仅提高了油层压力, 还能膨胀原油、降低原油黏度, 同时还起到溶解气驱、提高注入能力的作用. 但机理研究较少, 大量的工作是基于小岩心、溶液相态及界面的实验结果, 如 CO_2 水溶液与储层岩石的溶蚀反应、岩心流动实验、 CO_2 与油水的界面张力等^[2,3].

由于 CO_2 在注入过程中, 一方面与地层水、岩石及原油发生一些物理化学反应, 同时这种反应导致地层流体渗流特性将发生变化. 目前普遍认为驱替流体注入过程中流速的变化取决于其动力弥散及分子扩散的大小^[4], 但由于岩心孔隙结构十分复杂, 基于岩心实验

的结果只是宏观的统计结果. 启动压力梯度^[5-7]、壁面流体等概念的提出也是基于上述实验及推测, 无法对其流动行为进行定量描述. 因此, 通过岩心实验难以揭示油气储层(尤其是低渗透储层)微小空间内非线性渗流过程中的物理化学本质, 从而对一些问题如吸附层性质对流体渗流特性的影响^[8-10]、液固界面层与体相的差异^[11,12]等难以进行合理的解释, 对由于实验条件不同而导致一些互相矛盾的实验结果如残余水饱和度对气体滑脱效应的影响等^[13,14]的认识也难以统一. 所以, 必须从微观(或细观)的角度来开展研究.

用微管研究壁面流体对渗流的影响, 极大的简化了流体流动的空间, 忽略流动方向对传质的影响以及流体与壁面的化学反应. MEMS/NEMS(微/纳电子机械系统)及相关实验技术的发展使得微小尺度下流体的流动特性研究十分活跃^[15,16], 而岩心的实验结果则综合了溶蚀反应、壁面效应及对流传质等因素, 因此, 将两种实验手段相结合, 将有助于合理解释 CO_2 气体及其水溶液微尺度流动特性及各种效应对

渗流规律的影响。

1 实验装置与方法

1.1 实验设备及材料

() 岩心流动实验装置: 包括平流泵、手动高压泵、中间容器、高压视窗;

() 微尺度流动实验装置: 包括动力系统、微流量计、显微镜;

() ICP-OES(美国 PerkinElmer)、SEM(英国 OxfordS-360); X 射线衍射仪(日本 D/max-2500)。

() 实验材料: 超纯水、人造岩心(实验室自制)、天然岩心(取自长庆油田)、1%KCl 溶液、1%NaCl 溶液、内径分别为 5 μm 石英玻璃微管和 1 mm 的流量计量管。

1.2 岩心基础数据

用长庆油田的岩心 18-8-1, 经脱油、烘干后, 测定其渗透率(氮气), 基本参数如表 1。另外, 为了对比, 选择了人造岩心, 其基本参数如表 2。

表 1 天然岩心 18-8-1 基本参数表

参数名称	数值	参数名称	数值
样品长度/cm	5.21	样品直径/cm	2.50
横截面积/ cm^2	4.91	样品体积/ cm^3	25.58
孔隙体积/ cm^3	4.41	孔隙度/%	17.24
克氏渗透率(氮气)/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$	0.35	实验流体	CO_2 , KCl, NaCl 水溶液

表 2 人造岩心 PC-1 基本参数表

参数名称	数值	参数名称	数值
样品长度/cm	7.92	样品直径/cm	2.50
横截面积/ cm^2	4.91	样品体积/ cm^3	38.89
孔隙体积/ cm^3	6.09	孔隙度/%	15.65
克氏渗透率(氮气)/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$	0.28	实验流体	CO_2 , KCl, NaCl 水溶液

上述岩心用 1%NaCl 盐水进行饱和备用。

1.3 二氧化碳水溶液的准备

向 500 mL 耐酸活塞容器中转入 CO_2 气体至压力 0.25 MPa, 然后转入 1%KCl 盐水; 继续注入 CO_2 气体, 压力升至一定值时, 调整气液界面停留在高压视窗中, 憋压试漏并静置 24 h, 让气体充分饱和。缓慢打开阀门, 同时启动平流泵, 保持气液界面稳定在视窗范围内, 保证进入岩心中的驱替液始终是在该压力下的饱和 CO_2 的盐水, 防止气体进入岩心。

1.4 实验方法

微流动实验装置及方法与文献[16]中的基本相同, 只是在流量计量管中多了一段水柱; 岩心流动实验装置主要用来完成岩心驱替实验^[17]。

对于多孔介质, 气体渗透率公式:

$$K_g = \frac{20 p_{sc} Q_{sc} \mu L}{A(p_1^2 - p_2^2)} \quad (1)$$

液体渗透率由达西公式得出:

$$K = \frac{10 Q \mu L}{A \Delta P} \quad (2)$$

对于微管, 其液体、气体的折算渗透率可由上两式计算, 同时还有:

$$R_e = \frac{\rho D v}{\mu} \quad (3)$$

式中 p_{sc} 为标准大气压, p_1 和 p_2 为岩心的进出口压力, ΔP 为岩心两端的驱替压差(MPa), Q_{sc} 为标准大气压下的气体体积流量(cm^3/s), L 为岩样长度(cm), μ 为黏度($\text{mPa} \cdot \text{s}$), K 为渗透率(μm^2), A 为截面积(cm^2), D 为微管内径(m), ρ 为流体密度(kg/m^3), v 为流速(m/s)。在实验温度下, N_2 的黏度为 0.0178 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; CO_2 的黏度为 0.0151 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

2 结果

2.1 二氧化碳气体在微管中的流动

当研究气体在微管中的流动时, 储液罐不充水直接与气体过滤系统连接, 内径为 1 mm 的流量计量管中打入图 1 所示的两段水柱。对于氮气, 由于其在水中的溶解度很小, 因此图 1 中第 1 个界面与第 2 个界面的移动速度相等。然而对于 CO_2 气体, 由于气体在水中有一定的溶解度, 因此, 入口处气体压力的增加不仅使得界面 1、界面 2 的移动速度增加, 同时由于界面 1 左边的水溶液中溶解的 CO_2 气体向两个界面之间的空气段塞中扩散, 使得界面 2 产生一个附加的移动速度, 所以在测量过程中, 界面 1、界面 2 之间气体段塞的体积逐渐扩大, 这是由于 CO_2 气体分子的扩散作用引起的。

图 2 所示, 相同压力梯度下, CO_2 在微管中的流动速度比 N_2 的大; 而且随着压力梯度的增加, 速度差越来越大。

由于两种气体与微管不发生化学反应, 即在消除溶蚀扩孔效应的条件下, CO_2 在微管中具有较大的流过是由于其较低的黏度以及尺度效应的综合结果。

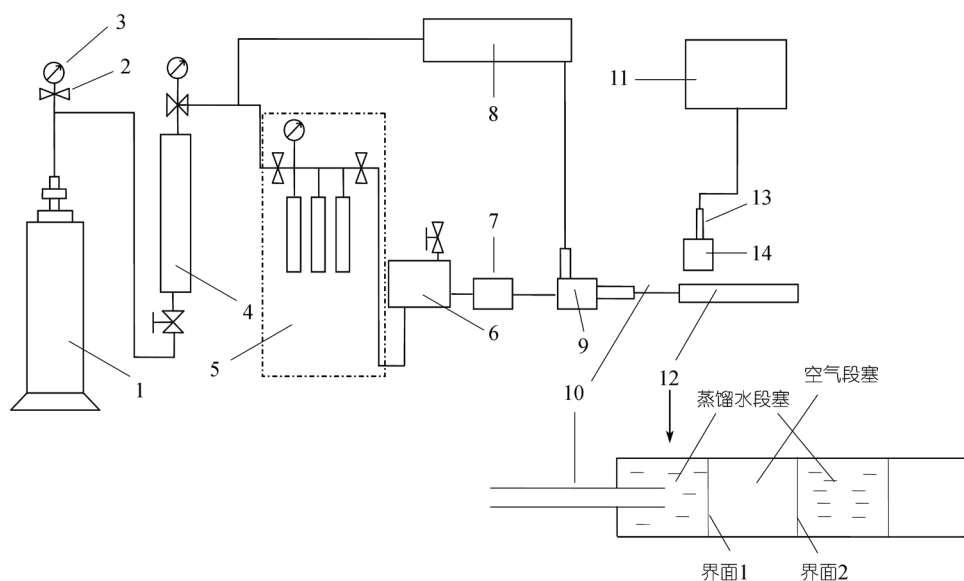


图1 实验装置图

1, 氮气(或二氧化碳)瓶; 2, 压力表; 3, 阀门; 4, 压力容器; 5, 气体过滤器; 6, 储液罐; 7, 液体过滤器; 8, 压力温度记录; 9, 三通管; 10, 微管; 11, 计算机; 12, 流量计量管; 13, 图像采集系统; 14, 显微镜

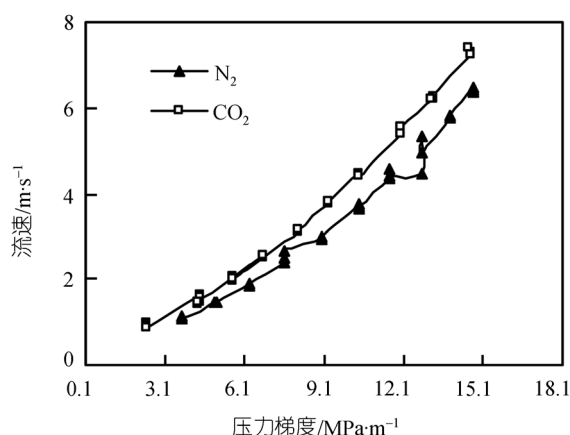


图2 不同注入压力下的气体流速

2.2 CO₂ 水溶液在微管中的流动

储液罐充满蒸馏水, 如图1所示, 用 N₂ 和 CO₂ 在不同压力下进行驱替. 从图3(a)中看出, 在相同压力梯度下, 它们的流速不同: 在低压力梯度下, 被 N₂ 驱替的蒸馏水在微管中的流速比 CO₂ 的大; 随着压力梯度的增加, 被 CO₂ 驱替的蒸馏水其流速增加得快, 并在压力梯度达到一定值时超过被 N₂ 驱替的蒸馏水的流动速度. 图 3(b)表明, 随着压力梯度的增加, 被 CO₂ 驱替的蒸馏水, 其在微管中的折算渗透率增加的速度大于被 N₂ 驱替的蒸馏水折算渗透率的增加速度.

从图 4 中看出, 蒸馏水被不同气体驱替时, 其在微管中流动的雷诺数是不同的. 在低压力梯度下, 被 CO₂ 驱替的蒸馏水其在微管中流动的雷诺数小于 N₂ 驱替的蒸馏水流动的雷诺数. 随着压力梯度的增加, CO₂ 驱替的蒸馏水其雷诺数的增加速度大于 N₂ 驱替的蒸馏水的雷诺数的增加速度. 由于 N₂ 几乎不溶于水, 因此, 蒸馏水在微管中被 N₂ 驱替就是其本身的流动; 而 CO₂ 由于溶于水, 此时蒸馏水被 CO₂ 的驱替应称之为 CO₂ 水溶液的流动.

2.3 CO₂ 水溶液在岩心中的溶蚀

实验用 CO₂ 溶液分别在两种岩心中驱替 10 天, 其溶蚀反应前后的岩石矿物及黏土矿物组分组成如表 3 和 4.

由实验结果看出, 注入 CO₂-KCl 盐水溶液后, 岩石中的方解石组分大大降低, 其次钾长石含量也明显减少. 天然岩心中方解石含量由实验前的 23.7% (18-8-1) 降为驱替后的 1.2% (18-8-5), 钾长石含量由驱替前的 23.8% 降为驱替后的 12.2%. 这是由于二氧化碳(或碳酸)分子与岩心中的碳酸盐(方解石)发生了化学反应, 变成可溶于水的碳酸氢钙.

从表 5 中看出, CO₂ 水溶液注入后岩心孔隙及次生孔隙的平均半径都增大了: 如驱替前人造岩心 (PC-1) 的粒间孔隙为 30~100 μm, 驱替后 (PC-1[#]) 的粒间孔隙为 50~200 μm; 天然岩心的粒间孔隙由驱替前

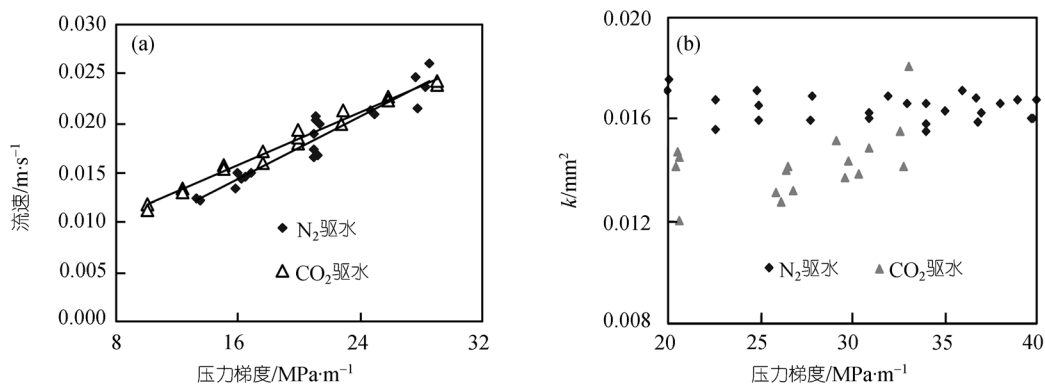


图3 不同气体驱替下蒸馏水各种参数的变化关系

(a) 不同气体驱替下蒸馏水的流速与压力梯度的关系, (b) 不同气体驱替下蒸馏水折算渗透率的变化

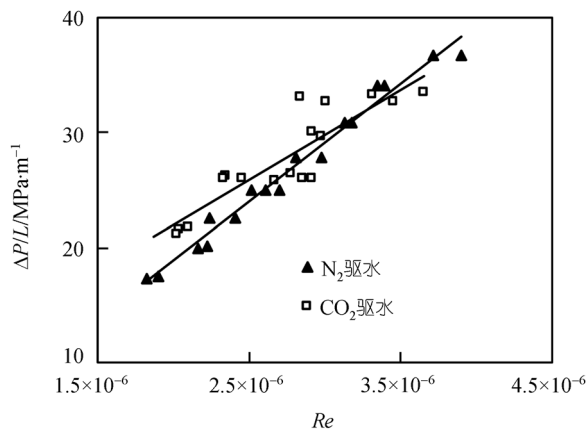


图4 不同压力梯度对雷诺数的影响

的10~30 μm(18-8-1)增加为30~100 μm(18-8-5), 次生孔隙由驱替前的1~10 μm增加为10~40 μm, 即CO₂水溶液在驱替过程中产生了一定的溶蚀扩孔作用, 提高了岩心的渗透能力。

在注入压力为1.9 MPa下, 用饱和了CO₂的1%KCl盐水进行驱替, 并把不同时间间隔内取出的

流出液进行离子分析, 结果如图5所示。

在驱替过程中, 流出液中钾离子的浓度在1 h左右就达到最大, 即与标准盐水中钾离子的浓度相同。而钙离子的浓度在40 h以前增速很快, 超过40 h后浓度的增加趋于平缓, 即溶蚀反应达到动态平衡。另外, 驱替液流出的钙离子浓度始终很低, 这是由于CO₂溶于水生成的碳酸(H₂CO₃)是一种弱酸(pH ≥ 2.8^[18]), 其电离后产生的[H⁺]浓度较低, 因此, 对岩石的溶蚀速度很慢, 所以CO₂能够扩散到岩心中产生均匀地溶蚀。

2.4 二氧化碳水溶液对岩心渗透率的影响

用不同CO₂浓度(或不同CO₂分压下)的KCl溶液, 并在该压力下进行驱替。

图6是在CO₂分压为1.5 MPa下, 岩心渗透率在注入过程中逐渐增大的现象(驱替时间为10 d), 即CO₂水溶液具有酸化扩孔功能。但这与常规酸化(如盐酸、土酸)作用不同, 由于CO₂溶解于水中产生的酸性较弱, 同时由于其扩散速度快, 从而使得其在整个油藏中作用的均匀性要比常规酸化体系好; 另外,

表3 CO₂注入前后岩心矿物X射线衍射分析结果(前/后)

岩心号	矿物种类和含量(%)						黏土矿物总量(%)
	石英	钾长石	斜长石	方解石	黄铁矿	菱铁矿	
PC-1	67.3/67.3	0.5/0.5		0.6/0.6			31.6/31.6
18-8-1	15.0/28.5	23.8/12.2	26.3/30.1	23.7/1.2			11.2/28.0

表4 CO₂注入前后黏土矿物X射线衍射分析结果(前/后)

岩心号	黏土矿物相对含量(%)						混层比(%)	
	S	I/S	I	K	C	C/S	I/S	C/S
PC-1		68/68	32/32				25/25	
18-8-1		83/76	1/1		16/23		25/20	

表 5 CO₂ 驱替前后岩心的电镜观察结果^{a)}

样品号	分析内容	放大倍数
PC1-1	全貌, 粒间孔隙 30~100 μm, 连通较好	200
	粒间片状 I/S 混层与溶蚀孔	3000
	粒表针状文石与溶蚀孔	8000
	次生孔隙内方解石晶体与片状 I/S 混层	3500
PC1-1 [#]	全貌, 样品疏松, 粒间孔隙 50~200 μm, 连通好	300
	粒表大量方解石微晶	5650
	粒表片状伊利石、绿泥石和片絮状 I/S 混层	3580
	粒表粒间方解石微晶	955
18-8-1	全貌, 样品致密, 粒间孔隙 10~30 μm, 连通差	300
	粒表针叶状绿泥石	9220
	粒间方解石胶结物	1680
	粒间片状、丝状伊利石和针叶状绿泥石	5260
18-8-5	长石淋滤, 次生孔隙 1~10 μm	1580
	全貌, 样品较疏松, 粒间孔隙 30~100 μm, 连通较好	300
	粒间自生石英晶体和片丝状伊利石	1870
	长石淋滤, 次生孔隙 10~40 μm	907
	粒表片状、丝状伊利石和自生石英晶体	6270
	石英加大 级, 粒表蜂窝状 I/S 混层、叶片状绿泥石	2980

a) PC1-1[#], 18-8-5 分别为溶蚀反应后的人造岩心及天然岩心

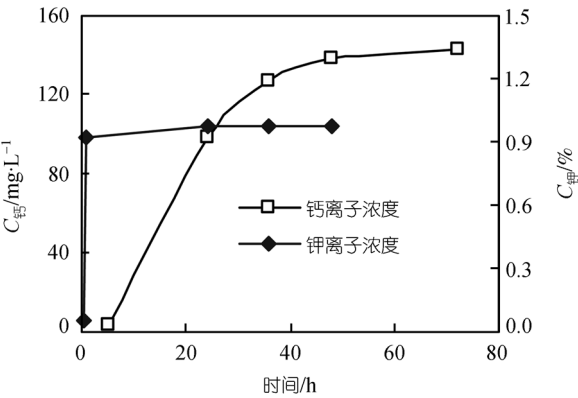


图 5 CO₂ 溶蚀过程中流出物离子浓度随时间的变化

CO₂ 对黏土有一定的抑制膨胀功能, 这样使得其在注入过程中产生二次沉淀污染的可能性会大大降低, 这也是其他酸化体系所无法比拟的。

3 机制探讨

3.1 关于微尺度效应

随着空间的减小, 流体流动的尺度效应越来越显著。当流体的有效流动半径与管道半径(或流动空

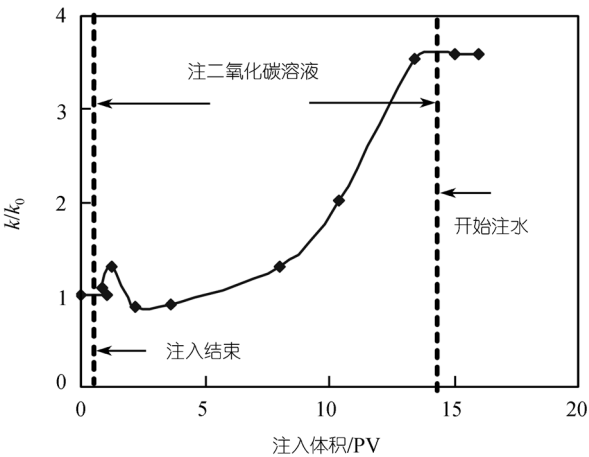


图 6 CO₂ 溶液的注入量对岩心渗透率的影响

间等效半径)差异较大时, 壁面吸附层(或不动层)厚度的影响导致其偏离经典流体力学理论。但尺度效应不仅包括流体与固体壁面之间的吸附层厚度, 吸附层的扩散或传质特性等都对其流动特性产生影响。

对固液界面的研究较早可以追溯到对液体在固体表面的润湿行为及相关机理的讨论, 并提出了以分子间力为主的van der Waals模型^[19]。Rafai等人^[20]通过接触角及表面自由能的测定(利用椭圆偏振光仪), 得出了固体表面吸附的厚度不均等, 为 1~30 nm。

液体与固体的物理化学作用不仅导致其壁面吸附层厚度发生变化, 而且其中的物质结构和形态发生变化。如水—二氧化硅层间水的结构有以下几种^[12]: “冰状水”(最里面的 3 层, 0.5~1.0 nm)、过渡水(0.8~1.5 nm)及自由水(1.2~3.0 nm)。

与液体相比, 气体具有分子运动空间大、可压缩的特点。随着压力的增大, 表面吸附层中气体分子浓度增大, 固体(或孔隙)表面吸附方式经历单层—多层—毛细凝聚三个阶段。但由于表面的非均匀性(粗糙表面或多孔介质中), 往往三种方式共存^[10]。由于常规尺度下二氧化碳具有较低的黏度^[21,22](在所研究的温度压力范围内约为氮气的 0.83~0.84), 因此, 在常规尺度范围内, CO₂ 的流速较高; 而且随着空间的减小, 吸附方式、流体与固体壁面相互作用等多种因素综合的微尺度效应, 导致CO₂ 在微管中的视黏度可能比氮气的更低, 从而使得其更易于流动。另外, 由于吸附层中CO₂ 具有较高的表面扩散能力, 也是CO₂ 具有较高流速的一个因素(对于流速 ≥ 10⁻² m/s 的流动, 表面扩散可以忽略)。

研究表明,溶解到水溶液中的 CO_2 不仅使其自身的扩散能力增加,也使得溶液中其他组分的扩散系数增大。Hori 等人^[23]测得甲基橙在 40 °C 水中的扩散系数为 $1.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,而在同样条件下,当 CO_2 气体分压为 21.1 MPa 时,Matthews 等人^[24]测得的扩散系数为 $7.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此,他们认为,随着 CO_2 的加入,甲基橙分子的扩散系数增大。

综合上述分析,对 CO_2 在水中溶解后造成水的折算渗透率增大的合理解释为:由于 CO_2 分子的溶解及较强的扩散作用,使得孔隙壁面的“吸附水”的能量增加,导致吸附层中的部分水分子变成可流动状态而参与流动,从而减小了吸附层的厚度,即 CO_2 水溶液在孔隙中的有效流动半径增大。

3.2 CO_2 的溶蚀

CO_2 是一种酸性气体,但只有当它溶于水时,才具有一定的腐蚀性。由流出物分析可知,其对岩石的溶蚀速度较小,且主要针对方解石等碳酸盐组分。根据电镜扫描,参与胶结及充填的方解石都发生了反应,使得孔径增大、颗粒呈疏松联接;当压力释放后,又有一部分碳酸钙沉淀以方解石微晶形态析出。

3.3 关于压力的影响

对于 CO_2 气体,由于压力影响其在水中的溶解度,从而影响了水的流动行为。本文利用微管研究了 CO_2 水溶液的流动,但由于压力(0~1.5 MPa)远小于地层压力。因此,实际油藏中,其水溶液与水的流动差异将更大。

4 结论

(1) 通过 N_2 和 CO_2 在 5 μm 微管中的流动,发现在所研究的压力范围内, CO_2 的流速明显比 N_2 快,其机理目前认为是尺度效应和 CO_2 具有较低黏度的综合结果。

(2) 水在微管中的流速远低于气体的流速。当水中溶解 CO_2 后,低压下其水溶液在 5 μm 微管中流速小于水的流速;随着压力的增加(或水中 CO_2 浓度的增加),其流速的增速明显大于水的流速的增速;当转化成折算渗透率后, CO_2 水溶液和水在微管中流动的差异性增大。随着压力梯度的增加, CO_2 水溶液 Reynolds 数的变化速度比水的大,相当于流动的有效半径增大,即 CO_2 的存在降低了壁面吸附层的厚度。

(3) CO_2 水溶液的溶蚀导致岩石的渗透率增大,而微管实验结果表明, CO_2 水溶液使得壁面吸附层厚度减小也是导致其流动能力增大的一个重要因素。因此, CO_2 水溶液在储层中流动时将极易发生指进、窜流而从油井过早突破现象。

本文的研究结果表明, CO_2 比 N_2 具有更好的注入性,且对于含碳酸盐低渗储层, CO_2 的注入使得储层的渗透率增大,因此是这类储层开发过程中能量补充的一种较理想的方法。但由于其扩散特性及其水溶液与储层岩石的溶蚀反应造成 CO_2 在注入过程中容易产生过早突破现象,从而对油层中 CO_2 封存的安全性^[25]及驱油效果产生影响。因此,研究 CO_2 在微孔隙中的渗流特性及其与岩石的物理化学反应,不仅有助于深入认识 CO_2 的驱油机理,对其地下封存的安全性研究也有一定的参考价值。

参考文献

- 1 克林斯 M. A. (美)著,程绍进译. 二氧化碳驱油机理及工程设计. 北京: 石油工业出版社, 1989
- 2 Zuo Y X, Stenby E H. A linear gradient theory model for calculating interfacial tensions of mixtures. *J Colloid Interf Sci*, 1996, 182: 126—132^[DOI]
- 3 Sun C Y, Chen G J. Measurement of interfacial tension for the CO_2 injected crude oil + reservoir water system. *J Chem Eng Data*, 2005, 50: 936—938^[DOI]
- 4 黄延章, 刘福海, 杨正明. 复杂化学流体在多孔介质中的传质. *力学学报*, 2002, 34(2): 256—260
- 5 杨琼, 聂梦喜, 宋付权. 低渗透砂岩渗流启动压力梯度. *清华大学学报*, 2004, 44(12): 1650—1652
- 6 陈永敏, 周娟, 刘文香, 等. 低速非达西渗流现象的实验论证. *重庆大学学报*, 2000, 23(增刊): 59—61
- 7 刘建军, 刘先贵, 胡雅社. 低渗透岩石非线性渗流规律研究. *岩石力学与工程学报*, 2003, 22(4): 556—561
- 8 Karacan C O, Okandan E. Adsorption and gas transport in coal microstructure: investigation and evaluation by quantitative X-ray CT imaging. *Fuel*, 2001, 80: 509—520^[DOI]
- 9 Yu D, Jackson K, Harmon T C. Dispersion and diffusion in porous media under supercritical conditions. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 357—367^[DOI]

- 10 Choi J G, Do D D, Do H D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 4005—4031 [\[DOI\]](#)
- 11 Cicero G, Grossman J, Catellani A, et al. Water at a hydrophilic solid surface probed by *Ab initio* molecular dynamics: inhomogeneous thin layers of dense fluid. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6830—6835 [\[DOI\]](#)
- 12 Asay D B, Kim S H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 16760—16763 [\[DOI\]](#)
- 13 Li K, Horne R N. Gas slippage in two-phase flow and the effect of temperature. *SPE*, 2001, 68778
- 14 Rushing J A, Newsham K E, Van Fraassen K C. Measurement of the two-phase gas slippage phenomenon and its effect on gas relative permeability in tight gas sands. *SPE*, 2003, 84297
- 15 李战华, 周兴贝, 朱善农. 非极性小分子有机液体在微小管中的流量特性. *力学学报*, 2002, 34(3): 432—438
- 16 徐绍良, 岳湘安, 侯吉瑞. 去离子水在微圆管中流动特性的实验研究. *科学通报*, 2007, 52(1): 120—124
- 17 刘建军, 刘先贵. 有效压力对低渗透多孔介质孔隙度、渗透率的影响. *地质力学学报*, 2001, 7(1): 41—44
- 18 Toews K L, Shroll R M, Wai C M, et al. pH-defining equilibrium between water and supercritical CO₂ influence on SFE of organics and metal chelates. *Anal Chem*, 1995, 67: 4040—4043 [\[DOI\]](#)
- 19 Cahn J W. Critical point wetting. *J Chem Phys*, 1977, 66(8): 3667—3672
- 20 Rafai S, Bonn D, Bertrand E, et al. Long-range critical wetting: observation of a critical end point. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(24): 1—4 [\[DOI\]](#)
- 21 Seibt D, Vogel E, Bich E, et al. Viscosity measurements on nitrogen. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 526—533 [\[DOI\]](#)
- 22 Iwasaki H, Takahashi M. Viscosity of carbon dioxide and ethane. *J Chem Phys*, 1981, 74(3): 1930—1943 [\[DOI\]](#)
- 23 Hori T, Rohner R M, Kojima H, et al. Structure correlation between diffusion coefficients of simple organic compounds and of anionic and cationic dyes in water. *J Soc Dyers Colour*, 1987, 103: 265—270
- 24 Matthews M A, Becnel J M. Diffusion coefficients of methyl orange in dense carbon dioxide with the micelle-forming surfactant dehypon Ls-54. *J Chem Eng Data*, 2003, 48: 1413—1417 [\[DOI\]](#)
- 25 曾荣树, 孙枢, 陈代钊, 等. 减少二氧化碳向大气层的排放-二氧化碳地下储存研究. *中国科学基金*, 2004, 4: 196—200