

引文：杨宇，王建猛，张骞，等. 基于PR—Henry改进模型的酸性天然气—地层水体系及其相平衡特征分析[J]. 天然气工业, 2024, 44(6): 64-73.
YANG Yu, WANG Jianmeng, ZHANG Qian, et al. Analysis of sour natural gas-formation water system and its phase equilibrium characteristics based on improved PR-Henry model[J]. Natural Gas Industry, 2024, 44(6): 64-73.

基于 PR—Henry 改进模型的酸性天然气—地层水体系及其相平衡特征分析

杨 宇¹ 王建猛¹ 张 骞² 刘建国³ 刘荣和⁴ 江良伟¹

1. 成都理工大学能源学院 2. 中海石油（中国）有限公司海南分公司
3. 中海石油（中国）有限公司天津分公司 4. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司地质勘探开发研究院

摘要：准确表征酸性天然气—地层水体系的相平衡规律，对于天然气开发过程中的水溶气量和凝析水量分析具有重要意义，但目前常用的 PR 状态方程与 Henry 定律等理论对酸性天然气—地层水体系的相平衡研究还存在不适用的问题。为进一步考虑酸性气体和地层水矿化度对体系相平衡的影响，改进并提高对天然气溶解度和饱和含水量的计算精度，在 PR 状态方程与 Henry 定律相结合建立的 PR—Henry 模型基础上，考虑了溶解盐对体系相平衡的影响，采用定标粒子理论（SPT）修正了 Henry 常数，建立了改进的 PR—Henry 模型，最后分析了天然气组成、压力、温度和盐水含盐量对天然气溶解量和饱和含水量的影响。研究结果表明：①模型计算结果与实测资料对比，平均相对偏差分别为 5.3% 和 4.55%，表明该模型能够应用于不同温度、压力和组成的酸性天然气—地层水体系的相平衡计算；②天然气在地层水中的溶解量受天然气组成、温度、压力和地层水含盐量的影响；③天然气饱和含水量受温度和压力影响十分明显。结论认为，改进的 PR—Henry 模型为天然气开采过程评价和 CO₂ 封存溶解量计算提供了一种有效的方法，对于评估天然气可采储量及开发特征具有重要的参考意义。

关键词：酸性天然气；相平衡计算；PR—Henry 模型；定标粒子理论；影响因素

图书分类号：TE311 **文献标识码：**A **DOI:** 10.3787/j.issn.1000-0976.2024.06.007

Analysis of sour natural gas-formation water system and its phase equilibrium characteristics based on improved PR-Henry model

YANG Yu¹, WANG Jianmeng¹, ZHANG Qian², LIU Jianguo³, LIU Ronghe⁴, JIANG Liangwei¹

(1. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, China; 2. CNOOC China Limited Hainan Company, Haikou, Hainan 570100, China; 3. CNOOC China Limited Tianjin Company, Tianjin 300459, China; 4. Geological Exploration & Development Research Institute, CNPC Chuangqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu, Sichuan 610051, China)

Natural Gas Industry, Vol.44, No.6, p.64-73, 6/25/2024. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: The accurate characterization of the phase equilibrium law of sour natural gas-formation water system is of great significance in analyzing the volumes of water-soluble gas and condensate water in the process of natural gas development. At present, however, the commonly used theories, such as the PR equation of state and Henry's law, are not applicable to the phase equilibrium study of the sour natural gas-formation water system. To gain further insight into the influence of sour gas and formation water salinity on the phase equilibrium of the system, and to improve the calculation accuracy of natural gas solubility and saturated water content, this paper modifies the Henry's constants according to the scaled particle theory (SPT), with consideration of the influence of dissolved salt on the phase equilibrium of the system, based on the PR-Henry model which is established by combining the PR equation of state and the Henry's law. Based on this, an improved PR-Henry model is established. Finally, the effects of natural gas composition, pressure, temperature, and salt content on dissolved volume and saturated water content of natural gas are analyzed. And the following research results are obtained. First, the average relative deviation of the model calculation results compared with the measurement data is 5.3% and 4.55%, which indicates that the model is applicable to the phase equilibrium calculation of sour natural gas-formation water system with different temperatures, pressures and compositions. Second, the volume of the natural gas dissolved in formation water is influenced by natural gas composition, temperature, pressure, and formation water salinity. Third, the saturated water content of natural gas is significantly influenced by temperature and pressure. In conclusion, the improved PR-Henry model provides an effective method for evaluating the natural gas production process and calculating the dissolved volume of CO₂ storage, which is of important reference significance in evaluating recoverable reserves and development characteristics of natural gas.

Keywords: Sour natural gas; Phase equilibrium calculation; PR-Henry model; Scaled particle theory; Influencing factor

基金项目：国家自然科学基金联合基金项目“海上高温高压低渗透储层渗流流固耦合机理及表征方法研究”（编号：U22B2073）。

作者简介：杨宇，1973 年生，教授，博士；主要从事气藏工程与数值模拟等方面的研究工作。地址：（610059）四川省成都市成华区二仙桥东三路 1 号。ORCID: 0000-0002-3500-2394. E-mail: yangyu@cdut.edu.cn

通信作者：王建猛，1999 年生，硕士研究生；主要从事气藏工程方面的研究工作。地址：（610059）四川省成都市成华区二仙桥东三路 1 号。ORCID: 0000-0001-6918-511X. E-mail: wjm@stu.cdut.edu.cn

0 引言

酸性天然气中含有一定量的二氧化碳(CO_2)和硫化氢(H_2S)气体。在地层条件下,天然气与地层水长期接触达到平衡状态,一部分天然气溶解到地层水当中,一部分地层水蒸发到气相中^[1]。在天然气开采过程中,由于温度压力条件变化,地层水中溶解的天然气脱溶,对气藏动态储量评价和开发有一定影响^[2];天然气中饱和的水蒸气形成凝析水,对水侵早期识别造成困扰^[3]。另外,在天然气输送过程中,析出的凝析水与酸性气体反应形成酸液会腐蚀管道,或生成水合物造成管道堵塞而降低输气效率^[4]。因此,准确计算天然气—地层水体系相平衡,对天然气开发和输送具有理论与实际意义。

目前,天然气—地层水体系的相平衡研究主要关注2个问题:地层水中天然气的溶解度、天然气中饱和含水量。

在研究地层水中天然气的溶解度时,由于常规的状态方程是根据油气体系实验得出的,其研究对象主要是烃在气油两相中的平衡问题,不能直接应用于天然气—地层水体系。因此,国内外学者应用改进的状态方程计算天然气在纯水或盐水体系中的溶解度。为了预测纯水中轻质烷烃的溶解度,Chapoy等^[4]运用了P—T状态方程,Sun等^[5]应用了改进的SAFT—LJ状态方程,但二者都没有考虑酸性气体和盐的影响。侯大力等^[6]改进了PR—HV模型,预测 CO_2 在盐水中溶解度的平均相对误差仅为2.69%,但该研究没有涉及到烃类气体。Zhao等^[7]将PRSV状态方程与改进的Wong—Sandler混合规则相结合建立模型,预测 CO_2 — H_2O 二元体系和 CO_2 — CH_4 — H_2O 三元体系的相平衡数据的平均绝对偏差为6.8%~7.4%,但其研究没有涉及盐水体系。李靖^[8]利用优化算法修正了PR—HV模型中的二元相互作用参数,预测含 CO_2 天然气在NaCl水溶液中溶解度,与实验数据相比平均相对误差约为5%。Liu等^[9]采用实验、相平衡计算和数值模拟相结合的方法,研究了天然气在地层水中的溶解度。这些方法主要研究地层水中天然气的溶解度计算问题,但不能同时计算天然气中的饱和含水量。

预测天然气中饱和含水量常采用图版法和经验公式法。诸林等^[10]总结了确定天然气含水量的主算图和辅助算图,比较分析发现Mcketta—Wehe算图与Wichert辅助算图结合使用能够相对准确地估算天然气含水量,但用于酸性气体含量高的天然气计

算时结果偏差较大。此外,受图版曲线数目的影响,在读值时容易造成人为误差,图版法不便于工程计算。Mohammadi等^[11]提出一种估算含硫天然气含水量的经验公式,预测结果与实验数据的平均相对误差在1.29%~7.92%。宁中华^[12]、诸林等^[13]分别对天然气含水量计算经验公式进行了总结与评价。王治红等^[14]提出的公式计算结果与文献实验数据平均误差为2.662%。只有在适用条件范围内,经验公式法的计算结果才准确,而用于外推预测时误差明显。这些方法可以解决天然气中饱和含水量的计算问题,但不能同时计算地层水中天然气的溶解度。

为了同时解决地层水中天然气的溶解度和天然气中饱和含水量的计算问题,Zirrahi等^[15]应用PR状态方程,结合Henry定律,对酸性气体与纯水体系进行相平衡计算。Valtz等^[16]和Chapoy等^[17]提出模型对 CO_2 和 CH_4 与纯水体系相平衡进行计算,但该模型不适用于酸性天然气和盐水体系。段行知等^[18-20]预测了天然气与纯水的相互溶解度,但均没有考虑盐对体系相平衡的影响。由于热力学状态方程具备坚实的理论基础,可以进一步考虑酸性气体和地层水矿化度对体系相平衡的影响,提高天然气溶解度和饱和含水量的计算精度。因此,笔者同时从地层水中天然气的溶解度和天然气中饱和含水量两个方面展开天然气—地层水体系相平衡的研究,在逸度—活度理论的基础上,将PR状态方程与Henry定律相结合建立PR—Henry模型;考虑溶解盐对体系相平衡的影响,应用定标粒子理论(SPT)修正Henry常数;采用模型计算酸性天然气—地层水体系下,酸性天然气在地层水中的溶解量和饱和含水量并与实验数据进行对比,进一步分析天然气组成、压力、温度和地层水矿化度对天然气溶解量和饱和含水量的影响。

1 改进的 PR—Henry 模型

酸性天然气—地层水体系的水相中,溶质包含酸性气体分子、 CH_4 等烃类分子和溶解于水的离子,溶剂为水分子,存在气体分子与水分子相互作用和离子的影响,属于强非理想体系。针对该体系的相平衡计算,做出如下假设:①气体分子的溶解过程是在溶剂中造出1个空穴,然后把气体分子引入空穴;②水相为稀释溶液,只有溶质分子和溶剂分子之间相互作用,溶质分子间没有相互作用;③不考虑 CO_2 和 H_2S 分子溶入水后的化学反应。

气相计算应用 PR 状态方程, 水相计算采用 Henry 定律, 将二者结合可以准确描述体系的热力学性质, 能够克服状态方程描述溶液相热力学性质精度差的缺点, 在较宽的温度、压力和矿化度范围对酸性天然气—水 / 盐水体系进行相平衡计算^[9]。

1.1 相平衡计算模型

酸性天然气—水 / 盐水体系相平衡情况如图 1 所示, 共 4 个组分: 第 1 个组分是水, 其余 3 个分别为 CH₄、CO₂ 和 H₂S。

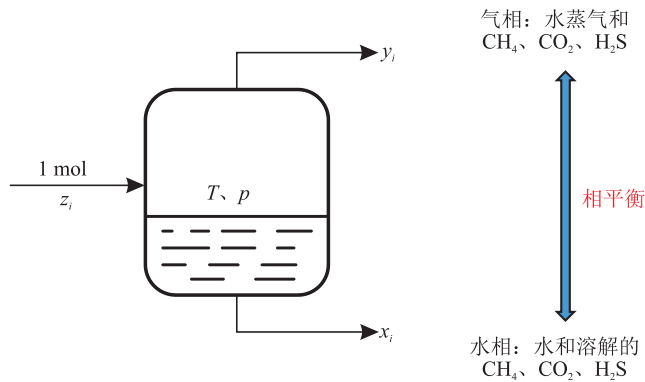


图 1 酸性天然气—水 / 盐水体系相平衡示意图

当体系达到平衡状态时, 各组分在水相和气相中的逸度相等:

$$f_{i,aq} = f_{i,g} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

式中 f 表示逸度; 下标 i 代表体系中的 i 组分, 分别表示水、CH₄、CO₂ 和 H₂S; 下标 aq、g 分别表示水相和气相。

在气相中, 各组分逸度可表示为:

$$f_{i,g} = p\varphi_{i,g}y_i \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (2)$$

式中 p 表示体系压力, Pa; $\varphi_{i,g}$ 表示气相中组分 i 的逸度系数, 无因次; y_i 表示气相中组分 i 的摩尔分数。

在水相中, 各溶解组分逸度可表示为:

$$f_{i,aq} = H_i x_i \quad (i = 2, 3, 4) \quad (3)$$

式中 H_i 表示组分 i 的 Henry 常数; x_i 表示水相中组分 i 的摩尔分数。

在水相中, 水组分与溶解组分不同, 其逸度 (即 $i=1$ 时) 可以根据 Gibb's—Duhem 方程得到:

$$f_{1,aq} = x_1 \varphi_{1,aq} p_w \exp \frac{v_w (p - p_w)}{RT} \quad (i = 1) \quad (4)$$

式中 $\varphi_{i,aq}$ 表示水相中组分 i 的逸度系数, 无因次; v_w 表示水组分的摩尔体积, cm³/mol; p_w 表示水的蒸汽压, Pa; R 表示通用气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 表示体系温度, K。

组分 i 的相平衡常数可以重新表述为:

$$\begin{cases} K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{p\varphi_{i,g}}, & i = 2, 3, 4 \\ K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_{i,aq} p_w}{\varphi_{i,g} p} \exp \frac{v_w (p - p_w)}{RT}, & i = 1 \end{cases} \quad (5)$$

式中 K_i 表示组分 i 的相平衡常数, 无因次。

1.2 气相中各组分逸度计算

根据混合气体的 PR 状态方程^[21]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (6)$$

式中 V 表示摩尔体积, cm³/mol; a 和 b 表示混合气体的状态方程参数, 可由经典的混合规则计算得到; $a(T)$ 表示与温度相关的函数。

式 (6) 可以用压缩因子 (Z) 重新表示为:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (7)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= \frac{ap}{R^2 T^2} \\ B &= \frac{bp}{RT} \end{aligned}$$

气相中组分 i 的逸度系数可由下式计算:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) +$$

$$\frac{A}{2.828B} \left(\frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} \right) \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (8)$$

式中 b_i 表示组分 i 的状态方程参数; a_{ij} 表示由经典的混合规则计算得到的参数。

1.3 Henry 常数的修正方法

当不考虑水相中存在盐时, 水相中各组分的 Henry 常数是压力和温度的函数:

$$\ln H_i = \ln H_{i,0} + v_{i,\infty} \frac{p - p_{i,0}}{RT} \quad (9)$$

式中 $v_{i,\infty}$ 表示水相无限稀释时组分 i 的偏摩尔体积, cm³/mol; $p_{i,0}$ 表示参考压力, Pa; $H_{i,0}$ 表示参考条件下的 Henry 常数, Pa。

当水中溶解盐时, 可以改变水溶液中气体的溶解度, 减小液态水的逸度。因此, 采用定标粒子理论 (SPT) 修正 Henry 常数时, 应考虑到水相中离子对气水相平衡计算的影响。当溶剂为盐水时, 其组成为: 纯水、阳离子 (Na⁺ 等) 和阴离子 (Cl⁻ 等)。根据 SPT 理论, Henry 常数的表达式为^[22]:

$$\ln \frac{H_i v_s}{RT} = \frac{G_{bi}}{RT} + \frac{G_{ai}}{RT} \quad (10)$$

式中 G_{bi} 表示溶剂形成容纳气体分子空腔所需要的吉布斯自由能, J; G_{ai} 表示气体分子与溶剂分子相互作用产生的摩尔吉布斯自由能, J; v_s 表示纯水的摩尔

体积, cm^3/mol 。

G_{bi} 表达式为:

$$\frac{G_{bi}}{RT} = -\ln(1-\theta_3) + \frac{3\theta_2}{1-\theta_3} \sigma_i^* + \left[\frac{3\theta_1}{1-\theta_3} + \frac{9}{2} \frac{\theta_2^2}{(1-\theta_3)^2} \right] (\sigma_i^*)^2 + \frac{p}{RT} \frac{\pi}{6} \eta_w (\sigma_i^*)^3 \quad (11)$$

其中

$$\theta_n = \frac{\pi}{6} \eta_w \sum_{j=1}^3 \rho_j (\sigma_j^*)^n \quad (n=1,2,3)$$

$$\sigma_k^* = \sigma_k / \sigma_w \quad (k=i,j)$$

$$\eta_w = N \sigma_w^3$$

式中 σ_i 、 σ_j 分别表示溶解的气体 i 的分子直径和盐水组成 j 的分子直径, nm ; σ_w 表示纯水的分子直径, nm ; N 表示阿伏伽德罗常数; ρ_j 表示盐水组成 j 的摩尔密度, mol/cm^3 ; 下标 $i=2,3,4$ 分别表示 CH_4 、 CO_2 和 H_2S ; 下标 $j=1,2,3$ 分别表示组成盐溶液的纯水、阳离子和阴离子。

G_{ai} 的表达式:

$$\frac{G_{ai}}{RT} = -\frac{32}{9} \frac{\pi}{T} \eta_w \sum_{j=1}^3 \rho_j \frac{\varepsilon_{ij}}{k} (\sigma_{ij}^*)^3 - \frac{4}{3} \frac{\pi}{kT} \frac{\rho_w N \mu_w^2 (N \alpha_i)}{(\sigma_{iw}^*)^3 \eta_w} - \frac{32}{9} \frac{\pi}{T} \eta_w \left[\frac{\rho_1 \varepsilon_{i1} (\sigma_{i1}^*)^3}{k} + \frac{\rho_2 \varepsilon_{i2} (\sigma_{i2}^*)^3}{k} + \frac{\rho_3 \varepsilon_{i3} (\sigma_{i3}^*)^3}{k} \right] - \frac{4}{3} \frac{\pi}{kT} \frac{\rho_w N \mu_w^2 (N \alpha_i)}{(\sigma_{iw}^*)^3 \eta_w} \quad (12)$$

其中

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$$

$$\sigma_{ij}^* = F(T) (\sigma_i^* + \sigma_j^*) / 2 \quad (j=1,2,3)$$

$$F(T) = 16280/T^2 - 141.75/T + 1.2978$$

式中 μ_w 表示纯水的偶极矩, $\mu_w = 1.84 \times 10^{-18} (\text{erg} \cdot \text{cm})^{1/2}$; α_i 表示溶解气体 i 的极化率, $\text{cm}^3/\text{molecule}$; k 表示玻尔兹曼常量; ε_i 表示色散力强度, J 。

根据上述公式, 利用定标粒子理论参数 (表 1) [22] 和溶液密度数据, 修正得到液相中存在盐时各溶解气的 Henry 常数。

表 1 定标粒子理论参数表

类型	σ/nm	ε_i/K	$10^{24} \alpha_i / (\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1})$
纯水	0.275	85.3	1.59
CO_2	0.332	300.0	2.59
CH_4	0.413	160.0	2.70
Na^+	0.190	147.4	0.21
Cl^-	0.362	225.5	3.02

1.4 计算步骤

由 Wilson 公式确定平衡常数的初值:

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left[5.42(1+\omega) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (13)$$

物质平衡方程:

$$\begin{cases} n_{\text{aq}} + n_{\text{g}} = 1 \\ x_i n_{\text{aq}} + y_i n_{\text{g}} = z_i \\ \sum_i x_i = 1 \\ \sum_i y_i = 1 \end{cases} \quad (14)$$

式中 n_{aq} 表示水相的摩尔分数; n_{g} 表示气相的摩尔分数; z_i 表示组分 i 的总摩尔数; T_{ci} 、 p_{ci} 分别表示组分 i 的临界温度、临界压力, K 、 Pa ; ω 表示组分的偏心因子, 无因次。

根据 Rachford—Rice 方程计算 x_i , 进一步计算 y_i :

$$\begin{cases} \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + (K_i - 1) n_{\text{g}}} = 0 \\ x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1) n_{\text{g}}} \\ y_i = \frac{z_i K_i}{1 + (K_i - 1) n_{\text{g}}} \end{cases} \quad (15)$$

按照图 2 的计算框图编程计算气相和水相组成, 从而得到酸性天然气—地层水体系水相中天然气溶解量和气相饱和含水量。

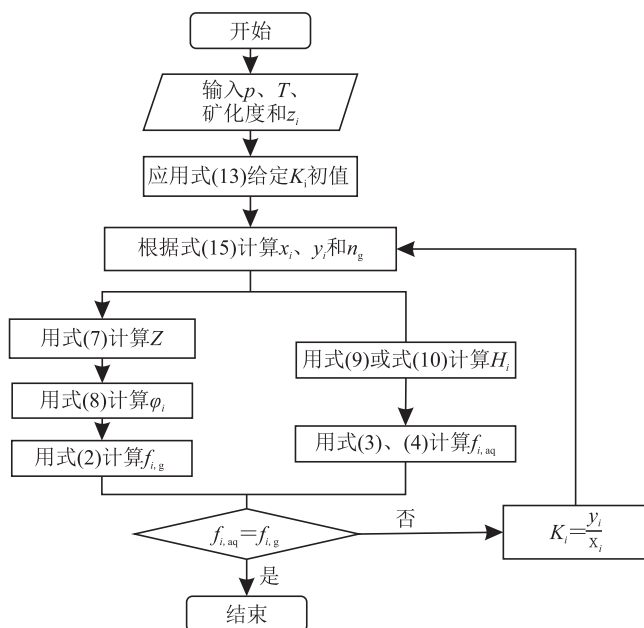


图 2 相平衡计算流程图

2 模拟计算及影响因素分析

2.1 模型准确性验证

将模型应用于含 CO₂、H₂S 天然气与纯水、盐水多组分体系的相平衡计算，计算纯水和盐水中气体的溶解度和天然气的饱和含水量，并与前人的实验数据进行对比，验证模型的准确性。根据模型计算值与实验值的平均相对偏差（ARD）评判模型的计算精度，平均相对偏差计算公式如下：

$$ARD = \frac{1}{N} \left(\frac{|x_{cal} - x_{exp}|}{x_{exp}} \right) \times 100\% \quad (16)$$

式中 x_{cal} 表示计算值； x_{exp} 表示实验测量值； N 表示数据个数。

模型对体系的相平衡计算误差如表 2 所示。对比可见，模型计算的液相中气体溶解量与实测值之间的平均相对偏差为 5.3%，计算的天然气饱和含水量与实测值之间的平均相对偏差为 4.55%。结果表明，在给定条件下，计算值与实验结果吻合较好。建立的改进 PR—Henry 模型能够应用于酸性天然气和纯水、不同含盐量盐水等多组分体系的相平衡计算，可以较为准确地计算不同温度、压力、酸气含量和含盐量条件下天然气—水 / 盐水体系的气体溶解量和天然气饱和含水量。

表 2 模型对体系的相平衡计算误差表

类型	体系	温度 /K	压力 /MPa	N/ 个	ARD	误差平均值	参考文献
溶解气	CH ₄ 、H ₂ O	298.2 ~ 444.3	2.3 ~ 68.9	71	3.35%	5.30%	Culberson 等 ^[23]
	CH ₄ 、H ₂ O	324.2 ~ 375.2	5.6 ~ 58.0	12	4.89%		郑大庆等 ^[24]
	CH ₄ 、H ₂ O	283.2 ~ 303.2	2.0 ~ 40.3	17	5.93%		Wang 等 ^[25]
	CO ₂ 、H ₂ O	285.0 ~ 298.0	5.0 ~ 40.0	16	3.84%		Teng 等 ^[26]
	CO ₂ 、H ₂ O	278.0 ~ 293.0	0.1 ~ 29.5	34	5.37%		Teng 等 ^[27]
	CO ₂ 、H ₂ O	298.2 ~ 448.2	1.09 ~ 17.55	35	5.56%		Hou 等 ^[28]
	CH ₄ 、CO ₂ 、H ₂ O	344.2	10.0 ~ 100.0	18	8.98%		Dhima 等 ^[29]
	CH ₄ 、CO ₂ 、H ₂ O	324.0 ~ 376.0	10.7 ~ 50.6	42	6.61%		Qin 等 ^[30]
	CH ₄ 、H ₂ O、0 ~ 2.7 mol NaCl	298.2 ~ 303.2	1.46 ~ 5.26	31	3.19%		Duffy 等 ^[31]
	CH ₄ 、H ₂ O、0 ~ 4 mol NaCl	324.7 ~ 398.2	10.1 ~ 61.6	51	5.27%		O'Sullivan 等 ^[32]
天然气饱和含水	CH ₄ 、H ₂ O	283.1 ~ 318.1	1.01 ~ 34.61	45	8.26%	4.55%	Chapoy 等 ^[33]
	CH ₄ 、H ₂ O	277.8 ~ 297.6	0.49 ~ 4.37	22	3.77%		Chapoy 等 ^[34]
	CH ₄ 、CO ₂ 、H ₂ O	311.2 ~ 344.2	6.9 ~ 13.8	6	6.40%		Processors ^[35]
	CH ₄ 、H ₂ S、H ₂ O	344.3	2.47 ~ 9.62	6	1.63%		Lukacs 等 ^[36]
	CH ₄ 、CO ₂ 、H ₂ S、H ₂ O	322.0 ~ 366.0	1.38 ~ 10.34	8	2.67%		Ng 等 ^[37]

2.2 天然气溶解量影响因素分析

2.2.1 CO₂ 含量的影响

应用模型计算温度为 323.15 K 条件下，不同 CO₂ 含量的天然气在 NaCl 含量为 20 000 mg/L 地层盐水中溶解量随压力的变化。如图 3-a 所示，受 CH₄ 和 CO₂ 组成的影响，天然气（CH₄ 和 CO₂ 的混合气体）在地层盐水中溶解摩尔百分数随 CO₂ 含量增加明显增加。由于 CH₄ 与 CO₂ 之间存在竞争溶解，天然气中 CH₄ 在地层水中溶解的摩尔百分数随 CO₂ 含量增加而减小（图 3-b）。对比图 3-a、b，可以发现，CO₂ 在地层盐水中的溶解量远高于 CH₄ 的溶解量。因此，

在计算 CO₂ 含量较高的天然气溶解量时，不能仅用甲烷溶解度来表示天然气溶解度。

2.2.2 温度压力的影响

不同温度压力下，组成为 95%CH₄+ 5%CO₂ 天然气在 NaCl 含量为 20 000 mg/L 地层盐水中的溶解量变化如图 4 所示。天然气在地层盐水中的溶解量随压力的增加而增加，压力较低时天然气溶解量上升较快，而在压力较高时增加相对较慢，与前人得出的规律一致。在气藏开发早期，地层压力变化较小，对地层水中溶解气的影响较小；在气藏开发后期，地层压力下降幅度大，地层水中溶解的天然气释放出

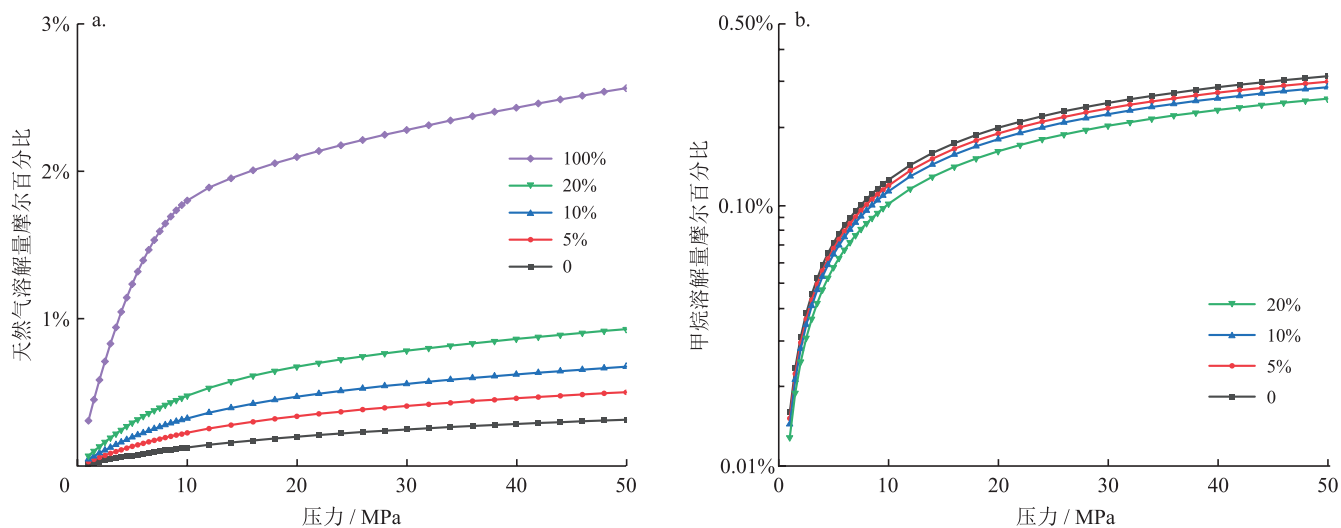
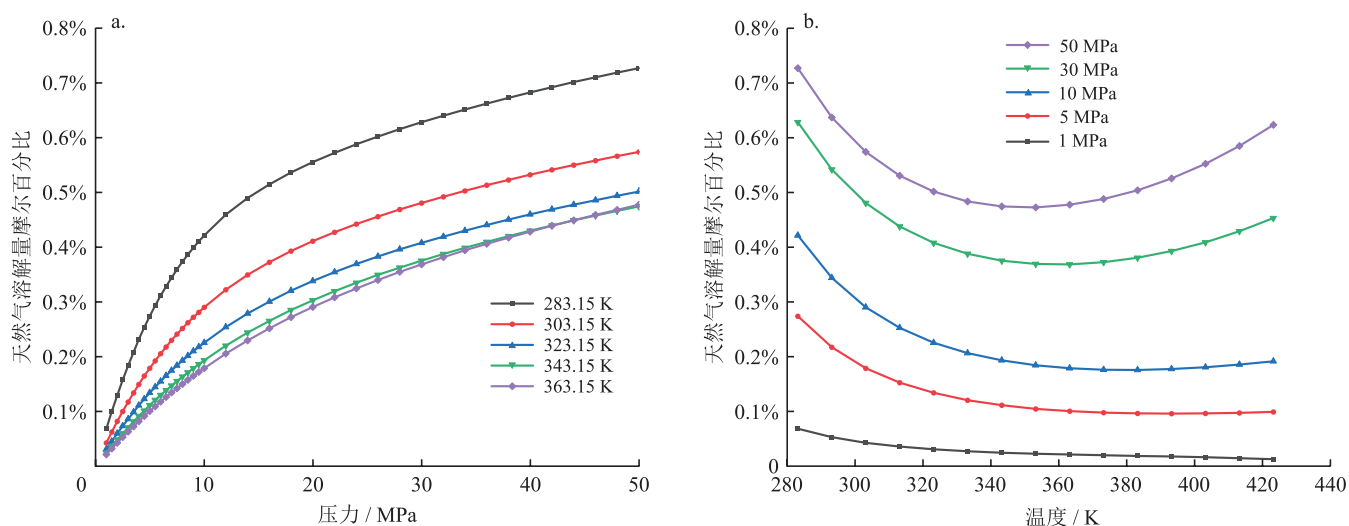
图3 不同 CO₂ 含量下天然气、甲烷在地层盐水中的溶解量随压力变化图

图4 天然气在地层盐水中的溶解量随压力、温度变化图

来, 产量增加^[9]。

温度对天然气溶解量的影响较为复杂: 在压力较高时, 天然气溶解量随着温度的升高而降低, 达到最小值后随着温度的升高而升高。压力较高时, 温度对天然气溶解度的影响较大; 而在较低压力下, 温度对天然气溶解度的影响不明显, 曲线变化较小。

2.2.3 矿化度的影响

温度为 323.15 K 条件下, 组成为 95%CH₄+ 5%CO₂ 天然气在不同含盐量地层水中的溶解量随压力的变化如图 5 所示, 天然气在地层盐水中的溶解量随地层水含盐量的增加而降低。地层水含盐量的增加一方面导致能与气体分子发生水合作的游离水减少, 另一方面使溶液中能容纳气体分子的有效间隙度减小, 从而导致天然气的溶解量降低^[38]。压力较低时,

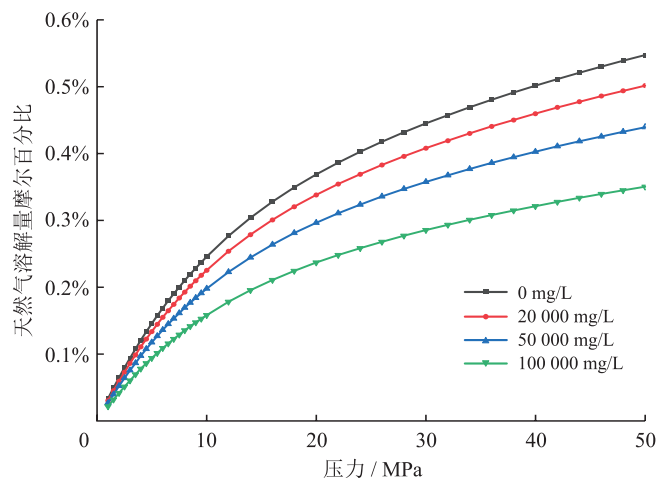


图5 不同含盐量盐水体系天然气的溶解量随压力变化图

地层水含盐量对天然气溶解度的影响有限, 而在较高压力下有明显影响。

2.3 天然气饱和含水量影响因素分析

2.3.1 酸气含量的影响

应用改进的 PR—Henry 模型模拟计算 323.15 K

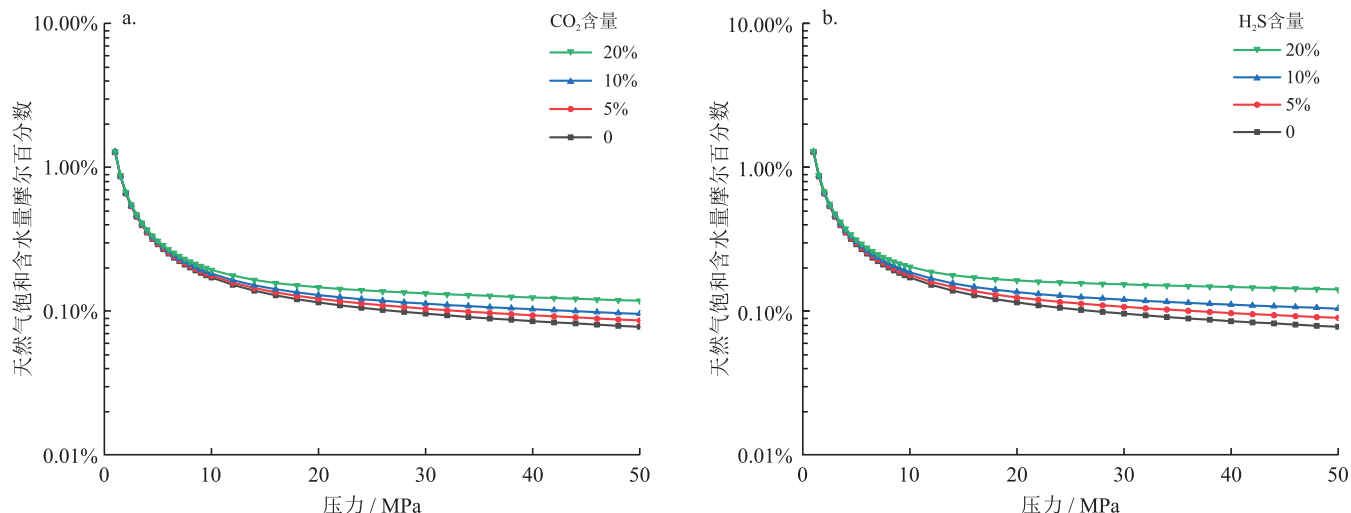


图 6 不同酸气含量天然气的饱和含水量随压力变化图

2.3.2 温度压力的影响

模拟计算不同温度压力下组成为 90%CH₄+5%CO₂+5%H₂S 的酸性天然气与 NaCl 含量为 20 000 mg/L 的盐水体系天然气的饱和含水量。如图 7-a 所示，天然气饱和含水量与压力呈负相关关系，压力越大饱和含水量越小。在压力较低时下降的斜率相对较大，

而在压力较高时下降的斜率相对较小。

在不同温度下，压力的影响效果也不同（图 7-b）。温度较低时，天然气的饱和含水量随压力变化很小，且饱和含水量较低。温度较高时，压力对天然气的饱和含水量影响明显，且低压范围内天然气饱和含水量随压力增大下降明显，这与以往的研究^[39-40]一致。

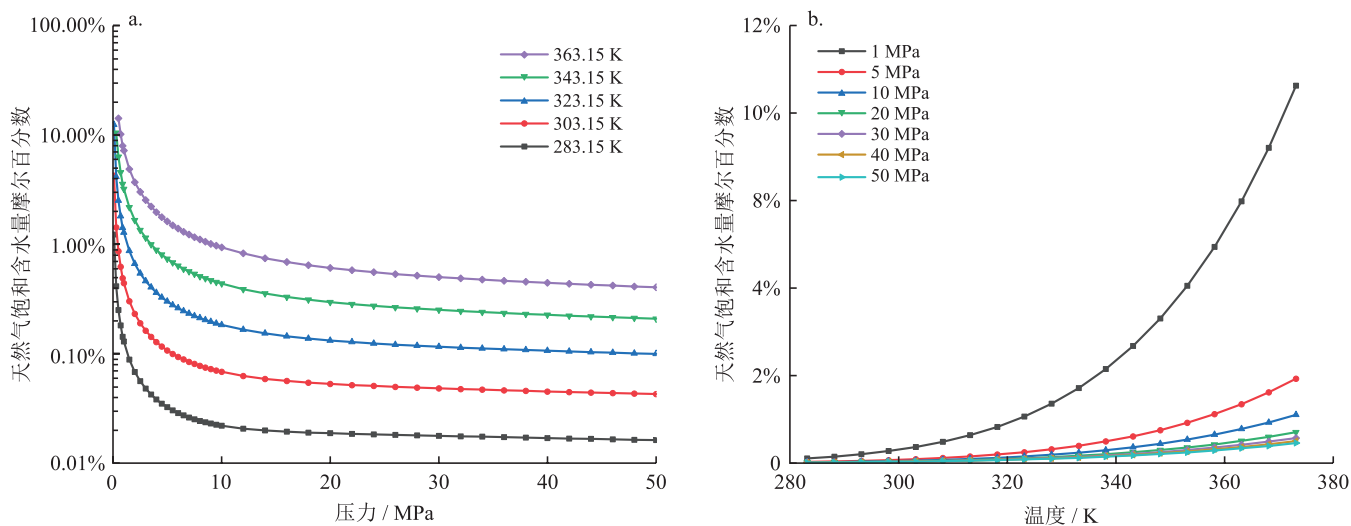


图 7 天然气饱和含水量随压力、温度变化图

在实际气藏开发中，由于存在压降漏斗，近井地带地层压力较小且下降较快，地层孔隙中的水蒸发到天然气中，导致气相中的水组分含量显著增加，产生储层干化现象^[41]。温度的改变会使体系中分子

动能发生变化，从而改变相间传质作用，影响气相中气体分子进入水相以及水蒸发到气相的能力。天然气的饱和含水量与温度呈正相关关系，在压力较低时，温度对天然气的饱和含水量的影响更加明显。

在气藏生产过程中, 气体从地层产出到地面管线后, 温度和压力更低, 容易产生凝析水。

2.3.3 矿化度的影响

盐的存在能减小水组分的逸度, 从而减小水的蒸发量^[3]。模拟计算了不同压力下, 组成为 90%CH₄+5%CO₂+5%H₂S 的酸性天然气与不同 NaCl 含量盐水体系天然气的饱和含水量(图8)。地层水矿化度增大, 天然气的饱和含水量减小, 但总体上矿化度的影响较小。

前人提出的水相中存在盐使气相含水量减小的修正公式^[11]可以表示为:

$$F_{\text{salt}} = 1 - 4.920 \times 10^{-3} w_{\text{salt}} - 1.767 \times 10^{-4} w_{\text{salt}}^2 \quad (17)$$

式中 F_{salt} 表示盐的修正系数; w_{salt} 表示盐水中盐的质量百分数。

利用修正公式计算 NaCl 含量为 20 000 mg/L、50 000 mg/L 和 100 000 mg/L 的修正系数分别为 0.995、0.971 和 0.968。可以看出含盐量对天然气的饱和含水量影响较小, 与模型计算得出的结论相似。

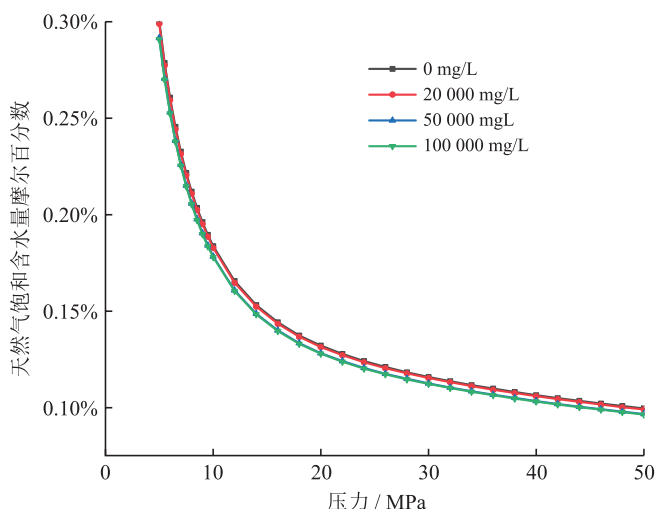


图8 不同含盐量盐水体系酸性天然气饱和含水量随压力变化图

3 结论与认识

通过对天然气在地层盐水中的溶解量和酸性天然气饱和含水量的模拟计算及影响因素分析, 得到以下结论和认识:

1) 根据逸度—活度理论并应用定标粒子理论对含盐溶液进行修正建立的改进 PR—Henry 模型, 模拟计算一定温度、压力和物质组成的天然气在地层盐水中的溶解量和酸性天然气饱和含水量。计算结果与实验数据对比, 平均相对误差仅为 5.3% 和 4.55%, 与实验结果吻合较好。

2) 天然气在地层水中的溶解量受天然气组成、温度、压力和地层水含盐量的影响。天然气中 CO₂ 含量增加时天然气溶解量增加, 但是甲烷的溶解量减小; 在天然气开发过程中, 天然气溶解量随压力的增加而增加, 压力较低时天然气溶解量上升较快, 而在压力较高时增加相对较慢; 温度对天然气溶解量的影响较为复杂, 较高压力下, 天然气溶解量随着温度的升高而降低, 达到最小值后随着温度的升高而升高, 而压力较低时, 对天然气溶解度的影响不明显; 地层水矿化度对天然气溶解的影响较大, 溶解度随地层水含盐量的增加而降低。

3) 天然气饱和含水量受温度和压力影响十分明显。温度越高, 天然气饱和含水量越大。天然气饱和含水量随 CO₂、H₂S 等酸性气体含量增加而增大; 天然气饱和含水量随地层水矿化度增加而减小, 但变化程度较小; 随着地层压力下降, 天然气的饱和含水量增大, 证实了气藏开发过程中近井地带易出现储层干化现象。

参 考 文 献

- [1] 赵永胜, 周文. 川西坳陷须二气藏凝析水地球化学特征及成因初探[J]. 天然气地球科学, 1995, 6(1): 30-33.
ZHAO Yongsheng, ZHOU Wen. Geochemical characteristics and genesis of condensate water in Xu-2 gas reservoir, western Sichuan Depression[J]. Natural Gas Geoscience, 1995, 6(1): 30-33.
- [2] 刘江涛, 黄志龙, 朱建成, 等. 莺歌海盆地水溶相天然气析出成藏特征[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2014, 38(1): 32-39.
LIU Jiangtao, HUANG Zhilong, ZHU Jiancheng, et al. Characteristics of water-soluble gas exsolution and accumulation in Yinggehai Basin[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(1): 32-39.
- [3] 涂多运, 邓道明, 董勇, 等. 天然气—水/盐水体系相平衡计算[J]. 天然气工业, 2013, 33(8): 125-129.
TU Duoyun, DENG Daoming, DONG Yong, et al. Phase equilibrium calculation of a natural gas-water/brine system[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(8): 125-129.
- [4] CHAPOY A, MOHAMMADI A H, RICHON D, et al. Gas solubility measurement and modeling for methane-water and methane-ethane-n-butane-water systems at low temperature conditions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 220(1): 113-121.
- [5] SUN Rui, LAI Shaocong, DUBESSY J. Calculation of vapor-liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part III. Extension to water-light hydrocarbons systems[J]. Geochimica et

- Cosmochimica Acta, 2014, 125: 504-518.
- [6] 侯大力, 罗平亚, 王长权, 等. 高温高压下 CO_2 在水中溶解度实验及理论模型[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, 45(2): 564-572.
- HOU Dali, LUO Pingya, WANG Changquan, et al. Experimental research and theoretical model for CO_2 solubility in water under high temperature and high pressure[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2015, 45(2): 564-572.
- [7] ZHAO Haining, LVOV S N. Phase behavior of the CO_2 - H_2O system at temperatures of 273–623 K and pressures of 0.1–200 MPa using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with a modified Wong-Sandler mixing rule: An extension to the CO_2 - CH_4 - H_2O system[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 417: 96-108.
- [8] 李靖. 高温高压高含 CO_2 天然气在地层水中溶解度理论研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- LI Jing. Theoretical study on solubility of high CO_2 content natural gas in formation water at high temperature and high pressure[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [9] LIU Guangfeng, HE Leiyu, FAN Zhaoqi, et al. Investigation of gas solubility and its effects on natural gas reserve and production in tight formations[J]. Fuel, 2021, 295: 120507.
- [10] 诸林, 王兵. 天然气含水量的估算[J]. 天然气工业, 1995, 15(6): 57-61.
- ZHU Lin, WANG Bing. Water content estimation of natural gas[J]. Natural Gas Industry, 1995, 15(6): 57-61.
- [11] MOHAMMADI A H, SAMIEYAN V, TOHIDI B. Estimation of water content in sour gases[C]//SPE Europe/EAGE Annual Conference. Madrid: SPE, 2005: SPE-94133-MS.
- [12] 宁中华. 天然气饱和含水量计算方法[J]. 油气田地面工程, 2013, 32(2): 29-30.
- NING Zhonghua. Calculation method of saturated water content of natural gas[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2013, 32(2): 29-30.
- [13] 诸林, 李璐伶, 覃丽, 等. 酸性天然气含水量的公式化计算方法及其适应性分析[J]. 天然气工业, 2014, 34(6): 123-129.
- ZHU Lin, LI Luling, QIN Li, et al. Formula calculation methods of water content in sour natural gas and their adaptability analysis[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 123-129.
- [14] 王治红, 诸佳, 刘昱, 等. 天然气含水量计算的程序化实现[J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(6): 723-727.
- WANG Zhihong, ZHU Jia, LIU Yu, et al. Estimate water content of natural gas based on the Visual Basic[J]. Computers and Applied Chemistry, 2015, 32(6): 723-727.
- [15] ZIRRAHI M, AZIN R, HASSANZADEH H, et al. Mutual solubility of CH_4 , CO_2 , H_2S , and their mixtures in brine under subsurface disposal conditions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 324: 80-93.
- [16] VALTZ A, CHAPOY A, COQUELET C, et al. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 226: 333-344.
- [17] CHAPOY A, HAGHIGHI H, BURGASS R, et al. On the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) systems at low temperatures: Experimental and modelling[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 47: 6-12.
- [18] 段行知, 蒋洪, 周道菊, 等. 应用状态方程求解天然气饱和含水量[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(6): 428-430.
- DUAN Xingzhi, JIANG Hong, ZHOU Daoju, et al. The application of state equations to calculate the saturation water content of natural gas[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2006, 35(6): 428-430.
- [19] 张师傅. 含 CO_2 、 H_2S 天然气—地层水互溶实验及模拟研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- ZHANG Shibo. Experimental and simulation study on the miscibility of gas and formation water containing CO_2 and H_2S [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.
- [20] LI Zhidong, FIROOZABADI A. Cubic-plus-association equation of state for water-containing mixtures: Is "cross association" necessary?[J]. AIChE Journal, 2009, 55(7): 1803-1813.
- [21] PENG Dingyu, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(1): 59-64.
- [22] LI Y K, NGHIEM L X. Phase equilibria of oil, gas and water/brine mixtures from a cubic equation of state and henry's law[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1986, 64(3): 486-496.
- [23] CULBERSON O L, MCKETTA J J, Jr. Phase equilibria in hydrocarbon-water systems III-The solubility of methane in water at pressures to 10,000 PSIA[J]. Journal of Petroleum Technology, 1951, 3(8): 223-226.
- [24] 郑大庆, 高军, 孙大平, 等. 高温高压下气体在水/地层水中的溶解度实验装置的建立和校核[J]. 高校化学工程学报, 1996, 10(1): 59-63.
- ZHENG Daqing, GAO Jun, SUN Daping, et al. Gas solubilities in water/formation water at high temperature and high pressure building up an apparatus and examining its reliability[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1996, 10(1): 59-63.
- [25] WANG Lukun, CHEN Guangjin, HAN Guanghe, et al. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor[J]. Fluid Phase Equilibria, 2003, 207(1/2): 143-154.
- [26] TENG H, YAMASAKI A, CHUN M K, et al. Solubility of liquid CO_2 in water at temperatures from 278 K to 293 K and pressures

- from 6.44 MPa to 29.49 MPa and densities of the corresponding aqueous solutions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1997, 29(11): 1301-1310.
- [27] TENG H, YAMASAKI A. Pressure-mole fraction phase diagrams for CO₂-pure water system under temperatures and pressures corresponding to ocean waters at depth to 3000 M[J]. Chemical Engineering Communications, 2002, 189(11): 1485-1497.
- [28] HOU Shuxin, MAITLAND G C, TRUSLER J P M. Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide+water) mixture at temperatures from 298.15K to 448.15K[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 73: 87-96.
- [29] DHIMA A, DE HEMPTINNE J C, JOSE J. Solubility of hydrocarbons and CO₂ mixtures in water under high pressure[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 38(8): 3144-3161.
- [30] QIN Junfeng, J. ROSENBAUER R, DUAN Zhenhao. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria of the H₂O+CO₂+CH₄ ternary system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008, 53(6): 1246-1249.
- [31] DUFFY J R, SMITH N O, NAGY B. Solubility of natural gases in aqueous salt solutions—I: Liquidus surfaces in the system CH₄-H₂O-NaCl-CaCl₂ at room temperatures and at pressures below 1000 psia[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, 24(1/2): 23-31.
- [32] O'SULLIVAN T D, SMITH N O. Solubility and partial molar volume of nitrogen and methane in water and in aqueous sodium chloride from 50 to 125.deg. and 100 to 600 atm[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(7): 1460-1466.
- [33] CHAPOY A, COQUELET C, RICHON D. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 K and pressures up to 34.5 MPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2003, 214(1): 101-117.
- [34] CHAPOY A, MOHAMMADI A H, TOHIDI B, et al. Estimation of water content for methane + water and methane + ethane + n-butane + water systems using a new sampling device[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(4): 1157-1161.
- [35] PROCESSORS G, Suppliers Association. GPSA engineering data book[M]. Tulsa: GPSA, 1998.
- [36] LUKACS J, ROBINSON D B. Water content of Sour hydrocarbon systems[J]. SPE Journal, 1963, 3(4): 293-297.
- [37] NG H J, NG H J, CHEN C J, et al. Water content of natural gas systems containing acid gas: GPA Project 945[M]. [S.l.]: Gas Processors Association, 2001.
- [38] 付晓泰, 王振平, 卢双舫, 等. 天然气在盐溶液中的溶解机理及溶解度方程 [J]. 石油学报, 2000, 21(3): 89-94.
- FU Xiaotai, WANG Zhenping, LU Shuangfang, et al. Mechanism of natural gas dissolving in brines and the dissolving equation[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, 21(3): 89-94.
- [39] 陈丽群, 孙雷, 张立强. 天然气中水含量影响因素及脱水工艺探讨 [J]. 油气藏评价与开发, 2013, 3(1): 59-64.
- CHEN Liqun, SUN Lei, ZHANG Liqiang. Influence factors of water content in natural gas and discussion of the dehydration process[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2013, 3(1): 59-64.
- [40] 肖峰, 岳君, 李志超, 等. 苏里格气田致密砂岩气藏效益开发含水饱和度上限 [J]. 新疆石油地质, 2022, 43(3): 335-340.
- XIAO Feng, YUE Jun, LI Zhichao, et al. Upper limit of water saturation for profitable development of tight sandstone gas reservoirs in Sulige gas field[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2022, 43(3): 335-340.
- [41] 鲁洪江, 杨洪志, AMRO M M, 等. 地下储气库注采循环过程中储层干化问题研究 [J]. 石油钻探技术, 2018, 46(4): 1-8.
- LU Hongjiang, YANG Hongzhi, AMRO M M, et al. Drying process in underground gas storage reservoir[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2018, 46(4): 1-8.

(修改回稿日期 2024-04-02 编辑 董 莎)



本文互动