

文章编号:1673-5005(2011)02-0006-06

高温高压条件下甲烷和二氧化碳溶解度试验

范泓澈¹, 黄志龙¹, 袁 剑², 高 岗¹, 童传新³, 冯 冲¹

(1. 中国石油大学 地球科学学院, 北京 102249; 2. 中国石化 西南油气分公司川西采气厂, 四川 德阳 618000;
3. 中海石油有限公司 湛江分公司, 广东 湛江 523057)

摘要:根据不同温度和压力条件下测得的甲烷和二氧化碳两种气体在碳酸氢钠型水中的溶解度数据,对两种气体的溶解度与温度、压力及地层水矿化度之间的关系进行研究。结果表明:在地层水中的溶解机制不同,导致两种气体的溶解度值随温度、压力条件的变化具有不同的演变特征;综合前人低温(小于 90 ℃)测试的溶解度数据,可将甲烷溶解度与温度之间的演变关系划分为缓慢递减(0~80 ℃)、快速递增(80~150 ℃)和缓慢递增(大于 150 ℃)3 个阶段;二氧化碳溶解度随温度的升高而逐渐降低,随压力升高而逐渐增大,其溶解与析离能力受压力影响更为明显;实际地层中,两种气体间溶解度的差异演变影响了天然气的空间分布。

关键词:高温高压; 甲烷; 二氧化碳; 溶解度; 析离能力

中图分类号:TE 133.1 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1673-5005.2011.02.002

Experiment on solubility of CH₄ and CO₂ at high temperature and high pressure

FAN Hong-che¹, HUANG Zhi-long¹, YUAN Jian², GAO Gang¹, TONG Chuan-xin³, FENG Chong¹

(1. College of Geosciences in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. Chuanxi Gas Production Factory, Southwest Oil and Gas Field Branch, SINOPEC, Deyang 618000, China;
3. Zhanjiang Branch Company, CNOOC, Zhanjiang 523057, China)

Abstract: The relationships between the solubility of the two gases and temperature, pressure as well as the salinity of formation water were studied based on the solubility data of methane gas(CH₄) and carbon dioxide gas(CO₂) in sodium bicarbonate type water at different temperature and pressure. The results show that the different dissolution mechanism in the formation water results in solubility values of two gases with the different evolution characteristics as temperature and pressure changing. Connecting with the predecessors' experimental results under low-temperature condition(less than 90 ℃), the relationships of the solubility of methane gas and temperature were divided into three stages of slowly descending phase(0~80 ℃), rapidly increasing phase(80~150 ℃) and slowly increasing phase(greater than 150 ℃). The solubility of carbon dioxide gas dissolving in formation water gradually decreases with temperature increasing and gradually increases with pressure increasing, so it is obvious that the pressure controls the dissolution and exsolution of carbon dioxide gas in formation water. The differential evolution characteristics of the solubility between two kinds of gases affect the spatial distribution of natural gas.

Key words: high temperature and high pressure; methane gas; carbon dioxide; solubility; exsolved capacity

含油气盆地中地层水广泛分布,是油气运移的重要介质。天然气自烃源岩生成后,首先进入孔隙水介质中发生溶解作用,溶解后多余的天然气才能以气态进行运移和聚集,因此正确认识天然气在地层水中的溶解能力对掌握天然气富集成藏规律具有

重要意义。近 30 年来,国内外学者对天然气的溶解度进行了大量试验研究,获得了许多宝贵的气体溶解度数据。其中, Sultanov^[1]、Висоцкий^[2]、郝石生^[3]和高军等^[4]对烃类气体的溶解能力进行试验测定,提出温度、压力和矿化度是影响溶解度的主要

收稿日期:2010-09-10

基金项目:国家“973”重点基础研究发展计划项目(2007CB209503);中国海洋石油有限公司综合科研项目(Z2008SLZJ-FN0149)

作者简介:范泓澈(1983-),男(汉族),黑龙江哈尔滨人,博士研究生,主要从事油气藏形成与分布研究。

因素,并指出甲烷溶解度与深度呈非线性关系。此外,Diamond^[5]、Spycher 及吉远辉等^[6-8]对二氧化碳的溶解度进行试验研究,深化了对非烃类气体溶解能力的认识。然而,受试验装备技术水平的限制,前人对气体溶解度的测定仅限于 140 ℃ 和 60 MPa 以下,更高温度、压力条件下天然气在地层水中的溶解能力尚不清楚,这制约了对深层气藏的勘探与开发。因此,笔者借助 PYQ-1 型配样器和双缸并联恒速恒压泵等先进设备,将试验温度设定在 90 ~ 200 ℃,压力设定在 20 ~ 120 MPa,分别对 CH₄ 和 CO₂ 两类具有代表性气体的溶解度值进行测定,并对两种气体溶解度的差异性变化特征及其对气藏的控制作用进行探索性研究。

1 试 验

1.1 试验准备

试验所用甲烷气取自中石化西南油气分公司川西气田的马蓬 3 井蓬莱镇组,组分含量达 95.19%。选用 CO₂ 气体纯度达 99.99%。地层水选用具有普遍性矿化度 (*M*) 值 (19.029、34.567 g/L) 的碳酸氢钠型水溶液,试验选取测定温度为 90 ~ 200 ℃,压力为 20 ~ 120 MPa。试验仪器由配样器 PYQ-1 型、恒速恒压泵 (双缸并联) 和美国 HP-6890 型气相色谱、液氮冷凝器等装置组成。

1.2 试验流程

首先,借助加压泵将气样注入装有适量地层水

的溶解室内,并加压至指定压力。然后,通过升温系统把温度升至测定温度,并保持恒温。在指定温度和压力条件下,待地层水和甲烷充分溶解达到平衡后 (在温压条件一致的条件下,测得气体在 6 ~ 20 h 内的溶解度值相对误差均小于 2%)。因此,本次试验选定气体与水溶解时间超过 6 h 即可达到溶解平衡),释放溶有气体的地层水。经冷凝器快速冷却,在常温常压条件下,测量地层水和溶解气的体积。计算气水比值,即为气体在该温度压力条件下溶解度值。整个试验流程见图 1。

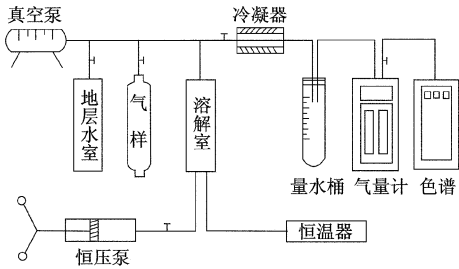


图 1 天然气溶解度试验流程

Fig.1 Flow program of gas solubility experiment

2 试验结果分析

通过试验与测试,共获得甲烷和二氧化碳两种气体在不同温度 (90、120、150、175、200 ℃) 和压力 (20、40、60、80、100、120 MPa) 条件下的有效溶解度数据 106 个。由这 106 个数据绘制成的溶解度与温度和压力的关系见图 2。

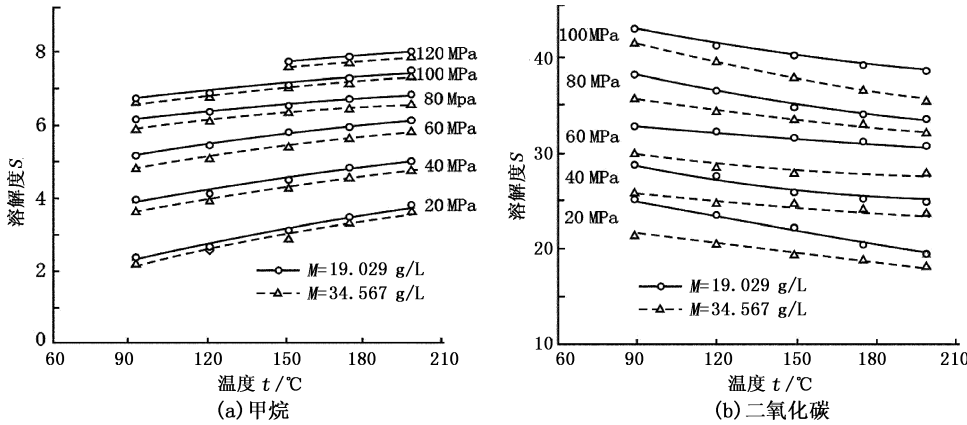


图 2 甲烷、二氧化碳气体在不同矿化度的碳酸氢钠水溶液中溶解度曲线

Fig.2 Solubility curve of methane and carbon dioxide gas in formation water with different salinity

2.1 甲烷溶解度

甲烷在地层水中的溶解度随温度的增加具有不同的递变特征。在低温 (90 ~ 150 ℃) 条件下,曲线变化较快,温度对天然气溶解度影响较大 (图 2);在高温 (大于 150 ℃) 条件下,曲线变化逐渐变缓,溶

解度递增幅度变小。压力对溶解度的影响与温度相似,等温条件下,压力越高,溶解度值增加幅度越小 (图 2(a))。溶解度的变化趋势表明,随着地层温度、压力的逐渐增大,甲烷气在地层水中的溶解度逐渐增大,但其溶解能力并不无限增大,而是趋近于一

极限值。

甲烷气的溶解度随地层水矿化度的增大,具有非线性递减的趋势。在低压(小于 20 MPa)条件下,矿化度对甲烷溶解度影响较小;压力为 40 ~ 60 MPa 时,矿化度对溶解度的影响幅度增大;在温度压力相同条件下,甲烷气体溶解度差值普遍都大于 0.3,尤其在 60 MPa 时其差值达到最大,这与 Baker^[9]、郝石生等^[3]的测定结果相一致。当压力为 80 ~ 120 MPa 时,矿化度对溶解度的影响逐渐变小,甚至不及低压阶段(图 2(a))。

相同温度压力条件下,试验测得甲烷气体溶解

度值较前人略低。主要受地层水矿化度和天然气甲烷组分含量影响,而受无机盐种类影响不大。一方面,天然气在水中的溶解度随矿化度的增加而减小,如本试验的地层水矿化度为 19.029 g/L,郝石生试验的地层水矿化度为 5.0 g/L,而 Sultanov 和 Висоцкий 选用的则是淡水(表 3)。另一方面,与其他烃类气体相比,甲烷气体具有更小的相对分子质量,在溶解能力上好于其他烃类气体,即甲烷组分含量越高,天然气的溶解度越大。可见,本次试验的结果合理。

表 3 甲烷溶解度试验结果对比

Table 3 Experimental results comparison of methane solubility

气样 CH ₄ 含量 φ/%	溶液矿化度 ρ _B /(g · L ⁻¹)	溶解度 S				备注
		t=90 ℃ p=20 MPa	t=90 ℃ p=40 MPa	t=120 ℃ p=20 MPa	t=120 ℃ p=40 MPa	
95.19	19.029	2.38	3.97	2.64	4.20	本次试验
99.99	20.408	2.41	3.99	2.66	4.21	高军
88.74	5.000	2.61	4.03	2.96	4.48	郝石生
纯甲烷	纯水	2.69	4.20	3.00	4.70	Висоцкий
纯甲烷	淡水	2.68	4.22	3.05	4.61	Sultanov

2.2 二氧化碳溶解度

试验结果(图 2(b))表明,二氧化碳在地层水中的溶解度具有随温度的升高而降低、随压力增大而增大的变化特征,但远远大于相同条件下甲烷的溶解度。这进一步验证了二氧化碳比甲烷更易溶解于地层水中。当温度为 90 ℃ 时,在低压(20 ~ 40 MPa)条件下,CO₂ 的溶解度随着压力的增大呈缓慢递增趋势。在高压(80 ~ 100 MPa)条件下,溶解度增幅较大。当温度为 200 ℃ 时,在低压(20 ~ 40 MPa)条件下,溶解度随着压力的增大而快速增加,但在高压(80 ~ 100 MPa)条件下溶解度增加幅度逐渐变小,与低温时呈相反的变化规律。当温度介于 90 ℃ 到 200 ℃ 之间时,溶解度值呈现过渡变化的特征。在同温同压条件下,二氧化碳气体在地层水中的溶解度随地层水矿化度的升高而降低,与甲烷的溶解度变化规律相似。

3 气体溶解度演变特征与地质意义

3.1 溶解度回归方程

通过对不同温度、压力、矿化度碳酸氢钠水溶液中天然气溶解度的测定,结合郝石生^[3]、高军等^[4,10]的低温天然气溶解度试验数据,分别得到了甲烷、二氧化碳两种气体溶解度与温度、压力和矿化度之间的回归方程式(1)~(3)。

(1) 甲烷的溶解度回归方程式为

当 t<90 ℃ 时,

$$S(p, t, M) = 3.94266 + 0.11199p - 0.00049p^2 - 0.0873t + 5.59368 \times 10^{-4}t^2 - 8.18224 \times 10^{-7}pM + 7.66273 \times 10^{-9}p^2M, R^2 = 0.999; \tag{1}$$

当 t≥90 ℃ 时,

$$S(p, t, M) = 0.33131 + 0.09392p - 0.00037p^2 + 0.00903t - 3.39715 \times 10^{-5}M + 3.97436 \times 10^{-9}p^2M + 1.83068 \times 10^{-7}tM - 2.84625 \times 10^{-9}tpM, R^2 = 0.9978. \tag{2}$$

烃类气体试验溶解度与回归公式计算的溶解度值(19.029 g/L)相对误差为 0 ~ 5%,平均误差约为 1.1%,拟合的数学模型精度可信。

(2) 二氧化碳气体溶解度回归方程式为

$$S(p, t, M) = 29.25405 + 0.21188p + 0.00016p^2 - 0.07848t + 0.00014t^2 - 0.0002M + 1.61 \times 10^{-6}pM - 1.3 \times 10^{-8}p^2M, R^2 = 0.9978. \tag{3}$$

二氧化碳气体试验溶解度与拟合计算的溶解度值(19.029 g/L)相对误差为 0.03% ~ 1.3%,平均误差约为 1.1%,拟合数学模型精度可信。

3.2 天然气微观溶解机制

前人认为气体在地层水中的溶解可归纳为物理溶解和化学溶解两部分,其中物理溶解能力应该随温度压力增加而增大^[8]。然而,大量研究表明水分

子一般很难被压缩,一定质量的水分子所能提供气体进入的最大空间必然有限。此外,依据李传统^[11]、宋玉琳^[12]等对气体分子力的研究,认为即使在没有碰撞的时刻,分子之间也存在相互作用,因此可认为地层水内外气体之间存在势能差(ΔE),其值越大,越有利于气体的物理充填溶解。其表达式为: $\Delta E = E_1 + E_2$,其中 E_1 是地层水内外气体的压能差,与温度、压力呈函数关系, E_2 是与气体分子间力有关的内能。当水分子间隙充填气体较少时,地层水内外气体分子间以引力为主, E_2 为正值;随温度的增加,气体分子充填数量逐渐增多,分子间距缩小,此时内外气体分子之间以斥力为主, E_2 逐渐变为负值(图3,其中,g代表气体分子,w代表水分子)。当 $|E_2| \approx |E_1|$ 时,地层水内外气体几乎处于平衡状态,天然气难以继续充填,孔隙填充溶解量趋于平稳。

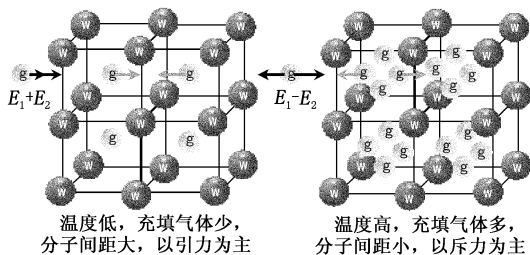
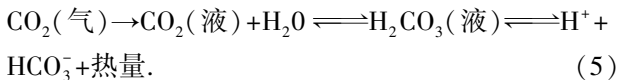
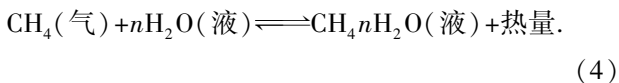


图3 气体物理填充溶解微观机制模型

Fig.3 Microscopic mechanism model of gas pore filling and dissolving

此外,化学溶解是天然气溶解在地层水中的另一原因,不同温压条件下,气体分子也可以与水分子之间进行各种化学反应,分子(原子)间以化学键的形式缔结,即



式(4)表明,低温条件下,甲烷与水可发生水合溶解作用(如可燃冰),依据化学平衡原理,随温度的升高,分子热运动加快,甲烷与水分子的缔合作用减弱。因此,甲烷化学溶解能力具有随温度增加而降低的趋势。式(5)表明, CO_2 是酸性氧化物,除部分可以与水发生水合溶解作用外,也可以与水反应形成新的产物 H_2CO_3 ,在水中属于弱电解质,可进一步少量电离,结构为同一个碳原子上连接两个羟基,具有不稳定性,属于放热反应。相同压力条件下, CO_2 与水作用的溶解气量也同样具有随温度增加而

减小的趋势。

3.3 甲烷气溶解度三段式演变特征

前人对同一水型,温度低于 90°C 的甲烷气溶解度试验测定数据较多^[3]。综合前人的试验测定结果与试验规律,在相同压力和地层水矿化度条件下,将甲烷溶解度与温度之间的变化关系划分为3个阶段。实际地层中,随地层埋藏深度的增加,溶解度的变化受温度、压力及地层水矿化度的综合作用,表现为不同深度段内甲烷溶解和析离能力存在差异。

第一阶段为缓慢递减阶段($0 \sim 80^\circ\text{C}$)。在压力不变的条件下,随温度升高,甲烷水合能力降低,孔隙填充能力逐渐增强^[13]。由于水合溶解气量减小的速率大于孔隙填充溶解气量增加的速率,在压力不变的条件下,甲烷气的总溶解度呈递减趋势,在约 80°C 时达到最小(图4)。然而,随着地层埋藏深度的增加,温度、压力往往呈递增变化,甲烷溶解度随温度的增加(温度小于 80°C) 而减小,随压力的增大而增大,其溶解能力是温度、压力共同作用的结果。以莺歌海盆地中央底辟带温度压力系统(地温梯度为 $4^\circ\text{C}/100\text{m}$,在约 2km 处出现超压)为例,计算埋深约 1km 处溶解度达到最低,对应地层温度约 58°C 。该深度范围内天然气易呈游离相分布。

第二阶段为快速递增阶段($80 \sim 150^\circ\text{C}$)。在压力相同、温度不同的条件下,随着温度的升高,地层水与甲烷之间的缔结能力继续减弱,但物理孔隙填充能力大幅增强,表现出地层水的总溶解气量迅速升高(图4)。该阶段对应地层深度为 $2 \sim 4\text{km}$ (地温梯度为 $4^\circ\text{C}/100\text{m}$)。同时,随地层压力增大,也会使溶解度快速增大,在超压盆地内,溶解度递增幅度更为明显,表现为甲烷溶解度曲线随实际地层埋藏深度的减小而快速降低。因此,在水溶气沿断裂等输导体系由深层向浅部运移过程中,溶解度的快速递减有利于水溶相甲烷气的快速析离成藏。

第三阶段为缓慢递增阶段(大于 150°C)。一般认为随着温度的增加,天然气在地层水的溶解度应该继承前一阶段的变化规律,但试验分析结果表明,当温度超过 150°C ,温度和压力对溶解度的影响开始变小,溶解度变化曲线趋于平缓(图4)。以莺歌海中央底辟带为例,在地层埋深大于 $4.5 \sim 5.5\text{km}$ 的强超压带内,随温度、压力的增加,溶解度递变梯度减小,地层水高溶解能力使得天然气主要以水溶相存在,且较低的溶解度变化梯度使地层水在运移过程中析出的天然气量很少。

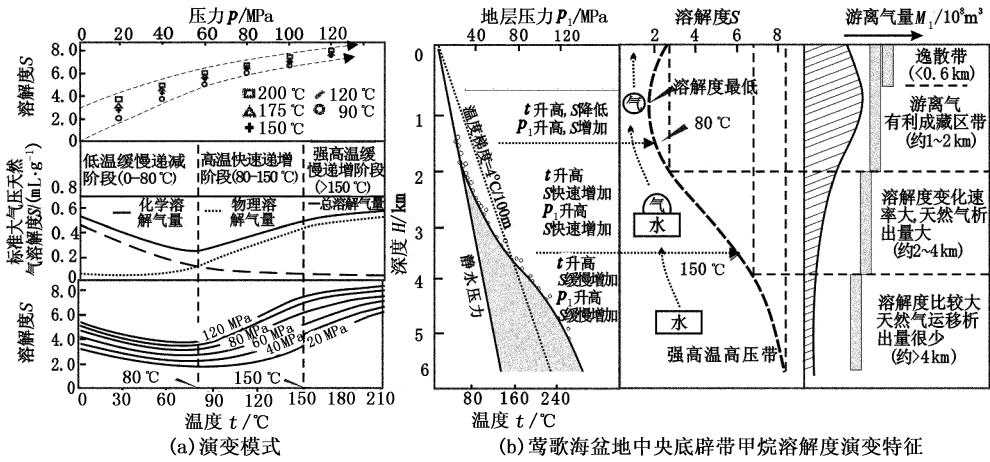


图 4 甲烷溶解度三段式演变模式

Fig. 4 Three-phase transformation characters of methane solubility

3.4 二氧化碳与甲烷溶解度对比关系

二氧化碳的溶解能力受分子结构、与水反应能力及分子物理填充能力的综合作用,其值与甲烷溶解度变化趋势存在明显不同。相同条件下,二氧化碳的溶解度具有随温度的升高而逐渐降低、随压力升高而逐渐增大的趋势。两种气体的溶解度试验数据对比结果表明,当温度为 90 °C、压力为 20 MPa 时,CO₂ 溶解度约为同温同压条件下甲烷溶解度的 10.4 倍。当温度为 200 °C、压力为 100 MPa 时,CO₂ 溶解度约为同温同压条件下甲烷溶解度的 5.2 倍(图 5)。因此,正确认识实际地层中两种气体之间的溶解能力差异对探寻天然气的运聚规律具有十分重要的意义。

我国南海北部的莺歌海盆地以沉积、沉降速率

快、地温梯度高、底辟构造发育为重要特征^[14]。东方 1-1 气田位于盆地中央底辟带,已发现的气藏组成特征表明,同一井区内,深层 CO₂ 气组分含量明显高于浅部地层(图 6)。

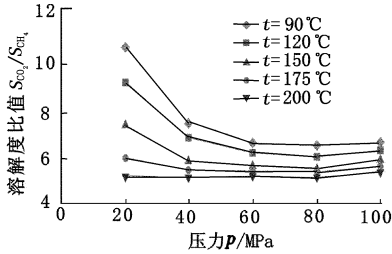


图 5 CO₂ 和 CH₄ 溶解度比值随温度、压力的变化关系

Fig. 5 Varying relationship of solubility ratio of CO₂ and CH₄ with temperature and pressure

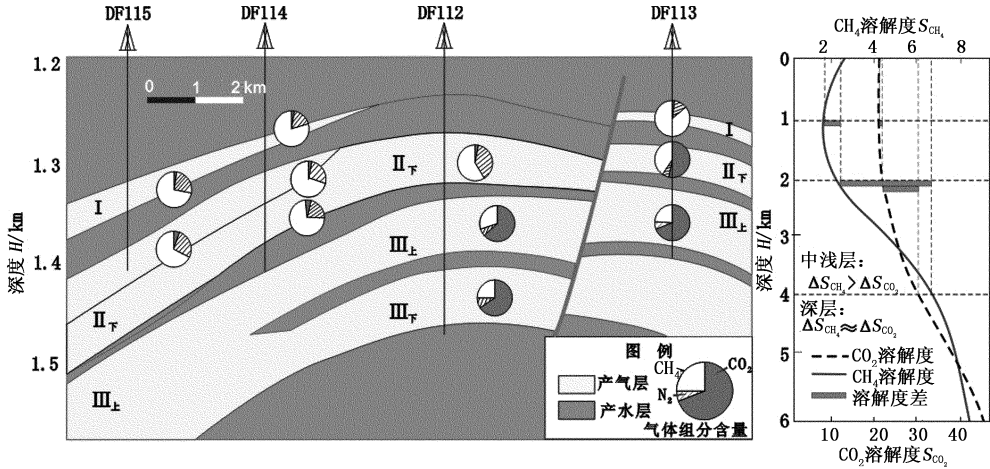


图 6 莺歌海盆地东方 1-1 气田气组分特征与溶解度之间的关系

Fig. 6 Relationship between gas components' feature and its solubility of Dongfang 1-1 gas field in Yinggehai Basin

结合研究区底辟构造带的幕式快速成藏机制,当地层压力接近或达到地层破裂压力时,底辟断裂

开启,深层超压流体向浅层快速集中排放,成为气体快速析离脱气的主要方式^[15]。利用溶解度回归方

程计算得到东方区 DF112 井 CH_4 和 CO_2 在不同深度地层水中的饱和溶解度曲线(图 6)。分析表明,在温度、压力共同作用下,二氧化碳的溶解能力受压力控制作用更为明显。相同深度段内,两种气体的溶解度变化特征存在明显差异。当溶解天然气的地层水沿底辟断裂由深层向浅层快速运移时,随地质条件改变,相同条件下甲烷溶解度变化幅度远比二氧化碳大,成为研究区浅层富集甲烷气藏的重要地质因素之一。

4 结 论

(1)两种气体在地层水中的溶解机制不同,随温度、压力及地层水矿化度等变化,两种气体的溶解度曲线变化特征存在差异。甲烷溶解度随温度的增加,具有缓慢递减阶段($0 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$)、快速递增阶段($80 \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$)和缓慢递增阶段(大于 $150\text{ }^\circ\text{C}$) 3 段式演变特征。二氧化碳溶解度具有随温度的升高而降低、随压力的升高而增大的特征。当地层温度、压力足够大时,两种气体的溶解能力均趋近于某一极值。

(2)实际地层中,受温度、压力共同作用,在溶有天然气的地层水由深层沿断裂等输导体系向浅层运移过程中,随温度、压力降低,两种气体饱和溶解度递变速率不同,导致纵向上不同气体析离脱气能力存在明显差异,成为影响天然气藏分布的重要因素之一。

参考文献:

- [1] SULTANOV R G, SKRIPKA V G, NAMIOT A YU. Solubility of methane in water at high temperatures and pressures: gasovaia promyshlennost [J]. AAPG Bulletin, 1972, 17(5): 6-7.
- [2] ВИСОЦКИЙ Н В. 天然气地质学[M]. 戴金星,译. 北京:石油工业出版社,1986:12-13.
- [3] 郝石生,张振英. 天然气在地层水中的溶解度变化特征及地质意义[J]. 石油学报,1993,14(2):12-21.
HAO Shi-sheng, ZHANG Zhen-ying. The characteristic of the solubility of natural gas in formation waters and it's geological significance[J]. Acta Petrolei Sinica, 1993, 14(2):12-21.
- [4] 高军,郑大庆,郭天民. 高温高压下甲烷在碳酸氢钠溶液中溶解度测定及模型计算[J]. 高校化学工程学报, 1996, 10(4):345-350.
GAO Jun, ZHENG Da-qing, GUO Tian-min. Determination and calculation of solubilities of CH_4 in aqueous

NaHCO_3 solution at high temperatures and high pressures [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1996, 10(4):345-350.

- [5] DIAMOND L W, AKINFIEV N N. Solubility of CO_2 in water from 1.5 to $100\text{ }^\circ\text{C}$ and from 0.1 to 100 MPa ; Evaluation of literature data and thermodynamic modeling [J]. Fluid Phase Equilibria, 2003, 208(1/2):265-290.
- [6] SPYCHER N, PRUESS K, ENNIS King J. CO_2 - H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2 . I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to $100\text{ }^\circ\text{C}$ and up to 600 bar [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(16):3015-3031.
- [7] CHAPOY A, MOHAMMADI, A H, CHARETON A, et al, Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide-water system[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(7):1794-1802.
- [8] JI Yuan-hui, JI Xiao-yan, FENG Xin, et al. Progress in the study on the phase equilibria of the CO_2 - H_2O and CO_2 - H_2O - NaCl systems[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15(3):439-448.
- [9] BARKER C. Development of abnormal and subnormal pressures in reservoirs containing bacterially generated gas[J]. AAPG Bull, 1987, 71(11):1404-1413.
- [10] 高军,郑大庆,郭天民. CO_2 在碳酸氢钠水溶液中溶解度的研究[J]. 天然气化工, 1998, 23(4):54-57.
GAO Jun, ZHENG Da-qing, GUO Tian-min. Determination and calculation of solubilities of CO_2 in aqueous NaHCO_3 solutions[J]. Natural Chemical Industry, 1998, 23(4):54-57.
- [11] 李传统,张莉. 实际气体的状态方程与热力性质[J]. 煤矿安全, 1996, 1(7):18-20.
LI Chuan-tong, ZHANG Li. State equation and character of thermodynamics on actual gas [J]. Coal Mine Security, 1996, 1(7):18-20.
- [12] 宋玉琳. 气体分子间斥力对非理想气体性质的影响[J]. 固原师专学报, 2005, 26(3):70-72.
SONG Yu-lin. Gas repulsion between molecules influence on the ideal gas nature [J]. Journal of Guyuan Teachers College, 2005, 26(3):70-72.
- [13] 付晓泰,王振平,卢双舫. 气体在水中的溶解机理及溶解度方程[J]. 中国科学:B 辑, 1996, 26(2):124-130.
FU Xiao-tai, WANG Zhen-ping, LU Shuang-fang. Mechanism of gas dissolving in water solution and the dissolving equation[J]. Science in China (ser B), 1996, 26(2):124-130.