

凝析气流体的复杂相态

钟太贤^{1,2}, 袁士义², 胡永乐², 刘合年², 李海平³

(1. 中国地质大学(北京); 2. 中国石油勘探开发研究院; 3. 中国石油天然气股份有限公司)

摘要: 近几年国内外发现的深部凝析气藏往往含有许多重质组分, 使流体出现复杂的气、液、固三相相变, 巨厚的凝析气藏流体表现出近临界特征, 甚至出现异常的流体分布状态。根据实验研究, 如果凝析气流体含蜡量较高, 可分为4个明显不同的相变区域: ①低温高压时呈气、固两相状态; ②高温高压时呈单相气体状态; ③低温较低压时气、液、固三相共存; ④高温较低压时气、液两相平衡。高温高压条件下的凝析气流体具有偏差系数很大、界面张力很低等特殊性质, 而水在高温储集层中很容易以蒸汽状态存在于气体中, 由于水的含量较大, 会对流体的性质产生明显影响, 影响凝析气藏的储量评价, 如果凝析水遇到酸性气体成为酸性水, 将严重腐蚀生产设备。参 33

关键词: 凝析气; 相态; 固体; 多孔介质; 实验; 热力学

中图分类号: TE311

文献标识码: A

凝析气相态研究一直是凝析气藏开发中极其重要的研究内容^[1,2]。数十年来, 人们积累了大量凝析气相态特征知识, 促进了凝析气藏开发方式的优化。然而, 随着气田的开发和研究的不断深入, 人们不断遇到的新问题已成为当前凝析气相态研究的重要前沿课题。

1 气液相态特征

在20世纪30年代以前, 人们对天然地层流体的相态研究很少^[1,2], 但30年代美国凝析气藏的发现和开发极大地促进了地层流体的相态研究, 特别是早期以Katz、Sage等^[3-8]为代表的一大批著名学者做了大量的气液相态实验, 这为后来地层实际流体相态计算理论的发展奠定了坚实基础。

早期人们通过生产现场观察, 发现凝析油的颜色呈稻草黄色、白色或无色透明, 将此作为判断凝析气藏流体的重要标志之一。1966年Kilgren的实验研究发现^[9], 地面为黑色的油在原始地层状态下也会以气体状态存在, 从而扩展了人们对地层凝析油性质的理解。McCain对20世纪90年代以前流体相态特征及实验研究进行了较为全面的论述^[10]。

20世纪80年代末以来, 随着钻探技术的发展, 国内外均发现大量高温高压的地层流体^[11-13], 如国内塔里木盆地的柯深1井和迪拉2气田等。高温高压条件不仅对开发工艺提出了更为苛刻的技术要求, 同时也为研究流体物性开辟了新的研究方向, 例如: ①高温高压地层流体的偏差系数很大($Z > 2.0$), 超出工业界常用典型图版的范围($Z \leq 1.7$), 而偏差系数是气藏储量评价和气藏工程计算中十分重要的基础参数; ②高温高压流体往往表现出近临界特性; ③凝析气具有许多

特殊的物理特性, 如气液界面张力很低等。以前对于这些现象研究较少, 需要用新的实验技术对流体进行详细研究, 如在线测定平衡相组成、界面张力、黏度和密度等。

2 孔隙介质中流体相态特征

多孔介质中油气相平衡一直是研究者关注和研究的主题。由于地层状态下流体处于储集层孔隙中而与岩石多孔介质成为统一整体, 所以人们常常对流体在多孔介质中的相态与在PVT筒中的相态是否有区别持有疑问, 并把这两者之间的区别归因于多孔介质孔隙喉道对流体分布的束缚, 形成表面曲率从而产生毛细现象, 导致气液两相压力不同。

对于多孔介质对流体相态是否有影响, 至20世纪80年代末、90年代初, 国外的主要观点中, 一种认为多孔介质将使流体露点压力升高^[16]; 另一种观点则认为, 多孔介质对流体相态没有影响, 即油气藏多孔介质不会对油气相平衡产生影响^[17-24]。此外, 也有许多学者把多孔介质的影响归因于多孔介质产生的吸附作用, 认为吸附作用会影响凝析油的蒸发, 但他们通过实验(37.8℃)却没有发现多孔介质的吸附作用, 或其影响太小、作用甚微, 以致于实验观察不到。

多孔介质对流体相态是否有影响的认识不一致, 可归因于3个主要因素: ①缺乏可靠而又精细的确定孔隙介质中混合物饱和压力的方法; ②在制备混合物的孔隙介质模型时违背了物理模拟原理; ③不能保持模型的均衡衰竭速度。

3 烃-水相态特征

虽然凝析气常规相态研究通常忽略水的影响, 但

由于当前国内外发现的凝析气藏温度越来越高,如国外已经发现温度高达 230 °C 的凝析气藏,在这样的高温储集层状态下,水极易以蒸汽状态存在于凝析气中,成为地层凝析气流体体系的一部分。在整个生产过程中,水将从凝析气中凝结成液体。

虽然简单烃-水体系的流体相态在化学工程进行了广泛研究,但水蒸汽对实际凝析气相态有何影响,至今却研究得很少。室内实验^[23]及数值模拟研究^[26]表明,在高温状态下,必须考虑水蒸汽对流体相态的影响,否则将使对凝析气储量和生产动态的评价产生很大偏差^[27]。

由于在低温低压下烃-水相互溶解的溶解度低,因而通常可以忽略水对烃类相态的影响,但随温度升高,水在烃类气相的溶解度增大,如当温度高达 190 °C 时水在气相中的含量可高达 6%,其含量将不容忽视,此时析出的水形成水合物,会极大地影响凝析气的相态特征、生产动态和生产设备性能。若凝析气含有酸性气体,就会使水具有酸性,严重腐蚀生产设备,甚至可能溶解储集层的矿物质,在生产的降温降压过程中产生结垢等现象,严重影响气井正常生产。因此,研究凝析气-水相态特征对气田流体特征的影响和生产经营管理具有重要的意义。

4 气-液-固相态特征

当前世界上的许多产油区发现了大量高温高压凝析气流体^[27],如欧洲北海、澳大利亚、美洲墨西哥湾、日本等。此类流体具有特殊的组分,如含有高分子长链烷烃或芳香烃以及其它固相物质。这些组分在储集层高温高压条件下分散溶解于气相中,但在储集层状态发生变化的过程中会出现十分复杂的相态变化及异常的相变特征,如异常高的露点压力和高压下出现蜡结晶及其它固相沉淀现象^[28]。

实验研究表明,凝析气含蜡量较高时会出现一系列极为复杂的气-液-固相态变化。在压力-温度相图中,可将其分成 4 个明显不同的变化区域^[27]: ①在低温高压时呈气-固两相状态; ②在高温高压时凝析气呈单相气体状态; ③在低温较低压力时呈气、液、固三相共存状态; ④在高温较低压力时呈气、液两相平衡状态。

固相蜡可在较高温度下沉积,从而减少井筒的气流截面、堵塞地面管线等,严重影响正常生产,给生产和管理带来一系列困难,使生产成本大大增加。凝析气藏开发中蜡沉积导致的潜在储集层伤害正受到人们的特别关注,将成为凝析气研究的重要内容之一。

5 多组分气液平衡计算理论研究

19 世纪末、20 世纪初,吉布斯和范德哈尔奠定了流体热力学相态理论计算的重要基础^[3]。从 20 世纪 40 年代开始,人们基于实验建立了相态的经验关系式和图版,并于 50~70 年代建立了收敛压力概念。20 世纪 40 年代末电子计算机的出现使复杂的热力学模型理论的计算成为可能,1949 年 RK 方程的建立使人们真正能够进行多组分流体性质的计算;50~60 年代,多组分流体相态计算取得了很大进步,而 70 年代 SRK 和 PR 状态方程的建立大大促进了当时气藏相平衡理论应用的飞速发展;80 年代初,超级计算机的出现和 Michelson 创立“切面距离”相态稳定性理论对气藏热力学理论的应用和发展具有重要意义^[29];地层流体重组分特征化理论^[1,2]于 80 年代提出,至此,气藏热力学气液等温相平衡理论体系基本确立,并已在目前的主流数值模拟软件如 Eclips、CMG 和 COMP 等中得到了广泛应用。

地层流体常常表现出组分梯度现象,近临界流体尤为突出。尽管在 1939 年 Sage 和 Lacey 就讨论过此现象,但直到 20 世纪 80 年代初发现世界上许多气藏垂向上存在明显的组分梯度变化后,人们才重新重视此问题的研究^[30]。人们应用等温重力场热力学理论很好地解释了气藏重组分随深度增加而增多以及气液之间没有界面的连续分布现象。随着生产的发展,近年来人们又发现了许多新的现象,例如随深度增加重组分减少的异常“组分分布”现象等^[31-33]。这又为气藏热力学理论的应用提供了现实需求。

6 结语

随着国内外越来越多凝析气藏的发现,凝析气藏相态研究的进一步发展将主要包括:高压凝析气相态、近临界凝析气相态、气-液-固复杂相态、烃-水相态、不可逆过程热力学研究等。

参考文献:

- [1] Whitson C H, Brufé R M. Phase behavior[M]. Texas: SPE, Richardson, 2000.
- [2] Danesh A. PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids[A]. Developments in Petroleum Science 47[C]. Netherlands: Elsevier Science, 1998.
- [3] Katz D L. Overview of phase behavior in oil and gas production[J]. JPT, 1983, 35(7): 1205-1214.
- [4] Kurata F, Katz D L. Critical properties of volatile hydrocarbon mixtures[J]. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 1942, 38(1): 995-1021.
- [5] Katz D L. Handbook of natural gas engineering[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1959.
- [6] Sage B H, Lacey W N. Thermodynamic properties of the lighter paraffin

- hydrocarbons and nitrogen[A] . Monograph on API Research Project 37 [C] . New York; American Petroleum Institute 1950.
- [7] Eilerts C K. Phase relations of gas-condensate fluids[A] . Mono-graph 10[C] , Vol. 1, U. S. Bureau of Mines. New York; American Gas Association, 1957.
- [8] Standing M B. Volumetric and phase behavior of oil field hydro-carbon systems [M] . 1st edition, New York; Book Division Reinhold Publishing Corporation 1952. 2nd edition, Dallas; Society of Petroleum Engineers of AIME, 1977.
- [9] Kilgren K H. Phase behavior of a high-pressure condensate reservoir fluid[J] . JPT, 1966, 18(8): 1001-1005.
- [10] McCain W D Jr. The properties of petroleum fluids[M] . Tulsa Okla. : Penn Well Publishing Company, 1990.
- [11] Fort J. Elgin/ Franklin HP/HT development in the UK North Sea[J] . World Oil, 2000, 221(7): 38-44.
- [12] Fort J. Developing the world's largest high-pressure/ high-temperature field[J] . JPT, 2000, 52(7): 43-44.
- [13] Gao E, Booth M, Macbeath N. Drilling performance improvement in the shearwater field[J] . JPT, 2000, 52(7): 48-50.
- [14] Neuhaus D, Browning G, Estensen O. Managing Seismic positioning uncertainty in HP/HT developments[J] . JPT, 2000, 52(7): 54-55.
- [15] Hahn D E, Pearson R M, Hancock S H. Completion-design considerations for HP/HT wells in Frontier Areas[J] . JPT, 2000, 52(7): 46-47.
- [16] Trebin F A, Zadora G I. Experiment study of the effect of a porous media on phase changes in gas condensate systems[J] . Neft's Gaz 1968 8 (1): 37-41.
- [17] Sigmund P M, Dranduk P M. Retrograde condensation in porous media [J] . Soc. Pet. Eng. J., 1973, 13(2): 93-104.
- [18] Weinaug C F, Cordell J C. Revaporization of butane and pentane from sand[J] . Trans. AIME, 1949, 179(1): 303-312.
- [19] Oxford C W, Huntington R L. Description of hydrocarbons from an unconsolidated sand[C] . SPE-190-G, presented at the Fall Meeting of the Petroleum Branch, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, in Houston, Oct. 1-3 1952.
- [20] Smith Lowell R, Yarborough L. Equilibrium revaporization of retrograde condensate by gas injection[J] . Soc. Pet. Eng. J., 1968, 18(1): 87-94.
- [21] Saaidi A, Handy L L. Flow and phase behavior of gas condensate and volatile oils in porous media[C] . SPE 4891 the 44th Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, to be held in San Francisco, Calif., April 4-5 1974.
- [22] Cook A B. The role of vaporization in high percentage oil recovery by pressure maintenance[J] . JPT, 1967, 19(2): 245-250.
- [23] Cook A B. Realistic K values of C₇₊ hydrocarbons for calculating oil vaporization during gas cycling at high pressure[J] . JPT, 1969, 21 (7): 901-915.
- [24] Danesh A, Krinis D, Henderson G D, et al. Visual investigation of retrograde phenomena and gas condensate flow in porous media[J] . REV INST FRANC PETROL, 1990, 45(1): 79-87.
- [25] Kokal S. Phase behavior of gas-condensate/water systems[C] . SPE 62931 presented at the 2000 SPE ATCE held in Dallas, Texas, USA, 1-4 Oct. 2000.
- [26] Bette S, Heinemann R F. Compositional modeling of high-temperature gas-condensate reservoirs with water vaporization [C] . SPE 18422 presented at the 10th SPE Reservoir Simulation Symp (Houston, 2/6-8/89) PROC PP 183-195, 1989.
- [27] 胡永乐, 罗凯. 高含蜡凝析气相态特征研究[J] . 石油学报, 2003, 24(3): 61-63.
- [28] 刘合年, 罗凯. 凝析气-气固相变特征[J] . 石油勘探与开发, 2003, 30(2): 91-93.
- [29] Michelsen M L. The isothermal flash problem. Part 1. Stability[J] . Fluid Phase Equilibria, 1982, 9(1): 1-19.
- [30] Whitson C H, Belery P. Compositional gradients in petroleum reservoirs [A] . SPE 28000, presented at the University of Tulsa Centennial Petroleum Engineering Symposium held in Tulsa, OK, USA, 29-31 August, 1994.
- [31] Temeng K O, Al-Sadeg M J, Al-Mulhim A. Compositional grading in the Ghawar Khuff reservoirs[A] . SPE 49270, presented at the 1998 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, September 27-30, 1998.
- [32] Ghorayeb K, Anraku T, Firoozabadi A. Interpretation of the fluid distribution and GOR behavior in the Yufutsu fractured gas-condensate field[A] . SPE 59437, presented at the SPE Asia Pacific Conference on Integrated Modeling for Asset Management to be held in Yokohama, Japan April 25-26, 2000.
- [33] Lee S T, Chaverra M. Modeling and interpretation of condensate banking for the near critical Cupiagua Field[A] . SPE 49265 presented at the 1998 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, September 27-30, 1998.

第一作者简介: 钟太贤(1964-), 男, 重庆人, 中国石油勘探开发研究院高级工程师, 主要从事油气田开发研究工作, 现为 中国地质大学博士研究生。地址: 北京市 910 信箱, 科研管理处, 邮政编码: 100083。

收稿日期: 2003-08-04

(编辑 唐金华)

Complex phase behavior of gas condensate systems

ZHONG Tai-xian^{1, 2}, YUAN Shi-yi², HU Yong-le², LIU He-nian², LI Hai-ping³ (1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 3. PetroChina, Beijing 100011, China)

Abstract: Gas condensate reservoirs discovered worldwide may contain a large amount of heavy molecular weight hydrocarbon components, resulting in complex gas-liquid-solid phase changes near-critical behavior in huge condensate gas layers and even peculiar composition distribution. The experimental results show that the fluids may exhibit four regions of phase transition in pressure-temperature diagram due to the effect of wax: ① gas-solid phase in the lower temperature and high pressure; ② a gas phase only in the both high temperature and pressure; ③ gas-liquid-solid phase in the lower temperature and ④ a gas-liquid phase in the high temperature and low pressure. Under a high pressure and high temperature condition, the reservoir fluids would be large deviation factor, low IFT, etc., water is likely to be present in the form of vapor. The condensed water will heavily corrode the equipment in the presence of sour gas.

Key words: gas condensate; phase behavior; solid deposition; porous media; experiment; thermodynamics