

引用格式:李洪毅,黄致新,唐亮,等.稠油开采中多元热复合流体相态的研究进展[J].油气地质与采收率,2024,31(1):87-102.  
LI Hongyi, HUANG Zhixin, TANG Liang, et al. Research advances in phase behavior of multi-component thermal fluids in heavy oil production[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2024, 31(1): 87-102.

## 稠油开采中多元热复合流体相态的研究进展

李洪毅<sup>1</sup>, 黄致新<sup>2</sup>, 唐亮<sup>3</sup>, 魏超平<sup>3,4</sup>, 吴光焕<sup>3</sup>, 尹小梅<sup>3</sup>

(1. 中国石化胜利油田分公司石油开发中心, 山东 东营 257000; 2. 中低温热能高效利用教育部重点实验室, 天津 300350; 3. 中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院, 山东 东营 257015; 4. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 100089)

**摘要:**稠油的储量远超常规石油的储量,但因稠油黏度大和密度大的特点而难以开采,高效经济开发稠油已成为石油领域的研究重点。热复合开采技术是目前高效开发稠油油藏的关键技术,其中多元热复合流体的相态特征是稠油油藏开采流程设计与评价的关键。为此,从热复合开采技术中的混合气体体系和稠油-气体体系2个方面,系统地阐述了多元热复合流体相态的实验和理论研究现状。对于混合气体体系相态,多采用静态法进行实验测试,使用状态方程结合混合规则进行理论预测,CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O和CH<sub>4</sub>等常见气体分子组成的二元体系的相态测试趋于成熟,但缺少多元体系的测试数据与预测模型;对于稠油-气体体系相态,总结了一般性实验流程与近年实验结果,提出一种加速油气相平衡的新型实验装置构想,指出目前理论预测在气体种类、注气量、气体扩散模型、二元相互作用系数等方面的不足。进而对多元热复合流体相态研究提出展望,以期促进热复合开采技术进一步的机理研究与参数优化。

**关键词:**热复合开采;混合流体;稠油开采;相态特征;热力学性质

文章编号:1009-9603(2024)01-0087-16

DOI:10.13673/j.pgre.202303005

中图分类号:TE345

文献标识码:A

## Research advances in phase behavior of multi-component thermal fluids in heavy oil production

LI Hongyi<sup>1</sup>, HUANG Zhixin<sup>2</sup>, TANG Liang<sup>3</sup>, WEI Chaoping<sup>3,4</sup>, WU Guanghuan<sup>3</sup>, YIN Xiaomei<sup>3</sup>

(1. Petroleum Development Center, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257000, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education on Efficient Use of Medium and Low Temperature Thermal Energy, Tianjin City, 300350, China; 3. Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257015, China; 4. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum(Beijing), Beijing City, 100089, China)

**Abstract:** The reserves of heavy oil far exceed those of conventional oil, but heavy oil is difficult to exploit due to its high viscosity and density. Thus, the efficient and economical development of heavy oil has become a research focus in the petroleum field. Hybrid thermal recovery are critical for efficiently developing heavy oil reservoirs, and phase behavior of multi-component thermal fluids are the key to designing and evaluating the development processes of heavy oil reservoirs. Therefore, this paper systematically reviewed the current experimental and theoretical research on phase behavior in multi-component thermal fluids of mixed gas systems and heavy oil-gas systems in hybrid thermal recovery. For phase behavior of mixed gas systems, static methods were employed for experimental tests, and state equations and mixing rules were for theoretical prediction. Meanwhile, the phase test of the

收稿日期:2023-03-10。

作者简介:李洪毅(1983—),男,山东滨州人,高级工程师,硕士,从事稠油开发科研生产与管理工。E-mail:hyli1983@163.com。

基金项目:国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目“难采稠油多元热复合高效开发机理与关键技术基础研究”(U20B6003),中国石化股份公司科研项目“深层稠油多元热复合提高采收率技术研究与应用”(P21037-3)。

binary system composed of common gas molecules such as  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CH}_4$  tends to be mature, while there is a lack of test data and prediction models related to multivariate systems. For heavy oil-gas systems, general experimental processes and recent experimental results were summarized to propose a new experimental device concept for accelerating oil-gas phase equilibrium. Additionally, the disadvantages of current theoretical prediction in gas types, gas injection rates, gas diffusion models, and binary interaction coefficients were pointed out. Furthermore, a prospect was presented for studying the phase behavior of multi-component thermal fluids to promote further mechanism research and parameter optimization of hybrid thermal recovery.

**Key words:** hybrid thermal recovery; mixed fluid; heavy oil production; phase behavior; thermodynamic properties

加大油气资源勘探开发和增储上产力度是稳妥推进碳达峰碳中和的重要举措之一。中国稠油和超稠油储量丰富,约为19.64 Gt,其中技术可采储量约为2.24 Gt<sup>[1]</sup>,是中国摆脱国际能源封锁的重要资源。但稠油中的胶质、沥青含量较高,密度、黏度较大,致使其流动性差,开采十分困难<sup>[2-3]</sup>。因此,如何高效经济地开采稠油成为一项重要的研究课题。

蒸汽热采是开发稠油油藏的常规工艺,但在注蒸汽热采后期,单一的蒸汽注入方式或因严重地层压力损失、井间窜流通道发育等问题而不适用,需要转换开发方式以进一步提高采收率<sup>[4-5]</sup>。因此,有专家学者基于大量的室内研究和先导试验提出了稠油油藏的热复合开采技术,利用 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 以及空气、烟道气等气体辅助蒸汽热采<sup>[4]</sup>。这些气体与蒸汽混合,形成多元热复合流体,通过热降黏、溶解降黏等复合机制来提高稠油采收率。热复合开采是稠油开采技术的重要发展方向<sup>[6]</sup>,已在胜利油田<sup>[7-9]</sup>、新疆油田<sup>[10-11]</sup>、辽河油田<sup>[12-15]</sup>以及渤海油田<sup>[16-19]</sup>等开展现场试验,结果表明热复合开采具有良好的增产效果<sup>[20-21]</sup>。学者们采用数值模拟<sup>[22-24]</sup>和室内实验<sup>[25]</sup>的方法探究了注气种类、注气比例、注入量、注入温度等注采参数对增产效果的影响,优化注采参数并指导现场试验,证明热复合开采相比单一蒸汽开采可有效提高采收率,具有广阔的应用前景。

注采参数优化虽然能直观地指导稠油开采,但缺乏对采收率提升机理的深入认识,无法普适性地指导不同条件下的热复合开采以及相关的理论研究。稠油被注入多元热复合流体后,其相态特征发生明显变化<sup>[26]</sup>,而相态对于热复合开采机理研究以及注采参数的优化等具有重要意义(图1)。因此,要制定科学、高效的油田开发方案,配置经济、合适的开发装置,正确地评价油藏,必须要明确开采过程中多元热复合流体的相态变化规律<sup>[27-28]</sup>。

近年针对多元热复合流体的相态,众多学者开展了一系列研究<sup>[29-31]</sup>,包括热复合开采过程中混合气体体系的相态与稠油-气体体系的相态,但尚缺乏对多

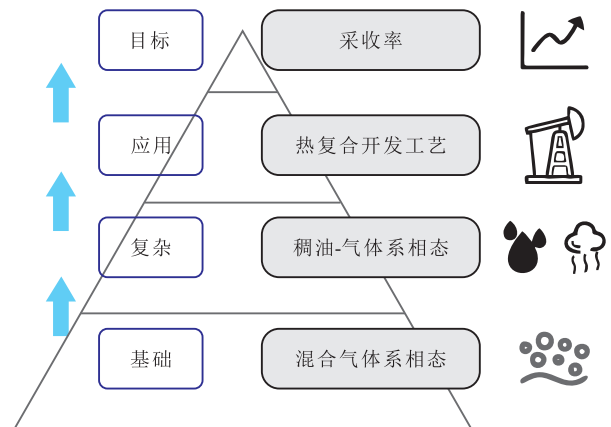


图1 相态研究在热复合开采技术中的意义  
Fig.1 Meaning of phase behavior research in hybrid thermal recovery

元热复合流体相态研究的系统总结,导致研究现状不明、相态研究滞后于热复合开采实践,无法有效辅助工程实际。为此,针对多元热复合流体相态的研究现状进行综述,包括相关的实验研究与理论研究成果。首先,简述热复合开采技术;随后,论述热复合开采技术中混合气体体系的物性研究成果,混合气体体系的物性是稠油-气体体系相态研究的基础,也是筛选具体热复合开采方式的关键;再次,论述稠油-气体体系的相态研究成果,稠油注气后的相态变化是热复合开采技术发展的重要理论基础。通过以上综述,以期厘清稠油开采中多元热复合流体相态的相关研究脉络,明确现有研究的不足及今后发展方向,进而服务于热复合开采技术的机理研究与参数优化,为提高稠油采收率奠定基础。

## 1 热复合开采技术

热复合开采技术泛指使用化学剂、溶剂、非凝析气体等助剂辅助蒸汽热采,是针对常规蒸汽热采无法有效开发的难采油藏的重要攻关技术,同时也是在长时间注蒸汽开发稠油油藏之后,最有效的接替开发方式<sup>[5]</sup>。表1为近年热复合开采技术研究项目,按照注入气体类型的不同,存在 $\text{N}_2$ -蒸汽、 $\text{CO}_2$ -蒸汽、 $\text{CH}_4$ -蒸汽、烟道气-蒸汽等复合方式<sup>[32-33]</sup>。特别

是近年来新兴的以蒸汽-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>为复合方式的多元热流体技术正受到越来越多的关注<sup>[33-35]</sup>,并逐渐成为海上稠油油田热采的主要方式<sup>[36-37]</sup>。多元热流体技术基于航天火箭推进器的燃烧喷射原理<sup>[20]</sup>,在高

压燃烧室中加入空气、水、燃料(工业柴油、原油或天然气)等,由燃烧产生的蒸汽、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>混合形成多元热流体,注入地层中不断加热油层,驱动原油进入生产井,从而完成原油的开采(图2)。

表1 近年热复合开采技术研究  
Table1 Research on hybrid thermal recovery

机构(年份)	地区	热复合流体	研究方法	热采技术
中国石化河南油田分公司石油工程技术研究院(2008) <sup>[38]</sup>	河南稠油油田	蒸汽、N <sub>2</sub>	现场试验	热复合流体驱替
中国石油大学(华东)石油工程学院(2010) <sup>[39]</sup>	胜利油田	蒸汽、CO <sub>2</sub> 和降黏剂	现场试验	热复合流体驱替
中海石油(中国)有限公司天津分公司(2016) <sup>[17]</sup>	渤海油田(南堡35-2)	蒸汽、CO <sub>2</sub> 和N <sub>2</sub>	室内实验、数值模拟、现场试验	热复合流体吞吐
中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院(2017) <sup>[40]</sup>	胜利油田	蒸汽、CO <sub>2</sub> 和N <sub>2</sub>	室内实验	热复合流体驱替
中国石油吐哈油田分公司工程技术研究院(2019) <sup>[20]</sup>	鲁克沁油田	蒸汽、CO <sub>2</sub> 和N <sub>2</sub>	室内实验	热复合流体吞吐
中国石油辽河油田分公司(2020) <sup>[12]</sup>	辽河油田	蒸汽、CO <sub>2</sub> 和N <sub>2</sub>	数值模拟、现场试验	热复合流体吞吐
中国石油大学(华东)石油工程学院(2020) <sup>[23]</sup>	渤海油田	蒸汽、CO <sub>2</sub> 和N <sub>2</sub>	数值模拟	热复合流体吞吐、驱替

对于不同的热复合开采技术,通常其所适用的稠油油藏参数界限也有所不同。因此,需要综合油藏性质、经济效益等为具体油藏因地制宜地选择开采技术。热复合开采技术依据热流体组分的不同,具有多种协同起效的驱油机理<sup>[41]</sup>。例如CO<sub>2</sub>溶解之后,羧化作用使稠油分子之间的引力降低,起到溶解降黏作用;N<sub>2</sub>能够有效补充地层能量,增加地层压力,起到增能保压作用;气体分子溶解于稠油使其体积膨胀,起到溶解膨胀作用等。

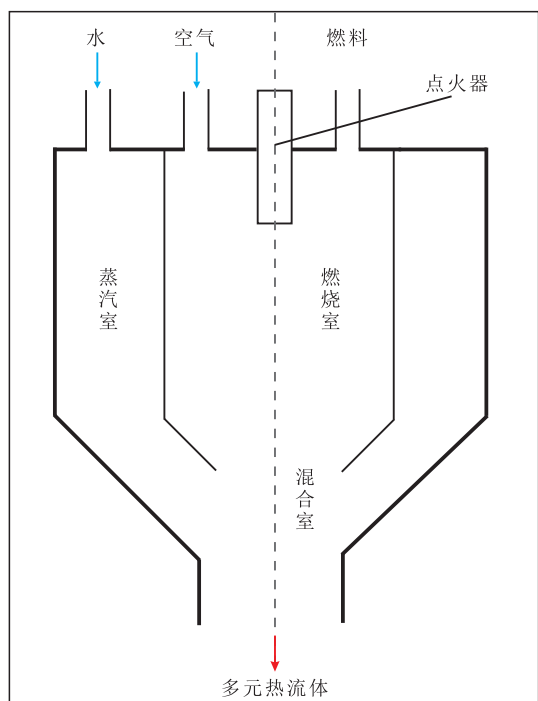


图2 多元热流体发生原理示意  
Fig.2 Generation principle of multi-component thermal fluids

图3为热复合开采技术的注采参数区间,根据文献资料列举了几种常见的热复合开采技术,包括蒸汽-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>多元热流体技术、CO<sub>2</sub>混相驱、N<sub>2</sub>辅助蒸汽热采等技术;其中多元热流体技术的注气温度大致为100~400℃,压力为3~35MPa<sup>[41-43]</sup>;CO<sub>2</sub>混相驱技术的注气温度和压力大致为66~130℃和18.1~40MPa<sup>[44]</sup>;N<sub>2</sub>辅助蒸汽热采技术的注气温度和压力大致为75~150℃和8~30MPa<sup>[11,38,45-47]</sup>。可见热复合开采技术涉及的混合气体组分复杂,且温度压力范围覆盖较广,跨越亚临界和超临界区域,这些不同参数条件的混合气体溶解于稠油,使得稠油性质也相应发生不同的改变。因此,如何准确描述相关多元热复合流体在较广范围内的相态,

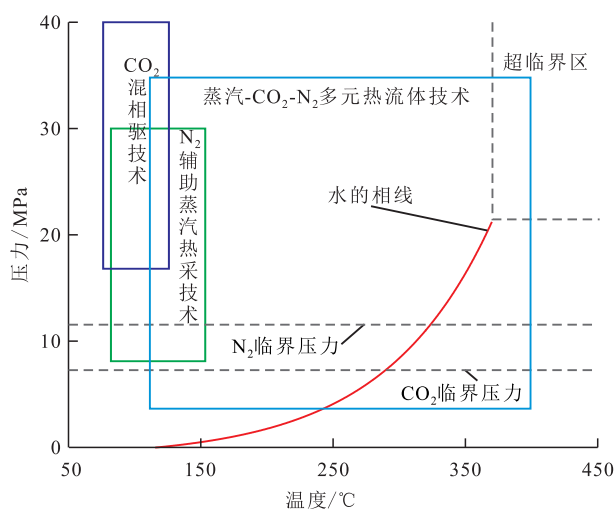


图3 热复合开采技术的注采参数区间  
Fig.3 Injection-production parameters of hybrid thermal recovery



是热复合开采技术研究的重要问题。

## 2 热复合开采技术气体体系的压力-体积-温度-组成性质

热复合开采技术涉及的气体一般包括蒸汽-N<sub>2</sub>、蒸汽-CO<sub>2</sub>、蒸汽-其他不凝性气体等二元体系,蒸汽-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>三元体系以及地层气(常用天然气或CH<sub>4</sub>代替实际地层气进行分析)。这些混合气体体系的热力学性质影响着热流体在热采过程中的相行为,而在许多热力学性质中,压力-体积-温度-组成(PVT<sub>xy</sub>)性质是最基本的性质<sup>[48]</sup>。因此,测定以及预测这些混合气体体系的PVT<sub>xy</sub>有利于各种辅助气体的筛选评价,进而可以为具体稠油油藏选择最合适的热复合开采技术。

### 2.1 测试方法

实验测试是相平衡理论研究的基础,是获取混合气体体系热力学性质最直接可靠的方法。在热复合开采技术的工艺流程中,多元热复合流体的温度和压力范围取决于油藏的初始温压参数和注气温压参数,分别为30~400 °C和1~40 MPa,其中CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>等组分可能处于超临界状态。为测定这些高压热复合流体的物性,许多学者开展高压相平衡实验,其方法可以分为静态法和动态法基本的两类<sup>[49]</sup>。

静态法是较早发展起来的相平衡实验方法,该方法将混合气体体系置入恒温装置控制下的平衡釜中,等待系统满足所有平衡条件。静态法的系统简单,设备制造容易,高耐压,密封性好,但是平衡时

间较长,常通过在平衡釜中加搅拌等方法改善其相间的传质,以加快体系平衡<sup>[49]</sup>。

动态法是指混合气体体系在动态过程中建立相平衡。例如通过循环泵,使平衡釜中的气相或液相在平衡釜中循环流动。动态法的优点是两相热质交换充分,可以将平衡时间大为缩短。其缺点是实验操作费用较大,流量计的计量难以精确获取,增加了系统设计和维护的难度等<sup>[50]</sup>。

从表2可以看出:①对CO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O和CH<sub>4</sub>等常见气体分子组成的二元体系的研究丰富,趋于成熟,但近期的研究较少。在这些常见气体分子中,由于CO<sub>2</sub>驱油、驱气技术发展较早,针对CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>的二元混合体系的实验研究较多<sup>[51-52]</sup>。CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系在各种地质环境中都十分常见<sup>[53]</sup>,也已开展了大量的实验研究,但许多实验关注于CO<sub>2</sub>的溶解特性,其CO<sub>2</sub>的摩尔分数低,与注CO<sub>2</sub>开采油藏的参数条件并不一致。②在实验方法上,由于混合气体体系达到相平衡的速度较快,简单可靠的静态法普遍适用,并通常配有可变体积的平衡釜,以实现不同压力条件的控制。③由于多元系统实验的复杂性和困难性,因此缺乏多元的混合气体体系相平衡实验研究,例如缺少多元热流体技术中蒸汽-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>体系对应的相态描述。

### 2.2 预测模型

相较于相态实验研究,理论预测模型研究具有利用较少实验数据推算出所需要的全部数据,并获得连续变化趋势的优点。多元热复合流体的温度和压力范围覆盖较广,常使用状态方程法进行理论计算。状态方程是联系混合物体系压力、体积、温

表2 热复合开采技术中混合气体体系的PVT<sub>xy</sub>实验测试  
Table2 PVT<sub>xy</sub> experimental test on mixed gas system of hybrid thermal recovery

年份	作者	气体体系	实验方法	测试项目	测试温度/°C	测试压力/MPa
1988	HACURA等 <sup>[54]</sup>	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	静态法	密度	50~75	50~250
1989	MCELROY等 <sup>[55]</sup>	CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	静态法	PVT <sub>xy</sub>	30~60	0.64~12.63
1992	KING等 <sup>[56]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	动态法	溶解度	15~40	5~20
1996	FENGHOUR等 <sup>[57]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	静态法	密度	142~427	6~35
2001	田宜灵等 <sup>[58]</sup>	CO <sub>2</sub> -乙醇	静态法	汽液平衡、密度	60~180	4~14.5
2004	VALTZ等 <sup>[59]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	静态法	汽液平衡	5~45	0~8
2004	CHAPOY等 <sup>[60]</sup>	H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	静态法	溶解度	1~90	7.16
2004	韩芳 <sup>[61]</sup>	CO <sub>2</sub> -乙醇、CO <sub>2</sub> -正辛烷、CO <sub>2</sub> -正庚烷、CO <sub>2</sub> -正己烷	静态法	PVT <sub>xy</sub>	40~100	1.15~16.13
2015	侯大力等 <sup>[62]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	静态法	溶解度	35~135	8~50
2015	杨小贤 <sup>[63]</sup>	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	静态法	密度	25~150	8~31
2017	冯晓飞等 <sup>[64]</sup>	CO <sub>2</sub> -正辛醇	静态法	PVT <sub>xy</sub>	35~40	3.26~15.54
2020	OTTØY等 <sup>[65]</sup>	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	静态法	PVT <sub>xy</sub>	-50~20	0.8~9.3

度和各组分组成的基本关系式,可用于计算物质的相转变和多种热力学性质<sup>[66]</sup>,又可大致分为立方型状态方程和多参数方程两类。

首个实用的立方型状态方程由VAN DER WAALS于1873年提出<sup>[67]</sup>:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

虽然VAN DER WAALS方程在很多情况下的精确度较低,但后续立方型方程均是在该方程基础上对斥力项和引力项做出不同的修正而得到的。RK方程、SRK方程、PR方程等为立方型状态方程的代表,这些方程对VAN DER WAALS方程的引力项进行修正,其参数少,求解简单,在混合物相态计算中最为常用<sup>[68]</sup>。

RK方程为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2)$$

SRK方程为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (3)$$

PR方程为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4)$$

维里方程是一类多参数的状态方程,也是混合物相态计算的常用模型,其表达式为:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (5)$$

多参数方程大多是以维里方程为基础进行修正。但由于维里方程形式复杂、参数较多,在实际应用中很难普及<sup>[69]</sup>。

状态方程主要是针对纯物质,必须结合混合规则才能对热复合流体应用。相平衡计算中常用的混合规则有VAN DER WAALS(vdW)混合规则和超额自由能混合规则。

VAN DER WAALS混合规则即:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, b_m = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

其中:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (7)$$

vdW混合规则广泛应用于相对简单混合物的相平衡计算,但其对高温高压条件考虑不足,仅针对极性较弱的体系,难以处理高度非理想的混合体系(如水-气体体系)<sup>[69-70]</sup>。

因此,超额自由能混合规则得到发展,以便对更加复杂的混合物进行相平衡计算。超额自由能混合规则配合立方型状态方程,能够很好地预测非

极性、极性和强缔合体系的汽液相平衡<sup>[71]</sup>。表3介绍了典型的超额自由能混合规则。

在对混合物进行热物性计算时,必须选用合理的状态方程和混合规则。同种体系使用不同的状态方程和混合规则计算时,将得到不同的精度。混合规则种类繁多,对于不同种类的状态方程往往需采用不同的混合规则。表4列举了近年用于热复合开采技术的混合气体体系的状态方程理论计算结果。

从表4可以看出,状态方程法在相平衡理论计算方面取得了较好的效果,可以得到较高的计算精度。

针对混合体系,对CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系的研究较多,且对于不同种类状态方程和混合规则的研究范围较广;对于N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系,MANGOLD等通过修改RKS状态方程,使其误差达到0.6%<sup>[89]</sup>;对于CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>体系,李舒宏等比较了RK,SRK,PR这3种状态方程与vdW,MHV2,WS这3种混合规则,结果显示PR状态方程结合vdW混合规则时效果最好<sup>[83]</sup>;而对于多元体系(如CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O),其状态方程研究较少。

针对状态方程,DUAN等提出一种多参数维里型状态方程,能够在较广的温度压力范围内计算CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系的气液相平衡,并分别达到1.5%和0.8%的较高计算精度<sup>[81-82]</sup>。但由于维里状态方程的形式复杂且参数较多,很难普及到实际应用中<sup>[69]</sup>。在立方型方程中,PR方程和SRK方程的普适性好,应用较广,适用于分子间作用力以排斥力和色散吸引力为主的非极性或弱极性的小分子系统。然而,当使用传统的范德华单流体混合规则时,对于极性较大的体系预测往往偏差相对较大。

针对混合规则,vdW混合规则可用于描述简单流体和标准流体的混合物的相平衡性质,具有较好的预测效果。但是对于含极性体系,并不能满足具有高关联精度的要求,于萌使用vdW混合规则对高度非理想体系CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O进行预测<sup>[87]</sup>,偏差较大,因此不推荐使用。超额自由能混合规则对于非极性、极性和强缔合体系的汽液相平衡的预测具有很好的效果。其中HV混合规则的应用较多,与vdW混合规则相比,该混合规则在高度非理想体系的汽液平衡方面的计算精度显著提高。在较广的温度压力范围内,MHV1混合规则与HV混合规则都具有较高的计算精度。周建堂等使用HV混合规则对CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系进行相平衡计算,得到3.25%的较高精度<sup>[90]</sup>。卞小强等使用MHV1混合规则对CO<sub>2</sub>-

表3 超额自由能混合规则  
Table3 Mixing rule of excess free energy

作者	混合规则	方程	评价
HURON 等 <sup>[72]</sup>	HV	$a_m = b_m \left( \sum \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C^{HV}} \right)$ $b_m = \sum x_i b_i$	在高度非理想体系的气液平衡计算中比 vdW 混合规则更有优势,且能够关联高温相平衡
MICHELSSEN <sup>[73]</sup>	MHV1	$\frac{a_m}{b_m RT} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{1}{C^{MHV1}} \left[ \frac{G^E}{RT} + \sum x_i \ln \left( \frac{b_m}{b_i} \right) \right]$ $b_m = \sum x_i b_i$	可推导出 $v/b=1.235$ ,后被广泛应用于 MHV1 混合规则模型中,预测精度高 <sup>[71]</sup>
MICHELSSEN <sup>[74]</sup>	MHV2	$q_1 \left( \alpha - \sum x_i \alpha_i \right) + q_2 \left( \alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{G^E}{RT} + \sum x_i \ln \left( \frac{b_m}{b_i} \right)$ $\alpha = \frac{a_m}{b_m RT} \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad b_m = \sum x_i b_i$	可以更精确地预测低温相平衡。相比于 MHV1 混合规则,形式更复杂;当外推的温度区间较大时,精度更差 <sup>[71]</sup>
HOLDERBAUM 等 <sup>[75]</sup>	PSRK	$\frac{a_m}{b_m RT} = \frac{G_0^E}{C^{PSRK} RT} + \frac{1}{C^{PSRK}} \sum x_i \ln \left( \frac{b_m}{b_i} \right) + \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT}$	与 MHV1 混合规则计算精度基本相当,但在用 PSRK 方程预测强极性体系时,精度要略高于 MHV1 混合规则 <sup>[71]</sup>
BOUKOUVALAS 等 <sup>[76]</sup>	LCVM	$\frac{a_m}{b_m RT} = \left( \frac{\lambda}{C^{HV}} + \frac{1-\lambda}{C^{MHV1}} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{C^{MHV1}} \sum x_i \ln \left( \frac{b_m}{b_i} \right) + \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT}$ $b_m = \sum x_i b_i$	该混合规则对非对称体系的相平衡预测精度很高,其根本原因是消除了状态方程组合项和活度系数模型组合项的差异 <sup>[71,77]</sup>
ORBEY 等 <sup>[78]</sup>	HVOS	$\frac{a_m}{b_m RT} = \frac{G^E}{C^{HVOS} RT} + \frac{1}{C^{HVOS}} \sum x_i \ln \left( \frac{b_m}{b_i} \right) + \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT}$ $b_m = \sum x_i b_i$	该混合规则的形式与 MHV1 混合规则相似。与 HV 混合规则的根本区别是可以直接利用由低压区关联出的超额亥姆霍兹自由能 $A^E$ 模型参数 <sup>[71]</sup>
ORBEY 等 <sup>[79]</sup>	CHV	$\frac{a_m}{b_m RT} = \frac{G^E}{C^{CHV} RT} + \frac{1-\delta}{C^{CHV}} \sum x_i \ln \left( \frac{b_m}{b_i} \right) + \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT}$ $b_m = \sum x_i b_i$	与 LCVM 混合规则相比,CHV 混合规则具有明确的参考压力,且 $\delta$ 值仅直接影响对数项 <sup>[71]</sup>
WONG 等 <sup>[80]</sup>	WS	$a_m = b_m \left( \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C^{WS}} \right)$ $b_m = \left[ \sum \sum x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \right] / \left[ 1 + \frac{G^E}{C^{WS} RT} - \sum x_i \frac{a_i}{RT b_i} \right]$ $B_{ij} = \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) / 2$	适用于低压与高压、极性与非极性体系的相平衡计算。但一般不适用超临界流体或固体体系的高压相平衡计算 <sup>[71]</sup>

H<sub>2</sub>O 体系进行相平衡计算,得到 4.02% 的较高精度<sup>[86]</sup>。

### 3 稠油-气体系相态分析

热复合流体注入稠油油藏后,大量气体溶解于油中形成稠油-气体系,密度、黏度等性质都发生明显的变化,从而影响稠油开采。为研究热复合开采技术的机理,服务于稠油生产开发,需要对稠油-气体系的相态展开研究。

#### 3.1 相态测试实验

##### 3.1.1 实验方法

相比于热复合开采技术的工程实践,相关的基础实验数据和机理知识欠缺。热复合流体中各组分对于稠油黏度和相行为的定量影响也不明确。

因此,许多学者对稠油-气体系的相态及相关物性开展实验测试<sup>[91-103]</sup>,所测试的关键参数主要有:①溶解气油比,指油藏温度压力下稠油中溶解的气体体积与稠油体积之比,其受温度、压力和气体种类等因素影响。溶解气油比反映气体溶解能力的大小,也是指导混合气注入量的重要参数。②泡点压力,指压力逐步降低时油-气混合体系开始汽化并出现第 1 个气泡时的压力。泡点压力反映稠油-气体系维持液相的能力。稠油中的溶解气量越多,泡点压力越高。在油藏开发中应尽量保持油层压力高于泡点压力,避免溶解的气体析出。③体积系数。气体的溶解以及大量潜热将使稠油体积膨胀,体积系数是气体溶解后稠油-气体系的体积与稠油脱气体积之比。其随溶解气油比的增大而增大,反映注气之后稠油的膨胀能力。稠油体积的膨胀能够驱动



表4 热复合开采技术混合气体体系状态方程理论计算结果  
Table4 Theoretical state equation calculation of mixed gas system in hybrid thermal recovery

作者	体系	状态方程	混合规则	温度和压力范围	精度
DUAN等 <sup>[81]</sup>	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	多参数维里状态方程	Bethelot-Lorentz	0 ~ 1 727 °C 10 ~ 2 000 MPa	1.5%
DUAN等 <sup>[82]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	多参数维里状态方程	Bethelot-Lorentz	1 000 ~ 1 400 °C 1 450 ~ 1 950 MPa	0.8%
李舒宏等 <sup>[83]</sup>	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	PR	vdW	-50 ~ 20 °C	3%
ABUDOUR等 <sup>[84]</sup>	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	PR	vdW	0 ~ 157 °C 0 ~ 20.7 MPa	0.3% ~ 1.7%
ZHAO等 <sup>[85]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	PRSV	WS	0 ~ 350 °C 0.1 ~ 200 MPa	7.5%
卞小强等 <sup>[86]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	PRSV	MHV1	0 ~ 300 °C 0 ~ 150 MPa	4.02%
于萌 <sup>[87]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	PR	vdW	87 ~ 423 °C 0 ~ 40 MPa	偏差较大
卞小强等 <sup>[88]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	SRK-CPA	HV	5 ~ 300 °C 0.1 ~ 140 MPa	4.15%
MANGOLD等 <sup>[89]</sup>	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	RKS	Bethelot-Lorentz	207 ~ 387 °C 11.5 ~ 270.5 MPa	0.6%
周建堂等 <sup>[90]</sup>	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	SRK-CPA	HV	30 ~ 250 °C 0.1 ~ 130 MPa	3.25%

稠油流向生产井。④密度。稠油在注气之后,由于气体分子溶于油中使稠油分子间距增大,致使体系的密度减小。稠油-气体体系的密度通常随着溶解气油比的增大而减小,其密度的变化会对举升效率产生直接影响。⑤黏度,是稠油流动能力的表征。稠油黏度对温度敏感,随温度升高而降低,是采油过程中关键的物性参数。其他参数经常与黏度结合起来分析,例如探究溶解气油比、泡点压力对体系黏度的影响。

如表5所示,为测定上述参数,众多学者针对不同地区油样,对不同组分的稠油-气体体系展开了相态测试实验。PVT测试是获得稠油-气体体系相态的主要方法,通常依赖PVT测试仪进行。PVT测试仪通常配套有可变体积PVT筒、精密压力表、温度控制系统、计量泵、油气分离瓶、黏度测量计等装置。测试的一般流程为:①取不同地区的稠油油样并进行脱水处理,配置模拟地层气,向高温高压PVT筒内注入脱水油样和模拟地层气。②注入CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和蒸汽等气体,与油样充分混合,使之达到平衡。③对PVT筒进行缓慢降压,测定稠油-气体体系体积与压力的变化曲线,曲线拐点处对应的压力即为需测定的饱和压力。④分离部分PVT筒内油样,测量分离油样的体积以及脱气体的体积,即可得到溶解气油比和体积系数等数据。⑤根据脱气体积,以及地层油脱气前后油样的质量差得到溶解气体后地层油

的密度。⑥将溶解后的油样注入落球黏度计中进行落球法实验,或者使用流变仪进行油样流变性实验即可测定油样黏度。

从表5可以看出,目前稠油-气体体系相态研究的温度和饱和压力范围覆盖较广,分别为20 ~ 200 °C和0 ~ 30 MPa;稠油-气体体系的相态研究大多是稠油注单一气体,即稠油与CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>及天然气等气体形成二元体系,对稠油注混合气的相行为研究仍处于发展阶段,仅有较少的原油-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>、原油-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O等三元体系研究。而实际采油过程中常常不单独注入CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>等气体,而是与蒸汽协同注入地层,多元的原油-蒸汽-辅助气体体系,尤其是多元热流体技术中原油-蒸汽-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>的复杂体系缺少相应的相态描述。

对于稠油-气体体系相态实验,平衡是实验中最耗时的部分,尤其是在低温的条件下。例如LUO等的实验表明,稠油-丙烷体系在室温下的平衡时间约为1周<sup>[104]</sup>。如此长的平衡时间影响实验效率,如何加速达到相平衡是实验设计中的重要问题<sup>[105]</sup>。张成君<sup>[98]</sup>和吴文炜<sup>[102]</sup>通过不断摇动PVT筒加速稠油-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>体系平衡,促使其压力稳定;张虎贲利用高压釜温度搅拌控制仪,搅拌稠油-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系以加速平衡<sup>[96]</sup>;潘竟军等利用实验室自建的正反循环式气液平衡仪,使气体通过循环泵在平衡釜中循环,从而加速稠油-甲烷-乙烷体系的相平衡<sup>[92]</sup>。然

表5 稠油-气体系相态实验  
Table5 Phase test of heavy oil-gas system

作者	热复合流体	温度/°C	饱和压力/ MPa	溶解气油比/ (m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> )	密度/ (kg·m <sup>-3</sup> )	黏度/(mPa·s)	体积系数
韩布兴等 <sup>[91]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	70 ~ 200	0 ~ 10	2.93 ~ 39.66	0.807 ~ 0.904	2 ~ 141	
	原油-N <sub>2</sub>	70 ~ 200	0 ~ 10	1.82 ~ 7.39	0.809 ~ 0.902	3 ~ 143	
潘竟军等 <sup>[92]</sup>	原油-甲烷	65 ~ 180	1.55 ~ 9.98	2.42 ~ 18.58	0.858 ~ 0.939	23.5 ~ 8 177	
	原油-乙烷	65 ~ 180	0.79 ~ 5.17	3.38 ~ 57.54	0.849 ~ 0.942	21.5 ~ 8 177	
	原油-甲烷-乙烷	65 ~ 130	1.25 ~ 8.15	4.57 ~ 34.98	0.870 ~ 0.942	40.8 ~ 8 177	
SRIVASTAVA 等 <sup>[93]</sup>	原油-N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	28	2.51 ~ 7		0.965 ~ 0.967	1 122 ~ 1 465	1.012 ~ 1.027
	原油-CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub>	28	2.51 ~ 7		0.958 ~ 0.960	382 ~ 1 000	1.020 ~ 1.046
	原油-CO <sub>2</sub>	28	0.89 ~ 7.58		0.964 ~ 0.966	32 ~ 859	1.020 ~ 1.166
赵明国等 <sup>[94]</sup>	原油-天然气、 原油-CO <sub>2</sub> 、原油-N <sub>2</sub>	83.4	5 ~ 25	15 ~ 130		3 ~ 7	1.05 ~ 1.4
张龙力等 <sup>[95]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	60	5.17 ~ 12.49	12.92 ~ 53.51			1.037 ~ 1.114
	原油-天然气	60	2.56 ~ 12.58	2.67 ~ 19.27			1.008 ~ 1.045
张虎贲 <sup>[96]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	30 ~ 90	4 ~ 20	10 ~ 70	0.93 ~ 0.97	10 ~ 1 000	
	原油-H <sub>2</sub> O	30 ~ 90	4 ~ 20	15 ~ 90		100 ~ 4 000	
	原油-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	30 ~ 90	4 ~ 20	0 ~ 140		10 ~ 1 000	
尚宝兵等 <sup>[97]</sup>	原油-CO <sub>2</sub> 、原油- 70%CO <sub>2</sub> -30%CH <sub>4</sub> 、 原油-70%CO <sub>2</sub> -30%N <sub>2</sub>		5 ~ 30			0.3 ~ 1.4	1.1 ~ 1.7
	原油-N <sub>2</sub>	51 ~ 150	8.2 ~ 20.5	19.1 ~ 34.3	0.876 ~ 0.908	13.26 ~ 388.5	1.062 ~ 1.097
张成君 <sup>[98]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	51 ~ 150	8.2 ~ 20.35	19.1 ~ 68.3	0.821 ~ 0.908	8.33 ~ 388.5	1.062 ~ 1.173
	原油-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1)	51 ~ 150	8.2 ~ 20.09	19.1 ~ 36	0.867 ~ 0.908	12.19 ~ 388.5	1.062 ~ 1.110
DONG 等 <sup>[35]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	25 ~ 120	0 ~ 12	0 ~ 100		3 ~ 10 000	1 ~ 1.18
	原油-烟气	25 ~ 120	0 ~ 12	0 ~ 38		5 ~ 10 000	1 ~ 1.07
王帅 <sup>[99]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	89 ~ 109	4.3 ~ 10.18	14.8 ~ 43.2	0.941 ~ 0.947	597 ~ 1 099	1.066 ~ 1.161
王福顺等 <sup>[100]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	80 ~ 200	4 ~ 12	10 ~ 55	0.75 ~ 0.95	42 ~ 1 300	
胡绍彬等 <sup>[101]</sup>	原油-N <sub>2</sub>	56 ~ 180	6.32 ~ 14.54	12.37 ~ 26.78			
	原油-CO <sub>2</sub>	56 ~ 180	8.08 ~ 18.17	14.2 ~ 45.01			
	原油-N <sub>2</sub>	20 ~ 150	5 ~ 15	1.9 ~ 6.74	0.9 ~ 1.003	31 ~ 43 759	
吴文炜 <sup>[102]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>	20 ~ 100	3.2 ~ 8	15.6 ~ 86.36	0.89 ~ 0.99	111.8 ~ 38 181	
	原油-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1)	20 ~ 150	5 ~ 7.2	2.97 ~ 8.63	0.92 ~ 0.95	30.8 ~ 58 485	
宋兆尧 <sup>[26]</sup>	原油-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	54.2	1.5 ~ 7.5		0.970 ~ 0.985	5 500 ~ 10 500	
阮洪江 <sup>[103]</sup>	原油-CO <sub>2</sub>		20 ~ 28.5		0.696 ~ 0.740	0.285 ~ 0.418	

而这些加速相平衡的方法存在一定弊端,摇动PVT筒机械搅拌效率较低,常规PVT测试系统仍有改进的空间。

### 3.1.2 新型稠油-气相平衡实验系统构想

针对上述不足,提出一种新型稠油-气相平衡实

验系统构想,用以测试稠油-气体系的压力、比体积、温度以及组分。如图4所示,该系统主要包括PVT筒、PVT仪、通电线圈、自由滚动球、喷气器、喷油器、加热套等装置。加热套使PVT筒内温度保持恒定,PVT仪对筒内温度、压力等进行检测。测试流



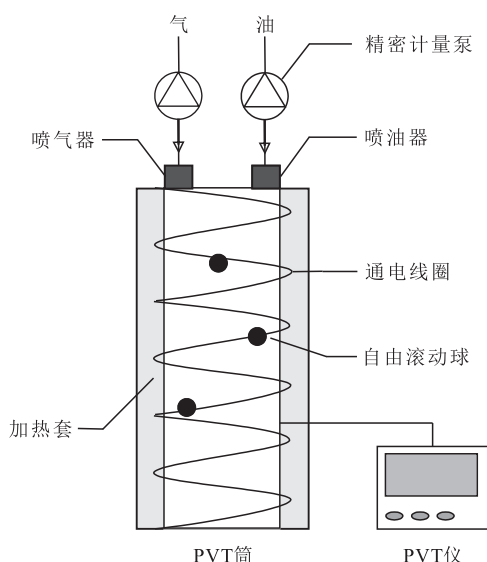


图4 新型稠油-气相平衡实验系统

Fig.4 Experimental system of heavy oil-gas phase equilibrium

程为:①稠油和气体在高精度流量泵控制下,进入PVT筒设置的喷油器与喷气器,在高压作用下,稠油经过喷嘴小孔呈雾状喷出,油、气同时以较高速度喷射进入PVT筒内,两相相互扩散,在注气初期便在PVT筒内均匀混合。②在注气之后,启动通电线圈为PVT筒施加磁场,改变通电线圈中的电流,配套的自由滚动球则受到变化磁场的作用发生无规则的上下滚动,从而搅动油气体系,加快相平衡速度。③当PVT仪测试下的压力保持恒定一段时间,则认为体系达到平衡,此时关闭通电线圈使自由滚动球停止运动,并开始相态测试。

该系统与常规PVT测试系统的不同之处在于,使用通电线圈与滚动球加强油-气体系扰动,进一步增强了油气混合速率。此外,通过PVT筒端盖上的注油、注气结构设计,改进了油气的注入方式。相比于稠油气体分别注入的方式,使用喷油器、喷气器同时喷入油气,加快了油气互相扩散,使得油气在注入PVT筒的初期便达到一定的混合效果,有效缩短了整体达到混合平衡的时间。

### 3.2 相态理论预测

因稠油的成分复杂,影响其物理化学性质的因素过多,通常选取其中代表性的成分(正构烷烃、环烷烃、芳香烃等)代替油相进行分析<sup>[106]</sup>,对于稠油代表性组分和混合气体组成的体系开展研究。

表6为近20 a关于稠油-气体体系的相态特性理论研究成果。其中,利用状态方程法可以预测得到精度较高的膨胀系数、泡点压力、密度等,有助于明确稠油注气后相行为的变化规律。但仍存在一定问题:①在现有研究体系中,对CO<sub>2</sub>、甲烷、乙烷、丙烷等气体关注较多,而对于其他注气气体与稠油混合物的相平衡特性研究较少。由于注气气体的固有差异,现有相态特性的预测模型不具有普适性。②现有的气体扩散模型仅考虑注气气体的体积膨胀。LI等研究了丙烷以及正丁烷对饱和CO<sub>2</sub>稠油的黏度与膨胀效应的影响,对于稠油-丙烷体系、稠油-CO<sub>2</sub>-丙烷体系、正丁烷-CO<sub>2</sub>-稠油体系的实验表明,丙烷及正丁烷可以增强稠油的膨胀效应,降低稠油黏度<sup>[110]</sup>。但现有模型未考虑稠油体积膨胀,且

表6 稠油-气体体系的相态特性理论研究成果

Table6 Theoretical research results of phase behavior of heavy-oil gas system

作者	体系	方法	性质	年份
PENG等 <sup>[107]</sup>	稠油-CO <sub>2</sub>	以半经验表达式为基础,推导得到新的压力表达式PR状态方程	泡点压力	1976
潘竞军等 <sup>[108]</sup>	稠油-CH <sub>4</sub> 稠油-乙烷	PR状态方程	泡点压力、溶解度	1996
SARYAZDI等 <sup>[109]</sup>	稠油-乙烷 稠油-丙烷	利用实验数据得到各体系密度二元相互作用系数,拟合得到密度二元相互作用系数计算公式	密度	2013
LI等 <sup>[110]</sup>	稠油-CO <sub>2</sub> -丙烷	PR状态方程结合改进的 $\alpha$ 函数和二元相互作用系数建立膨胀系数预测模型	泡点压力、膨胀系数	2013
HUANG等 <sup>[111]</sup>	稠油-丙烷	PR状态方程	泡点压力、膨胀系数	2020
SÁNCHEZ-LEMUS等 <sup>[112]</sup>	甲苯-稠油 庚烷-稠油	利用实验数据得到各体系密度二元相互作用系数,拟合得到密度二元相互作用系数计算公式	密度	2015
ZHENG等 <sup>[113]</sup>	稠油-CO <sub>2</sub>	基于PR状态方程,结合修正的 $\alpha$ 函数建立了膨胀系数预测模型	膨胀系数	2017
杜东兴等 <sup>[114]</sup>	CO <sub>2</sub> -油-H <sub>2</sub> O	PR状态方程	相平衡特性	2018
张万博 <sup>[115]</sup>	CO <sub>2</sub> -环烷烃	PR,PT,SRK状态方程	溶解度	2018
宋兆尧 <sup>[26]</sup>	稠油-CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -丙烷	PR状态方程	泡点压力、膨胀系数	2019
冀胜合 <sup>[116]</sup>	CO <sub>2</sub> -原油-H <sub>2</sub> O	PR,SRK状态方程	溶解度	2019

对于其他注气气体的适用性尚不明确。③缺乏对稠油-气体和气体-气体的二元相互作用系数的研究。SÁNCHEZ-LEMUS 等对庚烷、甲苯与稠油的混合体系进行密度测量,并分析实验数据得出密度二元相互作用系数的计算公式<sup>[112]</sup>。但所分析的实验数据中不包含气液混合所形成的体系,因此该计算公式对于气液混合体系的适用性尚不明确。④缺乏对不同气体注入量下稠油-气体混合物的相平衡特性规律研究。现有研究大多是对处于不同温度下稠油-气体混合物相平衡特性的研究。LI 等测量了不同温度下稠油-CO<sub>2</sub>-正丁烷与稠油-CO<sub>2</sub>-丙烷体系的泡点压力和膨胀系数。使用 PR 状态方程并结合改进的  $\alpha$  函数和二元相互作用系数,计算得到 2 个体系的泡点压力与膨胀系数<sup>[110]</sup>,但是不同的注气量对于稠油-气体体系相行为的影响尚不明确。

## 4 结论

热复合开采技术面临着新的科学问题,需开展基础研究,进一步揭示多元热复合高效开采机理。从 CO<sub>2</sub> 辅助蒸汽、N<sub>2</sub> 辅助蒸汽乃至新兴的蒸汽-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 多元热流体技术,不断开发出新的热复合开采技术,简单的二元体系相态数据已不能满足研究需要。尤其是在新兴的多元热流体技术应用过程中,对于获取蒸汽、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 在高压下组成多元热复合流体的相态数据,不论对实验研究或理论研究都提出了新的挑战。然而,相比于热复合开采技术的矿场试验,其所涉及的多元热复合流体相态研究滞后,阻碍了热复合开采技术的进一步发展。

对于热复合开采技术中混合气体体系的相态,针对 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等气体组成的二元体系的研究丰富,但相关的实验数据和理论模型并不完全适用于油藏开采的参数条件,且缺乏针对多元体系的研究。

对于稠油-气体体系的相态研究,大多针对稠油注单一气体的二元体系,同样缺乏对多元复杂体系的研究。在实验测试方面,加速稠油-气体体系的平衡是进一步提高实验效率的关键问题。在理论模型方面,缺少针对 CO<sub>2</sub>、烃类以外的注气气体与稠油混合物的平衡研究,稠油-气体和气体-气体的相互作用系数的研究,以及不同气体注入量下相平衡特性的研究,且扩散模型仅考虑气体的体积膨胀却未考虑稠油的体积膨胀。由于稠油的组分复杂,各地区油样差异较大,对于气体在稠油中的溶解度、密度、体

积系数等研究均未形成规律性认识,其理论模型尚难以在实际工程中运用。

针对以上问题,今后对于实验测试,需要利用先进实验设备研发可靠的实验方法,对三元及更多元体系的相态进行测定,补充相关实验数据,从而为理论模型以及工程操作提供依据;应改进实验设施,增速稠油-气体体系平衡,以进一步提高实验效率。对于理论预测模型,需探索各状态方程及混合规则在稠油开采温度压力条件下,对常用注气气体混合体系的适用性;需加强各气体之间、气体与稠油之间的二元相互作用系数研究;需关注 CO<sub>2</sub>、烃类以外的气体组分,尤其是典型稠油注气工艺中蒸汽、N<sub>2</sub> 等常用气体,针对这些气体与稠油的体系建立精确的理论预测模型。

### 符号解释

- $a, b$  —— 范德瓦耳提出的参量,分别代表分子间的吸引作用和排斥作用;
- $a_{ij}$  —— 组分  $i$  与组分  $j$  的相互作用项;
- $a_i, a_j, b_i, b_j$  —— 纯物质的状态参数;
- $a_m, b_m$  —— 分别代表引力项和协体积项,为混合物的状态参数;
- $A^E$  —— 超额亥姆霍兹自由能, J/mol;
- $B, C, D$  —— 维里系数;
- $B_{ij}$  —— 第二维里系数;
- $C^{CHV}$  —— CHV 混合规则中的参数;
- $C^{HIV}$  —— HV 混合规则中的参数;
- $C^{HVOS}$  —— HVOS 混合规则中的参数;
- $C^{MHV1}$  —— MHV1 混合规则中的参数;
- $C^{PSRK}$  —— PSRK 混合规则中的参数;
- $C^{WS}$  —— WS 混合规则中的参数;
- $G^E$  —— 超额吉布斯自由能, J/mol;
- $G_0^E$  —— 零压力下的超额吉布斯自由能, J/mol;
- $i, j$  —— 混合体系中的组分;
- $k_{ij}$  —— 二元相互作用系数;
- $p$  —— 压力, Pa;
- $q_1, q_2$  —— MHV2 混合规则中的常数;
- $R$  —— 通用气体常数, J/(mol·K);
- $T$  —— 温度, K;
- $v$  —— 摩尔体积, m<sup>3</sup>/mol;
- $V$  —— 体积, m<sup>3</sup>;
- $x_i, x_j$  —— 液相摩尔分数;
- $Z$  —— 压缩因子;
- $\alpha, \alpha_i$  —— 状态方程吸引项参数  $a$  的温度校正;
- $\delta$  —— CHV 混合规则中的参数,经验取值为 0.36;
- $\lambda$  —— LCVM 混合规则中的参数,经验取值为 0.36。

## 参考文献

- [1] 赵秋阳,郭烈锦,王晔春,等.超临界水驱超稠油提高采收率热物理特性研究[J].工程热物理学报,2020,41(3):635-642.  
ZHAO Qiuyang, GUO Liejin, WANG Yechun, et al. Thermophysical characteristics of enhanced extra-heavy oil recovery by supercritical water flooding [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(3): 635-642.
- [2] GUO K, LI H, YU Z. Insitu heavy and extra-heavy oil recovery: A review [J]. Fuel, 2016, 185: 886-902.
- [3] SPEIGHT J G. Heavy and extra-heavy oil upgrading technologies [M]. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2013.
- [4] 刘慧卿,东晓虎.稠油热复合开发提高采收率技术现状与趋势[J].石油科学通报,2022,7(2):174-184.  
LIU Huiqing, DONG Xiaohu. Current status and future trends of hybrid thermal EOR processes in heavy oil reservoirs [J]. Petroleum Science Bulletin, 2022, 7(2): 174-184.
- [5] DONG X, LIU H, CHEN Z, et al. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection [J]. Applied Energy, 2019, 239: 1 190-1 211.
- [6] XUE L, LIU P, ZHANG Y. Development and research status of heavy oil enhanced oil recovery [J]. Geofluids, 2022, 2022: 1-13.
- [7] 李兆敏,鹿腾,陶磊,等.超稠油水平井CO<sub>2</sub>与降黏剂辅助蒸汽吞吐技术[J].石油勘探与开发,2011,38(5):600-605.  
LI Zhaomin, LU Teng, TAO Lei, et al. CO<sub>2</sub> and viscosity breaker assisted steam huff and puff technology for horizontal wells in a super-heavy oil reservoir [J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(5): 600-605.
- [8] LIANG Z, SHU W, LI Z, et al. Assessment of CO<sub>2</sub> EOR and its geo-storage potential in mature oil reservoirs, Shengli Oilfield, China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(6): 737-742.
- [9] 李力.胜利油田火箭动力采油新技术“点火”[J].石油钻采工艺,2013,35(3):65.  
LI Li. Shengli oilfield rocket power recovery new technology “ignition” [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2013, 35(3): 65.
- [10] WANG Xuezhong, WANG Jinzhu, QIAO Mingquan. Horizontal well, nitrogen and viscosity reducer assisted steam huff and puff technology: Taking super heavy oil in shallow and thin beds, Chunfeng Oilfield, Junggar Basin, NW China, as an example [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1): 104-110.
- [11] 陈荣灿,霍进,郭新和.稠油注蒸汽加氮气吞吐试验研究[J].特种油气藏,1999,6(3):59-64,70.  
CHEN Rongcan, HUO Jin, GUO Xinhe. Experimental study on steam injection complemented by nitrogen huff and puff for heavy oil recovery [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 1999, 6(3): 59-64, 70.
- [12] 杨光璐,李迎环,何慧卓.特稠油油藏多元热流体吞吐技术研究与应用[J].特种油气藏,2020,27(2):103-107.  
YANG Guanglu, LI Yinghuan, HE Huizhuo. Research and application of multi-component thermal fluid stimulation in the extra-heavy oil reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(2): 103-107.
- [13] LUO R, CHENG L S, PENG J C. Feasibility study of CO<sub>2</sub> injection for heavy oil reservoir after cyclic steam stimulation: Liaohe oil field test [C]. Calgary: SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, 2005.
- [14] LIN Y, YANG G. A successful pilot application for N<sub>2</sub> foam flooding in Liaohe Oilfield [C]. Adelaide: SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 2006.
- [15] 刘慧卿,侯志杰,高本成,等.高3断块烟道气蒸汽混注驱替实验研究[J].石油勘探与开发,2001,28(5):79-81.  
LIU Huiqing, HOU Zhijie, GAO Bencheng, et al. Research on mixed flooding of flue gas with steam in cores for Block Gao-3 oil field [J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(5): 79-81.
- [16] 唐晓旭,马跃,孙永涛.海上稠油多元热流体吞吐工艺研究及现场试验[J].中国海上油气,2011,23(3):185-188.  
TANG Xiaoxu, MA Yue, SUN Yongtao. Research and field test of complex thermal fluid huff and puff technology for offshore viscous oil recovery [J]. China Offshore Oil and Gas, 2011, 23(3): 185-188.
- [17] 陈建波.海上深薄层稠油油田多元热流体吞吐研究[J].特种油气藏,2016,23(2):97-100.  
CHEN Jianbo. Multiple thermal fluid huff-puff in offshore deep thin heavy oil reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2016, 23(2): 97-100.
- [18] SUN Y, ZHAO L, LIN T, et al. Enhance offshore heavy oil recovery by cyclic steam-gas-chemical co-stimulation [C]. Kuwait City: SPE Heavy Oil Conference and Exhibition, 2011.
- [19] LIU D, ZHAO C, SU Y, et al. New research and application of high efficient development technology for offshore heavy oil in China [C]. Houston: Offshore Technology Conference, 2012.
- [20] 刘勇,王崇先,李晓辉,等.深层超稠油多元热流体开采机理[J].断块油气田,2019,26(5):638-643.  
LIU Yong, WANG Chongxian, LI Xiaohui, et al. Development mechanism of multivariate thermal fluid of deep super-heavy oil [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2019, 26(5): 638-643.
- [21] 朱国金,余华杰,郑伟,等.海上稠油多元热流体吞吐开发效果评价初探[J].西南石油大学学报:自然科学版,2016,38(4):89-94.  
ZHU Guojin, YU Huajie, ZHENG Wei, et al. Thermal recovery effect evaluation of multi-thermal fluid stimulation in offshore heavy oilfield [J]. Journal of Southwest Petroleum University: Natural Science Edition, 2016, 38(4): 89-94.
- [22] 冯祥,李敬松,祁成祥.稠油油藏多元热流体吞吐影响因素分析[J].科学技术与工程,2013,13(2):468-471.  
FENG Xiang, LI Jingsong, QI Chengxiang. Influence factors analysis for complex thermal fluid simulation in heavy oil reser-



- voirs [J]. *Science Technology and Engineering*, 2013, 13(2): 468-471.
- [23] 孙永涛,李兆敏,王壮壮,等.渤海稠油油藏多元热流体开发全过程参数优化[J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(25): 10 255-10 261.  
SUN Yongtao, LI Zhaomin, WANG Zhuangzhuang, et al. Parameter optimization for whole process of multi-thermal fluid development for offshore heavy oil reservoir [J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(25): 10 255-10 261.
- [24] 张贤松,谢晓庆,李延杰,等.渤海油区稠油油藏蒸汽吞吐注采参数优化模型[J]. *油气地质与采收率*, 2016, 23(5): 88-92.  
ZHANG Xiansong, XIE Xiaoqing, LI Yanjie, et al. Optimization model of injection-production parameters for steam stimulation in heavy oil reservoirs of Bohai petroliferous area [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2016, 23(5): 88-92.
- [25] 李伟玉.二氧化碳与降粘剂辅助蒸汽吞吐实验及参数优化研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2019.  
LI Weiyu. Experiment study and parameter optimization of steam stimulation assisted with CO<sub>2</sub> and viscosity reducer [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2019.
- [26] 宋兆尧.稠油-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>体系相行为实验与预测模型研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2019.  
SONG Zhaoyao. Experimental and predicted modeling study of phase behavior for heavy oil-CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Systems [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2019.
- [27] 杨依依,焦松杰,张晓亮.渤海稠油高压物性经验公式适应性评价[J]. *石油化工应用*, 2016, 35(6): 13-15.  
YANG Yiyi, JIAO Songjie, ZHANG Xiaoliang. Evaluation and analysis of oil PVT correlation for Bohai heavy oilfield [J]. *Petrochemical Applications*, 2016, 35(6): 13-15.
- [28] SHI Y, LI X, YANG D. Nonequilibrium phase behavior of alkane solvent (s)-CO<sub>2</sub>-heavy oil systems under reservoir conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2 860-2 871.
- [29] 宋甲邦,于海洋,王崧臣,等.地层油气高温相态实验一致性检验方法[J]. *特种油气藏*, 2023, 30(1): 93-99.  
SONG Jiabang, YU Haiyang, WANG Songchen, et al. Consistency test method for phase state test of formation oil and gas at high temperature [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2023, 30(1): 93-99.
- [30] 韩鑫,侯大力,赵锐,等.近临界挥发油藏CO<sub>2</sub>-近临界挥发油-地层水三相相态实验[J]. *大庆石油地质与开发*, 2022, 41(6): 117-123.  
HAN Xin, HOU Dali, ZHAO Rui, et al. Three-phase experiments of CO<sub>2</sub>-near critical volatile oil oil-formation water in near critical volatile oil reservoirs [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2022, 41(6): 117-123.
- [31] 刘建仪,杨雪,刘勇.低渗砂岩油藏CO<sub>2</sub>驱相态及组分变化规律[J]. *特种油气藏*, 2022, 29(6): 91-96.  
LIU Jianyi, YANG Xue, LIU Yong. Phase state and component change law of CO<sub>2</sub> flooding in low-permeability sandstone reservoirs [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2022, 29(6): 91-96.
- [32] BAGCI S, GÜMRAH F. An Investigation of noncondensable gas-steam injection for heavy oil recovery [C]. Vienna: 8th European Symposium on Improved Oil Recovery, 1995: 307-315.
- [33] SOLA S. Experimental investigation of steam/methane flooding in a heavy oil reservoir [C]. Puebla Pue: SPE International Petroleum Conference in Mexico, 2004.
- [34] HAN X, ZHONG L, LIU Y, et al. Study and pilot test of multiple thermal-fluid stimulation in offshore Nanpu oilfield [J]. *SPE Production & Operations*, 2020, 35(3): 592-603.
- [35] DONG X, LIU H, HOU J, et al. Multi-thermal fluid assisted gravity drainage process: A new improved-oil-recovery technique for thick heavy oil reservoir [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 133: 1-11.
- [36] HUANG S, CAO M, CHENG L. Experimental study on the mechanism of enhanced oil recovery by multi-thermal fluid in offshore heavy oil [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 122: 1 074-1 084.
- [37] 葛涛涛,庞占喜,罗成栋,等.海上稠油油藏水平井多元热流体驱物理模拟实验研究[J]. *油气地质与采收率*, 2019, 26(4): 62-69.  
GE Taotao, PANG Zhanxi, LUO Chengdong, et al. Experimental study on multi-thermal fluid flooding by using horizontal wells in offshore heavy oil reservoirs [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2019, 26(4): 62-69.
- [38] 刘欣,陶良军,林景禹,等.河南稠油油田氮气辅助蒸汽吞吐技术[J]. *石油地质与工程*, 2008, 22(6): 84-85, 88.  
LIU Xin, TAO Liangjun, LIN Jingyu, et al. Nitrogen assisted steam huff and puff technology in Henan heavy oil field [J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 2008, 22(6): 84-85, 88.
- [39] 陶磊,李兆敏,毕义泉,等.胜利油田深薄层超稠油多元复合开采技术[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(6): 732-736.  
TAO Lei, LI Zhaomin, BI Yiquan, et al. Multi-combination exploiting technique of ultra-heavy oil reservoirs with deep and thin layers in Shengli Oilfield [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 732-736.
- [40] 明玉坤.烟道气强化蒸汽驱提高稠油油藏采收率实验[J]. *大庆石油地质与开发*, 2017, 36(3): 100-105.  
MING Yukun. Eor experiment of the heavy oil reservoir by the tunnel gas enhanced steam flooding [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2017, 36(3): 100-105.
- [41] 祁成祥,杨兵,李敬松,等.稠油油藏多元热流体驱提高采收率研究[J]. *油气藏评价与开发*, 2015, 5(1): 44-48.  
QI Chengxiang, YANG Bing, LI Jingsong, et al. Enhanced recovery study of multi-component thermal fluid flood for heavy oil reservoir [J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2015, 5(1): 44-48.
- [42] LIU Y, ZOU J, MENG X, et al. Progress in Bohai offshore heavy oil thermal recovery [C]. Kuala Lumpur: Offshore Technology Conference Asia, 2016.



- [43] DONG X, LIU H, ZHANG Z, et al. Performance of multiple thermal fluids assisted gravity drainage process in post SAGD reservoirs [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 154: 528-536.
- [44] 龙冕, 齐桂雪, 冯超林. 二氧化碳混相与非混相驱油技术研究进展[J]. *中外能源*, 2018, 23(2): 18-26.  
LONG Mian, QI Guixue, FENG Chaolin. Research progress of miscible and immiscible carbon dioxide flooding [J]. *Sino-Global Energy*, 2018, 23(2): 18-26.
- [45] 张洪宝, 刘永建, 塔耀晶, 等. 稠油油藏氮气辅助蒸汽驱室内实验[J]. *断块油气田*, 2020, 27(5): 624-627.  
ZHANG Hongbao, LIU Yongjian, TA Yaojing, et al. Laboratory experiment of nitrogen assisted steam flooding in heavy oil reservoir [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2020, 27(5): 624-627.
- [46] 钟立国, 王成, 刘建斌, 等. 中深层稠油油藏蒸汽-氮气复合吞吐技术[J]. *新疆石油地质*, 2019, 40(2): 194-198.  
ZHONG Ligu, WANG Cheng, LIU Jianbin, et al. Nitrogen assisted steam stimulation technology for mid-deep heavy oil reservoirs [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2019, 40(2): 194-198.
- [47] DU Y, WANG Y, JIANG P, et al. Mechanism and feasibility study of nitrogen assisted cyclic steam stimulation for ultra-heavy oil reservoir [C]. *Kuala Lumpur: SPE Enhanced Oil Recovery Conference*, 2013.
- [48] MOHSEN-NIA M. A modified MMM EOS for high-pressure PVT calculations of heavy hydrocarbons [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 113: 97-103.
- [49] 杨鑫, 陈立功, 周文, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 与液体体系的相平衡及溶解度研究进展[J]. *润滑油*, 2015, 30(1): 59-64.  
YANG Xin, CHEN Ligong, ZHOU Wen, et al. Research progress in phase equilibrium and solubility on liquid and supercritical carbon dioxide system [J]. *Lubricating Oil*, 2015, 30(1): 59-64.
- [50] 董学强. 新型混合工质的汽液和汽液液相平衡研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010.  
DONG Xueqiang. Study on vapor-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibrium of new mixed working fluids [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [51] GERNERT J, SPAN R. EOS-CG: A Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 93: 274-293.
- [52] LI H, JAKOBSEN J P, WILHELMSEN Ø, et al. PVTx properties of CO<sub>2</sub> mixtures relevant for CO<sub>2</sub> capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(11): 3 567-3 579.
- [53] HU J, DUAN Z, ZHU C, et al. PVTx properties of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models [J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(3/4): 249-267.
- [54] HACURA A, YOON J H, BAGLIN F G. Density values of carbon dioxide and nitrogen mixtures from 500 to 2500 bar at 323 and 348 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1988, 33(2): 152-154.
- [55] MCELROY P J, BATTINO R, DOWD M K. Compression-factor measurements on methane, carbon dioxide, and (methane+ carbon dioxide) using a weighing method [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1989, 21(12): 1 287-1 300.
- [56] KING M B, MUBARAK A, KIM J D, et al. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1992, 5(4): 296-302.
- [57] FENGHOUR A, WAKEHAM W A, WATSON J T R. Densities of (water+carbon dioxide) in the temperature range 415 K to 700 K and pressures up to 35 MPa [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1996, 28(4): 433-446.
- [58] 田宜灵, 韩铭, 陈丽, 等. 高压下 CO<sub>2</sub>-乙醇二元系统的气液平衡 [J]. *物理化学学报*, 2001, 17(2): 155-160.  
TIAN Yiling, HAN Ming, CHEN Li, et al. Study on vapor-liquid phase equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH system [J]. *Acta Physicochemical Sinica*, 2001, 17(2): 155-160.
- [59] 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.
- [60] CHAPOY A, MOHAMMADI A H, TOHIDI B, et al. Gas solubility measurement and modeling for the nitrogen + water system from 274.18 K to 363.02 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, 49(4): 1 110-1 115.
- [61] 韩芳. 二氧化碳与饱和烷烃二元系统高压气液相平衡的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2004.  
HAN Fang. High pressure vapor-liquid equilibria of two binary systems containing carbon dioxide and alkanes [D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.
- [62] 侯大力, 罗平亚, 王长权, 等. 高温高压下 CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> solubility in water under high temperature and high pressure [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2015, 45(2): 564-572.
- [63] 杨小贤. 超临界 CO<sub>2</sub> 混合物的高精度 PVTx 测量和近临界点特性分析 [D]. 北京: 清华大学, 2015.  
YANG Xiaoxian. Highly accurate PVTx measurements on supercritical CO<sub>2</sub> mixtures and the analysis at the vicinity of the critical point [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [64] 冯晓飞, 白静, 李婉婉, 等. 308.2K 和 313.2K 下 CO<sub>2</sub> 与正辛醇二元体系在高压下的相平衡研究 [J]. *南阳师范学院学报*, 2017, 16(12): 22-25.  
FENG Xiaofei, BAI Jing, LI Wanwan, et al. Study on phase equilibrium of octanol in supercritical CO<sub>2</sub> at 308.2 K and 313.2 K [J]. *Journal of Nanyang Normal University*, 2017, 16(12): 22-25.
- [65] OTTØY S, NEUMANN T, STANG H G J, et al. Thermody-

- namics of the carbon dioxide plus nitrogen plus methane ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$ ) system: Measurements of vapor-liquid equilibrium data at temperatures from 223 to 298 K and verification of EOS-CG-2019 equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 509: 112444.
- [66] 张秋芳. 微扰软链状态方程及含卤代烃混合物气液相平衡研究[D]. 北京: 清华大学, 2005.  
ZHANG Qiufang. Studies on perturbed-soft-chain EOS and vapor-liquid equilibria for the halogenated hydrocarbon mixtures [D]. Beijing: Tsinghua University, 2005.
- [67] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.  
WANG Zhicheng. Thermodynamics·Statistical Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1993.
- [68] KARIZNOVI M, NOUROZIEH H, ABEDI J. Experimental results and thermodynamic investigation of carbon dioxide solubility in heavy liquid hydrocarbons and corresponding phase properties [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 339: 105-111.
- [69] 李雅婧.  $\text{CO}_2(\text{CH}_4)-\text{H}_2\text{O}$  体系在近临界区的气液相平衡和 PVTX 性质的精确计算及应用[D]. 西安: 西北大学, 2020.  
LI Yajing. Thermodynamic models for accurate calculations and applications of vapor-liquid equilibrium and PVTX properties of  $\text{CO}_2(\text{CH}_4)-\text{H}_2\text{O}$  system inside the critical region [D]. Xi'an: Northwest University, 2020.
- [70] PATEL N C, ABOVSKY V, WATANASIRI S. Calculation of vapor-liquid equilibria for a 10-component system: comparison of EOS, EOS-GE and GE-Henry's law models [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, (1/2): 397-405.
- [71] 韩晓红, 王勤, 陈光明. 超额自由能型汽液相平衡混合规则[J]. *化学通报*, 2006, 69(2): 95-103.  
HAN Xiaohong, WANG Qin, CHEN Guangming. The vapor liquid equilibrium mixing rules based on excess free energy models [J]. *Chemical Bulletin*, 2006, 69(2): 95-103.
- [72] HURON M J, VIDAL J. New mixing rule in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures [J]. *Fluid Phase Equilib*, 1979, 3(4): 255-271.
- [73] MICHELSEN M L. A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 60(1/2): 47-58.
- [74] MICHELSEN M L. A modified huron-vidal mixing rule for cubic equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 60(1/2): 213-219.
- [75] HOLDERBAUM T, GMEHLING J. PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 70(2/3): 251-265.
- [76] BOUKOUVALAS C, SPILLOTIS N, COUTSIKOS P, et al. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM Model: A linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-MPR equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 92: 75-106.
- [77] 兰雪, 夏力, 项曙光. 超额吉布斯自由能-状态方程模型的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(2): 304-308.  
LAN Xue, XIA Li, XIANG Shuguang. Research progress of  $G^E$ -EOS models [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(2): 304-308.
- [78] ORBEY H, SANDLER S I. On the combination of equation of state and excess free energy models [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 111(1): 53-70.
- [79] ORBEY H, SANDLER S I. A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 132(1/2): 1-14.
- [80] WONG D S H, SANDLER S I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state [J]. *AIChE Journal*, 1992, 38(5): 671-680.
- [81] DUAN Z, MØLLER N, WEARE J H. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(7): 1 209-1 216.
- [82] DUAN Z, MØLLER N, WEARE J H. Accurate prediction of the thermodynamic properties of fluids in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$  up to 2000 K and 100 kbar from a corresponding states/one fluid equation of state [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(6): 1 069-1 075.
- [83] 李舒宏, 李献亮, 杨文超, 等. 基于不同状态方程模型的  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  相平衡特性分析[J]. *化工学报*, 2014, 65(S2): 25-32.  
LI Shuhong, LI Xianliang, YANG Wenchao, et al. Phase equilibrium property analysis of  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  based on several state equation models [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(S2): 25-32.
- [84] ABUDOUR A M, MOHAMMAD S A, GASEM K A M. Modeling high-pressure phase equilibria of coalbed gases/water mixtures with the Peng-Robinson equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 319(1): 77-89.
- [85] ZHAO H, LVOV S N. Phase behavior of the  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  system [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 417: 96-108.
- [86] 卞小强, 李靖. 基于 MHV1 混合规则的 PRSV 方程预测二氧化碳在水中的溶解度[J]. *精细石油化工*, 2017, 34(5): 52-56.  
BIAN Xiaoqiang, LI Jing. Prediction of solubility of carbon dioxide in pure water by using PRSV equation of state combined with MHV1 mixing rule [J]. *Fine Petrochemical Industry*, 2017, 34(5): 52-56.
- [87] 于萌. 超临界条件下  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  混合工质热物性的分子动力学研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.  
YU Meng. Molecular dynamics study of thermophysical properties of  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  mixture working medium under supercritical conditions [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018.
- [88] 卞小强, 熊伟, 蒯嘉昊, 等. 基于  $G^E$  混合规则的统计缔合流体方程预测  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度[J]. *石油化工*, 2019, 48(10): 1 035-1 039.

- BIAN Xiaoqiang, XIONG Wei, LIN Jiahao, et al. Prediction of the solubility of carbon dioxide in water using statistical associating fluid equation of state based on the  $G^E$  mixing rule [J]. Petrochemical Industry, 2019, 48(10): 1 035-1 039.
- [89] MANGOLD F, BJELIĆ S, VOGEL F. Equation of state and thermodynamic properties for mixtures of  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , and  $CO_2$  from ambient up to 1000 K and 280 MPa [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 153: 104476.
- [90] 周建堂,康丽侠,杨立国,等.基于 $G^E$ 混合规则的SRK-CPA状态方程预测 $CO_2$ 在地层水中的溶解度[J].石油化工,2021,50(12):1 274-1 279.
- ZHOU Jiantang, KANG Lixia, YANG Liguang, et al. Prediction of solubility of  $CO_2$  in formation water using SRK-CPA equation based on  $G^E$  mixing rule [J]. Petrochemical Industry, 2021, 50(12): 1 274-1 279.
- [91] 韩布兴,闰海科,胡日恒. $CO_2$ 、 $N_2$ 在克拉玛依九区稠油中的溶解度及气体饱和稠油的粘度、密度[J].油田化学,1993,10(3): 264-267.
- HAN Buxing, RUN Haike, HU Riheng. Gas-solubility, viscosity and density measurements for Karamai heavy crude saturated with carbon dioxide and nitrogen [J]. Oilfield Chemistry, 1993, 10(3): 264-267.
- [92] 潘竟军,韩布兴,闰海科.甲烷和乙烷在风城稠油中的溶解度及气体饱和稠油的粘度和密度[J].油田化学,1999,16(3): 268-272.
- PAN Jingjun, HAN Buxing, YAN Haike. Hydrocarbon gas solubility, viscosity and density measurements for Fengcheng heavy crude oil [J]. Oilfield Chemistry, 1999, 16(3): 268-272.
- [93] SRIVASTAVA R K, HUANG S S, DONG M. Comparative effectiveness of  $CO_2$ , produced gas, and flue gas for enhanced heavy-oil recovery [J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 1999, 2(3): 238-247.
- [94] 赵明国,张向宇.芳48区块气驱对原油高压物性的影响[J].西部探矿工程,2005,17(5):65-66.
- ZHAO Mingguo, ZHANG Xiangyu. The effect of gas injection on the high-pressure physical properties for crude oil in Fang48 block [J]. West-China Exploration Engineering, 2005, 17(5): 65-66.
- [95] 张龙力,王善堂,杨国华,等.稠油二氧化碳降粘的化学机制研究[J].石油化工高等学校学报,2011,24(2):1-5.
- ZHANG Longli, WANG Shantang, YANG Guohua, et al. The chemical mechanism of heavy oil viscosity reduction in carbon dioxide flooding [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2011, 24(2): 1-5.
- [96] 张虎贲.稠油油藏蒸汽- $CO_2$ 复合驱模拟实验研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2011.
- ZHANG Huben. Simulated experimental studies on steam- $CO_2$  combination flooding for heavy oil reservoir development [D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2011.
- [97] 尚宝兵,廖新维,赵晓亮,等.杂质气体对二氧化碳驱最小混相压力和原油物性的影响[J].油气地质与采收率,2014,21(6): 92-94.
- SHANG Baobing, LIAO Xinwei, ZHAO Xiaoliang, et al. Research about the influence of impurities on MMP and crude oil properties for  $CO_2$  flooding [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(6): 92-94.
- [98] 张成君.稠油与非凝析气体系高温高压PVT特性研究[D].大庆:东北石油大学,2015.
- ZHANG Chengjun. Study on characteristics of PVT of noncondensate gas and heavy oil system at high pressures and elevated temperatures [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2015.
- [99] 王帅.X区块沙三下稠油油藏注 $CO_2$ 相态行为研究[D].成都:西南石油大学,2016.
- WANG Shuai. Research on phase behavior of  $CO_2$  injection in heavy oil reservoir of Lower Sha 3 in Block X [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [100] 王福顺,牟珍宝,刘鹏程,等.超稠油油藏 $CO_2$ 辅助开采用机理实验与数值模拟研究[J].油气地质与采收率,2017,24(6): 86-91.
- WANG Fushun, MOU Zhenbao, LIU Pengcheng, et al. Experiment and numerical simulation on mechanism of  $CO_2$  assisted mining in super heavy oil reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(6): 86-91.
- [101] 胡绍彬,孙铭泽,郭玲玲,等.温度和气体对稠油物性的影响[J].油田化学,2019,36(2):297-300.
- HU Shaobin, SUN Mingze, GUO Lingling, et al. Effects of temperature and gas on the physical property of heavy oil [J]. Oilfield Chemistry, 2019, 36(2): 297-300.
- [102] 吴文炜.新疆浅层稠油多元热流体开采研究[D].北京:中国石油大学(北京),2019.
- WU Wenwei. Study on the exploitation of multivariate thermal fluids for shallow heavy oil reservoir in Xinjiang Oilfield [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [103] 阮洪江.富含凝析油的凝析气藏注 $CO_2$ 相态特征研究[J].重庆科技学院学报:自然科学版,2022,24(4): 26-29.
- RUAN Hongjiang. Study on phase characteristics of  $CO_2$  injection in condensate gas reservoirs rich in condensate oil [J]. Journal of Chongqing Institute of Science and Technology: Natural Science Edition, 2022, 24(4): 26-29.
- [104] LUO P, YANG C, GU Y. Enhanced solvent dissolution into in-situ upgraded heavy oil under different pressures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 252(1/2): 143-151.
- [105] NOUROZIEH H, KARIZNOVI M, ABEDI J. Development and evaluation of a modified experimental apparatus for phase behavior study of solvent-heavy crude systems [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 102: 116-123.
- [106] 王军良,李桂璇,周义明,等.二氧化碳在油气田地质封存中溶解物性的研究进展[J].油田化学,2018,35(3):550-561.
- WANG Junliang, LI Guixuan, ZHOU Yiming, et al. Research progress on dissolved physical properties of  $CO_2$  during geological storage of oil and gas fields [J]. Oilfield Chemistry, 2018,

- 35(3): 550-561.
- [107] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59-64.
- [108] 潘竟军,柯杰,韩布兴,等. 凤城超粘稠油的特性参数及气体在稠油中溶解度的预测[J]. *化学通报*, 1996, 16(8): 46-48.  
PAN Jingjun, KE Jie, HAN Buxing, et al. The characteristic parameters of Fengcheng super viscous oil and the prediction of gas solubility in heavy oil [J]. *Chemical Bulletin*, 1996, 16(8): 46-48.
- [109] SARYAZDI F, MOTAHHARI H, SCHOEGGL F F, et al. Density of hydrocarbon mixtures and bitumen diluted with solvents and dissolved gases [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(7): 3 666-3 678.
- [110] LI X, LI H, YANG D. Determination of multiphase boundaries and swelling factors of solvent (s) -CO<sub>2</sub>-heavy oil systems at high pressures and elevated temperatures [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(3): 1 293-1 306.
- [111] HUANG D, LI X, YANG D. Determination of multiphase boundaries for pressure-temperature (P-T) and enthalpy-temperature (H-T) phase diagrams of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>/water/heavy oil systems at high pressures and elevated temperatures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59 (1) : 423-436.
- [112] SÁNCHEZ-LEMUS M C, OKAFOR J C, ORTIZ D P, et al. Improved density prediction for mixtures of native and refined heavy oil with solvents [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29 (5) : 3 052-3 063.
- [113] ZHENG S, YANG D. Experimental and theoretical determination of diffusion coefficients of CO<sub>2</sub>-heavy oil systems by coupling heat and mass transfer [J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2017, 139(2): 22-901.
- [114] 杜东兴,孙芮,李莺歌,等. CO<sub>2</sub>-油-水体系的相平衡特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(1): 185-192.  
DU Dongxin, SUN Rui, LI Yingge, et al. Phase equilibrium characteristics of CO<sub>2</sub>-oil-water system [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39(1): 185-192.
- [115] 张万博. CO<sub>2</sub>在环烷烃中溶解度和环烷烃体积膨胀研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2018.  
ZHANG Wanbo. Study on solubility of CO<sub>2</sub> in cycloalkanes and cycloalkane volume expansion [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.
- [116] 冀胜合. CO<sub>2</sub>+原油+水相平衡研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.  
JI Shenghe. The study on CO<sub>2</sub> + crude oil + water phase equilibrium [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2019.

编辑 邹澍滢