

高含硫天然气输送管道内硫沉积研究进展

李长俊^{1,2}, 刘刚^{1*}, 贾文龙^{1,2}

1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 成都 610500;

2. 中国石油油气储运重点实验室, 西南石油大学, 成都 610500

* 联系人, E-mail: ifhope@126.com

2017-12-19 收稿, 2018-01-28 修回, 2018-01-31 接受, 2018-03-26 网络版发表

国家自然科学基金(51674213)资助

摘要 高含硫天然气在管道输送过程中, 随着压力、温度和气质组分等条件的变化, 气相中发生过饱和和溶解析出的硫分子会逐渐形核、生长成为固体硫颗粒随气流一起在管道内运移, 并会沉积在管道内壁。管内沉积的硫颗粒将会堵塞和腐蚀管道, 严重威胁高含硫天然气管道的输送安全。本文针对高含硫天然气输送管道内硫沉积问题, 综述了近年来高含硫天然气中元素硫气固相平衡计算、硫颗粒生长动力学、含硫颗粒的气固两相管道输送方面的研究进展。指出在高含硫天然气集输过程中硫沉积预测及防治方面应坚持实验与理论相结合的研究手段, 着重开展以下3个方面的研究: (1) 充分考虑集输压力、温度条件下($P \leq 15.0$ MPa, $T \leq 333.15$ K)硫溶解度极低的特点, 建立硫溶解度测试实验装置, 开展集输管道压力、温度范围内的硫溶解度实验研究; (2) 采用微观分子动力学模拟与宏观热力学参数统计分析相结合的方法, 建立硫颗粒的生长动力学模型, 结合结晶动力学理论模型深刻揭示集输条件下硫颗粒的形核、生长与消融动力学规律; (3) 综合考虑硫颗粒的生长、消融、运移、沉降规律与管道内压力、温度、气质组分、流速等参数的耦合作用, 建立伴随元素硫气固相态变化和硫颗粒生长、消融的气固两相管输模型, 定量描述高含硫集输条件下硫颗粒的析出、生长及其与高含硫天然气的气固两相流动规律, 最终为集输管道乃至整个集输系统内硫沉积防治方法的确立提供技术与理论支撑。

关键词 高含硫天然气, 气固相平衡, 管道输送, 硫沉积, 结晶动力学, 多相流

含硫天然气是指含有 H_2S 、硫醇及硫醚等含硫化化合物的天然气, 其中 H_2S 是含硫化物中的主要成分。表1列举了世界范围内部分著名的含硫气田^[1-3]。我国 H_2S 体积含量大于1%的气藏储量约占天然气总储量的25%^[4], 其中大部分属于 H_2S 体积含量大于2%的高含硫气田, 如渤海湾盆地的赵兰庄气田、四川盆地的普光、渡口河、罗家寨、中坝、铁山坡等气田^[5,6]。

研究表明, 目前气藏中 H_2S 的主要生成机理是热化学还原作用和生物还原作用^[4]。但无论是何种 H_2S 生成机理, 伴随 H_2S 的生成总会不可避免地有元素硫的生成^[6]。在高温高压的储集层环境中, 元素硫以物

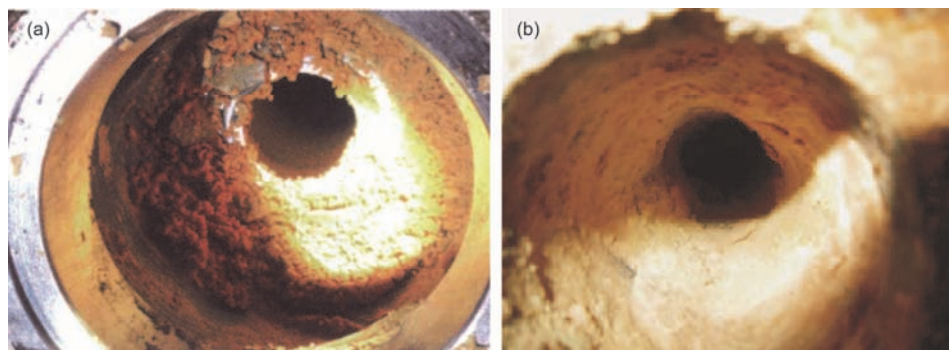
理溶解和化学溶解的方式稳定存在于气相中。高含硫天然气到达地面集输系统以后, 随着压力、温度的降低, 一旦元素硫浓度高于天然气的硫溶解度时, 就会析出硫分子。集输管道操作温度($T \leq 333.15$ K)远低于对应压力($P \leq 15.0$ MPa)下元素硫的凝固点(363.15 K)^[7], 因此析出的硫分子将会直接从气态转变为固态并形成晶核, 不断地生长、聚结和消融, 随后与天然气一起在管道内运移。最终, 一定条件下气相中的硫颗粒将会沉积于管道内壁, 如图1所示^[8,9]。因此, 高含硫天然气集输管道中元素硫的生成与沉积过程是气固相变、结晶和气(天然气)固(硫颗粒)两

引用格式: 李长俊, 刘刚, 贾文龙. 高含硫天然气输送管道内硫沉积研究进展. 科学通报, 2018, 63: 816–827

Li C J, Liu G, Jia W L. A review of elemental sulfur deposition in high sulfur-content natural gas transmission pipeline (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 816–827, doi: 10.1360/N972017-01336

表 1 国内外著名高含硫气田分布及其 H_2S 含量^[1-3]Table 1 The representative high sulfur-content natural gas fields distribution and their H_2S content worldwide^[1-3]

气田名称	H_2S 体积含量(%)	气田名称	H_2S 体积含量(%)	气田名称	H_2S 体积含量(%)
俄罗斯阿斯特拉罕	24.0	美国Josephine	78.0	中国赵兰庄	78.6
加拿大Crossfield	34.4	美国Murray Franklin	98.0	中国塔中	2.1
加拿大Leduc	53.5	德国Buchhorst	4.8	中国渡口河	16.2
加拿大Devonian	10.4	中国普光	15.2	中国罗家寨	11.0

图 1 (网络版彩色)普光气田集输系统内的硫沉积实物图. (a) 集输管道节流阀内硫沉积实物图^[8]; (b) 集输管道内硫沉积实物图^[9]Figure 1 (Color online) Sulfur deposition in transmission system of Puguang gas filed. (a) Sulfur deposition in throttle valve^[8]; (b) sulfur deposition in transmission pipeline^[9]

相流动共同参与的复杂动态过程.

目前国内外高含硫天然气集输系统内均面临着各种不同程度的硫沉积问题. 例如, 我国普光气田集输系统节流阀后、分离器内、集气管道内均发现不同程度的硫沉积^[8], 沉积的元素硫可能与元素Fe发生反应引起管道及设备腐蚀^[10], 其中的腐蚀产物FeS还能够自燃, 我国西气东输二线就发生过多起FeS自燃事故^[11]; 澳大利亚发现的硫沉积影响了测量设备的准确度, 还发现气流携带的硫颗粒损坏了涡轮机叶片, 并引起换热器严重堵塞^[12]; 法国天然气公司Gaz du Sud-Ouest (GSO)在调压站内消声器上发现有元素硫的沉积, 引起了站内设备的密封问题, 也影响了调压站的正常运行, 增加了运行维护费用^[13]. 综上, 元素硫的沉积不仅会堵塞集输管道、设备和引起管道腐蚀, 还可能会影响仪表测量精度, 形成的腐蚀产物FeS甚至可能产生自燃, 从而引发高含硫天然气的泄漏和爆炸等重大安全生产事故^[13-15]. 虽然高含硫天然气集输系统各个环节都面临着不同程度的硫沉积现象, 但是由于沿线操作压力、温度变化幅度大、输送距离远、硫沉积防治难度大等因素的影响, 相比而言集输管道内的硫沉积所带来的问题显得更为突出^[16].

高含硫天然气集输管道内的硫沉积问题主要涉及元素硫在高含硫天然气中的气固相平衡问题、硫颗粒的形核、生长动力学问题以及伴随元素硫气固相态变化的气固多相流动问题. 以下将综述国内外在这三方面取得的重要研究成果.

1 元素硫在高含硫天然气中的溶解度

只有当气相中元素硫浓度超过了其在高含硫天然气中的溶解度时, 管道内才有可能会出现硫沉积. 因此, 明确元素硫在高含硫天然气中的溶解度预测是分析元素硫沉积条件和沉积量的基础.

1.1 元素硫溶解度实验研究

1960年美国德克萨斯农工大学和图尔萨大学的学者Kennedy和Wieland^[17]率先设计了实验装置, 测定了温度为338.71~394.26 K, 压力为7.0~41.4 MPa条件下单质硫在 H_2S , CO_2 和 CH_4 单组分及其二元、三元混合组分中的平衡溶解度, 揭示了单质硫在 H_2S , CO_2 , CH_4 等单组分气相中的溶解度依次减小, 随着温度和压力增加, 元素硫在气相中溶解度随之不断增大. 随后Roof^[18]开展与Kennedy和Wieland^[17]实验条件相近的压力和温度条件下单质硫在单组分 H_2S

中溶解度的实验研究, 他们的实验结果显示, 元素硫在 H_2S 中的溶解度并非一直随着温度的增加而增大, 当实验温度上升到一定程度后, 元素硫在纯 H_2S 中的溶解度随着温度增加反而出现下降趋势, 而出现的硫溶解度极值点刚好处于溶剂 H_2S 的临界温度附近. Roof^[18]认为这是由于在临界点附近区域溶剂密度迅速改变引起的. 此后一直到2012年, 国外的相关学者陆续拓宽了实验介质组分、压力和温度范围, 其中介质组分由 H_2S , CO_2 , CH_4 三组分体系扩展到了 H_2S , CO_2 , CH_4 , N_2 , C_2H_6 , C_4H_{10} 六组分体系, 实验压力进一步扩展到了0.5~137.9 MPa, 实验温度也扩展到了323~563 K^[19~25]. 国内学者自1993年起也陆续开展了大量的元素硫溶解度实验研究工作, 丰富了元素硫的溶解度实验数据. 表2整理了1960年以来公开发表文献的元素硫溶解度实验情况^[17~31].

1.2 半经验缔合模型

以实验数据为基础, 国内外学者开展了大量关于元素硫溶解度理论预测模型的研究. Chrastil^[32]通过对多种固体有机物在超临界 CO_2 中溶解度实验数据的整理和归纳, 应用超临界流体缔合理论推导出了一个能够预测固体溶质在超临界气体中溶解度的缔合模型, 如式(1)所示:

$$C_r = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right), \quad (1)$$

其中, C_r 为溶解度; ρ 为气相密度; T 为温度; k , a , b 均为缔合系数.

因为高含硫气体在地层及采输过程中属于超临界或近邻界流体, 而元素硫在 H_2S 或者含 H_2S 天然气中的溶解可视为固体在超临界或近邻界流体中的萃取过程^[33~35], 所以Chrastil缔合模型得到了广泛的应用. Carroll^[36]在利用Chrastil缔合模型关联元素硫在 H_2S 和含 H_2S 酸气中溶解度的实验数据时, 发现在高压区域溶解度关联数据误差超过20%, 关联结果还显示Chrastil模型并不适用低压条件下的硫溶解度预测.

Adachi和Lu^[37]将式(1)参数 k 视为密度 ρ 的函数对Chrastil缔合模型进行修正. 同样, Del Valle和Aguilera^[38]以及Méndez-Santiago和Teja^[39]在Chrastil模型的基础上引入了温度项和压力项对模型进行改进. Eslamimanesh等人^[40]将Chrastil模型、Adachi模型、Del Valle模型和Méndez-Santiago模型应用于硫在天然气中溶解度的关联, 这4种模型中, Adachi模型绝对平均误差最小为12%. Roberts^[41]结合Brunner等人^[20,21]发表的实验数据, 基于Chrastil模型拟合得到了一个常系数经验关联式, 用于预测含硫天然气井筒条件下的硫溶解度预测. 该模型有简单易于计算的优点, 在工程上得到了比较广泛的应用, 如式(2)所示:

$$C_r = \rho^4 \exp\left(-\frac{4666}{T} - 4.5711\right). \quad (2)$$

表2 元素硫溶解度实验

Table 2 The experiments of elemental sulfur solubility

序号	作者	实验温度(K)	实验压力(MPa)	实验气质组分
1	Kennedy和Wieland ^[17]	338.71~394.26	6.89~41.37	H_2S , CO_2 , CH_4 (单组分及其二元、三元混合物)
2	Smith等人 ^[24]	354.15~393.15	~9	H_2S (单组分)
3	Roof ^[18]	316.48~383.15	7.03~31.16	H_2S (单组分)
4	Swift等人 ^[19]	394.26~449.82	34.47~137.90	H_2S (单组分)
5	Brunner和Woll ^[20]	373.15~433.15	10~60	H_2S , $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ (单组分和混合组分)
6	Brunner等人 ^[21]	394~486	6.7~155	$\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_{10}$ (混合组分)
7	谷明星等人 ^[26]	363.2~383.2	11.83~50.17	H_2S , CO_2 , CH_4 (单组分及酸气混合物)
8	Migdisov等人 ^[25]	323~563	0.5~20	H_2S (单组分)
9	Sun和Chen ^[27]	303.2~363.2	20~45	$\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$ (混合组分)
10	曾平等 ^[28,29]	353.15~433.15	10~60	$\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_{14}$ (混合组分)
11	杨学锋等人 ^[30]	373.15	16~36	某气田井口气样(混合组分)
12	Serin等人 ^[22]	333.15, 363.15	10~30	CO_2 (单组分)
13	卞小强等人 ^[31]	336.2~396.6	10~55.2	普光气田井口气样(混合组分)
14	Cloarec等人 ^[23]	363.15	4~25	CH_4 (单组分)

乔海波等人^[42]在利用Roberts^[41]对硫溶解度关联过程中发现,当温度和压力范围较大时,Roberts常系数关联式拟合结果存在较大误差.考虑到Chrastil模型的关键参数是溶剂密度,他们提出了根据溶剂密度变化分段拟合模型参数的方法.同理,Hu等人^[43]增加了拟合Chrastil模型系数的实验数据,使得模型精度得到提高.Guo和Wang^[44]以30 MPa为分界点,拟合得到不同压力区间具体的溶解度关联模型,结果显示该拟合模型关联结果优于Roberts关联式^[41]和Hu关联式^[43].随后他们在分析Chrastil模型时,将参数 a 、 b 视为温度的函数,再通过实验数据回归得到了参数 a 、 b 的数值,模型计算结果显示总体平均相对误差降低到了5%左右^[45].除此之外,卞小强等人^[34,35]基于超临界流体相平衡理论、化工热力学理论以及溶剂分子与溶质分子的缔合反应机理^[46,47],相继推导出了两套元素硫在含 H_2S 酸性天然气中溶解度的半理论、半经验缔合新模型.结果显示模型都具有较高的关联精度.现有的硫溶解度半经验缔合预测模型已经能够较好地关联在高温($\geq 338.71\text{ K}$)、高压($\geq 10\text{ MPa}$)条件下元素硫的溶解度,介质组分也从 H_2S 、 CO_2 、 CH_4 单组分气体扩展到了高含硫气田采出的实际复杂气体.

1.3 热力学模型

根据热力学相平衡相关理论,元素硫在高含硫酸性天然气中的溶解过程可以看作是元素硫在气相中的气-固溶解平衡问题.Gu等人^[33,48]将元素硫在 H_2S 和含 H_2S 酸气混合物中的溶解过程与超临界流体中萃取固体的过程进行关联,建立了以PR状态方程为基础的气固相平衡热力学模型,模型中对经典混合规则进行了修正,结果显示该热力学模型的硫溶解度预测结果的平均相对偏差由20%以上降低到了7.7%:

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 E(y_1), \quad (3)$$

$$E(y_1) = 1 - c_{12} y_1 \exp(-d_{12} y_1), \quad (4)$$

其中, b 为混合物的状态方程系数; b_1 、 b_2 分别为溶质和气体组分的状态方程系数; y_1 为溶质的溶解度; y_2 为气体组分摩尔分数; $E(y_1)$ 为溶剂分子体积特性影响的修正函数; c_{12} 、 d_{12} 为系数,可以通过实验数据回归得到.

王颖等人^[49]则采用超临界流体相平衡模型中的“压缩气体”模型,建立元素硫溶解度热力学预测模型.在计算固相硫逸度方面,他们通过实验数据重新

回归得到了一个新的Antoine方程,用于计算温度小于515.15 K时的固相硫饱和蒸气压.Karan等人^[50]的模型中也把元素硫全部视为 S_8 ,建立了硫溶解度预测模型,其状态方程相关参数通过实验数据拟合得到,此外通过拟合回归还得到了一个新的固相硫逸度表达式.随后,他们进一步考虑了单质硫与 H_2S 的化学反应,即将元素硫视为由8种不同结构形式的单质硫分子($\text{S}_1, \dots, \text{S}_8$)组成,不同结构的硫分子能够与 H_2S 反应生成8中不同类型的硫烷化合物($\text{H}_2\text{S}_2, \dots, \text{H}_2\text{S}_9$).该模型能够用于预测元素硫在 H_2S 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 混合物中元素硫的溶解度^[51].此外Guo和Du^[52]基于三相闪蒸算法建立了气-液-固三相相平衡热力学模型来预测硫在地层高温、高压条件下的溶解度.

硫溶解度热力学预测模型求解中必须要计算的一个关键参数是固相硫逸度,以上模型中的饱和蒸气压数据主要是针对地层和井筒温度范围($T \geq 333.15\text{ K}$),地面集输管道中的操作温度一般要低于333.15 K.因此,现有实验数据以及预测模型都难以用于对较低温度下($T \leq 333.15\text{ K}$)的固相单质硫饱和和蒸气压的计算^[53,54],这就导致无法对固相单质硫的逸度进行计算,这也是气-固相平衡热力学模型无法应用在集输条件下硫溶解度预测的关键原因.为了解决这一问题,法国波城大学Cézac等人^[54-57]基于气-液-固相平衡热力学之间的关系,将固相硫和液相硫的逸度进行关联,从而避免了直接对固相硫逸度进行求解的问题,重新推导出了3种新的固相硫逸度计算方法.他们所建立的热力学模型同样也考虑了单质硫与 H_2S 之间的化学平衡.由于缺乏较低温度下($T \leq 333.15\text{ K}$)硫溶解度实验数据,其模型准确性有待验证.

值得注意的是,上述方法都是以状态方程为基础的.现有的立方型状态方程主要是针对非极性体系开发的,难以准确描述 H_2S 等强极性分子间的相互作用,以此为基础建立的基于热力学相平衡理论的硫溶解度预测方法必然还有进一步改进的空间.此外,立方型状态方程中的体积参数、引力参数都需要拟合纯物质的饱和气液和气液两相临界点才能得到,目前缺乏单质硫($\text{S}_2, \dots, \text{S}_7$)和多硫化氢($\text{H}_2\text{S}_2, \dots, \text{H}_2\text{S}_9$)的临界参数实验数据,状态方程中上述参数的取值也还有待进一步改进.

1.4 人工神经网络模型

高含硫天然气溶解度受压力、温度、气质组分种

类及浓度等多因素的作用,实际中难以用固定简化的模型进行关联.考虑到人工神经网络在多因素影响下的关联函数具有较高精度的优势,Mohammadi和Richon^[58]提出采用前馈人工神经网络算法来预测元素硫在纯 H_2S 中的溶解度,预测结果的平均误差小于18%.证明人工神经网络算法是能够很好地应用于关联硫在气相中的溶解度.随后他们又在原模型的基础上进行了扩展,用于对元素硫在含 H_2S 酸气中的溶解度进行预测^[59].Zarenezhad和Aminian^[60]则采用三层前馈人工神经网络模型来预测元素硫在不同气藏酸气组分中的溶解度,结果显示该模型在很宽压力、温度和 H_2S 浓度范围内关联精度都优于热力学相平衡预测模型.他们还发现,在较低温度和较低压力条件下,硫溶解度随着 H_2S 含量增加而缓慢增加;相反,硫溶解度受 H_2S 浓度的影响显著.陈磊和李长俊^[61]采用误差反向传播的人工神经网络算法进行硫溶解度的关联.但外推效果有待改善.基于此他们将遗传算法(genetic algorithm, GA)和LM-反向传播神经网络(Levenberg Marquardt-back propagation artificial neural networks, LM-BP ANN)进行结合^[62].采用遗传算法对BP神经网络的阈值以及初始权值进行了优化.模型改进后的计算结果表明,模型的预测结果与实验值的平均相对误差低至5.54%.

近年来,也有学者^[63,64]采用分子动力学模拟技术和蒙特卡罗分子模拟技术分别探索了元素硫在 H_2S 中的溶解度关联效果,为硫溶解度预测提供了一种新思路.李期斌^[64]基于溶剂化层理论,采用Lennard-Jones势函数建立了无化学反应时,元素硫在纯 H_2S 气体中溶解度预测的分子动力学模拟模型,由于模型没有考虑化学反应影响,预测结果均低于溶解度实验数据.Kadoura等人^[63]基于等温等压系综,同样采用Lennard-Jones势函数预测了 S_8 在 H_2S 气体中的溶解度,预测结果与实验数据的平均相对偏差为15.89%.

综上所述,在实验研究方面,目前研究人员将元素硫溶解度实验压力范围扩展到了0.5~137.9 MPa,将实验温度范围扩展到了303.2~563 K,实验介质由 H_2S 、 CO_2 、 CH_4 单组分扩展到了具有复杂组分的气田实际气体介质.丰富的实验数据资料一方面为含硫气田的开发提供指导,另一方面也为溶解度模型研究提供丰富的数据支撑.然而,就实际情况而言,大多数条件的集输管道操作压力不超过15 MPa,而操作温度也大多不超过333.15 K^[54,65].目前同时处于集

输管道压力、温度范围内的元素硫溶解度实验数据还相对较少,导致目前已有的基于实验数据的硫溶解度经验关联模型难以直接应用于集输管道的硫沉积预测.此外由于固相单质硫在含硫天然气中的溶解度值本身很小,致使硫溶解度实验测试结果极易受到外部因素的干扰,因此现有的溶解度实验数据也有待进一步补充和完善^[18,66~68].

以大量的实验数据为基础,相关学者提出元素硫溶解度缔合半理论半经验关联预测模型和人工神经网络预测模型,这些模型的提出和随后的发展扩展了硫溶解度的预测范围,提高了模型预测精度.近年来热力学预测模型的发展进一步扩展了硫溶解度的预测压力和温度范围,理论上溶解度预测范围可以超出实验压力和温度的限制.

总之,国内外相关研究人员针对元素硫在 H_2S 及含 H_2S 酸气中的溶解度预测方面开展了大量实验和理论研究,同时也取得了丰硕的相关研究成果,为世界各地含硫气田的成功开采提供了强有力的理论和技术保障.

2 含硫颗粒的管道内硫沉积机理研究

在高含硫天然气集输管道中,当管道操作温度和操作压力等条件发生改变,引起气相中的元素硫浓度超过了其在天然气中的饱和溶解度时,硫分子就会从气相中析出.随后析出的硫分子首先会以某种方式形核、聚结,并在流场或管壁上进一步凝并、团聚生长,最终形成宏观状态下的硫颗粒.这一阶段可以视为硫颗粒的物理生长阶段.研究管内硫颗粒的生长、消融变化规律是分析含硫天然气集输管道元素硫沉积的前提.

根据气固两相流动理论,流场中形成的硫颗粒并不会立刻沉积在管道内壁,只有当硫颗粒满足沉积的动力学条件时,硫颗粒才有可能发生沉积.反之,当管内悬浮在含硫天然气中的固相硫颗粒未达到沉积的动力学条件时,随着管内操作温度、操作压力、气质组分等条件的改变,悬浮在流场中的硫颗粒和管道内壁沉积的硫颗粒也有可能逐渐消融,重新回到天然气中并与之混合成为均一气相.我们将这一系列过程视为硫颗粒的动力学沉降阶段.下面将分别从这两个方面进行综述.

2.1 管输状态下硫颗粒生长、消融动力学

当气相对元素硫的溶解度降低形成过饱和溶解

时, 多余的硫单质就会从气相中析出. 研究表明, 集输压力、温度条件下形成的硫颗粒多以正交晶体的形式存在, 称之为正交硫或斜方硫^[69]. 元素硫从气相中析出至宏观状态硫颗粒的形成需要经历形核和生长两个阶段. 气相中析出的硫晶核经历碰撞、凝并、团聚等生长过程, 最终成长为宏观状态的硫颗粒.

目前, 形核理论主要包括均质形核和异质形核. 其中均质形核是指单质硫分子析出后在均匀的母相中形核^[70]. 最早的形核理论是针对饱和蒸气中液滴的形核. 随后Turnbull和Fisher^[71]在此基础上提出了早期的经典液相均质形核理论, 并提出了形核速率的表达式, 如式(5)所示:

$$I_n \approx \frac{Nk_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{RT}\right), \quad (5)$$

其中, I_n 是单位时间、单位质量的母相中形成晶核的数目, N 是单位体积母相中的原子数目, k_B 是Boltzmann常量, h 是Planck常量, ΔG^* 是原子通过界面由母相跃迁到晶核中需要越过的势垒, R 是气体摩尔常量, T 是热力学温度, ΔG_n 是形成一个晶核引起体系自由能的变化, 也即形核功.

经过进一步推导可以得到气相中的均质形核速率计算公式, 如式(6)所示^[70]:

$$I_n \approx \frac{Nk_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3R^3 T^3 \left[\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right]^2}\right), \quad (6)$$

其中, σ 是晶核与母相的界面能, p_0 是平衡蒸气压, p 是实际蒸气压.

由式(6)可知, 元素硫的气相蒸气压对形核速率具有重要影响, 气相中的元素硫蒸气压越大, 单质硫分子的形核速率越大.

异质形核指的是在母相中存在着固相颗粒, 如天然气中存在的固相颗粒杂质或硫晶核, 析出的硫分子依附于已有的固相颗粒表面形核. 随后Turnbull^[72,73]又对异质形核理论进行了相关的理论和实验研究, 得到了异质形核速率计算公式:

$$I_n \approx \frac{Nk_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3RT(\Delta G_m)^2} f(\theta)\right), \quad (7)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2, \quad (8)$$

其中, θ 是接触角, 由母相与基底的界面能决定, ΔG_m 是形成异质晶核时自由能的变化.

基于以上形核理论可以对高含硫天然气中硫颗粒的形核过程进行研究, 李丽^[74]以均质形核理论为基础, 计算分析了普光气田气井流体中元素硫的临界形核半径和临界形核速率. 结果表明, 元素硫的临界形核半径随温度增加而增大, 而随压力增加先减小后增大. 针对集输管道内的硫颗粒形成过程, 刘娟^[75]假设高含硫天然气析出的单质硫分子形核模式均为均质形核且元素硫析出形成的硫晶核半径均为临界半径, 随后他们又基于布朗碰撞凝并理论建立硫颗粒尺寸随时间变化的控制方程, 采用矩方法对方程进行求解, 结果显示硫颗粒尺寸随时间服从对数正态分布. Zhu等人^[76]基于经典形核理论建立的硫颗粒生长动力学模型还进一步考虑了异质形核对形核速率的影响, 此外采用Smoluchowski模型来描述硫晶核析出后的团聚生长过程. 在Zhu建立的模型基础上, Santos等人^[77]进一步研究了重组分和管内操作温度对形核速率的影响规律, 结果显示重组分含量越高越有利于均质形核, 同时研究发现随着温度降低固相硫分子的核化速率增大.

近年来随着分子模拟技术的迅速发展, 分子模拟技术也常被用于物质微观结构、形态变化的研究^[70]. 李期斌等人^[64,78]基于分子动力学理论, 利用化学反应势函数ReaxFF首次模拟研究了S-H₂S体系下元素硫的形核与生长过程, 揭示了硫晶核在S-H₂S混合体系中的微观生长规律. 通过模拟, 他们认为析出的硫分子是通过雪球效应和硫团簇融合两种方式进一步生长的. 虽然他们所建立的模型没有对硫颗粒的核化生长机理进行深入探讨, 但是他们不仅论证了在集输管道内基于分子动力学模拟方法开展多组分体系下硫颗粒生长、消融动力学研究的可行性, 也为下一步的研究提供了思路.

目前国内外学者基于经典核化理论对硫颗粒的形核、生长过程进行了相关研究, 初步揭示了元素硫临界形核半径、形核速率随温度、压力的变化规律. 并在此基础上探索了析出的硫晶核聚团生长等相关参数随时间的变化关系. 相关学者还基于分子模拟技术, 利用分子动力学理论从微观分子层面进一步揭示了H₂S单组分体系下, 考虑化学反应影响下硫颗粒的形核、生长规律, 模拟结果反映出了硫晶核的两种团聚生长模式. 然而, 考虑到实际的集输管道内高

含硫天然气含有大量的粉尘、杂质颗粒以及气流携带的部分硫微粒,因此硫分子的异质形核不容忽视.在今后的研究中,在硫颗粒形核、生长模型中应该同时考虑均质和异质两种形核模式.此外,在采用分子动力学理论进行硫颗粒生长研究时,需要同时考虑化学溶解和物理溶解共同作用对硫晶核形成的影响,为了与实际情形更加吻合,还需要进一步考虑不同天然气组分浓度对形核的影响.

2.2 含硫颗粒的气固多相管流

硫颗粒在集输管道中形成以后,在满足颗粒沉降条件之前会随着天然气一起在管道内运移,随着管内操作压力、操作温度、气质组分等条件的改变以及在颗粒自身重力、外部黏附作用等外力推动下逐渐沉积于管道的内壁,形成硫沉积.这一过程属于典型的气固两相流动过程.因此,集输管道内的硫沉积过程可以视为伴随元素硫相态变化的气固两相流体动力学.

通常研究气固两相流的手段包括实验观测和数值模拟^[79].目前国内外对此主要是采用数值模拟的研究方法,气固两相流动数值模拟大体可以分为3类^[80]:(1)直接数值模拟,即气相流动的求解可以采用Euler坐标系下的直接数值模拟或者Lagrange坐标系下的粒子方法,颗粒的运动则采用离散颗粒模型跟踪求解各个颗粒.虽然该方法可用于分析气固两相流动过程中硫颗粒的凝并过程和颗粒运动状态随压力、温度、介质组成变化的各个细节过程.然而由于其带来的巨大计算量使得它并不适用于工程应用^[81,82].(2)连续-离散联合模型模拟,该方法属于Euler-Lagrange方法,其中气相是基于Euler坐标系下的连续性模型,即求解气相N-S方程;而固相颗粒则是基于Lagrange坐标系跟踪求解其运动方程,即离散颗粒模型^[83].(3)双流模型模拟,该方法属于Euler-Euler方法,它对气相的求解与连续-离散联合模型中对气相的求解方法相同,不同的是,它把颗粒相处理为拟流体,在Euler坐标系下对其运动参数进行求解.

近年来部分学者采用气固两相流动数值模拟的方法对高含硫集输管道内硫沉积规律进行初步探索.Veluswamy等人^[84]运用连续-离散联合模型对球阀及其相连管道附近的硫沉积情况进行模拟,气相采用重整化 $k-\varepsilon$ 模型(re-normalization group $k-\varepsilon$, RNG $k-\varepsilon$),

结果显示阀门开度是影响集输管道内硫沉积的重要原因,其中阀门开度越大阀门下游硫颗粒起始沉积位置越靠近阀门.此后,陈磊等人^[85]同样采用连续-离散联合模型进行球阀处的硫沉积进行模拟,不同的是,他们采用的是雷诺应力模型来描述气相,进一步对颗粒粒径、阀门开度和气流速度的分析得出,当球阀开度和颗粒粒径一定时,硫颗粒在球阀处的沉积率与气流速率呈正相关关系;而当阀门开度和气流速率不变时,硫颗粒的沉积率随颗粒粒径增大而增加.随后,他们采用同样的模型对集输管道水平弯管部分的硫沉积情况进行模拟^[86].其中,考虑到弯管内的流动属于充分发展的湍流流动,为了确保模拟结果更加准确,他们采用了标准壁面函数法对管内近壁面区域进行处理.通过对气流流速、颗粒粒径和管道弯曲比等单因素的分析得出,硫颗粒的沉积率与这3个因素均呈正相关关系.此外,他们认为颗粒的离心力是引发其在弯管处沉积率对弯曲比、颗粒粒径和气流流速变化的重要机理.刘娟^[75]采用连续-离散联合模型对集气站外管线上行平拐弯头管段、水平上拐弯头管段和反Z型弯头管段处进行含硫颗粒的气固两相流动模拟,其中气相的湍流流动采用标准化的 $k-\varepsilon$ 模型进行描述.发现硫沉积的主要位置是在上行平拐弯头管段的平直管段处、水平上拐弯头管段的弯头外侧和反Z型弯头管段的下弯头外侧和上弯头后的平直管段处.

此外,Zhu等人^[76]采用天然气单相管流模型计算出沿程温度、压力分布,以此为基础计算沿程的硫溶解度、沉积量和硫颗粒的沉降区域.他们没有考虑气相和固相流动参数之间的耦合作用,显然这与实际管道中的硫沉积情形误差较大,难以客观地反映出高含硫集输管道内的硫沉积情况.随后相关学者针对高含硫集输管道内易发生硫沉积的关键位置进行了模拟分析.Pack等人^[87]通过调查分析认为管道的“T”型连接处是容易发生硫颗粒沉积并可能发生管路堵塞的位置,此外他们还认为流体动力学因素是“T”型连接处出现硫颗粒沉积的主要原因.

以上研究成果初步揭示了固体硫颗粒随天然气在管道内的运移沉降规律,特别是对集输管道关键部位进行了重点研究,如气流速度骤变的阀门处和气流流向发生明显折转的弯头处.研究表明,硫颗粒在管道中的沉积率受颗粒粒径、气流流速、管道弯曲比和阀门开度等因素影响较大.其中在阀门处气流

速度和硫颗粒粒径与颗粒沉积率成正相关关系,而随阀门开度增大沉积率反而呈减小趋势。而在气流发生折转的弯头位置处,硫颗粒的沉积率随气流流速、颗粒粒径和弯曲比的增加均呈增大趋势。以上成果在实际生产中能够为集输管道内硫沉积的预防提供一定的指导。然而,高含硫天然气集输管道内的气固两相流动是伴随单质硫颗粒形核、生长与消融、气固相变和结晶过程的复杂非稳态气固两相流动,现有方法并未考虑气固两相流动过程中元素硫的气固相变和硫颗粒的凝并过程。因此,通过考虑高含硫天然气管道中存在的气固相平衡和结晶变化的影响,建立伴随气固相变的天然气-硫颗粒气固两相流动模型是实现硫颗粒生长、分解特征与管道流动参数耦合的关键所在,也是揭示高含硫天然气管道内流动参数变化规律、预测硫沉积量、沉积位置的关键所在。

3 总结与展望

高含硫天然气集输管道内元素硫的析出、沉积过程是气固相变、结晶和气固两相流动共同参与的过程。在此过程中,存在硫颗粒流速、浓度、粒径与管道内温度、压力、流速、气质组分浓度等多参数的耦合作用,呈现出复杂的动态变化特征。对该问题的研究涉及相平衡热力学、结晶动力学、传热传质学和气固两相流体力学等多个学科领域。国内外学者对此已进行了大量的研究,虽然研究对象主要集中于高

温高压条件,但对应的研究成果仍具有一定的借鉴意义。集输管道压力、温度、气质组分条件下的硫单质生成机理及硫颗粒的形核、生长、消融机理还有待深入研究。总体来说,目前对于伴随气固相态变化的高含硫天然气管道气固两相流动规律的研究尚处于起步阶段,未来还有以下工作亟待完成:(1)开展集输管道压力($P \leq 15.0$ MPa)、温度($T \leq 333.15$ K)条件下硫在含 H_2S 酸气中的溶解度实验,并在此基础上改进和完善集输条件下的硫溶解度预测模型,精确预测集输管道压力和温度范围内元素硫在高含硫天然气中的溶解度及其变化规律;(2)采用结晶动力学对硫颗粒的形核、生长规律研究时,模型需要同时考虑均质和异质形核的影响。而基于分子动力学模拟的硫颗粒形核、生长规律研究,还需要考虑元素硫物理溶解和化学溶解共同作用的影响,在此基础上准确分析集输条件下硫颗粒的形核、生长变化规律;(3)基于连续-离散联合数值模拟模型,进一步考虑元素硫在集输条件下的气-固相态变化规律和硫颗粒的形核、生长规律。建立精确描述高含硫天然气气-固两相管流规律的理论模型。在以上工作基础上深刻揭示高含硫天然气集输管道内的气固两相流动规律,实现集输管道内硫颗粒沉积位置和沉积量的预测,指导硫沉积科学防治技术的确立,从而最终达到有效防治集输管道内硫沉积和保证含硫天然气管道安全、高效输送的目的。

参考文献

- 1 Li Z Q. Astrakhan—Development of the largest sulfur-content gasfield of the world (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 1990, 10: 91 [李增栓. 阿斯特拉罕——世界最大的含硫气田开发. *天然气工业*, 1990, 10: 91]
- 2 Chen G L. Sulfur deposition and its solution of sulfur-content gas wells (in Chinese). *Oil Drill Prod Tech*, 1990, 12: 73–79 [陈赓良. 含硫气井的硫沉积及其解决途径. *石油钻采工艺*, 1990, 12: 73–79]
- 3 Su J, Zhang S C, Zhu G Y, et al. Geological reserves of sulfur in China's sour gas fields and the strategy of sulfur markets (in Chinese). *Petrol Explor Dev*, 2010, 37: 369–377 [苏劲, 张水昌, 朱光有, 等. 中国含硫气田硫磺资源量与市场策略分析. *石油勘探与开发*, 2010, 37: 369–377]
- 4 Dai J X. Distribution, classification and origin of natural gas with hydrogen sulphide in China (in Chinese). *Acta Sedimentol Sin*, 1985, 3: 109–120 [戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨. *沉积学报*, 1985, 3: 109–120]
- 5 The Classification of Gas Pool (in Chinese), SY/T 6168-2009 [气藏分类, SY/T 6168-2009]
- 6 Zhu G Y, Zhang S C, Li J, et al. Formation and distribution of hydrogen sulfide bearing gas in China (in Chinese). *Petrol Explor Dev*, 2004, 31: 18–21 [朱光有, 张水昌, 李剑, 等. 中国高含硫化氢天然气的形成及其分布. *石油勘探与开发*, 2004, 31: 18–21]
- 7 Yang X F. A study on the special phase behavior of multiphase fluid in gas reservoirs with high sulfur content and formation damage caused by the sulfur deposition (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2006 [杨学锋. 高含硫气藏特殊流体相态及硫沉积对气藏储层伤害研究. 博士学位论文. 成都: 西南石油大学, 2006]
- 8 Li S J, Yang F P, Liu F J. A discussion on the sulphur deposition in the ground surface gathering and transmission system of the Puguang Gas Field (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2011, 31: 75–79 [李时杰, 杨发平, 刘方俭. 普光气田地面集输系统硫沉积问题探讨. *天然气工*

- 业, 2011, 31: 75–79]
- 9 Wang Y. Research progress of sulfur deposition in high sour gas gathering and transportation system (in Chinese). *Nat Gas Oil*, 2014, 32: 12–15 [王勇. 高含硫天然气集输系统硫沉积研究进展. *天然气与石油*, 2014, 32: 12–15]
 - 10 Fan Z, Li H C, Liu J Y, et al. The elemental sulfur deposition and its corrosion in high sulfur gas fields (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2013, 33: 102–109 [范舟, 李洪川, 刘建仪, 等. 高含硫气田元素硫沉积及其腐蚀. *天然气工业*, 2013, 33: 102–109]
 - 11 Dai J Y, Li C J, Xie P. Diagnosis and prevention of key sulfide-generated points/parts in west section of the 2nd west-to-east gas pipeline (in Chinese). *Oil Gas Storage Transp*, 2015, 34: 632–635 [代佳赞, 李长俊, 谢萍. 西二线西段硫化物生成关键点段的判定与防护. *油气储运*, 2015, 34: 632–635]
 - 12 Pack D J. “Elemental sulphur” formation in natural gas transmission pipelines. Dissertation for Doctoral Degree. Perth: The University of Western Australia, 2005
 - 13 Serin J P, Cézac P, Broto F, et al. Modelling of sulphur deposition in natural gas. *Comput-Aided Chem Eng*, 2005, 20: 799–804
 - 14 Chesnoy A B, Pack D J. S_8 threatens natural gas operations, environment. *Oil Gas J*, 1997, 95: 74–79
 - 15 Boivin J, Oliphant S. Sulfur corrosion due to oxygen ingress. In: *Proceedings of Corrosion 2011*. Houston: NACE International, 2011
 - 16 Dos S J P L, Lobato A K C L, Moraes C, et al. Comparison of different processes for preventing deposition of elemental sulfur in natural gas pipelines: A review. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 32: 364–372
 - 17 Kennedy H T, Wieland D R. Equilibrium in the methane-carbon dioxide-hydrogen sulfide-sulfur system. *Trans AIME*, 1960, 219: 166–169
 - 18 Roof J G. Solubility of sulfur in hydrogen sulfide and in carbon disulfide at elevated temperature and pressure. *SPE J*, 1971, 11: 272–276
 - 19 Swift S C, Manning F S, Thompson R E. Sulfur-bearing capacity of hydrogen sulfide gas. *SPE J*, 1976, 16: 57–64
 - 20 Brunner E, Woll W. Solubility of sulfur in hydrogen sulfide and sour gases. *SPE J*, 1980, 20: 377–384
 - 21 Brunner E, Place M C Jr, Woll W H. Sulfur solubility in sour gas. *J Pet Tech*, 1988, 40: 1587–1592
 - 22 Serin J P, Jay S, Cézac P, et al. Experimental studies of solubility of elemental sulphur in supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids*, 2010, 53: 12–16
 - 23 Cloarec E, Serin J P, Cézac P, et al. Experimental studies of solubility of elemental sulfur in methane at 363.15 K for pressure ranging from (4 to 25) MPa. *J Chem Eng Data*, 2012, 57: 1222–1225
 - 24 Smith J J, Jensen D, Meyer B. Liquid hydrogen sulfide in contact with sulfur. *J Chem Eng Data*, 1970, 15: 144–146
 - 25 Migdisov A A, Suleimenov O M, Alekhin Y V. Experimental study of polysulfane stability in gaseous hydrogen sulfide. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 2627–2635
 - 26 Gu M X, Li Q, Zou X Y, et al. Solubility of solid sulfur in super/near-critical H_2S -containing sour fluid mixtures (I) experimental investigation (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 1993, 44: 315–320 [谷明星, 里群, 邹向阳, 等. 固体硫在超临界/近临界酸性流体中的溶解度 (I)实验研究. *化工学报*, 1993, 44: 315–320]
 - 27 Sun C Y, Chen G J. Experimental and modeling studies on sulfur solubility in sour gas. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 214: 187–195
 - 28 Zeng P, Zhao J Z, Li Z P, et al. Study on the mechanism of sulfur solution in nature gas (in Chinese). *J Southwest Petrol Inst*, 2005, 27: 67–69 [曾平, 赵金洲, 李治平, 等. 硫在天然气中的溶解度实验研究. *西南石油学院学报*, 2005, 27: 67–69]
 - 29 Zeng P, Yang M P, Hu H Y, et al. Experimental research on the mechanism of sulphur being dissolved in natural gas (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2005, 25: 31–33 [曾平, 杨满平, 胡海燕, 等. 硫在天然气中的溶解机理实验研究. *天然气工业*, 2005, 25: 31–33]
 - 30 Yang X F, Huang X P, Zhong B, et al. Experimental test and calculation methods of elemental sulfur solubility in high sulfur content gas (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2009, 20: 416–419 [杨学锋, 黄先平, 钟兵, 等. 高含硫气体中元素硫溶解度实验测定及计算方法研究. *天然气地球科学*, 2009, 20: 416–419]
 - 31 Bian X Q, Du Z M, Guo X, et al. Measurement of the solubility of sulfur in natural gas with a high H_2S content (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2010, 30: 57–58 [卞小强, 杜志敏, 郭肖, 等. 硫在高含 H_2S 天然气中溶解度的实验测定. *天然气工业*, 2010, 30: 57–58]
 - 32 Chrastil J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *J Phys Chem*, 1982, 86: 3016–3021
 - 33 Gu M X, Li Q, Zhou S Y, et al. Experimental and modeling studies on the phase behavior of high H_2S -content natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 1993, 82: 173–182
 - 34 Bian X Q, Du Z M, Chen J, et al. A new association model for the correlation of the solubilities of the elemental sulfur in sour gases (in Chinese). *Acta Petrol Sin (Petrol Proc Sec)*, 2009, 25: 889–895 [卞小强, 杜志敏, 陈静, 等. 一种关联元素硫在酸性气体中的溶解度新模型. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25: 889–895]
 - 35 Bian X Q, Du Z M, Tang Y. Prediction of the sulfur solubility in sour gas by means of the association model with four parameters (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2011, 31: 73–79 [卞小强, 杜志敏, 汤勇. 四参数缔合模型预测酸性气体中硫的溶解度. *天然气工业*, 2011, 31: 73–79]
 - 36 Carroll J J. Solubility of sulfur in sour gas mixtures. *Proc 1st Annu Gas Process Symp*, 2009, 1: 276–285

- 37 Adachi Y, Lu B C Y. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilib*, 1983, 14: 147–156
- 38 Del Valle J M, Aguilera J M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical carbon dioxide. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27: 1551–1553
- 39 Méndez-Santiago J, Teja A S. The solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 158: 501–510
- 40 Eslamimanesh A, Mohammadi A H, Richon D. Determination of sulfur content of various gases using Chrastil-type equations. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7682–7687
- 41 Roberts B E. The effect of sulfur deposition on gaswell inflow performance. *SPE Reservoir Eng*, 1997, 12: 118–123
- 42 Qiao H B, Ou C H, Liu X X. Study on the forecast model for solubility of elemental sulfur in sour gas (in Chinese). *Drill Prod Tech*, 2006, 29: 91–93 [乔海波, 欧成华, 刘晓旭. 含硫气体元素硫溶解度预测模型研究. *钻采工艺*, 2006, 29: 91–93]
- 43 Hu J H, Zhao J Z, Wang L, et al. Prediction model of elemental sulfur solubility in sour gas mixtures. *J Nat Gas Sci Eng*, 2014, 18: 31–38
- 44 Guo X, Wang Q. A new prediction model of elemental sulfur solubility in sour gas mixtures. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 31: 98–107
- 45 Wang Q, Guo X, Leng R. In-depth study on the solubility of elemental sulfur in sour gas mixtures based on the Chrastil's association model. *Petrol*, 2016, 2: 425–434
- 46 Long J, Wang R A, Fan Y H. Solubilities in supercritical fluid extraction (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 1988, 39: 190–197 [龙军, 王仁安, 范耀华. 超临界流体萃取的平衡溶解度. *化工学报*, 1988, 39: 190–197]
- 47 Tan F, Yang J C, Chen Z Y, et al. Study on the solubility of substances in supercritical fluids (I) (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 1989, 40: 402–409 [谭飞, 杨基础, 沈忠耀, 等. 超临界流体中物质溶解度的研究(I). *化工学报*, 1989, 40: 402–409]
- 48 Gu M X, Li Q, Chen W D, et al. Solubility of solid sulfur in super/near-critical H₂S-containing sour fluid mixtures (II) the thermodynamic model (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 1993, 44: 321–327 [谷明星, 里群, 陈卫东, 等. 固体硫在超临界/近临界酸性流体中的溶解度(II)热力学模型. *化工学报*, 1993, 44: 321–327]
- 49 Wang Y, Shi L T, Shu Z. Correlation and prediction of elemental sulfur solubility in gas reservoir with high sulfur content (in Chinese). *Fault-Block Oil Gas Field*, 2007, 14: 57–59 [王颖, 施雷霆, 舒政. 高含硫气藏硫溶解度的关联和预测研究. *断块油气田*, 2007, 14: 57–59]
- 50 Karan K, Heidemann R A, Behie L A. Sulfur solubility in sour gas: Predictions with an equation of state model. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 1679–1684
- 51 Heidemann R A, Phoenix A V, Karan K, et al. A chemical equilibrium equation of state model for elemental sulfur and sulfur-containing fluids. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 2160–2167
- 52 Guo X, Du Z. EOS-related mathematical model to predict sulfur deposition and cost-effective approach of removing sulfides from sour natural gas. In: *Proceedings of Production and Operations Symposium*. Oklahoma: Society of Petroleum Engineers, 2007
- 53 Shuai X, Meisen A. New correlations predict physical properties of elemental sulfur. *Oil Gas J*, 1995, 93: 50–55
- 54 Cézac P, Serin J P, Mercadier J, et al. Modelling solubility of solid sulphur in natural gas. *Chem Eng J*, 2007, 133: 283–291
- 55 Cézac P, Serin J P, Reneaume J M, et al. Elemental sulphur deposition in natural gas transmission and distribution networks. *J Supercrit Fluids*, 2008, 44: 115–122
- 56 Serin J P, Cézac P. Three thermodynamic paths to describe solid fugacity: Application to sulphur precipitation from supercritical natural gas. *J Supercrit Fluids*, 2008, 46: 21–26
- 57 Jay S, Cézac P, Serin J P, et al. Solubility of elemental sulfur in toluene between (267.15 and 313.15) K under atmospheric pressure. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 3238–3241
- 58 Mohammadi A H, Richon D. Estimating sulfur content of hydrogen sulfide at elevated temperatures and pressures using an artificial neural network algorithm. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 8499–8504
- 59 Mehrpooya M, Mohammadi A H, Richon D. Extension of an artificial neural network algorithm for estimating sulfur content of sour gases at elevated temperatures and pressures. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 49: 439–442
- 60 Zarenezhad B, Aminian A. Predicting the sulfur precipitation phenomena during the production of sour natural gas by using an artificial neural network. *Pet Sci Tech*, 2011, 29: 401–410
- 61 Chen L, Li C J. Prediction of sulfur solubility in high sulfur gas based on BP neural network (in Chinese). *Chem Eng Oil Gas*, 2015, 44: 1–5 [陈磊, 李长俊. 基于 BP 神经网络预测硫在高含硫气体中溶解度. *石油与天然气化工*, 2015, 44: 1–5]
- 62 Chen L, Li C J, Leng M, et al. Prediction of sulfur solubility in high sulfur gas based on genetic algorithm and LM-BP artificial neural network (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2014, 34: 142–147, 149 [陈磊, 李长俊, 冷明, 等. 基于遗传 BP 神经网络预测硫在高含硫气体中溶解度. *现代化工*, 2014, 34: 142–147, 149]
- 63 Kadoura A, Salama A, Sun S, et al. An NPT Monte Carlo molecular simulation-based approach to investigate solid-vapor equilibrium: Application to elemental sulfur-H₂S system. *Proc Comput Sci*, 2013, 18: 2109–2116
- 64 Li Q B. Molecular dynamics study of several fundamental thermophysical problems in natural gas exploitation and utilization (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Chongqing: Chongqing University, 2014 [李期斌. 天然气开采利用中若干热物理基础问

- 题的分子动力学研究. 博士学位论文. 重庆: 重庆大学, 2014]
- 65 Sun F. An investigation of Puguang high sulfur gas gathering and transportation technology (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2011 [孙菲. 普光高含硫气田集输工艺研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011]
- 66 Eslamimanesh A, Mohammadi A H, Richon D. Thermodynamic consistency test for experimental data of sulfur content of hydrogen sulfide. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 3555–3563
- 67 Eslamimanesh A, Gharagheizi F, Mohammadi A H, et al. Assessment test of sulfur content of gases. *Fuel Process Tech*, 2013, 110: 133–140
- 68 Luo Q, Tu Z Q, Ji Z L. Influencing factors of the sulfur content measurement in high-sulfur natural gas (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2012, 32: 95–98 [罗勤, 涂振权, 姬忠礼. 高含硫天然气中元素硫含量测定的影响因素分析. 天然气工业, 2012, 32: 95–98]
- 69 Guo X. Prediction and Prevention of Deposition in High Sulfur-Content Gas Well (in Chinese). Wuhan: China Geological University Press, 2014 [郭肖. 高含硫气井井筒硫沉积预测与防治. 武汉: 中国地质大学出版社, 2014]
- 70 Jie W Q. Principle and Technology of Crystal Growth (in Chinese). Beijing: Science Press, 2010 [介万奇. 晶体生长原理与技术. 北京: 科学出版社, 2010]
- 71 Turnbull D, Fisher J C. Rate of nucleation in condensed systems. *J Chem Phys*, 1949, 17: 71–73
- 72 Turnbull D. Kinetics of heterogeneous nucleation. *J Chem Phys*, 1950, 18: 198–203
- 73 Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *J Chem Phys*, 1952, 20: 411–424
- 74 Li L. Research on prediction models of phase state and dynamics for well bore sulfur deposition in gas reservoir with high sulfur content (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012 [李丽. 高含硫气藏井筒硫沉积相态及动态预测模型研究. 硕士学位论文. 成都: 西南石油大学, 2012]
- 75 Liu J. Analysis of element sulfur deposition in gathering and transportation system on sour gas (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013 [刘娟. 酸性天然气集输系统中的硫沉积规律研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013]
- 76 Zhu Z, Tajallipour N, Teevens P, et al. Modeling of elemental sulfur deposition in sour-gas petroleum pipelines. In: NACE-International Corrosion Conference Series. Houston: NACE, 2011
- 77 Santos J P L, Lobato A K C L, Moraes C, et al. Determination of elemental sulfur deposition rates for different natural gas compositions. *J Pet Sci Eng*, 2015, 135: 461–465
- 78 Li Q B, Liu C, Chen X. Molecular dynamics simulation of sulphur nucleation in S-H₂S system. *Mol Phys*, 2014, 112: 947–955
- 79 Cen K F, Fan J R. Theory and Calculation of Gas Solid Multiphase Flow in Engineering (in Chinese). Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990 [岑可法, 樊建人. 工程气固多相流理论及计算. 杭州: 浙江大学出版社, 1990]
- 80 Zhao Y H. Second-order moment approach of particles and numerical simulation of dense gas-solid two-phase flows (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009 [赵云华. 稠密气固两相流动的颗粒相二阶矩模型及数值模拟研究. 博士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009]
- 81 Van Der Hoef M A, Van Sint Annaland M, Kuipers J A M. Computational fluid dynamics for dense gas-solid fluidized beds: A multi-scale modeling strategy. *Chem Eng Sci*, 2004, 59: 5157–5165
- 82 Qiu Y, You C F, Qi H Y, et al. Direct numerical simulations of multiphase flows (in Chinese). *Adv Mech*, 2003, 33: 507–517 [仇轶, 由长福, 祁海鹰, 等. 多相流动的直接数值模拟进展. 力学进展, 2003, 33: 507–517]
- 83 Yu A B, Xu B H. Particle-scale modelling of gas-solid flow in fluidisation. *J Chem Tech Biotech*, 2003, 78: 111–121
- 84 Veluswamy G K, Utikar R P, Pareek V K, et al. Particle deposition in natural gas pipelines using computational fluid dynamics modelling. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2012, 7: 841–847
- 85 Chen L, Li C J, Chen S Z. Numerical simulation on laws of movement and settlement for sulfur particles in ball valve (in Chinese). *J Saf Sci Tech*, 2016, 12: 90–95 [陈磊, 李长俊, 陈尚周. 球阀处硫颗粒运移沉降规律数值模拟研究. 中国安全生产科学技术, 2016, 12: 90–95]
- 86 Chen L, Li C J, Ji C L. Study on numerical simulation of sulfur deposition in horizontal bend (in Chinese). *J Safe Sci Tech*, 2015, 11: 28–35 [陈磊, 李长俊, 季楚凌. 水平弯管内硫沉积数值模拟研究. 中国安全生产科学技术, 2015, 11: 28–35]
- 87 Pack D J, Parks D W, Chesnoy A B. Gas pipeline preferential site selection occurrence for elemental sulphur & other particle matter formation & deposition. *J Pet Sci Eng*, 2012, 94: 12–18

Summary for “高含硫天然气输送管道内硫沉积研究进展”

A review of elemental sulfur deposition in high sulfur-content natural gas transmission pipeline

Changjun Li^{1,2}, Gang Liu^{1*} & Wenlong Jia^{1,2}

¹ School of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

² CNPC Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

* Corresponding author, E-mail: ifhope@126.com

High sulfur-content natural gas includes hydrogen sulfide, mercaptans, sulfoethers, and other sulfurous substances, with the major component being hydrogen sulfide. The development of high sulfur-content natural gas fields worldwide ensures the supply of not only clean energy, but also raw materials for industrial sulfur products. However, supersaturated precipitation of gaseous sulfur yields solid sulfur particles by nucleation, coagulation, and agglomeration with changing operation pressure, temperature, and species and concentration of gas components in high sulfur-content natural gas transmission pipelines. The solid particles will flow with the natural gas, and when the dynamic conditions for particle deposition are fulfilled, they will be deposited in pipeline. The deposition of solid sulfur particles will cause blockages in the transmission pipeline; furthermore, the elemental sulfur contacting the metal surface of the pipeline will cause electrochemical and chemical corrosion reactions. Eventually, the consequences of sulfur deposition in high sulfur-content natural gas transmission pipelines will cause serious hazards for pipeline operation and production. This paper summarizes the advances in the calculation of the sulfur gas-solid phase equilibrium, understanding of the growth and ablation kinetics mechanism of solid sulfur particles, and development of a gas-solid two-phase flow mathematical model. To fulfill the need for theory and experimental methods for predicting and preventing sulfur deposition in high sulfur-content natural gas transmission pipelines, the following three topics should be emphasized in future studies:

First, limited experimental data is available on elemental sulfur solubility in sour gas at the pressure and temperature conditions of transmission pipelines, so sulfur solubility measurements should be established in the pressure and temperature range ($P \leq 15.0$ MPa, $T \leq 333.15$ K) of transmission pipelines, considering the very low sulfur solubility under these conditions. Second, mathematical models of solid sulfur particle growth kinetics should be established based on molecular dynamics (MD) simulations with statistical mechanics and thermodynamics, combined with crystallization kinetics theory to determine nucleation, growth, and ablation behavior under the conditions of natural gas transmission pipelines. Third, mathematical models of the gas-solid two-phase flow in the transmission pipelines should be built considering the gas-solid phase change of elemental sulfur, and the growth and ablation of sulfur particles these models should involve the coupling effects of multiple parameters such as pipeline pressure, temperature, gas composition, and flow rate. These models could provide a quantitative description of elemental sulfur precipitation, sulfur particle growth, and particle flow behavior in high sulfur-content natural gas. Accordingly, the exact quantity and position of elemental sulfur deposition in high sulfur-content natural gas transmission pipelines can be predicted. These achievements will contribute to sulfur deposition prevention and improvement of control technology, as well as provide technical support for the design and management of high-sulfur natural gas transmission pipelines.

high sulfur-content natural gas, gas-solid phase equilibria, transmission pipeline, sulfur deposition, crystallization kinetics, multiphase flow

doi: 10.1360/N972017-01336