

气田开发

高含硫气体中元素硫溶解度实验测定 及计算方法研究

杨学锋¹, 黄先平¹, 钟 兵¹, 杜志敏², 张地洪¹, 郭 平²

(1. 西南油气田分公司勘探开发研究院, 四川 成都 610051;

2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要:元素硫沉积是高含硫气藏开发中最重要的研究内容之一。为了准确获得高含硫气藏中饱和元素硫含量,通过自主设计实验方法和实验流程,购置相应实验配件,以真实气体为实验对象,测定了 B24 井和 TD5-1 井井口气样在一定温度和不同压力下元素硫溶解度。该实验方法的建立,为准确测定不同高含硫气体中元素硫溶解度提供了参考和依据。在实验研究成果基础上,对目前广泛使用的 Chrastil 模型和 Roberts 常系数模型的正确性进行了关联性研究,结果表明利用 Chrastil 模型计算高含硫气体中元素硫溶解度误差较小,准确性较高,而 Roberts 提出的常系数模型由于只是以特定的流体组分和实验条件为基础回归得到,其对不同组分和压力温度条件下元素硫溶解度的计算误差较大。

关键词:高含硫;元素硫;溶解度;实验研究;计算方法

中图分类号:TE3

文献标识码:A

文章编号:1672-1926(2009)03-0416-04

0 引言

随着世界能源供需矛盾的逐步加大,使得高含硫气藏逐步成为开发的热点^[1]。然而,与常规气藏开发相比,高含硫气藏中存在元素硫的溶解和沉积作用^[2]。当压力和温度降低时,元素硫在高含硫气体中的溶解度会下降,一旦气体中硫含量大于硫溶解度后,元素硫就会沉积下来,沉积的元素硫不仅会堵塞地层孔隙,极大地降低地层渗透率,严重影响气井产能,而且还会给气井的正常生产和管理带来危害,因此,为了安全合理高效的开发高含硫气藏,有必要准确测定和计算高含硫气体中元素硫的溶解度。

对于高含硫气体中元素硫溶解度的测定,虽然国内外都已经开展过相关研究,但这些研究都主要是以纯的气体类型或实验室自配气体进行实验,很少采用实际气体开展元素硫溶解度测定。为此,本文通过自主设计实验流程,购置相应实验配件,自主设计实验步骤和实验方法,测定了四川盆地 TD5-1 气井井口实际流体样在 100℃ 和不同压力条件下元

素硫溶解度。然后以元素硫溶解度测定实验为基础,开展元素硫在高含硫气体中硫溶解度关联和计算方法的研究。

1 元素硫溶解度实验测定

1.1 实验装置

元素硫溶解度测定装置见图 1 所示。整个实验装置由压力控制系统、恒温空气浴系统和气体的计量处理系统 3 部分组成。该实验装置与以前测定元素硫溶解度的实验装置的最大不同是添加了过滤器,这是因为实际气体中常含有很多酸液、水或其他一些固体杂质,而以前的实验测试都是通过室内条件下进行配制混合气体得到,很少含有杂质。该过滤器是一种可以堵塞固体物质,而能顺利让气体通过的分离装置,它的主要作用是让高速气流携带的硫粉沉积下来,使之不影响溶解在高速气流中元素硫的质量。

1.2 实验方法

实验测试前,按照图 1 所示流程连接好实验设

备,并将过量的硫粉(超过 50 g)放入配样器中,调试整个流程,保证整个实验过程不发生泄漏,然后将取样器内的气体转入配样器内,将空气恒温箱内的温度加热到实验所需温度,并用泵将配样器内的气体加压到实验压力。接着摇摆配样器,一般摇摆平衡 24 h 以上,让配样器内的元素硫和高含硫气体充分混合,使之达到平衡。利用恒压泵和回压泵保持压力条件下,将配样器中气体闪蒸完毕。最后用 CS₂ 溶液清洗管线,同时与流程图中冷凝装置的 CS₂ 溶

液混合后,让 CS₂ 溶液挥发,收集挥发后剩下的固体硫,利用精密天平进行称量。

考虑到高含硫气体的剧毒性和强腐蚀性,整个实验分 2 步来完成;第一步是利用不含硫化氢的 B24 井凝析气体溶解过量元素硫开展探索性实验研究,验证实验流程和实验测试步骤的可行性,其中 B24 井的井流物组成见表 1;第二步是在第一步的基础上,开展 TD5-1 井在不同压力条件下元素硫溶解度的实验测定。

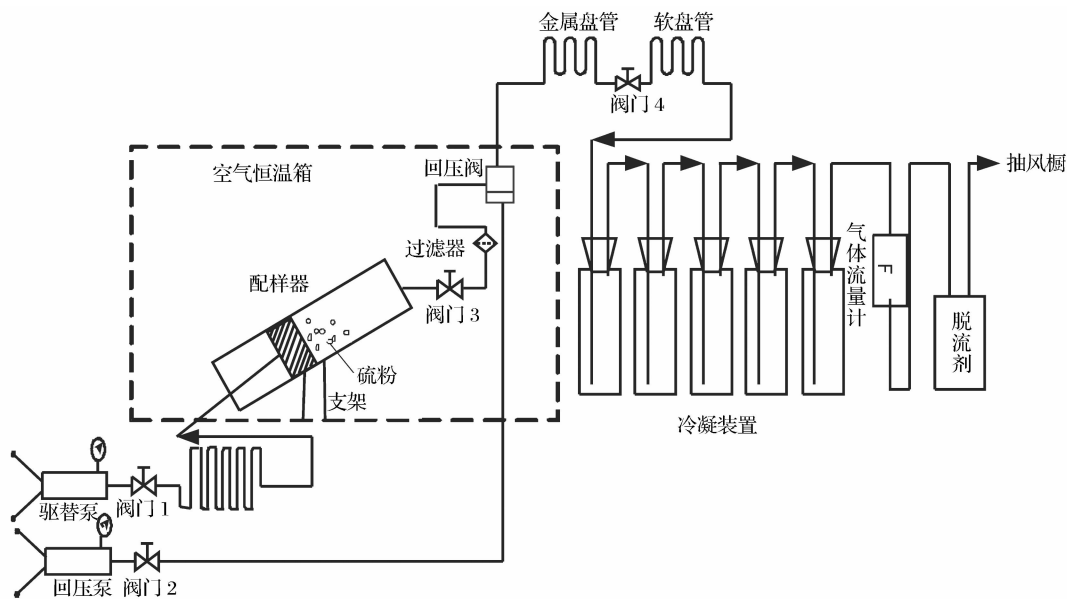


图 1 元素硫溶解度测试流程

表 1 B24 井井流物组成

| 组分 | CO ₂ | N ₂ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | iC ₄ | nC ₄ | nC ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ ⁺ |
|--------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------------|
| 井流物(%) | 0.279 | 1.444 | 87.259 | 7.112 | 2.257 | 0.417 | 0.485 | 0.107 | 0.178 | 0.128 | 0.063 | 0.032 | 0.022 | 0.022 |

根据建立的实验流程和实验测试步骤,以 B24 井凝析气体溶解过量元素硫后进行实验,闪蒸后分离 CS₂ 水溶液得到的单质硫见图 2 中分离漏斗上的浅黄色粉末。

从图 2 中可以看出,元素硫能溶解在富烃类的气体中,并且利用建立的硫溶解度测定方法可以测定出气体中溶解的元素硫。在此基础上,以 TD5-1 井口样(气体组成见表 2)为基础,将取得的井口样转入装有过量硫粉(超过 50g)的配样器中,按照高含硫气体中元素硫溶解度的测试步骤,对析出的 CS₂ 挥发,挥发后剩下的固体黄色物质进行称重。闪蒸后分离挥发 CS₂ 后得到单质硫(图 3)。

表 2 TD5-1 井井流物组成

| 组分 | H ₂ S | N ₂ | He | CO ₂ | C ₁ | C ₂ | C ₃ —C ₇ ⁺ |
|--------|------------------|----------------|------|-----------------|----------------|----------------|---|
| 井流物(%) | 6.86 | 0.5 | 0.02 | 2.76 | 89.63 | 0.21 | 0.02 |

1.3 实验结果

保持实验温度为 100℃,测定了不同压力下 TD5-1 井气体组分中元素硫溶解度。为了对比,将



图 2 B24 井凝析气体中析出的单质硫

元素硫溶解度换算到 1 个大气压和 0℃ 下,其实验结果见表 3 和图 4。

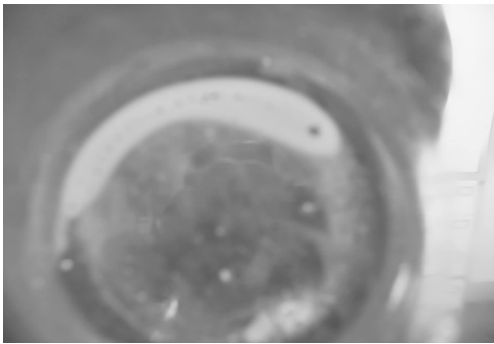


图 3 TD5-1 井高含硫气体中析出的单质硫

表 3 TD5-1 井气体中元素硫溶解度

| 实验温度(℃) | 实验压力(MPa) | 溶解度(g/m ³) |
|---------|-----------|------------------------|
| 100 | 16 | 0.042 0 |
| 100 | 24 | 0.168 6 |
| 100 | 28 | 0.193 9 |
| 100 | 32 | 0.201 1 |
| 100 | 36 | 0.268 2 |

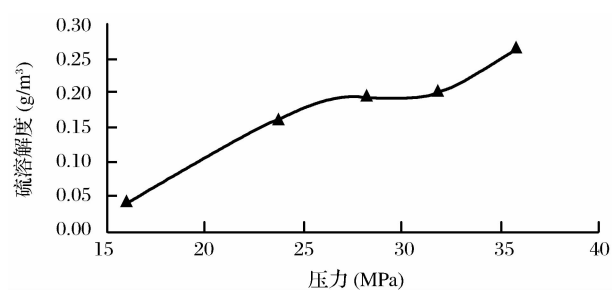


图 4 在 100℃ 和不同压力下元素硫溶解度

从表 3 和图 4 可以看出,在温度一定的条件下,TD5-1 井气体中元素硫溶解度随压力增加而增大。

2 元素硫溶解度计算方法

由于高含硫气藏的数值模拟和开发方案需要连

续计算不同压力和温度条件下元素硫溶解度,而实验得到的只是一个离散点的溶解度,因此有必要开展元素硫溶解度的理论计算方法研究,从而使实验得到的结果采用理论公式来解决。

Chrastil^[3]以溶质和溶剂分子间只存在化学作用从而形成缔合物为基础,建立了考虑温度、压力和气体组分等因素的三参数方程:

$$c=d^k\exp\left(\frac{a}{T}+b\right) \tag{1}$$

式中: c 为固体溶质在超临界流体中的浓度, g/L; d 为超临界流体的密度, g/L; T 为体系温度, K; k 、 a 、 b 分别为经验常数。

1996 年,Roberts^[4]在 Chrastil 提出的模型基础上,结合 Brunner 和 Woll^[5]测得的 2 组硫在高含硫天然气中溶解度的实验数据(表 4),拟合出了关联元素硫在高含硫气体混合物中的溶解度公式。

$$c'=\rho^4\exp\left(\frac{-4\,666}{T}-4.571\,1\right) \tag{2}$$

式中: c' 为固体溶质硫在高含硫气体中的浓度, g/m³; ρ 为高含硫气体的密度, g/L; T 为体系温度, K。

表 4 Roberts 拟合用的实验体系

| 实验体系 | 气体组分 |
|------|--|
| BW1 | 66%CH ₄ 、20%H ₂ S、10%CO ₂ 、4%N ₂ |
| BW3 | 81%CH ₄ 、6%H ₂ S、9%CO ₂ 、4%N ₂ |

由于公式(2)简单好用,且能连续关联元素硫在高含硫气体中溶解度,因此该式一经提出即得到了广泛应用。然而,该公式的适用性如何,还需要进一步深入研究。为此,笔者对前人已发表的关于高含硫气体中元素硫溶解度实验数据(见文献[5-8])进行回归,回归结果见表 5。

表 5 Chrasti 关联式和 Roberts 模型的检验和对比

| 序号 | 实验数据 | Chrastil 经验关联式 | 平均相对误差(%) | |
|----|------------------------|---|--------------|-------------|
| | | | Chrastil 关联式 | Roberts 关联式 |
| 1 | Brunner & Woll(1980 年) | $\ln(c')=3.013\,866\ln(d)-5\,714.94\times 1/T+3.270\,31$ | 8.359 | 14.079 |
| 2 | Brunner & Woll(1988 年) | $\ln(c')=3.522\ln(d)-6\,269.93\times 1/T+2.275\,485$ | 10.952 | 12.867 |
| 3 | 谷明星等(1993 年) | 高含硫气 1: $\ln(c')=2.792\,6\ln(d)-4.993\,8$, 相关系数 0.986 2 | 1.124 | 57.637 |
| | | 高含硫气 2: $\ln(c')=5.771\,8\ln(d)-24.668$, 相关系数 0.987 6 | | |
| 4 | 孙长宇等(2003 年) | $\ln(c')=3.572\,18\ln(d)-2\,629.207\,355\times 1/T-7.417$ | 6.937 | 25.603 |

通过回归发现,利用 Roberts 关联模型误差较大,平均相对误差最大达 57.637%,而利用(1)式总能得到不同气体组分条件下不同的常系数值,且所

有高含硫气体组分中溶解度实验值和经验式计算值的绝对平均误差都在 10% 以内。这说明利用 Chrastil 模型在计算高含硫气体中元素硫溶解度的

准确性较高。因此若要计算和关联一定组成的高含硫气体在不同压力和温度条件下元素硫溶解度,可以通过实验测定一些溶解度的值,然后利用 Chrastil 模型进行关联得到 k, a 和 b 值,从而可以用于该定组成条件下的高含硫气藏数值模拟和开发方案编制。

3 结论

(1)元素硫不仅能溶解在高含硫气体中,也能溶解在不含硫化氢体系的凝析气体中。

(2)通过自主建立实验流程,首次以高含硫真实气体为实验流体,测定了一定温度不同压力条件下元素硫溶解度。实验结果表明:压力越高,元素硫在高含硫气体中的溶解度越大。

(3)Chrastil 模型计算高含硫气体中元素硫溶解度的绝对平均误差在 10% 以内,较为准确,而 Roberts 模型的使用条件有限,对不同组分的高含硫气体中元素硫溶解度的关联和计算,误差较大。

(4)对于一定组成的高含硫气体,可以首先通过测定不同压力和温度条件下元素硫溶解度,然后以

Chrastil 模型进行关联得到常系数 k, a 和 b 值,就可以计算一定组成高含硫气体中不同压力和不同温度条件下元素硫溶解度。

参考文献:

- [1] 朱光有,戴金星,张水昌,等.含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究[J].天然气地球科学,2004,15(2):166-170.
- [2] 杨学锋,胡勇,黄先平,等.高速非达西流动时元素硫沉积模型研究[J].天然气地球科学,2007,18(5):764-766.
- [3] Chrastil J. Solubility of solids and liquids in Supercritical Gases [J]. Physical Chemistry, 1982, 86(2):3016-3018.
- [4] Roberts Bruce E. The Effect of Sulfur Deposition on Gas Well Inflow Performance[C]. SPE 36707. 1996:285-296.
- [5] Brunner E, Place Jr, Woll W. Sulfur solubility in sour gas [J]. Journal of Petroleum Technology, 1988:1587-1589.
- [6] 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(D)实验研究[J].化工学报,1993,44(3):315-320.
- [7] Sun Changyu, Chen Guangjin. Experimental and modeling studies on sulfur solubility in sour gas[J]. Fluid Phase Equilibria, 2003, 214(4):187-195.
- [8] Brunner E, Woll W. Solubility of Sulfur in Hydrogen Sulfide and Sour Gases[C]. SPE 8778. 1980:377-384.

Experimental Test and Calculation Methods of Elemental Sulfur Solubility in High Sulfur Content Gas

YANG Xue-feng¹, HUANG Xian-ping¹, ZHONG Bing¹,
DU Zhi-min², ZHANG Di-hong¹, GUO Ping²

(1. Research Institute of Exploration and Development, Southwest Oil and Gas Field Company, Chengdu 610051, China; 2. State Key Laboratory of Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The study on the sulfur deposition is one of the important tasks in the development of high sulfur content gas reservoirs. In order to obtain the saturated sulfur content accurately, experiment methods and procedures are designed. Using the design proposal, the element sulfur solubility is measured on the real gas of Wells B24 and TD5-1. The establishment of the experimental method can supply the reference for accurately testing the sulfur solubility in high sulfur content gas. Based on the experiment study, the calculation methods on the sulfur solubility are checked on the Chrastil and Roberts constant coefficient models. Results show that the solubility that is calculated by the Chrastil model can fit with the experimental test, the absolute average deviation is small. However, the constant coefficient model presented by Roberts is based on the particular composition and experimental condition, the absolute average deviation is large when fitting the different compositions and experimental condition.

Key words: High sulfur content; Elemental sulfur; Solubility; Experimental study; Calculation methods.