

水合物阻聚剂研究进展

付顺康^{1,2,3}, 王智⁴, 卫国锋⁴, 梁璇玑⁴, 陈玉川⁵, 张焯玮⁶, 姚海元⁷, 许保坤^{1,2}, 宋尚飞^{1,2}, 史博会^{1,2*}, 吴海浩^{1,2}, 宫敬^{1,2}

1 天然气水合物国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室/石油工程教育部重点实验室/城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249

3 国家石油天然气管网集团有限公司西气东输分公司, 上海 710018

4 长庆工程设计有限公司, 西安 710018

5 中国石油国际勘探开发有限公司, 北京 100034

6 中国石油塔里木油田公司博大油气开发部, 阿克苏 842300

7 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028

* 通信作者, bh.shi@cup.edu.cn

收稿日期: 2022-05-17

国家自然科学基金(U20B6005, 52104069, 51874323)、北京市自然科学基金(3192027)、中国博士后科学基金资助项目(2022M713460)和中国石油大学(北京)科研基金(2462020YXZZ045)联合资助

摘要 相较于传统的水合物生成抑制方式, 向管线中添加低剂量抑制剂的水合物风险控制策略, 在深水多相集输领域防控水合物堵塞中具有显著的优势, 备受国内外学术与工业界的青睐。阻聚剂是一种能在更为苛刻的高过冷度工况下, 仍具有良好阻聚效果的低剂量抑制剂, 可保证多相混输流体生成的水合物以浆液呈现可输送状态。本文重点阐述了影响阻聚剂性能的关键因素, 梳理了阻聚剂存在体系内水合物生成及流动的宏微观特性。总体而言, 阻聚剂的性能受加剂量、含水率、矿化度、pH、溶液乳化状态及应用工况过冷度等综合因素的影响; 添加阻聚剂体系的水合物浆液内水合物生成量稳定适中、流动性越好, 油气水混输系统内发生水合物堵塞的风险越低, 其流动安全的保障可靠性越高。基于上述研究, 本文总结了阻聚剂对水合物的作用机理, 并给出了未来深入开展阻聚剂研究的建议。

关键词 水合物; 阻聚剂; 乳化; 吸附

中图分类号: TE39; TQ9

Progress of hydrate Anti-Agglomerants

FU Shunkang^{1,2,3}, WANG Zhi⁴, WEI Guofeng⁴, LIANG Xuanji⁴, CHEN Yuchuan⁵, ZHANG Xuanwei⁶, YAO Haiyuan⁷, XU Baoshen^{1,2}, SONG Shangfei^{1,2}, SHI Bohui^{1,2}, WU Haihao^{1,2}, GONG Jing^{1,2}

1 State Key Laboratory of Natural Gas Hydrate in China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 National Engineering Laboratory for Pipeline Safety/ MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering /Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 付顺康, 王智, 卫国锋, 梁璇玑, 陈玉川, 张焯玮, 姚海元, 许保坤, 宋尚飞, 史博会, 吴海浩, 宫敬. 水合物阻聚剂研究进展. 石油科学通报, 2024, 02: 318-337

FU Shunkang, WANG Zhi, WEI Guofeng, LIANG Xuanji, CHEN Yuchuan, ZHANG Xuanwei, YAO Haiyuan, XU Baoshen, SONG Shangfei, SHI Bohui, WU Haihao, GONG Jing. Progress of hydrate Anti-Agglomerants. Petroleum Science Bulletin, 2024, 02: 318-337.
doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.02.023

3 PipeChina West East Pipeline Company, Shanghai 200122, China

4 Changqing Engineering Design Co., Ltd., Xi'an 710018, China

5 China's Oil and Gas Exploration and Development Company, Beijing 100034, China

6 Boda oil and Gas Development Department of PetroChina Tarim Oilfield Company, Aksu 842300, China

7 CNOOC Research Institute Technology R&D Center, Beijing 100028, China

Abstract Compared with the traditional method of hydrate prevention and control in the field of multiphase gathering and transportation in deep water, the method of adding low-dose hydrate inhibitor has significant advantages. It is favored in academic and industrial fields at home and abroad. Anti-Agglomerant (AA) is one type of the low-dose hydrate inhibitors that can still have good performance under more severe high undercooling conditions, which can ensure that the generated hydrate in multiphase flows can mix with the transport fluid as slurry. In this work, the indexes for evaluating the performance of anti-agglomerants and the key influence factors are summarized. The macro and micro characteristics of hydrate formation and the flow features of hydrate slurry in the presence of anti-agglomerants in the system are reviewed. In general, the performance of AA is affected by its dosage, water cut, mineralization degree and pH of the fluid, the emulsification state and subcooling degree under the application conditions. The more stable and moderate the hydrate formation amount is, the better is the fluidity of the hydrate slurry with AA addition and the lower the risk of hydrate blockage occurring in the multiphase flow with higher reliability of ensuring its flow safety. Based on all the research, the mechanisms of AA are summarized. Finally, suggestions for further research on anti-agglomerants in the future are given.

Keywords hydrate; anti-agglomerants; emulsion; adsorption

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.02.023

0 引言

在油气水多相混输领域内, 防控水合物生成及堵塞是油气田生产运营部门保障产量的重要工作。传统防控水合物生成及堵塞的方法, 主要是通过注醇、加热或者保温等措施, 保障混输系统运行工况不在水合物生成区域。但是, 随着深水油气开发的不断深入, 传统防控方法存在经济成本高、深水油气田应用局限性大等问题^[1-2]。20世纪90年代起, 国内外开始研究用低剂量抑制剂(LDHI)来代替醇类等, 以风险控制的方式防止水合物生成及堵塞。低剂量抑制剂, 包括动力学抑制剂和阻聚剂, 其加剂量少, 一般低于系统内含水质量3%, 表现出用量小、存储成本低的经济优势。动力学抑制剂, 可有效延长水合物成核诱导期^[2], 目的是使被加注该药剂的流体在输运过程中难以成核生长成水合物, 从而防控水合物的堵塞发生; 而阻聚剂, 则能有效阻止被加注该药剂的流体在输运过程中使生成的水合物颗粒聚集成团, 从而保证流体以浆液形式在管道中输送^[4]。阻聚剂在更为苛刻的高过冷度工况下仍具有良好阻聚效果, 该特点使其相较于动力学抑制剂的应用适用性更强。尽管阻聚剂的作用效果不受制于系统的过冷度, 但其需要在油水共存体系中才能发挥效能。但若系统内含水率过高致使油水乳化难、系统流速低, 则阻聚剂也存在失效的问题^[1-2]。

阻聚剂主要是一些聚合物和表面活性剂, 常见的典型阻聚剂, 包括: 司盘或吐温类聚合物^[5-7]、十二烷基硫酸钠(SDS)^[5,8]、甜菜碱表面活性剂^[9-11]、含季铵基

团的盐(QAs)^[12-16]、鼠李糖脂(Rh)^[17-21]及纳米颗粒^[22-23]等。通过总结, 阻聚剂可大致分为表2的几种类型。

此外, 针对阻聚剂的结构成分, 学者们也进行了一些研究。1987年, 法国石油研究院(IFP)发现^[24], 一些表面活性剂可用作水合物阻聚剂(以酰胺类化合物为主)并申请了专利。其中, 羧基碳原子数在3~36之间的羟基羧酸酰胺、烷氧基二羟基羧酸酰胺(或聚烷氧基二羟基酰胺)和N,N-二羟基羧酸酰胺效果极佳, 仅需0.5%质量分数以下的浓度即可达到良好的阻聚效果, 其结构如图1所示。

壳牌公司则在研究四元铵盐和四元磷盐后注意到^[25], 四丁基铵盐溴化物(TBAB)和四戊基铵盐溴化物(TPAB)具有同II型气体水合物一致的结构, 经实验发现具有2个以上正丁基、正戊基或异戊基的四元盐可以有效地延缓四氢呋喃水合物的形成。他们还发现, 通过将长链憎水基(8~18个碳原子)作为尾端取代四元盐中的1~2个烷基, 也能阻止水合物的继续生长, 如图2所示。

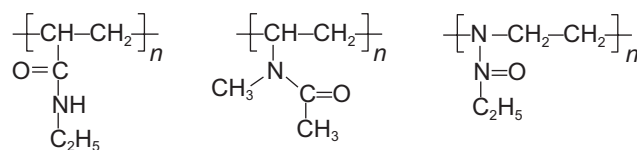
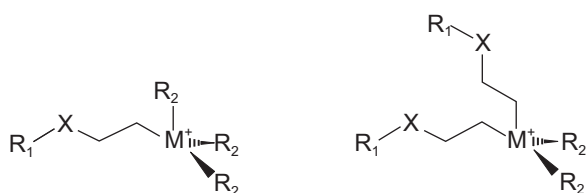


图1 聚乙烯丙烯酰胺、聚乙烯-N-甲基乙酰胺、聚乙烯唑啉的结构^[24]

Fig. 1 Structure of polyethylene acrylamide, polyethylene N-methylacetamide, and polyethylene azoline^[24]

与热力学抑制剂不同近年来,生物表面活性剂因其在极端温度、盐度和pH条件下的高生物降解性、低毒性和稳定性而引起了广泛关注。生物表面活性剂是由糖和油等特定微生物组合成的化学活性化合物,可以降低表面张力并增强生物降解。生物表面活性剂主



(R_1 为长链烷基尾端, R_2 为正丁基、正戊基或异戊基)

图2 壳牌公司的四元防聚剂结构^[25]

Fig. 2 The structure of Shell's quaternary Anti-Agglomerants^[25]

表1 阻聚剂种类统计

Table 1 Statistics of types of polymerization anti-agglomerants

阻聚剂种类	阻聚剂类型	研究者
表面活性剂	Tween 20、Tween 60、Tween 80、Span20、Span 85 等	Chen J, et al ^[42]
	90% 椰油酰胺丙基二甲胺、Span 80	Li R, et al ^[5]
	Arquad 2C-75	York J D, et al ^[18,21]
	合成阻聚剂(椰酰胺丙基二甲胺)	Zhao H J, et al ^[43]
聚电解质	甜菜碱表面活性剂	Szymczak S, et al ^[9]
		Frostman L, et al ^[10]
		Klomp U C, et al ^[11]
高分子聚合物	聚马来酸	Li R, et al ^[5]
	聚丙烯酰胺	Li R, et al ^[5]
	水性聚脲/聚氨酯(CWPUU)	Farhadian, et al ^[35]
	长链膦阻聚剂	Maccioni F, et al ^[38]
	环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物	Delahaye A, et al ^[57]
有机化合物	聚乙烯醇(PVA)	Du J, et al ^[40]
	十二烷基硫酸钠	Li R, et al ^[5]
	羊毛脂、卵磷脂	Lee W, et al ^[17]
无机化合物	双组分二甲基氯乙烯基混合物	Sun M W, et al ^[21,31,44,50]
	四季铵盐型	董立山 ^[27]
	季铵盐基团	Farhadian, et al ^[35]
	四丁基溴化铵(TBAB)	Lv Y N, et al ^[37]
复配型	季铵盐盐基化合物	Brown, et al ^[16]
	复配阻聚剂	闫柯乐等 ^[28] , 穆亮等 ^[34]
纳米颗粒	Span 20+ 酯类聚合物	Peng B Z, et al ^[51]
		Lo C, et al ^[8]
	纳米颗粒	Min J, et al ^[22]
生物型阻聚剂		Zhang X W ^[23] , et al.
		Hou G D, et al ^[19] ,
	鼠李糖脂	York J D, et al ^[18,20]
	Li X K, et al ^[64]	

要分为4类:糖脂型、脂肪酸型、脂肽型和聚合物型。其中,糖脂(鼠李脂、枸橼脂和海藻糖脂)类作为可再生资源,具有着高生产率和多种生化特性,是最有前途的添加剂^[26]。为了研发具有环境友好、价格低廉、性能良好的阻聚剂,国内外研究学者们通常应用高压反应釜^[27-32]、高压摇摆釜^[43-50]、高压环道^[51-60]等设备,开展可视、非可视的实验研究,借助宏观、微观的实验数据,分析不同实验条件对阻聚剂性能的影响,研究阻聚剂存在体系内水合物生成流动的宏微观特性,揭示阻聚剂的作用机制。

同时,学者们也结合实验数据建立了一些水合物在含阻聚剂体系内的动力学模型。Palodkar等^[61]对生长模型参数进行优化,研究了甲烷水合物在粒径大小不同的多孔介质、盐水浓度及压力温度条件下的动态

变化, 并且将表面活性剂类阻聚剂对水合物的生长动力学影响以活度的形式表现出来, 如式(1)所示。

$$\alpha_{w,o} = \exp \left[\ln(1 - \chi_{\text{hfg}} - \chi_{\text{si}} - \chi_{\text{a}}) - \left(\frac{V_w L \sigma_{\text{H-W}} \cos \theta}{SRT} \right) - \left(\left(\frac{M \phi}{1000} \right) \sum_i m_i \right) \right] \quad (1)$$

式中, $\alpha_{w,o}$ 为溶液整体活度系数; χ_{hfg} 表示客气活性; χ_{si} 表示盐离子活性; χ_{a} 表示阻聚剂(添加剂)活性; V_w 表示水的摩尔体积; $L \sigma_{\text{H-W}}$ 表示固态包合物和液相的界面张力; θ 为固态包合物和液相的接触角; L 和 S 表示多孔材料内部气孔的周长和表面积。

Gautam等^[62]利用高压目视蒸压器将 CO_2 水合物的形态观测数据与动力学数据进行映射, 结果发现卵磷脂型阻聚剂延缓了水合物的生成动力学作用, 并结合活度模型提出了一个基于化学势的动力学模型, 该模型考虑了阻聚剂、气液界面面积、温度和压力对水合物形成的影响, 如式(2)所示。

$$n_{\text{hf,Hyd}} = \frac{\chi_{\text{H}_2\text{O,T}}^{n_{\text{H}_2\text{O,T}}}}{n_{\text{Hyd}}} \left\{ 1 - \exp \times \left[-\frac{n_{\text{Hyd}}}{RT} A_i K \exp \left(\frac{-\Delta E a}{RT} \right) (DF) t \right] \right\} \quad (2)$$

式中, $n_{\text{hf,Hyd}}$ 为水合物生成阶段水合物生成摩尔数; K 为阿伦尼乌斯型速率常数; A_i 为两相界面面积; DF 为驱动力; n_{Hyd} 水合物生成所需水分子数; χ 整体活度可优化系数, $n_{\text{H}_2\text{O,T}}$ 水分子总摩尔数。

Naeiji等^[63]采用可降解的天然氨基酸作为阻聚剂研究四氢呋喃水合物晶体的生长动力学特性, 建立了封闭系统中四氢呋喃水合物生成动力学模型, 该模型利用生成前后的平衡条件, 可以准确验证氨基酸存在下四氢呋喃水合物生成的实验数据如式(3)(4)(5)所示。

$$A_i = A_r \ln \left[\zeta_i \exp(1 - \zeta_i) \right] \quad (3)$$

$$\zeta_i = t_i / t_k \quad (4)$$

$$\zeta_i = \frac{n_A - n_i}{n_A - n_B} = \frac{T_A - T_i}{T_A - T_B} \quad (5)$$

式中, A_r 为化学亲和力; A_i 为亲和力速率常数; t_k 是达到平衡的预期时间; n_A 和 n_B 分别为水合物形成的初始点和平衡点时的THF摩尔分数; T_A 和 T_B 分别为水合物形成的初始温度和平衡温度; n_i 为第 i 时刻的THF摩尔分数; T_i 为第 i 时刻的体系温度;

事实上, 阻聚剂对水合物生成过程存在多方面多角度的影响, 且不同种类的阻聚剂对水合物颗粒的影响效果及机理可能有所差异。目前针对阻聚剂对水合

物的影响多集中于定性方面, 定量研究相对较少。本文重点阐述了影响阻聚剂性能的关键因素, 梳理了阻聚剂存在体系内水合物生成流动的宏微观特性, 总结了现有研究所提出的阻聚剂作用机制。本研究综述, 为推动以阻聚剂加注形成水合物浆液, 来防控深水油气水多相混输管道内的水合物堵塞问题, 提供了有价值的研究借鉴、给出了有针对性的研究建议。

1 阻聚剂性能评价指标

阻聚剂的加注, 为的是防止油气水混输系统中生成的水合物颗粒聚并粘连或与管壁发生粘附沉积, 从而保证水合物浆液具有良好的输送性能。阻聚剂性能的评价, 主要依赖于宏观上水合物浆液的流动特性分析。从微观角度分析, 则关注水合物颗粒的聚集图像。研究者们对各自研发的阻聚剂, 开展了大量的性能分析, 详见表2所示。各研究团队所用的实验设备和评价指标, 包括: 结晶器、摇摆釜、反应釜等设备分析的水合物浆液分散度及其流动持久性, 微机械力装置和Zeta电位等设备测量的颗粒粘附力或润湿性, 以及流变仪测量的水合物浆液黏度。

任悦萌等^[75]将水合物阻聚剂评价方法总结划分为两类, 一类是温度压力变化评价法、可视化观测法、蓝宝石摇摆滚球法和循环管路法等基于宏观实验角度的传统评价方法, 另一类则是诸如黏度扭矩评价法、微观力评价法、激光测量技术法以及分子模拟法等部分基于定量数据和微观角度的新型评价方法。宏观上评价阻聚剂性能, 可分析水合物浆液流动特性, 包括其阻力特性或黏度等特性。即, 一方面可直接分析环道中水合物浆液流动的阻力压降数据^[59-60,64,69-71], 另一方面可间接分析流变仪测试的水合物浆液黏度数据^[67,71,74]。加注阻聚剂的水合物浆液流动的阻力压降越小, 流动性越好, 阻聚剂性能越优; 在实验设备中, 水合物浆液的可流动时间越长^[48,50], 阻聚剂的性能越优。需要注意的是, 阻聚剂加入对水合物浆液黏度影响效果较为复杂, 会发生黏度改性, 具体表现在: 加入阻聚剂后浆液体系内水合物颗粒聚集减小, 固相颗粒的尺寸下降, 浆液的表现黏度下降^[31], 表现出较优的阻聚特性; 而另一方面, 因加入阻聚剂后浆液体系内水合物颗粒分散更均匀, 致使悬浮液中水合物生成量增多^[65], 亦有可能引起浆液的表现黏度上升^[57]。因此, 若依赖于浆液黏度数据分析阻聚剂的性能, 需要根据实验工况进行综合评价分析。

微观上评价阻聚剂性能, 可分析水合物浆液内颗

表2 阻聚剂性能研究近况列表

Table 2 List of recent research on the performance of anti-agglomerants

观测角度	评价指标	实验设备	阻聚剂类型	研究者
宏观	浆液的分散堵塞程度	结晶器	聚马来酸(HPMA)、90%椰油酰胺丙基二甲胺、Span 80、聚丙烯酰胺(PAM)、十二烷基硫酸钠(SDS)	Li R, et al ^[5]
		高压反应釜	鼠李糖脂(Rh)	Hou G D, et al ^[19]
		摇摆釜	鼠李糖脂(Rh)、Arquad 2C-75	York J D, et al ^[18,20]
		反应釜	四季铵盐型水合物防聚剂	董立山 ^[27]
		反应釜	复配型阻聚剂	闫柯乐等 ^[28]
		反应釜	复合型阻聚剂	穆亮等 ^[34]
		反应釜(FBRM、PVM)	Tween 20、Tween 60、Tween 80、Span20、Span 85 等	Chen J, et al ^[42]
		高压蓝宝石反应釜	Span20 与阿托伐他汀复合	闫柯乐 ^[65]
		反应釜	某商用阻聚剂	Davi Costa Salmin ^[66]
		环路、反应釜	Span 20+ 酯类聚合物	Peng B Z, et al ^[51]
		环路	表面活性剂和聚合物合成的阻聚剂	Lv X F, et al ^[53]
		反应釜、流变仪	Span 20+ 复配型阻聚剂	王麟雁 ^[55]
		环路	自行开发的阻聚剂	闫柯乐等 ^[59]
		摇摆釜	鼠李糖脂(Rh)	Li X K, et al ^[64]
		微观	黏度改性	流变仪
反应釜	水性聚脲/聚氨酯(CWPUU)、季铵盐基团			Farhadian, et al ^[35]
反应釜	长链膦阻聚剂			Maccioni F, et al ^[38]
反应釜	5 种化学阻聚剂			张静 ^[67]
摇摆釜、反应釜	季铵化合物、双组分二甲基氯乙基混合物、鼠李糖脂(Rh)、80%~89%椰油酰胺丙基二甲胺		Sun M W, et al ^[21,31,44,50]	
摇摆釜	合成阻聚剂(椰酰胺丙基二甲胺)		Zhao H J, et al ^[43]	
流动回路	Tween 80		Benedict Prah and Rin Yun ^[68]	
摇摆釜	阻聚剂(椰酰胺丙基二甲胺)、阻聚剂(甘油、游离胺和水)、Span 80		Dong S B, et al ^[45,46]	
流变仪	羊毛脂、卵磷脂、Span 80		Lee W, et al ^[17]	
反应釜	多种化学物阻聚剂		Memon A, et al ^[36]	
浆液分散堵塞程度、黏度改性	环路	环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物	Delahaye A, et al ^[57]	
	反应釜	Span 20、表面活性剂 G	申得济 ^[69]	
	摇摆流动釜	两种商业阻聚剂	Sa J H, et al ^[49,71]	
	粘附力	Zeta 电位测量装置	Span 20、二氧化硅纳米颗粒	Lo C, et al ^[8]
微观	润湿性、粘附力	界面张力仪、微机械力装置	季铵盐基化合物	Brown, et al ^[16]
	颗粒结构形态、粘附力	微机械力装置	Span 80	Aman, et al ^[7]
	颗粒扭矩力	扭矩传感器	鼠李糖脂, Span 80, 海藻糖脂	Shi, Lingli ^[72]
宏观、微观	乳状液类型	动力学反应釜	Span 80 和 Tween 80	Junwen Bai ^[73]
	水合物颗粒结构形态、润湿性、粘附力	粘附力测量装置	聚乙烯醇(PVA)	Du J, et al ^[40]
	黏度改性、水合物颗粒结构形态	流变仪	Span 20+ 复合酯类聚合物、苯并咪唑、四丁基溴化铵(TBAB)和自行开发的皂苷类植物提取物(FJ-1)	Lv Y N, et al ^[37]
	浆液分散堵塞程度、粘附力	环路	KL-1 阻聚剂	Zhang H, et al ^[60]
	黏度改性、水合物颗粒结构形态、润湿性	流变仪	Span 80	Karanjkar P U, et al ^[74]

粒的微观形态、润湿性、粘附力等特性。当显微观测到阻聚剂存在的水合物浆液体系内,水合物颗粒形态越规整、尺寸约细小、分散越均匀^[74-77],或水合物颗

粒润湿性越低、疏水性越强^[16,40,74],或颗粒测量粘附力越小^[77-79],阻聚剂的性能就越好。

阻聚剂目前在美、英等国的陆上及海上油、气田

等进行过多次现场实验。20世纪90年代,很多陆上和海洋气井开始使用BJ Unichem公司的季胺化多胺聚醚^[80],并在对四氢呋喃水合物的阻聚效果上取得了不错的结果,其超过了传统的PVCap、TBAB及部分壳牌四元阻聚剂^[81]。

此后,科罗拉多矿业学院、壳牌、RF、BJ Unichem和IFP进一步开发了性能更好的阻聚剂^[82]。

21世纪初,美国Baker Petrolite公司的阻聚剂在墨西哥海湾开始了大量应用^[83]。例如,2002年—2003年,Exxon Mobil的一家油田一直使用其阻聚剂。其水溶性阻聚剂在浓度为1%时,在实际应用中过冷度达14℃。

总之,加入阻聚剂后水合物浆液的流动持续性强、颗粒间无显著的聚并沉积,在实验条件下能稳定无大块冰堵发生,就表明阻聚剂起到了有效的防聚效果。研究者们从多种不同的角度对阻聚剂性能进行了评价,包括注剂后水合物浆液流动的阻力压降变化、黏度的改性、颗粒聚并体尺寸的减小程度、颗粒表面的结构形态等,这些现象可以被定义为性能评价指标,用以评价注剂后针对体系内水合物起到的阻聚效果的好坏。实际上,阻聚剂的性能受多种因素影响。包括加剂量、含水率、溶液矿化度和pH、溶液的乳化特性及所处的过冷条件等。因此,阻聚剂的应用需要开展充分的室内测试,综合考虑多因素影响的阻聚剂性能变化的规律,并结合现场测试才能有效地推进其规模化的工业应用。与此同时,阻聚剂的环保性、经济性,也是其制约其应用的关键因素。

2 影响阻聚剂性能的因素

注阻聚剂针对工业上多分散介质和小型油气田的集输场合具有良好的应用前景,但高含水率、低流速和体系内存在的干扰对阻聚剂效果的影响不可忽视。此外,采用阻聚剂控制水合物堵塞风险的一个前提是保证管道或井筒内水合物生成量、时间及生成位置足够的准确性,这也是一大难题^[82]。

并且由于管道内水合物形成的随机性及气井产物中的部分杂质影响,阻聚剂在工业上存在作用效果不稳定的问题。例如,油气在管道内的输送过程中,部分天然气含有的酸性气体(包括二氧化碳和硫化氢)会严重影响阻聚剂的阻聚性能。Sun^[84]等在实验研究中引入NaOH、LiOH等碱性试剂来中和天然气中酸性气体的影响,从而保证阻聚剂的作用效果,但注碱中和法仅作为室内实验研究,目前在实际工业生产过程领

域尚未体现应用前景。

再者,部分阻聚剂主要是表面活性剂,一般来说毒性较大。因此,从环保角度出发,采用的阻聚剂能否自然降解及降解速率也需要纳入考虑范围,可以通过人工合成、复配阻聚剂逐步解决。例如,2017年的OECD306海水试验研究中就曾开发出一种生物降解率超过60%的阻聚剂^[85]。

综上所述,阻聚剂由于其种类、性质的多样化,存在不同的适用环境及场景。如表面活性剂类型的阻聚剂的使用需要油相的存在;天然气管道中使用阻聚剂时需要考虑酸性气体的影响;从环保角度考虑则最好采用对环境污染较小、降解快的化学合成阻聚剂,在保证高效的同时也尽可能避免生态毒理学问题。影响阻聚剂性能的因素较多,包括加剂量、含水率、溶液矿化度及pH、体系乳化状态及其所处过冷度等。实际上,通过正交分析、统计应用开展系统的实验测试研究,明确这些因素对阻聚剂性能的影响规律,是研发具有适应性强、推广度高的阻聚剂的基础,对推进其工业应用适用性、可靠性至关重要。

2.1 加剂量

加剂量是影响阻聚剂效果强弱的最直接因素。不同类别阻聚剂起到良好阻聚效果的加剂量,会有所不同^[17]。对于同种阻聚剂,一般来说加剂量越高,稳定后浆液黏度改性越明显^[17]。随着阻聚剂加剂量增加,阻聚效果的持续时间会显著提升。如图3中Li等^[5]所开展的实验所示:对于主成分为椰酰胺丙基二甲胺的阻聚剂,在0.5 wt%的加剂量时,其阻聚效果可持续时间为24 h;当加剂量增加至3.0 wt%、4.0 wt%时,其阻聚效果的持续时间分别增加到36 h、78 h。此外,随着阻聚剂加剂量的增加,水合物浆液内分散相颗粒分布更均匀^[31]。如图4所示,Chen等^[30]采用从皂甙植物中提取的主成分合成的阻聚剂开展实验,得到了水合物生成前后分散相弦长分布的规律:加剂量越高,水合物浆液体系内颗粒聚集程度更小,分布更加均匀稳定。若以二氧化硅纳米颗粒作为阻聚剂,则随着纳米颗粒浓度的增加,颗粒间抗粘附作用力则会显著增强,如图5所示^[22]。

张静^[67]实验研究结果表明:当阻聚剂加剂量从2 wt%增加至3 wt%时,会显著提升体系的乳化效果,更会导致水合物形成之后的浆体呈膏状且黏性明显增大;当加剂量达到某临界值后,阻聚剂分子会与原油中凝析的蜡共晶或吸附于蜡晶表面,形成相对稳定的晶体结构,此时继续加大剂量并不能有效提升阻聚效

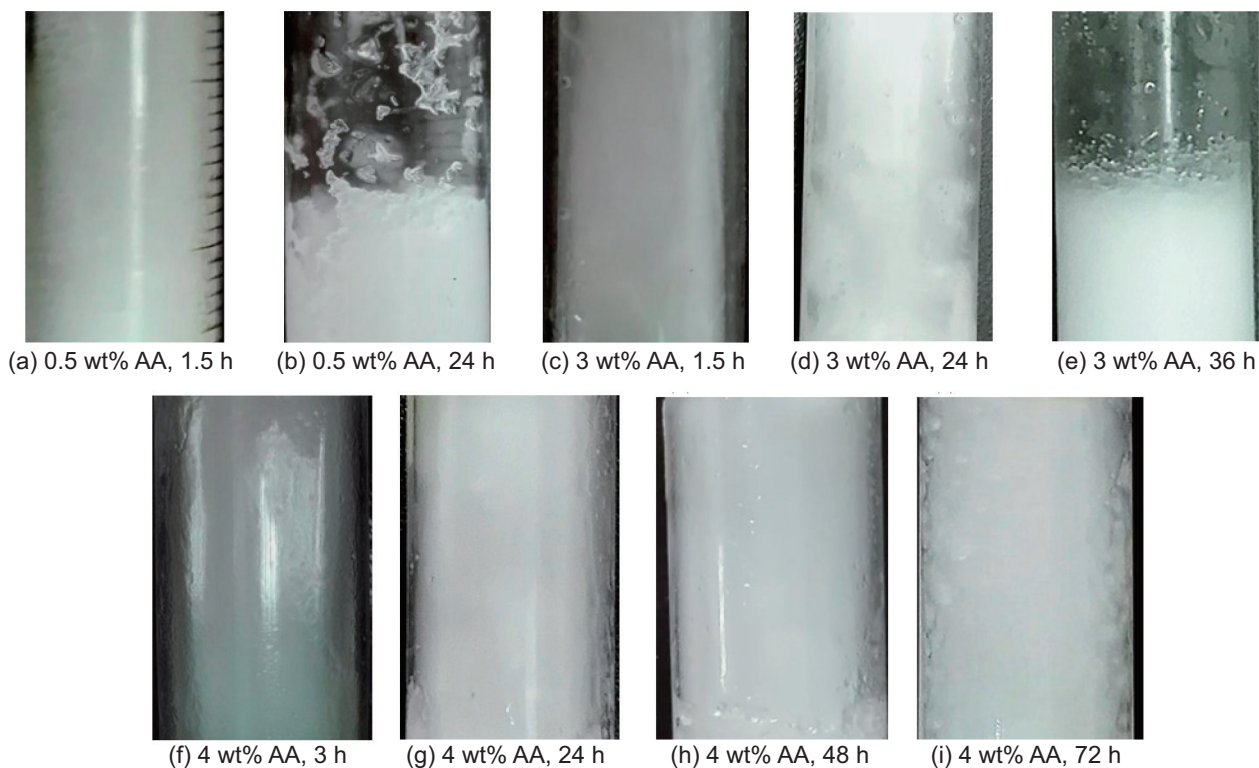


图3 不同加剂量下阻聚剂(AA)效果延长时间对比^[5]

Fig. 3 Comparison of the prolongation time of Anti-Agglomerants (AA) effect under different dosages^[5]

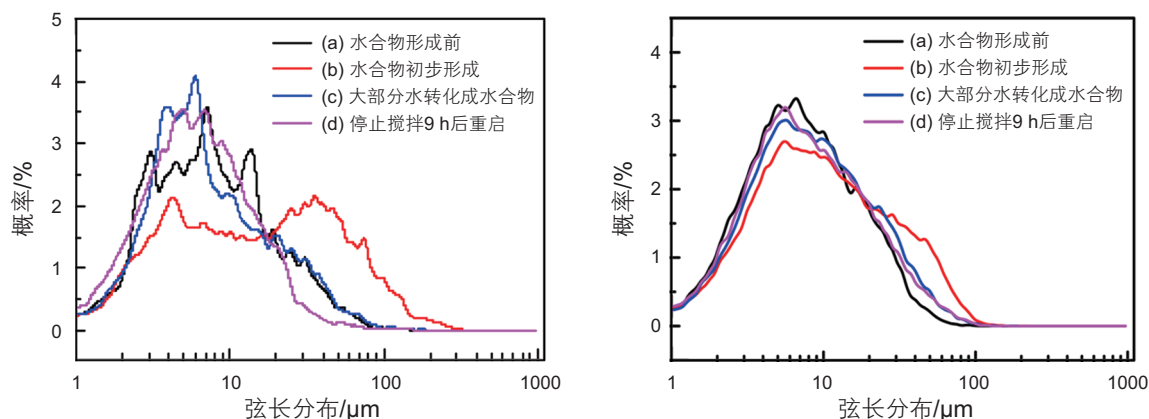


图4 左图阻聚剂加剂量1 wt%、右图阻聚剂加剂量3 wt%在不同时段分散体系弦长分布规律^[30]

Fig. 4 The chord length distribution of dispersed systems at different periods with anti-agglomerant dosage of 1 wt% in the left figure and 3 wt% in the right figure^[30]

果,反而会增加成本。因此,闫柯乐等^[28]提出应根据实际操作环境、成本等方面,综合考虑确定实际应用中阻聚剂的最优加剂量范围,并指出对于同类型的油水体系最优推荐加剂量为1.0 wt%~3.0 wt%。

此外,阻聚剂加剂量的作用效果,与其实验温度也有较为显著的关联性^[19,22]。根据York等^[18]实验可知:较低浓度的生物表面活性剂(0.01 wt%)鼠李糖脂(Rh),在 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,可以实现水合物浆液稳定分散,但其阻聚效果的持续时间不长,在24 h后壁

面上会出现明显的块状聚集体;若在 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,则壁面上会立即发生微晶粘附现象。

总之,要想使阻聚剂发挥最大的阻聚效果,其加剂量需根据实际工况进行充分的测试,以确定较优的加剂量范围,既满足工况变化的适应性,又能兼顾其经济成本等因素。

2.2 含水率

含水率是分析油气水混相输送体系,水合物生成

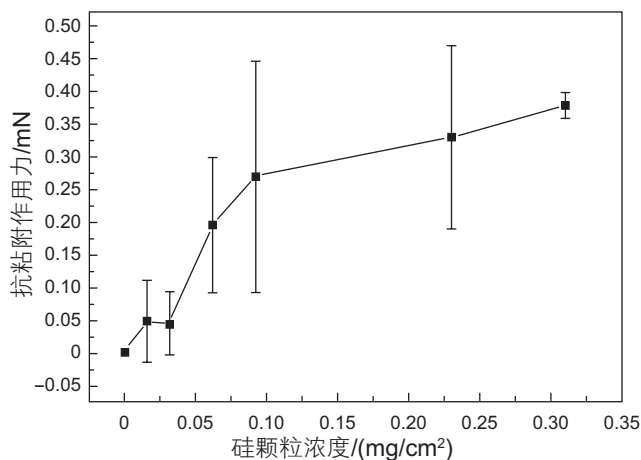


图5 二氧化硅纳米颗粒浓度不同下的抗粘附力^[25]

Fig. 5 Anti adhesion force of silica nanoparticles at different concentrations^[25]

风险的关键参数。通常情况下,高含水率体系水合物生成量较大,颗粒聚并粘连后沉积的几率高,阻聚剂效果也会下降。因此,明确阻聚剂效果能稳定发挥的适宜含水率范围,就显得尤为重要。

对于低于30%含水率情况下,加入阻聚剂的水合物浆液,会随着含水率增加逐渐黏稠,但不易出现水合物沉积结块现象^[28]。只是当含水率从10%增加至30%,要想使水合物浆液体系分散相均匀、稳定,需要将阻聚剂加剂量从0.5 wt%增加至3 wt%^[69]。即,在低含水率下,随着含水率的增加,需要增加阻聚剂的加剂量,以避免水合物浆液中出现聚并结块的现象。

Sun等^[44]利用摇摆釜评价了一种新型表面活性剂的性能,可应对高含水率情况下的阻聚;当体系含水率为50%时,加入0.2 wt%该阻聚剂时体系呈水合物浆液状;当含水率高于60%时升至70%时,阻聚剂加剂量需要达2 wt%时,可保证体系无堵塞发生,但水合物浆液黏度较高。Charin等^[12]指出在高含水率条件下,阻聚剂的使用应严格控制配比,以避免体系会由“疏水阻聚”转变为“亲水易粘”状态,进而影响阻聚效果。

总之,体系内含水率的上升会导致水合物生成量的增加,从而致使水合物聚并结块堵塞的风险上升;与此同时,过高的含水率,会使油水乳化体系发生转相,因此以添加阻聚剂形成水合物浆液防控水合物堵塞发生,需要关注其适应的含水率范围。

2.3 溶液矿化度与pH

油气水混相输送体系,溶液的矿化度、pH值,与

油气藏所处的地质环境、油气藏特性有关^[21]。研究表明,阻聚剂的性能会受到水相矿化度与pH的影响^[43]。矿化度或电解质是水合物生成的热力学抑制剂,会抑制水合物的生成,对阻聚剂功能起到了正面作用^[6]。此外,从环保角度考虑,阻聚剂分子的降解性也是需要考的重要因素,而矿化度或电解质也会对大分子阻聚剂的降解性、稳定性产生影响。这也是具备高降解性的生物表面活性剂受到重视的原因之一。

Gao^[47]在摇摆釜中高含水率体系实验,亦表明80%含水率、11 wt%NaCl溶液,仅需0.5 wt%阻聚剂即可有效阻止水合物结块堵塞。类似地,Chua等^[13]对比了链长不同的七种阻聚剂在去离子水和盐水中的最低有效加剂量,实验结果表明无矿化度体系所需最低阻聚剂加剂量是含矿化度体系的10倍。此外,Zhang等^[23]指出高浓度矿化体系内盐类还能与纳米颗粒类阻聚剂协同作用,形成高效的阻聚效果;这是因为盐作为电解质,可以减少油水界面处纳米颗粒之间的静电斥力,使纳米颗粒在界面处堆积更紧密,提高Pickering乳状液的稳定性,从而有效地阻止体系内生成的水合物颗粒团聚。

然而,从另一个角度上分析,电解质与增强离子表面活性剂也存在吸附竞争^[31,43-44,86],会降低非离子表面活性剂的吸附^[45-46]。Sun等^[31]、Zhao等^[43]的实验数据,表明在一定矿化度体系的阻聚剂加剂量需要增加,才能保证阻聚剂的效果充分的发挥。所以,不同类型阻聚剂在盐类电解质作用下,其阻聚效果不能一概而论^[87]。根据Dong等^[44]实验可知,含水率10%时,在油包水乳状液体系内,NaCl的存在会降低阻聚性能;而当增加到30%~80%含水率范围内,随着乳状液体系转相后,NaCl的存在会提高阻聚剂的性能。

与此同时,当油气水混相输送的pH存在显著差异时,阻聚剂的性能发挥也存在不同。当体系中含有大量CO₂时,因溶液易于发泡,从而会导致该体系内的阻聚剂分子失活^[31]。Zhao等^[43]尝试在含CO₂的天然体系体和含酸性组分的原油体系中加入LiOH、NaOH等碱性物质来解决这一问题。实验证明,LiOH、NaOH的加入不仅提高了椰氨丙基二甲胺作为阻聚剂的性能,还起到了缓蚀剂的作用,通过中和H⁺降低了腐蚀速率。即碱性溶液体系,能提升阻聚剂的性能。但是,目前针对pH影响阻聚剂性能的相关研究较少。

总之,在应用阻聚剂风险防控水合物堵塞的实际工况中,需要根据油气藏采出液的矿化度、pH的范围,开展充分的测试分析,才能确定最适宜的阻聚剂类型及加剂量,以发挥其最大的阻聚性能。

2.4 乳化能力

油水共存体系是阻聚剂应用的前提。因此,具有较好油水乳化效果的阻聚剂,一般认为会具有较好的阻聚效果。

亲水—亲油平衡值(HLB值),是衡量表面活性物质的重要参数^[32,67,70,88-89],可用于判断其在烃相和水相的溶解度^[90]。张静^[67]验证了HLB值较小的阻聚剂虽然具有较弱的乳化效果,但却可使体系内水合物颗粒较好地分散;HLB值略大的阻聚剂会导致其呈球状分散在柴油中,水滴在油相中分布不均匀,无法形成油包水型乳状液,会导致水合物颗粒不能均匀分散在油相当中,其阻聚剂的性能无法充分发挥。因此,以表面活性剂类为主的阻聚剂对体系的乳化效果,会直接影响水合物浆液内生成水合物颗粒的分散度。

申得济等^[69]所研发的复配型阻聚剂,能使水滴在油相中有较好的分散性;在含水率增加的情况下,尽管体系的黏度会上升,但可维持水合物颗粒呈粉状分布于流体中一起流动,而不会出现沉积聚集。分析图6中30%含水率情况下的微观乳化分布,可见不同阻聚对油水乳化的分散度表现出不同的特性^[17,42],会显著减小分散水滴的尺寸^[74,91]。不同阻聚剂种类,对乳状液微观结构和稳定性,还与含水率有关。Peng等^[51]指出在较低含水率时,阻聚剂的性能也无法达到最好

的发挥;但是,当含水率高于25%时,水合物浆液的黏度会显著提升。图7展示了不同含水率下Span 20与复配阻聚剂CAA形成的水合物浆液。

总之,具备较好乳化作用的阻聚剂,有助于阻聚剂性能的发挥,但是难以从阻聚剂的乳化效果直接评价阻聚效果,需要根据实际工况综合分析确定。

2.5 过冷度

尽管阻聚剂的性能不受限于过冷度,但是高过冷度下水合物生成量更多。Kelland^[3]指出在高过冷度20℃以上,阻聚剂提高加剂量后依然会有良好的效果,才能说明阻聚剂性能的优越。而Hou等^[19]则认为当阻聚剂加剂量足够大时,也可以忽略过冷度的影响。

徐勇军^[6,32]指出高过冷度会导致水合物生成太快,阻聚剂性能来不及充分发挥,体系内的水合物颗粒就会聚结。Sa等^[49]实验结论表明不同客体分子引起的过冷度差异,也会影响阻聚剂性能的发挥;其本质是由于高过冷度时水合物生成速率快于阻聚剂分子在体系中的扩散作用,从而使阻聚剂的性能难以发挥^[48]。

总之,过冷度的高低,对体系内水合物生成量的影响,使得阻聚剂的性能发挥也存在一定的影响。通常,在加剂量越小的情况下,在高过冷度仍能保持较好防聚效果的阻聚剂,在工程应用中的适应性更强^[32]。

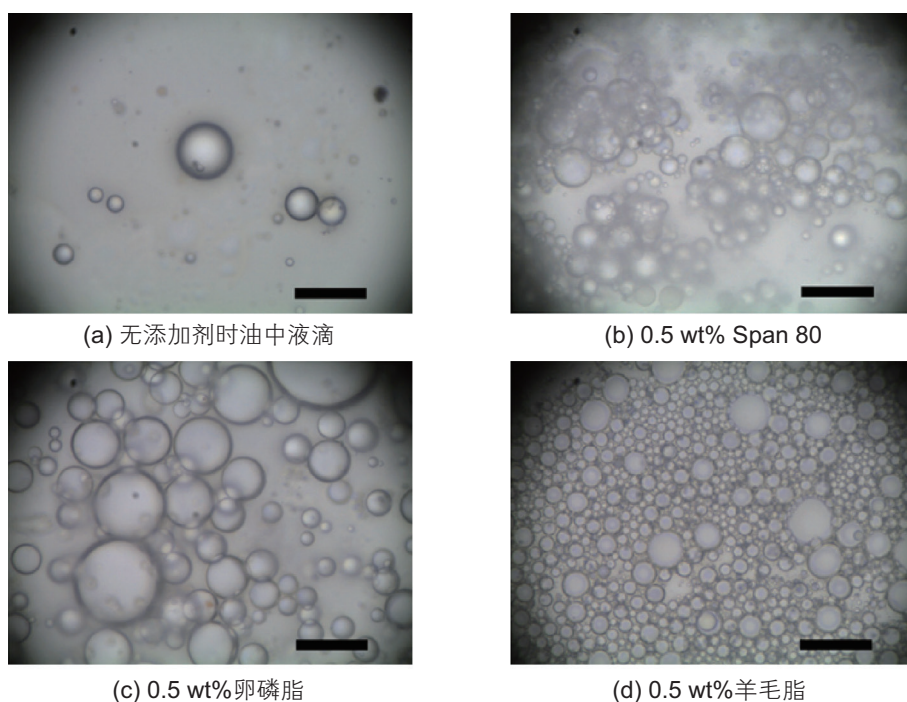


图6 30%含水率中体系微观乳化分布情况^[17]

Fig. 6 Microscopic emulsification distribution of the system in a 30% moisture content^[17]

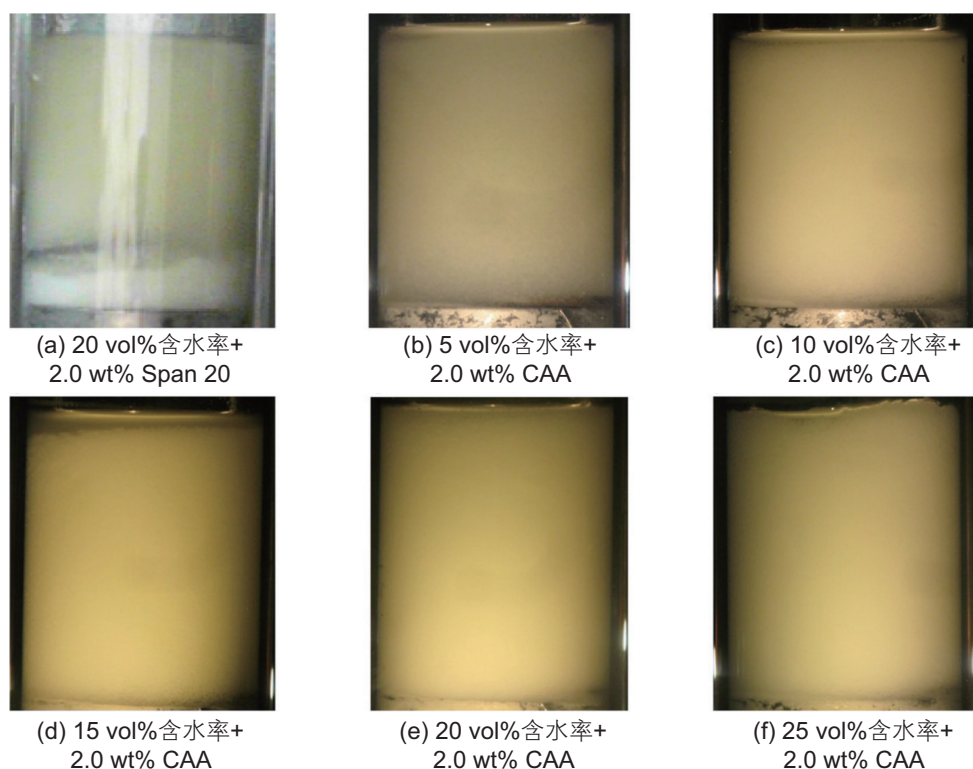


图7 (水—柴油)分散体系形成的天然气水合物浆液^[51]

Fig. 7 Morphologies of natural gas hydrate slurry formed from (water-diesel) dispersed systems^[51]

3 阻聚剂存在体系的水合物生成及流动特性研究

通常阻聚剂不会改变水合物生成的热力学条件,但有些阻聚剂会对水合物的生成动力学特性、流动特性产生影响^[5-6,43,49]。因此,明确阻聚剂对体系内水合物生成动力学宏微观的影响,探讨阻聚剂存在对水合物浆液体系流动特性的作用,对于严选阻聚剂具有重要意义,更为深入理解阻聚作用机理,以研发高效、安全、绿色阻聚剂提供有价值的参考。

3.1 阻聚剂对水合物生成宏观动力学的影响

水合物生成宏观动力学,可划分两个显著的阶段,分别是成核阶段、生长阶段。阻聚剂对水合物的成核、生长影响,表现不一,相关研究尚待深入论证讨论。

据吕晓方等^[53-54]和Farhadian等^[32]实验可知:随着阻聚剂剂量的增加,水合物的诱导期会延长。Farhadian等^[35]认为这是因为阻聚剂分子或包含的官能团,会吸附在水滴/水合物晶核表面,与水合物的成核位点发生显著作用,从而阻止水合物的结晶成核。但是,Prah等^[52]指出在Tween 80阻聚剂作用下,CO₂水合物生成诱导时间减少了40%,其起到了促进水合物

结晶成核的作用。

董立山^[27]、Sa等^[71]观察到阻聚剂对水合物的生成促进作用,并指出是因为阻聚剂降低了气液界面的表面张力,从而强化了气体扩散水相的传质,对水合物生成起到了促进作用。穆亮等^[34]观察到阻聚剂存在的油包水乳状液体系油水接触面积变大,每个均匀分散的小水滴都会作为微反应单元与天然气充分接触,从而提高了水合物生成速率和水相转化率。Davi等^[66]利用高压反应釜装置的FBRM测得了添加阻聚剂前后的颗粒弦长分布,发现水合物浆体中颗粒尺寸在加入阻聚剂后明显变小。Lee等^[17]、王麟雁^[55]也观察到阻聚剂存在体系分散的小水滴尺寸更小,比表面积更大,水合物转化更快、更多^[74,91]。此外,Prah等^[52]和Sa等^[71]认为表面活性剂可以作用于水合物层,降低界面张力改善分子传质,从而提高了水合物的生长速率。

由此可知,阻聚剂存在对水合物成核和生长的作用尚无定论。因此,需要进一步研究阻聚剂存在条件下水合物成核和生长机理,明确其作用机制,以减弱阻聚剂对水合物生成的促进作用,从而提高其有效的阻聚性能。

3.2 阻聚剂对水合物生成微观结构的影响

观测阻聚剂加入后水合物生成的微观结构形态,

有利于深入理解阻聚剂的作用机理,从而建立为含阻聚剂体系的水合物生长动力学模型,提供理论依据。例如,Stephan^[92]基于微观角度观察添加阻聚剂后水合物结构的变化,通过分子动力学模拟出水合物聚集过程并与实验结果对照,准确区分出了不同阻聚剂的阻聚效果。

水合物颗粒表面越粗糙,水合物颗粒间的粘附会越强。阻聚剂的加入会平滑水合物颗粒表面,降低其粗糙度^[26];且随着剂量的增加,水合物表面呈现扁平波纹状,如图8所示^[19]。Li等^[5]观察微观四丁基溴化铵(TBAB)的水合物颗粒表面,如图9所示:在无阻聚剂时,水合物物呈杆状并成团聚集生长;加入阻

聚剂后,其会吸附在TBAB水合物晶核表面,阻止水合物颗粒生长和聚集,从而减小水合物颗粒尺寸并令其均匀分散在浆液内。

但是,据图10所示,四氢呋喃水合物在不同阻聚剂聚乙烯醇(PVA)剂量的实验,可知:随着PVA剂量的增加,颗粒表面粗糙度增大,轮廓变得不明显,中心部分针状增多而密实。因此,Du等^[40]认为阻聚剂会增加水合物颗粒表面的粗糙度,从而减小颗粒间的接触面积。与此同时,图11所示不同加剂量PVA在不同时刻,水合物颗粒与不含添加剂的19 wt% THF液滴的润湿过程,表明阻聚剂的加入会减小水合物表面的润湿面积,颗粒的抗润湿性增强。

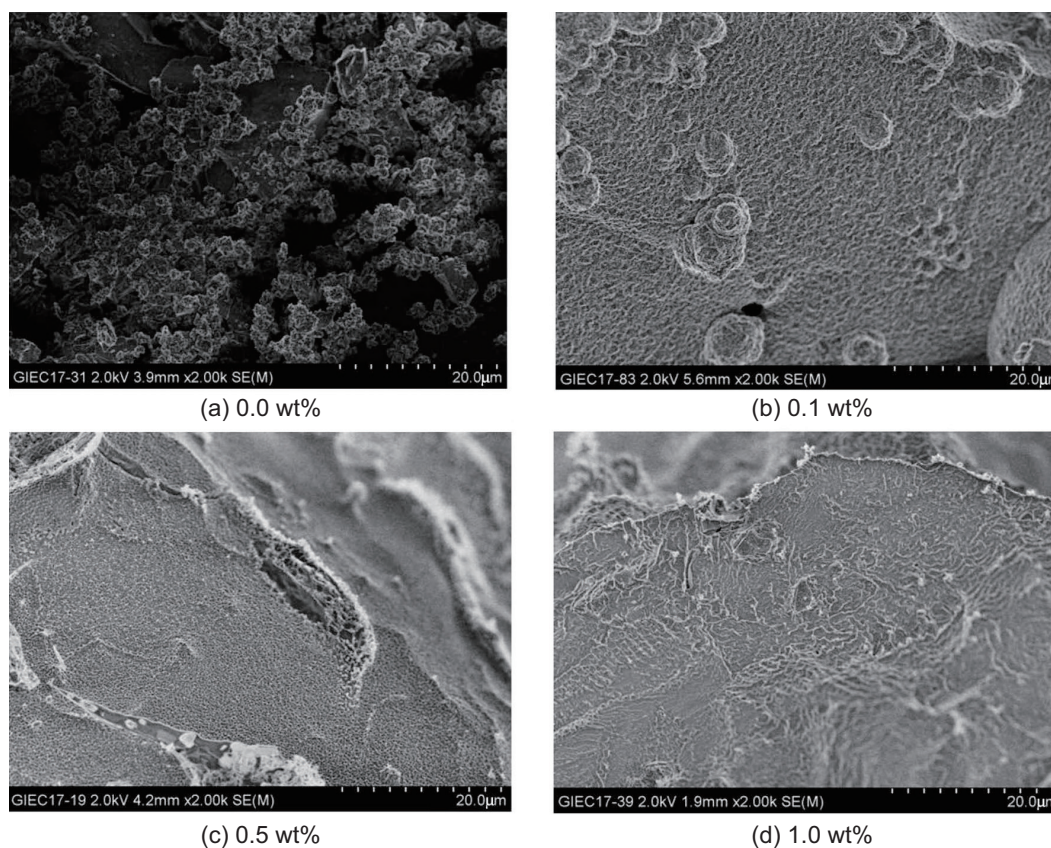


图8 不同加剂量下鼠李糖脂型(Rh)阻聚剂存在下的水合物微观结构图像^[19]

Fig. 8 Microstructure images of hydrate in the presence of rhamnolipid with different concentrations^[19]

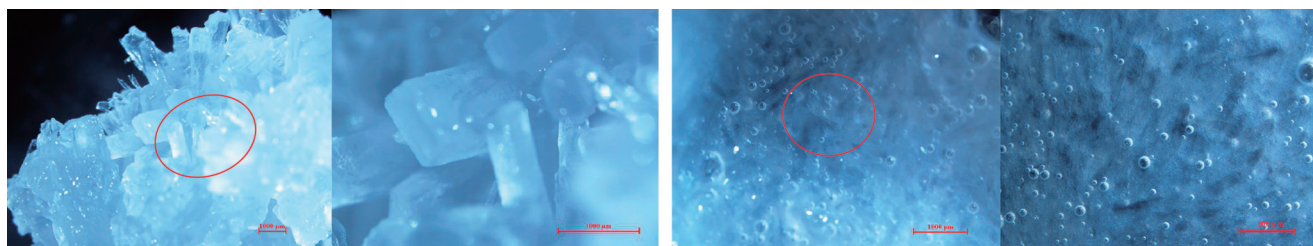


图9 TBAB水合物微观图^[5]

Fig. 9 Micrographs of TBAB hydrate^[5]

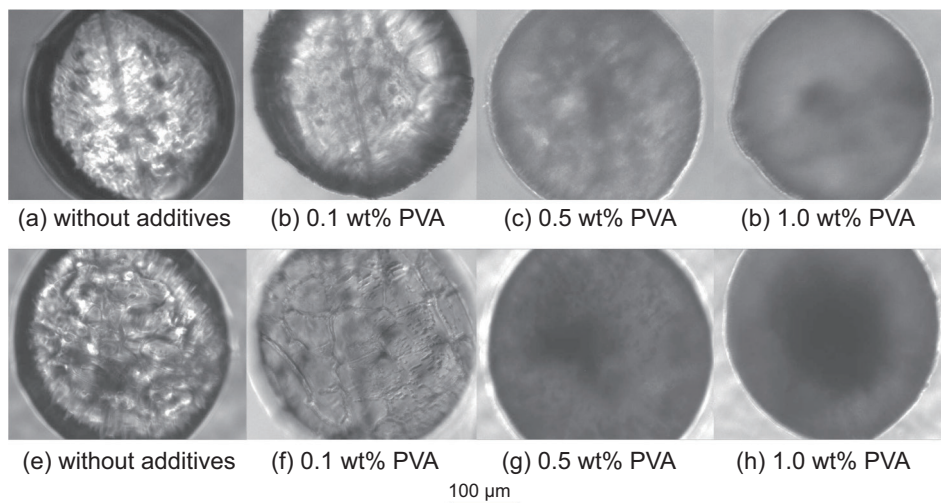


图 10 四氢呋喃水合物颗粒的形态 (图像 a-d 聚焦在粒子边缘; 图像 e-h 聚焦于中心球面^[40])

Fig. 10 Morphologies of THF hydrate particles (The pictures were focused on the edge of the particles (a-d) and on the central spherical surface (e-h)^[40])

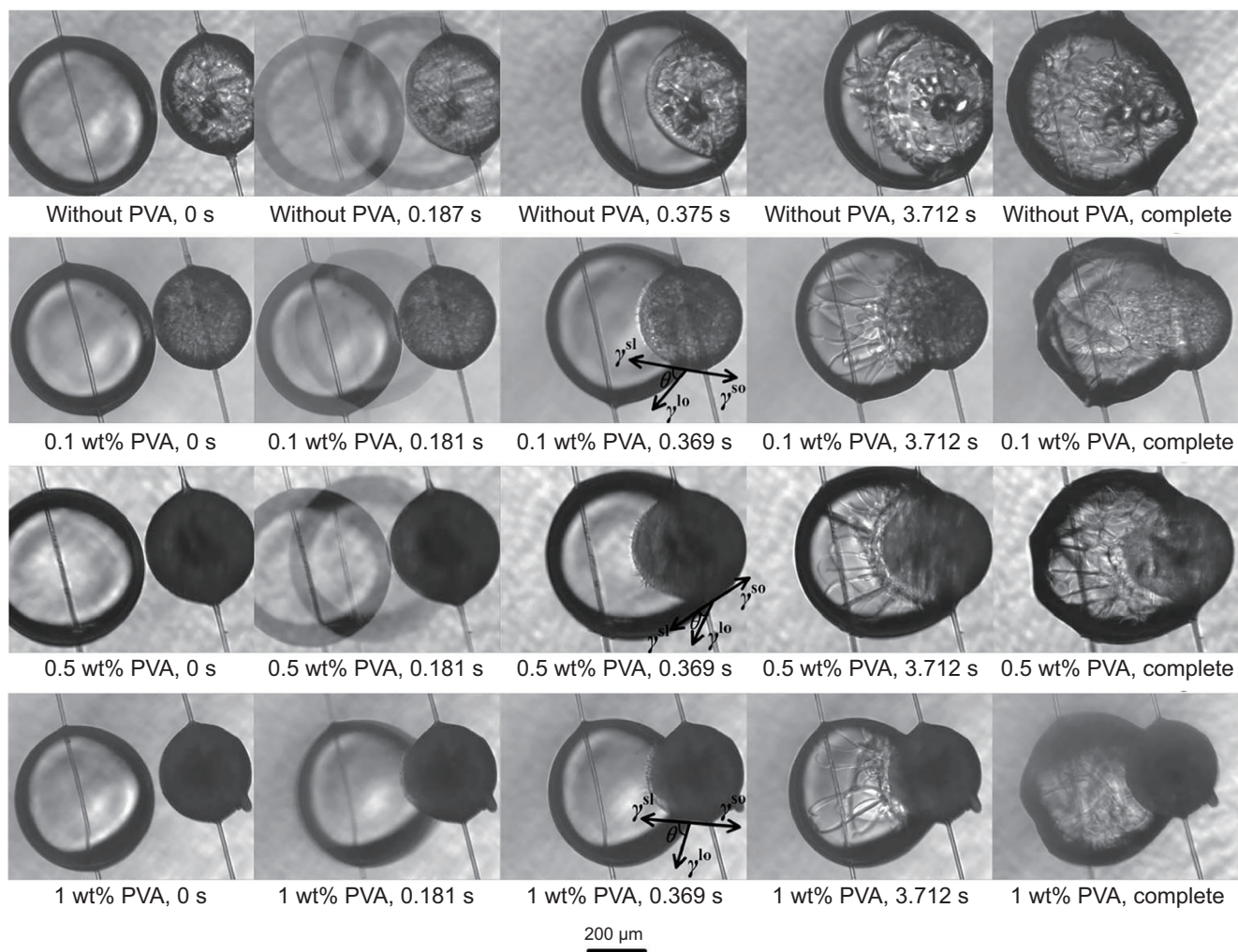


图 11 液滴在不同加剂量阻聚剂影响下随时间在水合物颗粒上的润湿过程^[40]

Fig. 11 The wetting process of droplets on hydrate particles over time under the influence of different dosages of anti-agglomerants^[40]

总之,不同类型的阻聚剂对水合物微观形态的影响不同。通过微观可视的测试方法,获得更多阻聚剂影响下的水合物结构特征信息,才能更好的理解不同类型阻聚剂的微观阻聚机理,为研发具有更好阻聚性能、充分发挥阻聚机制的药剂提供有价值的指导,为探究阻聚剂作用下的水合物生成动力学机理提供微观证据与理论支撑。

3.3 阻聚剂对水合物浆液流动特性的影响

阻聚剂的加入,从本质上是阻止主流体液相中分散相水合物颗粒的粘连聚并,从而保证水合物浆液呈现良好的输送特性。因水合物浆液作为一种固液悬浮体系,其流变及黏度特性,会与油气水混相输送体系不同。水合物浆液一般呈现出典型的非牛顿流体特性,包括:剪切稀释性、屈服及触变特性等^[93-95]。由此,也会导致水合物浆液流动的阻力特性,难以用常规的油气水多相体系的经验式加以描述。因此,开展阻聚剂影响下的水合物浆液黏度特性、阻力特性研究,是准确描述水合物浆液混相输送的水力特性的基础^[96]。

笔者所在课题组^[97-99]通过高压流变仪,研究了阻聚剂存在下水合物浆液的黏度特性。如图12所示^[97],随着阻聚剂剂量的增加,水合物浆液的黏度会增加,但是不会改变水合物浆液的剪切稀释性,这是因为阻聚剂增加了初始油水乳化程度,增加了被转化的水合物颗粒量,从而提升了水合物浆液的黏度。但是,水合物量增加的程度和浆液黏度增加的不显著。Prah等^[52,56]也观察到随着阻聚剂剂量增加,CO₂水合物浆液的水合物体积质量上升,浆液黏度增加的现象。此外,王麟雁^[55]还认为,阻聚剂由于其本身的高黏

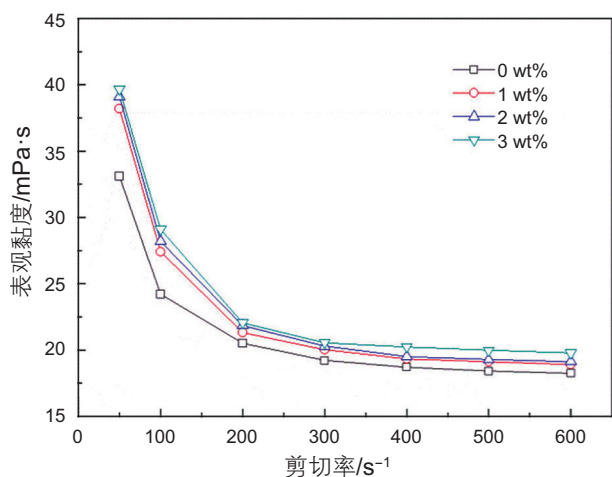


图12 水合物浆液表观黏度随剪切率变化的实验结果^[97]

Fig. 12 Experimental results of the variation of apparent viscosity of hydrate slurry with shear rate^[97]

度,其剂量的增加也会引起水合物浆液黏度的上升。Shi^[97]等基于有效介质理论,提出了耦合阻聚剂影响的水合物浆液黏度预测模型,预测精度在 $\pm 20\%$ 以内。

然而,据Moradpour等^[29]研究指出一方面因水合物团聚体在实验过程中会被剪切破碎,导致体系内有效固相体积分数的增加;另一方面体系内水相大量消耗会引起体系反相后浆液表观黏度呈现下降的现象。Karanjkar等^[74]则指出水合物形成后会增加疏水-亲水界面,高浓度的表面活性剂类型的阻聚剂Span 80会使疏水-亲水界面被迅速有效地覆盖,导致浆液黏度的明显下降。此外,Memon等^[36]通过对水合物浆液实施反向加载剪切,观察流动状态下的剪切作用会导致停输再启动后,水合物浆液的黏度会增加。

根据闫柯乐等^[59]环道实验测试的含阻聚剂体系水合物浆液的流动阻力,可知随着水合物颗粒的形成,体系流量将会在波动从先下降而后趋于稳定,对应的体系压差也呈现先急剧增加,而后逐渐下降并趋于稳定。从这个意义上讲,含阻聚剂水合物浆液的流动阻力特性,在水合物生成的阶段会表现出显著提升;随着水合物生成稳定后流动剪切的作用、阻聚剂发挥效能,水合物浆液的流动阻力将趋于稳定。Benedic和Yun^[68]在流动回路中分析了加入阻聚剂后CO₂水合物浆体的压降和流动模式,将压降变化分为急剧增加的活性区域以及压降变化不大的非活性区域,并且根据水合物质量分数将浆体分为均匀流动,非均匀流动和顺层流动3种流动状态。Ding等^[97]通过大量高压环路,测量了陈光进课题组研发阻聚剂的性能,指出高剂量阻聚剂的吸附作用不仅降低了颗粒间的聚集,还降低了管壁的亲水性,从而增强了水合物颗粒的分散性,进而会显著降低水合物颗粒在管壁的沉积(图13);与此同时,笔者所在课题组^[1]提出了用于描述含阻聚剂体系考虑水合物颗粒聚并、剪切微观特性的水合物浆液黏度阻力计算方法。

总之,水合物颗粒在流动过程中的微观聚并与破碎特征,是获得阻聚剂对水合物浆液黏度、阻力等特性研究的基础,也是应用阻聚剂以水合物浆液形式风险控制水合物堵塞问题的关键。基于多角度多层次的实验分析,从水合物浆液流变本构特性、流阻本质特征出发,才能建立具有普适性的水合物浆液黏度与阻力预测模型。

4 阻聚剂的作用机理

揭示阻聚剂的作用机理,是研发阻聚效果更好、

适应性更强、经济性更高的药剂的理论基础。现有对于不同类型的阻聚剂，其阻聚作用机理主要包括乳化作用、吸附作用两类^[39]。对于复配型阻聚剂，通常上述两种阻聚作用会协同起效。此外，近些年也有新的阻聚机理被提出。

4.1 乳化作用

阻聚剂的乳化作用，是指阻聚剂使油水体系能被均匀稳定的乳化为油包水乳状液^[32]，阻聚剂将在分散相水滴表面形成界面膜，限制水合物向水滴内生长，从而防止其团聚^[67]。

Lee等^[17]给出了阻聚剂乳化作用下的阻聚过程示

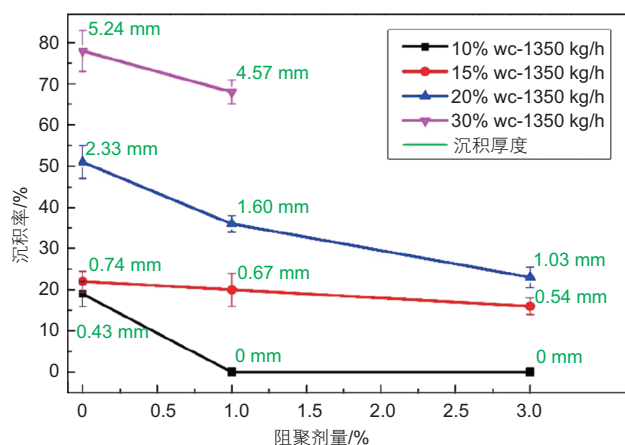


图 13 不同含水率条件下水合物沉积度随阻聚剂加剂量的趋势^[100]

Fig. 13 The trend of hydrate deposition degree under different water cuts as a function of dosages of anti-agglomerants^[100]

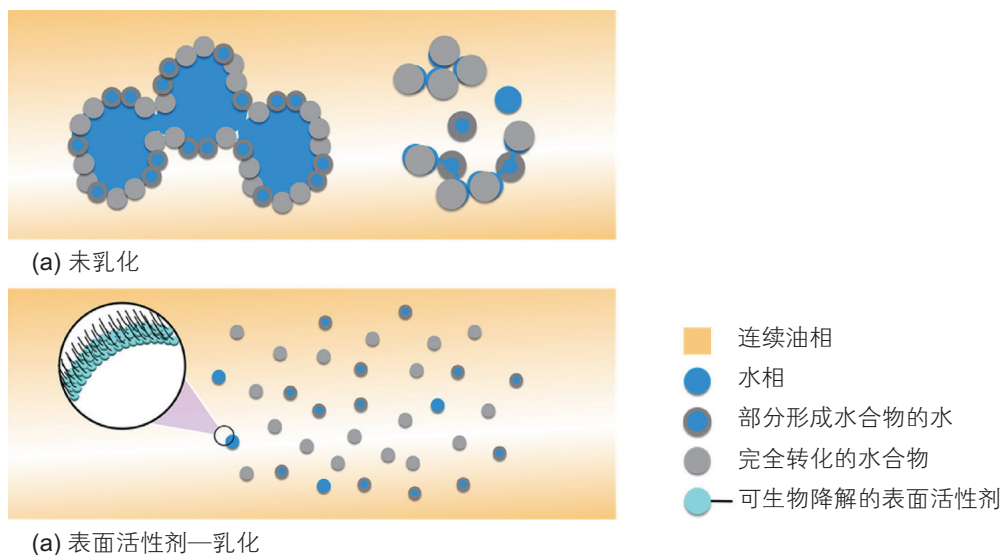


图 14 (a) 未加入乳化剂，水合物聚集；(b) 加入表面活性剂后水合物未聚集^[17]

Fig. 14 Progression of (a) hydrate plug formation in a system without emulsifiers and (b) hydrate anti-agglomeration in a fluid system with emulsifiers^[17]

意(图 14)。当体系中无阻聚剂加入时，体系中分散的水滴部分被转化成水合物颗粒后，体系内还存在大量未转化的游离水，会在水合物颗粒间作为液桥使水合物颗粒聚集；与此同时，被水合物壳包裹的水会通过液滴表面的缝隙润湿水合物晶体表面，从而加速了水合物颗粒亲水聚集性。对于加入了阻聚剂的体系，因油水乳化较为充分，油包水乳状液中分散的小水滴尺寸更小，因而以其为中心形成的水合物壳层更薄，更容易在气体的扩散作用下转化成更加完全的水合物颗粒，体系内游离水减少了、被包裹的未转化水下降了，降低了水合物颗粒间的液桥作用、减弱了未转化渗透至水合物表面的润湿作用，因而起到了有效的阻聚效果。Chen等^[42]、申得济^[69]等指出其所在课题组研发的阻聚剂，大多均被具有较强的乳化作用。

总之，以水合物浆液的定义来分析，从具有较好乳化效果的油水乳状液中制备水合物浆液，其分散度、稳定性更强。在阻聚剂存在的情况下，其发生水合物聚集沉积堵塞的风险将大大下降。

4.2 吸附作用

阻聚剂的吸附作用，是指加入的阻聚剂吸附在水合物颗粒表面，使水合物颗粒悬浮在冷凝相中。这类阻聚剂多为具有头部亲水、尾部疏水的表面活性剂。其头部能以氢键形式或其他作用吸附在水合物晶体的表面，从而减缓水合物晶体的生长^[7,18]；其尾部则使得水合物晶体呈现亲油特性，易于分散在液态烃相中^[33-34,71,91]，形成稳定的水合物浆液^[69]，从而有效地

阻止了水合物颗粒的团聚^[67]。

Li等^[5]在指出非离子型表面活性剂椰油酰胺丙基二甲胺作为阻聚剂,在水合物生成前会在液相中形成微粒,当水合物生成微粒后会解离并吸附在水合物晶核表面,其疏水尾部覆盖在TBAB水合物颗粒的表面,能有效阻止水合物的生长团聚。Bellucci等^[4]、Phan等^[15]开展的季铵盐的分子动力学模拟结果也表明:表面活性剂类阻聚剂在液滴和水合物颗粒上的吸附作用是其起到阻聚效果的关键。

Lo等^[8]测试了十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)等表面活性剂的吸附作用,指出该类型阻聚剂对水合物的亲和力与水合物表面形成氢键的数量成正比,同时提出如图15所示的吸附机理。图15a指的是系统内SDS、DTAB加剂量较低时,在水合物表面上SDS、DTAB占据了更多的吸附位点,导致水合物表面电荷为负,尾部平行排列,此时阻聚驱动力为疏水力;随着SDS、DTAB加剂量增加,如图15b中更多的SDS/DTAB分子吸附在水合物表面,头部基团与表面相互作用,并且由于分子间存在疏水力导致结构改变;随着加剂量的继续增加,如图15c中阻聚剂单分子层形成,其头部基团吸附在水合物表面,尾部朝向水相,分子层中的SDS、DTAB充当吸附位点继续形成下一层(图15d)。阻聚剂的吸附会增加水合物颗粒表面的净电荷导致斥力增加,并在水合物颗粒周围形成吸附层,降低其粘附力。

Aman等^[10]采用界面张力仪和MMF装置观察到

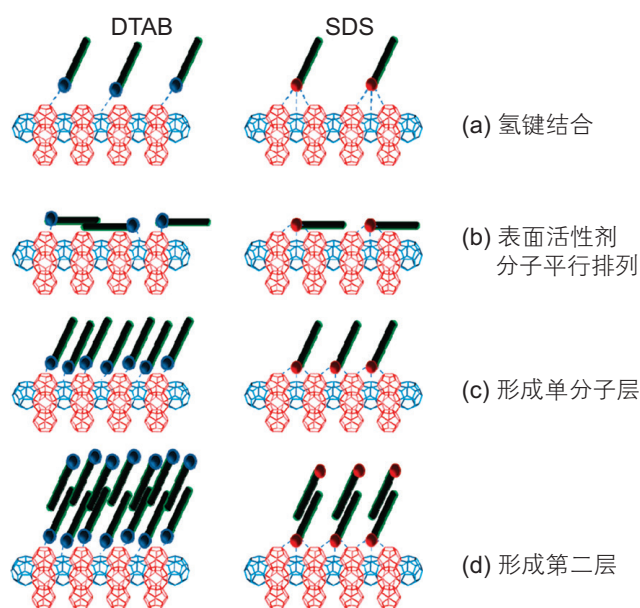


图15 笼性水合物表面吸附图^[8]

Fig. 15 Schematic of surfactant adsorption on clathrate hydrates^[8]

离子型表面活性剂在水合物—油界面的吸附作用,并首次从界面密度的角度,提出阻聚剂以低于水—油界面的浓度吸附到水合物—油界面,浓度差异在1到3个数量级之间。在估算表面活性剂的界面密度后,Aman等^[10]发现水合物—油界面的阻聚剂界面密度约为水—油界面的两倍,从而证实了阻聚剂界面吸附的作用机理。

Chua等^[13]研究了在 C_{12} ~ C_{16} 范围内单尾季铵盐溴化铵疏水尾部长度对II型水合物的阻聚效果影响,结果表明:含盐体系中,阻聚剂的阻聚效果和疏水性会随着分子链长增加而增强;但链长过长,阻聚剂分子过于疏水时其性能会下降,即链长存在着临界值。通过对比8到16个碳原子烷基尾的铵盐分子的吸附作用较强,其中十二烷基(12-碳)具有最低的结合自由能,其阻聚性能最强^[102]。

总之,以表面活性剂为主的阻聚剂,以吸附阻聚作用为主。如何强化阻聚剂的吸附端的性能,同时又能保证体系内水合物生成量稳定、适宜,亟待深入阻聚剂吸附作用微观机制研究。

4.3 其它阻聚机理

其他阻聚机理,因阻聚剂类型不同而提出,包括纳米颗粒附着阻聚机制、粘附力下降阻聚机理、减弱水合物颗粒表面亲水性阻聚作用、胶束作用阻聚机理等。

Zhang等^[23]提出纳米颗粒能够起到有效阻聚作用,主要是由于纳米颗粒在水合物颗粒上形成了附着层。在水合物生成前,油、水和纳米颗粒混合物能够形成稳定的油包水Pickering乳状液;在水合物生成初期,水合物开始在水滴表面生成。尽管体系中存在大量未转化水,纳米颗粒的附着成层不仅可以停留在油—水界面,还可以在水合物表面的固—液界面附着成层,从而起到阻聚效果。

Du等^[40]和Li等^[103-104]指出阻聚剂的存在会显著降低水合物颗粒表面的粘附力,影响水合物颗粒间液桥的形成^[74],并通过显微测试、微机械力装置等,证明了粘附力的下降^[7,49,104-105],从而有效地起到了阻聚的作用。

Brown等^[16]提出阻聚剂除了具有降低了乳状液中平均液滴大小,强化乳化作用,从而易于使大部分水更易转化为较小的水合物颗粒,减少体系内自由水的同时,阻聚剂还可以使水合物壳层表面亲水特性下降,转化成疏水的特性,从而起到阻聚效果。

Sun等^[44]提出了胶束阻聚机理,即阻聚剂会吸附

在水合物界面上,与溶液中分子作用从而形成胶束。胶束的作用会改变水合物表面亲和力,阻聚剂尾部会伸入油相中,使得水合物颗粒之间存在显著的空间斥力。

Ning^[106]通过实验从生长动力学角度揭示了阻聚剂的抑制机理,认为含水量较低的体系中,阻聚剂会抑制甚至完全阻止水合物的成核与生长,这可能与阻聚剂的传质屏障作用有关。

总之,借助分子动力学模拟、微观实验等测试手段,对不同类型的阻聚剂性能分析,探究其不同阻聚机理,是丰富研发高效的阻聚剂家族,增强阻聚剂适应性的研究^[7,23,44,49,104-106]。

5 结论

为了研发具有阻聚性能好、经济性强、适应性广的阻聚剂,以推动以添加阻聚剂应用水合物浆液风险控制技术,解决深水油气水多相混输管道中水合物堵塞问题,本文明确了阻聚剂性能的评价指标,系统地分析了影响阻聚剂性能的关键因素,总结了阻聚剂影响下水合物生成宏观特性及水合物浆液流动特性的研究现状,梳理了现有研究报道的阻聚剂作用机理,

并给出了阻聚剂综合作用机制概念示意图。在上述总结与分析的基础上,提出了水合物阻聚剂在未来研究方向的一些建议,如下:

(1)在低成本、高环保的前提下,应研发最低有效加剂量小、适用高含水率及过冷度工况适用范围大的高效阻聚剂,并根据实际体系的组成及含盐度、pH等因素,开展实验室测试和工业测试,从而综合严选合适的阻聚剂;

(2)应结合宏观、微观测试,采用理论分析计算、实验研究、瞬态模拟及分子动力学模拟等多种方式,进一步分析阻聚剂在不同使用条件下各影响因素的多面性,建立耦合多种影响因素的理论或经验关系式及评价阻聚剂性能的可靠指标,定量表征阻聚剂的阻聚效果,以更适于现场的应用;

(3)应进一步研究流动体系内阻聚剂对水合物生成乃至分解过程的影响,探究水合物浆液的流变、流阻特性,建立耦合阻聚剂影响的水合物生成与分解动力学模型,深入理解水合物阻聚剂的作用机理对水合物浆液流动的影响规律;

(4)鉴于大多数阻聚剂具有表面活性,降解性弱,因此寻找安全绿色、低毒易降解、经济环保的阻聚剂是未来的发展方向。

参考文献

- [1] 史博会,宋尚飞,王玮,等.天然气水合物处理技术[M].北京:石油工业出版社,2021.[SHI B H, SONG S F, WANG W, et al. Natural gas hydrate processing technology[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2021.]
- [2] 丁麟,史博会,吕晓方,等.天然气水合物形成与生长影响因素综述[J].化工进展.2016,(01):57-64.[DING L, SHI B H, LV X F, et al. Review of influence factors of natural gas hydrate formation and growth[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, (1): 57-64.]
- [3] KELLAND M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. Energy & Fuels, 2006, 20: 825-847.
- [4] 陈光进,孙长宇,马庆兰.气体水合物科学与技术[M].北京:化学工业出版社,2008.[CHEN G J, SUN C Y, MA Q L. Gas Hydrate Science and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.]
- [5] LI R, LI X R, CHEN Z Y, et al. Anti-Agglomerator of Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide hydrate and its effect on hydrate-based CO₂ capture[J]. Energies, 2018, 11: 3102.
- [6] 徐勇军,曾亚龙,杨晓西,等.盐对气体水合物防聚剂作用的影响[J].精细化工中间体,2008,38(1):63-65.[XU Y J, ZENG Y L, YANG X X, et al. Effect of salt on gas hydrate anti-agglomerant[J]. FINE CHEMICAL INTERMEDIATES, 2008, 38(1): 63-65.]
- [7] AMAN Z M, DIEKER L E, ASPENES G, et al. Influence of model oil with surfactants and amphiphilic polymers on cyclopentane hydrate adhesion forces. Energy & Fuels, 2010, (24): 5441-5445.
- [8] LO C, ZHANG J S, COUZIS A, et al. Adsorption of cationic and anionic surfactants on cyclopentane hydrates[J]. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 13385-13389.
- [9] SZYMCAK S, SANDERS K B, PAKULSKI M K, et al. Chemical compromise: a thermodynamic and low-dose hydrate-inhibitor solution for hydrate control in the Gulf of Mexico[J]. SPE Projects. Facilities & Construction, 2006, 1(4): 1-5.
- [10] FROSTMAN L M, DOWNS H. Control of Natural Gas Hydrates in Production Systems Using Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors[C]//The 2nd International Conference on Petroleum and Gas Phase Behaviour and Fouling, Copenhagen, Denmark, 2000.
- [11] KLOMP U C, LE CLERQ M, VAN KINS S. The first use of a hydrate anti-agglomerant in a fresh water producing gas/condensate field[C]//Petromin Deepwater Conference, Kuala Lumpur, 2004

- [12] CHARIN R M, SALATHE G, NELE M, et al. Influence of commercial anti-agglomerants and ammonium quaternary compounds on the stability of waxy crude oil emulsion[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(4): 2211–2218.
- [13] CHUA P C, KELLAND M A. Study of the gas hydrate anti-agglomerant performance of a series of nAlkyl-tri(nbutyl)ammonium Bromides[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(3): 1285–1292.
- [14] BELLUCCI M A, WALSH M R, TROUT B L. Molecular dynamics analysis of anti-agglomerant surface adsorption in natural gas hydrates[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122: 2673–2683.
- [15] PHAN A, BUI T, ACOSTA E, et al. Molecular mechanisms responsible for hydrate anti-agglomerant performance[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 24859–24871.
- [16] BROWN E P, HU S, WELLS J, et al. Direct measurements of contact angles on cyclopentane hydrates[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 6619–6626.
- [17] LEE W, CHOI Y, KIM Y, et al. Rheological investigation of methane hydrate formation with biodegradable emulsifiers as anti-agglomerants[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 183: 106454.
- [18] YORK J D, FIROOZABADI A. Comparing effectiveness of rhamnolipid biosurfactant with a quaternary ammonium salt surfactant for hydrate anti-agglomeration[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112: 845–851.
- [19] HOU G D, LIANG D Q, Li X S. Experimental study on hydrate anti-agglomeration in the presence of rhamnolipid[J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 39511–39519.
- [20] YORK J D, FIROOZABADI A. Effect of brine on hydrate anti-agglomeration[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 2937–2946.
- [21] SUN M W, WANG Y, FIROOZABADI A. Effectiveness of alcohol cosurfactants in hydrate anti-agglomeration[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 5626–5632.
- [22] MIN J, BAEK S, SOMASUNDARAN P, et al. Anti-adhesive behaviors between solid hydrate and liquid aqueous phase induced by hydrophobic silica nanoparticles[J]. *American Chemical Society*, 2016, 32: 9513–9522.
- [23] ZHANG X W, GONG J J, YANG X F, et al. Functionalized nanoparticles for the dispersion of gas hydrates in slurry flow[J]. *ACS Omega*, 2019, 4: 13496–13508.
- [24] ZHONG Y, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. 2000, 55(19): 4175–4187.
- [25] KELLAND M A, SVARTAAS T M, VSTHUS J, et al. Studies on some alkylamide surfactant gas hydrate anti-agglomerants[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(13): 4290–4298.
- [26] SHI L, HE Y, LU J, et al. Anti-agglomeration evaluation and Raman spectroscopic analysis on mixed biosurfactants for preventing CH₄ hydrate blockage in n-octane + water systems[J]. *Energy*, 2021, 229.
- [27] 董立山. 天然气水合物抑制剂实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009. [DONG L S. Experimental Study of inhibitors of Gas Hydrate[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2009.]
- [28] 闫柯乐, 邹兵, 孙长宇, 等. 一种复配型水合物阻聚剂的性能评价[J]. *能源化工*, 2016, 37(1): 71–78. [YAN K L, ZHOU B, SUN C Y, et al. Performance evaluation of a kind of combined hydrate anti-agglomerant[J]. *Energy Chemical Industry*, 2016, 37(1): 71–78.]
- [29] MORADPOUR H, CHAPOY A, TOHIDI B. Transportability of hydrate particles at high water cut systems and optimization of anti-agglomerant concentration[C]// 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.
- [30] CHEN J, WANG Y F, SUN C Y, et al. Evaluation of gas hydrate anti-agglomerant based on laser measurement[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 122–129.
- [31] SUN M W, FIROOZABADI, CHEN G J, et al. Hydrate size measurements in anti-agglomeration at high watercut by new chemical formulation[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5): 2901–2905.
- [32] 徐勇军, 杨晓西, 丁静, 等. 气体水合物防聚剂研究[J]. *天然气工业*, 2004, 24(12): 135–138. [XU Y J, YANG X X, DING J, et al. Study on anti-agglomerates of gas hydrate[J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24(12): 135–138.]
- [33] HUO Z, FREER E, LAMAR M, et al. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001(56): 4979–41021.
- [34] 穆亮, 李文志, 陈光进, 等. 一种复配型水合物防聚剂[J]. *化工进展*, 2012, 31: 354–397. [MU L, LI W Z, CHEN G J, et al. A compound hydrate anti-agglomerant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31: 354–397.]
- [35] FARHADIAN A, VARFOLOMEEV M A, KUDBANOV A. A new class of promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 206: 507–517.
- [36] MEMON A, NG H J. Effectiveness of low-dosage hydrate inhibitors and their rheological behavior for gas condensate/water systems[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60: 293–298.
- [37] LV Y N, GUAN Y T, GUO S D, et al. Effects of combined sorbitan monolaurate anti-agglomerants on viscosity of water-in-oil emulsion and natural gas hydrate slurry[J]. *Energies*, 2017, 10(8): 1105.
- [38] MACCIONI F, PASSUCCI C. Torque moment as indicator of low dosage hydrates inhibitors: effects on multiphase systems. experimental study on quaternary ammonium and phosphonium compounds[C]//7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.

- [39] KELLANDA M A, SVARTAASA T M, ØVSTHUS J, et al. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61: 4048–4059.
- [40] DU J, WANG Y H, LANG X M, et al. Effects of polyvinyl alcohol on the adhesion force of tetrahydrofuran hydrate particles[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3204–3211
- [41] 闫柯乐, 孙长宇, 邹兵, 等. 激光测量技术在水合物阻聚剂性能评价中的应用[J]. *现代化工*, 2015, 35(9): 176–175. [YAN K L, SUN C Y, ZHOU B, et al. Application of laser measurement on the evaluation of gas hydrate anti-agglomerant[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(9): 176–175.]
- [42] CHEN J, SUN C YU, PENG B Z, et al. Screening and compounding of gas hydrate anti-agglomerants from commercial additives through morphology observation[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(5): 2488–2496.
- [43] ZHAO H J, SUN M W, FIROOZABADI A. Anti-agglomeration of natural gas hydrates in liquid condensate and crude oil at constant pressure conditions[J]. *Fuel*, 2016, 180: 187–193.
- [44] SUN M W, FIROOZABADI A. New surfactant for hydrate anti-agglomeration in hydrocarbon flowlines and seabed oil capture[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 402: 312–319.
- [45] DONG S B, LI M Z, FIROOZABADI A. Effect of salt and water cuts on hydrate anti-agglomeration in a gas condensate system at high pressure[J]. *Fuel*, 2017, 210: 713–720.
- [46] DONG S B, FIROOZABADI A. Hydrate anti-agglomeration and synergy effect in normal octane at varying water cuts and salt concentrations[J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 2018, 117: 214–222.
- [47] GAO S Q. Hydrate risk management at high water cuts with anti-agglomerant hydrate inhibitors. *Energy & Fuels*, 2009, 23(4): 2118–2121.
- [48] MONTEIRO D, WHITE J. Natural gas hydrate management at high water cuts by using Anti-Agglomerant with the supplementation[C]// the 8th International Conference on Gas Hydrates, 2014.
- [49] SA J H, MELCHUNA A, ZHANG X W, et al. Investigating the effectiveness of anti-agglomerants in gas hydrates and ice formation[J]. *Fuel*, 2019, 255: 115841.
- [50] SUN M W, FIROOZABADI A. Gas hydrate powder formation – Ultimate solution in natural gas flow assurance[J]. *Fuel*, 2015, 146: 1–5.
- [51] PENG B Z, CHEN J, SUN C Y, et al. Flow characteristics and morphology of hydrate slurry formed from (natural gas+diesel oil/condensate oil+ water) system containing anti-agglomerant[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 84: 333–344.
- [52] PRAH B, YUN R. CO₂ hydrate slurry transportation in carbon capture and storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 128: 653–661.
- [53] 吕晓方. 高压多相体系水合物浆液生成/分解及流动规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2015. [LV X F. Study on the hydrate slurry formation/decomposition and multiphase flow in high-pressure multiphase system[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2015.]
- [54] LV X F, SHI B H, WANG Y, et al. Experimental study on hydrate induction time of gas-saturated water-in-oil emulsion using a high-pressure flow loop[J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 39511–39519.
- [55] 王麟雁. 水合物浆液黏度特性实验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2015. [WANG L Y. experimental study on viscosity properties of hydrate slurry[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2015.]
- [56] PRAH B, YUN R. Investigations on CO₂ hydrate slurry for transportation in carbon capture and storage[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2019, 33(10): 5085–5092.
- [57] DELAHAYE A, FOURNAISON L, JERBI S, et al. Rheological properties of CO₂ hydrate slurry flow in the presence of additives[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50: 8344–8353.
- [58] YAN K L, GUO K, SUN C Y, et al. Experimental and modeling studies on the viscosity of (diesel oil + water + anti-agglomerant) system at high pressures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 377: 9–15.
- [59] 闫柯乐, 孙长宇, 张红星, 等. 含水合物阻聚剂的水合物浆液流动特性实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(15): 72–76. [YAN K L, SUN C Y, ZHANG H X, et al. Experimental study on flow characteristics of hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(15): 72–76.]
- [60] ZHANG H, DU J W, WANG Y H, et al. Investigation into THF hydrate slurry flow behaviour and inhibition by an anti-agglomerant[J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 11946–11956.
- [61] PALODKAR A V, JANA A K. Gas hydrate dynamics in distributed porous particles with saltwater: Model formulation and experimental validation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019.
- [62] GAUTAM R, PALODKAR A V, SAHAI M, et al. Assessment of a Biocompatible Additive for Hydrate Formation Kinetics along with Morphological Observations and Model Predictions[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 10.
- [63] NAEIJI P, ARJOMANDI A, VARAMINIAN F. Amino acids as kinetic inhibitors for tetrahydrofuran hydrate formation: Experimental

- study and kinetic modeling, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 21 (2014) 64–70
- [64] LI X K, NEGADI L, FIROOZABADI A. Anti-agglomeration in cyclopentane hydrates from bio- and co-surfactants[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(9): 4937–4943.
- [65] 闫柯乐. 水合物阻聚剂在油水体系中阻聚性能实验研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(11): 3006–3010. [YAN K L. Experimental study on a new class of hydrate anti-agglomerant in oil-water system[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(11): 3006–3010.]
- [66] SALMIN D C, MAJID A, WELLS J, et al. Study of Hydrate Anti-Agglomerant Dosage Effectiveness in a High-Pressure Stirred Autoclave Equipped with Particle-Analysis Probes[J]. *SPE Journal*, 2020, 26(3).
- [67] 张静. 水合物阻聚剂性能评价及油品粘度的测定[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2010. [ZHANG J. Performance evaluation of hydrate inhibitor and determination of oil viscosity[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2010.]
- [68] PRAH B, YUN R. Pressure drop and flow characteristic of CO₂ hydrate slurry formation in the presence of anti-agglomerant in a flow loop facility[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2021, 35(2): 761–770.
- [69] 申得济. 水合物阻聚剂的开发及评价实验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2010. [SHEN D J. Study on development and evaluation for hydrate anti-agglomerant[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2010.]
- [70] KELLAND M A. Challenges with gas hydrate formation[J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 700: 012057.
- [71] SA J H, MELCHUNA A, ZHANG X W, et al. Rock-flow cell: an innovative benchtop testing tool for flow assurance studies[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58: 8544–8552.
- [72] SHI L, HE Y, LU J, et al. Anti-agglomeration evaluation and Raman spectroscopic analysis on mixed biosurfactants for preventing CH₄ hydrate blockage in n-octane + water systems[J]. *Energy*, 2021, 229.
- [73] BAI J, PAN Z, SHANG L, et al. Influence of a nonionic surfactant on hydrate growth in an oil-water emulsion system[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2022, 44(13): 2439–2451.
- [74] KARANJKAR P U, AHUJA A, ZYLYFTARI G, et al. Rheology of cyclopentane hydrate slurry in a model oil-continuous emulsion[J]. *Rheol Acta*, 2016, 55: 235–243.
- [75] 任悦萌, 闫柯乐. 水合物阻聚剂性能评价方法研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(5): 1335–1340. [REN Y M, YAN K L. Research progress on Performance evaluation methods of hydrate anti-agglomerant[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(5): 1335–1340.]
- [76] BASSANI C L, MELCHUNA A M, CAMEIRAO A, et al. A multiscale approach for gas hydrates considering structure, agglomeration, and transportability under multiphase flow conditions: i. phenomenological model[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58: 14446–14461.
- [77] TAYLOR, C. J., DIEKER, L. E., MILLER, K. T., et al. Hydrate particles adhesion force measurements: effects of temperature, low dosage inhibitors, and interfacial energy[C]// *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
- [78] WANG Y, KOHA C A, WHITE J, et al. Hydrate formation management simulations with anti-agglomerants and thermodynamic inhibitors in a subsea tieback[J]. *Fuel*, 2019, 252: 458–468.
- [79] MCCULFOR J, HIMES P, ANKLAM M R. The effects of capillary forces on the flow properties of glass particle suspensions in mineral oil[J]. *AIChE Journal*, 2011, 57(9): 2334–2340.
- [80] ZANOTA M L, DICHARRY C, GRACIAA A. Hydrate plug prevention by quaternary ammonium salts[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(2): 584–590.
- [81] KELLAND M A, SVARTAAS T M, VSTHUS J, et al. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(12): 4048–4059.
- [82] SHI B, SONG S, CHEN Y, et al. Status of natural gas hydrate flow assurance research in China: a review[J]. *Energy & Fuels*, 2021(4): 3611–3658.
- [83] KELLAND M A. History of the Development of low dosage hydrate inhibitors[J]. *Energy & Fuels*, 2006.
- [84] SUN M, FIROOZABADI A. Natural Gas hydrate particles in oil-free systems with kinetic inhibition and slurry viscosity reduction[J]. *Energy & Fuels*, 2014 28(3), 1890–1895
- [85] LI X, AMUNDSEN Ø, KINNARI K, et al. Discovery of an environmentally friendly low dosage hydrate inhibitor anti-agglomerant for NCS[J]. *Proceedings of the Oil Field Chemistry Symposium*, 2017.
- [86] PARIAS, KHILAR K C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 110(3): 75–95.
- [87] DELROISSE H, TORRÉ J P, BARETTO G, et al. Anti-agglomerant performance of surfactants evaluated in cyclopentane hydrate and CH₄/C₃H₈ gas hydrate systems[C]// *9th International Conference on Gas Hydrates*, 2017.
- [88] 徐勇军, 杨晓西, 丁静, 等. 复合型水合物防聚剂[J]. *化工学报*, 2004, 55(8): 1358–1364. [XU Y J, YANG X X, DING J, et al. Compound hydrate anti-agglomerants[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2004, 55(8): 1358–1364.]
- [89] LIU Z, LIU W, LANG C, et al. Effect of surfactant HLB value on Methane hydrate formation in non-ionic surfactant-oil water emulsions systems[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5275–5280.

- [90] ABOJALADI N, KELLAND M A. Can cyclopentane hydrate formation be used to screen the performance of surfactants as LDHI anti-agglomerants at atmospheric pressure? [J] *Chemical Engineering Science*, 2016, 152: 746–753.
- [91] AZIZI A, JOHNS M L, AMAN Z M, et al. Effect of hydrate antiagglomerants on waterin crude oil emulsion stability[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10: 139–148.
- [92] MOHR S, HOEVELMANN F, WYLDE J, et al. Ranking the efficiency of gas hydrate anti-agglomerants through molecular dynamic simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021.
- [93] 陈玉川, 史博会, 李文庆, 等. 水合物浆液非牛顿特性与黏度模型研究进展[J]. *化工进展*. 2019, 38(6): 2682–2696. [CHEN Y C, SHI B H, LV W Q, et al. Progress of the non-Newtonian properties of hydrate slurry and viscosity model[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(6): 2682–2696.]
- [94] CHEN Y C, SHI B H, FU S K, et al. Kinetic and rheological investigation of cyclopentane hydrate formation in waxy water-in-oil emulsions[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119568.
- [95] CHEN Y C, SHI B H, LIU Y, et al. In situ viscosity measurements of a cyclopentane hydrate slurry in waxy water-in-oil emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4): 2915–292.
- [96] 史博会, 吕晓方, 郑丽君, 等. 水合物浆液黏度特性与流动阻力特性的研究进展[J]. *化工机械*, 2016, 43(4): 434–440. [SHI B H, LV X F, ZHENG L J, et al. Progress in research on viscosity and resistance characteristics of hydrate slurry[J]. *Chemical Engineering & Machinery*, 2016, 43(4): 434–440.]
- [97] SHI B H, CHAI S, WANG L Y, et al. Viscosity investigation of natural gas hydrate slurries with anti-agglomerants additives[J]. *Fuel*, 2016, 185: 323–338.
- [98] 柴帅. 水合物浆液流变特性实验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017. [CHAI S. Experimental Study on Rheological Properties of Hydrates Slurry[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2017.]
- [99] 刘慧妹. 高压系统浆体流变特性实验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2014. [LIU H S. Experimental High Pressure Rheology Measurement of hydrate nature gas hydrate slurry[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2014.]
- [100] DING L, SHI B H, WANG J Q, et al. Hydrate deposition on cold pipe walls in water-in-oil (w/o) emulsion systems[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 8865–8876.
- [101] AMAN Z M, OLCOTT K, PFEIFFER K, et al. Surfactant adsorption and interfacial tension investigations on cyclopentane hydrate[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 2676–2682.
- [102] MEHRABIAN H, WALSH M R, TROUT B L. In silico analysis of the effect of alkyl tail length on anti-agglomerant adsorption to natural gas hydrates in brine[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123: 17239–17248.
- [103] LI M Z, DONG S B, LI B F, et al. Effects of a naturally derived surfactant on hydrate anti-agglomeration using micromechanical force measurement[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 67: 140–147.
- [104] LI M Z, TIAN J L, LIU C W, et al. Effects of sorbitan monooleate on the interactions between cyclopentane hydrate particles and water droplets[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(3): 360–366.
- [105] 唐翠萍, 樊栓狮. 天然气水合物新型抑制剂的的研究进展[J]. *石油与天然气化工*, 2004, 3(33): 157–159. [TANG C P, FAN S. Progress on low dosage hydrate inhibitors for natural gas[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2004, 3(33): 157–159.]
- [106] NING F L, GUO D D, DIN S U, et al. The kinetic effects of hydrate anti-agglomerants/surfactants[J]. *Fuel*, 2022, 318: 123566: 1–13.

(责任编辑 马桂霞 编辑 杨雅露)