

油水体系中防聚剂对水合物形成的影响研究

郭东东¹, 吉凌², 朱恒银^{*1}

(1.安徽理工大学地球与环境学院,安徽淮南 232000; 2.安徽理工大学土木建筑学院,安徽淮南 232000)

摘要:防聚剂(AAs)可以降低深水油气输送管线和钻井作业中水合物堵塞风险。AAs吸附在水合物颗粒上使其分散从而防止聚集,但AAs对水合物的成核和生长影响尚不清楚。因此,本文研究了油水体系中一系列AAs对甲烷水合物形成动力学的影响,获得了体系中水合物的诱导时间、形成量和形成速率。结果表明,在纯水(100%)和高含水率(95%)油水体系中,AAs会促进水合物的形成;而在相对较低含水率(20%和60%)油水体系中,AAs会减缓甚至完全抑制水合物的成核和生长,这可能主要是由于AAs的传质位阻效应。该研究将有助于揭示AAs对水合物防聚的动力学抑制机制,对多相流混输和深水油气勘探的安全实施具有重要意义。

关键词:甲烷水合物;防聚剂;形成动力学;油水体系

中图分类号:P634;TE25 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-9686(2023)S1-0113-08

Study on the effect of anti-agglomerants on hydrate formation in oil-water systems

GUO Dongdong¹, JI Ling², ZHU Hengyin^{*1}

(1.School of Earth and Environment, Anhui University of Science & Technology, Huainan Anhui 232001, China;

2.School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Science & Technology, Huainan Anhui 232001, China)

Abstract: The addition of anti-agglomerants (AAs) is a promising solution for mitigating gas hydrate risks in deep water hydrocarbon flowlines and drilling operations. AAs have the ability to adsorb onto small hydrate particles, promoting their dispersion and preventing agglomeration. However, the exact influence of AAs on hydrate nucleation and growth during this process remains unclear. Here, we investigated various types and concentrations of AAs to elucidate their effect on the formation kinetics of CH₄ hydrate. We measured the induction time, amount of hydrate formation, and average rate of hydrate growth in these systems. The results demonstrate that AAs can enhance hydrate formation in pure water (100%) and high water cut (95%) systems. Conversely, in systems with relatively low water cut (20% and 60%), AAs impede or even completely inhibit hydrate nucleation and growth under our experimental conditions. This inhibition is likely attributed to the mass transfer barrier associated with AAs. By shedding light on the kinetic inhibition mechanism of AAs on hydrate agglomeration, this study contributes to the safe implementation of multiphase flow transportation and deep water oil and gas exploration, and holds significance for these endeavors.

Key words: methane hydrate; anti-agglomerants; formation kinetics; oil-water systems

天然气水合物是通常由水分子(主体分子)和天然气分子(客体分子)在低温高压条件下结合形

收稿日期:2023-06-22; 修回日期:2023-08-13 DOI:10.12143/j.ztgc.2023.S1.017

基金项目:安徽省自然科学基金青年项目(编号:2308085QE151);安徽理工大学高层次人才科研启动基金资助(编号:2022yjrc58);安徽省深地钻探工程研究中心开放基金资助(编号:2022AHSD04)

第一作者:郭东东,男,汉族,1993年生,讲师,博士,主要从事深水油气与天然气水合物勘探与开发研究工作,安徽省淮南市山南新区泰丰大街168号,guodongdong@cug.edu.cn。

通信作者:朱恒银,男,汉族,1955年生,二级教授级高级工程师,全国劳动模范、大国工匠、全国创新争先奖、李四光地质科学奖,安徽省学术和技术带头人,享受国务院政府津贴,探矿工程专业,从事特种钻探、深部钻探施工技术及应用工作,安徽省淮南市山南新区泰丰大街168号,zhyhome_313@163.com。

引用格式:郭东东,吉凌,朱恒银.油水体系中防聚剂对水合物形成的影响研究[J].钻探工程,2023,50(S1):113-120.

GUO Dongdong, JI Ling, ZHU Hengyin. Study on the effect of anti-agglomerants on hydrate formation in oil-water systems[J]. Drilling Engineering, 2023,50(S1):113-120.

成的似冰状笼形化合物^[1-2]。它们常会形成于石油输送管道中,并广泛分布在海底沉积物和北极或永久冻土区。除了重要的资源潜力和对环境影响外,水合物技术在气体储藏、海水淡化、空调系统、离子分离技术等方面都拥有重要应用前景。然而,随着水深增加,水合物对海上石油和天然气行业构成了严重挑战^[3-5]。水合物形成会对油水乳液的稳定性造成一定影响,且水合物容易形成聚集体,从而给油气管道输送和水合物开采带来流动安全问题^[6-7]。

无论是在深水油气管线中还是在钻井作业期间,添加防聚剂(AAs)都是降低水合物堵塞风险的有效解决方案。AAs能使水合物颗粒分散,从而防止团聚。然而,防聚剂是否促进或抑制水合物的成核和生长尚不完全清楚^[8-9]。因此,本文研究了不同类型和浓度的防聚剂(十二烷基苯磺酸、1-萘乙酸、四甲基溴化铵、Span80、鼠李糖脂和椰酰胺丙基二

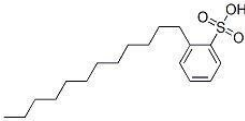
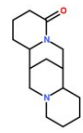
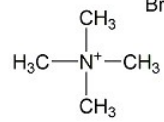
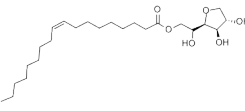
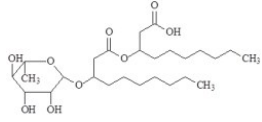
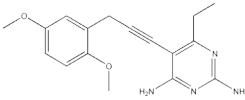
甲胺)在动态实验系统中对甲烷(CH₄)水合物形成动力学的影响。在3.0℃和6.0MPa条件下,测量了20%、60%、95%、100%不同含水率体系(有无0.5wt%和1.0wt%AAs)中的诱导时间、气体消耗量和气体消耗速率。本研究有助于揭示AAs抑制水合物聚集机理,促进AAs和动力学抑制剂(KHI)协同应用,并对多相流混输和深水油气钻井的安全实施具有重要意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本文研究使用了以下实验材料:纯度为99.99%的CH₄;矿物油,使用配备质量选择检测器的气相色谱仪(GC/MS,型号:Agilent 7890A/5975C)进行分析,该矿物油主要包含C14至C18的正构烷烃;自制的超纯水(UPW)。表1详细列出了不同类型AAs的相关信息。

表1 本文使用的不同类型AAs

名称	分子式	分子结构	类型
十二烷基苯磺酸(DA)	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S		阴离子型
1-萘乙酸(NAA)	C ₁₂ H ₁₀ O ₂		阴离子型
四甲基溴化铵(TMAB)	C ₄ H ₁₂ BrN		阳离子型
Span80	C ₂₄ H ₄₄ O ₆		非离子型
鼠李糖脂(Rh)	Rha-C ₁₀ -C ₁₀		阴离子型(生物表面活性剂)
椰酰胺丙基二甲胺(PKO)	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂		新型(两性表面活性剂)

1.2 实验方法

实验采用HCSHW-I型水合物反应装置进行,

该装置主要包括高压可视化反应釜、水浴控温系统、控压系统和数据采集及处理系统等4个部分(图1)。

该装置主要技术参数详见文献^[10-11]。

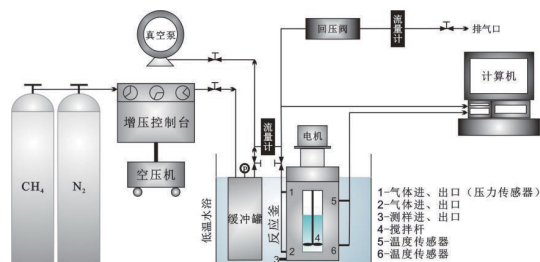


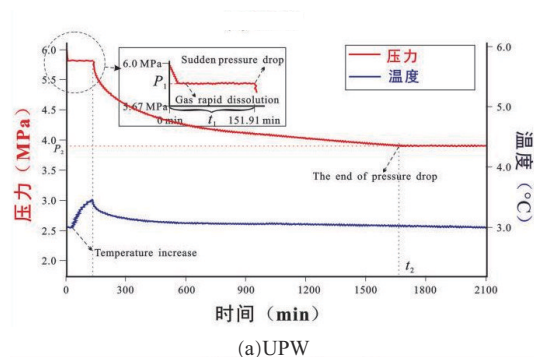
图1 HCSHW-1型水合物反应装置示意

具体实验步骤如下:使用超纯水和洗涤剂清洗反应釜;向高压釜注入氮气,以检查其密封状况;使用高速搅拌器(600 r/min)搅拌一定比例的样品(油、水和AAs)30 min;通过抽真空将300 mL混合液或超纯水吸入高压反应釜。关闭阀门,再次对高压反应釜抽真空至少10 min;使用CH₄将缓冲容器加压至10.0 MPa;将缓冲罐与高压反应釜一起放入乙二醇和水浴中,冷却至3.0 ℃。同时以800 r/min的速度搅拌高压釜中的流体加快冷却过程;关闭搅拌器,打开进气口阀门,将甲烷从缓冲罐供应至高压釜,直到系统温度稳定在3.0 ℃时,将压力增加至6.0 MPa。根据相平衡计算程序CSMHYD,3.0 ℃对应的相平衡压力 P_{eq} 为3.49 MPa^[2]。关闭阀门后,以800 r/min的速度重新启动搅拌器,以模拟动态条件;启动数据采集系统,记录温度和压力。这个时间被记录为开始时间;每个实验至少重复3次,以确保实验结果的可重复性。

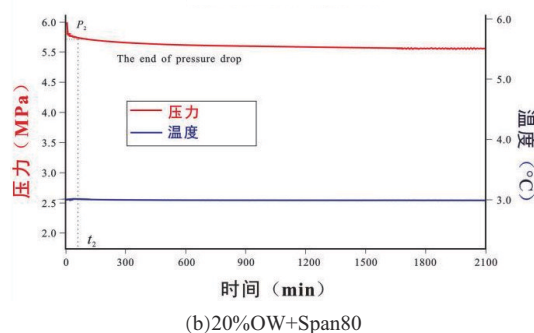
1.3 实验数据处理方法

通过数据采集系统可以获得有关AAs体系中水合物形成温压与时间关系的曲线。图2(a)展示了纯水体系中高压釜中压力和温度变化的示例图。其中,“突然压降”和“温度升高”相对应,表示“大规模”水合物形成的开始时间(t_1)。 P_1 代表诱导过程结束时的相应平衡压力,或者在没有明显诱导过程的情况下,代表初始压力。当高压釜中的压力下降停止(P_2),意味着水合物的生长阶段几乎停止,这一时间点被标记为水合物生长过程的结束时间(t_2)。数据处理步骤与之前的研究相似^[10-11]。但是,在一些体系中,例如图2(b)中的20%OW+Span80,没有观察到水合物的形成。因此,没有 t_1 和 P_2 的出现,只有压降结束和结束时间(t_2),即CH₄溶解平衡压力和相应的时间。本文中的数值是多次实验重复的平

均值。



(a)UPW



(b)20%OW+Span80

UPW—超纯水;OW—油水体系

图2 水合物形成过程中的温压力变化

诱导时间是确定水合物结晶动力学的重要指标。在实验中,诱导时间指的是液体变浑浊或出现明显气体消耗的时间,也就是从气体完全溶解到突然压降重新出现的时间段(图2)。

评估抑制或促进水合物形成的另一个重要参数是CH₄消耗量^[10-11]。根据实际气体状态方程和所用实验设备的特性,可以通过文献^[10-11]中的具体计算过程来确定CH₄的摩尔数。然而,在某些情况下,水合物的诱导时间为0,这意味着在加压后水合物立即形成,并且CH₄的溶解与此过程同时发生。在油水体系(OW)中尤其需要从总CH₄消耗量中减去饱和溶解的CH₄量,因此,只有通过这种方式计算的结果才代表水合物的形成量。水合物形成速率可为动力学研究提供有用的信息,可以追踪水合物晶体的持续增长,这与实验中甲烷消耗的量直接相关。在本文中,水合物形成速率用诱导时间结束后到整个过程结束期间单位时间内消耗的CH₄量来描述,具体计算方法可参考文献^[10-11]。

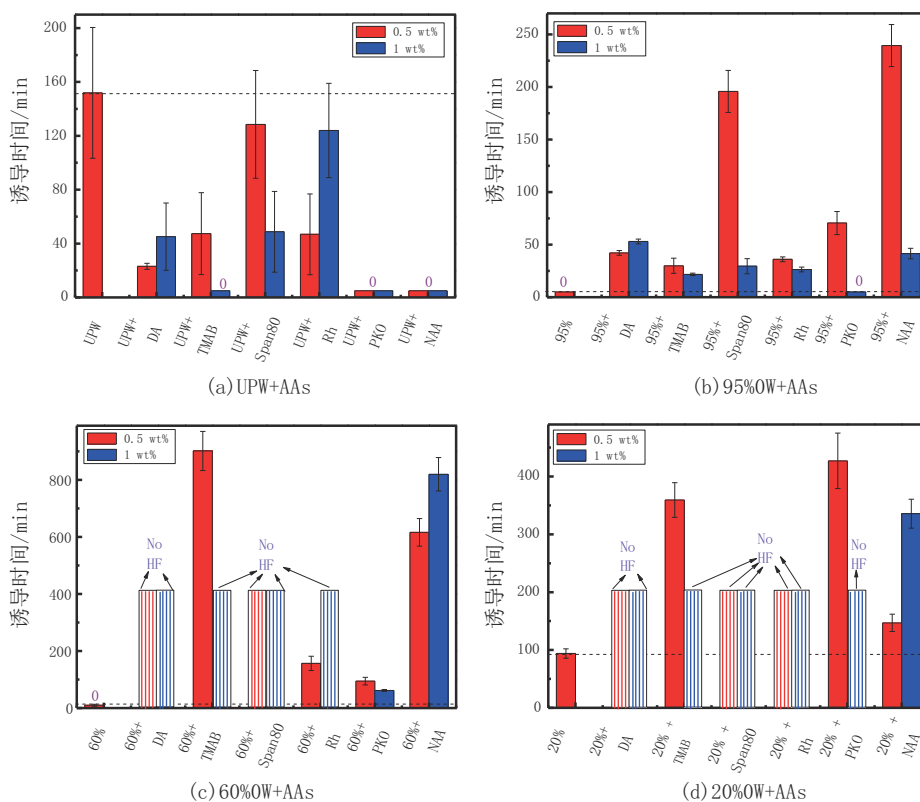
2 实验结果与分析

根据上述计算方法可以获取水合物形成动力学参数:诱导时间、水合物形成量和形成速率,从而对AAs影响水合物的形成进行综合评估。

2.1 诱导时间

图3显示了不同含水率的OW体系中,有无AAs的水合物诱导时间。结果表明,在没有添加任何AAs的情况下,UPW中的水合物成核具有一定的诱导时间(151.91 ± 49 min)。对于不含AAs的

OW体系,在宏观上观察,含水率为95%、60%和20%的OW体系的诱导时间分别为0、0和 93.96 ± 8.1 min。因此可以得出结论,相较于UPW,没有AAs的OW体系中水合物成核得到了显著促进。这可能是因为油相的存在增加了体系的界面面积,为非均质水合物成核提供了更多的附着点。然而,随着油相体积分数的增加,与含水率较高(60%和95%)的OW体系相比,20%OW中的水合物成核诱导时间增加,这与所需主体分子的减少直接相关。



UPW—超纯水;OW—油水体系;No HF—无水合物形成

图3 不同体系中水合物形成的诱导时间

当将AAs添加到UPW中时,各实验组的诱导时间显著减少,这暗示AAs的存在会促进水合物成核,类似于动力学促进剂的作用(图3)。这是因为表面活性剂的增溶效应导致溶液中气体分子超饱和,进而加速了体相和水合物晶体之间的传质过程,为水合物反应中主分子和客体分子的结合提供了动力。同时,当超过临界胶束浓度时,表面活性剂的结构特征和水溶液状态决定了其自身形成胶束,这些胶束可以将气体分子与水分子结合成团簇。团簇数量的增加和胶束中未占用空间的减少提高了团簇之

间碰撞的可能性,从而促进了晶核的形成(图4a,e)。

在不同含水率的OW体系中,不同AAs对水合物成核起到抑制作用。随着含水率的降低,AAs的抑制作用显著增强。一些AAs甚至在60%和20%OW体系中完全阻止了水合物的形成,如DA、TMAB、Span80和Rh,类似于KHIs的作用(图3)。这可能是因为搅拌和AAs作用下,OW体系会根据含水率和添加剂的类型在一定程度上转变为W/O或O/W乳液。不同类型的OW乳液中水合物成

核的抑制机制可能有所不同。通常,在首先形成水合物的OW界面处,AAAs的浓度高于溶液体相^[12]。因此,AAAs可能在OW界面形成致密层,阻碍了W/O乳液中气体分子的迁移,从而抑制了水合物的成核(图4g、h)。然而,对于O/W乳液(图4f),由于CH₄的传质方向是从气相到水相,然后到油相,与W/O乳液不同^[7],在OW界面形成致密层不会阻碍气体分子向水相的迁移。此外,水-气界面的表面活性剂会降低界面张力,促进水合物的成核,类似于UPW+表面活性剂体系。然而,表面活性剂的亲水基团会与水分子形成氢键,干扰水合物的成核。这两种相反的效应导致大多数95%OW体系显示出成核抑制的特性,但也有一种例外情况,即诱导时间与无AAAs的诱导时间相同(如图3b中的1wt%PKO),在该情况下没有抑制作用。

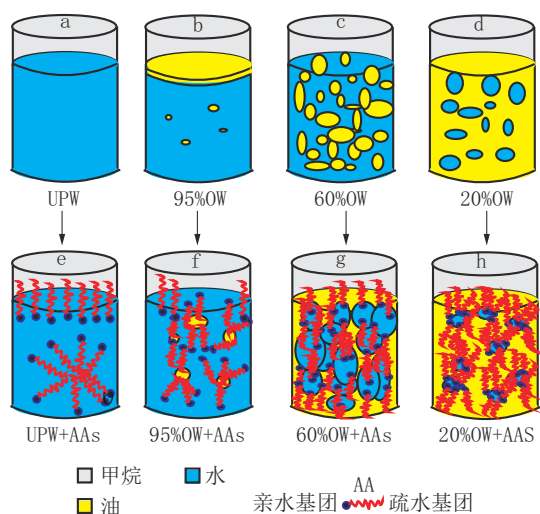


图4 不同组分在不同含水率体系中的分布机理示意

在不同体系中,AAAs的浓度对诱导时间的影响并不明显。一般而言,对于相同的AA,在20%和60%OW的情况下,1wt%的抑制效果要比0.5wt%的强,而在95%OW的情况下,1wt%的抑制效果要弱于0.5wt%。与超纯水相比,不同浓度的表面活性剂都可以促进水溶液中水合物的形成(图3)。这表明AAAs对水合物的抑制作用与浓度之间存在复杂的关系,需要进一步探讨。

通过对AAAs对诱导时间的影响进行分析,可以得出在OW体系中,AAAs的抑制作用顺序为:Span80>DA>Rh>TMAB>PKO>NAA,也就是说非离子表面活性剂的抑制作用比阴离子和阳离子

表面活性剂更强。而在UPW中,AAAs的促进顺序为:Span80<DA<Rh<TMAB<PKO<NAA。因此,阴离子型的促进作用要比非离子型更强。

2.2 水合物形成量

在某些含水率条件下,比如20%OW中的Span80,体系中不会形成水合物。然而,在其他体系中,水合物的形成需要一定的诱导时间,比如95%OW+Span80。因此,可以选择不形成水合物时的最终平衡压力,或者选择诱导时间结束时对应的平衡压力作为气体溶解的平衡压力。可以使用该体系的状态方程计算不同含水率体系中饱和溶解CH₄量(表2)。通过这种方式,可以得到不同含水率OW体系中水合物的形成量(图5)。图6展示了有无AAAs情况下水合物形成量随含水率的变化。研究发现,在没有任何AAAs的情况下,相比于UPW,向OW体系中添加油相略微降低了水合物的形成量。此外,随着OW体系中油相体积的增加,水合物的生成量也减少。这是因为OW体系中的水量远小于UPW的水量,例如,20%OW的水量仅为UPW体系的20%。然而,UPW中水合物的生成量仅为20%OW中水合物生成量的2倍左右,即OW中的水转化率高于UPW中的水转化率。而在OW体系中,引入油相使体系在搅拌条件下具有更多的界面,有利于更多的水和CH₄分子结合形成水合物。

表2 不同含水率OW体系中的饱和溶解CH₄量

不同含水率OW体系	CH ₄ 溶解平衡压力/MPa	饱和溶解CH ₄ 的量/mol
UPW	5.750	0.052
95%OW	5.700	0.063
60%OW	5.268	0.152
20%OW	4.879	0.227

向20%和60%含水率的油水体系添加AAAs时,其中一些AAAs(如DA、TMAB)会阻止水合物的形成。然而,在水合物形成之后,AAAs对水合物的生成量没有任何影响。当含水率为95%和超纯水(UPW)体系时,添加AAAs同样不会影响水合物的生成量。这可能是因为AAAs不像某些动力学抑制剂那样与水分子结合,所以不会影响水合物形成量。根据图5的误差范围,AAAs浓度对水合物的形成量没有影响。

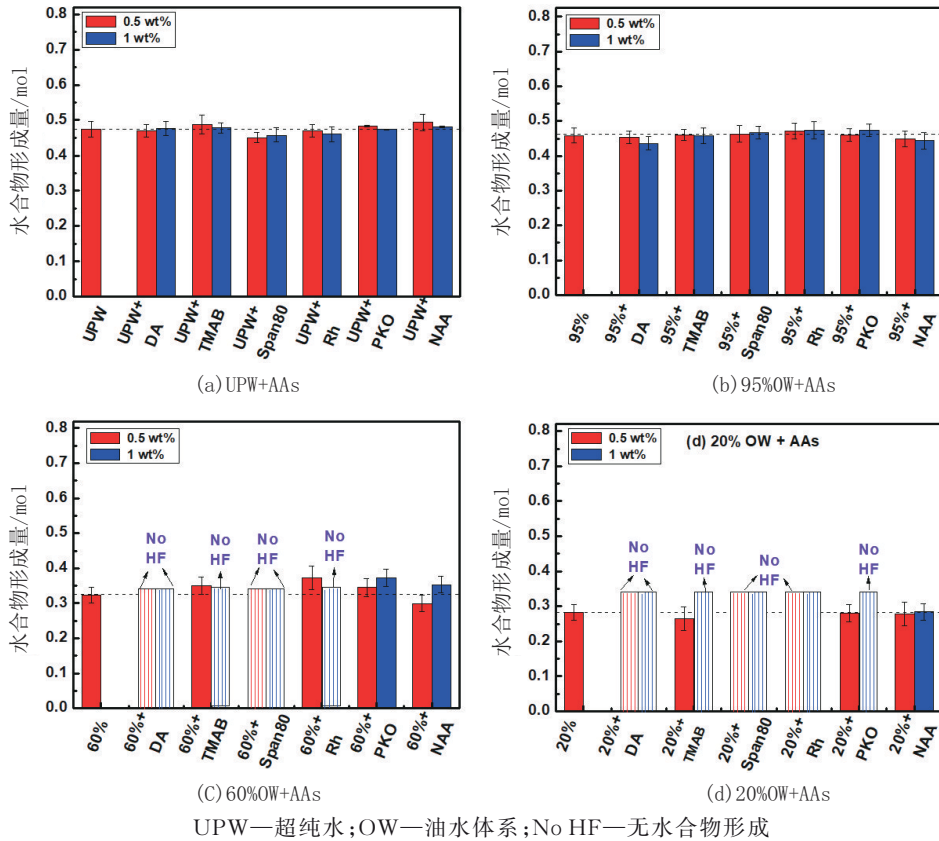


图5 不同体系中的水合物形成量

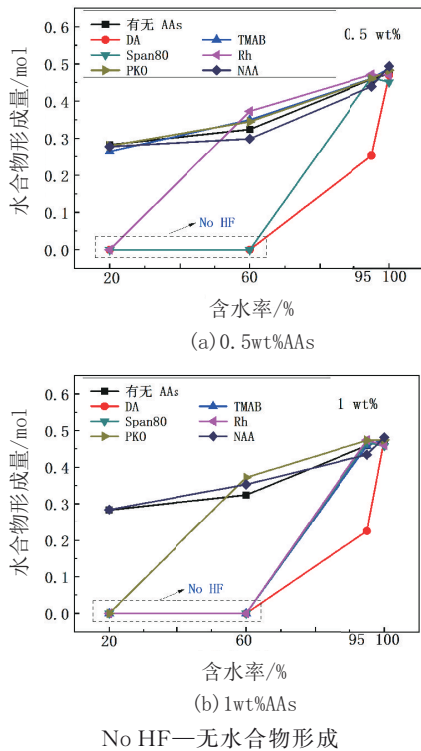


图6 有无 AAs 时水合物形成量随含水率的变化情况

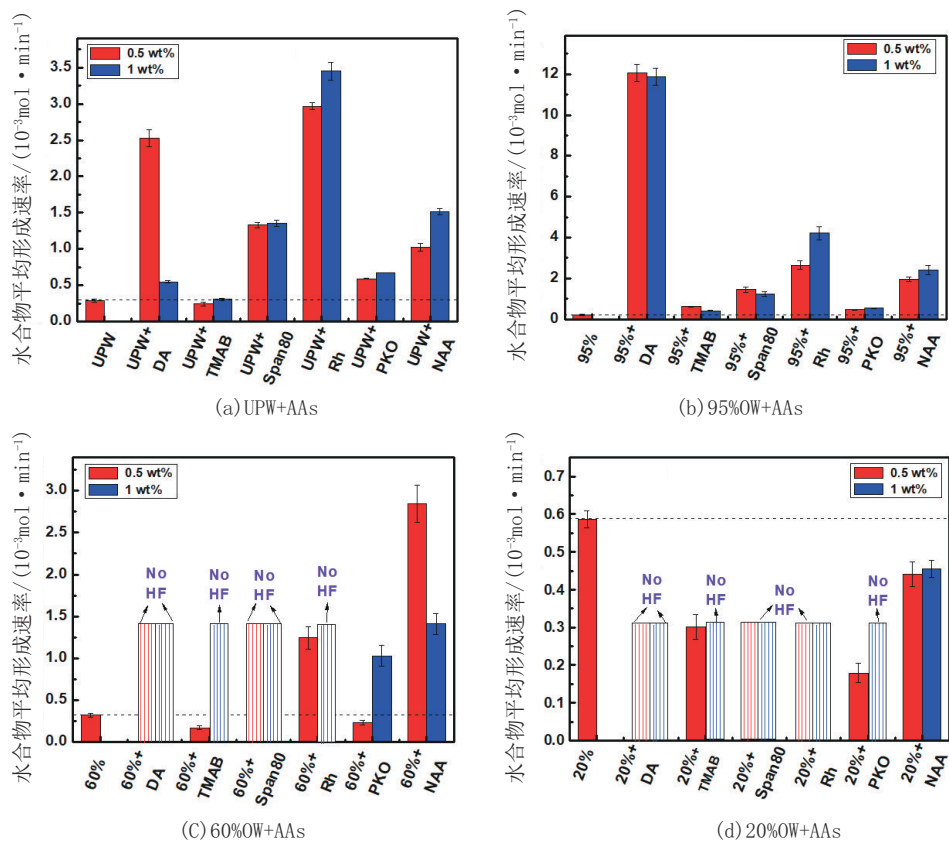
通过对水合物生成量影响的分析,很难确定 AAs 在不同含水率体系中的抑制顺序。总的来说,这 4 种抑制剂效果较好:DA、Span80、Rh 和 TMAB。简言之,非离子表面活性剂的抑制作用优于阴离子和阳离子表面活性剂。

2.3 水合物平均形成速率

图 7 展示了 AAs 对水合物平均形成速率的影响。结果显示,在没有任何 AAs 的情况下,UPW 中水合物的生成速度较慢(约 0.289×10^{-3} mol/min)。而在没有 AAs 的 OW 体系中,含水率越低,水合物的生成速度越快。然而,当含水率为 95% 时,水合物生长速率明显降低,甚至低于 UPW 中的水合物形成速率。这可能是因为,在 UPW 中,水合物的形成首先发生在水—气界面,阻碍了传质过程。而当引入一定体积的油相,界面面积大大增加,提供了更多的成核位置,并加速了传质过程,从而提高了水合物的生长速率。但当系统中只有少量油相时(如 95%OW),由于在没有 AAs 情况下无法形成 O/W 乳液,少量油相将在水—气界面处形成位阻层(图 4b)。因此,与水 and 气体分子在界面处直接接触反应

的UPW相比,在没有AAs的95%OW中,水合物的

形成速率更低。



UPW—超纯水;OW—油水体系;No HF—无水合物形成

图7 不同体系中水合物的平均形成速率

然而,在不同含水率的体系中加入AAs时,会表现出不同的规律。与20%含水率的体系相比,加入20%含水率的AAs会产生抑制作用,其中一些AAs完全抑制了水合物的形成(如DA、TMAB)(图7d);在60%含水率下,除了某些AAs在一定浓度下能够阻止水合物的形成(如DA、TMAB),大多数AAs会促进水合物的生长,对AAs的防聚作用不利。只有在少数情况下,如0.5wt%PKO(图7c),AAs略微抑制了水合物的形成;当含水率增加到95%和UPW时,AAs会极大地促进水合物的生长,这可能是AAs在高含水率下容易失效的原因之一(图7a和7b)。可能的原因如下:在AAs存在下,由于含水率较低,体系呈现为乳状液形式,在20%含水率的体系中,AAs容易在界面形成致密层,阻碍传质,从而降低水合物的形成速率(图4h);尽管在60%含水率的体系中,AAs延迟了水合物的成核,但一旦形成水合物,位于油水界面的AAs致密层将

被破坏,从而破坏界面稳定性,促进水合物的生长(图4g);对于95%含水率的AAs体系和UPW+AAs体系,一旦形成水合物,AAs促进效应将占主导地位,因此,与没有AAs体系相比,水合物的形成速度较快。

AAs浓度对水合物生长速率有一定影响。当含水率为20%时,1wt%AAs的抑制效果一般大于0.5wt%;当含水率增加到60%时,AAs的作用由抑制转变为促进。0.5wt%的TMAB和PKO具有一定的抑制作用,其他实验组则呈现促进作用;当含水率增加到95%甚至更高时,它们都表现出促进作用,并且1wt%AAs的促进作用通常强于0.5wt%(图7)。根据对水合物诱导时间、形成量和生长速率的影响分析,非离子表面活性剂的抑制作用强于阴离子和阳离子表面活性剂。

3 结论

本研究探讨了在3.0℃和6.0 MPa条件下,对于纯水和不同含水率(20%、60%和95%)的乳液体系,研究了0.5wt%和1.0wt%的十二烷基苯磺酸、1-萘乙酸、四甲基溴化铵、Span80、鼠李糖脂和椰油酰胺丙基二甲胺(AAs)对水合物形成动力学的影响。实验测量了不同体系中的诱导时间、水合物形成量和水合物平均生长速率。研究结果显示:

(1)在纯水和高含水率(95%)体系中,AAs促进了水合物形成,且只有在高含水率体系中,压力才会以多阶梯方式下降。这些条件下水合物快速形成可应用于气体储运等领域,对水合物生产和输送设备的安全运行也有一定的参考意义。

(2)而在相对较低的含水率(20%和60%)体系中,AAs抑制甚至阻止了水合物成核和生长,这可能是由于AAs在油水界面上的传质位阻和AAs的亲水基团干扰水合物形核。

此外,AAs的种类对其动力学效果也有一定影响,非离子表面活性剂的抑制作用比阴离子和阳离子表面活性剂更强。AAs的浓度与抑制效果相关,但在本实验的浓度范围内影响并不明显。本研究通过深入研究AAs的防聚机制,包括水合物动力学和AAs与KHIs(水合物抑制剂)的协同作用,为深水多相混输和油气钻井的安全实施提供了有益参考。

参考文献:

[1] 郭东东,宁伏龙,欧文佳,等.纳米颗粒与天然气水合物形成研究进展[J].地质科技情报,2019,38(6):96-112.

- [2] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, . third ed. Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, FL, . 2008:20.
- [3] 侯岳,刘春生,刘聃,等.海域天然气水合物浅软地层水平井钻井液技术[J].钻探工程,2022,49(2):16-21.
- [4] 史浩贤,谢文卫,于彦江,等.复合解堵技术在天然气水合物开发中的应用可行性分析[J].钻探工程,2022,49(1):5-15.
- [5] 杜焱森,冯起赠,许本冲,等.海域天然气水合物试采研究现状及存在的问题[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(4):6-9.
- [6] 付帆,熊正强,陶士先,等.天然气水合物钻井液研究进展[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(10):71-76.
- [7] Guo D D, Ou W J, Ning F L, et al. The effects of hydrate formation and dissociation on the water-oil interface: Insight into the stability of an emulsion[J]. Fuel, 2020,266-116980.
- [8] Aman Z M, Dieker L E, Aspenes G, et al. Influence of Model Oil with Surfactants and Amphiphilic Polymers on Cyclopentane Hydrate Adhesion Forces[J]. Energy & Fuels, 2010,24(10):5441-5445.
- [9] Brown E P, Koh C A. Micromechanical Measurements of the Effect of Surfactants on Cyclopentane Hydrate Shell Properties [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 18 (1) : 594-600.
- [10] 孙慧翠,王韧,徐显广,等.亲水纳米SiO₂对CH₄水合物形成的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(3):81-87.
- [11] Guo D D, Ou W J, Ning F L, et al. Effects of hydrophilic and hydrophobic nano-CaCO₃ on kinetics of hydrate formation[J]. Energy Science & Engineering, 2021,00:1-18.
- [12] Kelland M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors[J]. Energy & Fuels, 2006,20(3):825-847.

(编辑 荐华)