

引文: 谢振强, 李清平, 杨硕, 等. 四氢呋喃水合物结晶及其浆液流变特性[J]. 油气储运, 2024, 43(11): 1277-1284.

XIE Zhenqiang, LI Qingping, YANG Shuo, et al. Study on crystallization of tetrahydrofuran hydrate and rheological properties of its slurry[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2024, 43(11): 1277-1284.

## 四氢呋喃水合物结晶及其浆液流变特性

谢振强<sup>1</sup> 李清平<sup>1</sup> 杨硕<sup>2</sup> 姚海元<sup>1</sup> 秦蕊<sup>1</sup>

1. 中海油研究总院有限责任公司·海洋天然气水合物全国重点实验室; 2. 中海油渤海实验中心

**摘要:**【目的】水合物浆液输送可有效节约药剂使用成本, 有望成为一种安全、经济、高效的天然气海管运输模式, 目前研究多为限定形状的水合物生成和水合物浆液流变性的实验研究, 水合物浆液自发结晶与流动剪切下的结晶研究较少。结晶是影响水合物浆液流变性的关键因素之一, 对浆液中水合物结晶生长的研究有助于深入分析与预测海管的流动状态, 对海管流动安全保障具有重要意义。【方法】首先通过理论分析了四氢呋喃(THF)水合物自发结晶过程, 并利用偏光显微实验验证了该理论; 进而使用高精度流变仪, 探究动态剪切作用对结晶生长特性的改变及剪切速率、降温速率等因素对水合物浆液流变性的影响。【结果】静态原位 THF 水合物以棒状结晶生长, 晶体的轴向生长速率大于径向生长速率; 剪切作用使 THF 水合物析晶数量增多、单晶尺寸减小, 同时促进棒状晶转变为块状晶。浆液黏度随剪切速率增大呈指数型下降, 随体系降温速率增大先快速增加后达到稳定, 随 THF 质量分数的提高而快速上升。【结论】THF 水合物棒状晶端部更小的界面能与更大的温度梯度促进晶体轴向生长, 而剪切作用会强制改变晶间方位, 促使棒状晶团簇形成块状晶。研究结果可为流动体系水合物生成及水合物浆液输送等相关研究提供参考。(图 9, 表 1, 参 21)

**关键词:** 海管; 四氢呋喃水合物; 偏光显微; 结晶生长; 浆液; 黏度

中图分类号: TE832

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2024)11-1277-08

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2024.11.009

## Study on crystallization of tetrahydrofuran hydrate and rheological properties of its slurry

XIE Zhenqiang<sup>1</sup>, LI Qingping<sup>1</sup>, YANG Shuo<sup>2</sup>, YAO Haiyuan<sup>1</sup>, QIN Rui<sup>1</sup>

1. CNOOC Research Institute Co. Ltd./National Key Laboratory of Marine Natural Gas Hydrate; 2. CNOOC Bohai Experimental Center

**Abstract:** 【Objective】Hydrate slurry transportation offers an effective way to save on reagent costs and is expected to be utilized as a safe, economical, and efficient mode for transporting natural gas through submarine pipelines. Current research is primarily focused on experimental studies related to hydrate formation in defined shapes and the rheological properties of hydrate slurry. Conversely, there have been few studies conducted on the spontaneous crystallization of hydrate slurry and crystallization under flow shear. Nonetheless, crystallization is one of the key factors influencing the rheological properties of hydrate slurry. Studying the crystal growth of hydrates in slurry aids in analyzing and predicting flow conditions within submarine pipelines, which is essential for ensuring the safe flow through these pipelines. 【Methods】First, the theoretical analysis of the spontaneous crystallization process of tetrahydrofuran (THF) hydrates was conducted, and the results were subsequently verified through a polarizing microscopy experiment. Following this, a high-precision rheometer was employed to investigate variations in crystal growth characteristics under dynamic shearing, alongside exploring the impact of shear rates, cooling rates, and other factors on the rheological properties of hydrate slurry. 【Results】The static in-situ THF hydrates exhibited growth into rod-shaped crystals, with axial growth rates surpassing radial growth rates. The shear effect induced higher quantities of THF hydrate crystallization, leading to reduced single crystal sizes and a transition in shape from rods to blocks. The viscosity of the slurry showcased an exponential decrease with increasing shear rates, initially rising sharply before stabilizing as the cooling rates of the flow system increased, and surging with higher THF mass fractions. 【Conclusion】The smaller interfacial energy and greater temperature gradient at the ends of rod-shaped crystals of THF hydrates enhance axial growth. On the contrary, shear effects contribute significantly to altering intercrystalline

orientations, leading to the transformation of rod-shaped crystal clusters into blocky crystals. These findings can serve as valuable references for future studies focusing on hydrate formation in flow systems and hydrate slurry transportation. (9 Figures, 1 Table, 21 References)

**Key words:** submarine pipeline, tetrahydrofuran (THF) hydrate, polarizing microscopy, crystal growth, slurry, viscosity

深海油气开采面临的深水高压低温环境容易使长距离海管内生成水合物,水合物在管道内聚积引发的堵塞风险是深海油气开发面临的重要流动安全保障问题。目前,为防止海管水合物生成堵塞所采用的常规方法是添加热力学、动力学抑制剂以及防聚剂等药剂,但热力学抑制剂用量大、不经济,而动力学抑制剂与防聚剂存在价格高、通用性差、不能回收等缺点。近年来,美国、挪威等国家的大学和研究机构提出水合物浆液冷流输送的管输新模式,可使管路中生成的水合物不形成堆积堵塞,从而保障管道的流动安全,具有很高的经济性和应用前景<sup>[1-3]</sup>。

目前,水合物浆液的研究多集中于宏观流变性(如剪切稀释性)及其影响因素(如流速、温度、压力等)方面<sup>[4-5]</sup>。常压下,四氢呋喃(THF)在 0 °C 以上即可形成与天然气水合物结构相似的水合物,是常压下研究水合物生成的有效工具<sup>[6-9]</sup>。Wang 等<sup>[10]</sup>通过研究 THF 浆液在管内的流动,发现湍流可加速水合物生成。王武昌等<sup>[11]</sup>通过实验发现 THF 水合物体积分数低于临界值时为牛顿流体,高于临界值时则为 Bingham 流体。姚海元等<sup>[12]</sup>以 THF、柴油、凝析油以及水为工质进行水合物浆液实验,并分析不同因素对浆液黏度的影响。Zeng 等<sup>[13]</sup>研究发现,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分子量越大,对 THF 水合物的抑制作用越明显。贾茹等<sup>[14]</sup>研究了超声处理后的凹凸棒石对 THF 水合物浆液非牛顿特性的影响,发现凹凸棒石可有效分散水合物颗粒,从而降低水合物浆液黏度。

当前已有的水合物生成实验研究多以静态球形液滴冻结或沿平整气液相界面的生成为主<sup>[15-16]</sup>,这两种方式生成水合物的过程均受已限定的气液相界面形状引导,并非于液态环境下完全自发形成,且少有动态流动剪切作用下水合物结晶生长方面的研究。偏光显微法是研究晶体形态的有效工具,其具有灵敏度高、可直观观察晶体结构的优点,被广泛用于颜料、针状焦、纤维的结构分析及原油析蜡点方面的研究<sup>[17-18]</sup>,但目前尚未见偏光显微法用于水合物结晶研究的报道。

根据上述分析,目前鲜有水合物浆液自发结晶、

流动剪切结晶相关研究,而水合物结晶过程对水合物浆液流变性的变化有重要影响。在此,首先理论分析 THF 水合物成核结晶过程,采用偏光显微法探究 THF 在静态原位下的自发结晶生长过程,对结晶生长理论进行验证,进而分析动态剪切作用对结晶生长的改变,最后研究剪切速率、降温速率等宏观因素对浆液黏度的影响。

## 1 THF 水合物成核结晶生长理论模型

THF 水合物为 II 型水合物,属于面心立方结构,包含 136 个水分子,由 16 个球形十二面体小孔穴与 8 个准球形十六面体大孔穴组成。Lee<sup>[19]</sup>研究发现 THF 的面心立方结构使得晶体偏向 <100> 晶向生长。THF 分子与水分子均为极性分子,二者间的活度受诱导力影响。诱导力源自极性分子的永久偶极矩产生的静电场,在其作用下,相邻分子发生诱导极化,产生静电作用力。水分子之间通过强分子间静电作用力产生的氢键进行联合。

根据经典成核理论与 Gibbs 自由能理论,结晶成核热力学驱动力是液固之间的自由能差。该驱动力可用 Gibbs 自由能差表示:

$$\Delta G' = G_w + G_g - G_h \quad (1)$$

式中:  $\Delta G'$  为 Gibbs 自由能差, J;  $G_w$ 、 $G_g$ 、 $G_h$  分别为体系中水、水合物形成物、水合物的摩尔 Gibbs 自由能, J。

随 Gibbs 自由能降低,溶液体系逐渐达到热力学稳定状态,开始形成胚核。根据溶液结晶成核理论,描述溶液结晶行为的两个主要参数是成核速率  $I$  与晶体生长速率  $\mu$ , 其表达式如下:

$$I = \frac{Dn}{R_d^2} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2)$$

$$\mu = \frac{AkT}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

式中:  $D$  为扩散系数;  $n$  为物质的量, mol;  $R_d$  为平均粒子间距, m;  $\Delta G$  为溶液中形成晶核半径为  $R$  的晶核所做的功, J;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为体系温度, K;  $A$  为与过饱和度及有效振动频率有关的常数;  $\eta$  为介质

黏滞系数;  $r$  为粒子半径,  $m$ 。

其中:

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3 \left[ kT \ln \left( \frac{a}{a_0} \right) \right]^2} \quad (4)$$

$$R = - \frac{2Ve}{\Delta G} \quad (5)$$

式中:  $\sigma$  为溶液表面张力系数,  $N/m$ ;  $V$  为结晶分子体积,  $m^3$ ;  $e$  为晶核表面单位面积的表面能,  $J$ ;  $a/a_0$  为过饱和度。

随着胚核生长, 溶液中出现固相, 产生新界面, 晶体表面具有额外的界面能。根据 Gibbs-Wulff 晶体生长定律, 无外力作用时, 晶体几何形状自发向总界面能最小处发展。界面处质点的界面张力平衡关系如下(图 1, 其中  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 、 $\gamma_3$  分别为角度  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$  对应的界面张力)。

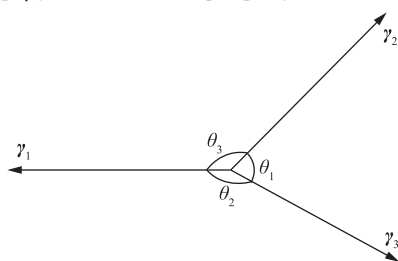


图 1 界面处质点的界面张力平衡关系示意图

Fig. 1 Schematic diagram of interfacial tension equilibrium relationship at a mass point at the interface

界面张力可用下式进行计算:

$$\frac{\gamma_1}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_2}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_3}{\sin \theta_3} \quad (6)$$

根据 Hillert<sup>[20]</sup>的研究, THF 成核结晶过程受温度影响较大, 温度越低, 结晶驱动力越大, 体系越容易克服界面张力与成核所需化学势能。当释放的结晶热足以克服界面能对自由能的束缚, 结晶会自发生长。因 THF 分子具有极性, 形成的胚核可能具有方向性, 在此胚核形状基础上, 晶体不同方向的界面能和生长速率不同, 使得 THF 水合物自发结晶生长过程极可能具有方向性。

## 2 基于偏光显微法的 THF 水合物结晶实验

首先, 通过偏光显微实验法观测 THF 水合物静态原位结晶生长过程, 验证上述理论分析; 其次加入剪切作用, 研究浆液流动剪切对结晶过程的影响; 最后从宏观层面分析剪切速率、降温速率等因素对浆液流变

性的影响。实验所用介质为质量分数 99% 的 THF 与去离子水配制的溶液(表 1)。

表 1 不同质量分数的 THF 溶液配比表

Table 1 Proportions of THF solutions with different mass fractions

溶质质量分数	去离子水体积/mL	THF 体积/mL
10%	90	11.2
20%	80	22.5
30%	70	33.7
40%	60	44.9

使用差示扫描量热仪(型号 NETZSCH DSC 214)测量 THF 相变热的变化, 确定 THF 水合物结晶温度(图 2), 功率曲线为正值表示放热, 负值表示吸热。THF 样品在测试期间经历两次吸热与放热过程。实验开始与结束时的吸热与放热是实验介质与环境的热交换, 而第 22~35 min 的吸放热为实验介质相变所产生。放热峰值在第 33 min, 峰值温度 4.5 °C, 表明在 4.5 °C 附近 THF 水合物产生集中放热, 可认为 4.5 °C 是 THF 的相变温度, 这与文献[10]的结论一致, 同时, 为避免水结冰对实验的影响, 后续实验温度设定为 1~5 °C。

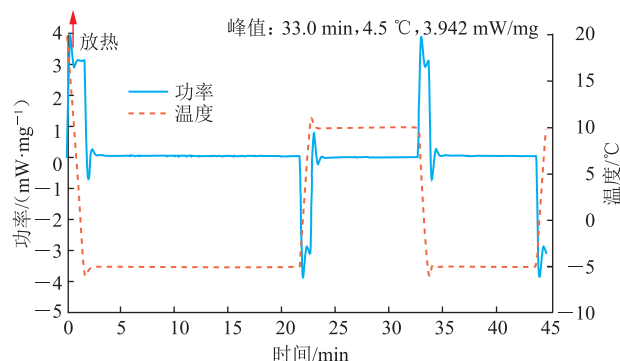


图 2 THF 水合物结晶相变过程热量变化图

Fig. 2 Heat changes during crystallization phase transition of THF hydrate

使用搭载偏光显微模块 P-PTD 200/GL 的流变仪(型号为 Anton Paar MCR 102), 观测从 5 °C 降至 1 °C 过程中 THF 的静态原位结晶生长过程和剪切速率为 0.05 s<sup>-1</sup> 的动态剪切结晶生长过程。测试剪切速率 0.01~0.20 s<sup>-1</sup>、降温速率 0.125~0.500 °C/min、THF 质量分数 10%~40% 条件下水合物浆液黏度的动态变化。

## 3 THF 水合物结晶生长特性分析

### 3.1 静态原位 THF 水合物结晶生长特性

据选定的温度范围(1~5 °C), 开展基于偏光显微法的 THF 水合物结晶实验, 观察并记录无剪切

扰动环境中 THF 水合物的静态原位结晶生长过程(图 3)。实验开始 0~20 min,观察到 THF 溶液图像为纯蓝色,无晶体生成。在 4 °C,实验进行至 11 min 时,画面开始出现短棒状结晶(图 3a)。棒状晶析出后沿轴向和径向生长,即轴向变长、径向变粗。轴向生长速率约为 0.13  $\mu\text{m/s}$ ,径向生长速率几乎为 0,远小于轴向生长速率,晶体生长具有明显的方向性。当降温至 3 °C 时,棒状晶继续生长且颜色逐渐加深(图 3b、图 3c),晶

体轴向生长速率增至 0.19  $\mu\text{m/s}$ 。温度越低,结晶驱动力越强,晶体生长速率越快。之后,棒状晶析出数量增多(图 3d),且棒状晶中间呈红色而两端呈黄色,这可能是由于晶体中部先生成而更早老化,导致晶体中部和端部对偏振光产生了不同的折射效果。最后,晶体生长速率降至 0.05  $\mu\text{m/s}$ ,晶体轴向与径向尺寸基本不变,可认为结晶生长过程结束。在结晶生长后期,还观察到一些棒状晶端部开始聚集(图 3e)。

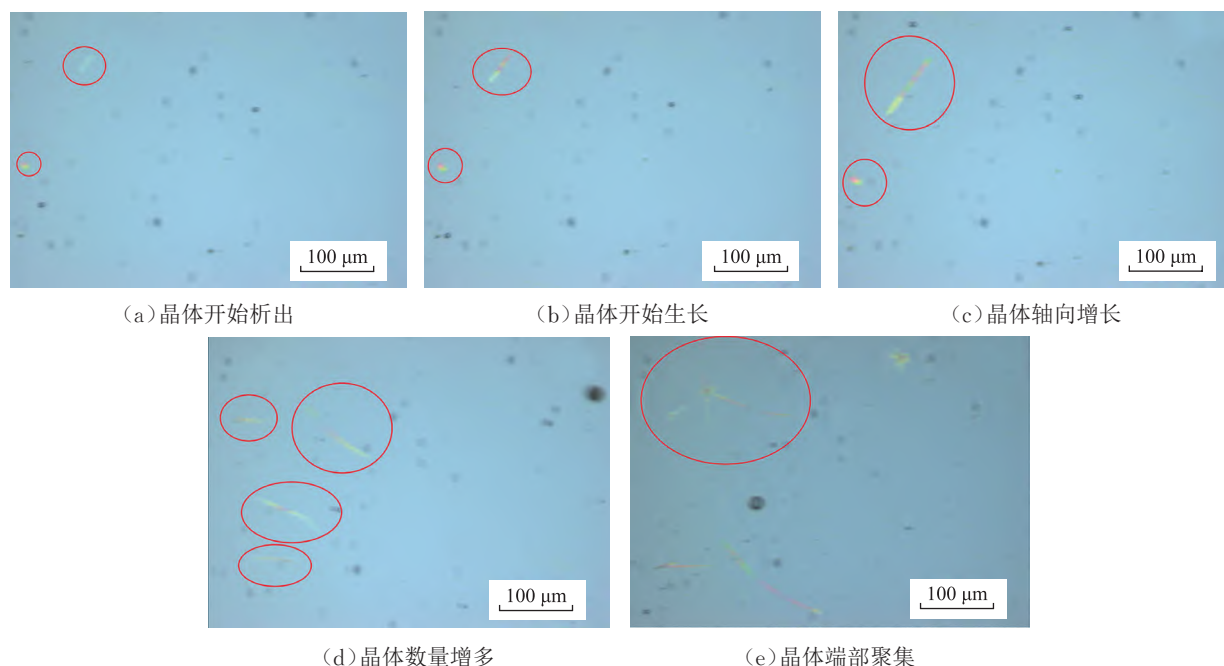


图 3 静态原位 THF 水合物结晶生长图  
Fig. 3 Crystal growth process of static in-situ THF hydrate

溶液中微元局部 THF 质量分数高处为成核提供位点, THF 分子在诱导力与氢键作用下吸引水分子形成团簇,逐渐成为胚核。随着 Gibbs 自由能降低, THF 溶液体系逐渐达到热力学稳定状态,胚核逐渐形成棒状晶核。晶核的出现导致产生新的界面,晶体表面具有额外的界面能。晶体几何形状自发向总界

面能最小处发展;棒状晶端部相比棒身具有更小的接触角与更低的界面能,更容易与水发生吸附,因此棒状晶会自发向端部界面能最小处生长。此外,棒状晶端部的比表面积更大,更易与周围介质产生热交换,温度梯度也更大,进一步促进棒状晶沿轴向生长(图 4)。

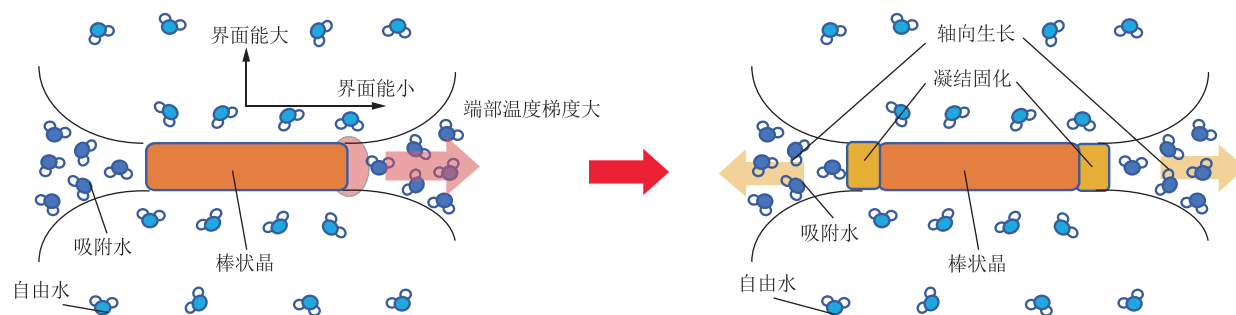


图 4 THF 棒状晶轴向生长过程示意图  
Fig. 4 Axial growth process of THF hydrate into rod-shaped crystal

棒状晶生长后期,生长速率变缓,并出现端部聚集现象。这主要是因为晶体生长消耗了其周围的 THF

溶质,使溶质质量分数降低,结晶生长速率降低。根据 Gibbs 和 Wulff 定理,晶体聚集是因为相邻晶体倾向于



合并以减小整体的表面积,从而减少界面能。棒状晶端部相比棒身有更强的吸引,多个棒状晶易在端部吸引下聚在一起生长。在静态原位条件下,THF 水合物以棒状结晶生长,晶体轴向生长速率大于径向且棒状晶端部出现集聚现象;棒状晶端部更小的界面能与更大的温度梯度促进棒状晶的轴向生长和聚集。

### 3.2 动态剪切的 THF 水合物结晶生长特性

在静态原位 THF 水合物结晶生长实验的基础上,启动流变仪转子,观测动态剪切作用下 THF 水合物

结晶生长过程(图 5)。与静态原位 THF 水合物结晶生长不同,当剪切速率升至  $0.05\text{ s}^{-1}$  时,THF 水合物结晶开始出现的时间从 11 min 提前至 7 min,表明剪切会降低 THF 结晶成核能垒,促进 THF 水合物结晶。相比静态原位结晶,同一时刻剪切作用下观察到的棒状晶析出数量更多,分布更均匀,但析出的棒状晶单体尺寸更小,仅为  $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ (图 5b)。随着实验时间延长,棒状晶逐渐转变成块状(图 5c)。实验后期晶体加速生长,块状晶体逐渐聚集形成片状结晶(图 5d)。

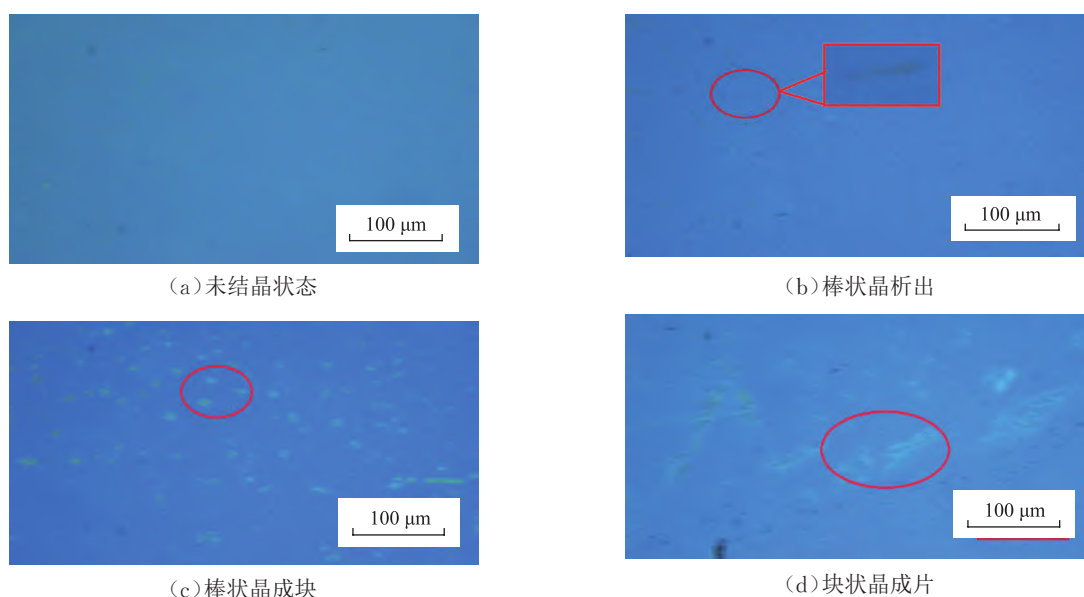


图 5 剪切作用下 THF 水合物结晶生长图  
Fig. 5 Crystal growth of THF hydrate under shearing

剪切对 THF 结晶的影响体现在成核过程和晶体形态改变方面。在成核过程中,剪切促进了流体微元间的换热,使成核点位更快降至相变温度,缩短了结晶诱导期,提高了结晶成核速率。此外,剪切促进了流体微元间的传质,使 THF 分布更均匀,增加了成核点的数量,结晶数目增多;由于 THF 的总量一定,结晶数量增多导致单体水合物晶体尺寸减小,这与 Meng 等<sup>[21]</sup>的研究结

论一致。剪切对结晶生长的另一个明显改变是在晶体形态方面,加入剪切作用后,原来的棒状晶转变为块状晶(图 6)。可见,在使溶液中产生较多小尺寸的棒状晶之后,剪切作用会扰乱原有棒状晶之间的相对位置与朝向,促使多个棒状晶在外力作用下相互靠近,棒状晶之间为减少总体界面能,倾向于聚集,以减少总体表面积,形成团簇,团簇进一步扩展生长,逐渐变为块状晶。

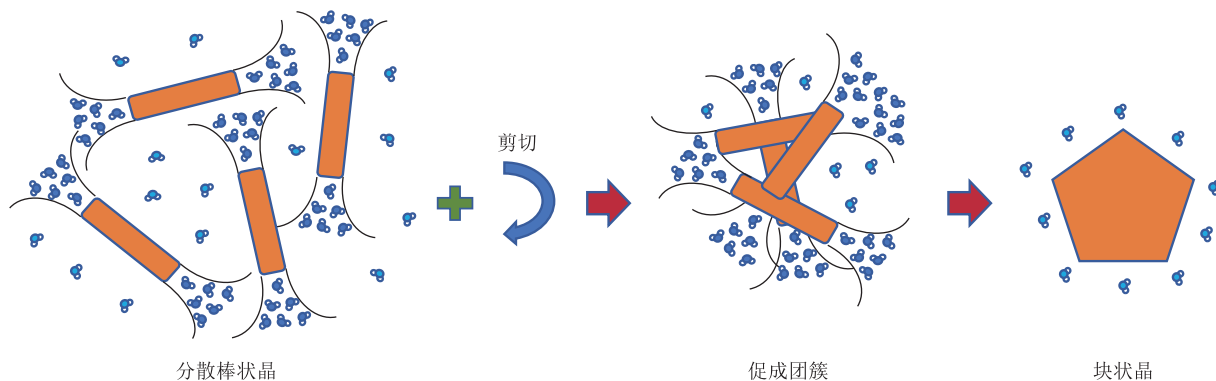


图 6 剪切作用改变棒状晶为块状晶过程示意图  
Fig. 6 Transition process from rod-shaped crystals into blocky crystals under shearing

## 4 不同因素对 THF 水合物浆液黏度的影响

### 4.1 剪切速率

实验获得 THF 浆液黏度随转子剪切速率的变化曲线(图 7)。实验表明,在  $0.01 \sim 0.20 \text{ s}^{-1}$  范围内,随转子剪切速率增大,THF 水合物浆液黏度呈指数型降低。结合上述结晶过程分析可知:一方面,更高的剪切速率促进浆液中各流体微元间的传质传热,使析出晶体的数量增多、尺寸减小,而小尺寸晶体间的吸引联结力更弱;另一方面,高剪切速率会破碎已生成晶体,并减小已析出晶体的尺寸,从而削弱晶体之间的联结力,宏观上表现为浆液黏度降低。

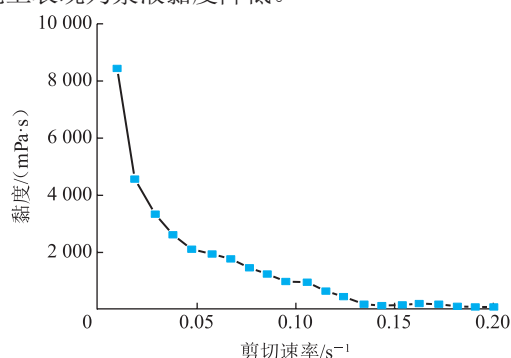


图 7 THF 水合物浆液黏度随剪切速率的变化曲线  
Fig. 7 Viscosity change curve of THF hydrate slurry with shear rate

### 4.2 降温速率

实验获得体系降温速率对浆液黏度的影响曲线(图 8)。实验表明,随时间延长(即温度降低),不同降温速率对应的浆液黏度均呈现先增加后平稳的趋势,最终黏度接近一致。在实验前期( $0 \sim 15 \text{ min}$ ),降温速率小( $0.125 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ )的黏度曲线上升较慢,而降温速率大( $0.500 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ )的黏度曲线上升较快。结合上述

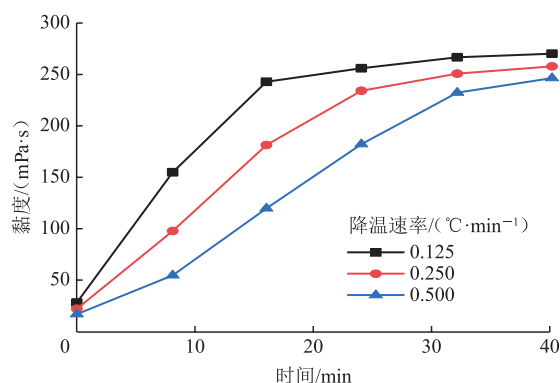


图 8 降温速率对 THF 水合物浆液黏度的影响曲线  
Fig. 8 Time-varying effect curves of cooling rates on viscosity of THF hydrate slurry

结晶过程分析,在同一时刻,降温速率越大即过冷度越大,结晶驱动力越强,析晶数量越多,对应晶体之间的联结力也更强,浆液黏度上升越快。在实验后期( $15 \sim 40 \text{ min}$ ),降温速率大的浆液中晶体几乎完全析出,黏度曲线趋于平稳;降温速率小的浆液仍可析出较多晶体,黏度曲线持续增长,直至稳定。

### 4.3 THF 质量分数

实验获得水合物浆液黏度随 THF 质量分数的变化曲线(图 9)。实验表明,对于所测的 THF 质量分数,浆液黏度曲线随温度增加均呈先快后慢的上升趋势,THF 质量分数越高,最终浆液黏度越大。结合上述结晶过程分析,对于同一温度,THF 质量分数越高,析出结晶的数量越多,对应晶体之间的联结力也更强,宏观上表现为浆液黏度越大。在降温前期( $5 \text{ } ^\circ\text{C}$  降至  $2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ),晶体集中析出并生长,使浆液黏度快速上升;在降温后期( $2 \text{ } ^\circ\text{C}$  降至  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ),新增晶体析出量减少,黏度增长缓慢。

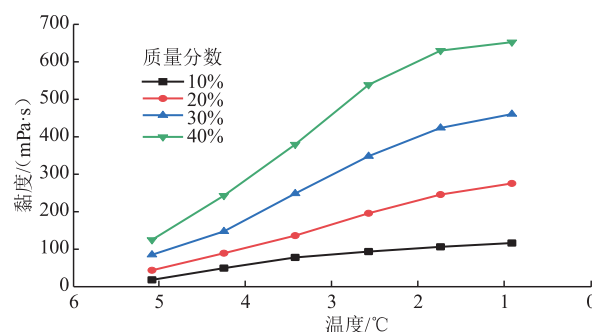


图 9 不同质量分数 THF 水合物浆液黏度随温度变化曲线  
Fig. 9 Viscosity change curves of THF hydrate slurry with temperature at different THF mass fractions

综上分析,剪切速率增大、降温速率减小以及溶质质量分数降低均可大幅降低水合物浆液黏度。对于输送水合物浆液的工程管道,流速增大,流体微团之间的剪切作用增强;加强管道保温,流体降温速率减小;增加水的含量,溶质质量分数会降低。因此,工程水合物浆液输送管道可通过增加流速、强化保温以及掺水输送等方式降低水合物浆液黏度与输送压降,保障其流动安全。

## 5 结论

1) 采用偏光显微镜观测 THF 水合物在静态原位下结晶生长,发现 THF 水合物以棒状结晶生长,晶体轴向生长速率大于径向且棒状晶端部出现集聚现象;棒状晶端部更小的界面能与更大的温度梯度促进其在轴向的生长和集聚。

2)相比静态原位结晶生长,剪切作用下 THF 水合物结晶成核期更短,析出晶体数量更多,单个晶体尺寸更小。剪切作用促进流体微元之间传质传热,增加成核点位,同时改变棒状晶之间的相对位置与朝向,促使棒状晶形成团簇,转变为块状晶。

3)剪切速率增大破坏了 THF 水合物晶体间的联结稳定性,使浆液黏度呈指数型下降;降温速率越大、浆液黏度增长越快并越早到达稳定值;THF 质量分数越高,水合物浆液黏度上升越快且黏度越高。工程上可通过增加流速、强化管道保温以及掺水输送方式降低水合物浆液黏度与输送压降。

4)该研究基于液态实验工况与溶液结晶理论,因此仅适用于液态环境下的水合物结晶生长。未来可考虑改进实验装置,增加小型透明高压反应釜,观察高压气液两相环境下的水合物结晶生长。

#### 参考文献:

- [1] 周守为,李清平,朱军龙,庞维新,何玉发. 中国南海天然气水合物开发面临的挑战与思考[J]. 天然气工业, 2023, 43(11): 152-163. DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2023.11.015.
- ZHOU S W, LI Q P, ZHU J L, PANG W X, HE Y F. Challenges and considerations for the development of natural gas hydrates in South China Sea[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(11): 152-163.
- [2] 周守为,李清平,吕鑫,庞维新,付强. 天然气水合物开发研究方向的思考与建议[J]. 中国海上油气, 2019, 31(4): 1-8. DOI: 10.11935/j.issn.1673-1506.2019.04.001.
- ZHOU S W, LI Q P, LYU X, PANG W X, FU Q. Thinking and suggestions on research direction of natural gas hydrate development[J]. China Offshore Oil and Gas, 2019, 31(4): 1-8.
- [3] 张东旭,吕杨,刘成,宋乐春,黄启玉,张建峰. 油水体系水合物行为实验研究装置及其应用进展[J]. 油气储运, 2023, 42(11): 1212-1227. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2023.11.002.
- ZHANG D X, LYU Y, LIU C, SONG L C, HUANG Q Y, ZHANG J F. An experimental device for investigating hydrate behavior in oil-water systems and its practical applications[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2023, 42(11): 1212-1227.
- [4] 郭艳利,孙宝江,高永海,赵雯晴,赵焕勇,赵欣欣. 深水混输管道停输再启动水合物生成风险[J]. 油气储运, 2017, 36(11): 1276-1283, 1314. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2017.11.008.
- GUO Y L, SUN B J, GAO Y H, ZHAO W Q, ZHAO H Y, ZHAO X X. Risk of hydrate formation during the shutdown and restart of deepwater multiphase pipelines[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2017, 36(11): 1276-1283, 1314.
- [5] 李清平,孙钦,程兵,刘国锋,姚海元,王军,等. 陵水 17-2 气田深水水下生产系统工程设计关键技术[J]. 中国海上油气, 2021, 33(3): 180-188. DOI: 10.11935/j.issn.1673-1506.2021.03.021.
- LI Q P, SUN Q, CHENG B, LIU G F, YAO H Y, WANG J, et al. Key technologies for engineering design of deepwater subsea production system in LS17-2 gas field[J]. China Offshore Oil and Gas, 2021, 33(3): 180-188.
- [6] 李志军,张佳璐,解恺,刘翔,王武昌. 含粉砂四氢呋喃水合物微观结构试验[J]. 油气储运, 2022, 41(1): 84-90. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.01.012.
- LI Z J, ZHANG J L, XIE K, LIU X, WANG W C. Microstructure test on tetrahydrofuran hydrates with microscale sands[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(1): 84-90.
- [7] 刘翔,王武昌,张佳璐,李玉星,胡其会,宁元星,等. 管道内天然气水合物沉积演化进程数值模拟[J]. 油气储运, 2022, 41(2): 211-218. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.02.011.
- LIU X, WANG W C, ZHANG J L, LI Y X, HU Q H, NING Y X, et al. Numerical simulation on deposition evolution of natural gas hydrate in pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(2): 211-218.
- [8] 彭力,李维,宁伏龙,刘志超,张准,欧文佳,等. 基于原子力显微镜的四氢呋喃水合物微观光学测试[J]. 中国科学(技术科学), 2020, 50(1): 31-40. DOI: 10.1360/SST-2019-0170.
- PENG L, LI W, NING F L, LIU Z C, ZHANG Z, OU W J, et al. Micromechanical tests of tetrahydrofuran hydrate using atomic force microscope[J]. SCIENTIA SINICA Technologica, 2020, 50(1): 31-40.
- [9] 宋尚飞,史博会,石国赞,陈玉川,李匀超,廖清云,等. 油基体系水合物浆液瞬态流动机理模型[J]. 油气储运, 2021, 40(9): 1045-1055. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2021.09.010.
- SONG S F, SHI B H, SHI G Y, CHEN Y C, LI Y C, LIAO Q Y, et al. Transient mechanism model of hydrate slurry flow in oil-dominated flowlines[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2021, 40(9): 1045-1055.
- [10] WANG W C, FAN S S, LIANG D Q, LI Y X. Experimental study on flow characteristics of tetrahydrofuran hydrate slurry

- in pipelines[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19(3): 318-322. DOI: 10.1016/S1003-9953(09)60072-4.
- [11] 王武昌, 李玉星, 樊栓狮, 梁德青. 四氢呋喃水合物浆流动特性[J]. *化工进展*, 2010, 29(8): 1418-1422. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2010.08.018.
- WANG W C, LI Y X, FAN S S, LIANG D Q. Flow behaviors of tetrahydrofuran hydrate slurry[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(8): 1418-1422.
- [12] 姚海元, 李清平, 陈光进, 宫敬. 四氢呋喃水合物浆液黏度影响因素敏感性分析[J]. *化学工程*, 2008, 36(7): 43-46. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2008.07.012.
- YAO H Y, LI Q P, CHEN G J, GONG J. Sensitivity analysis of impact factors on viscosity of tetrahydrofuran hydrate slurry[J]. *Chemical Engineering*, 2008, 36(7): 43-46.
- [13] ZENG H, WILSON L D, WALKER V K, RIPMEESTER J A. Effect of antifreeze proteins on the nucleation, growth, and the memory effect during tetrahydrofuran clathrate hydrate formation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(9): 2844-2850. DOI: 10.1021/ja0548182.
- [14] 贾茹, 饶永超, 王树立, 丁博洋. 凹凸棒石对四氢呋喃水合物浆液流变特性的影响[J]. *油气田地面工程*, 2020, 39(6): 10-17. DOI: 10.3969/j.issn.1006-6896.2020.06.002.
- JIA R, RAO Y C, WANG S L, DING B Y. Effects of attapulgite on the rheological property of tetrahydrofuran hydrate slurry[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2020, 39(6): 10-17.
- [15] 李波锋. 气相体系中水合物聚集及壁面沉积力学机制研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- LI B F. Study on mechanism of hydrate aggregation and wall deposition in gas phase system[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2019.
- [16] 董三宝. 深水油气管道水合物聚集及壁面沉积机理及防治研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- DONG S B. Studies of hydrate agglomeration & deposition mechanisms and preventions in deepwater hydrocarbon flowlines[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018.
- [17] 李琦, 申海平, 范启明, 董明, 罗洋. 偏光显微结构分析在针状焦研究中的应用进展[J]. *石油化工*, 2023, 52(11): 1632-1640. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8144.2023.11.021.
- LI Q, SHEN H P, FAN Q M, DONG M, LUO Y. Progress in the application of polarized light microstructure analysis in needle coke research[J]. *Petrochemical Technology*, 2023, 52(11): 1632-1640.
- [18] 李磊, 林雄超, 刘哲, 张玉坤, 寇世博, 王永刚. 煤系针状焦偏光显微结构的识别及定量分析[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(3): 265-273. DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021011.
- LI L, LIN X C, LIU Z, ZHANG Y K, KOU S B, WANG Y G. Identification and quantitative analysis of polarized light microstructure of coal-derived needle coke[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(3): 265-273.
- [19] LEE D N. Orientations of dendritic growth during solidification[J]. *Metals and Materials International*, 2017, 23(2): 320-325. DOI: 10.1007/s12540-017-6360-2.
- [20] HILLERT M. On the theory of normal and abnormal grain growth[J]. *Acta Metallurgica*, 1965, 13(3): 227-238. DOI: 10.1016/0001-6160(65)90200-2.
- [21] MENG K, DONG X, ZHANG X H, ZHANG C G, HAN C C. Shear-induced crystallization in a blend of isotactic poly(propylene) and poly(ethylene-co-octene)[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(19): 1677-1683. DOI: 10.1002/marc.200600403.
- (编辑: 刘朝阳)
- 
- 基金项目:** 国家自然科学基金资助项目“深水油气及水合物开采过程中水合物堵塞监测及控制机理研究”, U21B2065; 中海油集团公司“十四五”重大科技项目“深水混输管道堵塞预测及防控关键技术研究”, KJGG2022-0205.
- 作者简介:** 谢振强, 男, 1989 年生, 博士后研究员, 2021 年博士毕业于中国石油大学(华东)油气储运工程专业, 现主要从事水合物和多相流管道流动安全保障相关研究。地址: 北京市朝阳区太阳宫南街 6 号院中国海油大厦, 100028。电话: 010-84523542。Email: xiezhq4@cnooc.com.cn
- 通信作者:** 李清平, 女, 1969 年生, 高级工程师, 1998 年博士毕业于中国石油大学(北京)石油工程专业, 现主要从事水合物开发、多相流管道流动安全保障、二氧化碳固化封存相关方向的研究工作。地址: 北京市昌平区北七家镇定泗路大东流未来科技城北二街怀柔实验室智慧能源研究中心, 102200。电话: 010-57567962。Email: liqp@cnooc.com.cn
- Received: 2024-04-06
  - Revised: 2024-05-24
  - Online: 2024-07-17

