深水天然气水合物及其管道输送技术

李长俊^{①②}, 黄婷^{①*}, 贾文龙^{①②}

① 西南石油大学石油与天然气工程学院, 成都 610500;

② 西南石油大学, CNPC 油气储运重点实验室, 成都 610500

* 联系人, E-mail: huangtingswpu@163.com

2015-12-03 收稿, 2016-01-13 修回, 2016-01-14 接受, 2016-04-21 网络版发表

国家自然科学基金(51474184, 51504206)和国家“十三五”重大科技专项(2016ZX05028-001-006)资助

摘要 深水天然气水合物是具有广阔应用前景的非常规天然气资源. 开采出的深水天然气水合物通过管道输送是实现水合物资源开发、利用的关键环节. 输送过程中, 管道内的压力、温度会不断发生变化, 使得管道内出现伴随水合物生长或分解的复杂气液固三相流动. 本文介绍了天然气水合物资源分布情况和开采方式, 综述了近年来天然气水合物生长、分解动力学和含水合物颗粒的气液固多相流动方面的研究进展, 分析了深水天然气水合物输送管道的安全性. 指出未来在深水水合物输送方面应坚持实验与理论相结合的研究手段, 着重开展以下三个方面的研究内容: 第一是考虑管流作用下天然气、水、水合物三相界面之间的传热传质特点, 以及气液流速、流型对传热传质的影响, 建立多组分气体水合物生长、分解动力学模型; 第二是综合考虑水合物颗粒的微观受力和流体对固相的携带能力, 分析水合物颗粒的聚集特征、流动特性以及在管道中的沉积规律; 第三是考虑水合物颗粒的生长、分解与管道内流速、流型和压降之间的耦合作用, 建立伴随水合物颗粒生长、分解、聚集、沉积的气液固多相管输模型, 定量描述水合物颗粒的发展过程和三相流动规律, 为深水天然气水合物输送管道的设计、运行和管理提供理论与技术支撑.

关键词 天然气水合物, 动力学, 多相流, 安全性, 管道输送

天然气水合物是由轻烃、 CO_2 及 H_2S 等小气体分子(客体分子)和水分子(主体分子)在一定温度、压力条件下形成的非化学计量性的白色笼状晶体, 尺寸合适的客体分子填充在水分子通过氢键形成的多面体空腔中. 天然气水合物遇火可以燃烧, 俗称“可燃冰”. 形成水合物的烃类分子主要为甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、异戊烷等. 标准状态下, 1 m^3 的水合物可储存 $160\sim 180\text{ m}^3$ 的天然气^[1].

1934年, Hammerschmidt^[2]首次在输气管道中发现了天然气水合物, 由此开始了对水合物形成条件的研究. 随后在陆地永久冻土带和海底陆续发现大量天然气水合物资源, 从而拉开水合物勘探、开发、

利用相关理论和技术研究的序幕. 近年来, 国内外在深水天然气水合物的开发利用方面取得了大量研究成果. 在天然气水合物资源利用的关键中间环节——深水天然气水合物管道输送方面开展了一系列有价值的研究. 然而天然气水合物的管道输送是天然气、水和水合物共存的气液固三相混输过程, 流动参数的变化规律十分复杂, 涉及水合物的生长、分解动力学和气液固多相流动理论, 以及水合物的生长、分解与气液固三相流动参数之间的耦合作用问题, 国内外的研究尚处于起步阶段. 本文将综述国内外在深水天然气水合物管道输送方面的重要研究成果及进展, 对研究现状进行评论, 提出今后的研究方向.

引用格式: 李长俊, 黄婷, 贾文龙. 深水天然气水合物及其管道输送技术. 科学通报, 2016, 61: 2449–2462

Li C J, Huang T, Jia W L. A review of natural gas hydrates and its pipeline transportation technologies in deep water (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2449–2462, doi: 10.1360/N972015-01344

1 天然气水合物资源分布

自然界中约98%的天然气水合物资源聚集在海底沉积物中,约2%存在于永久冻土带,全球分布情况如图1所示.目前反映海底天然气水合物资源量的合理范围为 $1 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{15} \text{ m}^3$,其所含有机碳总量超过所有已发现的油气藏资源总和^[3,4].因此,天然气水合物被普遍认为将是21世纪替代煤炭、石油和天然气的一种新型清洁非常规能源.我国的南海、东海海域、青藏高原及东北冻土带,都具备良好的天然气水合物赋存条件和资源前景.南海海域是我国天然气水合物资源最丰富且研究程度较高的地区,其资源量的估算见表1.在此背景下,开发海洋天然气水合物资源将是解决我国未来能源短缺问题的有效途径.

天然气水合物存在的基本条件是较高的压力、较低的温度以及气水共存.因此,海洋中天然气水合物一般出现在水深大于300 m的陆坡环境,依赖巨厚水层的压力来维持固体状态.在海底沉积物中,地层深处的地热容易破坏其固体状态,因此埋藏深度一般小于500~1000 m.深水天然气水合物稳定存在的温度和深度的关系如图2所示.天然气水合物藏存在的特殊温度、压力条件决定了水合物开采、输送过程中的外部环境特点.

2 天然气水合物开采技术

天然气水合物资源的开采方法大致可以分为两

类^[8].一类是打破水合物稳定存在的温度和压力条件,待其分解成天然气和水以后再将天然气采至地面,如热激发法、降压法、化学剂法和 CO_2 置换法等.热激发法是将热蒸汽、热水或其他热流体从地面泵入天然气水合物储层,促使温度上升,水合物分解.降压法通常是降低水合物层之下的游离气聚集层的压力,水合物层的压力随之降低,到相平衡压力以下,水合物变得不稳定从而分解.化学剂法是注入盐水、甲醇、乙二醇等化学剂,使水合物的相平衡边界向更低的温度和更高的压力方向移动,引起水合物分解. CO_2 置换法是利用一定温度条件下 CO_2 水合物比天然气水合物更稳定的性质,通过注入 CO_2 来置换水合物藏中的天然气.另一类是固态流化开采技术,又称为固体开采法.该方法通过高压水枪、海底挖掘机等设备,将海底水合物打碎成颗粒,进行初步泥沙分离后采用气液固三相混输技术,将水合物颗粒和输送过程中分解出的气体提升到海平面,然后利用海面的高温海水使水合物完全分解^[9].根据提升驱动力的不同,又分为水力提升法和气力提升法,图3所示为气力提升过程.固体开采法克服了海底分解水合物效率低、无法持续进行的特点,并且充分利用了海平面海水温度的能量,但提升过程需要消耗大量能量,并且涉及复杂的三相流动.

以上述开采方法为基础,俄罗斯、加拿大、美国、日本都试探性地开展了天然气水合物的开采试验研究.例如,俄罗斯麦索亚哈天然气水合物气田(降压

图1 (网络版彩色)永久冻土区和海洋沉积物中已知的和推测的天然气水合物区域^[5]

Figure 1 (Color online) Locations of known and inferred gas hydrate occurrences in permafrost regions and oceanic sediments (Adapted from US Geological Survey (USGS))^[5]

表1 南海天然气水合物资源量预测表^[6]Table 1 Resource evaluation of gas hydrates in South China Sea^[6]

地区	资源量 (m^3)	估算方法 ^[7]
整个南海	643.5×10^{11}	体积法
整个南海	649.68×10^{11}	50%概率
南海北部	150×10^{11}	体积法
南海南部	232×10^{11}	体积法
琼东南盆地	16×10^{11}	体积法
台西南海域	$23 \times 10^{11} \sim 138.5 \times 10^{11}$	体积法
白云凹陷及周边	87×10^{11}	体积法
神狐海域	160×10^{11}	50%概率

图2 深水天然气水合物稳定存在的温度-深度关系

Figure 2 The relationship between temperature and depth when gas hydrates are stable in deep water

法)、加拿大麦肯齐河三角洲Mallik地区(降压法和热流体循环注入法)、美国阿拉斯加北坡Eileen储层(CO_2 置换法)以及日本南海海槽的天然气水合物开采。特别是2013年3月,日本在爱知县渥美半岛及三重县志摩半岛海域通过降压法从海底地层的天然气水合物中开采出 $12 \times 10^4 \text{ m}^3$ 天然气,成为世界首个成功试开采海洋天然气水合物的国家^[10]。但是目前对于天然气水合物的开采还远未达到商业化的地步。

当采用第一类开采方式时,输送介质为天然气和水。例如,在日本南海海槽天然气水合物生产测试系统中,井筒底部设置气液分离器,分离出的天然气和水分别通过各自的管线提升到海平面,但由于分离器不能完全实现气水分离,在气体管线中会出现

图3 (网络版彩色)气力提升海洋天然气水合物示意图。(a) 提升海底表面水合物;(b) 提升海底沉积层内水合物

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of natural gas hydrate recovery system by gas-lift system. (a) Gas hydrates on the surface of seafloor; (b) gas hydrates in the marine sediment layer

少量水,在水管线中会出现少量的自由气。当采用第二类开采方式时,输送介质为液态水和水合物固体颗粒。实际上,无论采用哪种开采方式,管道中都会出现天然气、水和水合物共存的气液固三相流动,复杂的水合物相变和多相流动,使得天然气水合物的管道输送面临着许多亟待解决的难题。

3 深水天然气水合物管道输送

天然气水合物从深水海底流动到海面的过程中,受管道内流动工况和管道外海水温度变化的影响,管道内的压力和温度都会发生剧烈的变化,使管道内出现伴随水合物生长或分解的复杂气液固三相流动。一方面,管道外海水温度较低(水深大于1000 m的深水管道输送区域内,海水温度为 $2 \sim 6^\circ\text{C}$),管道和海水之间的热交换使得管道内流体的温度逐渐降低,加之深水区域管道内压力较高,有利于水合物颗粒的生长;另一方面,在接近海平面时,海水温度逐渐升高导致管道内流体温度上升,加之此时管道内的压力相对较低,可能造成水合物颗粒的分解。同时,水合物颗粒的生长或分解会吸收或放出热量,使管道内气液固三相的含量发生变化,从而对管道内的温度、压力、流量、三相介质分布状态等状态参量产生影响。也就是说,深水天然气水合物输送管道中,受沿线流体流动和大范围变化的温度、压力的影响,气液固三相组成、水合物颗粒粒径等参数会不断变

化,而且这些参数的变化又反过来影响管道内的状态参量.这也是深水天然气水合物输送管道和一般气液固三相输送管道的不同之处.

深水天然气水合物管道输送的研究主要涉及管道流动状态下水合物的生长、分解动力学问题,以及伴随水合物颗粒相变的气液固多相流动问题.下面将综述国内外在这两方面的重要研究成果,在此基础上分析深水天然气水合物输送管道的安全性.

3.1 管输状态下天然气水合物生长、分解动力学

准确掌握深水管中水合物颗粒的生长、分解规律是分析深水天然气水合物输送管道气液固三相流动规律的基础.水合物颗粒的生长、分解动力学正是用来描述生长、分解规律的.

目前,国内外对于水合物生成、分解的微观机理形成了较为统一的认识.通常认为,水合物的生成过程是介质由流体相向固体相转变的过程,类似于结晶,分为成核和生长两个过程^[11].成核是指形成超过临界尺寸的稳定水合物晶核的过程,当溶液处于过冷状态或过饱和状态时,就可能发生成核现象.从系统处于过饱和状态(或亚稳平衡态)到逐渐有水合物晶核生成的这段时间,被称为诱导期.水合物生长是形成水合物的分子从液相主体穿过晶体周围的停滞扩散层到达晶-液界面进行界面反应,气体分子被“吸收”在结构水的框架中^[12].分解过程则是生长的逆过程,分为两步:一是水合物粒子表面笼型格子结构的解构;二是气体分子由表面解吸,从反应界面向气相主体扩散^[13].根据这一机理,温度、压力、过冷度、相界面面积等诸多因素都会对水合物生成、分解的相界面传递过程产生影响.

为了揭示不同压力、温度等多种因素作用下水合物颗粒的生长和分解动力学规律,国内外学者进行了大量的研究.许多学者基于反应釜实验,通过设置不同的实验条件,考察了各因素的作用效果;结合结晶学、传热学、传质学等原理,建立了一系列水合物生长、分解动力学模型.1983年,Vysniauskas和Bishnoi^[14,15]首次在一个容积500 cm³的半间歇式搅拌反应器上进行了一系列甲烷、乙烷水合物生成实验,建立了半经验关系式.到目前为止,研究者们已公开发表了十余种复杂程度不一的水合物动力学模型.其中,具有代表性的是Englezos本征动力学模型、Skovborg & Rasmussen传质模型、Kashchiev &

Firoozabadi成核和晶体生长模型.尽管这3种模型都是基于反应釜实验建立的,但也普遍应用在管输状态下天然气水合物生长速率预测方面.

(i) Englezos水合物生长本征动力学模型. Englezos等人^[12]对Vysniauskas和Bishnoi的实验装置进行了改进,重新测定了甲烷和乙烷水合物的生长动力学数据.基于结晶学和气液界面传质理论,推导出了水合物晶体生长本征动力学模型,模型由5个常微分方程和相应的初始条件组成.对于单个水合物颗粒,生长速率表示为

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p (f - f_{eq}), \quad (1)$$

式中, K^* 是速率常数, A_p 是单个水合物颗粒表面积, f 是液相主体中气体逸度, f_{eq} 是水合物界面处液相中气体的平衡逸度.

该模型在提出后的近十年内都被认为是公开发表的最完整的水合物动力学模型.Chen和Yapa^[16]基于该模型模拟了深水甲烷气泡在上升过程中的水合物生长.Gong等人^[17]将此模型整合到水合物壳模型中,用于计算水合物浆液输送管道层流状态下的气体消耗速率.Al-Otaibi等人^[18]将实验测得的水合物粒径数据带入Englezos模型中,去掉计算粒径分布的三个微分方程,得到了更为准确的甲烷和乙烷的本征速率常数.

虽然该模型中只有本征速率常数和二次成核速率常数(描述诱导期结束后新晶核形成速率)需要通过实验确定,但将该模型应用于管道流动体系下水合物的生长速率预测时仍存在一定的局限性,其原因在于:(1)模型中另一输入参数——水合物开始宏观生长时溶解的气体分子摩尔数难以估计,但模型预测的生长速率对该参数非常敏感^[19];(2)对于二元或多元混合物体系,本征速率常数取单组分气体的值,因此该模型不能很好地描述多组分混合气体的水合物生长速率,而管道中实际存在的往往是多组分气体混合物.另外,Clarke和Bishnoi^[20]认为该模型只适用于气体溶解饱和度较低的情况.Sloan^[1]认为模型假设水合物表面的压力和操作温度下水合物平衡压力相同,与实际情况不符.

(ii) Skovborg & Rasmussen水合物生长传质模型. Skovborg和Rasmussen^[19]对Englezos模型进行了详细的分析,指出Englezos模型未考虑水合物生长速率受到气体分子在液相中的传递速率限制,因此当

延长模拟时间,模型预测的气体消耗速率增加,这与反应釜中的实验结果恰恰相反. Skovborg和Rasmussen还认为Englezos等人给出的二次成核速率常数很小(10^{-3}),因此可以假定体系中不存在二次成核;Englezos模型将所有颗粒初始尺寸和生长速率设为相同,因此可以假定体系中不存在颗粒粒径的差异,从而可以对Englezos模型进行简化.通过进一步假设所有的传质阻力存在于溶解气从气液界面到液相主体的扩散过程,Skovborg和Rasmussen建立了基于传质的水合物生长动力学模型:

$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{g-l} c_{w0} (x_{int} - x_b), \quad (2)$$

式中, A_{g-l} 是气液相界面面积, c_{w0} 是水分子初始浓度, k_L 是液层传质系数, x_{int} 是实验条件下气液相平衡时液相界面气体的摩尔分数, x_b 是实验条件下水合物相与液相平衡时液相中气体的摩尔分数.

该模型可用于多组分天然气水合物生长速率的预测,但计算收敛性有待提高^[21]. Akhfash等人^[22]研究了高压反应釜中气水系统在不同雷诺数下甲烷水合物的生长速率和流动阻力特性.结果发现,在扰动足够强的情况下,基于Skovborg & Rasmussen模型预测的甲烷水合物生长速率与实验结果吻合;但是在低雷诺数下,当液相中初始溶解的甲烷被消耗以后,气体分子在液相中的传输速率小于水合物的反应速率,水合物生长受到制约,因而模型预测值偏大.而当体系中水合物体积分数超过一定值以后,在液相上部形成的水合物层又增大了气液接触面面积,水合物生长速率变大,这时模型预测值比实验值偏低.

Lorenzo等人^[23,24]基于Skovborg & Rasmussen模型预测了气主导的循环管路系统中天然气水合物的生长速率,预测值比实验值偏低,这是由于他们只考虑了管壁周围液膜的面积,没有考虑气相主体中液滴的表面积.对于传质系数,Lorenzo等人将该参数与流动介质的流速、密度、黏度和气体扩散系数相关联,计算出的甲烷和乙烷的传质系数比Skovborg和Rasmussen发表的值至少大2倍,他们认为这是由于管道环状流流型下气液界面的扰动程度比反应釜内的强.Zerpa^[25]采用Skovborg & Rasmussen模型预测了气水管路系统中甲烷水合物的生长速率,在确定气液界面面积时考虑了分层流和段塞流两种流型.Zerpa将该模型加入到多相流模拟软件OLGA中,模拟了持液率50%,流速1和2.5 m/s条件下管道中水合

物的生长速率,模拟结果与循环管路实验值吻合情况较好.

可见,Skovborg & Rasmussen水合物传质模型主要被用在气水系统下.模型中的传质系数和相界面面积是两个关键参数,而这两个参数又与流体的流动状态密切相关.因此,运用该模型的关键在于合理确定每个阶段液相中气体浓度、传质系数和气液相界面面积.

(iii) Kashchiev & Firoozabadi成核及晶体生长模型.与以本征动力学为基础的模型不同的是,Kashchiev和Firoozabadi^[26,27]基于经典成核理论和晶体生长原理,建立了多种情况下单组分气体水合物的成核速率和晶体生长速率表达式,并将气体消耗速率与水合物成核和生长关联起来,通过计算气体消耗速率得到水合物的生成速率.对于体积连续成核情况,气体消耗速率表示为

$$R(t) = (b\rho_h V_s G^{3m} J / M_h) t^{3m}, \quad (3)$$

其中,对于均相及非均相单组分气体水合物,成核速率 J 的普遍式为

$$J = A \exp(\Delta\mu/kT) \exp(-4c^3 v_h^2 \sigma_{ef}^3 / 27kT \Delta\mu^2). \quad (4)$$

对于气体分子向球形晶体的非扰动体积扩散情况,晶体生长速率 G 为

$$m=1/2, \quad G(m^2/s) = 2\varepsilon v_h D C_e (\exp(\Delta\mu/kT) - 1), \quad (5)$$

式(3)~(5)中, b 是形状参数, ρ_h 是水合物密度, V_s 是溶液初始体积, M_h 是水合物的摩尔质量, A 是动力学参数, c 是形状参数, v_h 是水合物构造单元体积, σ_{ef} 是有效比表面能, $\Delta\mu$ 是过饱和度, k 是玻尔兹曼常数, ε 是动力学参数, D 是扩散系数, C_e 是气体分子浓度.

Talaghat^[28]基于Kashchiev & Firoozabadi模型,研究了PR, PSRK, ER, NB和VPT状态方程在预测管路系统二元体系水合物生长速率方面的适用性.结果表明,采用这5种状态方程预测出的气体消耗速率与实验值相比,平均误差都大于17.6%,其中PR和NB状态方程的计算误差相对较小.Sarshar等人^[29]基于Kashchiev和Firoozabadi的水合物成核速率和晶体生长速率表达式,建立了计算管道中多组分气体水合物生长速率的数学模型.该模型由多个偏微分方程组成,涉及传质、成核和热力学平衡理论,仅含有一个可调参数——润湿角.Sarshar等人^[29]指出该模型的平均计算误差低于10%,能够用于管道中水合物生长速率的预测.

Kashchiev和Firoozabadi的研究成果阐明了单组分系统中水合物生长驱动力的含义^[30],模型中的参数都有明确的物理意义,模型预测值与实验值吻合度较高.然而,模型对多组分系统适用性不佳;模型中参数较多,且需要根据实际情况预先设定,限制了其推广应用.

(iv) 基于传热的水合物生长模型. 水合物生成放出热量,这会对水合物的生长过程产生影响. Glew和Hagget^[31]在1968年的环氧乙烷水合物实验中就指出传热是水合物生长的控制步骤.但是大部分反应釜都设有控温夹层,实验过程看做是等温操作,难以对水合物生长过程中的传热特性进行测试.最近十几年才有学者逐渐通过反应体系的传热特性来描述水合物的生长规律. Liu等人^[32]实验测定了搅拌条件下伴随水合物生长、分解的水合物浆液传热系数,结果显示随着水合物体积分数的增加,水合物浆液的总传热系数减小,这是由水合物本身热导率很小所致. Liu等人^[32]将反应状态和平衡状态下的温度差作为驱动力,建立了一个联合水合物生长传热和本征动力学的模型.类似的, Meindinyo等人^[33]研究了反应釜中甲烷水合物的生成放热特性,根据热量释放和扩散平衡建立了水合物生长动力学模型.此外, Uchida^T, Mochizuki, Freer等人^[34-36]也研究了水合物生成过程中的传热,建立了水合物膜生长动力学模型.

一方面水合物生成会放出热量,使周围介质温度升高;另一方面,水合物的导热率很小,随着水合物量的增加,周围介质的传热能力降低,这两个因素都会阻碍水合物的继续生长.因此,提高基于传热的水合物模型预测能力的关键在于考虑传热系数的瞬时性,即考虑混合物介质传热系数随水合物体积分数的变化规律.

(v) 水合物分解动力学模型. 与天然气水合物的生长过程相反,天然气水合物在热刺激、减压等条件下会发生分解. Kamath和Holder^[37]首先完成了甲烷和丙烷水合物的热分解实验,认为水合物分解是一个受水膜界面传热控制的过程.随后, Slim和Sloan^[1]研究了甲烷水合物的热分解规律,认为水合物的分解是一个移动界面消融过程,提出描述水合物分解传热规律的数学模型.在水合物降压分解方面, Kim等人^[13]在半间歇式搅拌反应器中研究了甲烷水合物的减压分解动力学并提出模型,认为水合物分解是

一个可以忽略质量传递的热力学过程.之后, Jamaluddin等人^[38]在Kim模型基础上引入传质传热速率方程,认为随着系统压力变化,分解过程可能从受传热控制变为受传热和本征分解动力学共同控制.孙长宇等人^[39]研究了甲烷水合物和二氧化碳水合物的分解性质,认为水合物的分解速度和剩余量成正比,在参考Kim动力学模型基础上建立了分解速率方程.王森等人^[40]提出同时考虑气液传质传热特性、流体宏观流动状态和水合物分解吸热特性,建立适用于管道流动体系的水合物分解综合模型.

(vi) 管流状态下的水合物动力学模型. 在管道流动状态下,流体的流动会影响水合物生长过程中的界面传质、传热特性,因此水合物的生长规律与在反应釜中存在区别.美国科罗拉多矿业大学水合物研究中心针对油含量较高的体系建立了水合物壳生长模型,该模型由Boxall^[41]提出的本征动力学方程、Davies^[42]建立的传质方程和对流换热方程组成;在此基础上,开发了水合物动力学模块CMSHyK并集成在OLGA软件中. Shi等人^[43]利用循环管路研究了不同含水率下天然气水合物的生长情况,建立了由本征动力学、传热传质共同控制的向内向外生长的天然气水合物壳模型. Sonne和Pedersen^[44]建立了管道中多组分气体水合物动力学模型,模型中的传质系数与混合流体的努塞尔数、雷诺数和施密特数关联,相界面面积的计算考虑了流型、持液率和管路几何特征. Calsep公司开发的Flowasta软件就是基于该模型来模拟含水合物的多相流动^[45].以上三个模型都用于描述流动体系下油包水乳状液逐渐转变为水合物浆液的过程.

孙长宇^[46]研究了(甲烷+水)体系,将循环管路中水合物的生成分为成核、生长、积聚和破碎四个阶段,考虑压力和水合物体积分数对生长速率的影响,提出一个水合物生长动力学模型,并把反应速率常数处理为逸度比、相对液相体积和相对流量的函数.

以上综述了国内外天然气水合物生长、分解动力学研究成果,侧重于现有动力学模型在管道输送方面的应用.目前的成果大都借助于静态反应釜装置,在静置或搅拌实验条件下探索水合物的生长、分解规律;结合结晶学、传热学、传质学等理论分析水合物生长、分解的机理;将水合物生长、分解速率看作由本征动力学、传质和传热中的一个或多个因素控制,在此基础上建立相应的数学模型.大部分模型的形

式可以归纳为驱动力、相界面面积和速率常数的乘积,其中驱动力一般为温度差、压力差、逸度差、浓度差等,可通过热力学方法进行计算,而速率常数通常由实验值拟合得到。

实际情况更多的涉及管道流动体系下天然气水合物的生长、分解行为。为此,大多数学者将已有的基于反应釜实验建立的模型直接用在管道流动体系中,再根据实际流动情况重新确定模型中的相界面面积、传质系数、传热系数等参数。少数成果是直接针对管道输送过程,通过循环管路实验分析各种流动参数对水合物生长、分解的影响,综合本征动力学、传热传质学理论,建立管输状态下的数学模型来描述水合物的生长、分解过程。

对于深水天然气水合物输送管道,沿线压力、温度不断变化,气液固相之间会发生复杂的相互作用。在此情况下,水合物生长、分解动力学模型应该综合本征动力学、传质和传热原理,能够体现温度、压力、气液固各相表观速率、水合物颗粒浓度、粒径、流型、流体介质密度、黏度、剪切强度等各物性参数和流动参数对水合物生长、分解速率的影响。虽然现有的一些动力学模型综合了水合物本征反应和传质传热学原理,但在颗粒聚并、破碎等现象和流动参数的作用方面考虑不足,因而对深水管水合物颗粒生长、分解速率预测的准确性还有待提高。

3.2 含天然气水合物的气液固多相流

深水天然气水合物输送管道还涉及气(天然气)液(液态水、油)固(水合物颗粒)多相流。目前的研究多从深水油气水多相混输管道的流动安全保障出发,分析天然气水合物颗粒的生长、聚集、沉积、堵塞机理,以及这些现象对多相流动的影响,以达到实现液相主体携带水合物颗粒在管道中安全流动,合理控制水合物风险的目的。这种深水流动保障水合物控制技术与深水天然气水合物管道输送技术在基础理论上具有相同之处。都需要明确天然气水合物颗粒在管道中的发展过程及多相流体的流动特性,得到流体黏度、流型和管路压降等重要参数的变化规律,对深水天然气水合物输送管道工况进行模拟和预测。为此,研究者在水合物管路实验和多相流理论模型方面开展了大量工作。

参照Sloan等人^[47]的研究成果,根据流动介质组成的不同,可将含水合物的气液固多相流体系大致

分为:以油主导、以气主导和以水主导的系统。不同系统中,水合物生长、聚集、沉积和堵塞的机理不同,多相流动的规律也不同。

(i) 以油主导的系统。Sloan等人^[47-51]将管道中油的体积分数在50%以上的情况称为以油主导的系统,该类管道中伴随天然气水合物不断发展的流动过程分为液滴夹带、水合物生长、水合物聚集、管路堵塞四个阶段,如图4所示。在这种系统中,假设不考虑水合物的诱导期,当水合物生成的温度和压力条件得到满足时,首先会在油水界面形成30~50 μm 厚的水合物壳。水合物壳一旦生成,就会影响水分子和气体分子在水合物界面的扩散过程,也会影响到水合物生成热量的散失过程,因此水合物的继续生长会受到传质或传热限制。水合物壳生成以后,分散在油相中的颗粒会因为液桥力而逐渐聚集成块^[52],少量分散在水相中的颗粒之间的联结力较小,聚集现象不明显。由于聚集体的体积大于单颗粒,因而流体对固相的携带输送能力降低;同时水合物不断生成,液相中水合物体积分数增加,水合物颗粒与管壁的碰撞、黏结等相互作用不断增强,使得水合物逐渐沉积在管壁上。水合物颗粒的聚集、沉积以及与水合物颗粒浓度相关的流体流动特性都是影响管路堵塞的重要因素,但堵塞机理还需要深入研究^[53]。目前,国内外对油主导系统中的气液固多相流的研究,大都以Sloan等人提出的伴随天然气水合物不断发展的流动过程为基础,开展油相中水合物颗粒聚集机理和水合物浆液流动特性两方面的研究。

Aman, Anklam和McCulfor等人^[55-57]通过实验和理论研究证明了油相中水合物颗粒聚集的主要黏附力是毛细液桥力。Camargo和Palermo^[58]基于水合物聚集体受黏附力和剪切力平衡,建立了聚集体最大临界粒径预测模型。Colombel等人^[59]在前人研究的基础上综合接触诱导聚集机理和剪切限制聚集机理,

图4 (网络版彩色)以油主导的系统中天然气水合物堵塞管道过程示意图^[54]

Figure 4 (Color online) Conceptual model for hydrate formation, agglomeration, and plugging in a multiphase flow system consisting of gas, oil, water and hydrates^[54]

来解释水合物颗粒的聚集现象,从而预测水合物生成过程中流体黏度的变化.其中,接触诱导聚集机理指出水合物聚集是水滴与水合物颗粒接触的结果;剪切限制聚集机理是从受力角度出发,考虑水合物聚集体受到的流体剪切力和黏附力平衡对水合物聚集的限制作用.

在水合物浆液流动特性方面,Yan等人^[60]和Sinquin等人^[61]研究了抑制剂作用下由油包水乳状液形成的水合物浆液性质,结果表明,水合物浆液在层流区可看作是假塑性流体,呈现明显的剪切稀释性;流体压降在层流区由表观黏度决定,在湍流区由摩擦系数决定.姚海元等人^[62]研究了由凝析油/水/天然气体系在防聚剂作用下形成的水合物浆液的流动规律,建立了水合物浆液管输压降计算方法.Lü等人^[63]利用循环管路研究了不同流速下水合物浆液的流动特性,考察了含水率和加剂量对水合物诱导期和粒径分布的影响,将水合物浆液流变指数和含水率、加剂量相关联,建立了浆液在层流下的压降计算模型.

(ii) 以气主导的系统. 以气主导的系统的特点是含大量气体,同时含有少量的液烃(凝析液)和水.对于以气主导的系统^[51,64,65],当过冷度达到一定值以后,由于管壁的润湿性,水合物逐渐形成并覆盖在管壁的内表面,水合物层随着时间不断增厚.由于管道流通面积变小,流体剪切作用增大,促使水合物从管壁脱落;脱落的水合物被气流携带到流动受阻的部位,如下一个流通面积变小的位置或者是流向被迫改变的位置,又出现聚集沉积现象,从而形成堵塞,整个过程如图5所示.对以气主导的系统的研究集中在水合物颗粒在管壁的沉积以及对管道摩阻压降的影响方面.

Rao等人^[66]研究了饱和含水的甲烷体系中水合

图5 (网络版彩色)以气主导的系统中天然气水合物堵塞管道过程示意图^[51]

Figure 5 (Color online) Conceptual model for hydrate formation and plugging in a gas-dominated multiphase flow system^[51]

物在管壁上的沉积过程.Jassim等人^[67]建立了描述水合物颗粒沉积的模型,包含三部分:CFD技术设定流场;成核生长模型预测粒径和生长速率;颗粒迁移和沉积模型分析颗粒如何在管壁沉积和附着.预测结果表明,沉积距离随着粒径增大而减小,但是一定尺寸之后,粒径对沉积距离没有影响,由此定义一个沉积临界颗粒粒径;同时,沉积距离和管径、雷诺数成线性相关.

Sonne和Pedersen^[44]模拟了含水率40%的凝析气管道输送系统,认为管输天然气水合物的可行性取决于水合物的量、持液率和液相剪切率.水合物浆液黏度增加会使管道持液率上升,流速降低,最终导致流动停止.Lorenzo等人^[23,24]利用循环管路研究含水率6%的气液环状流体系.结果表明,随着水合物体积分数的增加,管路压降增大,水合物颗粒的沉积和脱落等行为对管路压降影响显著.Rao等人^[66]指出要准确描述含水合物的多相流动体系的摩阻压降,需要进一步研究水合物在管壁和流体中的分布情况;建立水合物颗粒悬浮液黏度计算模型,明确水合物颗粒在液相中的聚集状态,揭示水合物粒径分布规律.

(iii) 以水主导的系统. 对于以水主导的系统,Joshi等人^[68]利用高压水合物环道进行了一系列实验,探索流速1~2.5 m/s,持液率50%~90%,含水率100%(即不含油)条件下甲烷水合物堵塞管道的情况.实验结果表明,当水合物体积分数达到一定值以后,管路压降才出现明显上升,定义此时的水合物体积分数为临界水合物体积分数.该临界值不受持液率和含盐量的影响,但随着混合流速的增大而增大.随着水合物的逐渐形成,可以将管道流动分为三个阶段,如图6所示:阶段I是水合物附着在管壁上,增加了管壁粗糙度,当混合流速比较大时,流体对管壁的冲刷作用使水合物从管壁脱落,此时由于水合物的体积分数较小,水合物颗粒均匀分散在水相中跟随流体流动,管路压降没有明显变化;阶段II是随着水合物体积分数的增加,水合物颗粒在液相中由均匀分布转变为非均匀分布,混合流体黏度增大,管路压降急剧上升;阶段III是水合物颗粒浓度进一步增大,形成水合物床层,部分水合物沉积在管壁上,流动阻力增大,压降呈现大范围波动,在这个阶段,可能出现水合物堵塞.

Zerpa^[25]在Joshi等人的实验研究基础上,综合气液两相流型(分层流、波浪流、气泡流、段塞流)和液

图6 (网络版彩色)以水主导的系统中天然气水合物堵塞管道过程示意图^[68]

Figure 6 (Color online) Conceptual model of hydrate plug formation mechanism in 100 vol% water cut system^[68]

固两相流型(均相流、非均相流、移动床层、静态床层),提出气/水/水合物体系的三种流型:流型Ⅰ波浪流流型下水合物颗粒均匀分布;流型Ⅱ波浪流流型下水合物颗粒非均匀分布;流型Ⅲ段塞流流型下,液塞区尾部出现静态床层,其他部位水合物颗粒非均匀分布。

Sakurai等人^[69]利用透明环路研究了气水体系在高含水条件下水合物的生成和流动情况,实验结果表明流型影响气泡的大小和水合物生长速率,在水合物颗粒浓度较低时,聚集现象不明显。Sakurai等人的实验研究验证了Joshi等人提出的处于阶段Ⅰ的水合物输送管道多相流动情况。

除了研究水合物颗粒体积分数对管道流型和压降的影响以外,颗粒尺寸分布也是一个重要因素。Balakin等人^[70]建立了描述紊流状态下水合物颗粒成核、生长、聚并和破碎的群体平衡模型,模拟结果表明水合物颗粒的聚并和破碎对颗粒尺寸分布的影响同成核、生长的效果一样显著,将颗粒尺寸分布表示为对数正态分布较为合理。随后,Balakin等人^[71]研究了R11水合物浆液的表现黏度、颗粒粒径、摩阻压降和沉积层厚度,强调流速对平均颗粒尺寸和沉积层厚度的影响。

(iv) 含水合物的多相流理论模型研究。在多相流模拟方面,目前描述气液固多相流动的理论模型综合起来有四种:无滑移连续介质模型、小滑移连续介质模型、滑移-扩散连续介质模型和分散的颗粒群轨迹模型^[72]。无滑移模型是认为颗粒相的时平均速度和流体相相等;小滑移连续介质模型认为颗粒相的时均速度不等于当地的流体相速度,流体相之间的速度也不相等,而且认为颗粒相的滑移是由于颗

粒相相对于多相流整体的湍流扩散所导致的;与小滑移模型不同,滑移-扩散模型认为各相时均速度的差异是导致滑移的主要因素,扩散漂移是导致滑移的次要因素,并认为各相的速度、温度等物理参数均不相同。这3种模型的共同特点是把分散的颗粒相和流体相看作连续介质来处理,颗粒相和流体相一样具有自身的压力、黏性系数和湍流扩散系数等,并把颗粒群按照当地尺寸分组,在Euler坐标系中考虑颗粒群和流体的运动。这类方法的优点是颗粒相和流体相的计算方法是一致的,缺点在于对颗粒尺寸不断变化的多相流动,计算工作量很大。分散的颗粒群轨迹模型是在Euler坐标系中考察流体相的运动,在Lagrange坐标系数中研究颗粒群的运动,即把颗粒群按照初始尺寸分组,各颗粒沿自身轨道运动,由于颗粒自身的相变,颗粒群沿轨道发生尺寸、速度和温度的变化。在颗粒群沿自身轨道运动时,对流体造成了分布于整个体积中的物质源、动力源和热力源。这些源项可以被详细描述,整合进基本控制方程中。因此,分散的颗粒群轨迹模型更加适合于描述颗粒群的尺寸不断变化的气液固多相流动。

在以上模型的基础上,有学者进一步考虑水合物在管道内的生长、分解和分布情况,建立含水合物的多相管流模型,研究了天然气水合物输送管道的流动情况。国内宫敬等人^[17]将水合物颗粒相与液相看做拟流体,采用双流体模型和欧拉法对气/水合物浆液体系的多相流动进行模拟,结果显示随着水合物的逐渐形成,管路压降和持液率都增大。王志远^[73]针对含天然气水合物相变的环空多相流动特点,在质量守恒和动量守恒方程中增加水合物相变项,在能量方程中增加水合物分解热项,完善了含水合物相变的环空多相流模型。谢秋敏^[74]以海底天然气水合物绞吸式开采系统中垂直管道为研究对象,采用计算流体力学湍流模型对管内液固两相和气液固三相的流场进行仿真分析,得到管径、流量、颗粒粒径等参数对流场和压力损失的影响规律。

国外学者Lo^[75]采用CFD技术,基于欧拉多相流模型,模拟了伴随水合物生成的油/气泡/水滴体系的多相流动。Zerpa等人^[76-79]建立了气液固三相段塞流模型CSMFlow,该模型能够预测水合物生成以后流型由层流向段塞流的转变,与实验结果一致^[80];他们发现液固相间的滑移速度会影响段塞的数量和长度,但没有给出确定该关键参数的方法。Duret等

人^[81]针对以气主导的系统,建立了用于预测输气管道中水合物生成和发展的一维气液固瞬态输送模型.模型中加入了群体平衡方程,考虑了水合物成核和颗粒的生长、分解、聚集、破碎、沉积、携带,可以预测水合物颗粒的粒径分布,但该模型还需要通过实验数据进行验证和完善.因此,为了揭示深水天然气水合物输送管道流动参数的变化规律,需要深入研究气液固三相流动过程中水合物颗粒的生长、分解、聚集、破碎、沉积、携带过程,以及这些过程与多相流动管道内温度、压力、流量、流型等状态参数和流动参数的耦合作用机理.

研究含天然气水合物的多相流动的方法可以总结为两类:一是实验研究,包含反应釜实验和管路实验;二是理论研究,包含水合物动力学和多相管流理论,实验研究和理论研究相辅相成.实验研究多利用反应釜和环路实验装置,设定不同的实验条件,考察介质组成、初始流速、初始压力、过冷度等因素对水合物发展过程的影响,研究水合物粒径分布、多相流流型、混合流体黏度、管路压降等参数的变化规律.反应釜实验的优点是体积小,易操作,能够精确控制实验变量,易于对水合物浆液进行实时的黏度测量;但反应釜实验的搅拌条件较真实流动有较大区别,实验结果适用性有待验证.管路实验能够更加真实地模拟现场流动条件,实验可操作空间大,能够将水合物的发展过程与多相流动特性结合起来,实验结果适用性强,但管路实验不易于控制实验变量.理论研究是在实验研究的基础上,探索水合物生长、分解动力学和气液固多相流动机理,建立相应的数学模型.然而在水合物生长、分解动力学机理及数学模型研究尚不成熟的条件下,以此为基础开展的气液固多相管流理论模型研究工作在很大程度上也处于摸索阶段.特别是基于质量守恒、动量守恒、能量守恒,考虑气液、液固相间滑移以及颗粒尺寸分布的多相流理论模型还不完善,对实际深水天然气水合物输送管道运行工况的模拟精度还有待提高.未来在含天然气水合物多相流动的研究方法上面,应该遵循实验与理论相结合的原则,以管路实验为主,反应釜实验为辅,最终建立一套完善的深水天然气水合物输送管道技术.

3.3 深水天然气水合物输送管道安全性

当管道中天然气水合物不断生长而不加以控制,

水合物体积分数增大,超过能够顺利输送的范围,管路压力会出现剧烈波动.加之颗粒与颗粒之间的聚并,颗粒在管壁的粘结或沉积,使得管道逐渐被水合物堵塞,由此引发管道运行安全方面的问题.Zerpa^[25]模拟了管道无保温层和有保温层两种情况下,含水率为85%的气水体系从井口到立管出口整个阶段的多相流动.结果发现,当管道外无保温层时,管内最大水合物体积分数达到35%,超过临界水合物体积分数,可能出现水合物堵塞;当管道外有保温层时,管道内最大水合物体积分数为24%,低于临界值,因此该情况下水合物堵塞风险较低.临界水合物体积分数根据混合介质的雷诺数和持液率来确定.Aman^[82]和Creek^[45]等人通过建立多相流模型来模拟深水管道含水合物的流动,得出了与Zerpa一致的结论.可见,管道保温有助于减小水合物堵塞风险,提高管道输送安全性.

另一方面,在管道接近海平面的部位,海水温度逐渐升高,管道与环境的热交换使得管内介质温度上升,同时管内压力相对较低,水合物开始分解.如果水合物分解速率太快,会在短时间内产生大量气体使管内压力急剧上升,可能超过管道的安全运行压力范围.这种不稳定的工况也会对海洋平台或地面上的处理设备带来危害.

深水天然气水合物输送管道的安全性主要考虑水合物堵塞管道的风险大小,但目前水合物形成堵塞的机理还不明确,因而堵塞的判定依据和标准还不统一.提高深水天然气水合物输送管道的安全性,需要以天然气水合物生长、分解动力学和气液固多相流动理论为基础,对管道参数进行合理的设计.

4 总结与展望

深水天然气水合物输送管道由于其特殊的温度、压力操作条件,存在天然气水合物颗粒的生长、分解、聚集、破碎、沉积、携带等行为.这些行为与管道中的气液固多相流动耦合作用,使流动规律极其复杂,难以准确预测流型、压降等重要参数.本文综述了管输状态下天然气水合物生长、分解动力学和含天然气水合物的气液固多相流动方面的重要研究成果,分析了深水天然气水合物输送管道的安全性.

未来亟待开展的研究工作为:(1)结合反应釜和循环管路实验,分析介质组成、气液流速、流型等参数对水合物颗粒生长、分解的影响;(2)考虑管流作

用下天然气、水、水合物三相界面之间的传热传质特点,以及气液流速、流型对传热传质的影响,修正本征速率常数、传质系数、传热系数等关键参数,建立管流体系下多组分气体水合物生长、分解动力学模型;(3) 分别针对油主导、气主导和水主导的系统,综合考虑水合物颗粒的微观受力和流体对固相的携带能力,研究水合物颗粒在管道中的聚集和沉积规律;(4) 以分散的颗粒群轨迹模型为基本形式,在Euler

坐标系中考察气相和液相的运动,在Lagrange坐标系中研究颗粒群的运动,同时利用群体平衡方程对水合物颗粒的粒径分布进行描述,建立伴随水合物颗粒生长、分解、聚集、沉积的气液固多相输送理论模型,研究模型的有效解法. 最终达到定量描述水合物颗粒的发展过程和三相流动规律的目的,为深水天然气水合物输送管道的设计、运行和管理提供理论与技术支撑.

参考文献

- 1 Sloan E D, Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007
- 2 Hammerschmidt E. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind Eng Chem, 1934, 26: 851–855
- 3 Cong X R, Wu N Y, Su M, et al. New progress and outlook of potential resources volume of natural gas hydrate (in Chinese). Adv New Renewable Energy, 2014, 2: 462–470 [丛晓荣, 吴能友, 苏明, 等. 天然气水合物资源量估算研究进展及展望. 新能源进展, 2014, 2: 462–470]
- 4 Ruppel C D. Methane hydrates and contemporary climate change. Nat Educ Knowl, 2011, 3: 29
- 5 Chong Z R, Yang S H B, Babu P, et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and Challenges. Appl Energy, 2015, 162: 1633–1652
- 6 Luo M, Wang H B, Yang S X, et al. Research advancement of natural gas hydrate in South China Sea (in Chinese). Bull Mineral Petrol Geochem, 2013, 32: 56–69 [罗敏, 王宏斌, 杨胜雄, 等. 南海天然气水合物研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32: 56–69]
- 7 Sun Y B, Zhao T H, Cai F. Gas hydrate resource assessment abroad and its implications (in Chinese). Marine Geol Front, 2013, 29: 27–35 [孙运宝, 赵铁虎, 蔡峰. 国外海域天然气水合物资源量评价方法对我国的启示. 海洋地质前沿, 2013, 29: 27–35]
- 8 Song Y, Yang L, Zhao J, et al. The status of natural gas hydrate research in China: A review. Renew Sust Energy Rev, 2014, 31: 778–791
- 9 Shen Z Y, Feng Z P, Tang L G, et al. Modelling studies on the production process of offshore seepage gas hydrate by airlifting (in Chinese). Energy Project, 2007, 2: 17–21 [沈志远, 冯自平, 唐良广, 等. 海洋渗漏型天然气水合物气力提升特性模型分析. 能源工程, 2007, 2: 17–21]
- 10 Wu X S, Zhang B R, Zhang W, et al. New developments in gas hydrate recovery technology (in Chinese). Adv New Renewable Energy, 2015, 3: 218–225 [吴西顺, 张百忍, 张伟, 等. 天然气水合物开采技术进展. 新能源进展, 2015, 3: 218–225]
- 11 Chen G J, Sun C Y, Ma Q L. Gas Hydrate Science and Technology (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2008 [陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2008]
- 12 Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P, et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. Chem Eng Sci, 1987, 42: 2647–2658
- 13 Kim H, Bishnoi P, Heidemann R, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition. Chem Eng Sci, 1987, 42: 1645–1653
- 14 Vysniauskas A, Bishnoi P. A kinetic study of methane hydrate formation. Chem Eng Sci, 1983, 38: 1061–1072
- 15 Vysniauskas A, Bishnoi P. Kinetics of ethane hydrate formation. Chem Eng Sci, 1985, 40: 299–303
- 16 Yapa P D, Zheng L, Chen F. A model for deepwater oil/gas blowouts. Marine Poll Bull, 2001, 43: 234–241
- 17 Gong J, Shi B, Zhao J. Natural gas hydrate shell model in gas-slurry pipeline flow. J Nat Gas Chem, 2010, 19: 261–266
- 18 Al-Otaibi F, Clarke M, Maini B, et al. Formation kinetics of structure I clathrates of methane and ethane using an in situ particle size analyzer. Energy Fuels, 2010, 24: 5012–5022
- 19 Skovborg P, Rasmussen P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. Chem Eng Sci, 1994, 49: 1131–1143
- 20 Clarke M A, Bishnoi P. Determination of the intrinsic kinetics of CO₂ gas hydrate formation using *in situ* particle size analysis. Chem Eng Sci, 2005, 60: 695–709
- 21 Ribeiro C P, Lage P L. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. Chem Eng Sci, 2008, 63: 2007–2034
- 22 Akhfar M, Boxall J A, Aman Z M, et al. Hydrate formation and particle distributions in gas-water systems. Chem Eng Sci, 2013, 104: 177–188
- 23 Di Lorenzo M, Aman Z M, Kozielski K, et al. Underinhibited hydrate formation and transport investigated using a single-pass gas-dominant flowloop. Energy Fuels, 2014, 28: 7274–7284
- 24 Di Lorenzo M, Aman Z M, Sanchez Soto G, et al. Hydrate formation in gas-dominant systems using a single-pass flowloop. Energy Fuels, 2014, 28: 3043–3052
- 25 Zerpa L E. A practical model to predict gas hydrate formation, dissociation and transportability in oil and gas flowlines. Dissertation for Doctoral Degree. Golden: Colorado School of Mine, 2013
- 26 Kashchiev D, Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates. J Crystal Growth, 2003, 250: 499–515

- 27 Kashchiev D, Firoozabadi A. Nucleation of gas hydrates. *J Crystal Growth*, 2002, 243: 476–489
- 28 Talaghat M R. Evaluation of various types equations of state on prediction of rate of hydrate formation for binary gas mixtures in the presence or absence of kinetic hydrate inhibitors in a flow mini-loop apparatus. *Fluid Phase Equilib*, 2013, 347: 45–53
- 29 Sarshar M, Fathikalajahi J, Esmailzadeh F. Kinetic of hydrate formation of propane and its mixture with methane in a circulating flow reactor. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 298: 38–47
- 30 Kashchiev D, Firoozabadi A. Driving force for crystallization of gas hydrates. *J Crystal Growth*, 2002, 241: 220–230
- 31 Glew D, Haggett M. Kinetics of formation of ethylene oxide hydrate. Part II. Incongruent solutions and discussion. *Canadian J Chem*, 1968, 46: 3867–3877
- 32 Liu B, Pang W, Peng B, et al. Heat transfer related to gas hydrate formation/dissociation. *Develop Heat Transfer*, 2010, 24: 477–502
- 33 Meindinyo R E T, Svartaas T M, Nordbø T N, et al. Gas hydrate growth estimation based on heat transfer. *Energy Fuels*, 2015, 29: 587–594
- 34 Uchida T, Ebinuma T, Kawabata J I, et al. Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. *J Crystal Growth*, 1999, 204: 348–356
- 35 Mochizuki T, Mori Y H. Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries—numerical heat-transfer study. *J Crystal Growth*, 2006, 290: 642–652
- 36 Freer E M, Selim M S, Sloan E D. Methane hydrate film growth kinetics. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 185: 65–75
- 37 Kamath V, Holder G, Angert P. Three phase interfacial heat transfer during the dissociation of propane hydrates. *Chem Eng Sci*, 1984, 39: 1435–1442
- 38 Jamaluddin A, Kalogerakis N, Bishnoi P. Modelling of decomposition of a synthetic core of methane gas hydrate by coupling intrinsic kinetics with heat transfer rates. *Canad J Chem Eng*, 1989, 67: 948–954
- 39 Sun C Y, Ma C F, Chen G J. Kinetics of decomposition for carbon dioxide hydrate (in Chinese). *J Univ Petroleum*, 2001, 25: 8–10 [孙长宇, 马昌峰, 陈光进, 等. 二氧化碳水合物分解动力学研究. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25: 8–10]
- 40 Wang M, Zhong X X, Jiang X, et al. Research progress in kinetic model of natural gas hydrate dissociation in pipelines flow system (in Chinese). *Nat Gas Chem Ind (C1 Chem Chem Eng)*, 2015, 40: 82–87 [王淼, 钟小侠, 江欣, 等. 管道流动体系天然气水合物分解动力学模型研究进展. 天然气化工(C1 化学与化工), 2015, 40: 82–87]
- 41 Boxall J. Hydrate plug formation from <50% water content water-in-oil emulsions. Dissertation for Doctoral Degree. Golden: Colorado School of Mine, 2009
- 42 Davies S R. The role of transport resistances in the formation and remediation of hydrate plugs. Dissertation for Doctoral Degree. Golden: Colorado School of Mines, 2009
- 43 Shi B H, Gong J, Sun C Y, et al. An inward and outward natural gas hydrates growth shell model considering intrinsic kinetics, mass and heat transfer. *Chem Eng J*, 2011, 171: 1308–1316
- 44 Sonne J, Pedersen K. Simulation of hydrate growth in steady state flow lines. In: *Proceedings of the BHR 14th International Conference on Multiphase Production Technology*. 2009. 17–19
- 45 Creek J, Subramanian S, Estanga D, et al. Project design hydrate management by application of multiphase flow simulations tools with hydrate formation and transport. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, 2011
- 46 Sun C Y. The kinetics of hydrate formation/dissociation and related topics (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2001 [孙长宇. 水合物生成/分解动力学及相关研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2001]
- 47 Sloan E D, Koh C A, Sum A. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2010
- 48 Boxall J A, Davies S R, Nicholas J W, et al. Hydrate blockage potential in an oil-dominated system studied using a four inch flow loop. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, 2008
- 49 Boxall J A, Greaves D P, Mulligan J, et al. Gas hydrate formation and dissociation from water-in-oil emulsions studied using PVM and FBRM particle size analysis. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, 2008
- 50 Davies S, Boxall J, Dieker L, et al. Improved predictions of hydrate plug formation in oil-dominated flowlines. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston: Offshore Technology Conference, 2009
- 51 Sum A K, Koh C A, Sloan E D. Developing a comprehensive understanding and model of hydrate in multiphase flow: From laboratory measurements to field applications. *Energy Fuels*, 2012, 26: 4046–4052
- 52 Du J. Adhesion effects and agglomeration mechanism of hydrate particles in the presence of low dosage hydrate inhibitors (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Guangzhou: South China University of Technology, 2011 [杜娟. 低剂量抑制剂作用下水合物颗粒粘附作用及聚集机理研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2011]
- 53 Chen J, Yan K L, Chen G J, et al. Insights into the formation mechanism of hydrate plugging in pipelines. *Chem Eng Sci*, 2015, 122: 284–290
- 54 Turner D J. Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions. Dissertation for Doctoral Degree. Golden: Colorado School of Mines, 2005
- 55 Aman Z M, Aspenes G, Sloan E D, et al. The effect of chemistry and system conditions on hydrate interparticle adhesion forces toward aggregation and hydrate plug formation. In: *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. The Woodlands: Society of Petroleum Engineers, 2011

- 56 Anklaam M R, York J D, Helmerich L, et al. Effects of antiagglomerants on the interactions between hydrate particles. *AIChE J*, 2008, 54: 565–574
- 57 Mcculfor J, Himes P, Anklaam M R. The effects of capillary forces on the flow properties of glass particle suspensions in mineral oil. *AIChE J*, 2011, 57: 2334–2340
- 58 Camargo R, Palermo T. Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates*. Yokohama: Tapir Academic Press, 2002. 19–23
- 59 Colombel E, Gateau P, Barré L, et al. Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water in oil emulsions. *Oil Gas Sci Technol-Revue de l'IFP*, 2009, 64: 629–636
- 60 Yan K L, Sun C Y, Chen G J, et al. Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus. *Chem Eng Sci*, 2014, 106: 99–108
- 61 Sinquin A, Palermo T, Peysson Y. Rheological and flow properties of gas hydrate suspensions. *Oil Gas Sci Technol*, 2004, 59: 41–57
- 62 Yao H Y, Li Q P, Chen G J, et al. Experimental study of pressure drop in hydrate slurry flow by adding anti-agglomerant (in Chinese). *Chem Eng*, 2009, 37: 20–23 [姚海元, 李清平, 陈光进, 等. 加入防聚剂后水合物浆液流动压降规律研究. *化学工程*, 2009, 37: 20–23]
- 63 Lü X, Gong J, Li W, et al. Experimental study on natural-gas-hydrate-slurry flow. *SPE J*, 2014, 19: 206–214
- 64 Zerpa L E, Aman Z M, Joshi S, et al. Predicting hydrate blockages in oil gas and water-dominated systems. In: *Offshore Technology Conference*, 2012
- 65 Sinquin A, Cassar C, Teixeira A, et al. Hydrate formation in gas dominant systems. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston: Offshore Technology Conference, 2015
- 66 Rao I, Koh C A, Sloan E D, et al. Gas hydrate deposition on a cold surface in water-saturated gas systems. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 6262–6269
- 67 Jassim E, Abdi M A, Muzychka Y. A new approach to investigate hydrate deposition in gas-dominated flowlines. *J Nat Gas Sci Eng*, 2010, 2: 163–177
- 68 Joshi S V, Grasso G A, Lafond P G, et al. Experimental flowloop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems. *Chem Eng Sci*, 2013, 97: 198–209
- 69 Sakurai S, Hoskin B J, Edwards T J, et al. An experimental study for flow assurance of the methane hydrate production test system. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston: Offshore Technology Conference, 2014
- 70 Balakin B V, Hoffmann A C, Kosinski P. Population balance model for nucleation, growth, aggregation, and breakage of hydrate particles in turbulent flow. *AIChE J*, 2010, 56: 2052–2062
- 71 Balakin B, Hoffmann A, Kosinski P. Experimental study and computational fluid dynamics modeling of deposition of hydrate particles in a pipeline with turbulent water flow. *Chem Eng Sci*, 2011, 66: 755–765
- 72 Cen K F, Fan J R. *Theory and Calculation of Gas Solid Multiphase Flow in Engineering*. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990 [岑可法, 樊建人. 工程气固多相流动的理论及计算. 杭州: 浙江大学出版社, 1990]
- 73 Wang Z Y. Study on annular multiphase flow pattern transition mechanism considering gas hydrate phase transition (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2009 [王志远. 含天然气水合物相变的环空多相流流型转化机制研究. 博士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009]
- 74 Xie Q M. Research of seabed gas hydrate cutter suction mining pipe hydraulic transportation law (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Changsha: Central South University, 2014 [谢秋敏. 海底天然气水合物绞吸式开采管道水力输送规律研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 2014]
- 75 Lo S. CFD modelling of hydrate formation in oil-dominated flows. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston: Offshore Technology Conference, 2011
- 76 Zerpa L E, Rao I, Aman Z M, et al. Multiphase flow modeling of gas hydrates with a simple hydrodynamic slug flow model. *Chem Eng Sci*, 2013, 99: 298–304
- 77 Rao I, Sum A K, Koh C A, et al. Multiphase flow modeling of gas-water-hydrate systems. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston: Offshore Technology Conference, 2013
- 78 Hegde G, Rao I, Danielson T, et al. CSMFlow: A multiphase flow modeling tool for hydrates in flow assurance. In: *Proceedings of 9th North American Conference on Multiphase Technology*. Banff: BHR Group, 2014
- 79 Hegde G A, Sum A K, Danielson T J. Multiphase flow modeling for gas hydrates in flow assurance. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston: Offshore Technology Conference, 2015
- 80 Joshi S V. Experimental investigation and modeling of gas hydrate formation in high water cut producing oil pipelines. Dissertation for Doctoral Degree. Golden: Colorado School of Mines, 2012
- 81 Duret E, Sanchez G, Rivero M, et al. Hydrate transport in gas-dominant flows. In: *Proceedings of 13th International Conference on Multiphase Production Technology*. Edinburgh: BHR Group, 2007
- 82 Aman Z, Zerpa L E, Koh C A, et al. Development of a tool to assess hydrate-plug-formation risk in oil-dominant pipelines. *SPE J*, 2015, <http://dx.doi.org/10.2118/174083-PA>

A review of natural gas hydrates and its pipeline transportation technologies in deep water

LI ChangJun^{1,2}, HUANG Ting¹ & JIA WenLong^{1,2}

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

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

Gas hydrates are non-stoichiometric crystalline compounds that consist of host water molecules to form cages through hydrogen bond and hydrate formation gas molecules to fill inside, and thus stabilize the crystal lattice by weak van der Waals forces. Hydrate formation gas molecules, also called as guest molecules can be methane, ethane, propane, carbon dioxide and so on which are suitable in sizes for being adsorbed in water cages. Natural gas hydrates in deep water are the unconventional natural gas resources with wide development prospects. Pipeline transportation is the key point to realize the development and utilization of natural gas hydrate resources. During the transportation, the pressure and temperature in the pipelines would change continuously which lead to the complex gas-liquid-solid three-phase flow coupled with natural gas hydrates formation and decomposition. In this paper, research progress in four main aspects were analyzed which included the distribution conditions of natural gas hydrates resources in the world, the methods of exploitation, the kinetics of natural gas hydrates formation and decomposition and the gas-liquid-solid multiphase flow. Based on the four aspects, the safety of natural gas hydrate pipeline transportation in deep water was analyzed.

Due to the special thermodynamic conditions of the natural gas hydrate transportation pipelines in deep water, it is common to observe the growth, dissociation, aggregation, deposition and other such kind of behaviors of hydrate particles. The flow regulation of this gas-liquid-solid multiphase is truly complicated and hardly well understood by us. What's more, the interaction of hydrate particle and multiphase flow increases the difficulty of predicting crucial flow parameters, such as flow patterns and pressure drop. Later research should insist on the combination of experiment and theory. More work should focus on the following three parts. The first part is establishing the formation and decomposition kinetic models for multi-component gas hydrate particles while taking the characteristics of mass and heat transfer in the natural gas, water and hydrate interfaces during the pipe flow into consideration, and involving the effects of gas, liquid flow rates and flow patterns on mass and heat transfer. The second part is to consider the forces on hydrate particles microscopically and the carrying capacity of the fluid comprehensively. Meanwhile, analyzing the aggregation and flow features and the deposition regularities of hydrate particles in pipelines. The last one is to establish a theoretical gas-liquid-solid multiphase flow model which includes the growth, decomposition, aggregation and deposition of hydrate particles. This model is supposed to reflect the coupling effects of hydrate particles' growth or decomposition with the flow rate, flow pattern and pressure drop of the pipelines. Consequently, the development of hydrate particles and the regularities of multiphase flow could be described quantitatively. This study provides the theoretical and technical foundations for the design, operation and management of natural gas hydrate transportation pipelines in deep water.

natural gas hydrates, kinetics, multiphase flow, safety, pipeline transportation

doi: 10.1360/N972015-01344