



Research
Green Industrial Processes—Perspective

天然气水合物浆液流变学研究综述

Ahmad A.A. Majid^{a,b}, David T. Wu^{a,c}, Carolyn A. Koh^{a,*}

^a Center for Hydrate Research, Chemical and Biological Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA

^b Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Malaysia Pahang, Pekan 26600, Malaysia

^c Department of Chemistry, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 December 2017

Revised 21 January 2018

Accepted 16 May 2018

Available online 24 May 2018

关键词

相对黏度

流动保障

流变仪

连续油

摘要

天然气水合物是一种固体包合物，由三维氢键网络组成，可以用来捕获天然气小分子，如甲烷和二氧化碳。了解溶液中天然气水合物晶体的流变性能对于许多能源方面的应用至关重要，包括天然气在海底和陆地上的运输以及天然气分离、脱盐或封存等方面的技术应用。人们已经对水合物浆液流变学进行了多次实验和模拟研究。然而，理论与实验之间的联系并不明确。本文综述了对高、低压流变仪的研究以及在高压流动环境下，一系列不同的过冷度 ($\Delta T_{\text{sub}} = T_{\text{equil}} - T_{\text{exp}}$) 和流体条件的水合物浆液黏度测量技术的现状（包括水和连续油系统），同时介绍了天然气水合物浆液相对黏度的理论模型，并讨论了实验和理论之间的联系。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

笼形水合物，也称为天然气水合物，是一种晶体结构，其中天然气小分子被包裹在氢键水分子笼内[1]。这里的天然气分子必须足够小。因此，一般的天然气水合物形成剂包括甲烷、乙烷、丙烷和二氧化碳。天然气水合物的形成通常需要高压和低温（例如，甲烷水合物的形成所需的压力和温度分别为10 MPa和277 K）。在这样的形成条件下，天然气水合物会于海底油气输送管线中形成并致其堵塞，从而造成严重的安全和环境风险。天然气水合物通常被认为是影响海上石油/天然气输送的主要因素，因为水合物从成核到形成堵塞管道所需的时间比其他流动保障因素（如蜡或沥青质沉积）短

得多。水合物堵塞的形成如图1[2]所示。

另外，诸如深井井喷等泄漏问题会对安全 and 环境造成严重影响。在深井井喷期间，水合物形成所需的周围温度和压力通常在热力学相界内。起初，离开井的油/气温度高于水合物平衡条件。然而，水会将油/气冷却到有利于水合物形成的平衡条件的温度。而且，水合物的形成通常发生在水/气界面。这会给环境带来极大的风险，因为随着天然气水合物颗粒数量的增加，静水压力会下降，天然气水合物会开始分解。天然气水合物在地表分解，会释放出易燃的、甚至可能有毒的气体[3]。

传统上，石油工业通过“完全避免水合物”的方法来应对输送管道中的天然气水合物的形成。这种回避方

* Corresponding author.

E-mail address: ckoh@mines.edu (C.A. Koh)

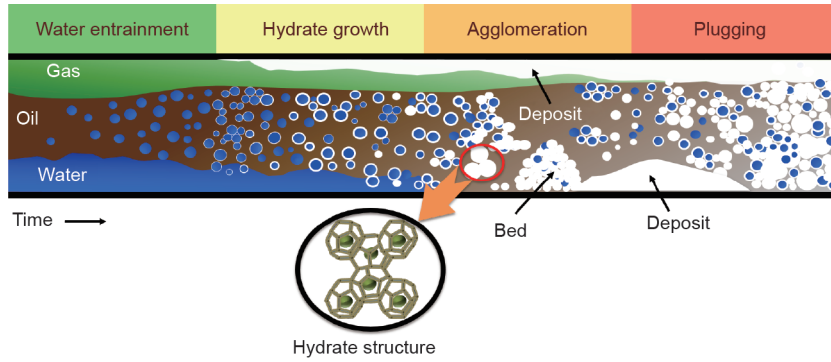


图1. 输送管道中水合物堵塞形成的概念图。图中展示了天然气水合物的分子结构（改编自参考文献[2]）。

法是将大量（体积分数约40%）的热力学水合物抑制剂（THI），如甲醇和乙二醇，注入到管线中以防止形成天然气水合物。这种方法很不经济，特别是当油田全面开采时，必须向管道中注入大量的THI。在过去的10年左右，管线中的天然气水合物处理方法已发生转变。目前的天然气水合物处理方法主要是“水合物管理”法。在这种处理方法中，允许天然气水合物在管线中形成，但是我们可以通过注入少量（体积分数为1%~2%）水合物抑制剂-防结块剂（LDHI-AA）来控制天然气水合物浆液的性质。我们可以通过注入LDHI来控制天然气水合物的一些性质，如天然气水合物颗粒间的内聚力以及粒度分布。这两种性质会影响水合物浆液的黏度，从而影响管线中的天然气水合物的可运输性。

基于固体悬浮液的流变学，我们可以知道，管线中天然气水合物的形成会使浆液的相对黏度（和管线中的压降）增加，这可能影响管线中水合物的可输送性。因此，评估水合物颗粒的可运输性，需要运用天然气水合物浆液的流变性质的前沿知识，这是许多能源应用所必需的，包括天然气的分离、脱盐或封存。

人们已经开展了一些探究和模拟天然气水合物浆液的黏度方面的研究，包括小规模和大规模的调查研究。在小规模调查研究中，研究人员使用大气压和高压流变仪进行黏度测量[4-12]；在大规模的研究中，研究人员使用大规模的流动回路来测量压降并计算浆液的黏度[13-18]。本文回顾了目前文献中现有的不同相对黏度模型，并比较了它们在预测天然气水合物浆液相对黏度方面的表现，并对每个模型进行了讨论和比较。

2. 流变模型

2.1. Camargo-Palermo 模型

目前，石油和天然气工业使用2002年推出的

Camargo-Palermo模型来预测天然气水合物浆液的相对黏度[19]。该模型基于两种不同力之间的力平衡，这两种力决定了悬浮在油相中的水合物聚集体的尺寸。对于流动系统，我们认为有两种对立的力在控制着水合物聚集体的尺寸。第一种力是水合物颗粒之间的内聚力，其增加了水合物聚集体的尺寸；第二种力是剪切力，其作用是破坏水合物聚集体并因此降低水合物聚集体的平均尺寸。另外，Camargo-Palermo模型假定水合物聚集体表现为球形颗粒。用于预测天然气水合物浆液相对黏度的Camargo-Palermo方程式如式（1）、（2）所示。

$$\left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(4-f)} - \frac{F_a \left[1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)}\right]^2}{d_p^2 \eta_0 \dot{\gamma} \left[1 - \varphi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)}\right]} = 0 \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{eff}} = \varphi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)} \quad (2)$$

在式（1）中， d_A 和 d_p 分别为水合物聚集体的直径和单个水合物颗粒的直径， f 为水合物聚集体的分形维数。有几篇文献报道了天然气水合物系统的分形维数 f 值在2~2.7的范围内，而Camargo和Palermo[19]以及Qin等[20]认为 f 的值为2.5。变量 F_a 是水合物颗粒之间的内聚力； φ 是固体颗粒的体积分数； φ_{\max} 是最大充填率，通常它的值是0.74或0.64。变量 η_0 是悬浮液的黏度； $\dot{\gamma}$ 代表系统的剪切速率。式（2）定义了有效水合物体积分数 φ_{eff} 。

一般来说，使用Camargo-Palermo模型预测天然气水合物浆液的相对黏度，我们需要求解式（1）来确定水合物聚集体的尺寸 d_A 。一旦确定了水合物聚集体的尺寸，则可以使用式（2）计算有效水合物体积分数 φ_{eff} 。最后，可以使用相对黏度模型计算天然气水合物浆液的相对黏度 η_r ，如下所述。然而，Camargo-Palermo模型中使用了Mills方程，如式（5）。应该指出的是，如果式（1）

提供的水合物聚集体尺寸 d_A 的值小于单个水合物颗粒的原始尺寸 d_p , 即如果 $d_A < d_p$, 则可以假定颗粒保持未聚集状态, 并且有效水合物体积分数等于天然气水合物浆液的体积分数, 即 $\varphi_{\text{eff}} = \varphi$ 。

2.2. 相对黏度模型

由于天然气水合物是固体颗粒, 我们通常用相对黏度来分析天然气水合物浆液的黏度。之所以选择相对黏度用于分析, 是因为它能够在不同含水量以及不同的油黏度上进行比较。相对黏度可以由下式定义:

$$\eta_r = \frac{\eta(T, P, \varphi_{\text{hyd}})}{\eta(T, P, \varphi_{\text{WC}=0})} \quad (3)$$

式中的分子是在特定温度(T)、压力(P)和天然气水合物的体积分数(φ_{hyd})下水合物浆液的黏度, 分母是在相同的温度和压力下连续油相的黏度(即水含量等于零, $\text{WC} = 0$)。本文对3种不同的相对黏度模型进行了讨论和分析: ①Krieger-Dougherty模型; ②Mills模型和③Majid-Wu-Koh模型。

选择Krieger-Dougherty模型应用于这项工作, 是因为它是固体悬浮液最常用的相对黏度模型之一。将我们常用的相对黏度模型与水合物浆液黏度数据进行比较是非常有必要的。选择Mills模型是由于该模型在Camargo-Palermo模型中使用, 同时该模型目前正被石油工业用于预测天然气水合物的相对黏度。最后, 我们选择Majid-Wu-Koh模型是因为该模型由本文作者于近期提出, 并被应用于天然气水合物浆液黏度数据开发中。

2.2.1. Krieger-Dougherty 模型

Krieger-Dougherty模型于1959年被提出。这个模型结合了早期的模型[即Mooney(1951)、Brinkman(1952)和Roscoe(1952)模型], 并使用了有效的文献数据(直到1959年)来拟合模型。式(4)为Krieger-Dougherty模型。

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{\varphi_{\text{eff}}}{\varphi_{\text{max}}}\right)^{B\varphi_{\text{max}}}} \quad (4)$$

在式(4)中, B 是爱因斯坦系数, 它是从广泛的实验数据中得到的。爱因斯坦系数的值在2.5~5的范围内, 而最大充填率[21]通常在0.64~0.74的范围内[22]。

2.2.2. Mills 模型

Mills相对黏度模型于1985年被提出。该模型考虑

了悬浮液的充填和最大充填率。具体来说, 该模型考虑了可以被包裹在颗粒之间的固定化流体。由于流体被截流, 减少了悬浮液的量, 因此增加了系统的整体黏度。综上所述, Camargo-Palermo模型使用Mills模型来预测天然气水合物浆液的相对黏度。公式(5)中给出了Mills模型的等式。对于天然气水合物系统, φ_{max} 的值通常取0.64或0.74 [22]。

$$\eta_r = \frac{1 - \varphi_{\text{eff}}}{1 - \frac{\varphi_{\text{eff}}}{\varphi_{\text{max}}}} \quad (5)$$

2.2.3. Majid-Wu-Koh 模型

Majid等[23]最近提出了一个相对黏度模型, 如式(6)所示, 表示为固体颗粒体积分数 φ 的微分方程。这个微分方程有3个参数。最大充填率 φ_{max} 通常取0.74或0.64 [22,24–26], 但在本文中设定为0.74。对于球体悬浮[24–27], 爱因斯坦系数 B 通常取2.5。但是, 由于天然气水合物颗粒大部分是非球形的, 这个常数可能会有不同的值。式(6)中的最后一个参数是 σ , 它可以作为一个相互的作用/拟合参数。对于天然气水合物浆液系统, σ 可以被用来反映水合物颗粒之间的内聚力。这里值得一提的是, B 和 σ 都不一定是整数。

$$\frac{d\eta}{\eta} = B \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\text{max}}}\right)^{-\sigma} d\varphi \quad (6)$$

Majid等[23]通过将使用模型乳化系统进行的天然气水合物浆液系统的实验数据拟合到该模型中, 获得了 B 和 σ 。在该研究中, 爱因斯坦系数 B 为 5.33 ± 0.73 , 而相互作用参数 σ 为 1.98 ± 0.87 。研究人员使用类似的方法来确定冰浆系统的相应常数。研究表明, 对于冰浆系统, 爱因斯坦系数 B 为 4.25 ± 0.03 , 而相互作用参数 σ 为 0.88 ± 0.01 。当我们将爱因斯坦系数 B 与相互作用参数 σ 进行比较时, 可以看出, 天然气水合物浆液系统的标准偏差大于冰浆系统的标准偏差。由于这些值是通过拟合实验数据获得的, 因此这可能是人工制作出的可用数据集。在这项研究中, 与冰浆系统相比, 天然气水合物浆液系统的相对黏度范围要大得多。

3. 结果与讨论

3.1. 相对黏度的比较和分析

3.1.1. 水合浆液

在本文中, 我们比较了文献中提供的天然气水合物

浆液黏度数据和各种相对黏度模型。值得一提的是,由于每种设备都有其自身的局限性,所以比较两种不同类型的实验研究可能是一个具有挑战性的过程。另外,在各种条件(温度、压力、水合物结构、流体组成,尤其是剪切速率)下进行研究,增加了将数据与相对黏度模型进行比较的复杂性。尽管如此,为了确定每个模型的局限性,将文献数据与相对黏度模型进行比较是可行的。此外,这种比较有助于填补水合物浆液黏度研究中的认知空白。

在这项研究中,收集和比较了来自20个不同研究(由110个数据点组成)的数据[10,12,14–16,19,20,23,28–36]。这些数据来自自己发表的期刊文章或会议记录。我们对收集的数据进行了分析,同时将这些数据以相对黏度的形式呈现出来,如前面定义的式(3)所示。从式(3)中可以看出,水合物浆液的黏度在类似条件下可以用悬浮液的黏度进行标准化。这使得我们可以在所有实验条件(温度、压力和悬浮液的黏度)下对不同水合物体积分数进行比较。应该指出的是,收集的数据有不同的剪切速率。在这项研究中,我们间接评估了剪切速率的影响。具体而言,系统的剪切速率被用在Camargo-Palermo模型中以确定水合物聚集体粒度。

天然气水合物浆液在各种天然气水合物体积分数下的相对黏度比较结果见图2[10](天然气水合物系统)和图3[10](模型水合物系统)。图2的结果来自对天然气水合物浆液的研究。这些研究使用了甲烷、甲

烷/乙烷混合物和二氧化碳等天然气水合物形成剂。另一方面,图3的结果来自使用模型水合物如环戊烷、四丁基溴化铵(TBAB)和四丁基氟化铵(TBAF)的研究,其在大气压条件下是稳定的。我们将这些结果区分开来,是因为模型水合物的性质可能不同于天然气水合物。实际上,TBAB被称为半笼形包合物,其中水合物形成剂TBAB可以参与构成笼形结构。在这组对比中,3个不同的相对黏度模型也在图2和图3中给出。对于Krieger-Dougherty和Mills模型,我们选择了两种不同的最大充填率(0.64和0.74);而对于Majid-Wu-Koh模型,最大充填率设置为0.74。

如前所述,本研究收集的数据来自于不同条件下进行的研究,包括使用不同天然气水合物形成体(不同气体组成)进行的实验。因此,不同的天然气水合物结构的形成取决于气体组成。图2显示了对两种类型的天然气水合物结构的研究结果:结构s I (s I)和结构s II (s II)。s I天然气水合物中的每个单元晶胞由两个 5^{12} 水笼和6个 $5^{12}6^2$ 水笼组成,每个单元晶胞包含46个水分子。图2所示的s I水合物由纯甲烷、乙烷或氙形成。s II天然气水合物中的每个单元的16个 5^{12} 水笼和8个 $5^{12}6^4$ 水笼组成,每个单元晶胞含有136个水分子。图2所示的s II天然气水合物是由甲烷、乙烷和丙烷的混合气体形成的。

从图2和图3中可以看出,水合物浆液的相对黏度可高达3400。在分析收集到的数据时,可以在图2中看

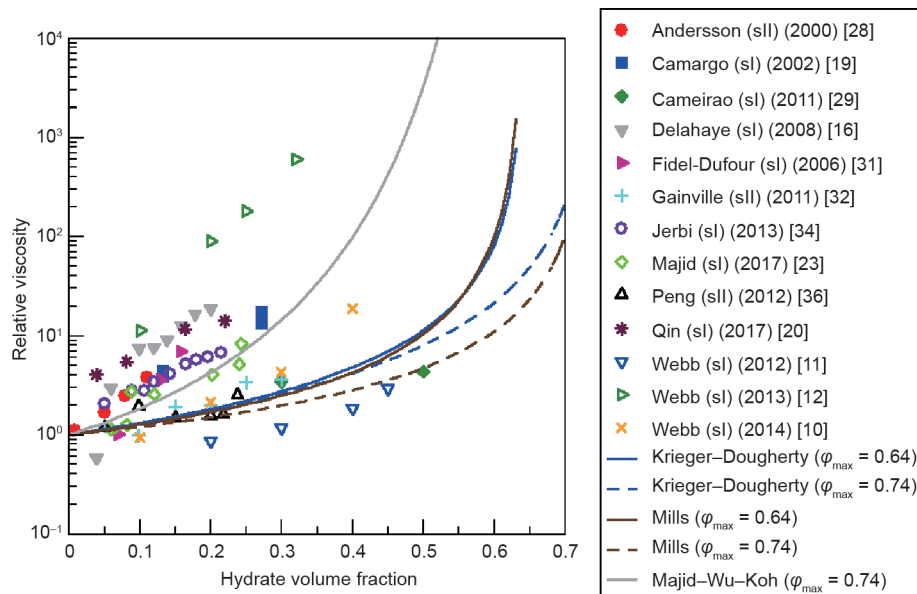


图2. 不同研究中3种不同模型的天然气水合物浆液的相对黏度与水合物体积分数的函数关系的对比[10]。图中标记了每项研究的水合物结构。s I和s II分别代表天然气水合物结构I和结构II。

到Webb等[12]获得的数据与所有其他实验结果相比,具有较高的相对黏度。我们认为这些较高的相对黏度值是由于研究中使用的模型乳液系统所造成的。在研究工作中,使用由十二烷、Aerosol OT和水组成的模型系统。我们观察到该混合物形成微乳液,对其进行动态光散射(DLS)分析显示出水滴的大小在20~50 nm的范围内。这种小液滴和随后产生的天然气水合物颗粒可能使浆液的相对黏度更高。

从图3可以看出,从Zylyftar等[4]获得的数据由恒定水合物体积分数下的不同相对黏度值组成。在该研究工作中,笔者在不同盐浓度(质量分数为0~15%)和剪切速率($1\sim 100\text{ s}^{-1}$)下以恒定水合物体积分数对环戊烷水合物进行了研究。目前的调查结果显示,Majid-Wu-Koh模型具有最佳剪切速率。

在实验数据和预测模型之间进行对比时,观察到水合物浆液的相对黏度随着水合物体积分数的增加而迅速增加。比较本文讨论的3种模型,Krieger-Dougherty和Mills模型表现相对相似,随着相对黏度的增加,固体浓度相对减小,直至水合物体积分数为40%或50%;另一方面,对于Majid-Wu-Koh模型,相对黏度对相同范围内颗粒浓度的变化更敏感,具体而言,随着固体浓度的增加,其相对黏度迅速增加。

3.1.2. 冰浆的相对黏度

为了解浆液的流动性质以优化系统,已经对冰浆的流变性进行了研究,特别是在制冷系统中。最初关于天

然气水合物浆液黏度的研究着重于探究冰浆的性质,因此,将冰浆的相对黏度与天然气水合物浆液的相对黏度进行比较是有意义的。Rensing等[37]在2011年对冰浆进行了实验并得到结果。在研究工作中,他们研究了水体积分数为0.1~0.7的原油乳液。以冰浆的相对黏度作为含水量/颗粒浓度的函数进行的研究结果示于图4[37]。

图4显示,在低浓度固体冰粒(体积分数小于或等于10%的水)的存在下,相对黏度仅略有增加。然而,随着冰粒体积分数的增加(体积分数高于25%的水),冰浆的相对黏度显著增加。事实上,Rensing等[37]的研究表明,这与屈服应力测量数据一致,如图5所示。屈服应力被定义为材料不再弹性表现的应力。在Rensing的研究中,经过2 h的退火后,在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行的屈服应力测量表明,对于初始水含量小于或等于25%(体积分数)的系统,观察到的屈服应力可忽略不计[37]。因此,得出的结论是,低于25%(体积分数)的水含量的系统可以等效为冰粒不会聚集的稀释系统。但是,含水量高于(或等于)25%(体积分数)时,冰粒聚集并可能阻塞油的运输。这种情况增加了系统的有效体积分数,并因此增加了浆液的整体相对黏度。

类似于天然气水合物浆液的相对黏度,将冰浆相对黏度的实验数据与来自之前考虑的3种不同模型的预测数据进行比较。比较结果如图4所示。从图中可以看出,除Majid-Wu-Koh模型(使用适合天然气水合物的参数)之外,所有其他模型都能够预测相对含水量为10%(体积分数)的冰浆黏度。但是,在含水量较高

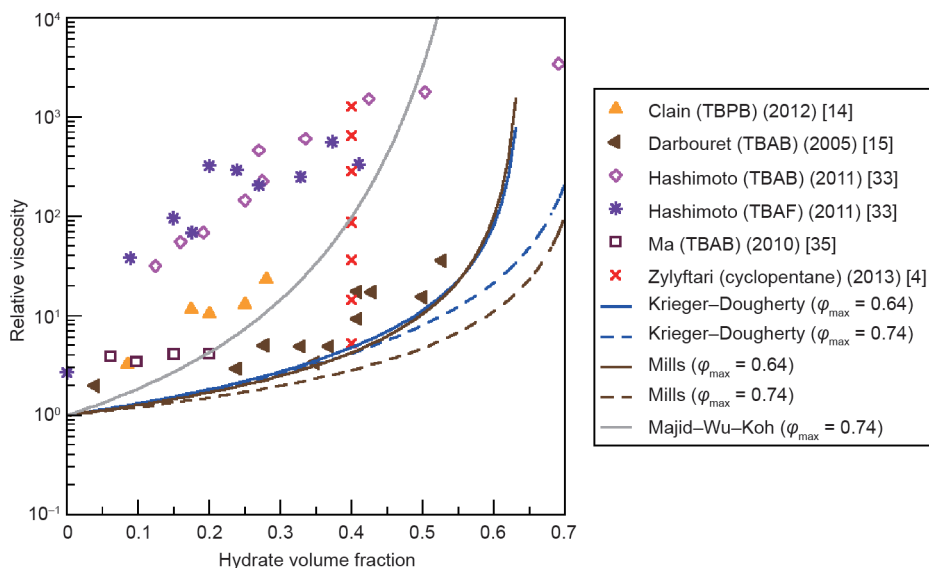


图3. 不同研究中3种不同模型的水合物浆液的相对黏度与水合物体积分数的函数关系的比较[10]。图中标记了水合物前体。TBPB: 四丁基溴化磷。

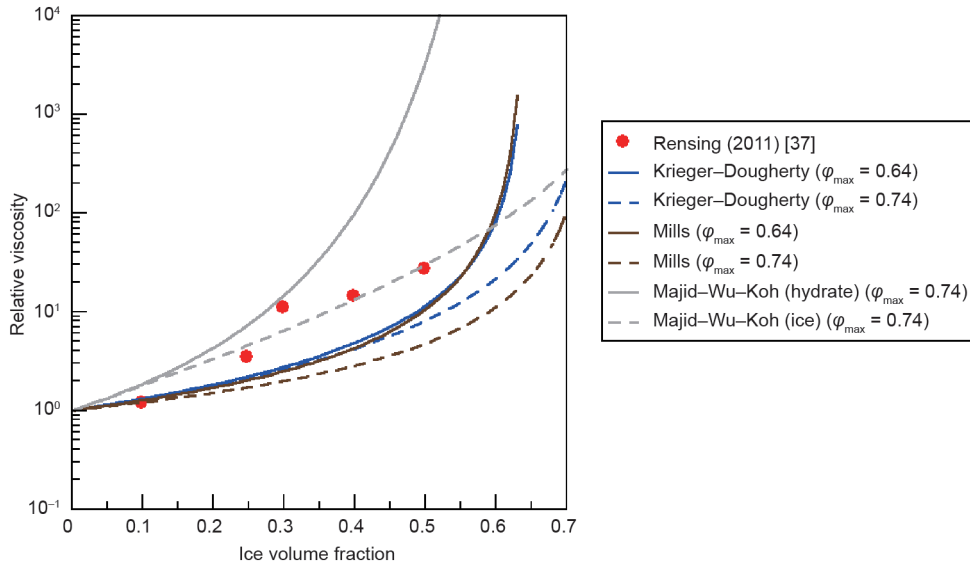


图4. 应用3种不同模型对冰浆的相对黏度与冰体积分数的函数关系进行比较[37]。

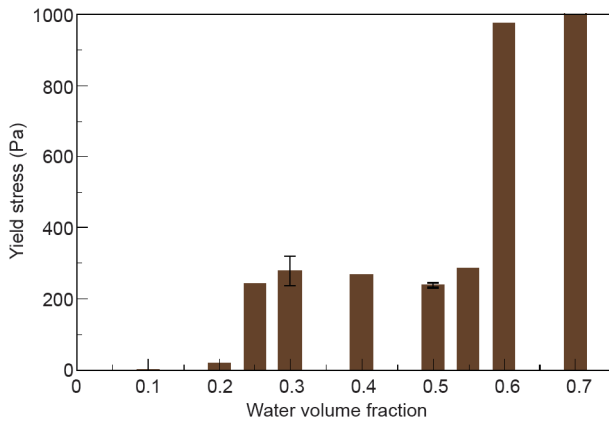


图5. 冰浆的屈服应力与水体积分数的关系（改编自参考文献[37]）。

[含水量高于25%（体积分）]时，所有模型都无法很好地预测冰浆的相对黏度。此外，据观察，水合物系统的Majid-Wu-Koh模型高估了冰浆的相对黏度，而Krieger-Dougherty和Mills模型低估了冰浆的相对黏度。Majid-Wu-Koh模型（使用适合于冰的参数）也在图4中给出，其中拟合度在含水量等于或高于25%（体积分）时是合理的。

对天然气水合物和冰浆的屈服应力也进行了比较[12,37]。甲烷水合物的屈服应力测量结果见图6[12]。当比较天然气水合物浆液与冰浆的屈服应力时，可以看出，对于天然气水合物浆液，水体积分数约为0.25时的屈服应力增加。但是在约0.6的较高水体积分数下，才观察到冰浆屈服应力的增加。屈服应力结果与相对黏度结果相一致，这表明与类似颗粒浓度的冰浆相比，天然气水合物浆液的相对黏度有较大幅度的增加。这一发现

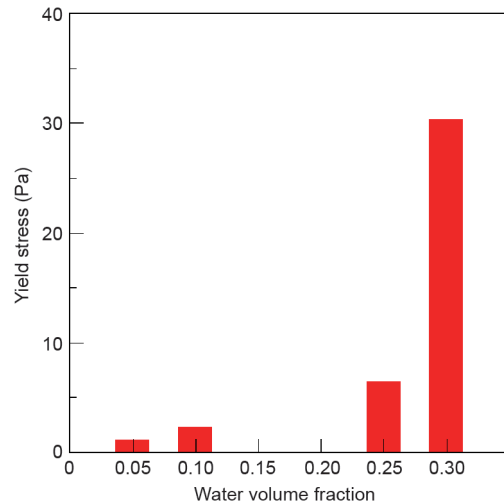


图6. 天然气水合物浆液的屈服应力与水体积分数的函数关系（改编自参考文献[12]）。

提示，与冰浆相比，天然气水合物浆液可能会有更高层次的颗粒团聚[6-8]。

3.2. 误差分析

我们对该研究进行了误差分析，以比较每种模型对于水合物和冰浆的定量性能。通过将实验数据的相对黏度与使用特定模型预测的相对黏度进行比较来进行误差分析。从文献中获得诸如剪切速率、液滴尺寸和油黏度等信息。使用特定模型确定相对黏度的第一步是确定颗粒（水合物/冰）聚集体的平均尺寸 d_A 。如式(1)所示，Camargo-Palermo模型用于确定聚集体的大小。在该分析中，分形维数 f 设定为2.5，内聚力 F_a 设定为 $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，这些是Camargo-Palermo模型中的默认参

数值。接下来,使用式(2)计算浆液的有效体积分数。最后,使用之前讨论的3种模型计算浆液的相对黏度:①Krieger-Dougherty模型;②Mills模型和③Majid-Wu-Koh模型。

一旦预测的相对黏度被计算出来,每个数据点的绝对误差就用式(7)进行计算。在该等式中, $X_{i,data}$ 是从实验数据获得的相对黏度,并且 $X_{i,model}$ 是从模型计算的相对黏度。式(7)中的下标*i*表示数据集中的第*i*个数据点。接下来,使用式(8)计算误差小于30%的数据点的百分比。在这个等式中, n 是误差小于30%的数据点的数量, N 是数据点的总数。使用这种方法,可以评估每个模型的性能:合适数据点的百分比越高,模型的性能越好。

$$\text{Absolute error} = \frac{|X_{i,data} - X_{i,model}|}{X_{i,model}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{Percentage of well-fit data points} = \frac{n}{N} \times 100\% \quad (8)$$

此外,我们还对实验数据和模型预测之间的绝对误差的算术平均值进行了误差分析。这个误差分析的公式为式(9)。该误差分析表明预测值与浆液的相对黏度的实验值的偏差。

$$\text{Average error} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{i,data} - X_{i,model}|}{X_{i,model}} \times 100\% \quad (9)$$

应该指出,在天然气水合物浆液相对黏度的误差分析中,模型水合物的数据(包括环戊烷、TBAB和TBAF的调查数据)未包含在分析中。做出这个决定的原因如下:首先,TBAB水合物是半笼形包合物,这意味着TBAB分子参与水合物水笼的形成。因此,它们的性质可能不同于在天然气水合物系统中物质的性质。第二个原因与系统的过冷度有关,模型水合物如TBAB、TBAF和环戊烷的平衡温度约为4~7.7℃。为了避免结冰,研究人员在冰的融化温度以上(高于0℃)进行了实验。这为系统提供了相对较小的过冷度。相反,天然气水合物实验是在较大的过冷度下进行的。模型水合物系统的较低的过冷度可能会增加水合物颗粒的团聚。因此,浆液可能会有不同的表现。最后,对于天然气水合物系统,还有一个额外的现象需要考虑:油相中天然气分子的饱和会降低油的黏度。在Majid-Wu-Koh模型的开发过程中,已经考虑了饱和度对整体黏度的影响。因此,预计该模型能够被更好地应用于天然气水合物系统

中。另外,Webb等[12]的数据并没有包含在误差分析中,因为Webb等[12]在2013年使用了一种模型微乳液,形成了更小的水合物颗粒(在纳米尺寸范围内)。这个平均误差分析是为了确定目前Majid-Wu-Koh模型的局限性。目前,该模型正在进一步改进中。

3.2.1. 水合物浆液的误差分析

图7(a)给出了具有适合数据点的百分比的比较。分析表明,Majid-Wu-Koh模型比其他两个模型更好。这与预期一致,因为Majid-Wu-Koh模型是使用参考文献[23]中的水合物浆液黏度数据开发的,它拟合了两个参数—— B 和 σ 。应该指出,尽管Majid-Wu-Koh模型是使用为一个特定系统(由模型乳液系统形成的甲烷水合物浆液)收集的数据开发的,但它也能够相对较好地预测其他系统的相对黏度。

如前所述,Majid-Wu-Koh模型能够相对较好地预测天然气水合物浆液的相对黏度,因为其参数是使用天然气水合物相对黏度数据获得和优化的。这表明,与其他固体悬浮体系相比,天然气水合物浆液的行为不同。这一发现并不令人惊讶,因为在水合物浆液系统中出现了一些额外的现象,如水合物颗粒的团聚和沉降。另外,我们知道天然气水合物的形成是迅速的,因此,在天然气水合物形成过程中,水合物颗粒之间可能有未被转化的水被捕获/封闭。被捕获/封闭的水可以改变有效体积分数,从而增加浆液的相对黏度。在比较基于误差分析的性能时,即使Camargo-Palermo模型使用这个方程,Mills模型出乎意料地表现出了最低的效率。分析表明,当最大充填率为0.74时,用Mills模型预测相对黏度所获得的数据中有75%的误差超过30%。

图7(b)证实了我们的看法,即Majid-Wu-Koh模型能更好地预测天然气水合物颗粒体积分数增加时相对黏度的增加。Majid-Wu-Koh模型的平均绝对误差为33%,而其他两个模型的平均绝对误差约为50%。

所有模型的平均绝对误差相对较大(大于33%)。因此有必要了解这个大误差背后的可能原因。我们认为这个大误差可能由以下几个原因造成。第一个原因是形状因素。在3种模型中,水合物颗粒被假定为球形。对于诸如天然气水合物的团聚颗粒来说,可能并非如此。第二个原因是在所有模型中,最大充填率取0.64或0.74。这些数值适用于密排结构的单一球形颗粒,但天然气水合物颗粒的形状可以是非球形的。第三个原因是多分散性会影响预测。在模型中,平均水合物聚集体大小用于

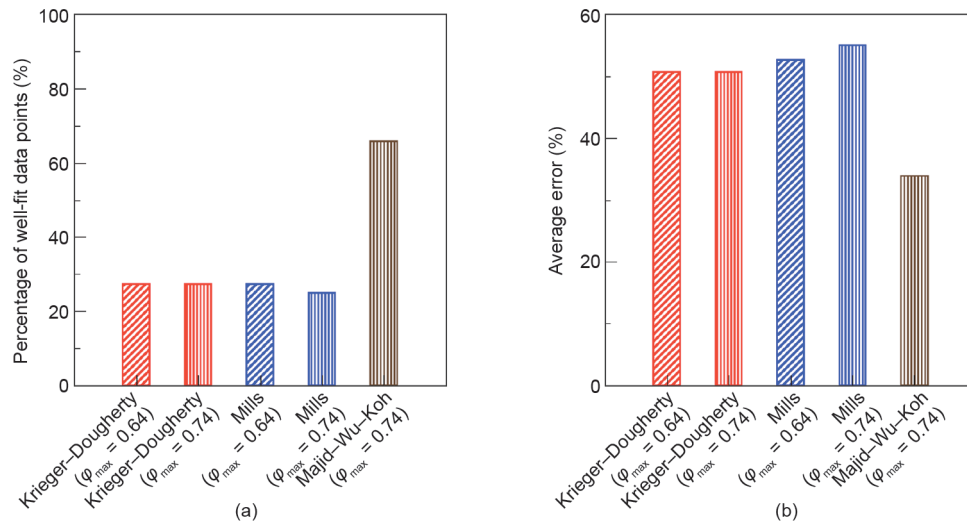


图7. (a) 3个不同模型的天然气水合物浆液相对黏度的相对误差小于30%的拟合数据点的百分比；(b) 每个模型的平均相对黏度误差。

预测相对黏度。对于天然气水合物颗粒团聚的天然气水合物浆液系统，水合物聚集体尺寸的变化可能会影响浆液黏度。最后，这项研究的数据集比较有限。Majid-Wu-Koh模型是使用在某些实验条件（温度、压力和剪切速率）下获得的数据开发的。

3.2.2. 冰浆的误差分析

由于可用的实验数据很少，对冰浆进行的误差分析仅仅采用平均绝对误差，这在图8中可以看出。从所进行的分析可以看出，Krieger-Dougherty模型和Mills模型的性能极其相似。这两款模型的平均误差约为40%。另一方面，Majid-Wu-Koh模型的平均误差降至23%。这个平均误差低于Krieger-Dougherty和Mills模型的平均误差。分析结果表明，Majid-Wu-Koh模型是一个适用性广的模型，可以适用于冰或水合物浆液系统。

3.3. 相对黏度模型的改进

根据本文整理和介绍的天然气水合物浆液的相对黏度的数据，确定了几个对改进目前的相对黏度预测具有重要意义的重要的变量。最重要的变量是水合物体积分数/有效水合物体积分数和系统的剪切速率。从图2和图3中可以看出，在大多数研究中，水合物浆液的相对黏度对水合物颗粒浓度的升高很敏感。具体而言，我们观察到，水合物体积分数的小幅增大会使相对黏度显著增加。这一发现表明水合物体积分数是一个关键参数。因此，在任何实验中，研究人员能够确定系统中形成的实际水合物的量是非常重要的。目前，在大多数研究中，形成的水合物的量都是基于追踪天然气消耗量来计算的，这种

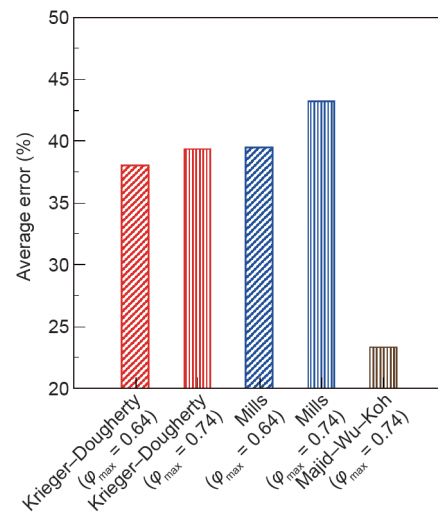


图8. 3种不同模型的冰浆的相对黏度的实验数据和模型预测数据之间的平均误差。

方法具有局限性，除其他因素以外，我们还需要对连续油相的饱和度作出假设。此外，我们假设在形成水合物期间以及在团聚过程中，水合物颗粒之间可能会有一些水被捕获/封闭[2,38,39]，这会增加浆液的相对黏度。因此，为了改善对于相对黏度的预测，天然气水合物的有效体积分数也是关键变量（尽管难以获得）。

除了前面讨论的变量外，为了改善相对黏度模型，我们还可以对其他因素进行进一步的改进。目前，公式中使用的最大充填率设置为0.64或0.74。然而，研究表明，该值可能会发生显著变化，因为该值取决于颗粒的粗糙度。水合物颗粒并不光滑，并且天然气水合物形态可随着表面活性组分如AA的存在而发生改变。因此，我们应该对此进行进一步研究以确定水合物浆液系统的最大充填率。

下一个需要改进的变量是形状因子。文献中提供的大多数相对黏度模型均基于对光滑、球形和固体颗粒的分析。对于天然气水合物浆液系统来说,这可能适用于天然气水合物颗粒相对较小并且很少或没有天然气水合物颗粒聚集的极限情况。然而,在大多数情况下并非如此,天然气水合物聚集体是非球形的。因此,为了改善相对黏度模型,需要进一步评估和研究相对黏度模型中的形状因子的数值。应该指出的是,天然气水合物颗粒的可视化是一个具有挑战性的过程,因为天然气水合物是在高压下形成的,尽管最近的颗粒成像探针技术已经能够原位捕获颗粒形成过程[40],但是实现天然气水合物颗粒的可视化依然十分困难。

4. 总结与结论

本文介绍了天然气水合物浆液的相对黏度的实验数据和3种不同模型的预测数据的对比。3个不同的模型分别是Krieger-Dougherty模型($\phi_{\max} = 0.64$ 和 0.74)、Mills模型($\phi_{\max} = 0.64$ 和 0.74)以及Majid-Wu-Koh模型($\phi_{\max} = 0.74$)。对包含110个数据点的20个实验集的结果进行了比较。这些数据集是从在各种条件(温度、压力、剪切速率和天然气水合物形成剂)下进行的实验获得的。从收集的数据中可以观察到,当天然气水合物体积分数增加到40%或50%时相对黏度显著增加。Krieger-Dougherty方程和Mills方程不能预测相对黏度随着天然气水合物体积分数的增加而快速增加的现象;另一方面,Majid-Wu-Koh模型却能够预测相对黏度的快速增加。对所有这些数据点进行的误差分析表明,与其他两个模型(Krieger-Dougherty和Mills)相比,Majid-Wu-Koh水合物系统模型能更好地预测相对黏度。Majid-Wu-Koh模型预测效果更好,因为该模型是使用天然气水合物浆液的相对黏度数据特别开发的。我们还对具有相似模型的冰浆相对黏度进行了比较。结果表明,在冰粒浓度较低(稀释状态)的情况下,随着冰粒浓度的增加,相对黏度仅有小幅增加。但是,对于大于或等于25%(体积分数)的含水量,随着冰粒浓度的增加,相对黏度会迅速增加。结果还表明,Krieger-Dougherty和Mills模型对冰浆的相对黏度的估计值偏低,而水合物系统的Majid-Wu-Koh模型对冰浆的相对黏度估计值偏高。然而,适用于冰浆系统的Majid-Wu-Koh模型的预测结果比Krieger-Dougherty和Mills模型的预测结果要好得多。本文讨论了相对黏度模型所需的改进并提出了几

点建议。首先,我们需要更好的方法来计算天然气水合物的量和水合物的有效体积分数。其次,实验数据表明,在相似浓度的天然气水合物中,天然气水合物浆液的相对黏度取决于系统的剪切速率。接下来,应考虑最大充填率,因为它可能很大程度上受颗粒粗糙度的影响。因此,还应该研究和改进天然气水合物浆液系统的最大充填率。最后,还应探讨和改善天然气水合物浆液的颗粒形状因子。

本文提供了使用3种不同模型预测天然气水合物浆液的相对黏度,并对预测数值进行了比较。比较结果有助于确定每个模型的性能,并能帮助我们认识到天然气水合物流变学研究中的知识缺口。

Acknowledgements

The authors acknowledge past and current members of Center for Hydrate Research Consortium consisting of BP, Chevron, ConocoPhillips, Petrobras, ENI, ExxonMobil, Halliburton, IMP, Multi-Chem, Nalco Champion, Shell, SPT Group, OneSubsea, Schlumberger, Statoil, and Total for supporting this work. Carolyn A. Koh, William K. Coors Distinguished Chair in Chemical Engineering, acknowledges the Adolph Coors Foundation. Finally, Ahmad A.A. Majid acknowledges Universiti Malaysia Pahang (UMP) under the Ministry of Education (MoE), Malaysia, for sponsoring his studies.

Compliance with ethics guidelines

Ahmad A.A. Majid, David T. Wu, and Carolyn A. Koh declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Sloan ED, Koh CA. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press; 2007.
- [2] Majid AAA, Lee W, Srivastava V, Chen L, Warriar P, Grasso GA, et al. Experimental investigation of gas-hydrate formation and particle transportability in fully and partially dispersed multiphase-flow systems using a high-pressure flow loop. SPE J 2017; pre-print.
- [3] Gilmer MW. Hydrates on suspended bubbles: development of a high pressure counter-flow system and initial measurements [dissertation]. Golden: Colorado School of Mines; 2013.
- [4] Zyliftari G, Lee JW, Morris JF. Salt effects on thermodynamic and rheological properties of hydrate forming emulsions. Chem Eng Sci 2013;95:148–60.
- [5] Peixinho J, Karanjkar PU, Lee JW, Morris JF. Rheology of hydrate forming emulsions. Langmuir 2010;26(14):11699–704.
- [6] Karanjkar PU, Ahuja A, Zyliftari G, Lee JW, Morris JF. Rheology of cyclopentane hydrate slurry in a model oil-continuous emulsion. Rheol Acta

- 2016;55(3): 235–43.
- [7] Karanjkar PU. Evolving morphology and rheological properties of an emulsion undergoing clathrate hydrate formation [dissertation]. New York: City College of the City University of New York; 2012.
- [8] Zyllyftari G. Hydrate forming emulsion: a rheological, thermodynamic and morphological study [dissertation]. New York: City College of the City University of New York; 2014.
- [9] Leopércio BC, de Souza Mendes PR, Fuller GG. Growth kinetics and mechanics of hydrate films by interfacial rheology. *Langmuir* 2016;32(17):4203–9.
- [10] Webb RB, Koh CA, Liberatore MW. High pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-mineral oil emulsions. *Ind Eng Chem Res* 2014;53(17):6998–7007.
- [11] Webb EB, Rensing PJ, Koh CA, Sloan ED, Sum AK, Liberatore MW. High-pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-oil emulsions. *Energy Fuel* 2012;26(6):3504–9.
- [12] Webb EB, Koh CA, Liberatore MW. Rheological properties of methane hydrate slurries formed from AOT + water + oil microemulsions. *Langmuir* 2013;29(35):10997–1004.
- [13] Sinquin A, Palermo T, Peysson Y. Rheological and flow properties of gas hydrate suspensions. *Oil Gas Sci Technol* 2004;59(1):41–57.
- [14] Clain P, Delahaye A, Fournaison L, Mayoufi N, Dalmazzone D, Fürst W. Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow. *Chem Eng J* 2012;193–194:112–22.
- [15] Darbouret M, Cournil M, Herri JM. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants. *Int J Refrig* 2005;28(5):663–71.
- [16] Delahaye A, Fournaison L, Marinhas S, Martínez MC. Rheological study of CO₂ hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration. *Chem Eng Sci* 2008;63(13):3551–9.
- [17] Gaillard C, Monfort JP, Peytavy JL. Investigation of methane hydrate formation in a recirculating flow loop: modeling of the kinetics and tests of efficiency of chemical additives on hydrate inhibition. *Oil Gas Sci Technol Rev IFP* 1999;54(3):365–74.
- [18] Lv X, Shi B, Wang Y, Gong J. Study on gas hydrate formation and hydrate slurry flow in a multiphase transportation system. *Energ Fuel* 2013;27(12):7294–302.
- [19] Camargo R, Palermo T. Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates*; 2002 May 19–23; Yokohama, Japan; 2002. p. 19–23.
- [20] Qin Y, Aman ZM, Pickering PF, Johns ML, May EF. High pressure rheological measurements of gas hydrate-in-oil slurries. *J Non-Newton Fluid Mech* 2017;248:40–9.
- [21] Jeffrey DJ, Acrivos A. The rheological properties of suspensions of rigid particles. *AIChE J* 1976;22(3):417–32.
- [22] Mcgeary RK. Mechanical packing of spherical particles. *J Am Ceram Soc* 1961;44(10):513–22.
- [23] Majid AAA, Wu DT, Koh CA. New in situ measurements of the viscosity of gas clathrate hydrate slurries formed from model water-in-oil emulsions. *Langmuir* 2017;33(42):11436–45.
- [24] Rutgers IR. Relative viscosity and concentration. *Rheol Acta* 1962;2(4):305–48.
- [25] Rutgers IR. Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in Newtonian liquids. *Rheol Acta* 1962;2(3):202–10.
- [26] Mueller S, Llewellyn EW, Mader HM. The rheology of suspensions of solid particles. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 2010;466(2116):1201–28.
- [27] Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *J Colloid Sci* 1951;6(2):162–70.
- [28] Andersson V, Gudmundsson JS. Flow properties of hydrate-in-water slurries. *Ann N Y Acad Sci* 2000;912(1):322–9.
- [29] Cameirao A, Fezoua A, Ouabbas Y, Herri J, Darbouret M, Sinquin A, et al. Agglomeration of gas hydrate in a water-in-oil emulsion. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*; 2011 Jul 17–21; Edimbourg, UK; 2011.
- [30] Darbouret M, Cournil M, Herri JM. Rheological study of a hydrate slurry for air conditioning application. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates*; 2005 Jun 13–16; Trondheim, Norway; 2005.
- [31] Fidel-Dufour A, Gruy F, Herri J. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing. *Chem Eng Sci* 2006;61(2):505–15.
- [32] Gainville M, Darbouret M, Sinquin A. Hydrate slurry characterisation for laminar and turbulent flows in pipelines. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*; 2011 Jul 17–21; Edimbourg, UK; 2011.
- [33] Hashimoto S, Kawamura K, Ito H, Ohgaki K, Inoue Y, Nobeoka M. Rheological study on tetra-n-butyl ammonium salt semi-clathrate hydrate slurries. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*; 2011 Jul 17–21; Edimbourg, UK; 2011.
- [34] Jerbi S, Delahaye A, Oignet J, Fournaison L, Haberschill P. Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop. *Int J Refrig* 2013;36(4):1294–301.
- [35] Ma Z, Zhang P, Wang RZ, Furui S, Xi GN. Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes. *Int J Heat Mass Transfer* 2010;53(19–20):3745–57.
- [36] Peng B, Chen J, Sun CY, Dandekar A, Guo S, Liu B, et al. Flow characteristics and morphology of hydrate slurry formed from (natural gas + diesel oil/ condensate oil + water) system containing anti-agglomerant. *Chem Eng Sci* 2012;84: 333–44.
- [37] Rensing PJ, Liberatore MW, Sum AK, Koh C, Dendy Sloan E. Viscosity and yield stresses of ice slurries formed in water-in-oil emulsions. *J Non-Newton Fluid Mech* 2011;166(14–15):859–66.
- [38] Vijayamohan P, Majid A, Chaudhari P, Sloan E, Sum A, Koh C, et al. Hydrate modeling and flow loop experiments for water continuous and partially dispersed systems. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference 2014*; 2014 May 5–8; Houston, TX, USA; 2014.
- [39] Vijayamohan P, Majid A, Chaudhari P, Sum AK, Dellacase E, Volk M, et al. Selected projects progress: understanding gas hydrate growth in partially dispersed and water continuous systems from flowloop tests. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference 2015*; 2015 May 4–7; Houston, TX, USA; 2015.
- [40] Boxall JA, Koh CA, Sloan ED, Sum AK, Wu DT. Droplet size scaling of water-in-oil emulsions under turbulent flow. *Langmuir* 2012;28(1):104–10.