

· 专题一:石油矿业安全领域学科发展(石油与天然气工程) ·

深水气井水合物流动障碍形成机制 与防治方法研究进展

王志远* 张洋洋 张剑波 童仕坤 孙宝江

中国石油大学(华东)石油工程学院,青岛 266580

[摘要] 明晰深水气井水合物流动障碍形成机制并依此提出水合物防治方法对深水油气开发至关重要。目前国内外关于水合物流动障碍形成机制的理论与实验研究众多,但多集中在油气集输管线内的油基、水基等富液相体系,因此,针对深水气井内的气主导体系进行水合物流动障碍形成机制与防治方法的总结归纳是适宜的且意义重大。本文基于水合物生成、水合物颗粒聚并、水合物沉积、沉积层剥落、沉积层变厚最终堵塞井筒的流动障碍演化共识,概括分析了深水气井水合物流动障碍形成机制。针对完全抑制水合物防治方法的应用不足,总结了两种非完全抑制的防治方法,这些新型的水合物防治思路对深水油气安全高效开发具有一定借鉴意义。

[关键词] 深水气井;水合物生成;水合物沉积;水合物剥落;水合物堵塞;水合物防治

我国南海油气资源丰富,地质储量达 230 亿~300 亿吨,其中 70% 油气资源蕴藏于深水区,国家“十四五”规划纲要也明确提出将深海油气及天然气水合物资源勘探开发利用作为国家攻关重点之一,这说明深水油气高效开发已成为我国重要的战略接替领域。然而,深水油气井控、气井测试及生产工况下气井内均存在一定的水合物流动障碍风险^[1]。水合物流动障碍指管壁水合物层生长对管内流体流动的阻碍作用,意味着气井形成水合物堵塞的概率突增,国际上深水井控及测试过程中发生的水合物堵塞案例如表 1 所示^[2-3]。通常情况下,深水气井发生水合物堵塞会危及作业安全且往往需数天时间来清除处理,因此深水气井水合物堵塞问题将严重影响作业进度,并造成巨大经济损失,使天然气水合物流动障碍形成机制与防治成为国内外深水油气安全高效开发的研究热点之一。

国内外很早就进行了水合物堵塞机理的理论与实验研究,但这些工作多集中在富液相(油基体系^[4]、水基体系^[5])及油气集输管线^[6]、节流阀^[7]等部位的分析,针对深水气井(气主导体系)的水合物



王志远 中国石油大学(华东)教授,国家“万人计划”科技创新领军人才、国家自然科学基金委员会优秀青年基金获得者、教育部青年长江学者,主要从事流动保障、多相流动理论及应用研究。主持或参与国家 973 课题、国家科技重大专项课题、重点研发计划课题、863 课题等 20 余项;授权发明专利 28 件、美国发明专利 4 件,获软件著作权 12 项;发表论文 100 余篇(SCI 150 余篇),获省部级科技进步奖一等奖 4 项、二等奖 2 项。

堵塞研究开展较晚。深水气井水合物流动障碍形成过程受管内运输介质类型、管内流速、管内流型、过冷度等诸多因素的影响,不同管输体系且同一管输体系不同输送状态下的水合物流动障碍形成机制存在较大差异^[8]。因此,迄今为止国内外尚未发展出涵盖气主导体系中各类工况的深水气井水合物流动障碍形成机制,对该机制缺乏清晰认识导致现场水合物防治面临极大挑战:一方面,深水气井水合物生成区域计算、水合物生成沉积堵塞预测的精度均不高,导致水合物防治需求不清不楚;另一方面,传统过度的水合物防治成本较高且对环境的影响较大。因

收稿日期:2021-05-31;修回日期:2021-10-19

* 通信作者,Email:wangzy1209@126.com

本文受到国家自然科学基金项目(51991363,51974350)、中国石油天然气集团有限公司重大科技专项(ZD2019-184-003)和教育部创新团队项目(IRT_14R58)的资助。

表 1 水合物堵塞典型案例^[2, 3]

序号	时间	案例描述	事故危害
1	2017	日本南海海槽某井(水深 1 000 m)测试过程中管柱发生水合物堵塞	影响作业进度 36.5 小时
2	2012	里约热内卢近海 Campos 盆地某井(水深 2 788 m)测试过程中立管发生水合物堵塞	影响作业进度 4 小时
3	2010	墨西哥近海某超深井(水深 1 725 m)测试过程中连续油管发生水合物堵塞	影响作业进度超 11 天
4	2004	巴西近海 Espirito Santo 盆地某井(水深 1 402 m)测试过程中泥线上方的生产立管内发生水合物堵塞	影响作业进度 29 小时
5	2001	巴西东南部海域钻 ESS-107 井钻井过程中发生井涌,井控过程中水合物堵塞压井节流管线	影响作业进度近 70 天
6	2000	墨西哥湾海域某井钻井过程中发生井涌,关井未成功建立循环,导致压井管线、节流管线、防喷器全部堵塞	影响作业进度 6 天
7	1998	英国大西洋沿岸某井(水深 838m)开井时管柱发生水合物堵塞	影响作业进度 2 天
8	1989	墨西哥湾海域某井(水深 945m)钻井过程中发生井涌,关井后建立循环,发现压井管线、节流管线和防喷器全部堵塞	影响作业进度 6 天
9	1986	美国西海岸某井(水深 350m)钻井过程中发生井涌,井控过程中压井管线和节流管线堵塞,造成多次压井失败	影响作业进度 7 天

此,深水气井水合物流动障碍演化机制的探究、水合物高效防治方法的提出,对实现深水油气安全高效开采具有重要意义。

目前,深水气井水合物流动障碍形成机制的提出多源于对反应釜或实验环路内整个水合物堵塞过程的观察和分析,综合实验现象与现场监测结果,发现不论钻井、井控、测试、生产工况还是含自由水、不含自由水气主导体系,深水气井流动障碍均可分为水合物生成、水合物颗粒聚并、水合物沉积、沉积层剥落、沉积层变厚并最终堵塞井筒等几个主要演化过程^[9-11]。基于此共识,本文首先对以上演化过程进行概述及总结,以期进一步理解深水气井水合物流动障碍形成机制,然后讨论了针对水合物流动障碍的传统与新型防治方法,为现场新型高效水合物防治技术的开发提供一些启发。

1 深水气井水合物生成

1.1 水合物生成区域预测

目前主要借助水合物生成热力学来实现深水气井水合物是否生成的判识及水合物生成区域的预测。水合物生成热力学是以相平衡理论为基础的,水合物生成温压条件计算即求解水合物—气—水的三相平衡问题,当深水气井温压处于水合物相平衡条件内时,该区域即为水合物生成区域。水合物生成相平衡温压预测方法主要有经验图版法^[12]、经验公式法^[13]、相平衡常数法(Katz法)^[14]、统计热力学模型法^[15]等。其中,经验图版及经验公式法是目前

计算水合物相平衡条件最简单的方法,但使用范围及计算精度比较有限,且经验公式的建立通常以大量实验数据为依托,比较耗时耗力,实验成本较高,常见的经验公式如表 2 所示。相平衡常数法较经验法计算精度有了一定的提高,但可靠性和通用性比较差。

与此不同,统计热力学模型法具有很强的理论基础、较多的模型参数及繁琐的计算过程,但计算结果准确度高,其为后续的水合物准确预测奠定了基础。常见的水合物热力学模型有水逸度模型^[16]、VdW-P 模型^[17]、Chen-Guo 模型^[18]等(表 3),他们均基于平衡系统内不同组分在各相中化学位或逸度守恒的原则进行计算。为提高这些模型的预测精度,诸多学者常从气体组分逸度、Langmuir 常数及二元交互系数的修正与优化入手,现已成为水合物相平衡预测的研究热点之一。气体组分逸度需借助气体状态方程来计算,这些方程大体可分为立方型气体状态方程(包括 Van der Waals 方程、Redlich-Kwong (RK) 方程、Soave-Redlich-Kwong (SRK)、Peng-Robinson (PR) 方程等)、维里状态方程(包括 Staring 方程、Benedict-Webb-Rubin (BWR) 方程、Benedict-Webb-Rubin-Staring (BWRS) 方程等)及其他形式的状态方程如 Patel-Teja (PT) 方程、Cubic-Plus-Association (CPA) 方程、Valderrama-Patel-Teja (VPT) 方程、PHSC 方程等。气体状态方程的选取直接影响水合物生成相平衡条件的计算精度,鉴于这些状态方程具有各自的使用范围,因此

表2 计算水合物相平衡条件的经验公式

年份	模型名称	经验公式	注释
1934	Hammerschmidt 模型	$T = 8.9 * P^{0.285}$	P, T 分别为相平衡压力和温度;
1981	Makogon 模型	$\log(P) = \beta + 0.0497(T + k T^2) - 1$	$\beta, k, e_1, e_2, A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$
1984	Kamath 模型	$P = \exp(e_1 + e_2/T)$	a, b, c, d 均为经验系数; γ_g 为气体相对密度;
1991	Motiee 模型	$T = -283.24469 + 78.99667 \log P - 5.352544 \log(P)^2 + 349.473877 \gamma_g - 150.854675 \gamma_g^2 - 27.604065 \log(P \gamma_g)$	M_g 为气体相对分子质量
2005	Towler 模型	$T = 13.47 \ln P + 32.47 \ln \gamma_g - 1.675 \ln P \ln \gamma_g - 20.35$	
2012	Ghiasi 模型	$T = A_0 + A_1 M_g + A_2 M_g^2 + A_3 \ln P + A_4 \ln(P)^2 + A_5 M_g \ln P$	
2013	Salufu 模型	$T = A * [\ln P - \ln(B * \gamma_g)]$	
2015	Amin 模型	$\ln T = a + b/P + c/P^2 + d/P^3$	
2015	Safamirzaei 模型	$T = 194.681789 * \gamma_g^{0.044232} * (\ln P)^{0.189829}$	

寻求一种高精度兼顾高适用性的方程难度较大,现实中常本着具体问题具体分析的原则进行选择。客体分子与主体水分子晶格间作用力的大小体现于气体组分在孔穴中的 Langmuir 常数,该常数可由 Kihara 势能模型^[14]、Du-Guo 模型^[19]、Parrish-Prusnitz (P-P) 模型^[20]、Hsieh 模型^[21]、John-Holder 模型^[22]等进行经验修正,这些模型的适用性与深水气井天然气组分、体积含量等因素密切相关,因此针对具体气井进行模型的对比分析可能是有必要的。此外,基于水合物生成实验数据库,采用最小二乘法回归得到 Langmuir 常数的经验公式同样是可行的^[23]。

鉴于统计热力学模型复杂计算引起的低推广性,结合近年来计算机技术的飞速发展,一种以机器学习技术为代表的智能算法逐渐成为诸多学者预测水合物生成热力学条件的首选。Amar 基于显式的 GEP 技术,通过水合物生成实验数据库的测试与学习发现这种智能算法的预测相对误差能达到较低水平^[24]。顾新建等、彭远进等分别运用人工神经网络理论建立了预测水合物生成条件的人工神经网络模型,借助大量实验数据对模型进行训练及测试,论证了模型具有一定的可靠性^[25, 26]。Soroush 等建立了考虑各种混合成分的水合物生成神经网络预测模型,并与诸多经验公式进行了结果对比,发现该模型具有更低的预测误差^[27]。王超首次采用遗传小波神经网络模型对水合物生成条件进行了预测,但预测结果并未进一步与其他预测模型进行对比分析^[28]。除了应用神经网络算法外,支持向量机技术^[29]也被一些学者引入来预测水合物生成条件,但这种技术的可靠性仍需进一步检验,应用智能算法预测水合物生成温压条件的优缺点如表 4 所示。

表3 常用的统计水合物热力学模型

模型名称	表达式
VdW-P 模型	$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0 + \Delta C_p(T - T_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V}{RT} dP$ $= \ln(f_w/f_w^0) - \sum_{i=1}^2 v_i \ln(1 - \sum_{j=1}^{N_C} \theta_{ij})$
Chen-Guo 模型	$\begin{cases} f_i = x_i f_i^0 (1 - \sum_j \theta_j)^a \\ \sum_j \theta_j = \frac{\sum_j f_j C_j}{1 + \sum_j f_j C_j} \\ \sum_i x_i = 1 \end{cases}$

表4 智能算法预测水合物生成温压条件的优缺点

预测方法	优点	缺点
神经网络法	大量样本数据下预测精度较高,操作简单,具有较好推广性	样本数据较少时预测精度将下降,大量实验数据学习训练时收敛速度较慢且易陷入局部最优缺陷
支持向量机(SVM)	需要样本数据较少,预测精度较高,操作简单	求解过程属于二次规划问题,计算量往往巨大,预测花费时间长

深水气井温压场分布同样是确定水合物生成区域不可或缺的一部分,并筒温压场本质在于不同流动条件下并筒多相流动模型的建立与求解。深水气井开发包括钻井、井控、测试、生产等多个作业过程,这些工况下水合物生成区域预测方法基本类似,均是通过综合考虑并筒温度场分布与水合物相平衡特性进行的,深水气井水合物生成区域预测可总结为如下两个步骤^[30]:

(1) 将水合物相平衡温压曲线转换为气井水合物相平衡温度—井深曲线;

(2) 将井筒温度场分布曲线与气井水合物相平衡温度—井深曲线同比例绘制, 两曲线相交区域即为水合物生成区域(图 1)。

注意到两曲线相交区域纵向长度越大代表水合物生成区域越大, 相交区域横向宽度越大, 不仅代表生成区域扩大, 还预示着水合物生成过冷度变大, 此时水合物生成速率较快。

1.2 水合物生成动力学

水合物生成热力学通常认为水合物生成是在极短时间完成, 且水合物生成区域的预测只能解释气井内水合物生成的大体位置, 并不能解释生成区域内水合物具体的生成速率及生长过程。再者, 水合物生成过程常伴随着水合物颗粒的运移沉积、水合物沉积膜的破碎剥离等流动障碍的动态演化过程, 这是水合物生成热力学所不能解释的。因此, 为进一步明晰水合物流动障碍形成机制, 水合物生成动力学需要得到重点关注。

水合物生成速率主要受本征动力学、传热和传质三种机制的控制, 其中本征动力学模型认为控制水合物生长快慢的主要因素在于“反应物”本身, 气体组分、气液界面面积、过冷度、水的矿化度等均属于水合物生长过程中的本征动力学条件。Vysniauskas 等借助使用半间歇搅拌釜研究了甲烷水合物生成动力学, 发现水合物生成主要由成簇反应、水合物晶核形成、水合物晶体生长三步骤组成, 且将气体逸度差视为水合物生成主要驱动力, 根据实验结果首次建立了半经验形式的 Vysniauskas-Bishnoi 模型^[31], 该模型得到了诸多学者的认可。Turner 等则认为过冷度是水合物生成的主要驱动力, 并在 Vysniauskas & Bishnoi 模型基础上提出了简化的水合物生成动力学模型^[32]。Kinnari 等同样将过冷度视为水合物生成驱动力, 并提出了 CSMHyK 动力学模型^[33], 但该模型因未考虑气液

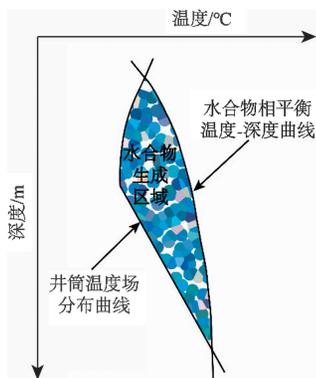


图 1 深水气井水合物生成区域示意图

间的传质传热所导致水合物生成时间略小于真实值。Englezos 等基于结晶学和双膜理论, 综合考虑水合反应的逸度差、水合结晶传质及气液固相平衡规律建立了以微观为基础并适当反映宏观条件的水合物生成动力学模型^[34], 该模型仅有一个调节参数, 计算较为方便, 具有一定推广性。Ribeiro 等讨论了常见水合物动力学模型的主要特征及其局限性, 认为 Englezos 模型与实验数据具有较高的吻合度^[35]。然而, 以上动力学模型多基于反应釜静态体系而建立, 针对深水气井流动体系的水合物生成动力学模型目前研究较少, 属于近几年的研究热点。此外, 水合物生成过程中的水合放热能否及时散失、气体分子向水合物生成界面的扩散快慢均显著制约着水合物的进一步生长, 因此水合物生长传热受限及传质受限模型应运而生, 但这些模型的预测精度仍需进一步提高。鉴于此, 综合考虑水合物生成速率的三个控制机制(水合物生成本征动力学模型、深水气井多相流动及传热特征)以建立贴合现场工况的水合物生成模型已成为研究必需^[11], 如美国科罗拉多矿业大学水合物研究中心就在 CSMHyK 动力学模型基础上建立了流动体系内考虑气液界面传热传质影响的水合物生成综合模型^[36], 但综合模型对现场深水气井的适用性仍需进一步确定。

深水气井水合物流动障碍分析常以环雾流为基础条件, 该条件下井筒可同时出现气—液—固三相流动、气—固两相流动、饱和气单相流动三种流动条件(图 2), 三者又可概括为含自由水与无自由水两种气主导体系。深水气井水合物的生成速率、水合物沉积堵塞机理及堵塞预测模型的建立均需针对三

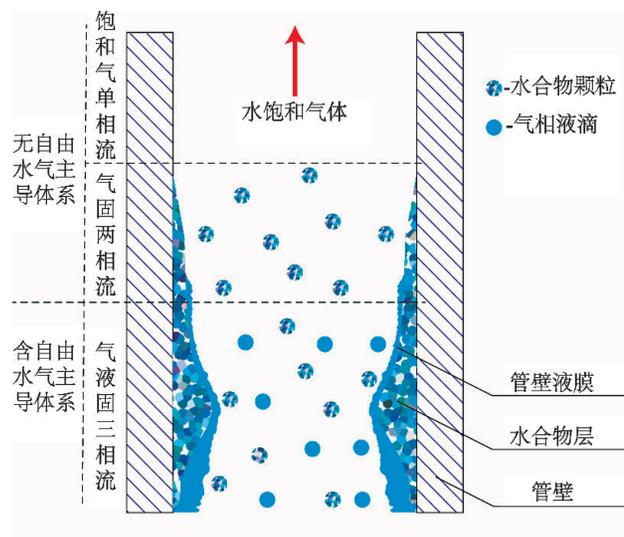


图 2 深水气井环雾流的三种流动条件及两种气主导体系

种流动条件或两种体系进行具体分析。

在含自由水气主导体系中,井筒环雾流可划分管流中心高速流动的气芯区域和管壁附近呈粘性流动的液膜区域两个分区,即液相以气核液滴、管壁液膜两种形式存在,两者在高压低温条件下均会生成水合物,其中气核液滴水合物由液滴表面逐渐向内生长,直至整个液滴完全转化为水合物颗粒(通常认为液滴生成水合物颗粒过程中并不产生显著的粒径变化^[37])。基于此分区,Wang等建立了含自由水气主导体系的水合物生成模型^[11],气相液滴和管壁液膜处水合物生成机理如图3、图4所示。明显地,相较管壁液膜,气相液滴与气体接触更加充分(两者气相接触面积差值可达4倍以上^[38]),因此常认为液滴水合物生成速率大于液膜水合物生成速率^[39]。再者,高流速下管壁液膜与气相液滴处于实时动态平衡^[40],气相液滴与管柱产水量的比值(称为夹带率,可由经验公式或半经验公式^[41]进行求得)随水合物生成不断变化,这会影响到水合物的生成速率。因此,不同时空气相中自由水消耗量的确定同样对水合物生成速率的分析至关重要。一般将井筒划分为多个单元控制体并假设单元控制体温度分布均匀,基于水合物生成前后的质量守恒来逐步计算自由水消耗量^[40]。

特别地,无自由水气主导体系(饱和气单相流)因存在部分水蒸气及微小不溶颗粒,随管内流体不断与低温海水热交换,饱和气仍会在悬浮颗粒上冷凝成核形成小液滴并在管壁冷凝析出自由水^[42]。

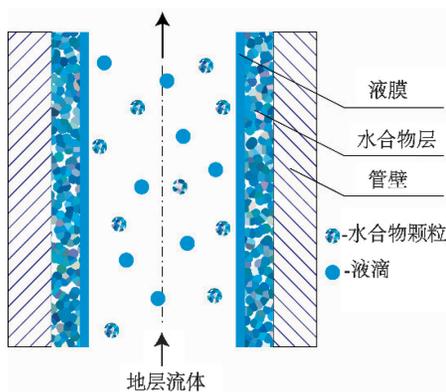


图3 环雾流中气相液滴和管壁液膜分区

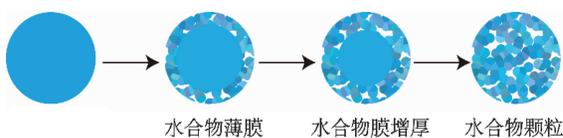


图4 气相液滴水合物颗粒生成过程

当井筒温压处于水合物生成条件时,这种气核冷凝液滴及管壁冷凝液膜同样具有水合物生成风险,如图5所示。基于此,Zhang等综合考虑了水合物本征动力学、传质及传热对无自由水气相中管壁冷凝液膜水合物生成速率和气核液滴水合物生成速率的影响关系,建立了无自由水气相中水合物生成模型^[42],模型预测结果与实验结果误差小于12%。

2 深水气井水合物沉积堵塞机理

2.1 水合物聚并

气核液滴及管壁液膜处水合物生成后沉积前将经历相当时间的运移及聚并,这个过程主要借助水合物颗粒受力及颗粒浓度以决定水合物的临界沉积粒径。再者,井筒气核中心与管壁附近的颗粒受力(水合物颗粒—颗粒、水合物颗粒—液滴、水合物颗粒—液滴—水合物颗粒)差异较大,环雾流条件下液膜水合物在强黏附力作用下会直接沉积到管壁内侧,而气核液滴水合物(水合物颗粒密度与液滴密度相近)将在气核高速携带作用下运移并在适时条件发生聚并及管壁沉积,因此,借助气相液滴水合物分析颗粒聚并及沉积、借助管壁液膜水合物分析水合物的沉积作用已成为研究水合物运移及聚并的主要处理方式。针对水合物颗粒聚并行为,采用微机械测力仪、干涉表面力仪器、原子力显微镜等设备直接测量颗粒间的作用力逐渐成为主要研究方法,聚焦光束反射测量仪、颗粒图像显微镜、高压差示扫描量热仪等微观测量设备则作为补充测试手段被使用。

深水气井体系中水合物颗粒受到的作用力与一般微小颗粒受力类似,主要包括范德华力、液桥力、毛细管力(比液桥力小一点)、固桥力、固固粘附力、剪切力、碰撞力、拖曳力、重力、浮力、静电力、碰撞力等^[43]。其中,基于这些力的数量级对比,固固粘附

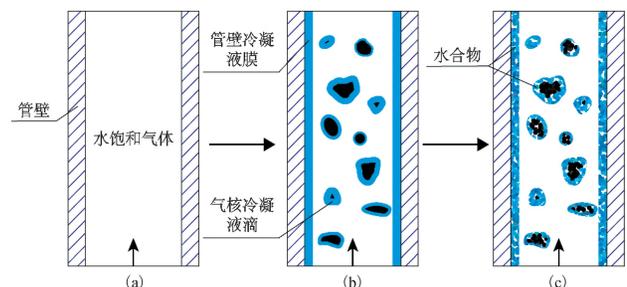


图5 饱和气单相流动中水合物生成示意图^[11]

(a) 饱和气单相流动 (b) 悬浮颗粒、管壁析出冷凝水 (c) 管壁冷凝液膜、气核冷凝液滴生成水合物

力、范德华力、拖曳力、重力、浮力、静电力及碰撞力常被忽略以简化分析^[44]。此外,这些力对水合物颗粒的作用效果也存在差异,通常认为液桥力、毛细管力、固桥力同时作为颗粒的聚并驱动力控制水合物颗粒的平均直径,而剪切力则通过与聚并驱动力的平衡来控制水合物颗粒的最大直径,最终限制水合物颗粒的进一步聚并^[45]。然而,水合物颗粒聚并驱动力的权重占比目前仍未实现统一定论。Austvik 等通过大量实验发现自由水的存在有利于水合物颗粒发挥强亲水特性在颗粒间形成液桥,并认为亲水性水合物颗粒间的液桥力及毛细作用力是将水合物聚并形成堵塞物的主要驱动力^[46]。Liu 等则基于一种改进的摆式液桥模型表述了液桥对水合物内聚力的影响关系^[47]。Camargo、刘海红等同样认为水合物颗粒表面润湿性是颗粒聚并的主要因素,颗粒间液桥力是颗粒聚并的主要驱动力,之后液桥生成水合物转变成固桥,此时固桥力作用下颗粒聚并过程实现不可逆^[48, 49]。针对液桥固化转变为固桥的退火过程,Aman 等、Rao 等发现液桥力将转变为更大的固桥力,此时水合物颗粒间粘附力达到极大值^[50, 51]。Anklam 等通过对范德华力、毛细液桥力和流体剪切力的理论计算证实了液桥力是导致水合物颗粒聚并的主要驱动力^[52]。Rabinovich 等认为颗粒间的毛细管力与液桥体积、液桥长度、颗粒直径等因素相关^[53],Rensing 等直接指出颗粒间的毛细管力会增加系统的相对粘度,间接促进了颗粒间的聚并^[54],颗粒间毛细管力是水合物颗粒间发生聚并的主要原因的观点也被 Koh、Yang 等学者认可^[55, 56]。与将液桥力、固桥力、毛细管力视为水合物颗粒聚并的主要驱动力不同,Fidel-Dufour 及 Colombel 则认为聚并过程是一种准化学反应,其本质上属于水合物颗粒的接触诱导聚集及剪切限制聚集间动态平衡的外在表现。此时认为水合物颗粒聚并不由液桥力引起,而是由水合物颗粒与气相液滴的接触引发,即水合物颗粒通过与液滴接触并诱导其转化为水合物颗粒^[57, 58]。

2.2 水合物沉积

管壁液膜水合物层的生长、气相液滴水合物颗粒的管壁粘附着床统称为水合物沉积^[59]。自由水的存在会极大增强管壁液膜水合物与管壁间的粘附力,以至于可近似认为所有管壁液膜水合物生成后均直接沉积粘附在管壁^[60]。Nicholas 等采用微机械力仪测定了水合物颗粒与金属壁面间的粘附力发

现水合物颗粒—金属壁面粘附力较小,证实了仅有一部分水合物颗粒才会沉积至管壁,即水合物颗粒生成后不一定沉积,仅有当气核液滴水合物经历一段时间运移及聚并达到临界沉积粒径后才会发生沉积^[61]。因此可认为液滴水合物颗粒的沉积量远小于液膜水合物的沉积量,也即管壁液膜水合物沉积是气井发生堵塞的主要原因,气相液滴水合物颗粒的沉积则是气井发生堵塞的部分补充^[62, 63]。然而,当气相产量过高(气芯携液能力过强)时管壁将发生液膜雾化,此时一部分沉积至液膜中的气相液滴及液滴水合物颗粒将随液膜雾化重新被携至气相,一部分管壁液膜水合物甚至有被剪切及剥落的可能性,气井气—液—固三相流动体系中气相液滴水合物颗粒的沉积过程如图 6 所示^[64]。

为分析气相液滴水合物颗粒沉积与非沉积的占比程度,Wang 等、Austvik 等基于气—液—固三相流动体系中气核液滴与管壁液膜的动态平衡,假设管壁液膜水合物生成后全部沉积粘附在管壁,并首次提出“有效沉积系数 S_d ”以表征液膜雾化对液滴水合物颗粒沉积的阻碍程度^[11, 64],也即气相液滴水合物颗粒的实际沉积率,最终建立了水合物颗粒及管壁液膜水合物沉积模型(如表 5 所示)。

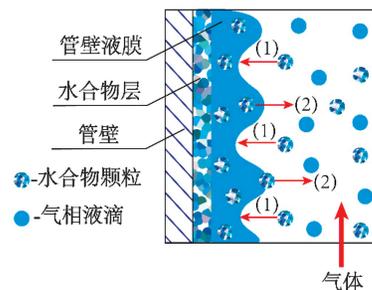


图 6 气井气—液—固三相流动中气相液滴水合物颗粒沉积过程

(1) 气相液滴水合物颗粒沉积(2) 管壁液膜中沉积水合物颗粒因液膜雾化被重新携至气相

表 5 气—液—固三相流动体系中考虑液膜雾化的水合物沉积模型

项目	数学模型
气相液滴水合物沉积量	$m_{hd} = \frac{m_{hc}}{m_e} m_{ld} S_d$
管壁液膜水合物沉积量	$m_{hf} = MR_{ef} dt$
水合物沉积层厚度	$dh = \frac{m_{hf}}{\rho_n \pi D \cdot dL} + \frac{m_{hd}}{\rho_n \pi D \cdot dL}$ $= \frac{m_{hf} + m_{hd}}{\rho_n \pi D \cdot dL}$

有效沉积系数 S_d 是关于过冷度 T_{sub} 、雷诺数 Re 、液体流量 W_l 、表面张力 σ 及斯托克斯值 S_i 等因素的函数,其值的确定对水合物沉积的准确预测具有重要意义。鉴于此,Lorenzo 等借助环路设备进行了大量水合物生成与沉积实验,反推计算得到不同实验工况下的 S_d ,得到取值范围为 4%~6%^[65]。然而,深水气井工况复杂,影响因素众多,现场气水水合物生成后的 S_d 取值具有一定波动性,因此该值的准确获取仍是未来一段时间的研究热点和难点。

随着环雾流中水合物的不断生成及自由水的不断消耗,深水气井流动体系将由气—液—固三相流转变为气—固两相流,此时气井处于水饱和状态且气核均为液滴水合物颗粒,管壁无液膜仅赋存有水合物沉积层。低温环境下这种水饱和气会析出冷凝水,因此气—固两相流中水合物沉积来源于气相液滴水合物颗粒及冷凝水水合物颗粒的两方面沉积^[42]。不同于自由水存在条件下水合物颗粒与管壁间的高强粘附力,气—固两相流中水合物颗粒和管壁间粘附力较小以至于颗粒更难沉积在管壁,此时水合物颗粒主要有滑动、滚动、反弹、沉积等运动状态。针对这些运动状态,目前国内外多借鉴传统的气—固两相流固体颗粒运移动力学理论及气相中单个水合物颗粒沉积模型进行分析。Friedlander 等基于管壁上粉尘颗粒沉积速率的实验提出了描述气相固体颗粒运移的 Free-flight 模型^[66],认为颗粒沉积速率主要取决于颗粒向避免的传输速率和颗粒夹带速率。Guha 等讨论了层流和湍流中颗粒运移及沉积的物理过程并介绍了固体颗粒沉积的最新计算方法^[67]。Luo 等分析了热泳和湍流沉积共同作用下固体颗粒的沉积效率^[68]。Yao 等发现固体颗粒的尺寸、拖曳力、剪切引起的升力、颗粒重力均会影响颗粒的沉积过程,认为颗粒的沉积速度与颗粒尺寸基本呈正相关^[69]。童自翔等通过模拟颗粒随流场的运动,得到了不同粒径固相颗粒在管壁表面上的沉积现象^[70]。Jassim 等基于粒子动力学理论建立了水合物沉积新模型,发现气相固体颗粒的径向运移速度呈“V”形变化,且颗粒的沉积距离随粒径增加而减小,但沉积距离存在临界值^[71]。

针对气—固两相流中水合物颗粒群沉积,通常认为气相水合物颗粒浓度和水合物颗粒朝管壁运移速度决定着颗粒沉积速率^[72],由于无自由水条件下水合物颗粒管壁沉积难度更大,因此颗粒沉积应具有较气—液—固三相流中更小的有效沉积系数 S_d ,此时水合物颗粒水合物沉积模型可表示为表 6。

表 6 气—固两相流体系中的水合物沉积模型

项目	数学模型
气相液滴水合物有效沉积速率	$R_{dh} = V_{dh} C_{he} S_{d2}$
水合物沉积层生长速率	$G = \frac{MR_{dh}}{\rho_h \pi D dL} = \frac{MV_{dh} C_{he} S_{d2}}{\rho_h \pi D dL}$
水合物沉积层厚度	$\delta_D = \int_0^t G dt = \int_0^t \frac{MV_{dh} C_{he} S_{d2}}{\rho_h \pi D} \cdot dL dt$

随着气—固两相流中水合物颗粒的持续沉积,颗粒终将在下游某位置沉积殆尽,此时深水气井将呈饱和气单相流体系。与气—固两相流相同,水饱和气将会在低温管壁析出冷凝水,因此饱和气单相流中水合物沉积只来源于管壁冷凝水所生成的水合物^[42]。针对这种单相流体系,国内外研究目前较匮乏,但可以推测的是水饱和气析出的冷凝水量不会太多,这会极大限制水合物的生成与沉积速率,Rao 等实验发现经过 60 h 的颗粒沉积,管壁水合物层厚度仅有 2 mm,证实了单相流中颗粒沉积存在高耗时、浅沉积等特性^[51]。Rao 等认为水饱和气单相流中管壁水合物沉积与蜡沉积过程可能类似,即分散相扩散至壁面而后析出、沉积^[51],Lingelem 等则认为水合物生长与结冰过程类似^[73]。Nicholas 等提出水饱和气多在气体和管壁接触表面冷凝,并认为冷凝水生成水合物后将在原位沉积,因此饱和气单相流动中水合物沉积速率可等同于水合物生成速率来处理^[74]。

2.3 沉积层剥落

目前关于水合物剥落的定量评估仍未实现,多通过实验进行定性分析^[75]。大量实验发现,水合物沉积的同时伴随着水合物沉积层的剥落,沉积层剥落通常由深水气井内流体的剪切力所驱动,当剪切力足够大时水合物沉积层具有部分剥落甚至全部剥落的可能性^[14, 59, 76]。沉积层是否剥落本质上属于水合物沉积层的稳定性问题,目前多认为沉积层稳定性由流体剪切力与沉积层力学特性两者共同决定。Lingelem 等发现随产气量增大管壁水合物层受到的流体剪切力变大,水合物层被部分剥落的风险极高^[73]。Chen 等借助多相流环路设备进行多种工况下的水合物生成与沉积实验,发现水合物沉积后存在明显的剥落现象,但剥落现象需要管道达到临界流速后才会发生^[77]。宋光春等通过数值模拟证实了流速增大将减小管道横截面上的水合物浓度梯度,水合物分布较均匀,此时不利于水合物的持续沉积^[78]。Lorenzo 等通过环路水合物堵塞实验发现

管道内压降信号在不同过冷度下是部分可逆的,即水合物沉积与剥落交替进行造成压降信号波动,并认为这种现象是流体剪切力突然增加导致的^[79]。宋光春等指出水合物颗粒的六种堆积方式(简单立方堆积、六方堆积、复六方堆积、四面体堆积、角锥堆积、随意堆积)显著影响沉积层的空隙率和力学特性,并认为管壁水合物沉积层是否发生剥落主要由其抗拉强度及抗剪强度决定^[80]。

2.4 水合物堵塞

目前国内外对深水气井内水合物堵塞机理研究尚处于起步阶段,且多通过环路水合物生成与沉积实验进行宏观观察及相关理论分析进行描述。Lingelem 等^[73]及 Sloan 等^[10]初步提出了气相主导系统的水合物沉积堵塞概念模型,认为水合物首先在管壁表面成核然后快速生长,并且在流动剪切应力作用下管壁水合物层发生部分剥落,这些剥落体运移至管道下游继续沉积直至堵塞。Nicholas 等基于流动环路饱和和气单相流中水合物生成实验发现水合物堵塞同时存在两种机理^[81]:(1) 当冷凝水冷却至水饱和度曲线以下时,冷凝水发生聚并在管路中转变为局部水合物团体,此时管路压降将迅速增加;(2) 管壁水合物颗粒的分散沉积则会促使管路压降缓慢增加,并且这种分散沉积层在管壁上具有隔热作用,驱动水合物沉积现象向管道下游延伸直至管道堵塞。然而 Sloan 等却认为水合物颗粒聚并本身并不能解释管道水合物形成过程中观察到的快速压降现象^[82]。Grasso 借助环路水合物生成实验发现水合物沉积可划分为自由水在低温管壁形成管壁液膜、管壁液膜逐渐转变为水合物膜、气相水合物颗粒沉积至水合物膜上形成水合物沉积层三个过程^[59]。Sohn 等借助水合物堵塞实验发现极低含水率时管道水合物堵塞风险较小^[76],原因如下:一是低含水率下水合物的最终生成量受限,二是低含水率下水合物颗粒间的聚并受到一定影响,这种规律同样被 Vijayamohan 等通过室内实验证实^[83]。Liu 认为管柱气主导体系中水合物流动障碍可划分为水合物生成、水合物沉积、沉积层脱落、水合物大量聚集及最终堵塞等演化过程,其中水合物沉积及大量聚集是管柱发生堵塞的直接诱因^[84]。Wang 等通过大量水合物环路实验及理论分析也证实了深水气井水合物流动障碍大体分为水合物生成、水合物聚并、水合物沉积、沉积层剥落、水合物堵塞等几个演化过程^[11],如图 7 所示。

需注意,图 7 只是深水气井水合物流动障碍演

化的大体示意,但考虑到水合物沉积并不一定会引发管柱堵塞,因此回答气井何时发生水合物堵塞成为当务之急。水合物的持续沉积会降低气井过流断面,引发节流效应,产生压力损失和温度变化。基于此,Zhang 等结合气井多相流动模型、水合物堵塞模型计算得到气井压降随无因次水合物层厚度 δ_D 的变化关系^[40](如图 8 所示),当 δ_D 达到 0.45~0.55 时管柱压降增加显著,此时管内流动阻力显著增加且管壁水合物沉积开始产生明显的节流效应,因此 $\delta_{Dc}=0.5$ 可视气井出现水合物堵塞的标志。换言之,当 $\delta_D < \delta_{Dc}$ 时,水合物沉积引起压降较小,管柱流体流动受影响程度小,此时可不必采取防治措施;当

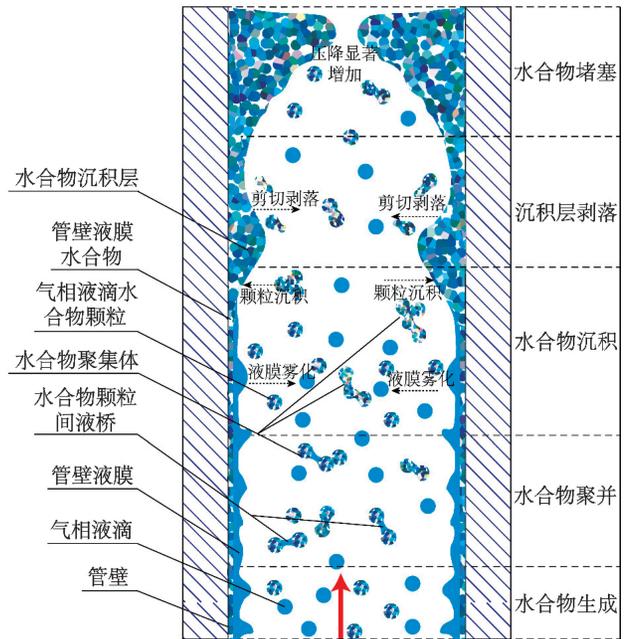


图 7 深水气井水合物流动障碍演化过程示意图

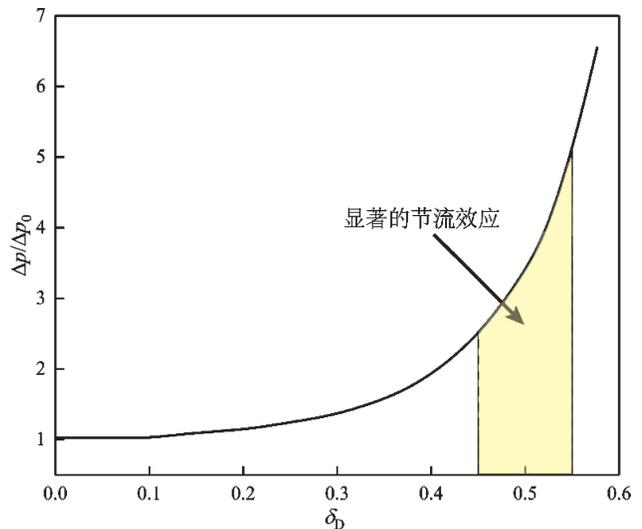


图 8 压降与无因次水合物沉积厚度的关系

$\delta_D > \delta_{Dc}$ 时,气井发生水合物堵塞风险极大,需立刻采取防治措施^[85]。然而,Matthews等通过对比室内环路水合物堵塞结果与现场测试结果,发现室内环路实验过程中堵塞引起的管柱压降等参数并不能很好地扩展到现场^[86],因此,获取适用于现场规模下的环路实验数据并建立可扩展的水合物堵塞预测模型是目前深水气井水合物流动障碍研究的当务之急。

3 深水气井水合物防治方法

3.1 基于完全抑制的水合物防治方法

根据防治的先后顺序及防治原理,深水气井水合物防治方法可分为基于完全抑制方法、基于非完全抑制方法。其中前者作为油气井传统的水合物防治方法又可分为物理法及化学抑制剂法两大类,物理法主要包括隔热保温法^[87]、加热法^[88]、降压法^[81]、涂层法^[89]、脱水法^[90]、重力热管法^[91]、机械清除法^[92]、井下气嘴节流法^[93]等,这些方法施工比较复杂,设备维护困难,施工成本较高,且多属于深水生产过程中水合物生成后的被动处理,以此来防止水合物堵塞具有相当大的滞后性及不确定性。井下节流法虽能有效利用高热地层温度降低井筒水合物生成与堵塞风险,但井下坐放节流器后将无法密切关注井下生产状况,易造成一定程度生产隐患,针对超高压水合物储层,井下节流操作过程还存在防喷管吊装、防喷管系统超压爆裂、失控以及井喷等安全隐患。再者,井下节流器布置难度相对较大,较差的布置质量会导致节流器移位,增加维护难度,因此该法的选取需根据深水储层地质特征及生成行为综合确定。

相较于物理法,化学抑制剂法施工简单、效果

好,该法的具体分类及优缺点如表7所示^[94, 95]。鉴于此,热力学抑制剂和动力学抑制剂间的协同作用成为目前的研究热点,两者复配可能增加水合物形成的抑制时间、提高抑制剂的低温耐性、降低抑制剂的用量,但不同抑制剂间的相互作用及影响机制还需进一步探索^[96]。针对水合物防治难点,Wang等、龙臻等均建议突破传统“抑制生成”的水合物防治思路^[11, 97],尽快着手开发“抑制聚集,防止附着”抑制剂,从而实现水合物颗粒粘附力及抑制剂用量的大幅降低。

3.2 基于非完全抑制的水合物防治方法

3.2.1 基于安全作业窗口的防治方法

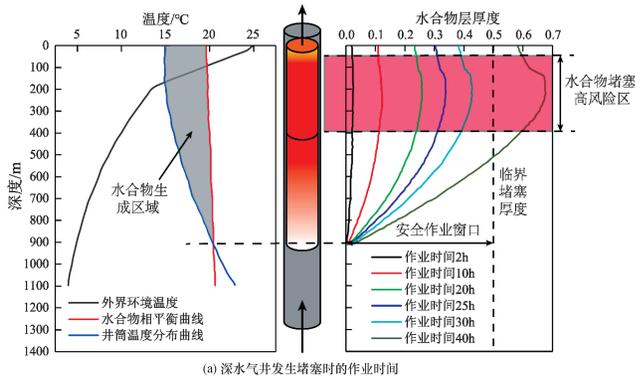
基于以上深水气井水合物堵塞机理的描述,我们深刻认识到气井中“水合物生成不一定沉积,沉积不一定堵塞”,因此摒弃传统的完全抑制水合物生成的防治思路,形成新的基于非完全抑制(允许水合物生成及一定程度沉积)的防治方法已成为大势所趋^[98]。

基于不完全抑制原则,王志远等首次将气井管壁水合物层达到无因次临界厚度 δ_{Dc} 所需的时间定义为深水气井不发生水合物堵塞的安全作业时间窗口(Hydrate Blockage Free Window)^[75, 98]。基于安全作业窗口的水合物防治方法如图9所示,具体实施有以下五个步骤:

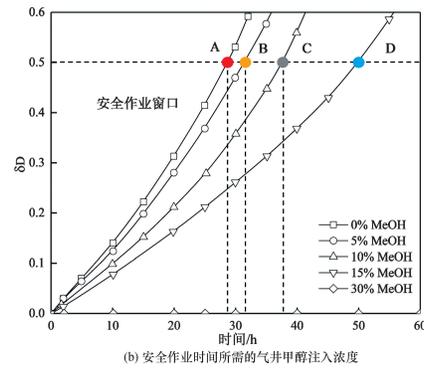
- (1) 计算深水气井井筒温压场分布;
- (2) 确定深水气井水合物生成区域;
- (3) 基于水合物生成动力学及水合物沉积预测模型计算水合物层厚度分布情况;
- (4) 确定深水气井水合物堵塞的时空动态演化规律及安全作业窗口;

表7 化学抑制剂法优缺点

化学抑制剂分类	组成	优点	缺点
热力学抑制剂(高剂量水合物抑制剂)	醇类(甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、二甘醇) 无机盐类(氯化钠、氯化钙、氯化镁及氯化钾)	可显著降低水的活度系数,改变水分子和气体分子间的热力学平衡条件,极大推动深水气井体系远离水合物形成区域	较高浓度(>10wt%)下才有抑制效果,过低的抑制剂浓度反而促进水合物生长;深水气井温度过低时热力学抑制剂将失效;抑制剂注入参数优化设计难度大;存储和注入设备庞大、污染环境
动力学抑制剂(低剂量水合物抑制剂)	水溶性聚合物、某些抗冻蛋白及生物分子	能有效延迟水合物成核生长及诱导时间,较小剂量就能达到热力学抑制剂同等效果	在深水气井低温环境下使用抑制效果有限
防聚剂	聚合物和表面活性剂分子	在封闭井筒或较大过冷度情况下作用效果较好	受限于对油水较弱的分散能力,一般只用于油水共混体系,并不适用深水气井水合物防治



(a) 深水气井发生堵塞时的作业时间



(b) 安全作业时间所需的气井甲醇注入浓度

图 9 基于安全作业窗口的水合物防治方法^[11]

(5) 通过对比安全作业窗口与作业时间大小以确定是否注入抑制剂及注入浓度,制定相应水合物防治措施。

由以上步骤可知,基于安全作业窗口的防治方法允许气井有少量水合物生成及沉积,且借助水合物生成区域及安全作业窗口我们不仅能得到深水气井发生堵塞的位置、时间,还能根据现场具体的作业时间判定是否需要注入抑制剂、精准制定注入浓度等参数,从而大大降低抑制剂用量,降低作业成本。

3.2.2 优化气井测试制度的防治方法

针对深水气井测试工况,需花费一定时间进行井下取样并获取气井稳定生产条件下的相关测试数据。通常气井产能测试需要涵盖低、中、较高、高至少四种级别产量测点,其中常规测试工作制度一般由低产量向高产量正序进行或高产量向低产量逆序进行。不论正序还是逆序测试制度,只要测试产量低于水合物生成的临界产量,气井就会发生水合物生成、聚并、沉积与堵塞;反之,当测试产量超过临界产量时,井筒温压条件将不满足水合物相平衡条件,此时气井水合物生成风险较低且已生成的水合物将开始逐渐分解。除此之外,深水高压高渗储层中气井测试产量稳定时间一般较短,因此气井的测试总时长影响并不会因测试顺序的调整而发生较大变化。鉴于此,Zhang 等、李相方等提出通过优化产能测试井的测试顺序即采用变测试制度(图 10)来预防水合物堵塞是理论可行的^[40, 99]。气井测试制度的优化具有操作简单、低成本、环保、显著降低水合物堵塞风险等优点为水合物防治提供了新思路,但变测试制度可能会改变气井解释方法和气藏评价方式,因此该法的现场实施及具体效果仍需进一步研究。李相方等还提出若深水气井无出砂、无应力敏感、无反凝析、不产水,则放弃低、中、较高、高至少四

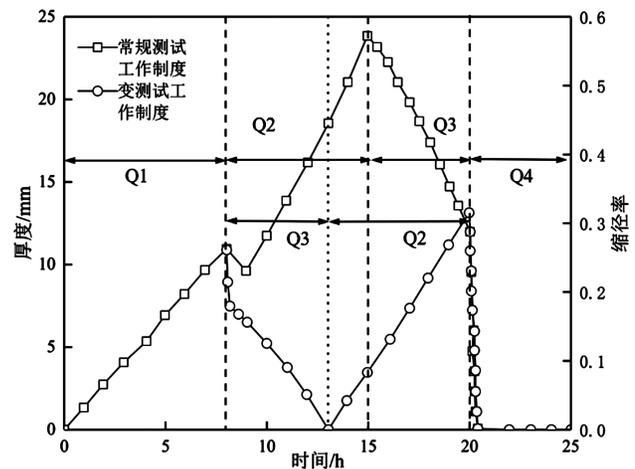


图 10 气井变测试工作制度预防水合物堵塞示意图^[11]

种级别产量测点,采用较高、高二级或中、较高、高三级产量测点也不失为降低水合物堵塞风险的一种可选手段^[99]。

4 结论及展望

作为深水油气高效开发过程中不可避免的风险之一,气井水合物流动障碍会严重影响作业进度并造成巨大经济损失,明晰水合物流动障碍形成机制并提出相应防治方法成为国内外深水油气安全高效开发的关键。本文分别从水合物生成、水合物聚并、水合物沉积、沉积层剥落、沉积层变厚最终堵塞井筒等几个过程对深水气井水合物流动障碍形成机制进行概括,简要介绍了基于完全抑制及两种非完全抑制的水合物防治方法,以期为深水油气流动保障研究及油气开发工程提供一定参考和借鉴。对于气井水合物流动障碍的研究,未来可侧重于以下几个方面:

(1) 目前多借助水合物相平衡理论及井筒多相流动模型分别计算气井水合物相平衡温度—井深曲

线及井筒温度场分布曲线,两者交叉以获得气井水合物生成区域。但这仅是理论计算结果,需结合现场气井水合物生成区域监测以进一步佐证,提高理论计算结果的可信度。此外,建立适用实际生产情况的气井水合物生成速率计算模型同样是一个极具挑战性的课题。

(2) 颗粒受力测量为主、颗粒浓度测试为辅是研究水合物颗粒聚并行为的主要手段,两者虽能得到准确测量结果,但限于颗粒聚并机理的认识不完善,不同颗粒受力作为聚并驱动力的权重占比并不明晰,因此辨识水合物颗粒聚并的主要驱动力并提出削弱方法是水合物流动障碍防治的重要研究方向。

(3) 水合物颗粒生成不一定沉积,常采用有效沉积系数 S_d 来表征液膜雾化对液滴水合物颗粒沉积的阻碍程度,颗粒沉积同时伴随着水合物沉积层的剥落,说明水合物沉积不一定堵塞管柱,有效沉积系数 S_d 取值及沉积层剥落评估成为准确计算水合物沉积速率及沉积量的关键。然而,深水气井工况复杂、影响因素众多, S_d 取值具有波动性,且沉积层剥落多通过实验定性判定,因此 S_d 值的准确获取及沉积层剥落的定量评估是未来一段时间的研究热点和难点。

(4) 国内外学者多通过环路水合物生成与沉积实验的宏观观察及相关理论分析进行深水气井水合物堵塞机理的描述,但实验工况与气井实际工况存在较大差异,获取的实验结果对气井水合物具体堵塞位置及堵塞所需时间的指导意义有限。因此,基于大量水合物堵塞实验数据建立适用现场工况的水合物堵塞预测模型是深水气井水合物流动障碍研究的当务之急。

(5) 鉴于完全抑制水合物防治方法对深水气井流动障碍防治的局限性,亟需开展深水气井水合物流动障碍高效防治的研究。在“水合物生成不一定沉积,沉积不一定堵塞”的认识基础上,一种基于安全作业窗口、优化气井测试制度的非完全抑制水合物防治方法已被提出,但这些新方法的应用效果需现场进一步验证。

参 考 文 献

- [1] 王志远,张剑波,孟文波,等.深水气井天然气水合物生成、沉积特性与防治方法.石油学报,2021,42(6):776—790.
- [2] Yu T, Guan GQ, Abudula A. Production performance and numerical investigation of the 2017 offshore methane hydrate production test in the Nankai Trough of Japan. Applied Energy, 2019, 251: 113338.
- [3] Vitor de Assis J, Mohallem R, Trummer S, et al. Hydrate remediation during well testing operations in the deepwater campos basin// SPE/ICoTA Coiled Tubing & Well Intervention Conference & Exhibition, 2013.
- [4] Straume EO, Kakitani C, Merino—Garcia D, et al. Experimental study of the formation and deposition of gas hydrates in non—emulsifying oil and condensate systems. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 111—126.
- [5] Song GC, Li YX, Wang WC, et al. Investigation of hydrate plugging in natural gas + diesel oil + water systems using a high—pressure flow loop. Chemical Engineering Science, 2017, 158: 480—489.
- [6] 杨军杰,蒲春生.集气管线天然气水合物生成理论模型及堵塞预测研究.天然气地球科学,2004,15(6):660—663.
- [7] 常亨.阀门动作时水合物生成的预测与防治研究.青岛:中国石油大学(华东),2015.
- [8] 张剑波.深水井控环雾流条件下天然气水合物沉积堵塞机理研究与规律分析.青岛:中国石油大学(华东),2018.
- [9] Ruggeri L, Aman Z, Kozielski K, et al. Experiments and modelling of hydrate deposition in gas—dominated pipelines// 9th International Conference on Gas Hydrates, 2017.
- [10] Sloan D, Koh C, Sum AK, et al. Natural gas hydrates in flow assurance. Gulf Professional Publishing, 2010.
- [11] Wang ZY, Sun BJ, Gao YH. Technologies for hydrate management in deepwater gas well. Natural Gas Hydrate Management in Deepwater Gas Well. Singapore: Springer Singapore, 2020: 181—204.
- [12] 周安,罗光熹,王素云.天然气水化物生成温度图解法.油田地面工程,1989,8(2):23—30,4.
- [13] Bozorgian A. Methods of predicting hydrates formation. Advanced Journal Of Science and Engineering, 2020, 1(2): 34—39.
- [14] Solan ED, Koh CA. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press, 2008.
- [15] Munck J, Skjold—Jørgensen S, Rasmussen P. Computations of the formation of gas hydrates. Chemical Engineering Science, 1988, 43(10): 2661—2672.
- [16] Klauda JB, Sandler SI. A fugacity model for gas hydrate phase equilibria. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(9): 3377—3386.
- [17] Waals JH, Platteeuw JC. Clathrate solutions. Advances in Chemical Physics, 2007.
- [18] 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.
- [19] Du Y, Guo TM. Prediction of hydrate formation for systems containing methanol. Chemical Engineering Science, 1990, 45(4): 893—900.
- [20] Parrish WR, Prausnitz JM. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1972, 11(1): 26—35.
- [21] Hsieh MK, Ting WY, Chen YP, et al. Explicit pressure dependence of the Langmuir adsorption constant in the van der Waals—Platteeuw model for the equilibrium conditions of clathrate hydrates. Fluid Phase Equilibria, 2012, 325: 80—89.

- [22] John VT, Papadopoulos KD, Holder GD. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *AIChE Journal*, 1985, 31(2): 252—259.
- [23] Moradi G, Khosravani E. Application of PRSV₂ equation of state to predict hydrate formation temperature in the presence of inhibitors. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 333: 18—26.
- [24] Nait Amar M. Prediction of hydrate formation temperature using gene expression programming. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 89: 103879.
- [25] 顾新建, 韩小辉, 王胜杰, 等. 用人工神经网络预测天然气水合物的生成. *天然气工业*, 2003, 23(5): 102—104, 150.
- [26] 彭远进, 刘建仪, 张烈辉. 天然气水合物生成条件的神经网络方法预测. *天然气工业*, 2006, 26(7): 85—87, 157.
- [27] Soroush E, Mesbah M, Shokrollahi A, et al. Evolving a robust modeling tool for prediction of natural gas hydrate formation conditions. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 2015, 12: 45—55.
- [28] 王超. 基于智能算法的含酸性气体甲烷水合物形成条件预测研究. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
- [29] 郑秋梅, 商振浩, 王风华, 等. 基于深度神经网络和支持向量机的海底管线水合物生成预测模型. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(5): 46—51.
- [30] Wang ZY, Sun BJ, Wang XR, et al. Prediction of natural gas hydrate formation region in wellbore during deep—water gas well testing. *Journal of Hydrodynamics, Ser B*, 2014, 26(4): 568—576.
- [31] Vysniauskas A, Bishnoi PR. A kinetic study of methane hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, 1983, 38(7): 1061—1072.
- [32] Turner D, Boxall J, Yang S, et al. Development of a hydrate kinetic model and its incorporation into the OLGA2000 transient multiphase flow simulator// 5th International Conference on Gas Hydrates, 2005.
- [33] Kinnari K, Labes CC, Lunde K, et al. Hydrate plug formation prediction tool: an increasing need for flow assurance in the oil industry// The 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008.
- [34] Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai PD, et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42(11): 2647—2658.
- [35] Ribeiro CP Jr, Lage PLC Jr. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(8): 2007—2034.
- [36] Zerpa LE, Sloan ED, Sum AK, et al. Overview of CSMH₂K: a transient hydrate formation model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 98/99: 122—129.
- [37] Taylor CJ, Miller KT, Koh CA, et al. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(23): 6524—6533.
- [38] Aman ZM, Di Lorenzo M, Kozielski K, et al. Hydrate formation and deposition in a gas—dominant flowloop: Initial studies of the effect of velocity and subcooling. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 1490—1498.
- [39] Wang ZY, Yu J, Zhang JB, et al. Improved thermal model considering hydrate formation and deposition in gas—dominated systems with free water. *Fuel*, 2019, 236: 870—879.
- [40] Zhang JB, Wang ZY, Sun BJ, et al. An integrated prediction model of hydrate blockage formation in deep—water gas wells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 140: 187—202.
- [41] Pan L, Hanratty TJ. Correlation of entrainment for annular flow in horizontal pipes. *International Journal of Multiphase Flow*, 2002, 28(3): 385—408.
- [42] Zhang JB, Wang ZY, Liu S, et al. Prediction of hydrate deposition in pipelines to improve gas transportation efficiency and safety. *Applied Energy*, 2019, 253: 113521.
- [43] 张文斌, 祁海鹰, 由长福, 等. 碰撞诱发颗粒团聚及破碎的力学分析. *清华大学学报(自然科学版)*, 2002, 42(12): 1639—1643.
- [44] 崔燕春. 深水气井测试水合物沉积堵塞机理及预测. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [45] Zerpa LE, Aman ZM, Joshi S, et al. Predicting hydrate blockages in oil, gas and water—dominated systems. *Offshore Technology Conference*, 2012.
- [46] Austvik T, Li XY, Gjertsen LH. Hydrate plug properties: formation and removal of plugs. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2000, 912(1): 294—303.
- [47] Liu CW, Zhang CR, Zhou CR, et al. Effects of the solidification of capillary bridges on the interaction forces between hydrate particles. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 4525—4533.
- [48] Camargo R, Palermo T. Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltic crude oil// 4th International Conference on Gas Hydrates, 2002.
- [49] 刘海红, 李玉星, 王武昌, 等. 水合物聚集影响因素及正交试验研究. *油气储运*, 2013, 32(11): 1232—1236.
- [50] Aman ZM, Brown EP, Sloan ED, et al. Interfacial mechanisms governing cyclopentane clathrate hydrate adhesion/cohesion. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2011, 13(44): 19796—19806.
- [51] Rao I, Koh CA, Sloan ED, et al. Gas hydrate deposition on a cold surface in water—saturated gas systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(18): 6262—6269.
- [52] Anklam MR, York JD, Helmerich L, et al. Effects of antiagglomerants on the interactions between hydrate particles. *AIChE Journal*, 2008, 54(2): 565—574.
- [53] Rabinovich YI, Esayanur MS, Moudgil BM. Capillary forces between two spheres with a fixed volume liquid bridge: theory and experiment. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2005, 21(24): 10992—10997.
- [54] Rensing PJ, Koh CA, Sloan ED. Simulation of hydrate aggregate structure via the discrete element method// *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, 2008.
- [55] Aman ZM, Joshi SE, Sloan ED, et al. Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 376(1): 283—288.

- [56] Yang S, Kleehammer DM, Huo Z, et al. Micromechanical measurements of hydrate particle attractive forces//15th Symp. on Thermophysical Properties, 2003.
- [57] Fidel—Dufour A, Gruy F, Herri JM. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(2): 505—515.
- [58] Colombel E, Gateau P, Barré L, et al. Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water in oil emulsions. *Oil & Gas Science and Technology—Revue De l'IFP*, 2009, 64(5): 629—636.
- [59] Grasso GA. Investigation of hydrate formation and transportability in multiphase flow systems. Colorado School of Mines, 2015.
- [60] Aspenes G, Dieker LE, Aman ZM, et al. Adhesion force between cyclopentane hydrates and solid surface materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(2): 529—536.
- [61] Nicholas JW, Dieker LE, Nuebling L, et al. Experimental investigation of deposition and wall growth in water saturated hydrocarbon pipelines in the absence of free water// Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008.
- [62] Jassim EI. Locating hydrate deposition in multiphase compressed natural gas flow lines using computational fluid dynamics techniques. Memorial University of Newfoundland (Canada), 2008.
- [63] Wang ZY, Zhao Y, Sun BJ, et al. Modeling of hydrate blockage in gas-dominated systems. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 4653—4666.
- [64] Wang ZY, Zhang JB, Sun BJ, et al. A new hydrate deposition prediction model for gas-dominated systems with free water. *Chemical Engineering Science*, 2017, 163: 145—154.
- [65] di Lorenzo M, Aman ZM, Kozielski K, et al. Underinhibited hydrate formation and transport investigated using a single—pass gas—dominant flowloop. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 7274—7284.
- [66] Friedlander SK, Johnstone HF. Deposition of suspended particles from turbulent gas streams. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1957, 49(7): 1151—1156.
- [67] Guha A. Transport and deposition of particles in turbulent and laminar flow. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2008, 40(1): 311—341.
- [68] Luo XW, Yu SY. Deposition of particles in turbulent pipe flow. *China Particuology*, 2006, 4(1): 31—34.
- [69] Yao J, Fairweather M, Zhao YL. Numerical simulation of particle deposition in turbulent duct flows. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(8): 3329—3341.
- [70] 童自翔, 何雅玲, 李冬, 等. 应用格子 Boltzmann 方法研究颗粒横掠管束的沉积过程. *工程热物理学报*, 2014, 35(9): 1802—1806.
- [71] Jassim E, Abdi MA, Muzychka Y. A new approach to investigate hydrate deposition in gas-dominated flowlines. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2010, 2(4): 163—177.
- [72] Zhang HF, Ahmadi G. Aerosol particle transport and deposition in vertical and horizontal turbulent duct flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 2000, 406: 55—80.
- [73] Lingelem MN, Majeed AI, Stange E. Industrial experience in evaluation of hydrate formation, inhibition, and dissociation in pipeline design and operation. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, 715(1): 75—93.
- [74] Nicholas JW, Dieker LE, Sloan ED, et al. Assessing the feasibility of hydrate deposition on pipeline walls—Adhesion force measurements of clathrate hydrate particles on carbon steel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(2): 322—328.
- [75] 王志远, 孙宝江, 高永海. 深水气井天然气水合物防治理论与技术研究. 北京: 科学出版社, 2019.
- [76] Sohn YH, Kim J, Shin K, et al. Hydrate plug formation risk with varying watercut and inhibitor concentrations. *Chemical Engineering Science*, 2015, 126: 711—718.
- [77] Chen LT, Koh CA. Measurements of methane hydrate slurry viscosity and accumulation/sloughing in a high pressure water tunnel. Denver, 2017.
- [78] 宋光春, 李玉星, 王武昌, 等. 基于群体平衡理论的管内水合物沉积特性数值模拟. *石油化工*, 2018, 47(2): 153—163.
- [79] Lorenzo MD, Aman ZM, Soto GS, et al. Hydrate formation in gas-dominant systems using a single—pass flowloop. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 3043—3052.
- [80] 宋光春, 李玉星, 王武昌, 等. 基于颗粒堆积理论的管壁水合物沉积层力学特性研究. *化工进展*, 2018, 37(9): 3370—3378.
- [80] 宋光春, 李玉星, 王武昌, 等. 基于颗粒堆积理论的管壁水合物沉积层力学特性研究. *化工进展*, 2018, 37(9): 3370—3378.
- [81] Nicholas JW, Koh CA, Sloan ED, et al. Measuring hydrate/ice deposition in a flow loop from dissolved water in live liquid condensate. *AIChE Journal*, 2009, 55(7): 1882—1888.
- [81] Nicholas JW, Koh CA, Sloan ED, et al. Measuring hydrate/ice deposition in a flow loop from dissolved water in live liquid condensate. *AIChE Journal*, 2009, 55(7): 1882—1888.
- [82] Grasso GA, Sloan ED, Koh CA, et al. Hydrate deposition mechanisms on pipe walls// Offshore Technology Conference, 2014.
- [83] Vijayamohan P, Majid A, Chaudhari P, et al. Understanding gas hydrate growth in partially dispersed and water continuous systems from flowloop tests// offshore technology conference, 2015.
- [83] Vijayamohan P, Majid A, Chaudhari P, et al. Understanding Gas Hydrate Growth in Partially Dispersed and Water Continuous Systems from Flowloop Tests All Days. Houston, Texas, USA. OTC, 2015.
- [84] Liu Z. Study of hydrate deposition and sloughing of gas—dominated pipelines using numerical and analytical models. Ann Arbor: Colorado School of Mines, 2017.
- [85] Deng ZM, Wang ZY, Zhao Y, et al. Flow Assurance during gas hydrate production: hydrate regeneration behavior and blockage risk analysis in Wellbore// Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, 2017.

- [86] Matthews PN, Notz PK, Widener MW, et al. Flow loop experiments determine hydrate plugging tendencies in the field. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2000, 912(1): 330—338.
- [87] Swanton B. Subsea wet insulation system applies solid silicone science. *Offshore*, 2013, 73(2): 82, 84.
- [88] Mcdermott P, Sathananthan R. Active heating for life of field flow assurance. *Active Heating for Life of Field Flow Assurance*, 2014.
- [89] DeFever RS, Sarupria S. Surface chemistry effects on heterogeneous clathrate hydrate nucleation: a molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 117: 205—213.
- [90] Elgibaly AA, Elkamel AM. A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 152(1): 23—42.
- [91] Noie SH. Heat transfer characteristics of a two-phase closed thermosyphon. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25(4): 495—506.
- [92] 李攀, 付国维, 李安琪, 等. 清管法解决管道中水合物堵塞的工程实践: 石化产业创新·绿色·可持续发展——第八届宁夏青年科学家论坛石化专题论坛论文集, 2012.
- [93] 王宇, 李颖川, 余朝毅. 气井井下节流动态预测. *天然气工业*, 2006, 26(2): 117—119, 176.
- [94] Choi W, Lee Y, Mok J, et al. Thermodynamic and kinetic influences of NaCl on HFC-125a hydrates and their significance in gas hydrate-based desalination. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 598—605.
- [95] Kang SP, Lee D, Lee JW. Anti-agglomeration effects of biodegradable surfactants from natural sources on natural gas hydrate formation. *Energies*, 2020, 13(5): 1107.
- [96] Sami NA, Das K, Sangwai JS, et al. Phase equilibria of methane and carbon dioxide clathrate hydrates in the presence of (methanol + MgCl₂) and (ethylene glycol + MgCl₂) aqueous solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 65: 198—203.
- [97] 龙臻, 梁德青, 魏伟, 等. 一种双效复合型水合物抑制剂及其制备方法. 中国, CN106753300A. 2017-05-31.
- [98] Wang ZY, Zhao Y, Zhang JB, et al. Flow assurance during deepwater gas well testing: Hydrate blockage prediction and prevention. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 163: 211—216.
- [99] 李相方, 刘文远, 刘书杰, 等. 深水气井测试求产阶段管柱内天然气水合物防治方法. *天然气工业*, 2019, 39(7): 63—72.

Research Progress on formation mechanism and prevention methods of hydrate flow barrier in deep-water gas wells

Wang Zhiyuan* Zhang Yangyang Zhang Jianbo Tong Shikun Sun Baojiang

College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580

Abstract It is very important for oil and gas developments to clarify the formation mechanism of hydrate flow barriers and to put forward corresponding methods for hydrate prevention in deep-water gas wells. At present, there are many theoretical and experimental studies on the formation mechanism of hydrate flow barriers at home and abroad, but most of them focus on the analysis of the riched-liquid phase (oil-based system, water-based system) in oil-gas gathering and transportation pipeline. Therefore, it is appropriate and significant to summarize the formation mechanism and prevention methods of hydrate flow barriers for the gas-dominated system in deep-water gas wells. Based on the evolution consensus of hydrate formation of flow barrier, coalescence of hydrate particles, hydrate deposition, sloughing of deposition layer, thickening of deposition layer, and final hydrate plugging, this paper summarizes and analyzes the formation mechanism of hydrate flow barrier in deep-water gas wells. Given the shortcomings of the existing hydrate prevention methods based on complete inhibition, this article also proposes two methods based on incomplete inhibition. These novel ideas of hydrate prevention have a certain significance for the safe and efficient developments of deep-water oil and gas.

Keywords deep-water gas wells; hydrate formation; hydrate deposition; sloughing of deposition layer; hydrate plugging; hydrate prevention

(责任编辑 张强)

* Corresponding Author, Email: wangzy1209@126.com