

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.06.009

流动体系 CO₂ 水合物诱导时间影响因素敏感性分析

吕晓方, 左江伟, 路大勇, 周诗崇, 赵会军, 王树立

(常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:水合物诱导期是表征水合物生成过程的重要参数,借助高压可视水合物环路,以 CO₂ 和水为实验介质开展流动体系水合物生成实验,探究了初始压力、载液量、体系流量对诱导期的影响规律,并应用多因素分析法计算了各影响因素的敏感性大小。实验研究结果表明:①CO₂ 水合物诱导期随初始压力的增大而缩短,在载液量 9 L、泵速 30 Hz 的实验体系下,初始压力为 2.5 MPa 和 2.8 MPa 所对应的诱导时间分别为 27.2 min 和 23.6 min,而 3 MPa 下诱导期仅为 17.4 min,分别缩短了 13.24% 和 26.27%;在 7 L,30 Hz 及 8 L,30 Hz 的实验下诱导期呈同样的变化趋势,高的初始压力能明显降低 CO₂ 水合物生成诱导时间。②诱导时间随着管路载液量的增加呈现先减小后增大的趋势。③在初始压力为 2.8 MPa,载液量 7 L 的实验工况下,质量流量为 20,25,28 kg/min 所对应的诱导时间分别为 25,22.5,18.4 min,即随着流量的增大诱导时间缩短。④通过对不同影响因素的标准回归系数,发现实验流量对纯水体系 CO₂ 水合物诱导期起主导作用,初始压力的影响次之,载液量影响最小。

关键词:CO₂ 水合物;诱导期;压力;载液量;流量;敏感性分析

中图分类号:TE 832

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)06-0060-09

Sensitivity Analysis of Factors Affecting the Induction Time of CO₂ Hydrate in Flow System

LYU Xiaofang, ZUO Jiangwei, LU Dayong, ZHOU Shidong, ZHAO Huijun, WANG Shuli

(School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Hydrate induction period is one of the critical parameters to characterize the formation process of hydrate. Hydrate formation experiments of flow system were conducted with CO₂ and water in a high-pressure visual hydrate loop. This study explored the effects of the initial pressure, liquid

收稿日期:2019-04-11。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51804046);中国石油科技创新基金研究资助项目(2018D-5007-0602);江苏省教育厅面上研究资助项目(18KJB440001)。

作者简介:吕晓方(1989—),男,河南濮阳人,博士,讲师。E-mail:lvxiaofang5@cczu.edu.cn

引用本文:吕晓方,左江伟,路大勇,等. 流动体系 CO₂ 水合物诱导时间影响因素敏感性分析[J]. 常州大学学报(自然科学版),2019,31(6):60-68.

loading and system flow rate on the induction period, and calculated the sensitivity of each influencing factor through multi-factor analysis. The results indicated that: ① The induction period of CO₂ hydrate decreased with the increase of the initial pressure. Under the experimental system of 9 L liquid loading and 30 Hz pump speed, the induction time corresponding to the initial pressure of 2.5 MPa and 2.8 MPa was 27.2 min and 23.6 min, respectively. While the initial pressure was 3 MPa, the induction period was only 17.4 min, which decreased 13.24% and 26.27%. The induction period showed the same changing trend in 7 L, 30 Hz and 8 L, 30 Hz experimental conditions. High initial pressure could significantly reduce the induction time of CO₂ hydrate formation. ② The induction time firstly decreased and then increased with the increase of pipeline liquid loading. ③ Under the experimental conditions of initial pressure of 2.8 MPa and liquid loading of 7 L, the induction time corresponding to mass flow of 20, 25 and 28 kg/min was 25, 22.5 and 18.4 min, respectively. Therefore, the induction time decreased with the increase of flow rate. ④ The standard regression analysis of different influencing factors indicated that the experimental flow rate played a dominant role in the induction period of CO₂ hydrate in pure water system, followed by the initial pressure and the liquid loading. This study can provide some implications for the prevention and control of hydrate and the safe operation of oil and gas pipelines.

Key words: CO₂ hydrate; induction period; pressure; liquid carrying capacity; flow rate; sensitivity analysis

气体水合物(Gas Hydrate)是一类由客体气体分子和水分子形成的非化学计量的化合物^[1-3],在高压低温的条件下形成。自1934年HAMMERSCHMIDT^[4]在天然气管线中发现水合物以来,水合物的堵塞问题便引起了石油天然气行业的极大重视,如何高效、经济地抑制高压管输体系中水合物的生成及堵塞成为了当前研究的焦点。

水合物诱导期是表征水合物生成过程的重要参数^[5],其研究对于水合物生成预测及水合物风险控制具有重要意义,相同条件下,较长的诱导期可以保证流体安全地流过管道而不生成水合物,较短的诱导期则会使流体在管道中流动时生成水合物而使管道堵塞,带来巨大的经济损失及安全隐患。目前,国内外研究者对于水合物诱导期的研究主要围绕不同体系下温度、压力^[6]、过冷度^[7-10]、过饱和度、“记忆效应”^[11-12]、客体分子类型、气相/液相折算流速^[13]、含水率^[8,14]、动力学抑制剂^[15-17]、表面活性剂^[18-21]、防聚剂^[22-24]等定性影响因素及建立各种用于预测水合物诱导期^[25-26]的定量表征模型两方面开展,并取得了丰硕成果。

ZHOU等^[6]借助高压水合物循环环道,开展了纯水体系CO₂水合物生成实验,通过改变实验温度、初始压力及流量等实验参数,研究了不同变量对水合物诱导时间的影响,结果表明CO₂水合物诱导时间随实验温度的升高而延长,随流量的增大而缩短。

吕晓方等^[7-8]借助国内首套高压天然气水合物循环环道,以去离子水、-20#柴油及天然气为实验介质进行管输体系水合物的诱导实验,基于宏观理念提出了流动体系水合物诱导时间,重点探究了过饱和度、过冷度、体系含水率等因素对甲烷水合物诱导时间及浆液流动影响,实验表明在管输体系水合物诱导实验过程中,水合物诱导期随过冷度的增大而显著地缩短、随含水率及流量的增大出现先减小后增大的趋势、随过饱和度的增加逐渐增大。

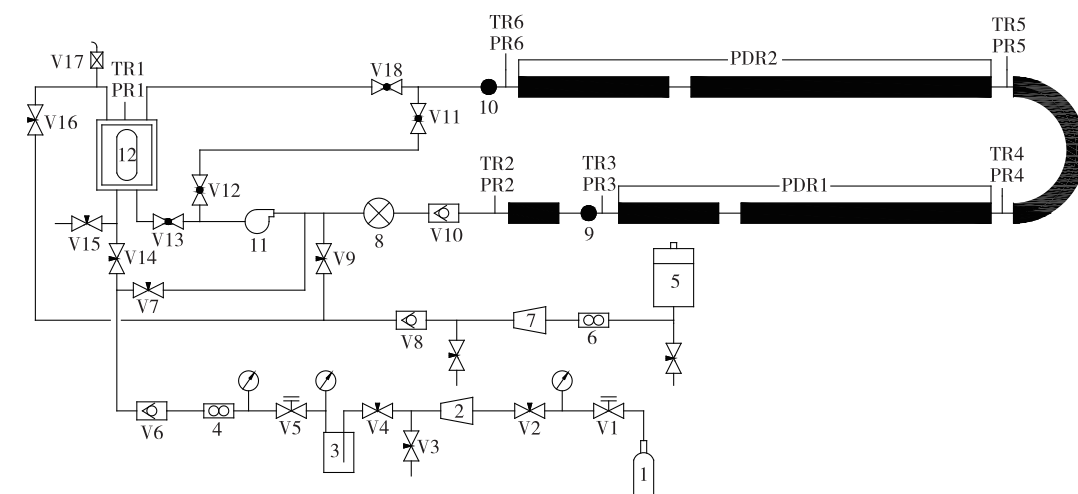
李刚等^[9]通过水合物定容合成实验装置进行了沉积物存在条件下,不同过冷度(5.5, 4.53, 3.65, 2.6℃)下甲烷水合物生成实验,实验结果表明:随着体系过冷度的减小,诱导时间呈指数增加的趋势,并且进一步拟合得到了过冷度与诱导时间的经验关系式。

CO₂水合物浆液是一种新型的两相蓄冷介质,非常适宜用作蓄冷系统载冷剂^[27],另外,二氧化碳水合物与甲烷水合物具有许多相似性质,因此,本文选用 CO₂和水作为实验介质,重点探究纯水体系下各实验参数对水合物诱导期的影响,同时利用多因素分析法对初始压力、载液量、流量等影响水合物诱导时间的影响因素进行敏感性分析,为水合物的防控及油气管线的安全运行提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 实验装置

本次研究所有实验均在高压可视水合物环路上完成,环道全长 17 m(包含软管段),内径为 25.4 mm,管路总体积为 10 L,采用 316L 不锈钢材料,设计最高承压 15 MPa(需更换透明段)。全段设有 2 个观察视窗及两透明管段,用于观察管内不同位置的水合物宏观形态。该环路配有完备的进气、注液、制冷及数据采集等系统,所有实验所需温度、压力、差压、质量流量、混合液密度等数据均由电脑采集并记录保存,借助本实验环道可以开展不同体系下水合物生成及水合物浆液流动实验,也可用来进行各种添加剂的效果评价,图 1^[6]、图 2 分别为该环路的示意图及所拍摄的实物图。关于该环路的详尽参数见参考文献[6]、[28]。



说明:1—气瓶;2—气体增压泵;3—缓冲罐;4—质量流量计;5—储液罐;6—涡轮流量计;7—液体增压泵;8—质量流量计;9,10—观测口;11—循环泵;12—反应釜;PR1~PR6—压力传感器;TR1~TR6—温度传感器;PDR1,PDR2—压差变送器。

图 1 实验环道示意图

1.2 实验材料及实验过程

1.2.1 实验材料

本实验所使用的 CO₂ 气体由常州京华工业气体有限公司提供,纯度为 99.8%;液相为自来水,实验室自取;为方便观测二氧化碳水合物生成及流动时的宏观形态,还加入了一定比例的水溶性染料。

1.2.2 实验步骤

①抽真空:开启真空泵,使整个实验环道进行抽真空至-0.1 MPa,排除管内空气。②进液:启动液体泵,向管路中注入实验所需体积的水,同时启动低温水浴,设置实验进气温度。③进气:打开循环泵,调整循环的泵速使注入管路中的水以一定的流速循环流动,同时打开气瓶及管路进气阀向管道进气,当



图 2 高压可视水合物环路

管内气体压力达到实验压力且达到溶解平衡(溶解饱和的条件应为压力不随时间变化)时停止进气,若气瓶压力低于实验压力,则需开启气体增压泵,值得注意的是,进气过程中温度要高于二氧化碳水合物相平衡温度。④对管路进行降温:重新设定低温水浴温度至实验温度并开始对管路降温,同时在计算机上进行端口设置,由数据采集系统采集压力、温度、流量、压差等数据并储存。在此期间,可通过视窗及透明管段观察水合物生成及流动的宏观形态,当实验体系的温度与压力趋于稳定或实验达到预设时长,亦或是当管路流速降低至零,水合物浆液发生堵塞现象时结束实验,关闭循环泵。⑤排液:打开管路排液阀,将管内 CO₂ 及液体排除干净,之后,重新注入清水清洗管线,再用压缩空气进行扫线,同时导出相关数据,关闭整个系统。

1.3 实验方案

本实验通过控制循环泵的频率来改变实验体系流量,通过注入水的体积确定载液量。为探究初始压力、载液量及流量对流动体系二氧化碳水合物生成诱导期的影响,设置并进行了多组实验(包括重复性实验及验证实验),实验体系为纯水定容体系。表 1 列出了部分实验的参数设定值。

1.4 水合物诱导期的确定

不同学者对反应釜及流动环道两种实验体系下水合物诱导期的定义不尽相同,本文所述的诱导期为宏观角度的诱导时间,包括了成核、临界晶核生长及可视晶体阶段^[29],主要针对环道流动体系,即通过一个固定计时的起始点与一个易于观察水合物开始大量生成的结束点来确定,且该起始点对于一个系统来说具有典型性与普适性。

定义管内温度降低至 CO₂ 水合物三相平衡点的时刻为诱导期的起始点(t_s),实验体系相平衡点的获取基于科罗拉多矿业大学编制的 CSMHyd 软件计算得到,表 2 为软件计算得到的二氧化碳水合物相平衡相关数据(结构为 I,相态为 L_w-H-V),定义降温过程中管内温度突升、压力骤降的点所对应的时刻为诱导期的结束点(t_e),两者之间的时间差即定义为环道流动体系下水合物的诱导时间(t_{ind})。这与 LYU^[8]等针对油水乳液体系的提出的诱导期定义类似,图 3 为本实验体系下 CO₂ 水合物诱导期的定义过程示意。

表 2 通过 CSMHyd 软件计算得到的 CO₂ 水合物相平衡数据

温度/℃	压力/MPa	孔穴占有率		压缩因子
		小孔	大孔	
0	1.24	0.724 8	0.980 8	0.922 8
1	1.41	0.739 6	0.982 1	0.912 1
2	1.58	0.750 6	0.983 1	0.901 3
3	1.77	0.761 4	0.983 9	0.889 2
4	1.98	0.772 0	0.984 8	0.875 6
5	2.23	0.782 3	0.985 6	0.859 3
6	2.51	0.792 5	0.986 4	0.840 5
7	2.84	0.802 4	0.987 1	0.827 2
8	3.23	0.812 3	0.987 9	0.801 1
9	3.71	0.821 9	0.988 6	0.767 6
10	4.29	0.831 4	0.989 3	0.724 4

表 1 部分实验相关参数

实验序号	初始压力/MPa	载液量/L	外界控温/K	泵速/Hz
1	2.5	8	273.15	30
2	2.8	8	274.15	30
3	3.0	8	275.15	30
4	3.0	7	275.15	35
5	3.0	8	275.15	35
6	3.0	9	275.15	35
7	2.8	7	274.15	25
8	2.8	7	274.15	30
9	2.8	7	274.15	35

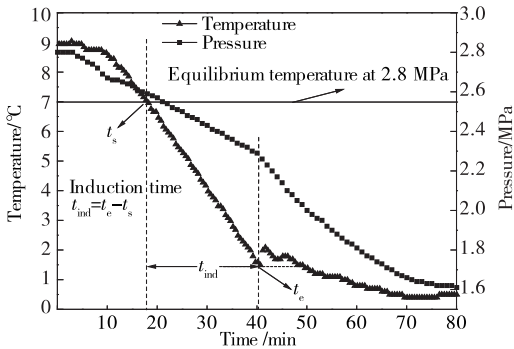


图 3 流动体系水合物诱导时间的确定方法(初始压力 2.8 MPa、载液量 7 L、泵速 30 Hz)

2 实验结果及分析

2.1 初始压力对诱导期的影响

在载液量、泵速及实验温度保持不变的情况下,进行不同初始压力下 CO_2 水合物生成实验,从而得到初始压力对诱导期的影响规律。图 4 为载液量 7 L,泵速 30 Hz 的实验工况下,不同初始压力所对应的 CO_2 水合物生成的诱导时间,其中,2.5,2.8,3 MPa 下的诱导时间 t_1, t_2, t_3 分别为 24.2, 18.3, 15.3 min,从图中可以看出, CO_2 水合物生成诱导时间随初始压力的增大逐渐缩短。从图 5 中可以看到,实验工况分别为 8 L,30 Hz 及 9 L,30 Hz 时,这种变化趋势相同,当初始压力分别从 2.5 MPa 增加到 2.8 MPa 时,诱导时间缩短了 6.84% 及 13.24%,而当初始压力从 2.8 MPa 增加到 3 MPa 时,诱导时间缩短的幅度更大,分别为 27.06% 和 26.27%,因此,高的初始压力能明显降低 CO_2 水合物生成诱导时间。

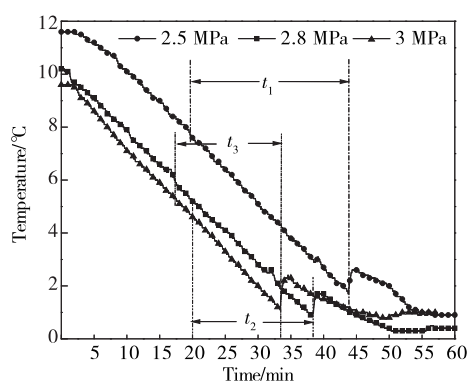


图 4 不同初始压力下 CO_2 水合物生成的诱导时间

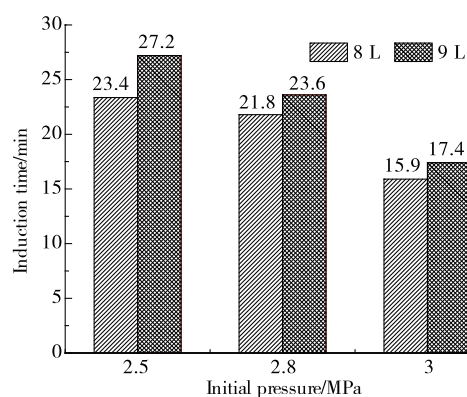


图 5 不同初始压力下的水合物诱导期变化趋势

在实验工况为 8 L,30 Hz 时,测得 2.5,2.8,3 MPa 下的过饱和度(t_s 时刻所对应的体系的平衡压力与 t_e 时刻对应的实验压力的比值)分别为 1.23,1.38 和 1.57,其他工况下的过饱和度也均随初始压力的增加而增大,这说明在管输流动体系下,过饱和度的增加提高了水合物结晶的驱动力,加速了水合物的成核结晶速度,有利于水合物的生长,从而使得诱导时间缩短。这与 Maeda 等^[30]在静态反应釜中的研究规律一致。

2.2 管内载液量对水合物诱导期的影响

载液量的变化会影响管内气液接触面积、水合物的形成与分布^[31]。图 6 为不同实验条件下改变载液量对水合物诱导期的影响趋势。由图可知,诱导时间随着管路载液量的增加呈现先减小后缓慢增大的趋势。在初始压力 3 MPa 的实验下,管内载液量从 7 L 上升至 8 L 时,诱导时间缩短了 6.3 min,而当管路持液量从 8 L 增加至 9 L 时,诱导时间从 17 min 延长至 29.2 min。产生该实验现象的原因是,随着载液量的增加,管内气相空间被挤压,气相的流速增大,增加了

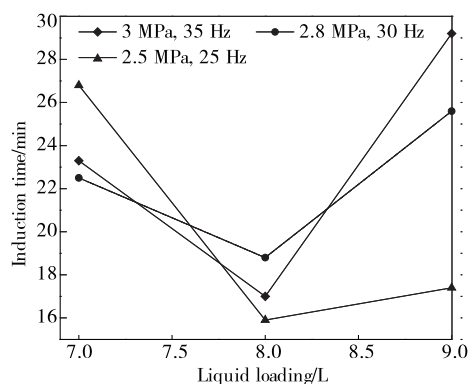


图 6 不同载液量下的水合物生成诱导期

气液界面的扰动,传质作用增强,诱导期缩短;但随着载液量的进一步增大,气相速度也进一步增大,气液两相接触面积减小,传质作用受到抑制,再者,气相速率增大后在界面处存在较大滑移,不易成核,因此诱导期又延长。该结论与吕晓方^[8]在环道流动条件下得到的含水率对水合物诱导期的影响具有相同的影响趋势。

2.3 流量对水合物诱导期的影响

扰动是影响水合物成核速率的重要因素,因此扰动也会对诱导期产生重要影响。图7反映了体系流量对诱导期的影响,由图可知:CO₂水合物生成诱导时间随流量的增大呈现减小的趋势。在2.8 MPa,7 L的实验工况下,质量流量为20 kg/min所对应的诱导时间为25 min,而25 kg/min的流量下的诱导时间为22.5 min,而当流量增加到28 kg/min,诱导时间为18.4 min,缩短了18.22%。在3 MPa,8 L的实验体系下,水合物诱导期呈同样的规律。这是因为随着流量的增大,气液两相充分接触且混合程度提高,成核点多,传质作用增强,进而缩短了水合物的诱导时间。这与LYU^[8]的研究稍有不同,LYU^[8]在柴油+水+天然体系下发现随着流量的增大,诱导期先减小后增大,产生该实验现象的原因为:流量的进一步增大减弱了控温系统的降温效果,降低了体系流动的过冷度,抑制了水合物的成核,进而延长了水合物的诱导期。

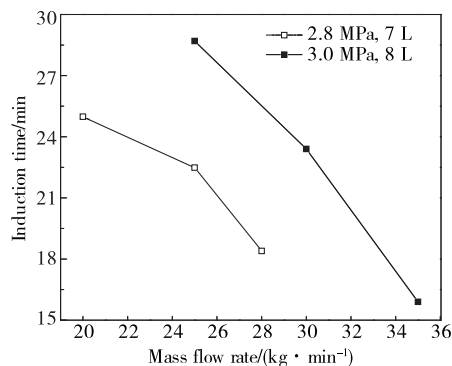


图7 不同质量流量下的水合物生成诱导时间

2.4 实验误差分析

本次实验中影响诱导时间的误差主要来源于以下两方面:①在水合物生成过程中,管内温度由低温水浴控制,不同位置的温度因距离水浴的位置不同而有所差异(靠近水浴处的温度较低),图8为3 MPa,9 L,30 Hz的实验工况下不同位置的温度及压力随时间的变化趋势,各温度检测点处存在0.1~0.5 °C的温差,这会在确定水合物诱导期的起始点时带来一定误差,鉴于此,本实验统一采用监测点3处的温度及压力进行计量及后期相关计算。②低温水浴的控温精度为±0.5 °C,温度传感器的精度为±0.01 °C。

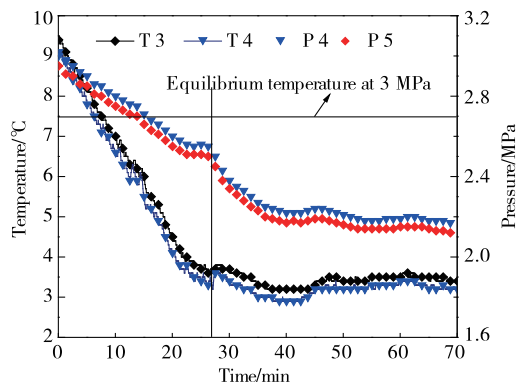


图8 管道不同位置的温度及压力变化情况

3 多因素分析法

在水合物生成过程中,温度、压力、过冷度、过饱和度、溶液含盐量、气相组成、表面活性剂、动力学抑制剂、阻聚剂、搅拌转速、流体流速、含水率等均会对诱导期产生影响^[5],单纯采用单因素法对其进行分析研究无法确定各因素影响程度的大小,而这往往是人们比较关心的问题。鉴于此,本文采用“标准回归系数法”对初始压力、载液量、流量等影响诱导期的因素进行敏感性分析,确定各因素的敏感程度。

3.1 数学模型

采用标准回归系数法进行多因素分析是多元回归分析中的一种显著性检验方法,其理论基础

如下^[32-34]:

对于因变量 Y , 受到自变量 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$ 的共同影响, 共开展 n 次实验, 令:

$$I_{ij} = \sum_{k=1}^n (X_{ik} - \bar{X}_i)(X_{jk} - \bar{X}_j) \quad (1)$$

$$I_{i0} = \sum_{k=1}^n (X_{ik} - \bar{X}_i)(Y_k - \bar{Y}) \quad (2)$$

$$I_{00} = \sum_{k=1}^n |Y_k - \bar{Y}| \quad (i, j = 1, 2, \dots, m) \quad (3)$$

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (4)$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n Y_k \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

式中: X_{ik} 为自变量 X_i 在第 k 次试验时的取值, Y_k 为因变量 Y 在第 k 次试验的结果。若 Y 和 X_i 之间存在线性关系, 回归方程则为

$$Y = a + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_m X_m \quad (6)$$

常数项及回归系数 b_1, b_2, \dots, b_m 可由下列方程求出:

$$\sum_{j=1}^n I_{ij} b_j = I_{i0} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (7)$$

$$a = \bar{Y} - \sum_{i=1}^m b_i \bar{X}_i \quad (8)$$

标准回归系数 b'_i 为

$$b'_i = b_i \sqrt{\frac{I_{ii}}{I_{00}}} \quad (9)$$

式中: b'_i 与 Y 和 \bar{X}_i 所取单位无关, b'_i 的绝对值越大, X_i 对 Y 的影响越大。

3.2 实例分析

本次实验的部分数据见表 3。根据实验数据, 对初始压力、载液量及流量 3 项影响诱导时间的因素进行敏感性分析, 令初始压力、载液量及流量分别作为自变量 X_1, X_2, X_3 , 诱导时间为因变量 Y , 由式(1)至式(7), 经计算得:

$$\bar{X}_1 = 2.86, \bar{X}_2 = 7.67,$$

$$\bar{X}_3 = 24.89, \bar{Y} = 21.91,$$

$$I_{00} = 24.49, I_{10} = -0.7668,$$

$$I_{20} = 2.9075, I_{30} = -71.0251, I_{11} = 0.1448,$$

$$I_{22} = 4.0001, I_{33} = 174.89$$

列出求解回归系数 b'_i 的方程组为:

$$\begin{cases} 0.1448b_1 + 0.1668b_2 - 3.2444b_3 = -0.7668 \\ 0.1668b_1 + 4.0001b_2 - 2.6667b_3 = 2.9075 \\ -3.2444b_1 + 2.6667b_2 + 174.89b_3 = -71.0251 \end{cases}$$

求得各系数为:

$$b_1 = -27.8564, b_2 = 1.2605, b_3 = -0.9421$$

由式(9), 标准回归系数 b'_i 为:

表 3 部分实验数据

初始压力	载液量	质量流量	诱导时间
/MPa	/L	/(kg · min ⁻¹)	/min
2.5	8	30	23.4
2.8	8	30	21.8
3.0	8	30	15.9
3.0	7	20	28.5
3.0	8	20	19.3
3.0	9	21	22.4
2.8	7	20	25
2.8	7	25	22.5
2.8	7	28	18.4

$$b'_1 = b_1 \sqrt{\frac{I_{11}}{I_{00}}} = -2.141\ 9; b'_2 = b_2 \sqrt{\frac{I_{22}}{I_{00}}} = 0.504\ 9; b'_3 = b_3 \sqrt{\frac{I_{33}}{I_{00}}} = -2.517\ 6$$

从计算结果可以看出

$$|b'_3| > |b'_1| > |b'_2|$$

由此可知:在进行的一系列实验中,体系流量对 CO₂水合物生成诱导期的影响最大,初始压力的影响次之,管内载液量的影响最小。

4 结 论

借助高压可视水合物环道开展了一系列定容纯水体系下 CO₂水合物生成实验,分别探究了初始压力、管路载液量、流量对 CO₂水合物诱导时间的影响,并采用多因素分析法对不同的影响因素进行了敏感性分析,其结论如下:

1)随着初始压力的增大,水合物生成的诱导时间逐渐缩短,高的初始压力能明显缩短水合物生成的诱导期,例如在实验工况为 8 L, 30 Hz 时,初始压力从 2.5 MPa 增加到 2.8 MPa,诱导时间缩短了 6.84%,而当初始压力从 2.8 MPa 增加到 3 MPa,诱导时间缩短 27.06%。

2)诱导时间随着管路载液量的增加呈现先减小后缓慢增大的趋势,在初始压力和泵速相同的情况下,载液量为 8 L 时的诱导时间最短。

3)实验流量与诱导时间呈负相关关系,即随着流量的增大诱导时间反而缩短。在 2.8 MPa, 7 L 的实验工况下,质量流量从 20 kg/min 增加到 28 kg/min,诱导时间从 25 min 缩短到 18.4 min,缩短了 26.40%。

4)通过敏感性分析时发现体系的流量所对应的标准回归系数最大,初始压力次之,载液量最小,即流量对管输纯水体系 CO₂水合物诱导期起主要作用,管内载液量对诱导时间的影响最弱。这说明初始压力及流量较小时,可显著延长 CO₂水合物的诱导期,该结论可为油气管线的安全运行及水合物防控提供一定的借鉴。

参考文献:

- [1]SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. New York: CRC Press, 2008.
- [2]SOHN Y H, KIM J, SHIN K, et al. Hydrate plug formation risk with varying water-cut and inhibitor concentrations [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 126(2): 711-718.
- [3]KOH C A, SUM A K, SLOAN E D. State of the art: natural gas hydrates as a natural resource[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2012, 8(5): 132-138.
- [4]HAMMERSCHMIDT E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1934, 26(8): 851-855.
- [5]雍宇, 史博, 丁麟, 等. 水合物生成诱导期研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(2): 505-516.
- [6]ZHOU S D, YAN H Y, SU D, et al. Investigation on the kinetics of carbon dioxide hydrate formation using flow loop testing[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 49: 385-392.
- [7]吕晓方, 王莹, 李文庆, 等. 天然气油基水合物浆液流动实验[J]. 天然气工业, 2014, 34(11): 108-114.
- [8]LYU X F, SHI B H, WANG Y, et al. Experimental study on hydrate induction time of gas-saturated water-in-oil emulsion using a high-pressure flow loop[J]. Oil & Gas Science & Technology, 2014, 70(6): 253-268.
- [9]李刚, 李小森. 过冷度对气体水合物合成影响的实验研究[J]. 现代地质, 2010, 24(3): 627-631.
- [10]CHEN J, CHEN G J, YUAN Q, et al. Insights into induction time and agglomeration of methane hydrate formation in diesel oil dominated dispersed systems[J]. Energy, 2019, 170: 604-610.

- [11]刘瑜,赵佳飞,郭长松,等. I 型和 II 型结构气体水合物的记忆效应[J]. 物理化学学报,2011,27(6):1305-1311.
- [12]孙登林,吴强,张保勇.“记忆效应”对瓦斯水合物生成诱导时间的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(12):2177-2179.
- [13]王树立,饶永超,周诗崇,等.水合物法天然气管道输送的实验研究[J]. 天然气工业,2014,34(11):101-107.
- [14]WANG S, YANG M, LIU W, et al. Investigation on the induction time of methane hydrate formation in porous media under quiescent conditions[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016,145:565-572.
- [15]陈玉川,史博会,李文庆,等.水合物动力学抑制剂的作用机理研究进展[J]. 化工进展,2018,37(5):1726-1743.
- [16]TALAGHAT M R. Experimental investigation of induction time for double gas hydrate formation in the simultaneous presence of the PVP and L-tyrosine as kinetic inhibitors in a mini flow loop apparatus[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering,2014,19(7):215-220.
- [17]俞冬梅,陈硕,王树立,等.凹凸棒石体系下 CO₂水合物生成动力学实验[J].化工进展,2018,37(2):546-553.
- [18]MORAVEJI M K, GHAFFARKHAH A, SADEGHI A. Effect of three representative surfactants on methane hydrate formation rate and induction time[J]. Egyptian Journal of Petroleum,2017,26(2):331-339.
- [19]李文昭,潘振,马贵阳,等.表面活性剂吸附对促进甲烷水合物生成效果的影响[J]. 化工学报,2017,68(4):1542-1549.
- [20]ABKENAR M R, MANTEGHIAN M, PAHLAVANZADEH H. Experimental and theoretical investigation of methane hydrate induction time in the presence of triangular silver nanoparticles[J]. Chemical Engineering Research and Design,2017,120:325-332.
- [21]MOLOKITINA N S, NESTEROV A N, PODENKO L S, et al. Carbon dioxide hydrate formation with SDS: further insights into mechanism of gas hydrate growth in the presence of surfactant[J]. Fuel,2019,235:1400-1411.
- [22]史博会,雍宇,柳杨,等.含蜡和防聚剂体系天然气水合物浆液生成及流动特性[J].化工进展,2018,37(6):2182-2191.
- [23]庞维新,姚海元,李清平,等.水合物防聚剂的性能评价和现场测试[J]. 石油化工,2016,45(7):862-867.
- [24]HOU G D, LIANG D Q, LI X S. Experimental study on hydrate anti-agglomeration in the presence of rhamnolipid [J]. RSC Advances,2018,8(69):39511-39519.
- [25]KANG S P, SHIN J Y, LIM J S, et al. Experimental measurement of the induction time of natural gas hydrate and its prediction with polymeric kinetic inhibitor[J]. Chemical Engineering Science,2014,116(36):817-823.
- [26]RASOOLZADEH A, JAVANMARDI J. Experimental study and modeling of methane hydrate formation induction time in the presence of ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids,2016,211:149-155.
- [27]胡亚飞,蔡晶,徐纯刚,等.气体水合物相变热研究进展[J].化工进展,2016,35(7):2021-2032.
- [28]周诗崇,陈小康,边慧,等.CO₂水合物在管道中的生成及堵塞特性[J]. 化工进展,2018,37(11):4250-4256.
- [29]王世海. 驱动力影响下瓦斯水合分离试验研究[D]. 哈尔滨:黑龙江科技大学,2016:6-17.
- [30]MAEDA N, WELLS D, HARTLEY P G, et al. Statistical analysis of supercooling in fuel gas hydrate systems[J]. Energy & Fuels,2012,26(3):1820-1827.
- [31]SONG G C, LI Y X, WANG W C, et al. Investigation of hydrate plugging in natural gas+diesel oil+water systems using a high-pressure flow loop[J]. Chemical Engineering Science,2017,158:480-489.
- [32]秦宏波,白晓宁,胡寿根,等.管内固-液两相流动阻力特性影响因素的敏感性分析[J]. 力学季刊,2002,23(4):558-562.
- [33]庞超明,黄宏.试验方案优化设计与数据分析[M]. 南京:东南大学出版社,2018:51-58.
- [34]姚海元,李清平,陈光进,等.四氢呋喃水合物浆液黏度影响因素敏感性分析[J]. 化学工程,2008,36(7):43-46.

(责任编辑:殷丽莉)