高压驱动力下纯水中甲烷和二氧化碳水合物体系的动力黏度

Andr´eGuerra ,Adam McElligott，hong-Yang Du，Milan Mari´c，Alejandro D. Rey，Phlip Servio

加拿大魁北克省蒙特利尔市麦吉尔大学化学工程系

arXiv:2301.01756v1 [physics.app-ph] 4 Jan 2023

使用高压流变仪测量了甲烷和二氧化碳水合物体系的黏度，压力最高达 30 MPag。在未检测到水合物形成的情况下，在大多数实验压力范围内，温度对黏度的影响比压力效应高一个数量级（1 MPag、2°C 时为 -0.048 mPa·s/°C；2°C 时为 0.009 mPa·s/MPag）。由于二氧化碳在水中的溶解度较高，在未观察到水合物形成的二氧化碳体系中，压力对黏度的影响最高可比甲烷体系高一个数量级。研究绘制了新型流变相图，以进一步表征气体水合物体系。一些具有较高水合物形成驱动力（2.07 MPag 至 4.1 MPag）的体系并未形成气体水合物。研究将水合物形成的系统限制归类为动力学、质量扩散和/或结晶热效应。

1. 引言

气体水合物，又称笼形水合物，是在液-固相变过程中，水分子开始自组织形成“主体”晶格时，“客体”气体分子被困在笼状结构中而形成的 [37]。这些笼状结构由水分子之间的氢键构成，其结构的势能因客体气体分子的存在而得到稳定 [6, 37]。汉弗里·戴维爵士最早描述了天然气水合物 1811 [9]。然而，在20世纪早期至中期之前，水合物研究的动因主要仍限于学术层面；此后，管道和钻井内形成气体水合物开始给石油和天然气行业带来运营与经济方面的障碍。石油和天然气行业至今仍是气体水合物研究的重要驱动力[14]。因此，该领域的大量研究聚焦于抑制剂添加剂，以防止或减缓油气系统中气体水合物的形成[8, 15, 31–34, 43]。

利用气体水合物固有性质的做法已被提议用于多种新技术。这也为油气应用之外的气体水合物研究增添了动力。值得关注的气体水合物性质包括较高的气水体积比（最高可达 184:1）以及对客体气体种类的选择性 [10, 37]。一些已提出的水合物技术包括从烟气中进行燃烧后碳捕集 [1, 17, 19], 、天然气的储存与运输 [13, 26], 、水淡化 [27], 、气体分离 [10, 11], 、两相制冷剂应用 [7], 以及果汁浓缩 [20]。因此，近年来，对能够诱导水合物形成的促进剂添加剂（如石墨烯纳米流体）的研究日益受到重视 [23, 24] 。上述许多新型水合物技术都涉及连续（流动）或半连续过程。在这些系统中，水合物形成可能需要在系统保持流动状态时诱发。此类技术将受益于对不同热力学条件下气体水合物体系进行流变学表征。黏度数据对于指导此类系统的过程设计和操作控制至关重要，

*联系电子邮件：phillip.servio@mcgill.ca

此类系统。

图1 描述了气体水合物形成的三个不同阶段：饱和、成核和生长 [37]。在饱和阶段，气体组分溶解于水中，其在水中的摩尔分数升高至平衡浓度（$\eta_{equilibrium}$）。如果气液界面上的驱动力持续存在，气体组分在整个成核阶段会继续溶解于水中，最终使水达到过饱和状态 [37]。成核过程具有随机性，在此阶段水合物晶核不断形成和解离。成核阶段结束时，晶核达到临界质量（$\eta_{turbidity}$），晶体开始生长，由此进入生长阶段 [37]。水合物生长速率起初呈线性，只要物理和热力学条件有利于水合物形成，这一速率就会持续维持。

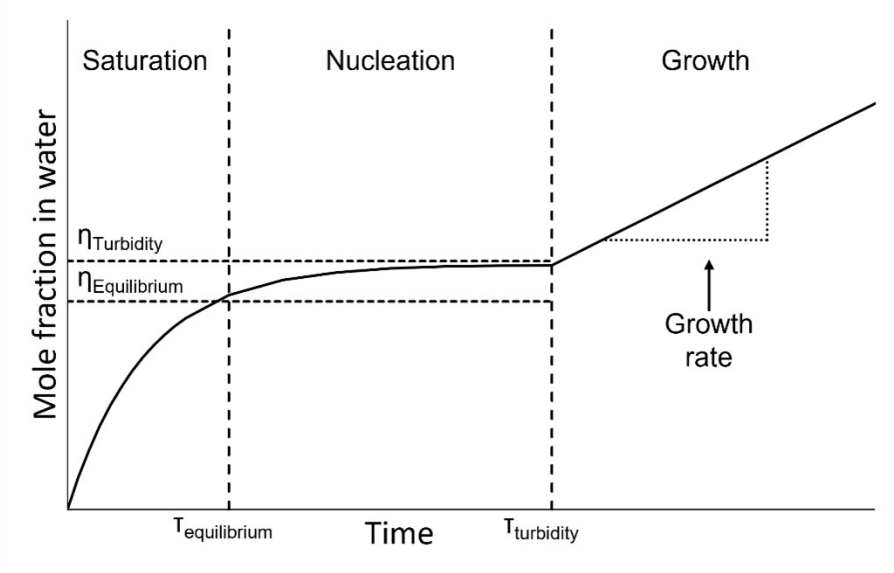


图 1：客体气体组分的摩尔分数在气体水合物形成三个阶段中于水内的变化 .

气体水合物的形成受水合物形成体系的热力学状态支配[37]。水合物形成发生在低温高压条件下。图2 为水合物形成体系相平衡图的一般示意图。该图包含一条气体水合物-液相-气相（H-L-V）三相平衡线，描述了三相共存的热力学条件。H-L-V线的上方和下方分别为水合物-液相（H-L）和液相-气相（L-V）相区，表示两相共存的条件。在水合物形成有害的应用场景中，例如石油和天然气行业的流动系统，为防止水合物形成，最好使操作点（T，P）位于平衡线下方。相反，在能够利用水合物性质的技术中，如上文所列，操作点（T，P）应位于平衡线上方，以促进水合物形成。这可以分别通过使用热力学抑制剂或促进剂等不同类型的添加剂来实现。热力学抑制剂可使平衡线上移至操作点上方，而热力学促进剂可使平衡线下移至操作点下方。使用添加剂的另一个后果是改变所得系统的流动性质。这可能影响工艺的设计或运行方式，因此是当前研究的重点。

石油和天然气行业也推动了对水合物形成体系进行流变学表征，因此研究重点放在油包水型水合物系统上[22, 28, 29, 38–41]。此类研究尝试过的最高实-

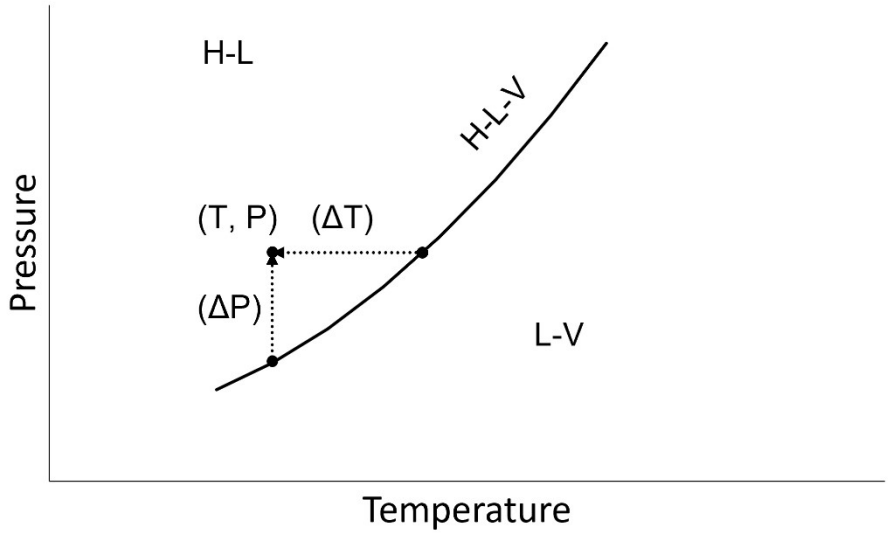


图 2: 水合物形成体系热力学相图的示意图 .

验压力受设备限制，为 10-15 MPag[28, 29, 39–41]。研究人员开发了流变模型，以预测水合物体系的相对黏度，例如 Krieger-Dougherty[18] 和 Mills[25] 模型。这两种模型均利用对水合物颗粒体积分数和体系可能达到的最大水合物体积分数的估算，并假设悬浮液中的水合物团簇为球形。Camargo-Palermo 模型于 2002 年提出，已广泛用于预测石油和天然气行业管道及井管线中油乳液水合物浆液的黏度[4, 5, 22]。该模型预测气体水合物颗粒尺寸，并应用 Mills 模型确定系统的相对黏度。此外，近期提出的 Majid-Wu-Koh 模型以微分方程的形式，根据水合物颗粒的体积分数预测水合物体系的黏度，据报道，其性能优于以往模型[21]。

由于上述模型侧重于油乳化体系，因此不适用于其他行业。新型气体水合物技术涉及水相水合物形成体系，这些体系与文献中常见的油体系有所不同。本研究旨在表征并阐明纯水体系中甲烷和二氧化碳水合物形成的剪切流变学。此外，本研究将气体水合物流变学的现有文献拓展至极高压力条件（15 至 30 MPag）。本研究将为未来在极高压力下研究促进剂和抑制剂作用下的水合物形成体系流变学提供基准。

2. 材料与方法

本文所述实验在图 3所示系统中进行。实验使用配备高压（HP）池的 Anton Paar MCR302 流变仪测量黏度。该流变仪的 HP 池最高额定压力为 40 MPag。实验采用双间隙（DG）测量几何结构和磁性测量头。

测量头通过磁力驱动 DG 测量几何结构旋转。DG 几何结构由一个用于装载样品的双环隙空间构成（图 3B）。所有测试运行中，DG 几何结构均装有 7.5 mL 反渗透（RO）纯化水样品。RO 水经过 0.22 μm 过滤器处理，电导率为 10 μS，且有机物含量最高为 10 ppb。样品温度通过循环式 J ulabo F32 冷水机保持恒定。所用制冷剂为乙二醇与水的混合液，乙二醇体积分数为 50%。本研究使用从 MEGS 购得的超纯（99.99%）甲烷和二氧化碳气瓶。MEGS 气瓶提供的压力足以满足所有二氧化碳测试运行所需的压力条件。然而，甲烷测试运行中探究的高压（高于 10 MPag）要求在对流变仪加压之前先压缩气体。因此，机械活塞系统（图 3A）在活塞腔内压缩甲烷气体样品，以达到本研究所需的压力。

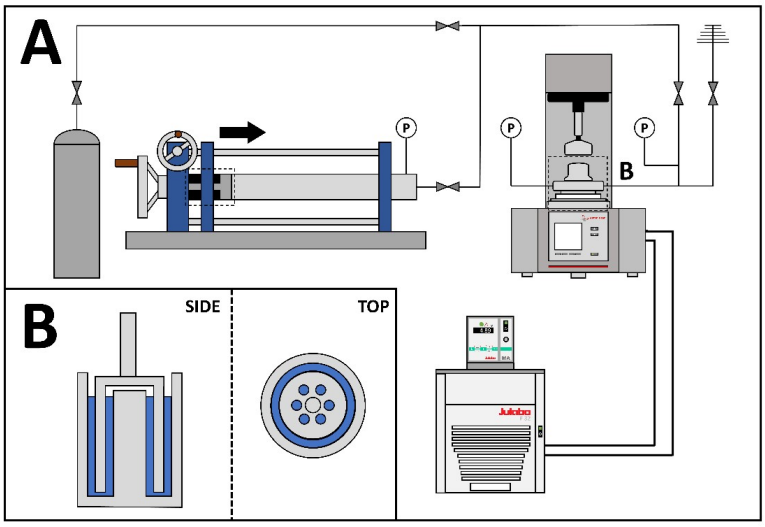


图 3：本研究所用实验装置示意图；A：气瓶、机械活塞系统、Anton Paar MC302 流变仪和 Julabo F32 冷水机；B：双间隙（DG）测量几何结构的侧视图和俯视图。

本研究系统地考察了水合物-液体-气体平衡条件以下和以上的区域。甲烷和二氧化碳的所有测试运行条件均包括 0、2、4、6、8 和 10°C 的温度。在每个温度下，甲烷测试运行所考察的压力为：0、1、2、3、4、5、10、15、20、25 和 30 MPag；而二氧化碳的压力条件最高仅为 3 或 4 MPag，因为在更高压力和更低温度下，二氧化碳会液化。因此，在可能的测试条件中，二氧化碳在 0°C、4 MPag 以及 2°C、4 MPag 时会进入液相。这些条件从计划中的二氧化碳实验矩阵中剔除。图 4(a) 和 (b) 分别列出了甲烷和二氧化碳的实验条件。水合物形成在热力学上有利的条件（平衡线以上）以“x”表示，而不利的条件（平衡线以下）以“o”表示。此外，两幅图还展示了每种水合物形成条件下的驱动力。图 4(a) 和 (b) 中所示的平衡线依据 Carroll 在《天然气水合物》[6]中提供的数据绘制。此外，驱动力低于 0.5 MPag 的条件被认为过

低，不足以使上述系统形成水合物，并在图 4 中以红色标出。就本研究而言，这些条件被视为不会形成水合物的条件。

每次测试运行开始时，先校准流变仪测量头的惯性，并按照流变仪制造商（Anton Paar）的建议完成轴承和电机调整。将 7.5 mL 反渗透水样品装入高压池的腔体，并使用 DG几何插件封闭高压池。使用与实验运行相对应的气体，通过反复稀释法排出样品顶空中的空气。例如，在甲烷测试运行之前，将甲烷气体充入高压池，使压力达到约 1 MPag。在此压力下静置 30 秒，然后通过出口阀排出。每次测试运行前重复此过程五次，以确保系统中的空气全部排出。当样品温度稳定在测试运行温度设定值的 +/- 0.1°C 范围内时，启动流变仪的测量系统，然后立即用与吹扫时相同的气体将高压池充至测试压力。对于需要超过 10 MPag 压力的甲烷测试运行，使用图 3A 中的机械活塞系统。将 500 cc 的活塞腔用甲烷加压至气瓶可提供的最高压力（约 10 MPag），然后移动活塞位置以压缩气体。最终腔室体积取决于目标最终压力以及气瓶所能提供的初始充气压力。

在所有条件下以及针对两种气体，流变仪均设置为以恒定的 400 s-1 剪切速率运行。选择这一剪切速率，是因为对于水等低黏度液体而言，其扭矩测量值处于合适范围内，而水正是该系统的初始状态。此外，对于低黏度液体，制造商建议使用 DG 测量几何构型。需要注意的是，此处研究的系统既将流变仪用作测量设备，也将其用作反应器。如引言所述，气体水合物的形成是一个涉及多个阶段的动力学过程（图 1）。随着系统在每次测试中经历有利于水合物形成的各个阶段，水合物形成动力学会带来变异来源。恒定剪切速率确保了在天然气水合物形成过程中，黏度测量随时间保持一致。这使得我们能够对动态系统在经历天然气水合物形成各阶段时所进行的受控黏度测量展开有意义的讨论。上述所有措施旨在尽可能减少低黏度测量中的误差。

所有测试运行条件均高于甲烷和二氧化碳的三相平衡线（图 4），由于存在正向压力驱动力，因此可归类为水合物形成条件。对于所有被视为水合物形成条件的测试运行，均允许最长 24小时周期，以达到最大黏度。若测得的黏度高于测试条件下预期的水的黏度，则判定水合物形成。一旦检测到水合物形成，便继续测试运行，直至达到流变仪的最大安全限值扭矩测量值（150 mN·m）。此时，流变仪会自动停止采集数据，测试运行随即结束。对于不属于水合物形成条件的测试运行，则持续进行，直至连续十分钟采集到稳定的黏度数据。此预防性规程消除了测试运行开始时温度变化和气体溶解对黏度测量的影响。数据采集使用 Anton Paar 软件 RheoCompass v.1.25 完成，数据分析则使用 MATLAB® 完成。

高压池中流变仪的磁性测量头使用了两个滚珠轴承；根据流变仪模板轴承检查和电机调整测试所检测到的磨损情况更换轴承。由于测试运行的时长较长、强度较大，滚珠轴承出现了磨损。在水合物形成条件下的测试运行中，这两个因素都更为明显。平均而言，滚珠轴承

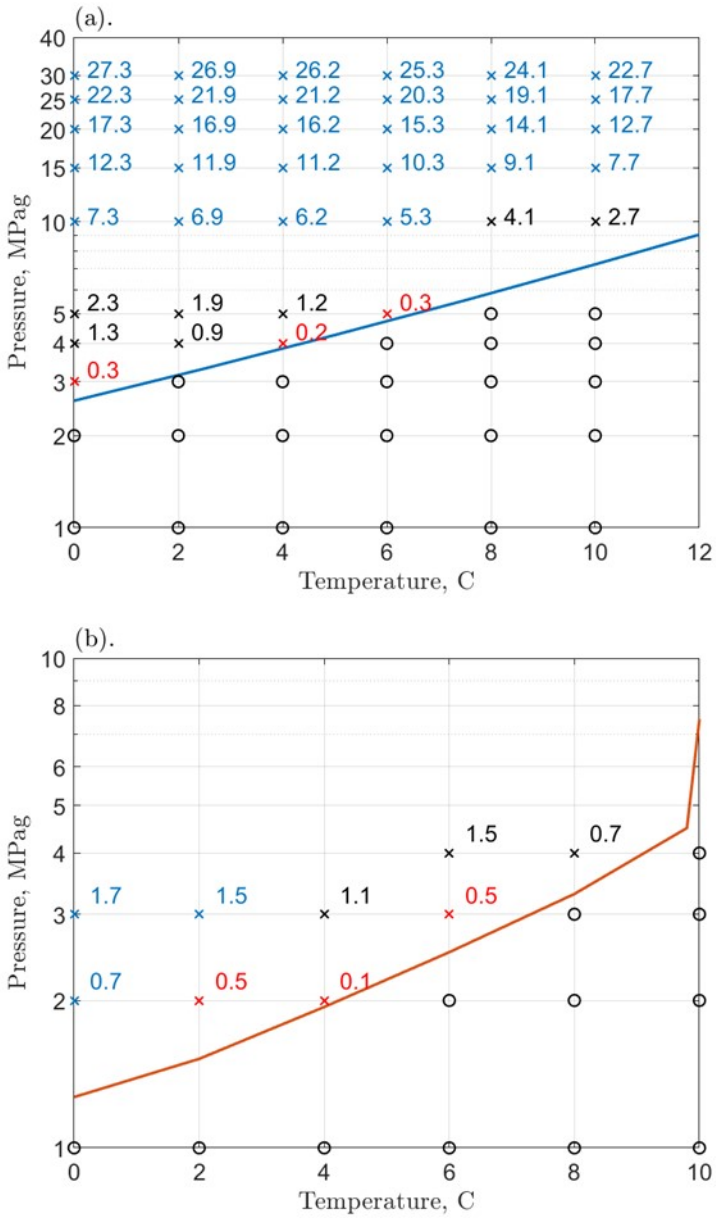


图 4：甲烷 (a) 和二氧化碳 (b) 的热力学相图；实验条件和驱动力相对于 H-L-V平衡线呈现[6]；‘x’：水合物形成条件；‘o’：非水合物形成条件；驱动力以 MPag 表示；蓝色：观察到水合物形成；红色：驱动力不超过 0.5 MPag。

水合物生成实验的运行时间约为150小时，无论实际耗时如何，每次实验均约持续四小时。

3. 结果与讨论

3.1. 压力和温度效应

以往对水合物体系的流变学研究采用相对黏度的定义，以便比较不同类型油乳液以及不同含水量体积分数下的结果[22]。本研究聚焦于纯水体系，因此采用绝对黏度对所研究的体系进行流变学表征。首先研究的纯水体系经甲烷气体加压至不同压力，并在等温条件下测量黏度。本研究的目标之一是表征水合物形成前的气体水合物体系，以便在未来涉及添加剂物种（如聚合物抑制剂、纳米流体促进剂）的类似体系研究中进行交叉比较。本研究考察的多个实验条件均为非水合物形成条件（在图中标记为“o”）4。这些结果见图5、图6和图7。恒定剪切速率测量使我们能够在一次测试中，于相同条件下对稳定（未形成水合物）的体系重复进行黏度测量。每隔5.6秒采集一次稳定黏度测量数据，连续采集10分钟（+/-0.05 mPa·s），按时间平均后，每个测试条件约有110个黏度数据点，如下所示。这样做是为了确保气体溶解和温度波动不会影响测得的黏度。研究采用线性回归，以便对两种气体水合物体系之间以及本研究所考察实验条件之间进行相对比较。

在较低压力下，观察到压力对黏度的影响较弱，范围为 -0.0121 至 0.0104 mPa·s/MPag（图 5a）；而在较高压力下，范围为 -0.0035 至 0.0133 mPa·s/MPag（图 5b）。此外，在较高压力下（图5b），随着温度升高，该效应呈现出越来越明显的正向趋势。从图6可以看出，温度对黏度有负向影响：所有考察的压力下，黏度变化率的数量级相同，范围为 -0.0231 至 -0.0674 mPa·s/°C。此外，上述较弱的压力效应也体现在等压测试的线性回归参数相似（图 6a）。以 0 MPag 测试为参照，所有等压测试中黏度相对于温度的变化率相差 -48 至 +52%，而 0°C 时的黏度（y轴截距）相差 -2 至 +16%（表1）。在形成水合物的测试中（10 至 30 MPag），黏度测量的变异性更大，这一点可由较大的 95% 置信区间看出（图 5b 和图 6b）。测得黏度的变异性可能源于水合物形成过程中的成核阶段（图1）：在水合物生长阶段开始之前，水合物晶核会持续形成并解离。已充分证实，在较低压力驱动力下，水合物成核阶段的持续时间具有随机性；随着压力驱动力增大，其随机性逐渐降低[37]。遗憾的是，本研究所用设备无法测量成核时间。此外，本研究所考察系统中的液体体积非常小（7.5 mL），且承受着较高的水合物形成驱动力（最高可达平衡压力以上 27 MPag）。在这些条件下，预计成核时间会非常短。换言之，即使系统能够测量成核时间，本研究实验条件下较小的液体体积和较高的驱动力也会使所研究系统之间的成核时间几乎无法区分。

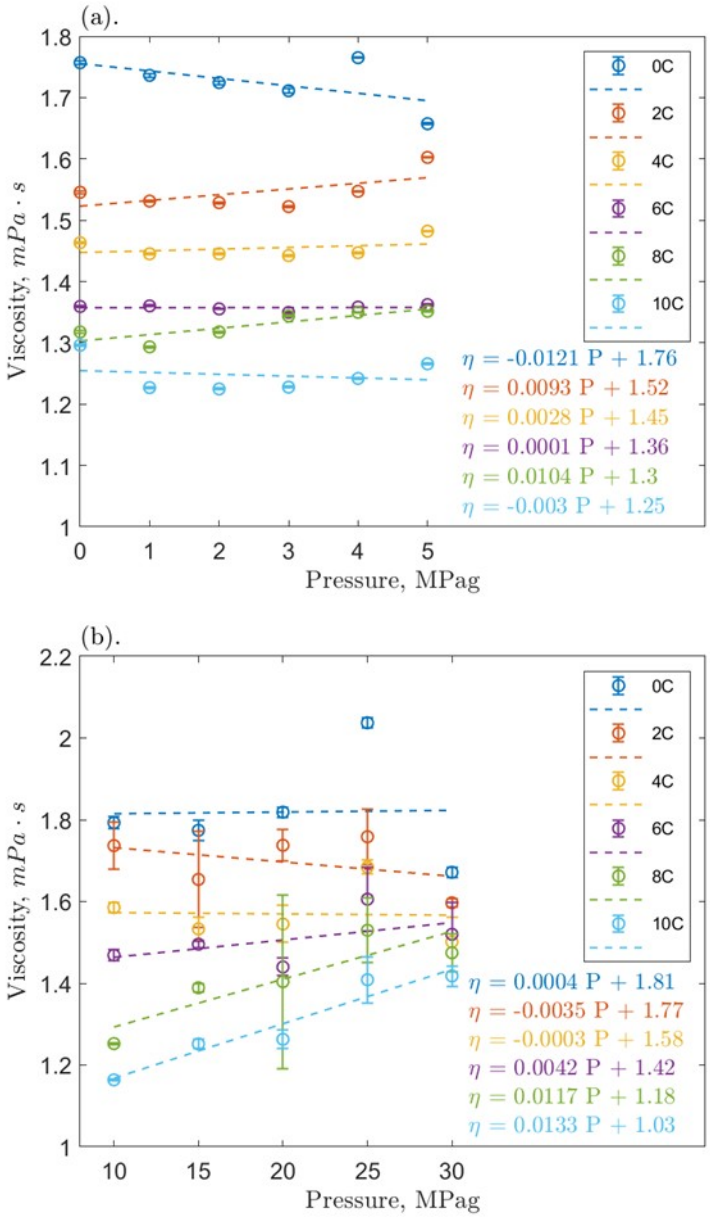


图5：压力对所研究的甲烷-水合物体系测得黏度的影响：（a）低于 10 MPag；（b）达到或超过 10 MPag。误差条表示测量平均黏度的 95%置信区间；图中给出了各条件下的线性回归。

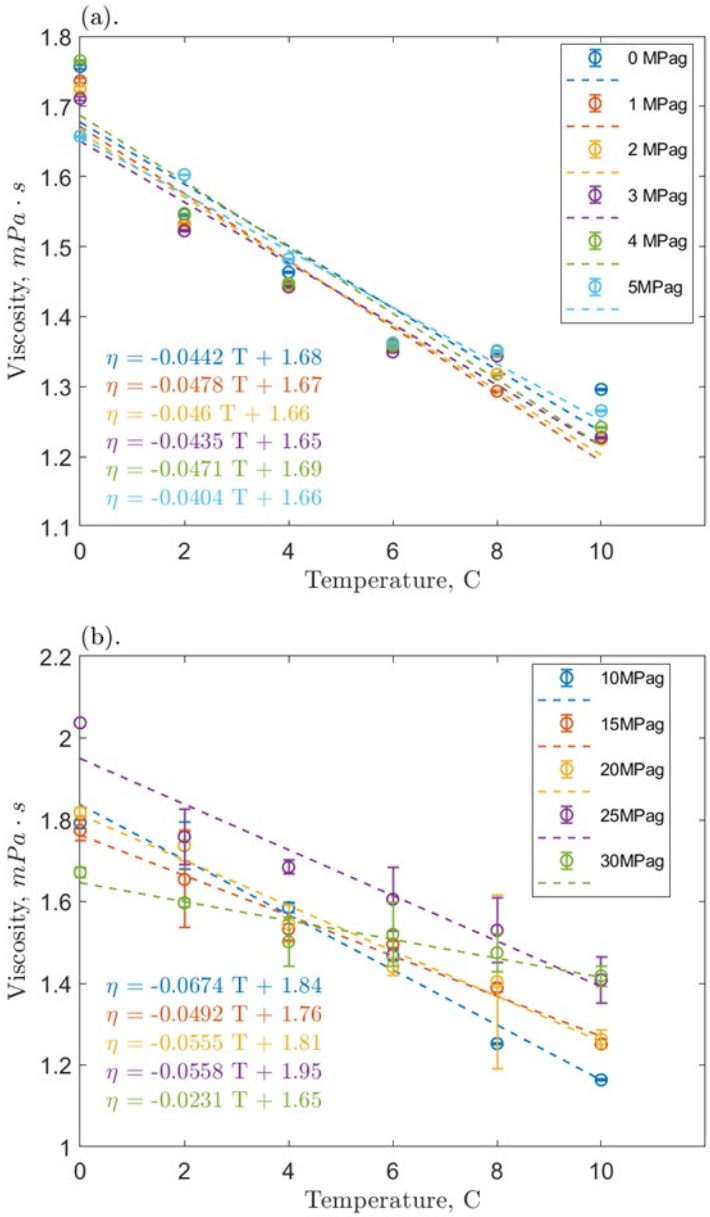


图 6：温度对所研究的甲烷-水合物体系测得的黏度的影响：(a) 低于 10 MPag 时；(b) 在 10 MPag 或以上时；误差条表示测量平均黏度的 95%置信区间；图中给出了各条件下的线性回归。

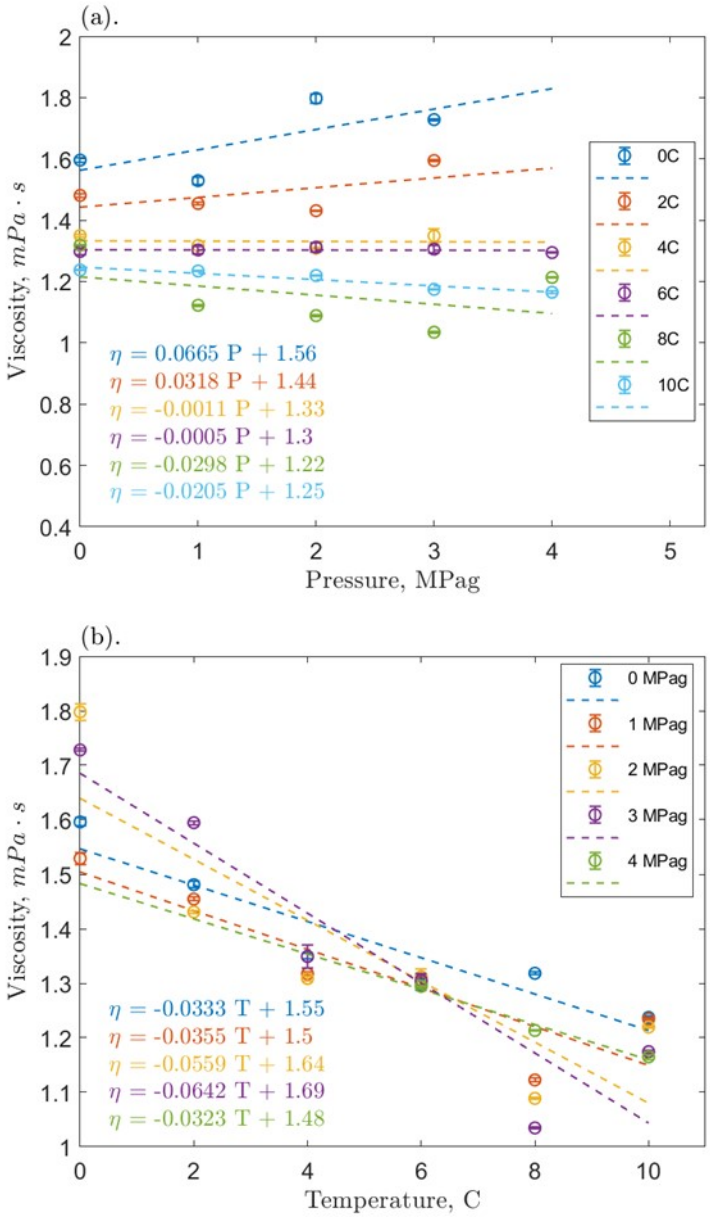


图7：所研究的二氧化碳-水体系中，压力效应（a）和温度效应（b）对测得的黏度的影响；误差条表示测得平均黏度的95%置信区间；图中给出了各条件下的线性回归。

表1：所研究的甲烷-水合物体系中温度效应对测得黏度的线性回归参数，以及相对于 0 MPag 测试的百分比差异。

压力 MPag	速率 变化量（m） mPa·s MPag^{-1} ±0.0005	y轴截距 (b) mPa·s ±0.005	百分比差异 m - ±0.5	差异百分比 b - ±0.5
0	-0.044	1.68	-	-
1	-0.048	1.67	7	-1
2	-0.046	1.66	4	-1
3	-0.044	1.65	-2	-2
4	-0.047	1.69	7	1
5	-0.040	1.66	-9	-1
10	-0.067	1.84	52	10
15	-0.049	1.76	11	5
20	-0.056	1.81	26	8
25	-0.056	1.95	26	16
30	-0.023	1.65	-48	-2

所研究的第二种气体水合物体系是由二氧化碳气体加压的纯水。由于二氧化碳的相包络线，实验压力根据温度条件限制为 3 和 4 MPag，以防止气体液化（图 4b）。图 7 总结了压力和温度对该系统测得的黏度的影响。与甲烷水合物体系一样，温度对二氧化碳水合物体系黏度的影响大于压力效应，且在所有等压条件下均为负值。温度效应范围为 -0.0642 至 -0.0323 mPa·s/°C（图 7b），而压力效应范围为 -0.0298 至 0.0665 mPa·s/MPag。此外，二氧化碳体系的线性回归表明，在相近压力下，黏度随压力的变化幅度比甲烷体系高一个数量级（图 5a 和图 7a）。这可能是由于水中存在的二氧化碳含量较高，因为已有研究表明，二氧化碳在水中的溶解度比甲烷高一个数量级[35, 36]。上述结果表明，在极高压力下设计新型甲烷和二氧化碳水合物技术时，温度变化可能是比压力变化更重要的黏度影响参数。

本研究对甲烷和二氧化碳水合物体系在热力学相图（图4）各区域内的流变特性进行了表征，并将研究范围扩展至极高压力。我们为上述甲烷水合物体系绘制了流变相图。图8 展示了甲烷体系在实验条件范围内的插值黏度曲面。图中还叠加了 H-L-V 平衡线，用以区分平衡线上下方的 H-L 相区和液-水合物相区（如图4a 所示）。图9 展示了二氧化碳水合物体系的流变相图。此类流变相图可用于气体水合物技术的控制、预测和设计。

此处研究的体系主要由纯水组成。此前的研究已考察水的黏度，并发现其表现为非简单流体[2, 3, 12, 16, 42]。非简单流体的行为归因于观察到的现象：随着压力升高，黏度起初下降，随后近似线性上升，并形成一个黏度局部最小值。这个最小值

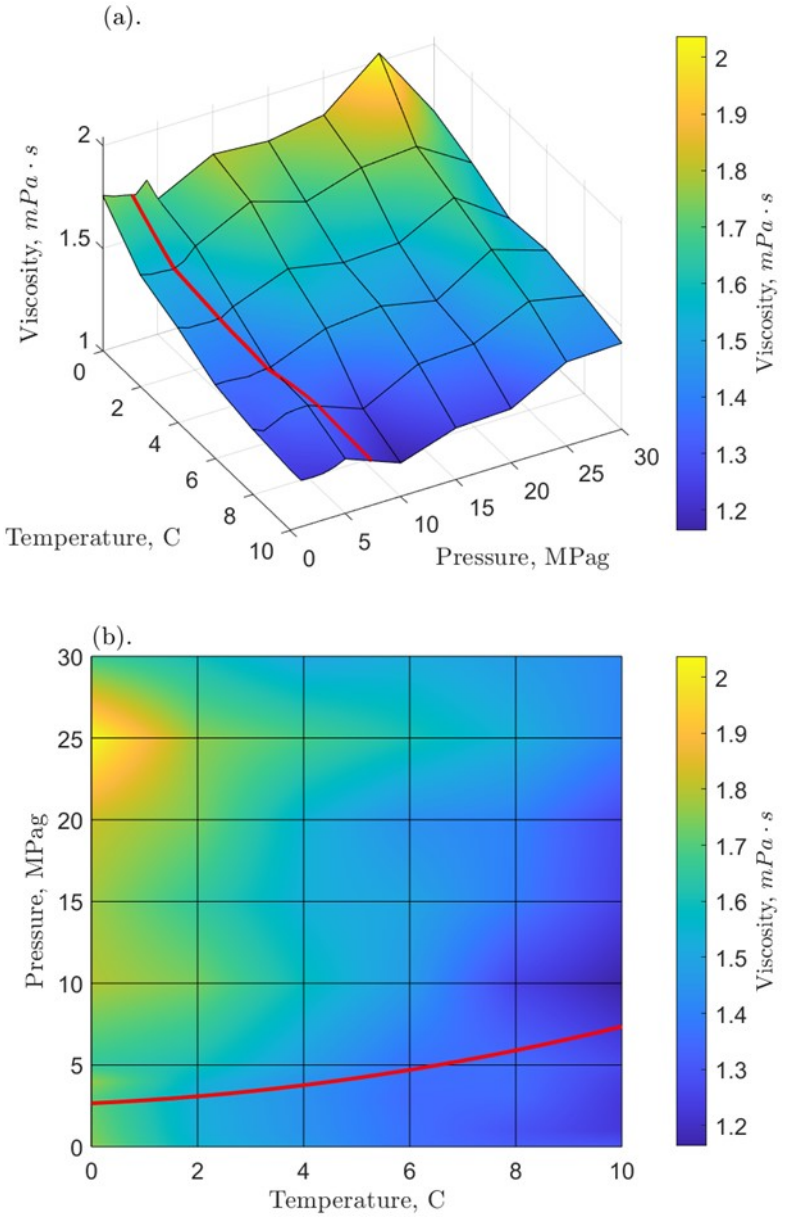


图8：甲烷水合物体系的流变相图；(a) 测得黏度数据的插值曲面；(b) 流变相图的平面视图；图中黑色线条表示等压线和等温线，红色线条表示甲烷水合物的 H-L-V平衡线。

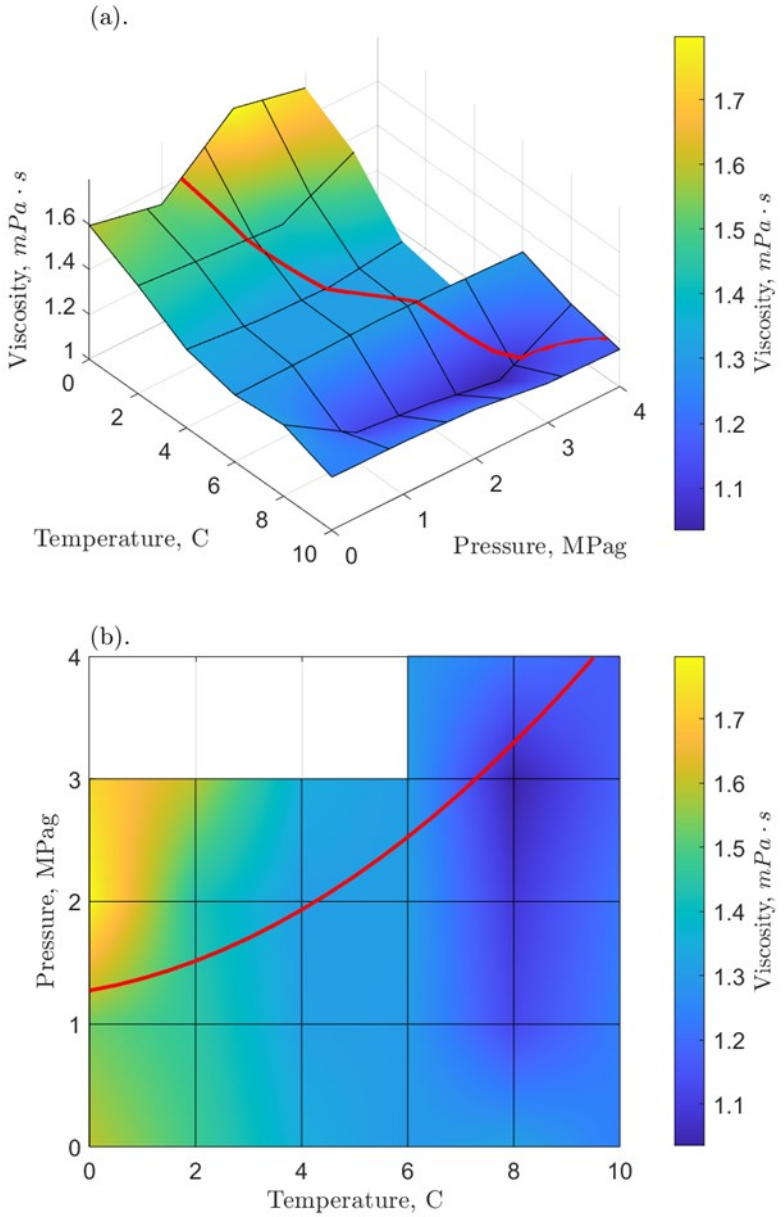


图 9：二氧化碳水合物体系的流变相图；(a) 测得黏度数据的插值曲面；(b) 流变相图的平面视图；该图包含黑色的等压线和等温线，以及红色的二氧化碳水合物 H-L-V平衡线。

据显示，这种现象发生在约 150-200 MPag 的压力下，并且在较低温度（接近 2°C）时更为显著[16]。本研究达到的高压远未达到预期的、能够观察到黏度最低值的压力范围。然而，在所考察的压力下，甲烷体系在较低温度时黏度呈线性下降（图5），表明在更高压力下可能存在一个最低值。相反，二氧化碳体系在较低温度时黏度有所增加（图7）。由于在实验中实现更高压力存在实际困难，本研究结果表明，可采用分子动力学等计算方法，计算高于 30 MPag 时甲烷体系的黏度，以进一步探究在接近水合物形成条件时，甲烷-水体系是否存在黏度最低值。

3.2. 液-固相变

收集到的时间黏度数据清楚地显示存在相变。本文将相变描述为黏度不稳定，随时间波动并持续增加，直至测得最大值。图10 展示了 2°C、3 MPag 下二氧化碳的测试运行，其中浆液相过渡过程十分清晰，可用于概述相变过程。最初，通过测得的黏度增加可检测到水合物生长；如图10所示，在区域 (A) 中，生长过程不受阻碍。到某一时刻，水合物生长受到干扰，不再以先前相同的速率进行。在区域 (B) 中，水合物生长似乎受到限制；黏度变化不均匀，且没有显著上升。然而，随着时间推移，黏度逐渐增加；当黏度急剧上升并达到最大值时，水合物生长速率似乎再次加快（图10C）。系统以浆液形式从液相转变为固相——浆液是水合物团簇悬浮于液相中形成的混合物。浆液在水合物生长阶段开始时形成（图1）。本研究所有水合物形成测试运行中均观察到了这一一般过程。在水合物生长过程中，驱动力逐渐增大的测试运行，其浆液相持续时间更短。在某些情况下，驱动力非常大，以至于黏度测量未能检测到浆液相（图11）。

成功形成甲烷水合物的测试运行的黏度行为如图所示11。这些图展示了压力和温度分别升高时，水合物生长阶段的黏度行为如何变化。此外，温度和压力对浆液相持续时间的影响也很明显。在较高压力和较低温度（驱动力较大）下，水合物形成得更快，浆液相持续时间短到几乎不存在。图11中，在 0°C 和 2°C 时观察到的相变阶段最短。测试运行的驱动力降低（温度升高、压力降低）时，相变持续时间会延长。与更高压力下的测试运行相比，图11f 显示，在 15 MPag 测试条件下，浆液相相变持续时间要长得多。

在成功形成二氧化碳水合物的测试运行中，也观察到了相变。图12 展示了三次二氧化碳水合物测试运行的黏度曲线。图12a 对比了在 3 MPag 下，系统分别经历快速（短）相变阶段（0°C）和缓慢（长）相变阶段（2°C）时的黏度行为。与甲烷体系一样，较长的相变阶段表现为黏度持续变化且不稳定，直至达到最大值。图12b 进一步展示了水合物形成过程中黏度的不稳定性。不过，在此情况下，水合物形成并未达到最大值；系统在基线（初始）黏度与高出一个数量级以内的数值之间波动（表 2），但在 24小时周期内，水合物生长进展不足，未能达到最大黏度。

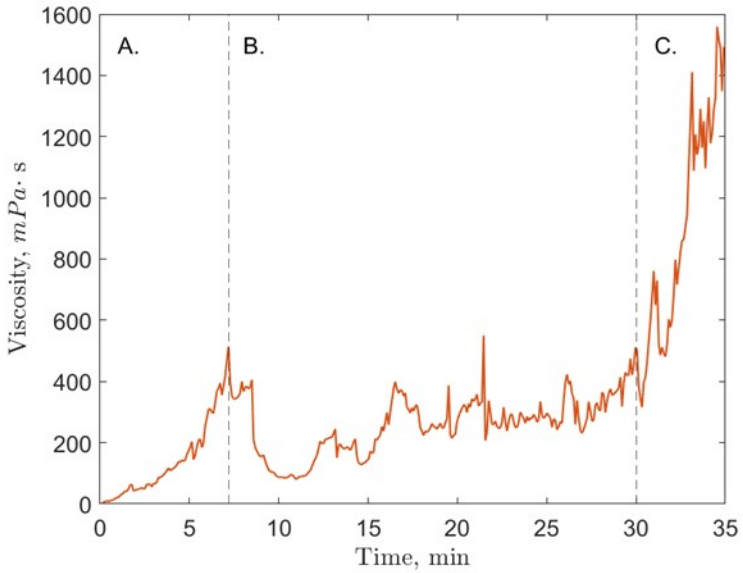


图10：在2°C、30 MPag的二氧化碳测试运行中，通过黏度测量水合物生长的三个阶段示例；A：初始生长，B：浆液相，C：最终生长。

表2：二氧化碳-水体系从水合物形成开始到达到最大黏度所需的时间；驱动力包括计算不确定性，而最大黏度和达到最大黏度的时间则包含与测量有效数字相关的不确定性。

温度 °C	压力 MPag	驱动力 MPag	最大黏度 mPa·s	最大黏度 分钟
0	2	0.73±0.005	13.0±0.05	930±0.5
	3	1.7±0.05	1530±5	23±0.5
2	3	1.5±0.05	1490±5	35±0.5

这是驱动力最低的测试运行之一，但本研究仍将其视为能够形成水合物的情况（726 kPag）。该系统条件无法维持水合物生长，这证实了以下假设：低于 50 kPag 的驱动力过低，无法在合理的时间内形成水合物。相变阶段黏度测量的不稳定性，以及低驱动力无法维持水合物生长的现象，都可归因于系统限制。下一节将讨论这些限制。

作为进一步表征图中所发生的相变前现象，对不稳定二氧化碳测试运行的数据进行了分解12b。分析涵盖测试运行开始后的前 850 分钟，在此期间黏度峰值最为清晰可辨。超过这一时间点的区域过于不稳定，无法将波动完全归因于相变前阶段现象；在该测试运行的后期，滚珠轴承磨损也可能是导致黏度波动的因素之一。每个黏度峰值的持续时间及峰值幅度列于表3。所识别出的十九个黏度峰值循环的平均频率为 3.7×10^{-4} Hz（分析期间每个循环约 45 分钟），平均黏度最大值幅度为 8.7 mPa·s。

相变持续时间会影响系统达到最大黏度所需的时间

Ta表 3：二氧化碳测试运行中在 0°C 和 2 MPag 下测得的黏度峰值 .

循环	开始时间 分钟 ±0.05	结束时间 分钟 ±0.05	最大黏度 mPa·s ±0.05	峰值持续时间 分钟 ±0.05
1	100.1	108.6	4.9	8.5
2	150.1	158.2	6.4	8.1
3	204.2	211.5	5.9	7.3
4	252.6	259.1	7.2	6.5
5	285.4	291.1	6.9	5.7
6	327.0	333.2	6.7	6.2
7	377.2	384.3	8.6	7.2
8	413.0	421.1	8.2	8.1
9	444.5	452.0	7.8	7.5
10	474.1	483.7	8.6	9.6
11	515.1	524.9	10.1	9.8
12	550.8	563.1	9.3	12.3
13	577.7	584.7	9.3	7.0
14	603.3	615.8	10.4	12.5
15	648.9	661.3	10.0	12.3
16	676.9	683.0	9.1	6.2
17	717.4	736.3	11.1	18.9
18	747.9	816.1	11.5	68.2
19	823.4	854.5	13.1	31.1

黏度。图 13 展示了压力对甲烷水合物体系达到代表性黏度（200 和 500 mPa·s）所需时间的影响，从而揭示了各次测试运行中相变阶段的持续时间。此外，这些时间数据可能有助于涉及类似水合物体系的工艺与设备设计。系统达到高于 500 mPa·s 的黏度所需时间仅略长，因此在此省略。系统达到这些黏度所需时间的最大降幅出现在 10 至 15 MPag 之间（图 13）；在所有观测温度下，所需时间均约减半。二氧化碳水合物体系中成功形成水合物、可用于同类分析的测试次数较少。不过，表 2 列出了形成水合物的两次测试运行（图 12a）的最大黏度、达到该黏度所需时间及驱动力，以及水合物开始形成但未达到最大黏度的那次测试运行（图 12b）。值得注意的是，报告的最大黏度仅表示流变仪达到其扭矩上限（150 mN·m）时的读数。重复测量很可能会得到不同数值，但数量级相同。不过，达到这些数值所需的时间预计取决于可用驱动力，因此重复测量时应当相近。0°C、2 MPag 的测试运行仅有 726 kPag 的驱动力，且水合物形成时间达到 24 小时周期上限。表2 列出了其在 24 小时周期内测得的瞬时最大黏度，但该值并不对应于本研究中成功形成水合物时通常与所报告最大黏度相关联的水合物固化。

3.3. 水合物形成的系统限制

研究气体水合物体系的流变性质，需要使用额定压力较高的专用流变仪，以达到水合物形成所需的条件。这给此类研究带来了挑战。本研究使用额定压力为 40 MPag 的流变仪，达到 30 MPag 的实验压力。然而，本研究发现，在允许的24小时周期内，即使水合物形成的驱动力相当大，也未能形成水合物。这表明测量系统可能存在固有的限制。甲烷和二氧化碳的未能形成水合物的驱动力分别高达 4.1 MPag 和 2.07 MPag。在图 4 中，蓝色 “x” 表示观察到水合物形成的实验条件及其驱动力。黑色 “x”则表示位于 H-L-V平衡线以上、从热力学角度有利于水合物形成，但本研究中未观察到水合物形成的条件。如图 4 所示，红色“x”标示的是本研究中被认为驱动力过低、不足以形成水合物的条件。

据推测，可能导致驱动力失效的部分系统限制因素包括动力学、质量扩散和结晶热效应。首先，水合物成核受限会阻碍水合物形成的动力学过程。流变仪系统在设计上属于高剪切环境，可能导致成核阶段中新形成的气体水合物晶核发生机械解离。剪切流的涡量缺乏方向性，而拉伸效应的取向与流动方向成 ±45 度。二者共同作用，往往会使相邻的流体组分群彼此分离，从而使水合物团簇解离。水合物形成的生长阶段开始之前，晶核需要达到临界半径[37]。如果机械解离阻碍晶核聚集，或直接导致晶核解离，就可能降低水合物形成的有效驱动力。此外，流变仪测量系统和样品池的不锈钢表面十分光滑，无法提供足够多的水合物成核位点。超纯反渗透水中杂质很少，而这些杂质本可提供成核位点，因此成核位点匮乏的问题会更加严重

所使用的水中杂质很少，而这些杂质本可提供成核位点。其次，系统的体积和几何结构会对水合物形成造成扩散限制。流变仪样品池体积较小，且由于其双环隙几何结构（图 3B），可用于质量扩散的气液表面积较小，从而限制气体溶解到液相中。最后，水合物形成过程是放热的，在某些情况下可能在热力学上自我限制[37]。如果系统条件有利，温度变化可能不会显著干扰水合物形成生长阶段的开始。然而，结合上述动力学和扩散限制，水合物形成热可能造成热效应限制。水合物形成过程中的温度变化可能抑制水合物晶核聚集，并阻碍其达到临界质量。研究表明，二氧化碳水合物形成中的热效应足以限制某些纳米流体促进剂的作用[30]。

上述提出的动力学、扩散和结晶热效应限制，在成功形成水合物的过程中也显而易见。图11和12 中的中等压力条件显示了持续时间较长的浆液相阶段，此时上述限制可能会阻碍水合物形成过程进入生长阶段。具体而言，热效应限制在二氧化碳体系中会更加显著，因为其形成热高于甲烷水合物[37]。对此最明显的例子是 0°C、2 MPag 下的二氧化碳测试运行（图12b）。系统黏度会周期性地从初始值 1.7 mPa·s 增加，并达到 13.1 mPa·s 的最大值。然而，系统无法维持导致黏度升高的水合物形成。因此，随着系统试图在水合物形成与解离之间达到平衡，测得的黏度持续波动。此外，甲烷水合物测试运行也表现出自限行为。图11a 和11b 中，20 和 25 MPag 的测试运行具有较长的浆液相阶段，在此期间，黏度升高至较高值，随后又回落至较低值。不过，这些情况下的驱动力足够大，最终克服了水合物生长的限制，使黏度达到并记录其最终最大值。

为减轻上述影响带来的冲击，所有水合物形成条件均设置了24小时周期，以便形成水合物。这远长于甲烷和二氧化碳在所有成功的驱动力条件下形成水合物所需的时间（图13 和表2）。尽管采取了这一措施，甲烷和二氧化碳体系仍有多种驱动力条件未能形成水合物（图4）。近期研究表明，在气体水合物体系中通过纳米流体进行混合可改善水合物形成动力学，从而有望进一步减轻这些局限[23, 24]。然而，这会从根本上改变系统，因此不适合作为本研究的考量因素。不过，建议未来研究探讨纳米流体对气体水合物体系黏度的影响，以及改善混合能否克服本文所指出的部分局限。

4. 结论

本研究探讨了不同温度下，纯水中甲烷和二氧化碳水合物体系在极高压力下的流变特性。研究发现，在所考察的大多数压力下，温度对甲烷水合物体系黏度的影响比压力效应大一个数量级，尤其是在较低温度下。压力对二氧化碳水合物体系黏度的影响比对甲烷水合物体系大一个数量级，这可能是因为二氧化碳在水中的溶解度较高，导致溶液中存在更多气体，

此外，还针对所考察的条件给出了压力和温度对黏度影响的线性回归结果。这些结果表明，在涉及由纯水形成气体水合物的新型水合物技术中，温度是控制黏度的重要参数。为进一步表征甲烷水合物和二氧化碳水合物，研究绘制了一种新型流变相图。此外，研究还确定了一个相变阶段，其特征是水合物形成过程中系统黏度的变化。文中还讨论了压力和温度效应，以及相变阶段的持续时间。研究发现，随着压力从 10 MPag 升至 15 MPag，甲烷水合物体系达到最大黏度所需的时间至少缩短一半。

观察发现，在若干水合物热力学驱动力较大的测试条件下，水合物未能形成。对于甲烷和二氧化碳水合物体系，这些条件对应的压力分别高达 4.1 MPag 和 2.07 MPag。本研究认为，所用极高压流变仪中的动力学、质量扩散和结晶热效应限制了甲烷和二氧化碳水合物的形成。由于流变仪实验设备在实现更高压力方面存在物理限制，因此建议采用分子动力学等计算方法，计算压力高于 30 MPag 时甲烷和二氧化碳水合物体系的黏度。未来的实验工作将以本文结果为基准，研究促进剂和抑制剂添加剂对气体水合物体系极高压流变学性质的影响。

参考文献

[1] D. Aaron 和 C. Tsouris。烟道气中二氧化碳分离：综述。分离科学与技术，40:321–348，2005年1月。ISSN 0149-6395。doi: 10.1081/SS-200042244。URLhttps://doi.org/10.1081/SS-200042244。doi: 10.1081/SS-200042244。[2] K. E. Bett 和 J. B. Cappi。压力对水黏度的影响。《自然》，207:620–621，1965年。doi: 10.1038/207620a0。URLhttps://doi.org/10.1038/207620a0。[3] P. W. Bridgman。压力下液体的黏度。《美国国家科学院院刊》，11:603–606，1925年。ISSN 00278424。URLwww.jstor.org/stable/84781。[4] R. Camargo 和 T. Palermo。沥青质原油中水合物悬浮液的流变性质。第四届国际气体水合物会议，第19–23页，2002年。[5] R. Camargo、T. Palermo、A. Sinquin 和 P. Glenat。油相主导体系中水合物悬浮液的流变学表征。《纽约科学院年鉴》，912:906–916，2000年1月。doi: 10.1111/j.1749-6632.2000.tb06844.x。URLhttps://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2000.tb06844.x。doi: 10.1111/j.1749-6632.2000.tb06844.x。[6] J. Carroll。《天然气水合物：工程师指南》。Gulf Professional Publishing，第三版，2014年。[7] P. Clain、A. Delahaye、L. Fournaison、N. Mayoufi、D. Dalmazzone 和 W. F¨urst。四正丁基膦溴化物水合物浆液流动的流变性质。《化学工程杂志》—

刊，193-194:112–122，2012年。ISSN 1385-8947。doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.027。URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712004743。[8] N. Daraboina、S. Pachitsas 和 N. V. Solms。气体/原油/水相体系中的天然气水合物生成与抑制。《燃料》，148:186–190，2015年。ISSN 00162361。doi: 10.1016/j.fuel. 2015.01.103。URL http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.103。[9] H. Davy。论盐酸气与氧气的若干化合物，以及这些元素与可燃物之间的化学关系。《皇家学会哲学汇刊》，37:1–35，1811年。[10] A. Eslamimanesh、A. H. Mohammadi、D. Richon、P. Naidoo 和 D. Ramjugernath。气体水合物形成在分离过程中的应用：实验研究综述。《化学热力学杂志》，46:62–71，2012年。ISSN 0021-9614。doi: https://doi.org/10.1016/j.jct. 2011.10.006。URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961411003570。[11] S. Fan、S. Li、J. Wang、X. Lang 和 Y. Wang。通过形成四丁基溴化铵或四丁基氟化铵半笼形水合物，从模拟烟气中高效捕集二氧化碳。Energy and Fuels，23:4202–4208，2009年。ISSN 08870624。doi: 10.1021/ef9003329。[12] P. Gallo、K. Amann-Winkel、C. A. Angell、M. A. Anisimov、F. Caupin、C. Chakravarty、E. Lascaris、T. Loerting、A. Z. Panagiotopoulos、J. Russo、J. A. Sellberg、H. E. Stanley、H. Tanaka、C. Vega、L. Xu 和 L. G. M. Pettersson。水：两种液体的故事。《化学评论》，116:7463–7500，2016年7月。doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00750。[13] J. Gudmundsson、M. Parlaktuna 和 A. Khokhar。以冻结水合物的形式储存天然气。《SPE生产与设施》，9:69–73，1994年。[14] E. Hammerschmidt。天然气输送管线中的气体水合物形成。《工业与工程化学》，26:851–855，1934年。[15] E. Heidaryan、A. Salarabadi、J. Moghadasi 和 A. Dourbash。一种新型高性能气体水合物抑制剂。《天然气化学杂志》，19:323–326，2010年。ISSN 10039953。doi: 10. 1016/S1003-9953(09)60060-8。URL http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60060-8。[16] R. Horne 和 D. Johnson。压力下水的黏度。《物理化学杂志》，70:2182–2190，1966年5月。doi: 10.1021/j100879a018。URL https://pubs.acs.org/sharingguidelines。[17] S. P. Kang 和 H. Lee。利用气体水合物从烟气中回收二氧化碳：通过相平衡测量进行热力学验证。《环境科学与技术》，34:4397–4400，2000年。ISSN 0013936X。doi: 10.1021/es001148l。[18] I. M. Krieger 和 T. J. Dougherty。刚性球悬浮液中非牛顿流动的机理。《流变学会汇刊》，3:137–152，1959年3月。ISSN 0038-0032。doi: 10.1122/1.548848。URL https://doi.org/10.1122/1.548848。doi: 10.1122/1.548848。[19] P. Linga、A. Adeyemo 和 P. Englezos。用于燃烧后捕集二氧化碳的中压笼形水合物/膜混合工艺。《环境科学与技术》，42:315–320，2007年11月。doi: 10.1021/es071824k。

[20] S. Loekman、T. Claßen、P. Seidl、G. Luzi、B. Gatternig、C. Rauh 和 A. Delgado。创新气体水合物技术在果汁浓缩过程中的潜在应用。2019年纳米、生物、机器人与能源进展世界大会（ANBRE19），2019年。[21] A. A. Majid、D. T. Wu 和 C. A. Koh。对由模型油包水乳液形成的气体笼形水合物浆液黏度进行的新型原位测量。Langmuir，33：11436–11445，2017年10月。ISSN 15205827。doi：10.1021/acs.langmuir.7b02642。[22] A. A. A. Majid、D. T. Wu 和 C. A. Koh。关于气体水合物浆液性质流变学研究的展望。Engineering，4：321–329，2018年。doi：https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.017。URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095809917308202。[23] A. McElligott、H. Uddin、J. L. Meunier 和 P. Servio。疏水和亲水石墨烯纳米片对甲烷水合物动力学的影响。Energy and Fuels，33：11705–11711，2019年。ISSN 15205029。doi：10.1021/acs.energyfuels.9b02927。[24] A. McElligott、J.-L. Meunier 和 P. Servio。气–液–水合物平衡条件下，疏水和亲水石墨烯纳米片对甲烷在水中溶解速率的影响。Industrial and Engineering Chemistry Research，60：2677–2685，2021年2月。doi：10.1021/acs.iecr.0c05808。[25] P. Mills。絮凝悬浮液的非牛顿行为。Journal de Physique Lettres，46：301–309，1985年。URL https://hal.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/232515/filename/ ajp-jphyslet 1985 46 7 301 0.pdf。[26] H. Mimachi、M. Takahashi、S. Takeya、Y. Gotoh、A. Yoneyama、K. Hyodo、T. Takeda 和 T. Murayama。长期储存和热历史对环境压力下天然气水合物颗粒气体含量的影响。Energy and Fuels，29：4827–4834，2015年7月。doi：10.1021/acs.energyfuels.5b00832。[27] K. nam Park、S. Y. Hong、J. W. Lee、K. C. Kang、Y. C. Lee、M.-G. Ha 和 J. D. Lee。一种采用气体水合物法进行海水淡化的新型装置及溶解矿物质（na+、mg2+、ca2+、k+、b3+）的去除特性。Desalination，274：91–96，2011年。ISSN 0011-9164。doi：https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.084。[28] G. Pandey 和 J. S. Sangwai。由水–己烷、水–庚烷和水–癸烷多相体系形成的甲烷水合物浆液的高压流变学研究。Journal of Natural Gas Science and Engineering，81：103365，2020年。ISSN 1875-5100。doi：https: // doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103365。URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510020302195。[29] G. Pandey、P. Linga 和 J. S. Sangwai。采用改进型库埃特流变仪研究多相体系形成的气体水合物的高压流变学。Review of Scientific Instruments，88：25102，2017年2月。ISSN 0034-6748。doi：10.1063/1.4974750。URL https://doi.org/10.1063/1.4974750。doi：10.1063/1.4974750。[30] J. Pasieka、L. Jorge、S. Coulombe 和 P. Servio。原生及胺功能化多壁碳纳米管对二氧化碳水合物形成的影响。Energy and Fuels，29：5259–5266，2015年8月。ISSN 0887-0624。doi：10.1021/acs.energyfuels.5b01036。

[31] D. Posteraro、J. Ivall、M. Maric 和 P. Servio。聚乙烯吡咯烷酮（pvp）浓度对甲烷水合物生长影响的新见解。2. 液相甲烷摩尔分数。化学工程科学，126：91–98，2015年。ISSN 00092509。doi：10.1016/j.ces.2014.12.008。URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914007222。[32] D. Posteraro、J. Verrett、M. Maric 和 P. Servio。聚乙烯吡咯烷酮（pvp）浓度对甲烷水合物生长影响的新见解。1. 生长速率。化学工程科学，126：99–105，2015年。ISSN 0009-2509。doi：https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.12.009。URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914007234。[33]F. Rajput、A. Colantuoni、S. Bayahya、R. Dhane、P. Servio 和 M. Maric。用于动力学气体水合物抑制剂的聚（苯乙烯/五氟苯乙烯）嵌段聚（乙烯醇/乙烯基吡咯烷酮）两亲性嵌段共聚物：合成、胶束化行为及甲烷水合物动力学抑制。《聚合物科学杂志A辑：聚合物化学》，56：2445–2457，2018年11月。ISSN 0887-624X。doi：https://doi.org/10.1002/pola.29219。URL https://doi.org/10.1002/pola.29219。https://doi.org/10.1002/pola.29219。[34] F. Rajput、M. Maric 和 P. Servio。含乙烯基己内酰胺的两亲性嵌段共聚物作为动力学气体水合物抑制剂。《能源》，14，2021年。doi：10.3390/en14020341。[35]P. Servio 和 P. Englezos。气体水合物存在时温度和压力对二氧化碳在水中溶解度的影响。《流体相平衡》，190：127–134，2001年11月。ISSN 03783812。doi：10.1016/S0378-3812(01)00598-2。URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381201005982https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381201005982。[36] P. Servio 和 P. Englezos。与其水合物平衡的水中溶解甲烷的测量。《化学与工程数据杂志》，47：87–90，2002年1月。ISSN 0021-9568。doi：10.1021/je0102255。URL https://doi.org/10.1021/je0102255。doi：10.1021/je0102255。[37] E. Sloan 和 C. Koh。天然气笼形水合物。Taylor and Francis，第3版，2008年。[38] B. Sun、W. Fu、Z. Wang、J. Xu、L. Chen、J. Wang 和 J. Zhang。水平水连续相系统中甲烷水合物浆液流变特征分析。《SPE期刊》，25：1026–1041，2020年6月。ISSN 1086-055X。doi：10.2118/195586-PA。URL https://doi.org/10.2118/195586-PA。[39] E. B. Webb、P. J. Rensing、C. A. Koh、E. D. Sloan、A. K. Sum 和 M. W. Liberatore。由油包水乳液形成的水合物浆液的高压流变学。Energy and Fuels，26：3504–3509，2012年6月。ISSN 0887-0624。doi：10.1021/ef300163y。URL https://doi.org/10.1021/ef300163y。doi：10.1021/ef300163y。[40] E. B. Webb、C. A. Koh 和 M. W. Liberatore。由 AOT + 水 + 油微乳液形成的甲烷水合物浆液的流变性质。Langmuir，29：10997–11004，2013年9月。ISSN 0743- 7463。doi：10.1021/la4022432。URL https://doi.org/10.1021/la4022432。doi：10.1021/la4022432。[41] E. B. Webb、C. A. Koh 和 M. W. Liberatore。由矿物油包水乳液形成的水合物浆液的高压流变学。Industrial and Engineering Chemistry Research，53：6998–7007，2014年4月。doi：10.1021/ie5008954。

[42] J. Wonnham. 压力对水的黏度的影响。《自然》，215:1053–1054，1967。doi: 10.1038/2151053a0。网址https://doi.org/10.1038/2151053a0。

[43] A. Y. Zhukov、M. A. Stolov 和 M. A. Varfolomeev。在油气生产过程中使用气体水合物生成动力学抑制剂：现状与发展前景。《燃料与油的化学及技术》，53:377–381，2017。ISSN 15738310。doi: 10.1007/s10553-017-0814-6。

作者贡献

本稿由所有作者共同撰写。所有作者均已批准稿件的最终版本。

利益冲突声明

作者声明，他们不存在已知的竞争性经济利益或个人关系，这些利益或关系可能会被视为影响本文所报告的研究工作。

致谢

作者谨此感谢加拿大自然科学与工程研究委员会（NSERC）提供的资助（项目编号：206269），以及麦吉尔大学工程学博士奖（MEDA）的支持。

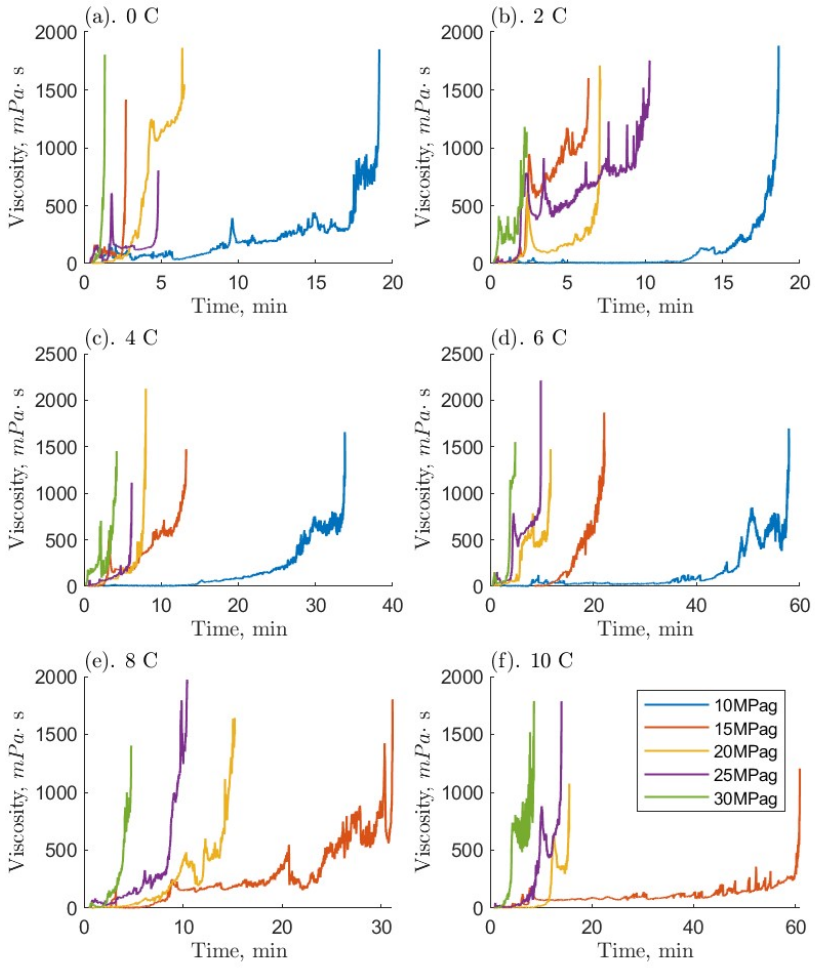


图 11：发生水合物形成的甲烷-水体系的测得黏度；各子图（a-f）按温度区分测试运行，并包含从水合物形成开始时刻起的等压黏度时间序列。

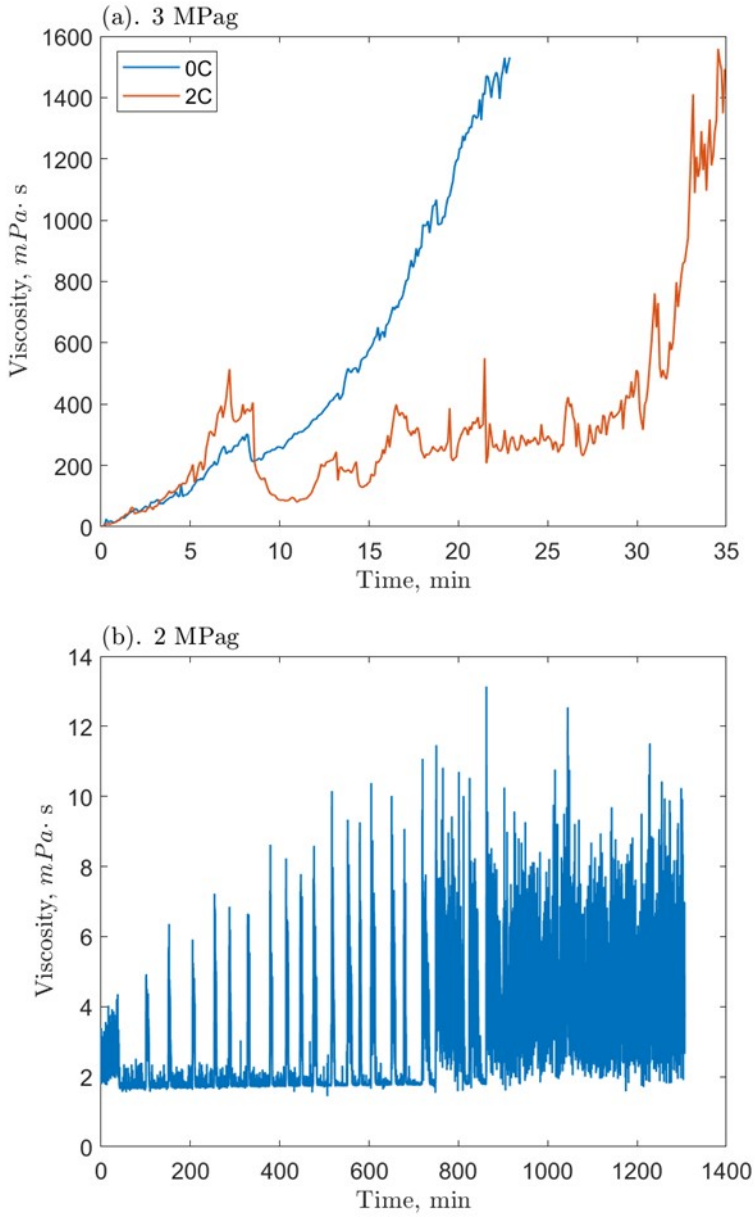


图 12：发生水合物形成的二氧化碳-水体系的测得的黏度；每个子图按压力区分测试运行，并包含从水合物形成开始时起的等温黏度时间序列。

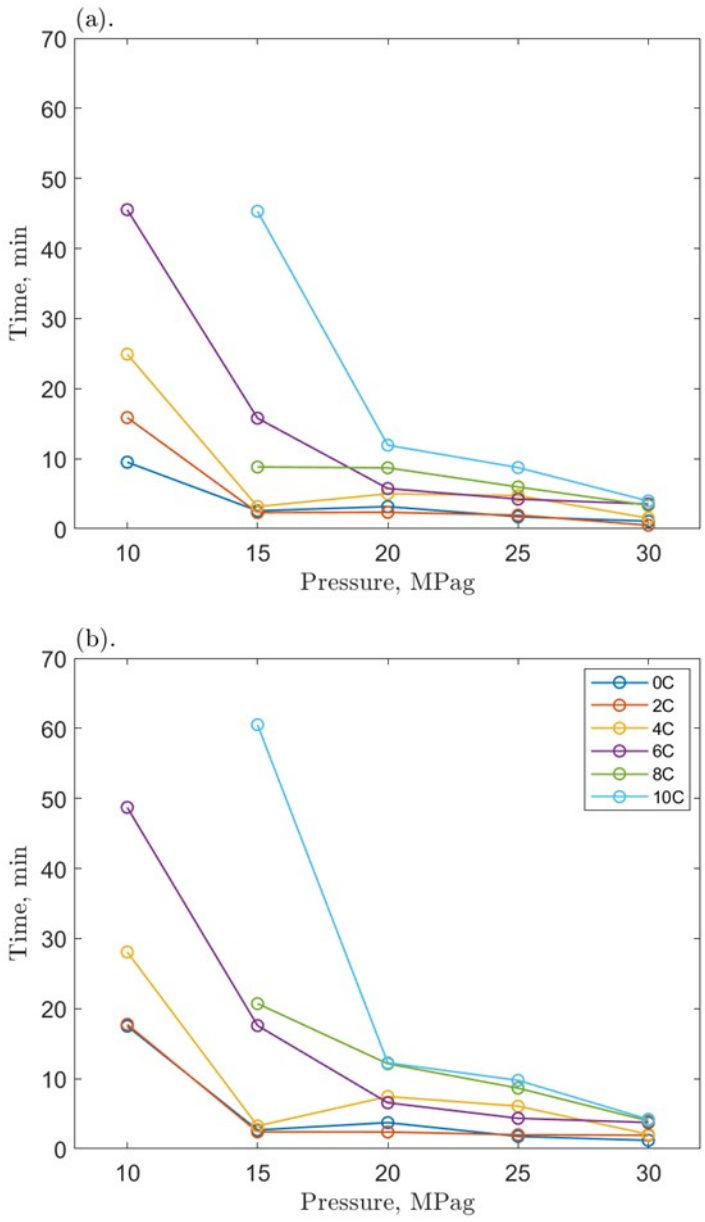


图 13：在不同压力下，自水合物形成开始后，甲烷-水体系达到 (a) 200 mPa·s 和 (b) 500 mPa·s 所需的时间。

补充材料

此处提供了我们分析中使用的所有补充材料。