

中图分类号：O742

单位代码：10425

学 号：S20140034



中國石油大學

# 硕士学位论文

**Master Degree Thesis of China University of Petroleum**

**管道表面水合物沉积解吸行为的分子动力学模拟研究**  
**Molecular Dynamics Simulation of Hydrate Deposition**  
**and Desorption Behavior on Pipeline Surface**

学科专业：材料科学与工程

研究方向：材料设计与多尺度模拟

作者姓名：付海强

指导教师：张军 教授

二〇二三年五月

# **Molecular Dynamics Simulation of Hydrate Deposition and Desorption Behavior on Pipeline Surface**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Haiqiang Fu**

**Supervisor: Prof. Jun Zhang**

School of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

## 学位论文答辩委员会

答辩时间	2023年 5 月 19 日		
答辩地点	古镇口校区山能新能源大厦 236 教室		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	薛庆忠	教授	中国石油大学（华东）
委员	陈守刚	教授	中国海洋大学
	鲁效庆	教授	中国石油大学（华东）
	孙金全	教授	山东科技大学
	赵文	副教授	中国石油大学（华东）

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 付海强 日期：2023年 6月 1日

## 学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解中国石油大学（华东）有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许本学位论文被查阅和借阅。本人授权中国石油大学（华东）可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印、扫描或其它手段保存和汇编本学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 付海强 日期：2023年 6月 1日

指导教师签名： 张军 日期：2023年 6月 1日

## 摘 要

天然气水合物 (NGH) 是一种类冰状物质, 由氢键连接的水和支持氢键网络的非极性客体分子组成。由于天然气水合物在海底沉积物和永久冻土中广泛分布, 储量巨大, 因此也被视为最重要的替代能源。然而, 在石油、天然气以及天然气水合物的开采过程中, 水合物可能在低温和高压下形成, 这将导致管道堵塞, 造成严重的安全问题和巨大的经济损失。因此, 有必要了解水合物黏附堵塞的关键机制, 并采取有效措施加以预防。

本文采用分子动力学模拟方法研究了管道表面水合物黏附行为, 通过考察管道表面与水合物颗粒之间的相互作用过程, 理解天然气水合物在高压和低温下输送石油和天然气时在管道表面沉积黏吸的机制, 以及甲醇抑制剂对天然气水合物在管道表面沉积黏附的影响。减少管道上的水合物黏附被视为防止天然气水合物堵塞的有效方法。先前的研究表明, 水膜可以大大增强气体主导系统中的水合物黏附。在此, 通过进行分子动力学模拟, 发现水主导系统中, 水膜在铁及其腐蚀表面的水合物沉积中起着不同的作用。具体而言, 由于水在 Fe 表面的强亲和力, 沉积的水合物不能将吸附的水转化为水合物, 因此水膜一直存在。随着水亲和力的降低 ( $\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 吸附水将在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上转化为无定形水合物, 并在水合物沉积后在 FeO 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上形成有序水合物。当被吸收的水膜转变为非晶态或晶态水合物时, 水合物的黏附强度不断增加 ( $\text{Fe} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{FeO} < \text{Fe}_3\text{O}_4$ )。这是因为沉积的水合物的分离倾向于发生在较软的液体层区域, 随着液体层的消失, 其过程变得更加困难。因此, 与气体主导系统相反, 水膜在水主导系统中对水合物黏附起着减弱作用。

在甲醇抑制剂的作用下, 铁氧化物界面上的水膜无法转化为晶态水合物, 由于能量较高的氢键的数目及有序性减小, 水合物在铁氧化物界面的黏附强度显著降低 ( $\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ )。

总之, 研究的结果有助于更好地理解水合物在铁及其腐蚀表面上的生长沉积以及黏附机制。这些机制将对理解和控制气体水合物在管道表面的生成及水合物抑制剂的设计和选材提供一定的理论依据。

**关键词:** 天然气水合物; 沉积; 管道; 亲水性; 黏附强度

## Abstract

Natural gas hydrate (NGH) is a kind of ice like substance composed of hydrogen bonded water and nonpolar guest molecules supporting hydrogen bonded networks. Due to its extensive distribution and huge reserves in seafloor sediments and permafrost, it is also considered the most important alternative energy source. However, during the exploitation of oil, natural gas, and natural gas hydrates, hydrates may form at low temperatures and high pressures, which will lead to pipeline plugging, causing serious safety issues and huge economic losses. Therefore, it is necessary to understand the key mechanisms of hydrate adhesion plugging and take effective measures to prevent it.

In this thesis, molecular dynamics simulation method is used to study the adhesion behavior of gas hydrates on the pipeline surface. By investigating the interaction process between the pipeline surface and the hydrate particles, we understand the mechanism of deposition and adhesion of natural gas hydrates on the pipeline surface when transporting oil and natural gas under high pressure and low temperature, as well as the effect of methanol inhibitors on the deposition and adhesion of natural gas hydrates on the pipeline surface. Reducing hydrate adhesion on pipelines is considered an effective method to prevent natural gas hydrate plugging. Previous studies have shown that water membranes can significantly increase hydrate adhesion in gas dominated systems. Here, through molecular dynamics simulation, we find that in water dominated systems, water films play different roles in the deposition of hydrates on iron and its corroded surfaces. Specifically, due to the strong affinity of water on the surface of Fe, the deposited hydrate cannot convert the adsorbed water into hydrate, so the water film always exists. As the water affinity decreases ( $\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ ), the adsorbed water will be converted into amorphous hydrates on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and after the hydrate is deposited, orderly hydrates will be formed on FeO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . When the adsorbed water film is transformed into an amorphous or hydrated state, the adhesion strength of the hydrates continuously increases ( $\text{Fe} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{FeO} < \text{Fe}_3\text{O}_4$ ). This is because the separation of deposited hydrates tends to occur in the soft regions of the liquid layer, and as the liquid layer disappears, the process becomes more difficult. Therefore, in

contrast to gas dominated systems, water film plays a weakening role in hydrate adhesion in water dominated systems.

Under the action of methanol inhibitors, the water film on the iron oxide interface cannot be converted into crystalline hydrates. Due to the absence of high-energy hydrogen bonds, the adhesion strength of hydrates at the iron oxide interfaces is significantly reduced.

In summary, our results contribute to a better understanding of the growth, deposition, and adhesion mechanisms of hydrates on iron and its corroded surfaces. These mechanisms will provide a theoretical basis for understanding and controlling the formation of gas hydrates, as well as for the design and selection of hydrate additives.

**Key words:** Natural gas hydrate; Deposit; Hydrophilicity; Adhesion strength

# 目 录

摘 要.....	vii
<b>Abstract</b> .....	viii
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 天然气水合物的简介.....	2
1.3 天然气水合物的应用.....	4
1.4 研究内容及技术路线.....	7
1.5 研究意义.....	9
第 2 章 水合物成核关键影响因素研究.....	11
2.1 引言.....	11
2.1.1 均匀成核.....	11
2.1.2 非均匀成核.....	14
2.2 模型及模拟方法.....	15
2.2.1 模型构建.....	16
2.2.2 模拟参数设置.....	17
2.2.3 水合物识别算法.....	17
2.2.4 水合物采样算法.....	21
2.3 温度对水合物成核的影响.....	24
2.4 客体分子浓度对水合物成核的影响.....	26
2.5 压力对分子浓度对水合物成核的影响.....	28
2.6 管道表面对水合物成核的影响.....	28
2.7 本章小结.....	29
第 3 章 管道表面水合物生长沉积研究.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 模型及方法介绍.....	35
3.2.1 模型构建.....	35
3.2.2 模拟参数设置.....	36

3.3 结果与讨论.....	37
3.3.1 管道表面的水合物沉积.....	37
3.3.2 管道表面的亲水性.....	38
3.3.3 水合物从管道表面分离.....	40
3.3.4 水合物在管道表面的黏附强度.....	41
3.4 本章小结.....	43
第4章 管道表面水合物抑制研究.....	44
4.1 引言.....	44
4.2 模型及方法介绍.....	45
4.2.1 模型构建.....	45
4.2.2 模拟参数设置.....	46
4.3 结果与讨论.....	47
4.3.1 管道表面的水合物沉积.....	47
4.3.2 管道表面的亲水性.....	48
4.3.3 水合物从管道表面分离.....	50
4.3.4 水合物在管道表面的黏附强度.....	51
4.4 本章小结.....	52
结论.....	53
参考文献.....	54
附录 A.....	69
攻读硕士学位期间取得的研究成果.....	70
致    谢.....	71

# 第 1 章 绪论

## 1.1 研究背景

历史的车轮滚滚向前，人类对能源的需求正在极速增大，对石油、天然气等能源的需求量也在急速攀升。然而，世界能源理事会预测，全球石化类能源的可开采年限分别为石油 39 年、天然气 60 年——人类正面临严重的能源危机。

目前，面对以年均 7% 的速度飞速增长的石油消费量，和国内已进入稳定阶段，年均产量增长不足 2% 的石油产量，我们必须直面石油天然气资源对外依存度逐年攀升这一严酷现实。在 2019 年我国石油进口占需求量的 72%，天然气进口占需求量的 43%；在 2020 年国内原油产量 1.95 亿吨，同比增长 1.6%；原油表观消费量 7.36 亿吨，同比增长 5.6%，原油对外依存度达到 73.5%。据预测，2030 年我国油气进口量将超过 80%，将会达到了一个非常危险的阈值，一旦国际形势发生变化，将严重威胁我们国家的能源安全<sup>[1]</sup>。单凭常规的石油和天然气资源已经很难应对我国油气供给与需求的尖锐矛盾，开拓全新的非常规油气资源领域就显得十分必要了。随着我国几大主要油田进入开采中后期，石油开采难度越来越大，大量油田采用三次采油来实现稳产增产，由此带来的成本增加和地下水污染日益成为我国能源工业必将面临的难题<sup>[2]</sup>。然而新兴的水合物（Natural gas Hydrate, NGH）不仅储量大——达到已探明其他矿石能源碳储量的 2 倍<sup>[3]</sup>，而且相对于煤和石油更加清洁，因此美国、加拿大、日本等争相投入巨资进行天然气水合物勘探开发和相关的技术研究，我国也在南海有多年的水合物勘探开发历程<sup>[4-9]</sup>。

针对以上重大问题，“十四五”规划要求：“聚焦现代能源系统等重大创新领域组建一批国家实验室，重组国家重点实验室，形成结构合理、运行高效的实验室体系。……瞄准深地深海等前沿领域，实施一批具有前瞻性、战略性的国家重大科技项目。从国家急迫需要和长远需求出发，集中优势资源攻关油气勘探开发等领域关键核心技术。”

1810 年，化学家戴维<sup>[10]</sup>首先在实验室观察到了氯气水合物的形成。随后  $\text{Br}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  等多种水合物，相继在实验室被成功合成，但都没有推向工业应用。20 世纪 30 年代，在西伯利亚地区的油气管道中，前苏联科学家首次在实验室外发现了天然气水合物。作为一种固体物质，水合物堵塞管道，影响油气储运，带来安全隐患，损坏管道设施，可能造成严重的生产事故。60 年代，前苏联首次在西伯利亚冻土中发现了天然水合物。至此，水合物被当作一种资源，开始被美国、加拿大、日本等多国科学

家广泛重视，全球范围内大规模天然气水合物基础物理化学性质及资源勘探技术的研究得以开展。比如，1968-1983年的深海钻探计划（DSDP）和后继1985-2003年的大洋钻探计划（ODP）的相继展开，在全球多处海域发现了天然气水合物矿藏<sup>[1]</sup>。中国于1998年春加入了大洋钻探计划（ODP），ODP 184航次揭示了南海演变史，对南海地址进行了勘探，确认天然气水合物作为一种重要的能源资源广泛发育于永久冻土带和海底沉积物中<sup>[12]</sup>。详细可靠的勘探数据表明，全球天然气水合物碳储量超过传统化石能源的两倍<sup>[13]</sup>。当前，美国、加拿大、中国、英国、挪威、法国、德国、日本、印度、韩国等国家均已开展了天然气水合物的资源勘探与试采的工作<sup>[13]</sup>，相关研究也在如火如荼进行。各国专家同时也从天然气水合物的晶体成核生长、自然演化赋存形式、成藏条件、勘探开采手段及天然气水合物与全球气候变化跟海洋地质灾害关系等方面相继展开了深入的研究。

随着全球范围内越来越多的大规模天然气水合物矿藏的相继探明，如何将其安全、高效、经济地的开采出来成为了天然气水合物资源利用面临的重大难题。然而，与传统的石油天然气矿藏理论相比，天然气水合物矿藏基础研究相对匮乏，尤其是在低温高压的石油、天然气以及水合物开采管道中沉积黏附会导致管道堵塞，对水合物在管道等界面上的成核、生长、黏附等过程缺乏统一的认识与模型，严重地制约了天然气水合物资源的安全开采利用。在多组分及多相流传输中水合物二次生成堵塞井筒和管道等关键问题长期困扰生产开采。因此，有必要了解水合物堵塞的关键机制，并采取有效措施预防水合物堵塞。减少水合物在管道上的黏附被认为是防止 NGH 堵塞的有效方法。先前的研究表明，吸附在管道上的水膜可以大大增加气体主导系统中的水合物黏附。然而，在水主导系统中，例如油气和水合物开采管道积水区，常常是水合物黏附沉积区，水膜在管道表面的水合物沉积中起着的作用也十分值得关注。而且，工业试采中被大量应用的甲醇等抑制剂，其在管道界面的作用机理任需深入探索。

开展天然气水合物的管道界面的成核、生长、黏附、降黏附等过程的研究应当是重中之重。

## 1.2 天然气水合物的简介

水合物（Gas hydrate）是一种由水分子通过氢键包裹弱极性分子形成的类冰状物质，如图 1-1 所示，水分子通过氢键形成笼状结构，将客体分子困于笼内<sup>[3]</sup>，同时客体分子

支撑并稳定笼结构。天然气水合物（Natural gas hydrate, NGH）是由 H<sub>2</sub>O 和天然气气体分子等（主要是 CH<sub>4</sub> 甲烷）在高压及低温环境条件下生成的冰态、结晶笼状型化合物。主要分布在浅层永久冻土和大陆边缘海底沉积物中<sup>[14-16]</sup>。由于水合物广泛分布在海底沉积物和永久冻土中，因此被视为最重要的替代能源。然而，在水合物传输过程中，水合物可能在低温和高压下二次形成，这将导致管道堵塞，带来严重的生产安全问题和巨大的经济损失。因此，有必要了解水合物在管道表面黏附堵塞的关键机制，并采取有效措施防治水合物堵塞。

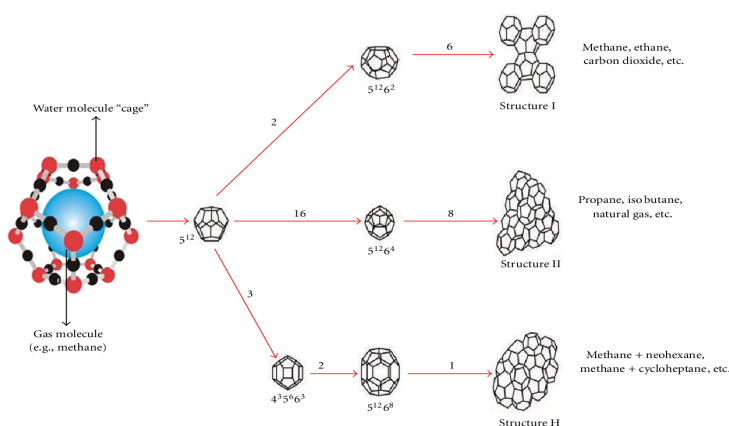


图 1-1 天然气水合物结构<sup>[17]</sup>

Figure 1-1 Structure of natural gas hydrate<sup>[17]</sup>

表 1-1 甲烷水合物分类

Table 1-1 Classification of methane hydrate

水合物 结构	笼大小	可容纳分子种类	甲烷水分 子数目比	水分子 数目	笼种类	笼数目	笼结构
sI	0.52 nm	C <sub>1</sub> 、C <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> 、 H <sub>2</sub> S	M-5.75	46	小	2	5 <sup>12</sup>
					大	6	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>
sII	0.59 nm	C <sub>3</sub> 、i-C <sub>4</sub>	M-5.67	136	小	16	5 <sup>12</sup>
					大	8	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
sH	0.75- 0.86 nm	i-C <sub>5</sub>	M-5.67	34	小	3	5 <sup>12</sup>
					中	2	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>
					大	1	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>

按照不同的分类方法，甲烷水合物有不同的分类，最常见的是按照晶体结构分为 3 类。如图 1-1 所示，总结如表 1-1。

(1) sI 型水合物：体心立方晶胞，笼空间最小，空间群为  $P_{m\bar{3}n}^{4_2}$  (第 223 号空间群)；一个 sI 型晶胞包含 46 个水分子，由 2 个  $5^{12}$  笼和 6 个  $5^{12}6^2$  笼组成，自然界中的水合物多为 sI 型。(2) sII 型水合物：面心立方晶胞，空间群为  $F_{d\bar{3}m}^{4_3}$  (第 227 号空间群)；一个 sII 晶胞包含 136 个水分子，由 16 个  $5^{12}$  笼和 8 个  $5^{12}6^4$  笼组成。(3) sH 型水合物：简单六方晶胞，笼子的空间最大，空间群为  $P_{m\bar{3}m}^{6_2}$  (第 191 号空间群)，由 3 个  $5^{12}$  笼、2 个  $4^35^66^3$  笼和 1 个  $5^{12}6^8$  笼组成<sup>[18]</sup>。

### 1.3 天然气水合物的应用

水合物在广泛的全球能源技术革命和环境变化背景下具有重要的潜在价值，尤其是含有大量天然气的甲烷水合物，被认为是一种清洁和丰富的能源。因此，天然气水合物有着广泛的应用领域。

在能源开发与运输领域，天然气水合物的研究包括当作非常规能源进行开采利用<sup>[19-21]</sup>，进行天然气和氢气等危险能源气体的储运<sup>[22-28]</sup>，预防和调控水合物生成分解以及防治水合物堵塞<sup>[29-31]</sup>，如图 1-2 所示。面对全世界油气需求的持续增长与常规油气产量不断下降，开采成本逐年上升的形势，更具资源开采潜力的非常规油气已经成为全球油气勘探开发的新亮点。作为一种十分重要的非常规石油天然气资源，天然气水合物因其具备丰富的资源量，其中的甲烷碳含量估计约为所有化石燃料总碳量的两倍，以及大面积连续成藏的特征，很有可能成为 21 世纪人类的新能源。作为能源物质，水合物有着十分重要的应用远景：

(1) 分布面积广泛。粗略估算，天然气水合物在世界各大海域中均广泛赋存，其总和约占据世界大洋海域面积的 10%，约有 4103 km<sup>2</sup>。

(2) 巨大的资源潜力。据大致的测算，全球海域海底岩石圈浅层，也就是深度不超过 2000 m 的地方。根据一些估算，全球海底岩石圈浅层的甲烷水合物所含有的 CH<sub>4</sub> 气体量相当于 2.1-4.0 × 10<sup>13</sup> m<sup>3</sup>，这个数字非常巨大。如果把这些 CH<sub>4</sub> 气体中的碳元素加起来，它们的总量是地球上所有已知的包括煤、石油和天然气等常规能源资源中碳元素总量的两倍大小。

(3)高能量密度。作为一种能量密度很高的能源资源，水合物占用的空间很小，但是能够产生大量的热量。如果把一体积的甲烷水合物放在常温常压下，它们就会分解成 164 体积 CH<sub>4</sub> 气体和水。这些 CH<sub>4</sub> 气体可以燃烧产生大量热能。根据一些理论计算，单位体积的甲烷水合物可以产生的 CH<sub>4</sub> 气体量，比其他一些非常规的气源岩能源(例如煤层气、黑色页岩气)多出 10 倍左右，比常规天然气多出 2-5 倍。这说明甲烷水合物是一种非常高效的海底能源资源，它们有很大的潜力来替代煤、石油和天然气等传统的化石能源。因为这些化石能源已经被开采了很多年，储量越来越少，而且污染环境。甲烷水合物是至今已知的最具有价值的海底能源资源，其巨大的资源储量和诱人的开发利用前景使它非常有可能在 21 世纪成为煤、石油和天然气等旧化石能源的替代能源，如图 1-1 所示。

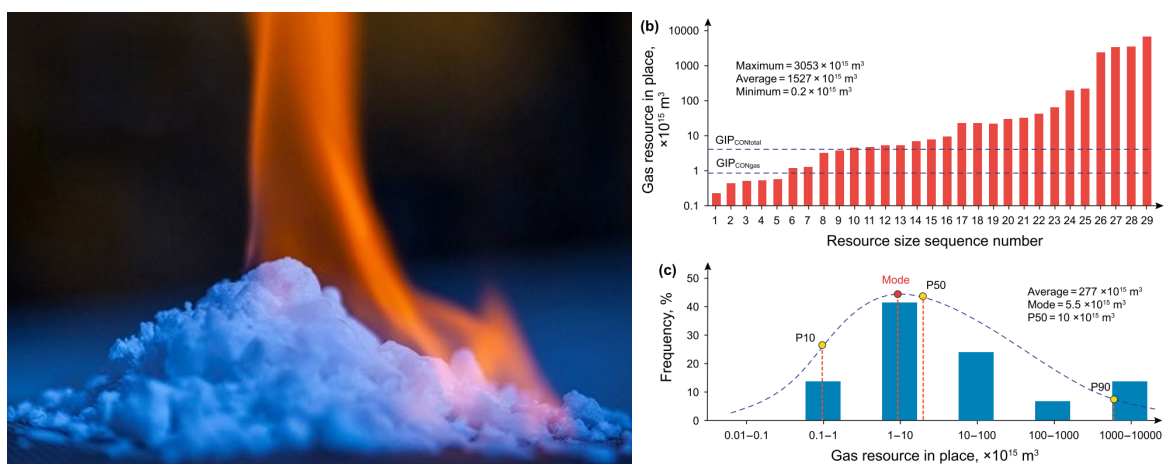
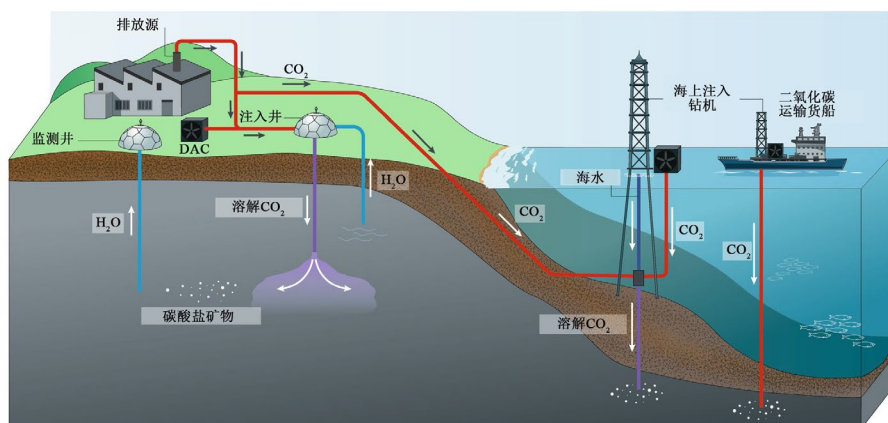


图 1-2 天然气水合物作为能源<sup>[32]</sup>

Figure 1-2 Natural gas hydrates as energy sources<sup>[32]</sup>

水合物不仅是一种能源资源，还可以用于环境治理<sup>[33]</sup>。水合物在环境治理领域的作用，包括气候变化和海洋稳定<sup>[19]</sup>，二氧化碳封存<sup>[24]</sup>，如图 1-3 所示。它们可以影响气候变化和海洋稳定，也可以用来封存二氧化碳。气候变化和海洋稳定是两个紧密相关的问题，因为海洋是地球上最大的碳汇，也是最大的温室气体排放源。甲烷水合物中的 CH<sub>4</sub> 是一种强效的温室气体，如果它们从海底逸出到大气中，会加剧全球变暖。CH<sub>4</sub> 一旦因开采事故泄露扩散进入大气将会导致远强于等体积二氧化碳的温室效应，将 CO<sub>2</sub> 封存于深海则可以缓解二氧化碳导致的温室效应，使用 CO<sub>2</sub> 置换法开采甲烷水合物中的天然气更是一举两得的先进环保开采方法。而将二氧化碳注入到海底的甲烷水合物层，可以把二氧化碳固定在水合物结构中，减少大气中的二氧化碳浓度。这种方法叫做 CO<sub>2</sub> 封存法，它不仅减缓温室效应，还可以利用 CO<sub>2</sub> 替换甲烷水合物中的 CH<sub>4</sub>，从而提高甲烷水合物的开采效率和安全性。

图 1-3 天然气水合物用于二氧化碳封存<sup>[24]</sup>Figure 1-3 Natural gas hydrates for carbon dioxide storage<sup>[24]</sup>

在化工领域,对水合物的研究将为开发湖盐、碳氢化合物加工<sup>[18,34]</sup>和分离过程<sup>[35,36]</sup>,水合物法淡化海水<sup>[37,38]</sup>、制冷等<sup>[39]</sup>、净化沼气等提供新的方法,如图 1-4 所示。例如,水合物可以用来提取湖盐,这是一种富含矿物质的盐类,可以用于食品、医药和工业等领域。水合物也可以用来加工烃类化合物,这类广泛存在于石油、天然气和煤等能源中的有机化合物,可以用于制造燃料、塑料和化肥等产品。水合物还可以用来分离一些混合物,例如气体混合物、液体混合物和固体混合物,从而提高纯度和质量。水合物法淡化海水是一种利用水合物结晶和分解的过程,把海水中的盐分和水分离开,从而得到淡水的方法。这是一种节能、低成本、环保的淡化方法。水合物法制冷是一种利用水合物吸收和释放热量的过程,把低温低压的气体转化为高温高压的气体,从而产生冷却效果。这是一种安全、可靠、高效的制冷方法。水合物法净化沼气是一种利用水合物选择性吸附  $\text{CH}_4$  的过程,把沼气中的杂质如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等去除,从而提高沼气的热值和品质。这是一种简单、经济、有效的净化方法。

图 1-4 天然气水合物用于气体分离海水淡化<sup>[37,38]</sup>Figure 1-4 Natural gas hydrate used for gas separation and seawater desalination<sup>[37,38]</sup>

低温高压的环境条件下，天然气水合物容易在管道中二次生成，进而附着在管道壁上，造成油、天然气以及水合物开采运输管道的堵塞，影响油气的流动，甚至引发爆炸等安全事故。因此，用于减少或消除水合物在管道壁上的黏附的抑制剂和涂层的研发显得尤为重要。甲醇是一种工业开采中常用的水合物抑制剂，它可以改变水分子之间的相互作用，从而阻止水合物的形成。但是，甲醇具体是如何影响水合物和管道壁之间的黏附强度的，以及它在微观层面上是如何起作用的，还不是很清楚。这些问题对于开发更好的水合物黏附抑制剂非常重要。

### 1.4 研究内容及技术路线

天然气水合物储量丰富、能量密度高、清洁环保、分布区域广、资源规模大。然而，这一资源长期得不到有效利用，其中一个主要的原因是在天然气水合物开采过程中，释放出的天然气会再次在管道内形成水合物，引起管道堵塞<sup>[40-43]</sup>，制约了天然气水合物的安全开采，因此迫切需要开展管道内水合物防治的研究工作。堵塞过程如图 1-5 所示。

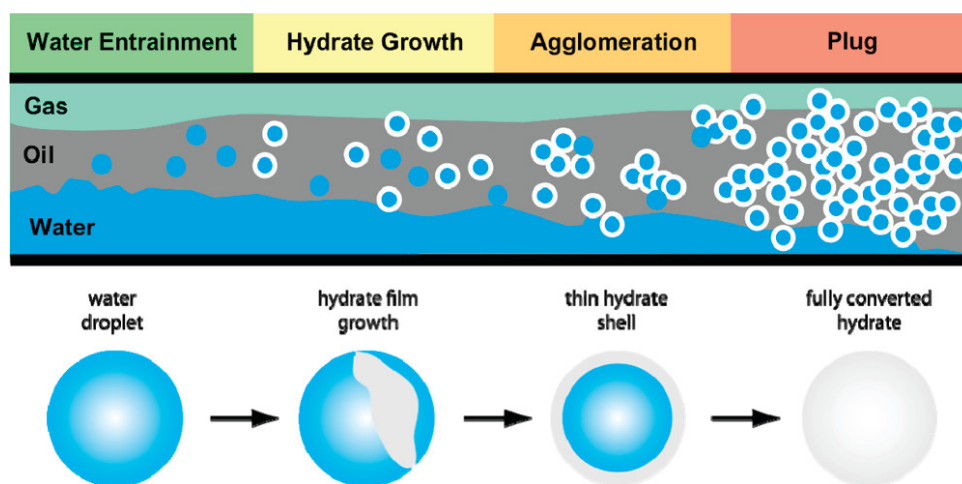


图 1-5 多相流管道中水合物的形成示意图<sup>[42]</sup>

Figure 1-5 Formation of hydrates in pipelines in multiphase flow<sup>[42]</sup>

本论文针对以上问题，采用粗粒度分子动力学模拟的方法进行研究，具体研究内容如下：

#### (1) 甲烷水合物成核关键影响因素研究

为研究甲烷水合物成核关键影响因素研究，先后构建体相客体分子水成核模型以及界面客体分子水合物成核模型，统计水合物的成核能力以及成核速度，评估不同环境条件水合物的成核难易程度。但是受研究周期的限制，在本研究中仅考虑改变温度、客体

分子浓度、压力和界面作用四种参量，对于粗糙程度等参量暂不做考量。在此期间，研究温度、客体分子浓度、压力和界面对其成核能力的影响，明确体相温度、分子组分、压力和界面对于客体分子分布的影响，通过水合物核大小尺寸等参量阐明不同条件下成核能力、成核速度，对客体分子在整个扩散过程中的溶解行为的差异进行分析，以此反映出其微观流动状态，揭示各成核关键影响因素的物理本质。

### (2) 管道表面水合物生长沉积研究

为研究管道表面水合物生长吸附剥离行为，首先构建不同材质管道表面水合物生长黏附剥离模型，统计渗透通过的气体种类和分子数目，评估不同管道表面对水合物的吸附力和吸附能大小。在此期间，研究管道表面种类对其吸附剥离特征的影响，在整个模拟过程中，对客体分子在体系内的吸附状态、取向分布进行提取，获得其微观运动信息，对气体分子和水分子的相互作用进行计算，揭示其吸附沉积剥离的物理本质，阐明表面类型、对水分子亲和能力等因素导致的对水分子的亲和性不同对于水合物表面吸附行为的影响。

### (3) 管道表面水合物解吸附研究

为研究甲醇抑制剂对管道表面水合物生长吸附剥离行为的影响，首先构建水合物甲醇抑制剂在管道表面生长吸附剥离模型，统计渗透通过的气体种类和分子数目，评估管道表面对水合物的吸附力和吸附能大小。在此期间，研究甲醇抑制剂对其吸附剥离特征的影响，在整个模拟过程中，对客体分子及甲醇抑制剂在体系内的速度、取向分布进行提取，获得其微观运动信息，对气体分子和水分子的相互作用进行计算，揭示甲醇抑制剂降低吸附沉积剥离的物理本质，阐明表面类型、表面形貌等因素导致的不同对于抑制剂降水合物表面黏附行为的影响。

由于甲烷分子小且对称性好，本研究中采用的客体分子模型为粗粒化联合原子模型 (OPLS-UA)，以单点代表客体分子甲烷。通过改变管道表面材质种类 (Fe、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，调整管道表面-水分子及管道表面-客体分子相互作用的 Lennard-Jones 势以及静电作用参数，以此影响管道界面对水分子的亲和力。进而分析对水分子不同亲和力的管道表面对水合物颗粒黏附的影响。此外，在管道表面-客体分子相互作用强度不变的情况下，通过添加抑制剂，构建具有不同组分的体系，进一步模拟抑制剂对水合物颗粒黏附力的影响。

本文的技术路线如图 1-6 所示：

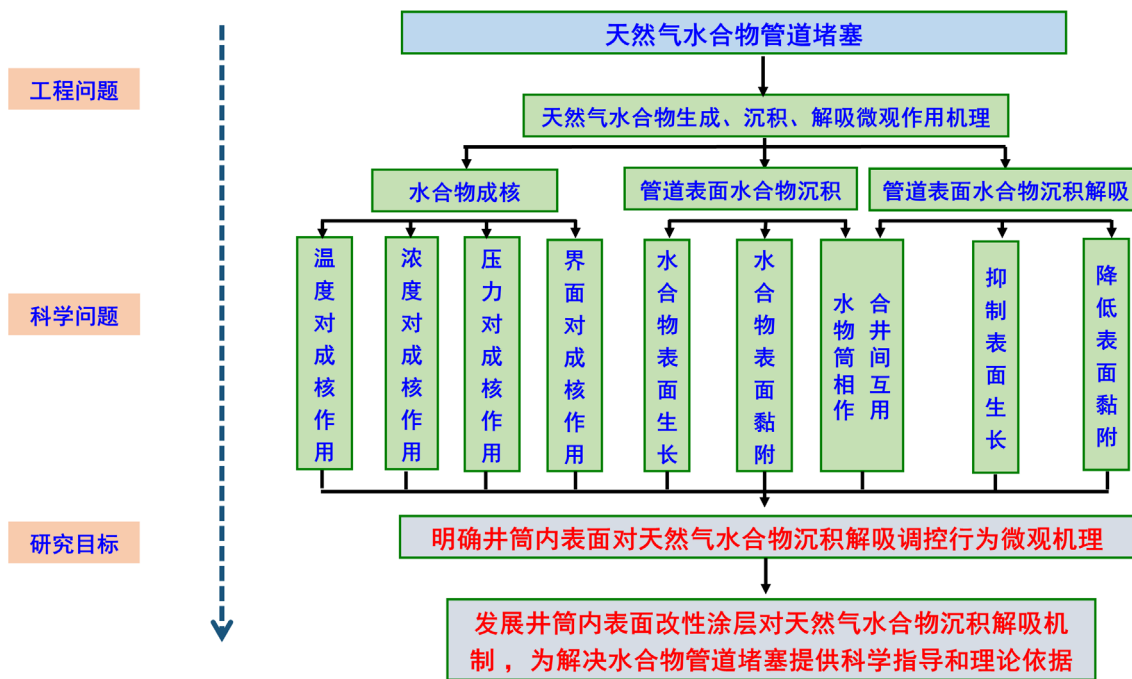


图 1-6 技术路线

Figure 1-6 The basic technology roadmap

## 1.5 研究意义

本文从原子分子尺度考察客体分子、抑制剂、水与管道表面间的相互作用，分析客体分子在体相时的溶解扩散迁移行为、水合物在表面成核生长吸附行为、管道表面的剥离行为和抑制剂降低水合物在管道表面的黏附行为，揭示水合物沉积剥离微观作用机制。

本研究的创新点：（1）系统地研究了对水合物成核影响最关键的变量——温度、客体分子浓度、压力和界面。温度、客体分子浓度对水合物成核的作用呈现先增大后减小，增加凝聚态甲烷水溶液压力不对水合物成核产生明显作用，界面抑制水合物成核；（2）探索了管道表面腐蚀对水合物沉积和黏附的影响。由于水在 Fe 表面的强亲和力，沉积的水合物不能将吸附的水转化为水合物，因此水膜一直存在。随着水亲和力的降低（ $Fe > Fe_2O_3 > FeO > Fe_3O_4$ ），吸附水将在  $Fe_2O_3$  上转化为无定形水合物，并在水合物沉积后在  $FeO$  和  $Fe_3O_4$  上形成有序水合物。当被吸收的水膜转变为非晶态或晶态水合物时，水合物的黏附强度不断增加（ $Fe < Fe_2O_3 < FeO < Fe_3O_4$ ）。这是因为沉积的水合物的分离倾向于发生在较软的液体层区域，随着液体层的消失，其过程变得更加困难。（3）探索了在管道表面腐蚀存在时，甲醇这一常用抑制剂对水合物沉积和黏附的影响。甲醇抑制

水膜转化为晶态水合物，水合物在铁氧化物界面的黏附强度显著降低（ $\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ ）。

本研究的结果有助于更好地理解铁及其腐蚀表面上的水合物沉积机制，并建议可以通过改变管道表面的水亲和性、添加抑制剂来调整水合物沉积强度，为设计预防水合物沉积特异表面或涂层的应用提供科学依据和理论指导。

## 第 2 章 水合物成核关键影响因素研究

水合物会在油气以及水合物开发管道壁上黏附，造成管道的阻塞，影响油气的流动，甚至引发爆炸等安全事故，给天然气水合物的勘探开发面临很大的挑战<sup>[30,31]</sup>。先前的研究表明，水合物不太可能直接在固体表面上成核。因此，通过研究了解体相水合物成核的条件和机理，可以了解天然气水合物的生成规律和特征，从而为以下几个方面提供重要的理论指导：（1）有效科学勘探开发：找出天然气水合物分布的位置、数量、类型和品质，以及最适合的开采方法和技术。（2）评价天然气水合物成藏：分析天然气水合物形成和保存的地质条件、环境因素和历史变化，以及它们对地球系统和气候变化的影响。（3）提高其采收率减少阻塞事件发生：提高天然气水合物从地下到地面的转化效率，以及防止或消除水合物在管道中造成的堵塞问题。

### 2.1 引言

前文已经详述对天然气水合物进行研究不仅具有很重要的经济价值，而且具有很重大的科学意义。本章主要介绍与天然气水合物形成密切相关的成核理论，前人在天然气水合物成核机制方面的研究进展，及水合物成核关键影响因素，为后面的研究打下基础。成核是在已有物质相中生成新热力学新相的过程。自 18 世纪热力学成熟以来，基于物理学基本定律、实验、模拟，有大量的假说和理论被提出，其中影响最深远的是经典成核理论、多途径成核理论。经典成核理论，基于经典热力学吉布斯自由能原理得出，并在蛋白质折叠，化工微纳材料制造等领域中广泛应用。大量研究认为水合物不倾向于在界面非均匀成核，而是在体相均匀成核，然后迁移到表面<sup>[3,44-46]</sup>。然而，对于确切的成核位点，界面与体相的条件差异对成核位点的影响仍存在争议<sup>[3]</sup>。

#### 2.1.1 均匀成核

经典成核理论<sup>[47]</sup>提出在新相形成过程中，晶核和已有相之间会形成界面，界面的生成会使得自由能增大（图 2-1 中红色线），并且自由能增大的值与新生成晶核半径的平方成正比、与表面张力的大小呈正比（面张力指已有相中生成新相过程中，在单位面积表面上所需要克服的自由能增加）但是，成核现象依然会发生，这是因为热力学体系自身带有的随机性，局部的瞬时涨落，在相空间中表现为狭窄的势能下降路径，统计意义上在此过程中存在使新相形成的热力学驱动，即体积自由能项，也就是新相和已有相的

体积自由能差别，它是负值，并且随着新相晶核半径的立方衰减，在图 2-1 中以绿色线表示。

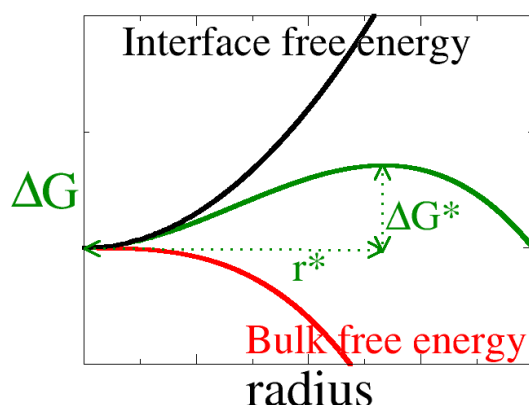


图 2-1 经典成核理论自由能变化（黑色-面自由能，红色-体自由能，绿色-自由能）<sup>[48]</sup>

Figure 2-1 Free energy change of classical nucleation theory (black - interface free energy, green - total free energy, red - body free energy)<sup>[48]</sup>

这样，形成半径为  $r$  的新相晶核所造成总的自由能变化可以表达为：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2-1)$$

式中， $\Delta G$  为总的自由能变化，J； $\Delta g_v$  为单位体积体自由能变化， $J \cdot m^{-3}$ ； $\sigma$  为单位面积面自由能变化， $J \cdot m^{-2}$ 。

自由能在临界  $r_{critical}$ （公式 2. 2）处会有一个最大值  $\Delta G^*$ ：

$$r_{critical} = \frac{-2\sigma}{\Delta g_v} \quad (2-2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2} \quad (2-3)$$

在此位置，新相的晶核各有 50% 的概率生长或者消融。在晶核小于  $r_{critical}$  时，晶核的长大会伴随着自由能的增加，这就可以解释为什么存在成核诱导（等待）时间。当然，诱导时间会因为具体的热力学条件以及成核物质的不同而有很大的差别。由于在诱导时间中，体系中新相晶核需要在热力学驱动力作用的同时受到表面自由能增大的反向作用，所以晶核可能会经历反复长大和消融的过程，直到晶核大小超过临界晶核。因此，诱导时间是随机的，这个随机的性质使得观察和预测成核过程具有很大的不确定性，通常需要大量的统计研究。

以上就是 Gibbs 等人提出的著名的经典成核理论(Classical Nucleation Theory)，成核速率可以进一步用阿伦尼乌斯(Arrhenius)反应速率的形式来表示：

$$J = Ae^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (2-4)$$

式中， $J$  为反应速率， $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ； $A$  为动力学指前因子，无量纲，与分子的扩散系数有关<sup>[49]</sup>。 $k$  为玻尔兹曼常数， $1.380649\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ； $T$  为绝对温度， $\text{K}$ 。

最近的实验和模拟研究表明很多成核过程是分两步进行的(Two-Step Nucleation)，首先体系从初始态成核为非晶相的中间态，然后中间态再转化为全局稳定的晶体态<sup>[50-57]</sup>。然而，2013 年，Baumgartner 等人<sup>[58]</sup>通过透射电子显微镜(TEM)研究磁铁矿的成核发现。在成核过程中既存在溶液中首先出现非晶相的磁铁矿，然后随着时间的推移体系中出现晶体磁铁矿二步成核机制。同时也存在溶液相中直接出现磁铁矿的晶体相的直接成核机制，即成核过程是多途径的。2013 年，De Yoreo<sup>[59]</sup>在 Nature Materials 杂志上对此现象进行了报道，来阐述成核过程不仅仅只有一种途径。

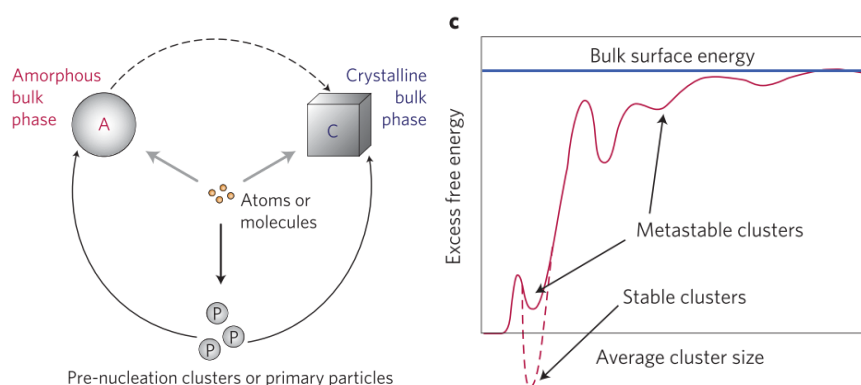


图 2-2 多途径成核示意图<sup>[59]</sup>

Figure 2-2 Schematic diagram of multi-channel nucleation<sup>[59]</sup>

图 2-2 对上述成核机制进行了描述，在热力学条件有利于新相的产生时，体系中的原子或分子可以先成核为非晶相，然后再从非晶相转变为晶体相的二步成核，也可以直接生成稳定的晶体相。2014 年 Nielsen 等人<sup>[60]</sup>在 Science 杂志上报道了他们用原位 TEM 观测碳酸钙的成核过程。他们发现在碳酸钙的成核实验中，溶液相可以直接成核为碳酸钙晶体相，也可以首先形成非晶相的碳酸钙相。这个实验再一次证实成核途径的多样性，完善和发展了成核理论。

对于水合物，Valeria Molinero 首先观察到水合物的间接成核。溶解的客体分子动态可逆的形成“Blob”团簇，团簇进一步形成无定形水合物，经过以上两步中间态<sup>[56]</sup>最终形成晶体水合物，如图 2-3。

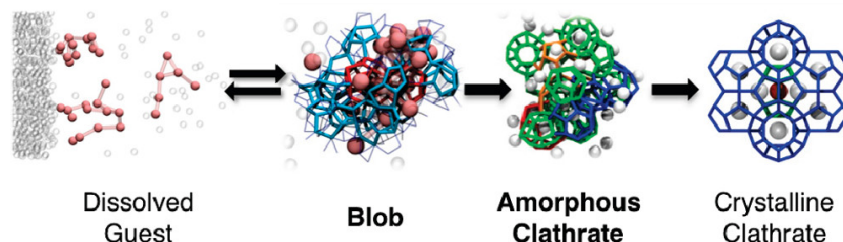


图 2-3 水合物间接成核示意图<sup>[56]</sup>

Figure 2-3 Schematic diagram of indirect nucleation of hydrates<sup>[56]</sup>

通过毫秒级分子动力学模拟，郭光军观察到了水合物直接成核<sup>[61]</sup>，如图 2-4。

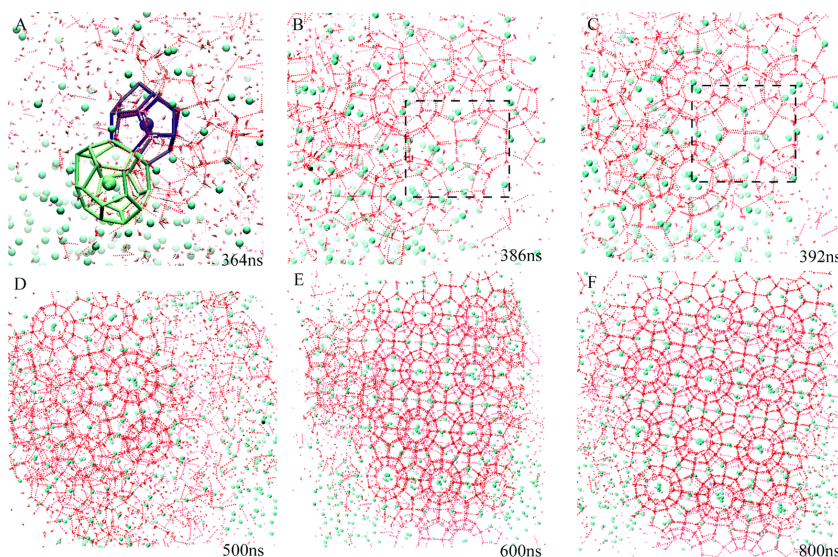


图 2-4 水合物直接成核示意图<sup>[61]</sup>

Figure 2-4 Schematic diagram of direct nucleation of hydrates<sup>[61]</sup>

对于均匀成核，温度、压力和气体浓度等三个最关键的影响因素影响成核生长难易程度和速率缺少系统总结。

### 2.1.2 非均匀成核

在海底和永久冻土带等自然环境中，水合物的成核与生长一般都发生在固体岩石的环境中。在一定程度上，固体岩石提供了一个粗糙度很高的表面，可以对水合物的成核和生长提供位点，并且岩石等固体表面还对已经存在的水合物核有稳定性作用。要想探索水合物海底赋存，成核和生长问题，固体表面的水合物成核问题，是至关重要的。Cha 等人<sup>[62]</sup>发现蒙脱石表面的存在可以极大地提高  $\text{CH}_4$  水合物的生成速率。他们认为固体表

面提供了一些成核位点，并影响水合物晶体的初期生长阶段。Riestenberg 等人<sup>[63]</sup>指出沉积物的存在改变了相平衡边界。Chen 等人<sup>[64]</sup>也证明了水中浸入活性炭可以提高 CH<sub>4</sub> 水合物的生成速率。总体而言，以上研究说明固体表面的存在能够明显影响水合物的生成。这是因为在流体-岩石相互作用范围内，水分子由固体表面诱导的局部结构化以及客体分子的吸附可能会改变水合物的成核与生长过程。然而，在微观层面上对固体表面如何引发气体水合物的成核机理的理解尚不完善。例如，尽管研究发现水合物的生成可以将岩石颗粒固化，但是因为缺乏对水合物-沉积物相互作用的理解，其机理尚不明确。非均匀成核作为热力学有利成核因素，在实际中却存在诸多特例。

在为数不多的界面水合物研究中，不同科研人员得到的研究结论还存在诸多争议与不足，其中以下 3 个理论缺陷对理解水合物的界面行为影响较大：(1)界面的存在是促进还是抑制水合物生成；(2)界面存在时，水合物成核是倾向于在界面、远离界面、还是在界面缺陷附近发生的。

## 2.2 模型及模拟方法

通过查阅大量的文献，确定了合适的建模与模拟参数，使用常用的建模软件 Packmol<sup>[65]</sup>构建了水合物盒子的初始模型，利用 Gromacs<sup>[66,67]</sup>分子动力学软件对初始模型进行了结构优化，然后进行了模拟工作。

本研究使用了一种与蒙特卡洛模拟(MC, Monte Carlo Simulation)不同的分子模拟方法，即分子动力学模拟(MD, Molecular Dynamics Simulation)。这是一种基于确定性原理的方法，它通过建立合理的初始模型，根据牛顿力学定律，计算体系中原子分子的运动轨迹，从而得到系统的热力学和动力学参数。模拟计算采用了速度较快的 Gromacs 程序进行。

多原子和分子系统的能量由系统中所有的原子和分子的动能和系统中的势能之和构成。其中系统的势能是由原子的空间位置决定的函数，通常可以分为分子间的范氏作用能和分子内的势能，即：

$$U = U_{VDW} + U_{int} \quad (2-5)$$

式中， $U$  为系统势能， $J$ ； $U_{VDW}$  为分子间的范氏作用能， $J$ ； $U_{int}$  为分子内的势能， $J$ 。

系统的范德华作用可以视为各个原子间范氏作用的简单叠加：

$$U_{VDW} = u_{12} + u_{13} + \dots + u_{1n} + \dots + u_{23} + \dots \quad (2-6)$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n u_{ij}(r_{ij}) \quad (2-7)$$

式中， $r_{ij}$ ——原子  $i$ 、 $j$  之间的距离。

分子内键的伸缩、振动、扭曲和离平面振动的总和就是分子内势能。

根据经典牛顿动力学定律，体系里的原子受到的力，就是由势能的梯度：

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -\left( \vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad (2-8)$$

式中， $\vec{F}_i$  为第  $i$  个原子的受力，N。

并进而求得每个粒子的加速度  $a$ ：

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2-9)$$

式中， $\vec{a}_i$  为第  $i$  个原子的加速度， $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ 。

结合加速度得出任意时刻的位置：

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \vec{a}_i t^2 \quad (2-10)$$

式中， $\vec{r}_i^0$  为第  $i$  个原子的位置，m； $t$  为时间，s。

最终可以运用统计物理方法得到系统的相关物理和化学性质。

### 2.2.1 模型构建

使用不同浓度的甲烷溶液，探究甲烷溶液的过饱和度对水合物形成的核心的影响。利用全原子分子动力学模拟方法，模拟了水合物形成的核心诱导时间、核心速率等重要性质。水分子使用了水合物模拟常用的4点位 TIP4P/ice 模型<sup>[68,69]</sup>，图 2-5 显示了该模型。

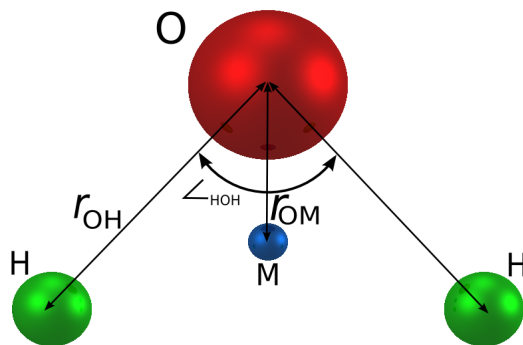


图 2-5 TIP4P/ice 水模型图<sup>[68,69]</sup>  
Figure 2-5 TIP4P / ice water model diagram<sup>[68,69]</sup>

模型建立：采用分子模拟常用建模软件 Packmol 建立水合物盒子，大小为  $104 \text{ nm}^3$  模拟盒子(4.7 nm 边长的方盒子)，包括水分子 2884 个。所有模型中水分子数恒定，通过改变甲烷分子数目调节摩尔浓度。

分子力场：水分子采用 TIP4P/ice 分子模型， $\text{CH}_4$  采用 OPLS-UA 联合原子模型<sup>[70,71]</sup>。OPLS (optimized potentials for liquid simulations) 力场由 Jorgensen<sup>[72]</sup>团队开发，主要适用于多肽、蛋白、核酸、有机溶剂等液体体系，这里和 TIP4P 的水模型搭配适用。具体力场数据如表 2-1。

表 2-1  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$  和表面的 Lennard-Jones 相互作用参数和原子电荷  
Table 2-1 Lennard-Jones interaction parameters and atomic charges for  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  and surfaces

Molecule	Atom	Mass	Charge q(e)	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
$\text{H}_2\text{O}$	OW	15.9994	0.0	0.31668	0.88211
	HW	1.0080	0.5897	0.0	0.0
	MW	0.0	-1.1794	0.0	0.0
$\text{CH}_4$	C	16.0426	0.0	0.373	1.230096
Fe	Fe	55.845	0	0.226	57.79111946

### 2.2.2 模拟参数设置

所有模拟均使用 Gromacs 软件包<sup>[66,67,73-77]</sup>进行。模拟采用三维周期边界条件，模拟的时间步长为 0.001 fs，在 MD 模拟之前，首先通过最速下降算法使能量最小化来弛豫系统。MD 模拟在 NPT 系综中进行，其中温度设置范围为 270 -290 K，由 Nosé–Hoover 恒温算法控制，leap-frog 积分算法用于对原子的运动进行积分，压力范围为 5-50 MPa。初始速度由麦克斯韦分布产生。

### 2.2.3 水合物识别算法

水合物研究中广泛使用序参数(Order Parameter, OP)来度量水合物成核生长进程，也称集合变量。按其参考的对象可以大致分为体系、水、客体分子、混合。原则上，这些使用有序度参数作为指导来测量成核反应进展的方法不需要对反应坐标的先验知识。在实际应用中，这些方法的效率对序参量的选择非常敏感。虽然用于监测反应进展的序参数不必是实际的反应坐标，但适当的序参数是必要的，以识别对应于反应物、产物和

中间体(如稀溶液、结晶笼形物、和水合物团簇和中间水合物), 并协助解释成核途径, 水合物三种晶体结构如图 2-6 所示。

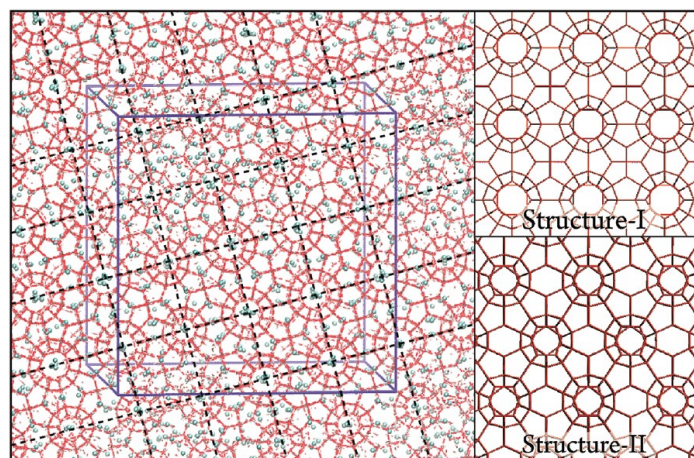


图 2-6 水合物晶体结构<sup>[61]</sup>

Figure 2-6 Crystal structure of hydrate<sup>[61]</sup>

### (1) 体系

Rodger 等人在相邻的水分子之间定义了一个扭转序参数  $F_4$ , 用以识别水合物样水分子并把水合物相与冰及液态水区分开来<sup>[78-80]</sup>。虽然结合使用这些序参数可以识别有序水合物的区域, 但这些序参数不能区分非晶水合物和结晶水合物, 也不能区分具有不同水合物晶体结构的区域。Radhakrishnan 和 Trout 用  $l=4$  和 6 对 Steinhardt 键序参数<sup>[81]</sup>进行了评估, 发现在晶体水合物和  $\text{CO}_2$  水溶液中客体分子和水分子的有序性都不适合区分这两种相, 因为客体分子间的对称性被笼中客体分子的移动自由破坏了<sup>[82]</sup>。计算方法为:

$$F_{4\varphi} = \langle \cos(3\varphi) \rangle \quad (2-11)$$

式中,  $F_{4\varphi}$  为四体序参数, 无量纲;  $\varphi$  为相邻水分子最外侧  $\text{H-O}\cdots\cdots\text{O-H}$  扭转角。冰、液态水和水合物的  $F_{4\varphi}$  平均值分别为 -0.4、-0.04 和 0.7。

Clancy 提出三体序参数<sup>[83]</sup>:

$$F_3 = \langle |\cos \theta| \cos \theta + \cos^2(109.47) \rangle \quad (2-12)$$

式中,  $F_3$  为三体序参数, 无量纲;  $\theta$  是一个氧原子和它的第一个溶剂化层中的两个氧原子的夹角。 $F_3$  用于测量水分子相对位置偏离四面体的偏差, 对于任何正四面体网络为 0。为了使得序参数可以区分水分子间的不同四面体网络, Rodger<sup>[84]</sup>在  $\text{H-O}\cdots\cdots\text{O-H}$  扭转角的基础上建立了一个新的四体序参数  $F_4$ , 这里氢指水二聚体中最外层的氢原子。对于氢

键网络，外层的 O-H 键指向晶格中的下一个 O 位，因此这个扭转角将反映水晶格中的扭转角。水合物晶格以近平面环为主，因此会产生接近 1 的  $F_{4t}$  值。两个序参数都是与给定水分子参与的所有三聚体或二聚体相关的所有可能角的平均值。还有两个序参数是用来区分不同类型的四面体水网络，具体使用四个氢键链来达成这一目标。 $F_{4t}$  这样的序参数可以很好地区分主要结构是平面水环的水合物和主要结构是六边形冰的扭曲环且扭转角约为  $20^\circ$  的六角冰。为了计算效率，将水网络的几何形状隐含在中心  $H_m-O\cdots\cdots O-H_n$  基序，其中  $H_i$  可能与  $O_i$  或  $O_j$  结合<sup>[79]</sup>。

$$F_{4t}^i = \langle (\bar{r}_{O_m O_i} \cdot \bar{r}_{O_i O_j} \times \bar{r}_{O_j O_n})^2 \rangle \quad (2-13)$$

式中， $F_{4t}^i$  为第  $i$  个水分子的第  $t$  个  $F_{4t}^i$  四体序参数，无量纲； $r_{O_m O_i}$  为相邻水分子  $m$  和  $i$  的向量。体相水合物的  $F_4$  和  $F_3$  应值分别为 0.7 和 0.1 左右，液态水对应值分别为 0.0 和 0.9。将水合物体系按从内到外，最外层受到其相邻的冻结边界的影响，其序数参数高于无定形水合物，但内层的序数参数与无定形水合物的序数参数定量上可能一致。

定义每个水分子  $i$  的四面体有序参数为<sup>[85]</sup>：

$$q_t(i) = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 (\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3}) \quad (2-14)$$

式中， $q_t(i)$  为第  $i$  个水分子的  $q_t(i)$  四体序参数，无量纲； $\theta$  为以第  $i$  个水分子为中心，相邻水分子  $jk$  组成的角，rad。

常用度量参数包括：笼型簇大小<sup>[86]</sup>， $F_{4\phi}$  序参数<sup>[84]</sup>，水合物相水分子数<sup>[87]</sup>，笼型主导数<sup>[86]</sup>，结晶度<sup>[88]</sup>等。

## (2) 水

**CHILL+ Algorithm:** Molinero 等<sup>[89]</sup>发现水合物和冰中水的局部结构明显不同。使用分子模拟来研究水合物和冰的成核、生长和分解，需要一个精确而高效的算法来区分属于每一种晶体和液相的水分子。之前的算法可以识别冰或水合物，但不能同时识别两者。这对冰和水合物共存的情况提出了挑战，例如由冰合成水合物和在甲烷水合物自我保护过程中由水合物形成冰。Molinero 等提出了一种在分子模拟中识别笼形水化物、六方冰、立方冰和液态水的有效算法。CHILL+使用交错和重叠水分子键的数量来识别立方冰、六角冰和水合物中的水分子。CHILL<sup>[90]</sup>识别了六角冰和立方冰，但无法识别水合物，

CHILL+是对 CHILL 的扩展。除了水合物的识别，CHILL+还显著提高了对六角冰的检测范围。Molinero 验证了 CHILL+用于识别冰中的堆叠缺陷和水合物的成核和生长。这是第一个允许同时识别冰和水合物的算法，而且它的方法与用于识别这些晶体的现有方法相比具有明显优势。

### (3) 客体分子

Jacobson 等<sup>[55]</sup>以最大水合物团中客体分子的数量作为客体分子从溶液中结晶化的序参数；将其称为最大溶剂分离客体分子团(LCSSG)序参数。为了将 blobs 与客体分子团分开来，必须排除客体分子之间的接触对结构。首先根据客体分子-客体分子距离识别成对的 SSG 分子，然后使用聚类算法将 SSG 对连接起来，识别出最大的 SSG 聚类。对于 Stillinger-Weber 力场的 M 客体分子<sup>[82]</sup>，SSG 结构发生在客体分子间距 5 Å 和 9 Å 之间，这个范围内的另一客体分子出现可以促进客体分子聚集，意味着潜在的水或客体分子聚在一起，形成类水合物团簇。近似的，水合物晶体由五角或六角环水、相邻客体分子的径向分布函数以及 LCSSG 序参数都可用于跟踪从液相到水合物 blob 的发展。然而，Jacobson 等注意到 LCSSG 序参数对 SSG 和水分子的有序度不敏感，并且不能区分水合物中间体团簇和填充的无定形或结晶水合物。

### (4) 混合

MCG: 许多水合物的有序参数仅仅依赖于水分子的坐标，无论是局部的(局部聚集度量)还是全局的(系统结构度量)<sup>[79,82,91]</sup>或仅仅依赖于客体分子的坐标<sup>[92]</sup>，无法被证明是一个反应坐标(Reaction coordinates, RC)，不能准确定量水合物沿成核途径的发展。2014年，Barnes 等引入了相互协调客体分子(MCG)序参数<sup>[93]</sup>，该参数量化了水合物早期形成和生长的演化，同时考虑了水和甲烷分子的局部结构。

在先前的模拟研究中，例如 Lennard-Jones 系统，发现早期核的大小和结构对描述成核很重要<sup>[94,95]</sup>。Barnes 等的 MCG-1 序参数的设计包括尺寸(甲烷分子的数量)和结构(溶质和溶剂在团簇中的几何形状)来定量成核。因此，它通过协同局部重排水分子来捕获向晶核中甲烷吸收或分离的过程。序参数并不假定晶体结构，所以它可以作为 RC，即使在核成核的早期阶段形成了无序结构。

### (5) 氢键环碗笼结构

氢键检测常用 O-O 距离 3.5Å，∠OOH 角度 35° 的几何判据。进一步使用深度搜索 DFS 环结构。进一步根据共用特征得到碗状结构。Matsumoto 等检测的“多面体”与几

何多面体不同, 允许曲面, 不检测欧拉特征不是 2 的空腔, 例如通道或孔隙<sup>[91]</sup>。判据如下: (1) 一个顶点由两个或三个面共享; (2) 两个面共享一条边; (3) 欧拉特征  $F-E+V$  为 2, 其中  $F$ 、 $E$  和  $V$  是构成多面体的面、边和顶点的数量。郝永超等则使用迭代杯重叠<sup>[96]</sup>, 判据为: (1)  $n$  元环应至少有  $n$  个相邻环形成杯状; (2) 杯体外侧环应形成带状封闭结构; (3) 外侧环应分布在底部环的同一侧。

## 2.2.4 水合物采样算法

在高驱动力下, 水合物的成核在分子模拟的时间尺度内自发发生<sup>[56,57,78,97,98]</sup>。然而, 在低驱动力的模拟中, 在实验室和自然界中通常的水合物形成条件下, 还没有水合物成核的报道。为了阐明在接近平衡条件下的反应坐标和结晶速率, 需要使用先进的方法来取样罕见的成核事件, 如过渡路径取样<sup>[99]</sup>、无目标射击<sup>[100,101]</sup>过渡界面取样<sup>[100,102]</sup>、正向通量取样<sup>[103,104]</sup>或元动力学<sup>[105,106]</sup>。原则上, 这些方法不需要对反应坐标的先验知识, 并使用序参数作为指导来测量反应的进展(成核)。在实际应用中, 这些方法的效率对序参数的选择非常敏感。虽然用于监测反应进展的序参数不需要是实际的反应坐标, 但适当的序参数是必要的, 以识别对应于反应物、产物和中间体(如稀溶液、晶体笼形物、和 blob<sup>[55]</sup>和中间水合物), 并协助解释成核途径。

### (1) 正向通量采样 FFS

根据特定的反应坐标(如核大小)将成核过程划分为  $N+1$  个非重叠等值面。第一个状态  $\lambda_0$  用基态标记, 选液体作基态。为了得到足够大的概率从态  $\lambda_k$  达到  $\lambda_{k+1}$  态, 从其他态  $\lambda_{basin} = \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_k < \dots < \lambda_N$  里选择  $\lambda_k$ 。为了计算概率  $P(\lambda_k | \lambda_{k+1})$ , 从聚集在  $\lambda_k$  的相同的构型根据玻耳兹曼分布随机化其动量, 发出大量的 MD 轨迹。  $P(\lambda_k | \lambda_{k+1})$  的概率描述 MD 模拟中状态  $\lambda_k$  能够成功到达  $\lambda_{k+1}$ , 而不是回到最初的基态  $\lambda_0$ 。最后, 当  $P(\lambda_k | \lambda_{k+1})$  是 1 时, 不再进一步计算。根据 FFS 理论, 临界核的正向概率  $P_B(\lambda_i)$  应该等于 50%, 这可以通过方程  $P_B(\lambda_i) = \prod_i^{n-1} P(\lambda_i | \lambda_{i+1})$  计算。

Li<sup>[107]</sup>采用 Planar Dihedrals order parameter (DHOP35)序参数作为反应坐标来描述水合物成核过程, 这在以往的研究中得到了广泛的应用。初始水基态设置为  $\lambda_0$  (DHOP35 = 20)。从水合物成核模拟中提取了 28 种不同的构型, 然后使用每个构型进行了 100 个

独立的 MD 模拟(总~32000 ns)。在这里, 得到以下可能性:  $P_1(\lambda_2 = 57|\lambda_1 = 39) = 61\%$  ;  
 $P_2(\lambda_3 = 81|\lambda_2 = 57) = 61.69\%$  ;  $P_3(\lambda_3 = 110|\lambda_2 = 81) = 87.5\%$  ;  $P_4(\lambda_4 = 110|\lambda_3 = 81) = 87.5\%$  ;  
 $P_5(\lambda_5 = 140|\lambda_4 = 110) = 100\%$  。然后计算每个状态的正向转化概率  $P_B(\lambda_1) = 32.9\%$  ,  $P_B(\lambda_2) = 53.98\%$  ,  $P_B(\lambda_3) = 87.5\%$  ,  $P_B(\lambda_4) = 100\%$  。因此, 水合物结构 DHOP<sub>35</sub> 价值  $\lambda_2$  (DHOP<sub>35</sub> = 57) 可以被视为临界核。

## (2) 平衡路径采样 EPS

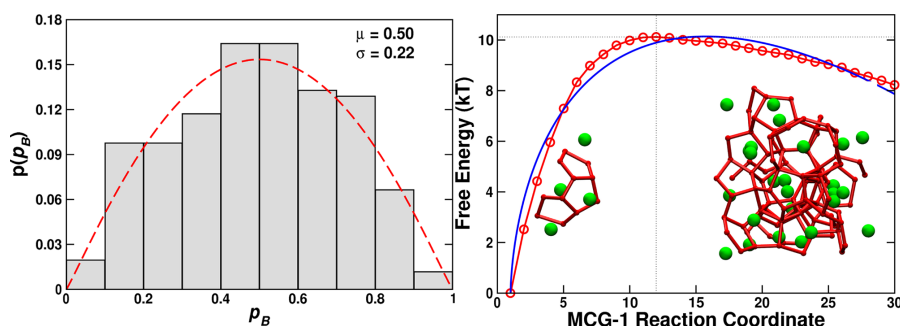


图 2-7 概率直方法<sup>[93]</sup>

Figure 2-7 Probability Direct Method<sup>[93]</sup>

Barnes<sup>[93]</sup>等使用的平衡路径采样计算包含一定串, 每串包含一定的节点, 每串包含特定的总模拟时间, 如图 2-7 所示。EPS 需要访问窗口  $W$  的轨迹, 在本例中, 该窗口  $W$  被指定为 MCG-1 序参数值范围。使用了许多窗口(独立的 EPS 进展), 使窗口重叠, 从反应物到产物有一组连续的 MCG-1 值。个别 EPS 窗口的 MCG-1 范围为 3 个单位, 最低值窗口的 MCG-1 范围为 24, 最高值窗口的 MCG-1 范围为 28-30。反应坐标的质量可以通过  $p_B$  直方图测试来评估, 在这个测试中, 从尝试过渡状态设置的许多  $p_B$  估计的结果被绘制成一个直方图。 $p_B$  估值是指在多个独立 MD 轨迹上, 仅初始速度随机性不同的初始试验设置落在产物态的概率。一个好的反应坐标会给出一个通常适合高斯分布或 Beta 分布的直方图, 如果尝试跃迁状态值接近真实跃迁态, 直方图将在 0.5 附近达到峰值。

## (3) 副本交换过渡界面

RETIS<sup>[108,109]</sup>算法同时对所有过度界面进行采样, 同时在可能的情况下允许在接口系综之间交换路径。遵循某种特定机制的过渡路径可以通过在状态  $B$  的所有接口之间来回交换, 慢慢地转变为完全不同的过渡路径。包括属于不同状态的路径之间的交换, 进

一步增强了采样收敛性<sup>[109]</sup>。图 2-8 显示了 TPS 和 TIS 采样。

进一步的采样改进可以通过包含 van Erp 反向界面系综来实现<sup>[108,109]</sup>。反向界面的移动与探索稳定状态的轨迹交换了第一个界面集成中的一个轨迹。这样做有两个目的：(1) 解除第一个界面中往往较短的路径的关联；(2) 提供出稳定状态通量的直接估计。

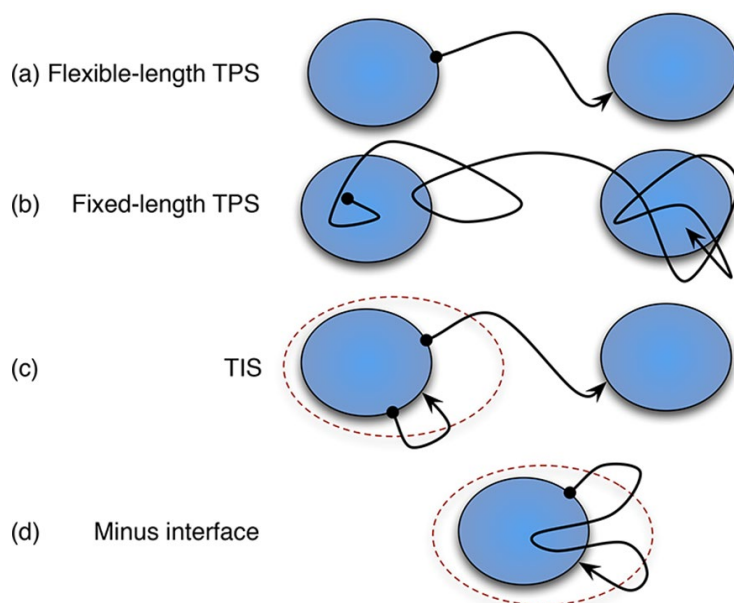


图 2-8 TPS 和 TIS 中的公共路径集成具有代表性的轨迹。阴影区域表示状态，虚线表示界面边界  
[108,109]

Figure 2-8 Typical track of common path integration in TPS and TIS. The shaded area represents the state, and the dotted line represents the interface boundary<sup>[108,109]</sup>

综上所述，过渡路径采样技术允许复杂系统的分子动力学模拟聚焦于罕见的动力学事件，提供对成核机制的深入观察，具有计算普通动力学模拟无法达到的速率的能力。虽然路径采样算法在概念上和蒙特卡罗重要性采样一样简单，但其实现的技术复杂性使这些技术无法被广泛应用。在近年，一些越来越易于使用的 Python 框架，比如 OpenPathSampling (OPS)，为生物分子系统等稀有事件提供路径采样。它提供了 OpenMM 接口和一个用于简单模型的内部动力学引擎，但是可以很容易地添加新的分子模拟包。实现了多种随时可用的过渡路径取样方法，包括反应物和产物状态之间的标准过渡路径取样(TPS)，过渡界面取样(TIS)及其副本交换取样(RETIS)，以及最近的多状态过渡界面取样(MSTIS)。此外，还提供了工具，以促进基于基本路径采样组件的新路径采样方案的实现。

PyRETIS<sup>[105,106]</sup>和 OpenPathSampling<sup>[103,104,111]</sup>都是 Python 包，大体上非常相似。两者都使用其他模拟工具，如 OpenMM<sup>[112]</sup>和 Gromacs<sup>[113]</sup>用于高性能分子动力学模拟。

两者都可以作为 Python 库或命令行工具用于过渡路径取样、过渡界面取样和交换取样模拟。两者都包含分析模拟结果的工具，包括从 TIS 计算速率。主要的差异来自发展方向的根本不同。PyRETIS 来自科学计算应用程序的长期传统，这些应用程序采用人类可读的输入文件，并在此基础上设置模拟参数。OPS 采用了一种最近越来越流行的方法：它主要是一个库，因此向用户提供了更多的功能。特性集的差异可能很快就会改变，但在撰写本文时，PyRETIS 对不同的分子动力学软件有更好的支持，包括对 CP2K 的支持<sup>[14]</sup>和对 LAMMPS 的更完整的支持。

取样技术是一门涉及到水合物成核研究的重要技术，它可以有效地提取水合物成核中的稀有事件。虽然取样技术已经在近年来有了很大的进步和发展，但它仍然是一门年轻的、不断完善的综合性学科，需要更多的研究和探索。目前，取样技术正处于快速发展期，不断涌现出新的取样技术和方法，同时也灵活地运用和改进已有的取样技术和方法。这些研究将极大地推动水合物的研究。

### 2.3 温度对水合物成核的影响

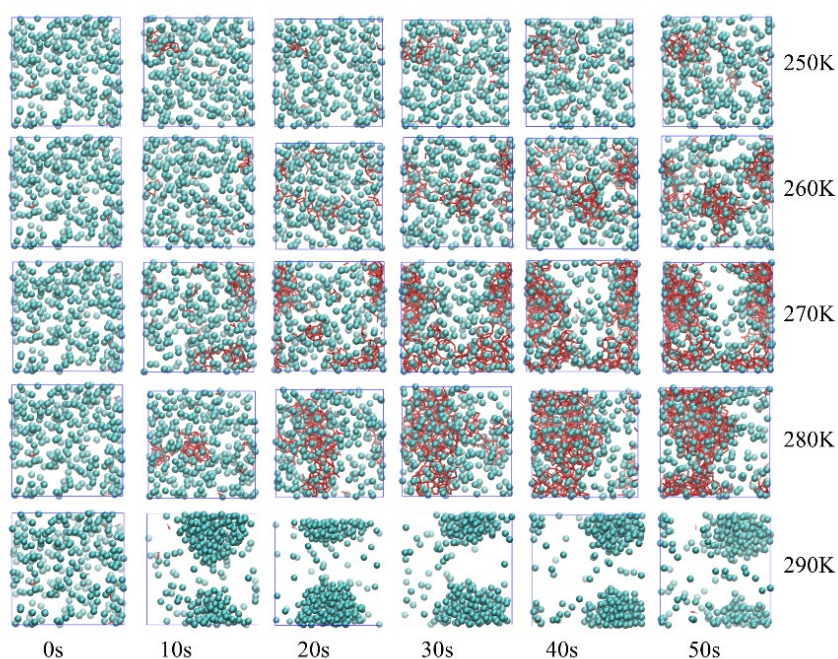


图 2-9 不同温度条件下的水合物成核快照

Figure 2-9 Snapshot of hydrate nucleation at different temperatures

如图 2-9 显示不同温度下水合物成核的快照。保持系统压力（50 MPa）不变，研究温度对水合物成核的影响。不同温度下水合物晶核大小随时间变化的曲线，水合物的形

成不会随着温度的降低而单调增加，这意味着较低温度并不总是导致更多的水合物形成。如图 2-10 显示。在 290 K 的温度下，由于水合物热力学不稳定性，类水合物水分子数目保持在较低的值，直到模拟结束，表明没有水合物成核；在 250 K 的温度下，由于动力学限制，水合物生长速度极慢，初始类水合物水分子数目大小为 100 个水分子。在模拟结束时，类水合物水分子数目增长到 250 个水分子大小，与其他温度相比仍然很小。

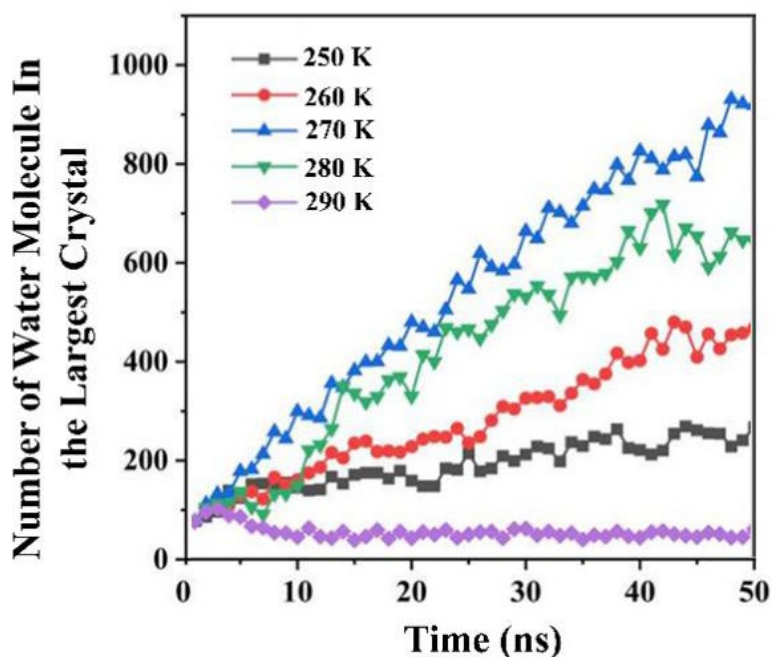


图 2-10 不同温度条件下，水合物最大晶核中水分子的数量随时间的变化

Figure 2-10 The change of the number of water molecules in the maximum crystal nucleus of hydrate with time under different temperature conditions

有一种特殊现象值得注意，因为与人们普遍认为的较低温度有利于形成更多水合物的预期相矛盾，当温度为该压力下水合物生长的最佳温度 270 K 时，由于有利的热力学和动力学条件，类水合物水分子数目快速生长，模拟结束时晶核的大小达到初始类水合物水分子数目的 10 倍，与其他温度相比，水合物的形成增加最为显著。

水合物出现如图 2-11 所示的生长趋势的原因是，在更高的温度下，水分子的活性增加，导致水分子从高浓度区域移动到低浓度区域的扩散速度更快，导致甲烷分子和水分子的结合能力降低。由于这两种分子的分子间作用力较弱，极易分离，很难形成结构化的甲烷水合物；在较低的温度下，甲烷分子较低的扩散速率大大降低了甲烷分子之间碰撞的概率，这对作为进一步生长的关键结构的初始簇或核的形成和生长是有害的，并阻碍甲烷水合物的生长。

从上面的结果可以得出结论，水合物的生长有一个最佳温度，这使得甲烷分子和水分子能够通过甲烷分子之间的挤压和碰撞快速结合和脱水。在该温度（270 K）下，固态水合物和液相水的化学势之间的差更大，热力学驱动力比较大，形成水合物更稳定和有利，而克服水分子重新排列成水合物结构的阻力所需的能量比较小，动态势垒的减小，形成水合物晶核更快更容易。

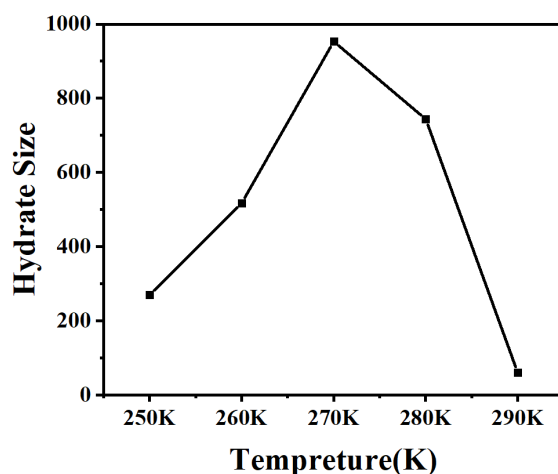


图 2-11 不同温度条件下的水合物最大晶核大小

Figure 2-11 The maximum crystal nucleus size of hydrate under different temperature conditions

## 2.4 客体分子浓度对水合物成核的影响

如图 2-12 所示， $\text{CH}_4$  摩尔浓度过高 5% 或者过低 15% 的系统中水合物结构的水分子数量少，无法形成水合物。

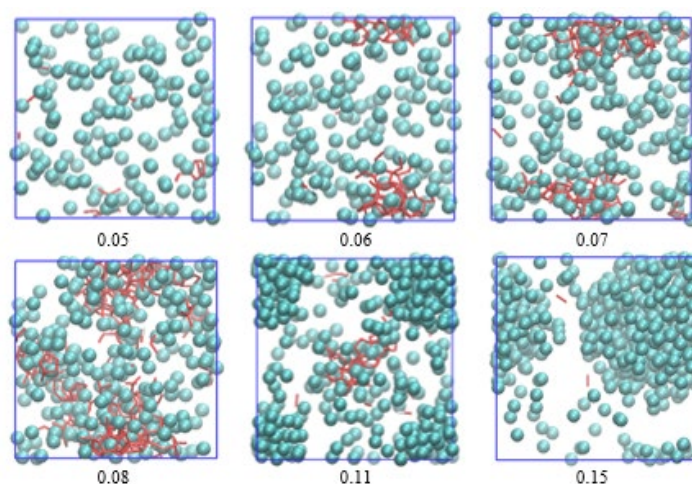


图 2-12 不同甲烷浓度的体系 50ns 模拟结束的快照（260 K、20 MPa）

Figure 2-12 Snapshot of the end of the 50ns simulation for systems with different methane concentrations (260 K, 20 MPa)

甲烷摩尔浓度过高易于甲烷聚集形成气泡，亦难以生成水合物。浓度介于两者之间的体系中水合物结构的水分子明显较多。甲烷水合物需要一定数目的水分子形成外部水笼结构包裹中间的客体分子。因此以下研究将通过调整体系中甲烷分子比例来研究客体分子对于水合物成核的影响。在 MD 模拟中，所有体系中水分子数目均为 2884 个，其中甲烷摩尔浓度分别为 0.05、0.06、0.07、0.08、0.11、0.15。

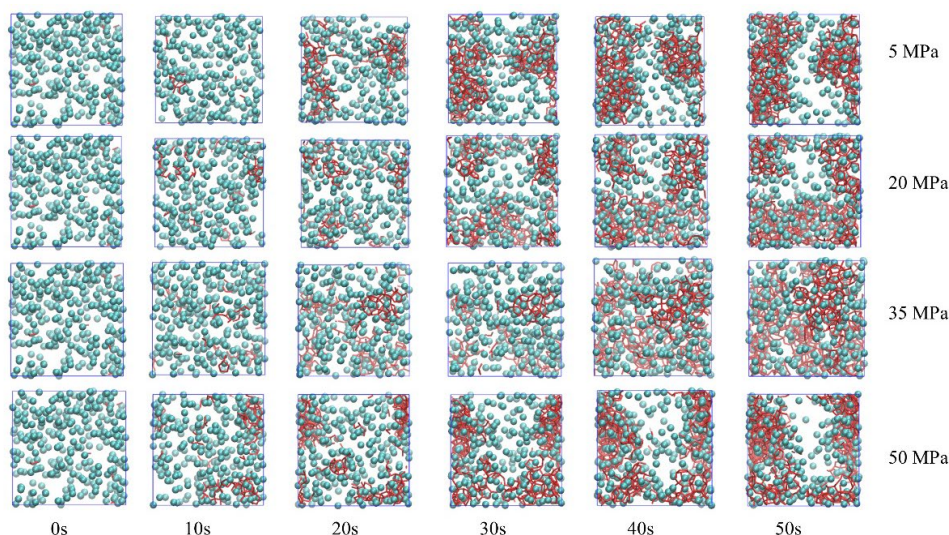


图 2-13 不同甲烷浓度的体系成核的快照

Figure 2-13 Snapshot of Nucleation of Systems with Different Methane Concentrations

图 2-13 显示了模拟中不同甲烷摩尔浓度下水合物的生长情况。当甲烷的摩尔浓度为 0.15 或 0.05 时，由于不利的热力学条件，甲烷水合物无法成核；在 0.06 的摩尔浓度下，水合物前 20 纳秒的类水合物水分子在初始值附近振荡，表明成核和溶解之间的动态平衡，随后随着更多的甲烷分子被结合到水合物结构中而逐渐缓慢生长。

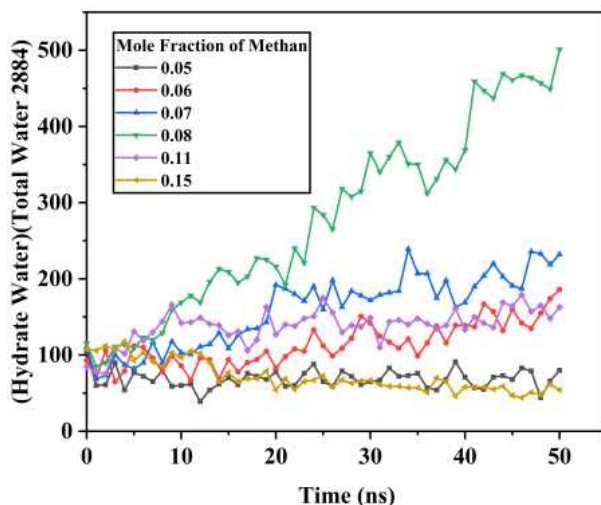


图 2-14 水合物的生长状态

Figure 2-14 Growth state of hydrate

图 2-14 中的绿色曲线显示, 当甲烷的摩尔浓度为 0.08 时, 甲烷水合物从模拟开始就开始成核并快速生长, 最终达到大量的核。当客体分子的浓度较低时, 甲烷水合物的成核受到甲烷分子缺乏的影响, 这阻碍了水合物晶核的形成; 当客体分子的浓度达到高水平时, 甲烷分子在水分子中达到过饱和状态, 液相中的过饱和甲烷分子相互聚集形成气泡, 从而降低体相客体分子浓度, 增加了水合物成核的能垒。

## 2.5 压力对分子浓度对水合物成核的影响

如图 2-15 所示, 当压力条件在 5-30 MPa 的范围内, 甲烷水合物均可发现成核现象, 表现为类水合物水分子数目增加。值得注意的是, 当压力条件为 20 MPa 时, 甲烷水合物成核速率较其他压力条件下水合物成核速率减缓。目前由于压力作用机制较为复杂, 单从压力条件改变观察效果不明显。

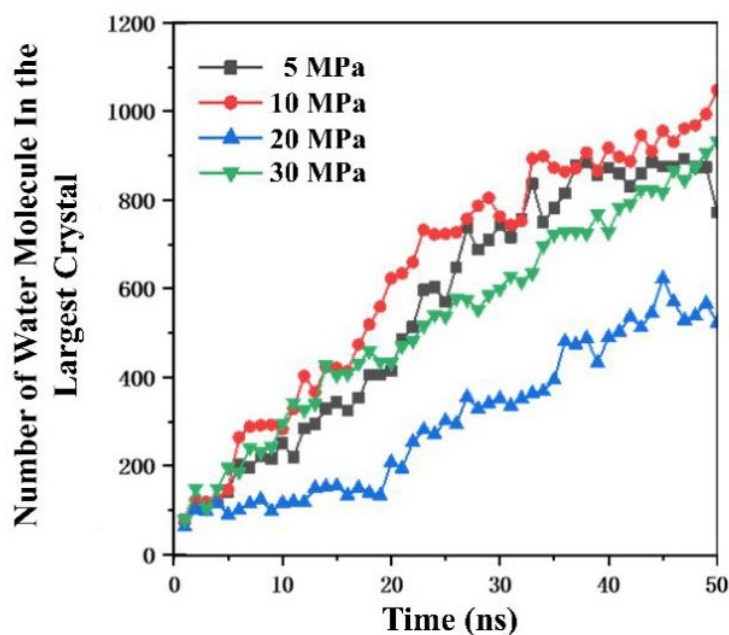


图 2-15 不同压力条件下, 水合物最大晶核中水分子的数量随时间的变化

Figure 2-15 The change of the number of water molecules in the maximum crystal nucleus of hydrate with time under different pressure conditions

## 2.6 管道表面对水合物成核的影响

根据热力学成核基本规律, 异相成核通常比均相成核势垒小一个数量级。如图 2-16, 当管壁中存在缺陷时, 水合物倾向于在这些位置成核并优先生长。这种现象主要归因于缺陷的沟槽中甲烷气体的富集。仔细检查沿着凹槽的甲烷浓度曲线可以发现, 甲烷水主

要积聚在凹槽的上部，在最初的 25 ns 内形成甲烷气泡。如此高的甲烷水局部浓度为缺陷区域中早期水合物的形成提供了有利条件。同时，这一作用也受温度的综合作用。

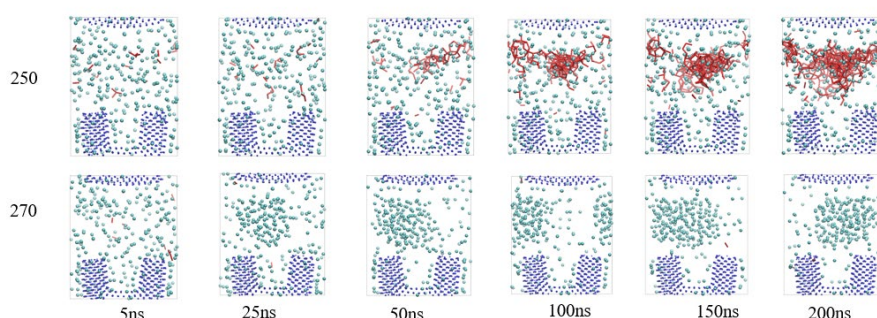


图 2-16 缺陷存在时的水合物成核

Figure 2-16 Hydrate nucleation in the presence of defects

## 2.7 本章小结

本研究利用分子动力学模拟工具，通过控制变量方法，分别研究温度、客体分子浓度、压力和界面四个外界影响因素对水合物成核的影响规律。研究表明：

水合物成核速度和温度之间不是简单的单调函数关系，发现当温度大约在 270 K 的时候，水合物成核和生长速度是最快的，这可能是由于该温度条件下分子的扩散速度是相对合适的，而水合物成核需要甲烷水化层之间的有效挤压与碰撞过程的进行。

甲烷的摩尔浓度为 0.08 时，甲烷水合物从模拟开始就开始成核并快速生长，最终达到大量的核。当客体分子的浓度较低时，甲烷水合物的成核受到甲烷分子缺乏的影响，这阻碍了水合物的形成；当客体分子的浓度达到高水平时，甲烷分子在水分子中达到过饱和状态，液相中的过饱和甲烷分子相互聚集形成气泡，增加了水合物成核的能垒。

压力对水合物成核的影响机制复杂，这可能与水合物相图中固液线近似与压力平行，而液体和固体都难以压缩有关。

当管壁中存在缺陷时，水合物倾向于在这些位置成核并优先生长。这种现象主要归因于缺陷产生的沟槽中甲烷气体的富集。

## 第3章 管道表面水合物生长沉积研究

实验证明,水合物不太可能直接在固体表面上成核,且整个成核过程不受固体表面的影响。此后形成的水合物颗粒迁移并接触固体表面形成中间层(Intermediate layer, IML 或者说类水层 Quasi liquid layer, QLL),极大地影响了水合物的黏附行为和性能。水合物颗粒融化形成液桥,通过毛细管作用的拉普拉斯压力决定了颗粒与界面的黏附强度。在适当温度和压力范围内,则可以开始进一步凝固形成堵塞。在高压和低温的石油、天然气以及水合物开采管道中,这一过程极易发生,水合物颗粒沉积并发生颗粒聚集,导致管道堵塞。减少水合物在管道上的黏附被认为是防止水合物堵塞的有效方法。先前的研究表明,水膜可以大大增加气体主导系统中的水合物黏附。然而,在水主导系统中,例如油气和水合物开采管道积水区,常常是水合物黏附沉积区,水膜在管道表面的水合物沉积中起着的作用十分值得关注。体相成核的水合物颗粒部分在界面吸附融化成水膜,条件合适形成水合物沉积黏附。

### 3.1 引言

甲烷水合物在管道中生成必然会带来很多生产安全隐患,主要有以下几个方面:第一,堵塞管线。甲烷水合物会在节流、压井管线中聚集,导致管线不能正常运行;第二,堵塞防喷器。甲烷水合物会在防喷器中形成固体栓塞,使防喷器不能完全开关,影响井口的控制;第三,井喷。甲烷水合物在随钻井液上升过程中逐渐分解,释放出大量的气体,可能造成井口压力失控,发生井喷事故;第四,钻井液气侵。甲烷水合物的分解会使钻井液密度降低,导致地层压力超过钻井液压力,造成地层气体进入钻井液中;第五,分解时温度降低。甲烷水合物的分解是一个吸热反应,会使周围环境的温度降低,导致钻井液黏度过大,影响钻井液的流动性;第六,套管的损坏。甲烷水合物分解后产生的气体会不断地膨胀,在套管内形成超高的压力,可能导致套管的爆裂或变形等损坏;第七,井壁失稳。甲烷水合物不受控制地分解会使沉积物大规模倒塌,结果会使井壁失稳或塌陷。因此,在油气开采和运输过程中,要注意防止和消除甲烷水合物的生成和堆积,保证生产安全<sup>[110,111]</sup>。有关研究发现,即便有水合物生成,也可以以浆液形式流动而不堵塞管道,只有在水合物与管道牢固黏结时,管道才会发生堵塞,因此,水合物的表面生长沉积黏附至关重要。

Mucong Zi<sup>[112]</sup>采用微秒级分子动力学模拟方法，首次对重油金属表面甲烷水合物演化进行了分子水平探索，分别研究了在水、轻油和重油覆盖沥青质的光滑粗糙金属表面甲烷水合物的成核，如图 3-1 所示。结果发现铁表面不利于甲烷水合物的直接形成，因为它会诱发一层致密的水膜，使水难以转化为水合物笼。粗糙金属表面凹槽内水合物优先生长，水合物从凹槽向上生长到凹槽外部，然后生长到水-气界面。这表明强亲水表面会抑制水合物生成。而缺陷则会增强甲烷聚集，从而在缺陷处降低成核势垒，使得水合物在缺陷处成核生长。

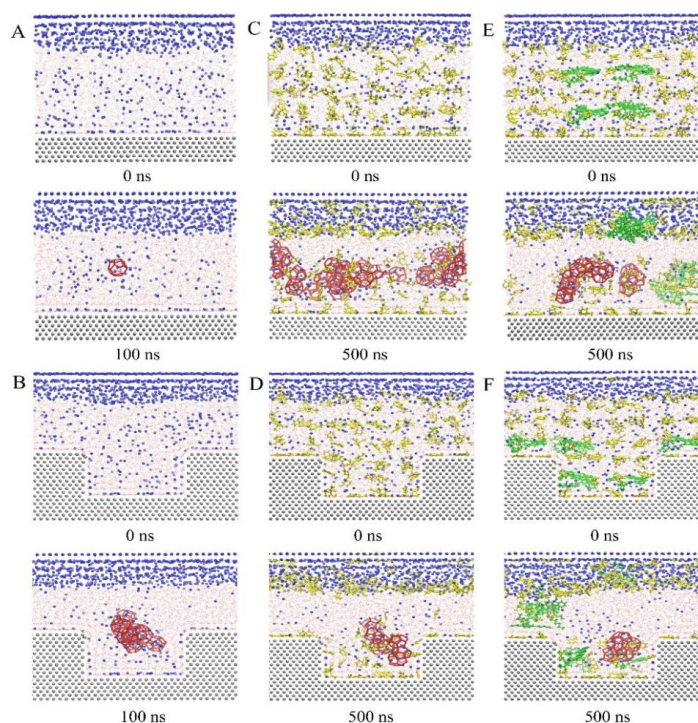


图 3-1 (A) 水合物形成初期的分子构型快照，(A) 光滑的金属表面（含水），(B) 粗糙的金属表面（含水），(C) 光滑的轻油金属表面，(D) 粗糙的轻油表面，(E) 光滑的重油金属表面和 (F) 粗糙的重油金属表面。水合物笼（ $5^{12}$ 、 $5^{126^2}$ 、 $5^{126^3}$  和  $5^{126^4}$  笼）以红色键突出显示<sup>[112]</sup>

Figure 3-1 (A) Snapshots of molecular configurations during the early stage of hydrate formation on (A) smooth metal surface with water, (B) rough metal surface with water, (C) smooth metal surface with light oil, (D) rough metal surface with light oil, (E) smooth metal surface with heavy oil and (F) rough metal surface with heavy oil. Iron: silver, water: red, methane: blue, toluene: yellow, asphaltene: green. Hydrate cages ( $5^{12}$ ,  $5^{126^2}$ ,  $5^{126^3}$  and  $5^{126^4}$  cages) were highlighted in red bonds<sup>[112]</sup>

Yu 等<sup>[113]</sup>通过分子动力学模拟，在羟基化二氧化硅孔的限域作用下，甲烷水合物可以在相对非界面体系更低的压力或更高的温度的温和条件下生长，生长主要发生在孔的中心，而不是存在薄水层的表面。而且亲水的羟基化二氧化硅表面存在类水层，如图 3-2 所示。

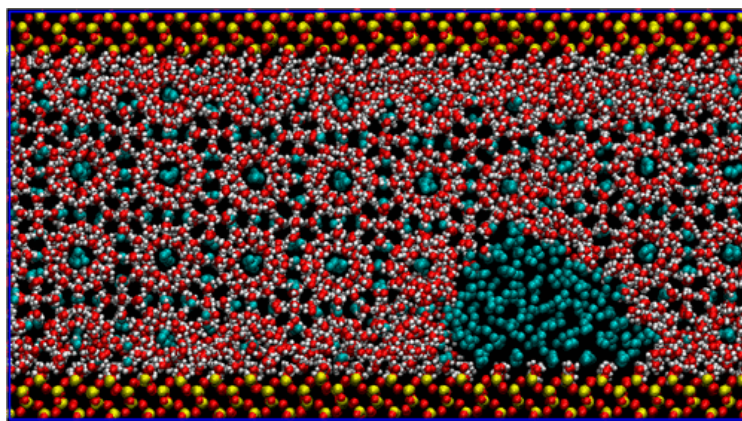


图 3-2 100 Bar 时的受限系统模拟快照。(A) 从甲烷-水界面可以观察到最初的矩形甲烷板向凸形甲烷气泡的过渡以及甲烷水合物的横向生长<sup>[113]</sup>

Figure 3-2 Snapshots of the confined system simulation at 100 bar. (A) The transition of the initially rectangular-shaped methane slab into a convex-shaped methane bubble and the lateral growth of methane hydrate can be observed from the methane-water interface<sup>[113]</sup>

Rui Ma<sup>[44]</sup>采用粗粒度分子动力学方法,发现固体表面与客体分子之间的吸引力越来越小,水合物晶核能存活得越久,固体表面与客体分子之间太大或太小的吸引力都会让水合物晶核难以在固体表面停留很久而分解。

通过大量研究可以发现表面亲疏水性与水合物生长的关系并非线性,过强过弱都不利于水合物生成。与此同时关于水合物表面到底是亲水还是疏水尚存在争议,毕竟水合物由除了包含水,还包含强疏水的甲烷。

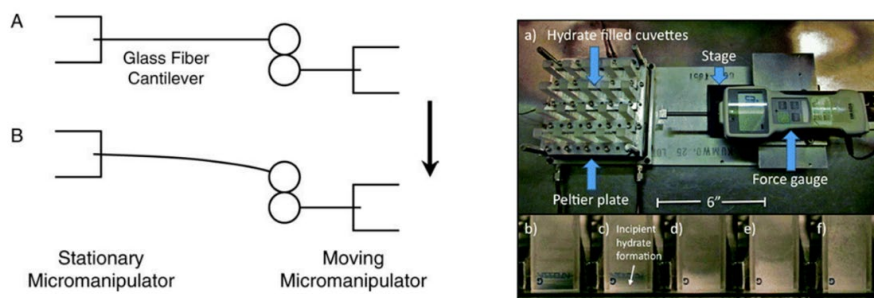


图 3-3 微机械测试技术<sup>[114]</sup>和宏观拉伸模量测试技术<sup>[115]</sup>

Figure 3-3 Micro mechanical testing technology<sup>[114]</sup> and macro tensile modulus testing technology<sup>[115]</sup>

对于水合物在界面的黏附强度,也有大量研究,实验研究主要采用微机械测试技术<sup>[114]</sup>和宏观拉伸模量测试技术<sup>[115]</sup>。前者主要用于微粒和界面及微粒间黏附强度测试,颗粒在微米级,而后者则在厘米级。

Sloan 等<sup>[114,116-119]</sup>采用微机械测试技术等进行了大量的实验研究,微粒和界面及微粒

间黏附强度测试，如图 3-3 所示。G. Aspenes<sup>[119]</sup>发现水合物与固体表面的黏附力是由多种因素决定的，其中包括表面材料的性质、系统中水和石油酸的含量。一般来说，表面自由能越低的固体，水合物与其黏附力越小。当水滴存在于固体表面上时，水合物与固体表面的黏附力会比水合物之间的黏附力高出十倍以上。另外，如果系统中有水饱和油相，那么水合物颗粒之间的黏附力也会增强。亲水性的固体表面会使水合物的黏附力达到最大值。石油酸是一种可以有效减少黏附力的添加剂。这些研究说明，水合物黏附强度与界面类型（尤其是表面自由能）、添加剂、水等有着密切的关系。

天然气水合物广泛分布在海底沉积物和永久冻土中，因此被视为最重要的替代能源<sup>[120-125]</sup>。然而，在天然气水合物勘探和运输过程中，水合物可能在低温和高压下形成，这将导致管道堵塞<sup>[126-131]</sup>，造成严重的安全问题和巨大的经济成本。因此，有必要了解水合物堵塞的关键机制，并采取有效措施预防水合物堵塞。

在预防水合物堵塞的措施中<sup>[132-135]</sup>，水合物的抗黏附性研究备受关注<sup>[136-138]</sup>。Amadeu<sup>[42]</sup>等人指出，水合物堵塞包括四个步骤：水滴、水合物生长、结块和堵塞。在最后一个关键步骤中，水合物颗粒将牢固地附着在管道表面。最近，Wang<sup>[139]</sup>等人建议，即使在水合物大量形成的条件下，也可以通过减少水合物黏附来有效地防止水合物堵塞。具体而言，通过使用水合物沉积的预测模型，Wang<sup>[140]</sup>等人发现深水井筒中的水合物沉积包括两个阶段。在第一阶段，被吸附的水合物可以被管道中的气流吹走，而在第二阶段，被吸收的水合物可以牢固地附着在管道上。因此，水合物黏附是水合物堵塞的最重要步骤。根据上述结果，几个小组<sup>[115,116,118,141]</sup>进行了通过减少水合物黏附来防止水合物堵塞的尝试。例如，斯隆<sup>[116]</sup>等人在铁表面使用了石墨涂层，这可以将水合物黏附强度降低 79%。尽管在减少水合物黏附方面取得了很大进展<sup>[142,143]</sup>，但水合物堵塞仍然难以预防。特别是，在许多最近的研究中<sup>[116,119,136,144]</sup>，发现水膜可以将水合物的黏附强度提高一到两个数量级。

为了解释水膜对水合物黏附的促进作用，已经提出了几个模型<sup>[145,146]</sup>。例如，Sloan<sup>[114]</sup>等人将水化物黏附力的增强归因于水-气界面产生的毛细管力，如图 3-4（A）中的红色箭头所示。基于这一机制，黏附力可以通过  $F/R=2\pi\gamma\cos\theta$  方程计算。因此，水-气界面张力（ $\gamma$ ）在水合物黏附中起着至关重要的作用。虽然该模型可以很好地解释水膜引起的强烈水合物黏附，但它仅限于气体主导系统。在以水为主的系统中，水合物被水溶液包围。因此，水合物区域和管道之间几乎没有水气界面，如图 3-4（C）所示。油井关闭

和管道运输停止也会造成严重的水合物堵塞风险<sup>[140]</sup>。在关井和管道运输站的情况下，水可能会积聚，这是水合物形成的关键。在这种情况下，水合物仍然可以牢固地附着在管道上。因此，有必要在 NGH 勘探和天然气输送过程中广泛存在的水主导系统中寻找其他水合物黏附机制，具体情况如图 3-4 (B) 所示。

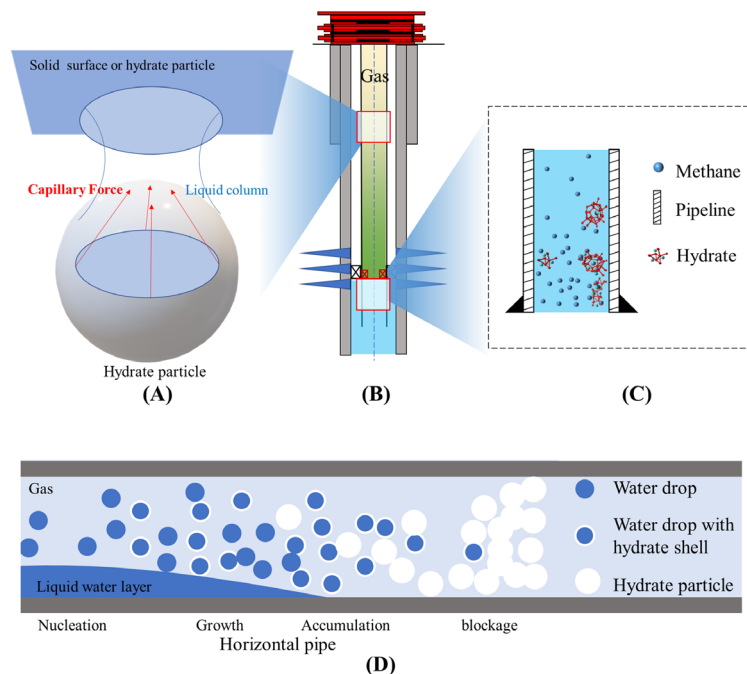


图 3-4 (A) 由于水膜的毛细力导致的水合物黏附图示，通常发生在气体主导系统中。(B) NGH 开采过程中水合物堵塞方案，其中底部为水主导系统，顶部为气主导系统。(C) 水主导系统中水合物黏附图示。(D) 水平管道

**Figure 3-4 (A) Scheme of hydrate adhesion due to capillary force of water film, which generally occurs in gas-dominant system. (B) Scheme of hydrate blockage during NGH exploitation, in which the bottom part is water-dominant system and the top part is gas-dominant system. (C) Scheme of hydrate adhesion in water-dominant system. (D) Horizontal pipeline**

迄今为止，只有少数研究探讨了水主导系统中的水合物黏附机制。Nicholas<sup>[147]</sup>等人观察到，液相中的水合物沉积具有非常强的附着力，其强度远远超过毛细管模型计算的值。同时，通过拉伸实验，Smith<sup>[115]</sup>等人报告，水合物黏附与管道的表面能成比例。类似的现象已被冰黏附的研究证实<sup>[148-151]</sup>。在这些研究中，黏附力模型被描述为：

$$\tau_c = \sqrt{\frac{E^*G}{\pi a\Lambda}} \quad (3-1)$$

式中， $\tau_c$  是黏附强度， $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ； $E^*$  是表面的体弹模量，psi； $G$  是表面能， $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ； $a$  是裂纹长度，m； $\Lambda$  是无量纲常数。然而，目前尚不清楚冰黏附模型是否可以应用于水合物黏附。如果不可以，有什么区别？更重要的是，在天然气主导系统中起关键作用的水

膜在水合物沉积后是否仍能存在于水主导系统中？如果存在，水膜如何影响水合物黏附？

为了解决上述问题，首先，需要研究沉积的水合物和管道之间的水膜是否会结晶或保持液态，这决定了最终水合物的黏附结构和强度。为此，采用分子动力学模拟研究了 Fe 及其  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  腐蚀表面上的水合物沉积和分离过程。结果表明，在水主导系统中水合物沉积后，吸附的水膜根据不同表面 ( $\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 上的水亲和性表现出截然不同的行为，其在 Fe 上保持液态并在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上转化为无定形水合物，而在  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面，水膜将形成标准水合物。此外，还发现，随着水膜转变为无定形或水合物，水合物黏附强度将持续增加 ( $\text{Fe} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{FeO} < \text{Fe}_3\text{O}_4$ )。这是因为沉积水合物的分离倾向于发生在液体层区域，随着液体层的消失，分离过程变得更加困难。因此，与气体主导系统相反，水膜在水主导系统中使得水合物黏附的作用减弱。

## 3.2 模型及方法介绍

### 3.2.1 模型构建

如图 3-5 所示，MD 模拟的初始结构包括水合物层和被水膜吸附的管道表面。在尺寸为  $49 \times 49 \times 200 \text{ \AA}$  的模拟盒子中，共有 2914 个水分子和 399 个  $\text{CH}_4$  分子。在水合物层上方添加 14 nm 的真空层，以避免周期性边界条件的影响。水合物层采用 sI 型  $\text{CH}_4$  水合物，由一个  $4 \times 4 \times 2$  的晶胞组成，含有 1472 个水和 256 个  $\text{CH}_4$  分子。

对于水膜，其在 Z 轴方向上的厚度为  $23.5 \text{ \AA}$ ，其中包含 1442 个水和 143 个  $\text{CH}_4$  分子。这里，水分子由 TIP4P/ice 模型表示<sup>[152]</sup>，该模型已被证明在描述水合物和冰的相变方面表现出色<sup>[153]</sup>。 $\text{CH}_4$  由 OPLS-UA 单原子<sup>[72,154]</sup>建模，该模型在描述水合物成核和生长方面效率很高。 $\text{Fe}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  管道表面的相互作用参数可参考先前的文献<sup>[155,156]</sup>，详情见表 3-1。

随着技术的发展，越来越多的新识别算法被用于水合物研究，如 FSICA<sup>[86]</sup>、chill+<sup>[89]</sup>、Grade<sup>[157]</sup>、ICO<sup>[96]</sup>、HTR<sup>[158]</sup>。采用 chill+ 算法从含水液相中识别水合物水。HTR<sup>[158]</sup> 用于识别笼结构。CHILL+ 算法使用交错和重叠的水-水键的数量来识别立方冰、六边形冰和笼形水合物中的水分子。定义交错键的范围在 CHILL 和 CHILL+ 中相同。重叠键定义的 CHILL+ 范围 (-0.35 至 0.25)。CHILL 中重叠键的较窄范围。CHILL+ 中重叠键的更宽范围表明，在比 CHILL 更高的温度下，有更多的六边形冰。

表 3-1 H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>和表面的 Lennard-Jones 相互作用参数和原子电荷Table 3-1 Lennard-Jones interaction parameters and atomic charges for H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and surfaces

Molecule	Atom	Mass	Charge $q(e)$	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O	OW	15.9994	0.0	0.31668	0.88211
	HW	1.0080	0.5897	0.0	0.0
	MW	0.0	-1.1794	0.0	0.0
CH <sub>4</sub>	C	16.0426	0.0	0.373	1.230096
Fe	Fe	55.845	0.0	0.226	57.79111946
FeO	Fe(II)	55.845	1.251	0.3906	0.780662623
	O	15.9994	-1.251	0.3627	0.328050045
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe(II)	55.845	1.251	0.3906	0.780662623
	Fe(III)	55.845	1.611	0.5996	0.00115782369
	O	15.9994	-1.11825	0.3627	0.328050045
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(III)	55.845	1.611	0.5996	0.00115782369
	O	15.9994	-1.074	0.3627	0.328050045

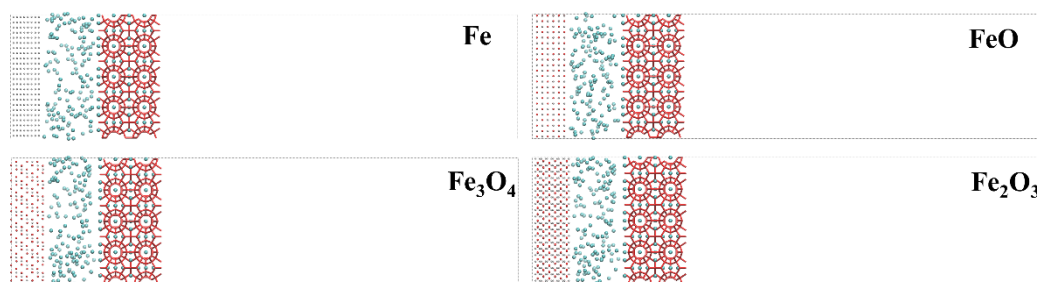


图 3-5 初始结构示意图。sI 型水合物晶体由红线网络连接。CH<sub>4</sub> 由青色球表示。管道表面的 Fe、O 原子分别用银球和红球表示

Figure 3-5 Schematic representation of the initial configurations. The sI hydrate crystals are connected by a network of red lines. CH<sub>4</sub> is denoted by cyan balls. And Fe, O atoms in pipeline surfaces are denoted by the silver and red balls, respectively

### 3.2.2 模拟参数设置

所有模拟均使用 Gromacs 软件包进行<sup>[66,76,77]</sup>。在 MD 模拟之前，首先通过最速下降算法使能量最小化来弛豫系统。MD 模拟在 NVT 系综中进行，其中温度设置为 270 K，

由 Nosé–Hoover 恒温器控制。Leap-frog 积分器用于对原子的运动进行积分。对于水合物从管道分离过程的 MD 模拟，在水合物的质量中心添加弹簧力，弹簧常数设置为 4000 kJ/(mol·nm<sup>2</sup>)。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 管道表面的水合物沉积

进行了多次 MD 模拟，以研究 270 K 温度下 Fe 及其腐蚀表面上水合物胚的沉积过程。可以看出，水合物沉积后，水合物生长过程在不同的管道表面上表现出不同的行为。

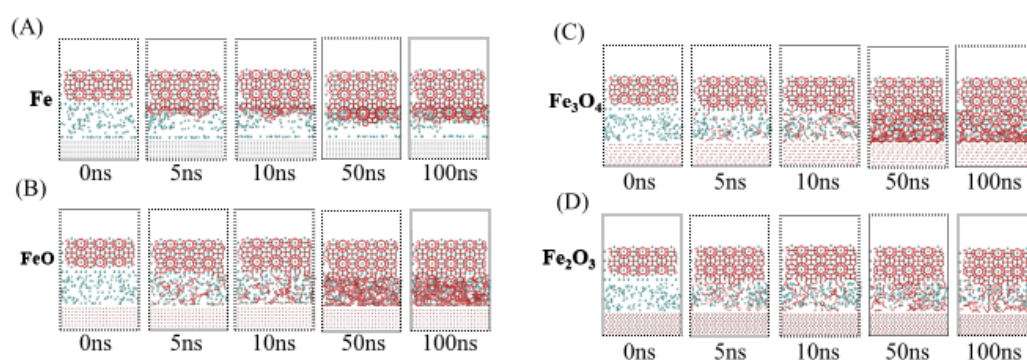


图 3-6 分别在 0、5、10、50 和 100ns 下从 MD 模拟中获得的典型快照显示了 (A) Fe、(B) FeO、(C) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 (D) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的水合物生长过程。原子的颜色见图 3-5  
 Figure 3-6 Typical snapshots taken from the MD simulations at 0, 5, 10, 50, and 100 ns, respectively, which show the hydrate growth process on the surfaces of (A) Fe, (B) FeO, (C) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and (D) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. See Figure 2 for the colors of atoms

如图 3-6 (A) 所示，在 Fe 表面观察到水合物外延面生长过程。具体地说，通过 15ns 的外延生长，首先在水合物胚的底部形成一层空的半笼。然后，水层中的 CH<sub>4</sub> 转移到空的半笼中。最后，通过水重建形成剩余的半笼，导致水合物颗粒底部表面形成完整的水合物层，如图 3-6 (A) 的 50 ns 快照所示。在 Fe 表面形成一个水合物层之后，停止水合物生长过程。结果，在 Fe 表面上始终残留准液体层。与 Fe 表面上的面生长不同，FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面上观察到了体相生长。如图 3-6 (B) 和 3-6 (C) 所示，在 5 和 10 ns 时，许多小的无定形水合物在液体的体相中随机形成。然后，这些无定形结构被重新排列成结晶水合物，并在 50 ns 后彼此连接。这种重组和大量水合物的生长类似于局部构造假说<sup>[159]</sup>的水合物成核机制。在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面上，在 5 和 10 ns 时也可以在液体层中形成许多小的非晶形水合物，这与 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表面上类似。然而，在后期，这些水合物不能相互连接或重组成为有序的水合物结构。总之，管道上的水合物胚胎生长不仅可以通

过外延生长进行，还可以通过液相中非晶结构的形成和重组进行。不同的水合物生长过程可以导致不同的黏附结构。

如图 3-7 中各种系统的平衡结构所示，水合物沉积后，Fe 表面上存在液膜。这种液膜在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上转化为无定形水合物，而在 FeO 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上形成标准水合物层。图 3-7 (A) 提供了这四个表面上吸附水的视图。可以清楚地看到， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 FeO 表面上形成的水合物结构比 Fe 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上的水合物结构更有序。由于 6 元水环（6 环）是 sI 水合物中的一个重要组成部分，因此本文根据模拟时间计算了 6 元水环数的演变，如图 3-7 (B) 所示。可以看出，在不到 75 ns 的时间内，所有四种模型中的 6 元水环数数量都达到了最大值。为了确保系统完全平衡，另外进行了 75 ns 的 MD 模拟。在这个过程中，6 元水环数只表现出轻微的振动。总 6 元水环数顺序为  $\text{Fe} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{FeO} < \text{Fe}_3\text{O}_4$ 。总的来说，上述结果提供了理论证据，证明水合物不仅可以直接黏附到管道表面，还可以通过准液体层或非晶水合物黏附，这取决于管道的表面性质——主要是亲疏水性。Rui Ma<sup>[160]</sup>也发现强亲水性不利于晶体水合物在表面稳定存在。接下来，将通过管道表面的亲疏水性揭示吸附液膜的相变行为的差异。

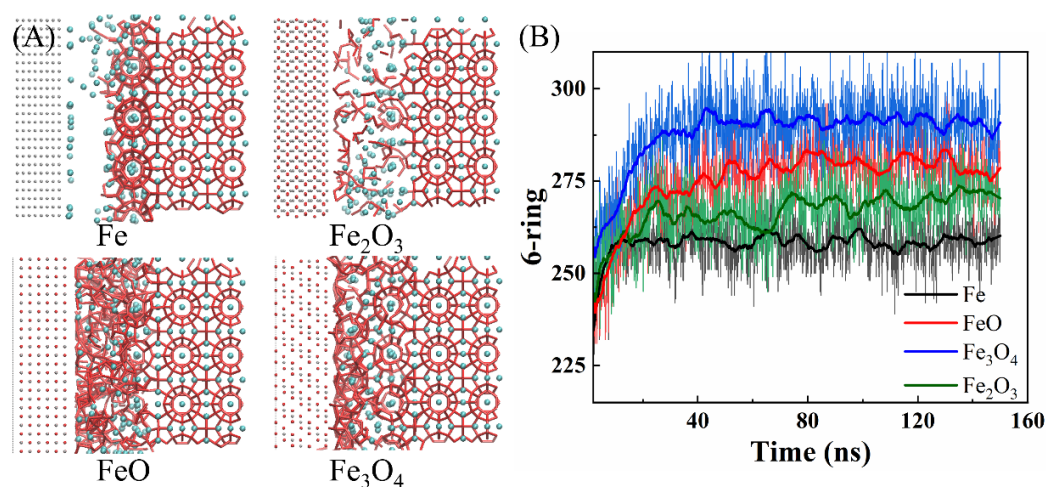


图 3-7 (A) 各种管道表面水合物沉积的平衡结构；(B) 6 元水环数对 MD 模拟时间的演变  
Figure 3-7 (A) The equilibrium configurations for hydrate depositing on various pipeline surfaces;  
(B) The evolutions of 6-ring numbers against MD simulation times

### 3.3.2 管道表面的亲水性

图 3-8 (A) 描绘了水分子沿 Z 轴（垂直于管道表面）的数量密度分布曲线。可以看出，水分子的密度分布在不同表面上是不同的。在 Fe 表面上，在  $2.4 \text{ \AA}$  附近观察到一个明显的峰，随后在  $5.0 \text{ \AA}$  处观察到另一个尖锐的峰，表明水分子和 Fe 表面之间存在强

烈的相互作用。由于铁表面具有很强的亲水性，吸附的水很难转化为水合物。因此，水膜在 Fe 表面上始终保持液态。在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，也观察到水密度分布在 2.4 Å 附近的尖锐峰值。然而，该峰的值远小于 Fe 表面上的值，这表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的吸水能力相对较弱。因此，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面和水合物颗粒将对吸附的水膜产生类似的影响，最终导致形成无定形水合物结构。作为比较，在 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面上，水密度分布的峰值明显小于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的峰值，这表明这两个表面与水的相互作用最弱。因此，FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面几乎不能破坏水合物胚的生长过程，水膜将大部分转化为标准水合物。

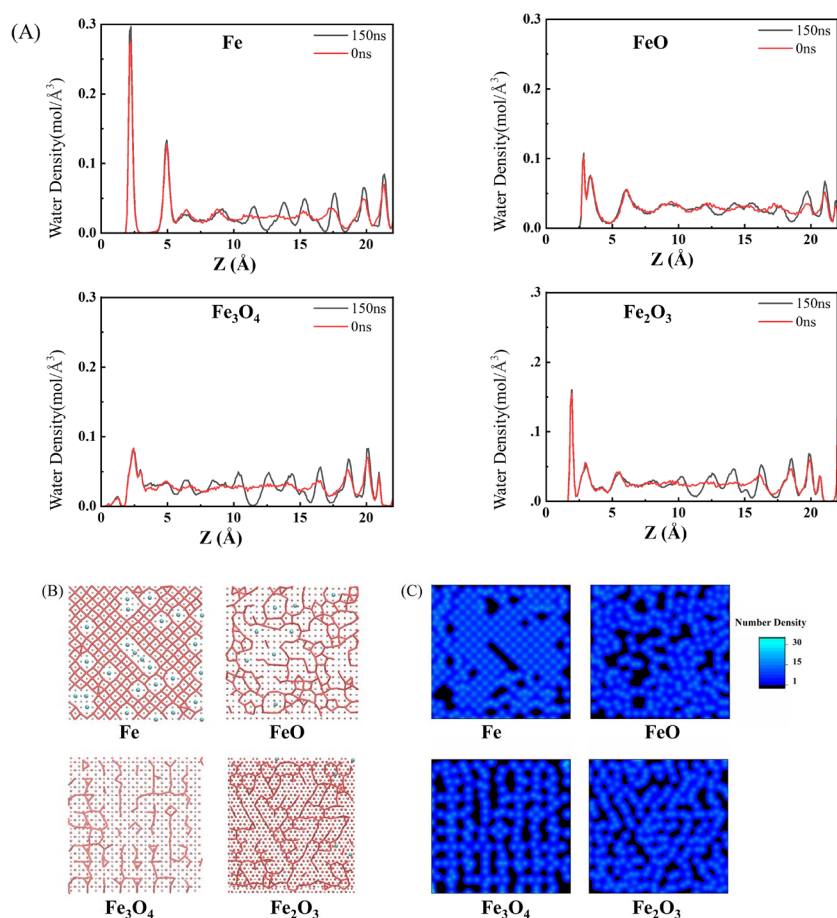


图 3-8 (A) 沿 Z 轴（垂直于管道表面）不同管道表面上水分子的数量密度分布；(B) 不同管道表面上吸附的水分子的俯视图；(C) 水分子数密度的二维分布

Figure 3-8 (A) Number density profiles of water molecules on different pipeline surfaces along z axis (perpendicular to pipeline surface); (B) The top views of the adsorbed water molecules on different pipeline surfaces; (C) Two-dimensional distribution of water molecular number density

为了进一步验证管道表面的水亲和性，捕获了不同管道上吸附的水分子的俯视图，如图 3-8 (B) 所示。可以看出，吸附在 Fe 表面的水分子被捕获在 Fe 原子的顶位上。水分子呈矩形对角排列。在矩形的中心，CH<sub>4</sub> 分子占据空位。在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，吸附的水

分子不能形成像 Fe 表面上那样的有序结构，其中水分子呈现随机排列，并且存在一些空位，具体情况如图 3-8 (C)，这表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的水亲和力弱于 Fe 表面。随着水亲和力的降低，在 FeO 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上，没有足够的被吸收的水分子形成覆盖表面的水层。同时，还存在许多未被  $\text{CH}_4$  分子占据的空穴。

### 3.3.3 水合物从管道表面分离

为了评估水合物在管道表面上的分离行为，进行了管道表面水合物拉伸的模拟，其中向水合物的质心施加劲度系数  $4000 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^2)$  的弹簧力，并将拉伸速率设置为  $1 \text{ nm/s}$ 。图 3-9 展示了 MD 模拟的快照，描述了不同管道表面上的水合物分离过程。可以看出，有两种类型的水合物破裂模式，即管道表面附近的水合物破裂和液体/非晶层附近的水合物断裂。当水合物从 Fe 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面脱离时，水合物倾向于在水合物界面和吸附的液体/非晶层之间的位置破裂，如图 3-9 (A) 和 3-9 (D) 所示。这是因为水合物与液体/非晶层的相互作用相对较弱。因此，在水合物分离过程中，它们之间的界面结构趋于破裂。水合物分离后，在管道表面留下液体/无定形层。然而，在 FeO 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的其他两个表面上，破裂位置位于管道表面附近的位置。这是因为这两个表面上被吸收的水分子几乎都被结合到沉积的水合物中，因此，水合物和被吸收水之间的界面几乎消失。因此，在水合物分离过程中，吸附的水与水合物一起从管道表面被全部带走，如图 3-9 (B) 和 3-9 (C) 所示。

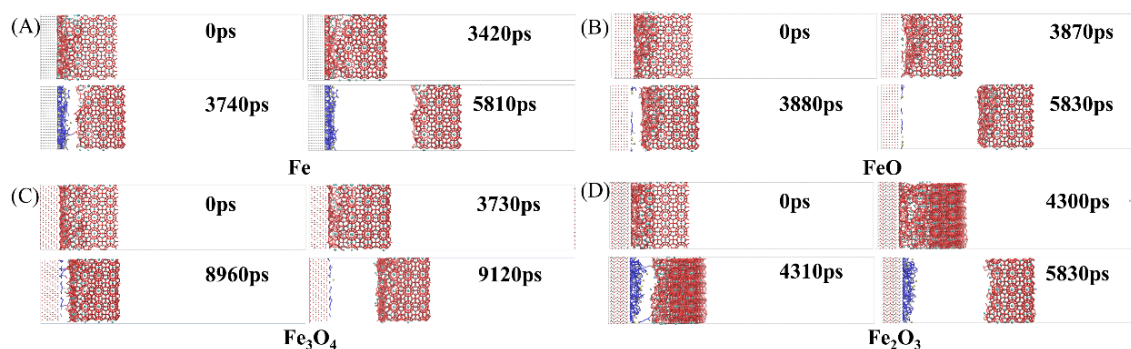


图 3-9 MD 模拟快照，描述了 (A) Fe、(B) FeO、(C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  管道表面的水合物分离过程。原子的颜色见图 3-6

Figure 3-9 Snapshots taken from MD simulations, which depict the hydrate detachment process on pipeline surfaces of (A) Fe, (B) FeO, (C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . See Figure 3-6 for the colors of atoms

为了进一步研究水合物分离过程中界面能的变化，分析了两种类型的相互作用能，即水合物与吸附液体内的相互作用能量 ( $E_1$ ) 和管道表面与吸附水合物之间的相互作用

力能量 ( $E_2$ )。图 3-10 (A) 显示了水合物分离过程中  $E_1$  对 MD 模拟时间的演变。可以看出, 在约 3.5 ns 至 4.5 ns 的 MD 模拟时间, Fe 和  $Fe_2O_3$  表面上的  $E_1$  急剧增加。可以注意到, 这些时间正是水合物分离开始的时刻, 此时水合物开始从吸附的液体/无定形层分离。这些结果表明, 水合物和吸附的液体/非晶层之间的相互作用能是从管道表面拉出水合物的主要阻力。然而, 在 FeO 和  $Fe_3O_4$  的其他两个表面上,  $E_1$  没有表现出明显的变化。这表明在水合物从 FeO 和  $Fe_3O_4$  表面分离的过程中, 吸附的液体层已经结合到水合物中, 它们之间不会发生分离过程。因此, 断裂将发生在管道的交界处。图 3-10 (B) 显示了水合物分离过程中  $E_2$  相对于 MD 模拟时间的演变。与  $E_1$  的趋势相反,  $E_2$  显示了 FeO 和  $Fe_3O_4$  表面相互作用能的增加, 这表明管道表面与吸附的水合物之间的相互作用是将水合物从这两个表面拉离的主要阻力。总体而言, 发现水合物从管道中分离涉及两种主要的相互作用, 即水合物和吸附在 Fe 和  $Fe_2O_3$  表面上水层内的相互作用以及管道和吸附在  $Fe_3O_4$  和 FeO 表面上的水合物的相互作用。

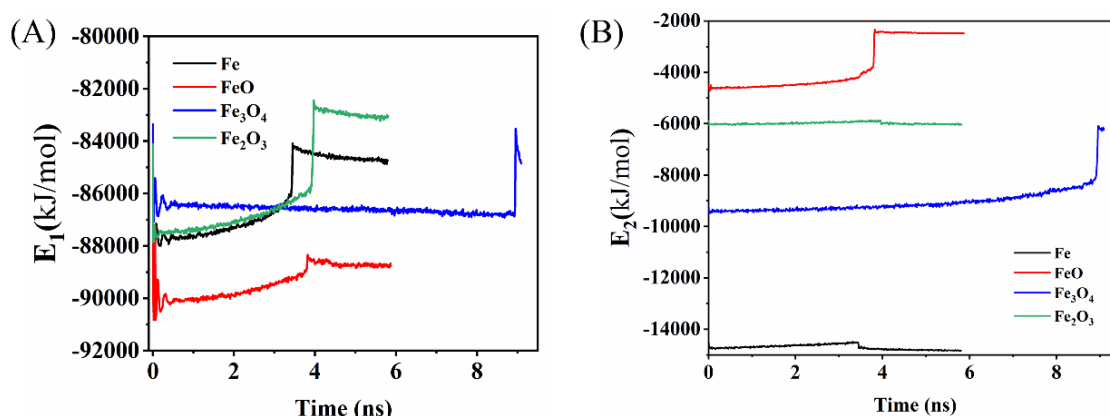


图 3-10 水合物分离过程中, 水合物与吸附水内部的相互作用能 (A) 以及 (B) 吸附水合物与管道表面之间的相互作用能随 MD 模拟时间的变化。黑色、红色、蓝色和绿色曲线分别表示 Fe、FeO、 $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  管道表面的系统

Figure 3-10 Evolutions of interaction energies (A) between hydrate and adsorbed waters, and (B) between pipeline surfaces with adsorbed hydrate against MD simulation time during the hydrate detachment process. The black, red, blue and green curves represent the systems for the pipeline surfaces of Fe, FeO,  $Fe_2O_3$ , and  $Fe_3O_4$ , respectively

### 3.3.4 水合物在管道表面的黏附强度

上述结果表明, 水合物分离过程往往发生在弱相互作用的界面。因此, 在 Fe 和  $Fe_2O_3$  表面上沉积水合物后, 吸附的液体或非晶层可能会削弱水合物的黏附。在此, 记录了水合物分离过程中施加的拉力随 MD 模拟时间的变化, 如图 3-11 (A) 所示。可以看出,

随着水合物分离过程，施加的拉力不断增加，直到水合物离开管道表面。当水合物开始从表面分离时，拉力达到最大值。最后，水合物离开管道表面后，拉力下降到一个小值。同时，可以发现这四个管道表面上的拉力峰值遵循  $Fe < Fe_2O_3 < FeO < Fe_3O_4$  的顺序。特别是，由于 Fe 表面吸附有液膜，拉力非常小。相比之下，需要额外增加 40% 的拉力来将水合物从  $Fe_3O_4$  表面拉离。这是因为  $Fe_3O_4$  表面的吸附液膜几乎完全转化为水合物。由于这四个管道表面的横截面积不同，为了更好地进行比较，拉力通过公式  $\tau = \frac{F}{A}$  ( $F$  是拉力， $A$  是横截面积，是黏合强度) 归一化。计算结果如图 3-11 (B) 所示。在 Fe 表面，水合物黏附强度计算为  $552 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^3)$ 。 $Fe_2O_3$  表面的黏结强度略大于 Fe 表面，相当于  $582 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^3)$ 。在 FeO 表面上，水合物的黏附强度大大提高，其中需要额外 15% 的拉力才能将水合物从表面拉出。 $Fe_3O_4$  表面的水合物黏附强度最大，可达到  $798 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^3)$ 。简而言之，吸附液体/水合物层的结构改变了不同管道表面的水合物黏附强度。在 Fe 和  $Fe_2O_3$  表面上，吸附的水膜或无定形层倾向于削弱水合物的黏附，而在 FeO 和  $Fe_3O_4$  表面上，由于大多数吸附的水分子被转化为水合物晶体，水合物的黏附增强。Joseph W. Nicholas 通过实验也观察到液体层转化为水合物会显著增加黏附强度，甚至使得水合物颗粒无法通过悬臂从黏附的碳钢表面拉伸脱离<sup>[147]</sup>。相关实验研究多称这种水合物颗粒接触位置先融化后再次结晶的状况为烧结<sup>[116]</sup>，其黏附强度远高于毛细力作用<sup>[147]</sup>。因此，水合物在不同表面上的黏附强度遵循  $Fe < Fe_2O_3 < FeO < Fe_3O_4$  的顺序。

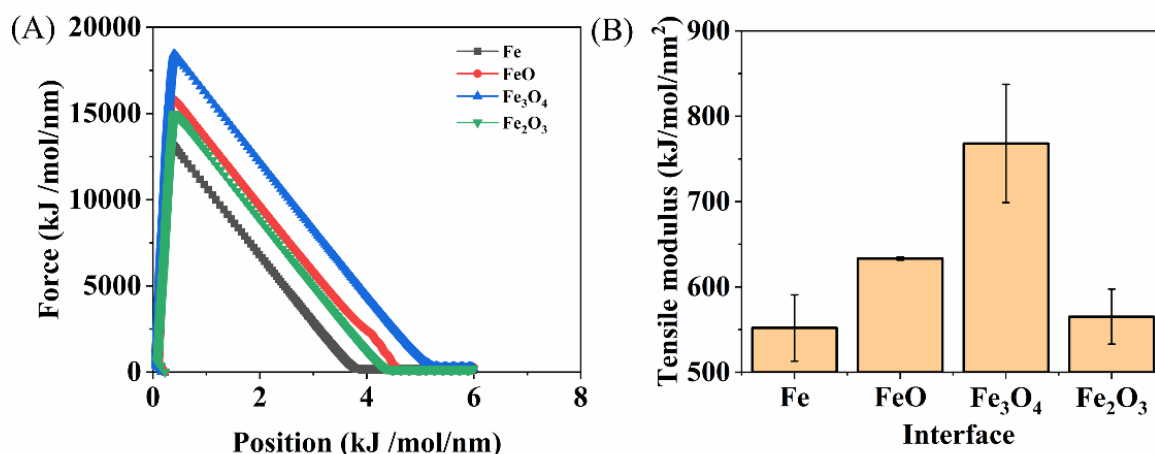


图 3-11 (A) 水合物分离过程中所施加拉力的演变; (B) 不同管道表面上水合物的拉伸模量。黑色、红色、蓝色和绿色分别表示 Fe、FeO、 $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  管道表面的系统

Figure 3-11 (A) The evolutions of applied pulling forces in hydrate detachment process; (B) Tensile modulus of hydrate on different pipeline surfaces. And the black, red, blue, and green colors represent the systems for pipeline surfaces of Fe, FeO,  $Fe_2O_3$ , and  $Fe_3O_4$ , respectively

### 3.4 本章小结

总之，通过粗粒度分子动力学模拟，研究水主导系统中 Fe、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 管道表面的水合物沉积、黏附和分离过程。

结果表明，一旦水合物沉积在管道表面，水合物将通过 Fe 表面上的外延生长和其他腐蚀物管道表面上的水合物重组继续生长。具体而言，由于铁表面的强亲水性，沉积的水合物很难将吸附的水膜转化为水合物。因此，水合物沉积后，铁表面会存在一层液体层。随着 Fe 腐蚀表面亲水性的降低（Fe- $\rightarrow$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\rightarrow$ -FeO- $\rightarrow$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>），吸附的水将在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面转化为无定形水合物，并在 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面形成有序水合物。水合物不仅可以直接黏附到管道表面，还可以通过准液体层 QLL 或非晶水合物黏附，这取决于管道的表面性质。

此外，不同的黏附结构会极大地影响水合物的分离过程。铁表面存在的水膜会削弱水合物的黏附。随着水膜- $\rightarrow$ -无定形- $\rightarrow$ -水合物的转化，水合物黏附强度显著增加（Fe<Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><FeO<Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）。总的来说，研究结果有助于揭示水为主的系统中 Fe 和其腐蚀表面上水合物沉积的过程，并为开发防止水合物黏附的材料提供参考。

## 第 4 章 管道表面水合物抑制研究

石油和天然气工业每年花费超过 500 亿美元用于通过甲醇注入预防水合物<sup>[161]</sup>。通常，注入大量（高达 50% 体积分数）的甲醇用于通过降低地层水合物生成相变温度来避免水合物堵塞，从而产生巨大的经济成本和潜在的环境影响。在甲醇存在时水合物形成温度的降低反映了甲醇对降低液相混合物中水的化学势的热力学作用，导致水合物的凝固点降低。甲醇对体相水合物抑制作用已有大量研究，其对界面-管道表面水合物黏附抑制的影响也非常引人注目。抑制水膜转化为水合物，可以降低水合物黏附力。

### 4.1 引言

天然气水合物在低温高压的条件下形成，会堵住油气输送管道，带来许多生产安全问题<sup>[110,111]</sup>。抑制天然气开采管道中的气体水合物的形成是一个复杂的工程问题，需要考虑多种因素，如温度、压力、流速、化学添加剂等。现在还没有一种通用的方法可以彻底消除或避免水合物在管道中的堵塞。为了防治甲烷水合物，常用的化学抑制剂<sup>[40,41]</sup>主要有，热力学抑制剂：盐类（NaCl）、醇类（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、甲醇<sup>[40]</sup>、乙二醇等），其中甲醇使用浓度高，成本高，且对环境有影响；动力学抑制剂<sup>[162,163]</sup>（Kinetic hydrate inhibitors, KHI）：PVP、PVCap<sup>[111]</sup>、VIMA 等；阻聚剂，用量少，价格低<sup>[110]</sup>；低剂量水合物抑制剂（low dosage hydrate inhibitors, LDHI）<sup>[8,164]</sup>。

为了防止气体水合物堵住流路，动力学水合物抑制剂（KHIs）已在石油工业上游用了大约 25 年。商业 KHI 制剂的主要成分是一种或多种水溶性聚合物，它们既有疏水又有亲水的功能。虽然大部分 KHI 的急性毒性和生物累积性都很低，但是很少有商业产品能够完全生物降解，所以，有些不完全降解的产品进入环境中可能会造成长期的慢性毒性影响。Kelland<sup>[165]</sup>等总结了研制更多生物降解性好的 KHI 的工作，并指出了有些所谓的“绿色”化学品并不一定容易生物降解或毒性小的现象。

相比动力学抑制剂，热力学抑制剂的研究就少得多。Cha 等<sup>[166]</sup>发现当 MEG（乙二醇）的浓度达到 30.0% 质量百分比时，水合物的生成被推迟，晶体的长大被明显抑制。Cha 等也探讨了 MEG 和聚乙烯吡咯烷酮（PVP）同时存在时水合物的形成情况。水合物生成时间因为两种抑制剂的共同抑制效果而更加推迟。这些结果说明，把 MEG 的动力学抑制能力加入现有的水合物抑制方法来管理水合物危害可能是可行的。

Slaon 等除了探索抑制剂，还试验了表面涂层和表面改性<sup>[116-118]</sup>。如图 4-1，Zachary M. Aman<sup>[116]</sup>对五种钢的物理和化学改性对水合物附着力产生的影响进行了研究分别为：油酰胺、石墨、柠檬酸酯、壬二硫醇以及 Rain-X 抗湿剂。实验结果证明，通过把水的润湿角从  $42 \pm 8^\circ$  增加到  $154 \pm 7^\circ$ ，石墨涂层使得水合物与钢的附着力明显降低了 79%。两种化学表面涂层（壬二硫醇和柠檬酸酯）作用不同，壬二硫醇使水合物黏附力增加了 49%，而柠檬酸酯涂层使水合物黏附力降低了 98%。当液态水滴滴在改性钢材表面时，石墨和柠檬酸酯在降低黏合力方面变得不那么有效。



图 4-1 水合物黏附力的拉脱测量中的实验步骤<sup>[116]</sup>，其中基材从静止位置移动（步骤 1）以施加预加载位移（步骤 2 中的  $\Delta_p$ ）。在 10 秒的接触时间之后，基板被升高（步骤 3）至最大位移（ $\Delta_D$ ），该位移被视觉捕捉（步骤 4）

**Figure 4-1 Experimental steps in pull-off measurement of hydrate adhesion<sup>[116]</sup>, where the substrate is moved from a resting position (step 1) to apply a pre-load displacement ( $\Delta_p$  in step 2). After a 10 second contact time, the substrate is raised (step 3) to a maximum displacement ( $\Delta_D$ ) which is captured visually (step 4)**

界面对水分子的亲和能力决定了水分子在表面的润湿角，对水合物在表面的黏附强度有着剧烈的影响。甲醇这一常用抑制剂既有亲水羟基，亦有疏水甲基，因此甲醇对表面的润湿性，以及进而对水合物黏附的作用机制复杂，依然需要深入研究。

## 4.2 模型及方法介绍

### 4.2.1 模型构建

甲醇分子采用全原子分子模型<sup>[68]</sup>，如图 4-1 所示。

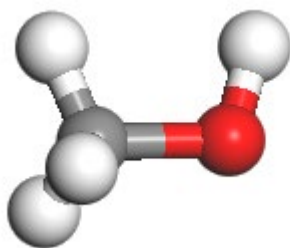


图 4-2 甲醇模型图  
Figure 4-2 Methanol model diagram

甲醇分子采用的 OPLS-AA 力场<sup>[72]</sup>，参数如表 4-1 所示。

表 4-1 甲醇的 Lennard-Jones 相互作用参数和原子电荷  
Table 4-1 Lennard-Jones interaction parameters and atomic charges for methanol

Molecule	Atom	Mass	Charge $q(e)$	$\sigma$ (nm)	$\epsilon$ (kJ/mol)
Methanol	CN	15.9994	0.0	0.31668	0.88211
	ON	1.0080	0.5897	0.0	0.0
	HN1	0.0	-1.1794	0.0	0.0
	HN3	16.0426	0.0	0.373	1.230096

如图 4-3 所示，MD 模拟的初始结构包括水合物层和被含甲醇的水膜吸附的管道表面。在尺寸为  $49 \times 49 \times 200$  Å 的模拟盒子中，共有 2914 个水分子、399 个  $\text{CH}_4$  分子和 143 个  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子。在水合物层上方添加 14 nm 的真空层，以避免周期性边界条件的影响。水合物层采用 sI 型甲烷水合物，由一个  $4 \times 4 \times 2$  的超晶胞组成，含有 1472 个水、143 个  $\text{CH}_4$  分子。对于水膜，其在 Z 轴方向上的厚度为 24 Å，其中包含 1442 个水和 143 个  $\text{CH}_4$  分子。水分子、 $\text{CH}_4$ 、Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  管道表面的相互作用参数同第 3 章。详情见表 3-1。

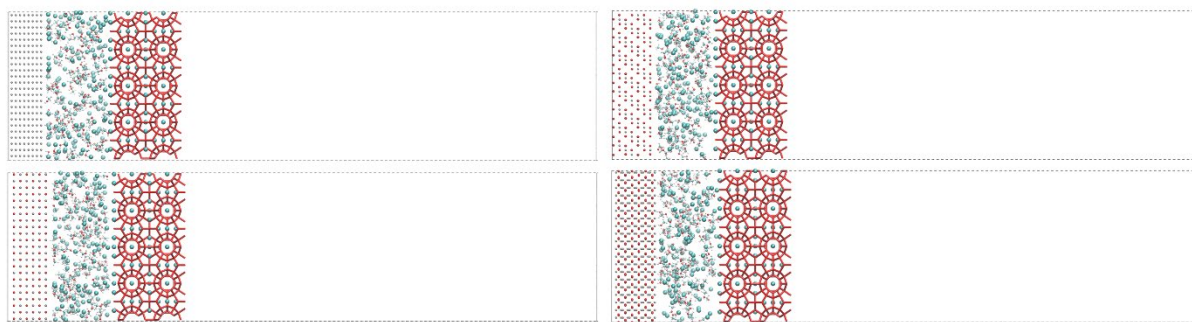


图 4-3 初始结构示意图。sI 水合物晶体由红线网络连接。 $\text{CH}_4$  由青色球表示。Fe、O 原子分别用银球和红球表示

Figure 4-3 Schematic representation of the initial configurations. The sI hydrate crystals are connected by a network of red lines.  $\text{CH}_4$  is denoted by cyan balls. And Fe, O atoms in pipeline surfaces are denoted by the silver and red balls, respectively

#### 4.2.2 模拟参数设置

所有模拟均使用 Gromacs 5.0.4 软件包进行<sup>[66,76,77]</sup>。在 MD 模拟之前，首先通过最速下降算法使能量最小化来弛豫系统。MD 模拟在 NVT 系综中进行，其中温度设置为 270 K，由 Nosé-Hoover 恒温器控制。leap-frog 积分算法用于对原子的运动进行积分。对于

水合物从管道分离过程的 MD 模拟，在水合物的质量中心施加弹簧力，弹簧劲度系数设置为  $4000 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^2)$ 。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 管道表面的水合物沉积

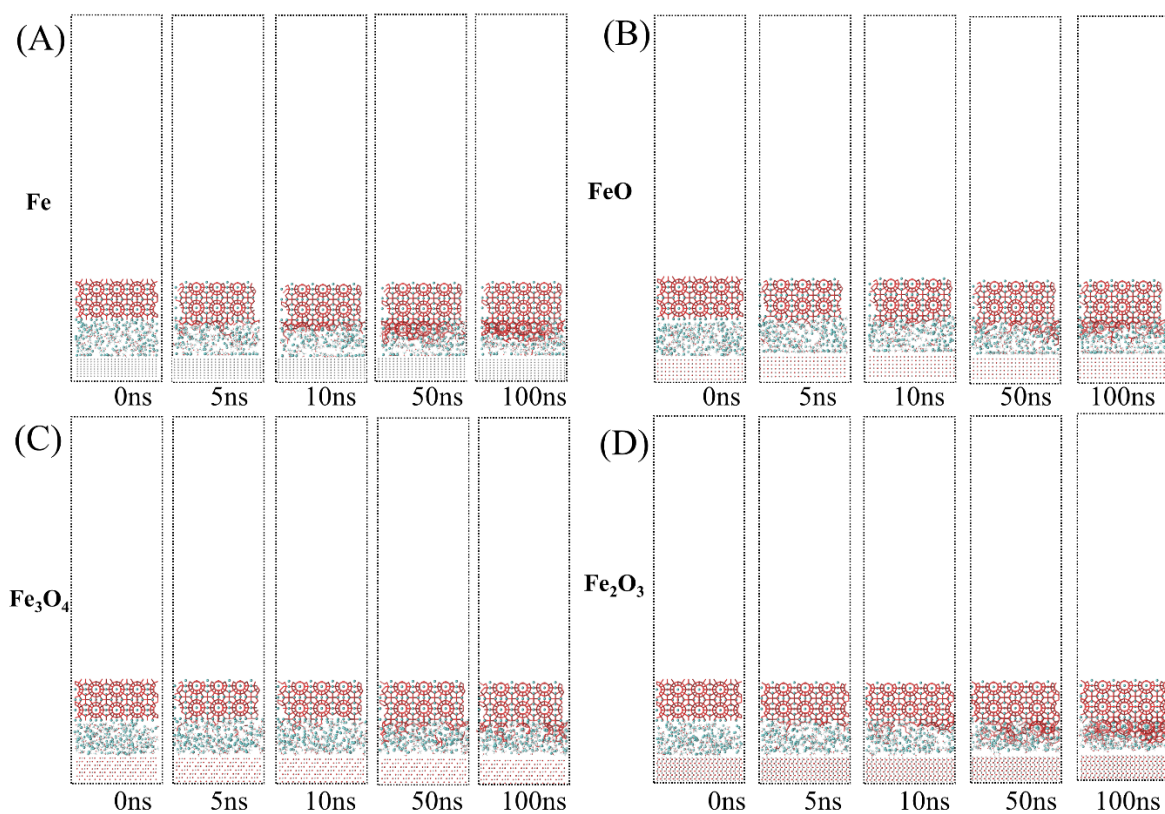


图 4-4 分别在 0、5、10、50 和 100ns 下从 MD 模拟中获得的典型快照显示了 (A) Fe、(B) FeO、(C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上的水合物生长过程。原子的颜色设置见图 3-5

Figure 4-4 Typical snapshots taken from the MD simulations at 0, 5, 10, 50, and 100 ns, respectively, which show the hydrate growth process on the surfaces of (A) Fe, (B) FeO, (C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

See Figure 3-5 for the colors of atoms

进行了多次 MD 模拟，以研究 270 K 温度下甲醇对 Fe 及其腐蚀表面上水合物颗粒沉积过程的影响。对比图 4-4 与图 3-6，甲醇的添加显著降低了四种表面上水合物的生长速度以及最终的沉积量。Zhaoqian Su 也观测到了 250K 以上时甲醇对水合物的抑制作用。与图 3-6 中 FeO 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上观察到的体相生长不同，图 4-4 的 4 种界面上都观察不到体生长。这表明甲醇阻碍了小的无定形水合物在液相中随机形成。然后，这些无定形结构也无法被重新排列成结晶水合物。总之，加入甲醇使得管道上的水合物胚胎生长仅可以通过外延生长进行，而不能通过液相中非晶结构的形成和重组进行。

在水合物及冰中，每个水分子氧上的两对孤对电子作为氢键受体（Acceptor），每个水分子的两个H作为氢键施体（Donor）与周围的4个水分子形成氢键，进而所有的水分子都通过这一氢键网络相连。甲醇分子中的亲水性羟基可以作为氢键施体与局部的液态水分子形成氢键，羟基氧上的两对孤对电子亦可以做氢键受体与局部的液态水分子形成氢键，从而占据水分子之间形成氢键的位点，使得水分子之间形成氢键的能力减弱，势垒增大，平均氢键数目减少。甲醇分子中的疏水性-CH<sub>3</sub>则会形成疏水层，对周围的水分子具有簇效应，屏蔽其他水分子的靠近。通过氢键连接了甲醇的水分子由于氢键位点被占据且携带了疏水-CH<sub>3</sub>，从而更难与水合物颗粒结合使得水合物颗粒长大变得困难。甲醇羟基与水合物颗粒通过氢键结合时极大地破坏了水合物笼的结构，从而降低了水合物颗粒的稳定性，增加了形成水合物笼型结构的难度，导致甲烷水合物的生长速率降低。从而，甲醇的-OH和-CH<sub>3</sub>两者都会降低水合物生长速率，从而影响其最终沉积形态。

不同的水合物生长过程可以导致不同的黏附结构。如图4-5中各种系统的平衡结构所示，水合物沉积后，甲醇的加入使得4种表面上都存在液膜，而无法生长为完整晶体。总的来说，上述结果提供了理论证据，证明甲醇改变管道表面性质，水合物仅可以通过准液体层或非晶水合物黏附。在下一节中，将研究甲醇对管道表面的哪些性质影响了吸附液膜的过渡行为。

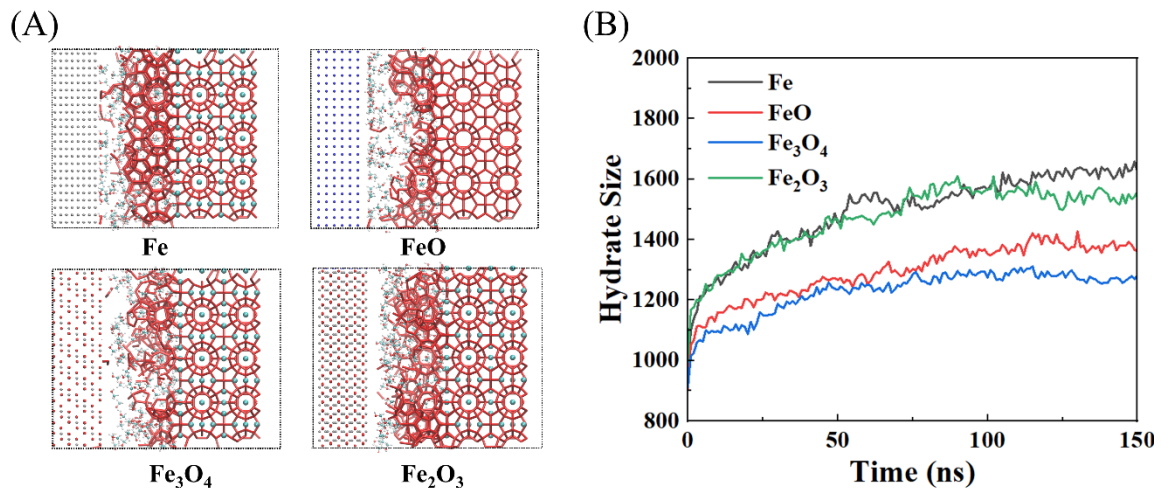


图4-5 (A) 各种管道表面水合物沉积的平衡结构；(B) 6环数对MD模拟时间的演变  
Figure 4-5 (A) The equilibrium configurations for hydrate depositing on various pipeline surfaces;  
(B) The evolutions of 6-ring numbers against MD simulation times

#### 4.3.2 管道表面的亲水性

为了进一步验证管道表面的亲水性，捕获了不同管道上吸附的水分子的俯视图，如

图 4-6 (A) 所示。添加甲醇后水分子在管道表面密度相对于图 3-8 (A) 的分布显著降低。甲醇作用下，水合物生长速率降低。在 Fe 表面上，在 5 Å 附近观察到一个明显的峰，随后在 7.5 Å 处观察到另一个尖锐的峰，表明水分子和 Fe 表面之间存在强烈的相互作用，但吸附峰的强度都只有图 3-8 (A) 的 2/3 左右。由于铁表面具有很强的亲水性，吸附的水很难转化为水合物。因此，水膜在 Fe 表面上始终保持液态。在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，也观察到水密度分布在 2.4 Å 附近的尖锐峰值。然而，该峰的值远小于 Fe 表面上的值，同时也小于图 3-8 (A) 中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的吸附峰，这表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的吸水能力收到甲醇的作用而减弱。因此，在甲醇的作用下，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面水合物颗粒将对吸附的水膜产生类似的影响，最终导致无法将准液态层转化为晶体水合物结构。作为对比，在 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面上，水密度分布的峰值明显小于未添加甲醇的表面上的峰值，这表明这两个表面与水的相互作用都被甲醇减弱。因此，甲醇使得四种表面上的水层都无法转化为晶态水合物。因此甲醇的存在会改变表面的润湿性，进而对水合物在表面的生长沉积形态产生影响。

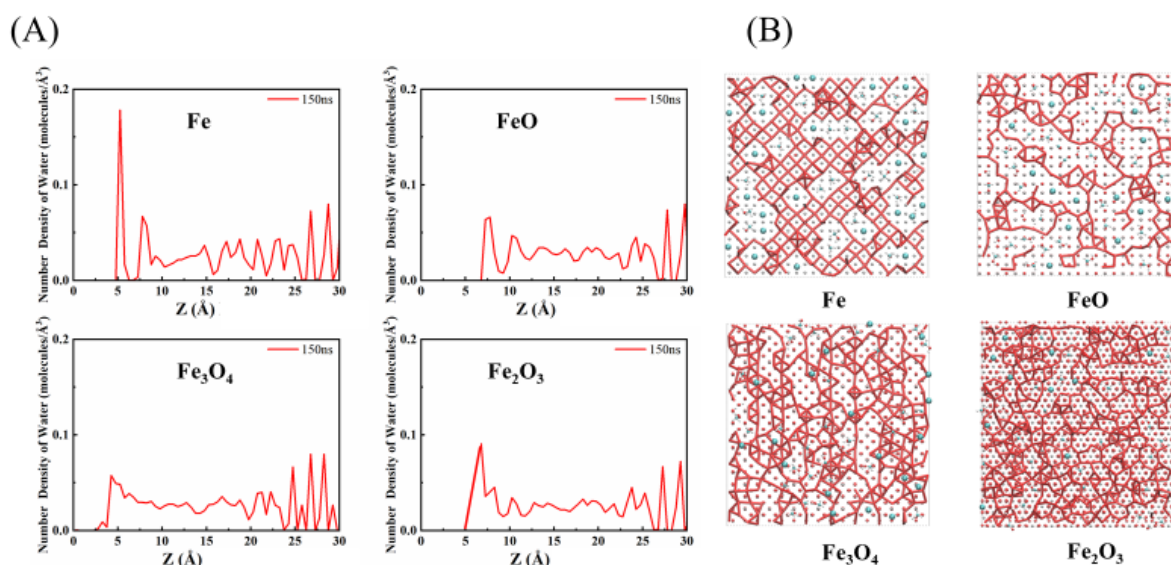


图 4-6 (A) 沿 z 轴（垂直于管道表面）不同管道表面上水分子的数量密度分布；(B) 不同管道表面上吸附的水分子的俯视图

Figure 4-6 (A) Number density profiles of water molecules on different pipeline surfaces along z axis (perpendicular to pipeline surface); (B) The top views of the adsorbed water molecules on different pipeline surfaces

为了进一步验证管道表面的水亲和性的改变，捕获了不同管道上吸附的水分子的俯视图，如图 4-6 (B) 所示。可以看出，吸附在 Fe 表面的水分子被捕获在 Fe 原子的顶位

上。水分子呈矩形对角排列。在矩形的中心， $\text{CH}_4$  分子占据空位，同时由于甲醇占据甲烷的空位，第一吸附层的空洞明显增多，增大。在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上，吸附的水分子不能形成像 Fe 表面上那样的有序结构，其中水分子呈现随机排列，并且存在一些空位，这表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面的水亲和力弱于 Fe 表面。随着水亲和力的降低，在 FeO 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上，没有足够的被吸收的水分子形成覆盖表面的水层。同时，还存在许多未被  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子占据的空穴。

### 4.3.3 水合物从管道表面分离

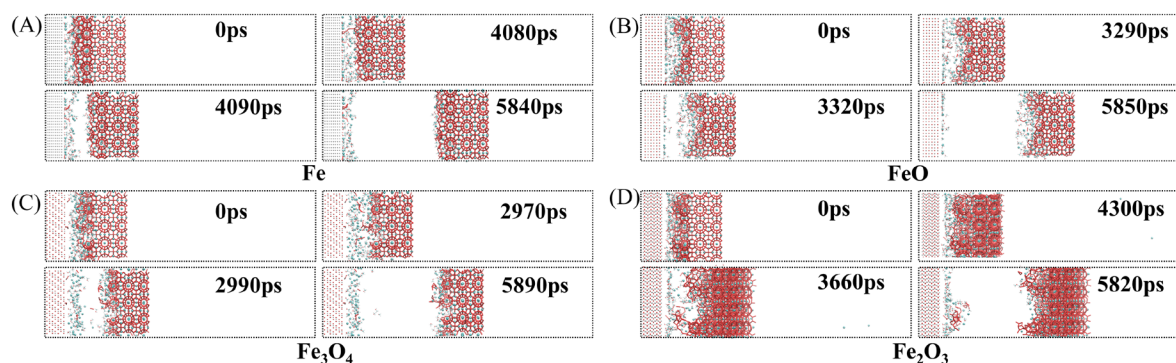


图 4-7 MD 模拟快照，描述了 (A) Fe、(B) FeO、(C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  管道表面的水合物分离过程。原子的颜色见图 2

Figure 4-7 Snapshots taken from MD simulations, which depict the hydrate detachment process on pipeline surfaces of (A) Fe, (B) FeO, (C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . See Figure 2 for the colors of atoms

为了评估水合物在管道表面上的分离行为，进行了从管道表面水合物拉伸的模拟，其中向水合物的质量中心施加  $4000 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^2)$  的弹簧力，并将拉伸速率设置为  $1 \text{ nm/ns}$ 。图 4-7 显示了 MD 模拟的快照，描述了添加甲醇后不同管道表面上的水合物分离过程。可以看出水合物破裂模式，即准液体/非晶层附近与水合物断裂。添加甲醇后，当水合物从 Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面脱离时，水合物倾向于在吸附的液体与水合物层之间的位置破裂，如图 4-7 (A) 和 4-7 (D) 所示。这是因为水合物与液体层的相互作用相对较弱，而断裂总发生在相互作用相对较弱的地方，比如晶态水合物和准液体层之间。因此，在水合物分离过程中，它们之间的界面结构趋于产生破裂，裂口也更容易延展。水合物分离后，在管道表面留下液体/无定形层。水合物黏附的表面效应主要来自于它们对系统中吸附层的水分子密度和客体分子密度的影响，前者是黏附力的主要来源<sup>[3]</sup>，而客体分子更易在疏水表面聚集，则会减小水分子密度。由于准液层底部的水分子

和表面有很强的范德华作用和静电作用，这些准液体层会吸附在亲水区，且和亲水的水合物层作用较强。甲醇可以有效改变界面亲水性，从而影响分离过程。

#### 4.3.4 水合物在管道表面的黏附强度

添加一定浓度的甲醇可以有效降低氧化物界面的黏附强度，但会提高 Fe 界面的黏附强度。同时，其降低程度与界面亲水性反相关。上述结果表明，水合物分离过程往往发生在弱相互作用界面。

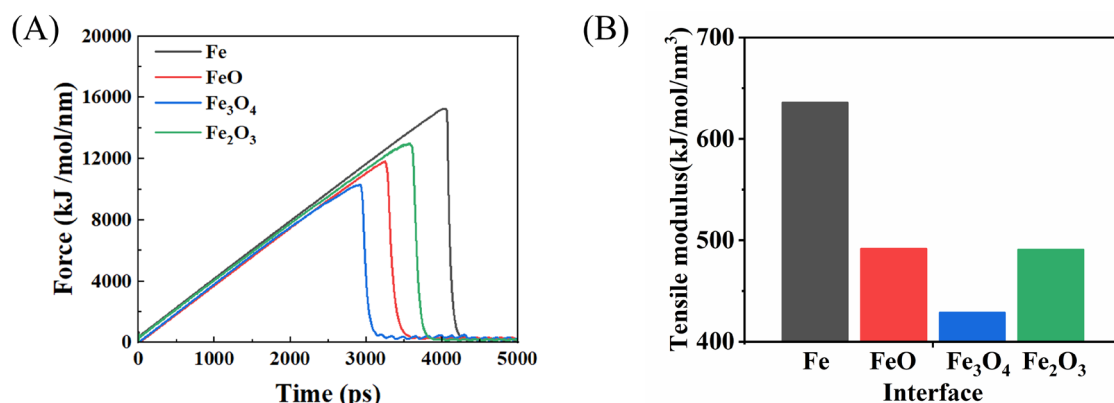


图 4-8 添加甲醇后黏附强度对比

Figure 4-8 Comparison of adhesion strength before and after adding methanol

因此，在 Fe 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上沉积水合物后，吸附的液体或非晶层可能会削弱水合物的黏附。在此，记录了水合物分离过程中施加的拉力随 MD 模拟时间的变化，如图 4-8 (A) 所示。可以看出，随着水合物分离过程，施加的拉力不断增加，直到水合物离开管道表面。当水合物开始从表面分离时，拉力达到最大值。最后，水合物离开管道表面后，拉力下降到一个较小的值。同时，可以发现这四个管道表面上的拉力峰值遵循 Fe>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>FeO>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的顺序。特别是，由于 Fe 表面吸附的液膜密度更高，拉力非常小。相比之下，需要额外增加拉力以将水合物从表面拉离（相对于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面）。归一化后计算结果如图 4-8 (B) 所示。在 Fe 表面，水合物黏附强度计算为 635.99 kJ/(mol·nm<sup>3</sup>)。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的黏结强度略小于 Fe 表面，为 490.88 kJ/(mol·nm<sup>3</sup>)。在 FeO 表面上，水合物的黏附强度降低更多。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面的水合物黏附强度最小，可达到 428.81 kJ/(mol·nm<sup>3</sup>)。简而言之，吸附液体/水合物层的结构改变了不同管道表面的水合物黏附强度。在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面上，由于大多数吸附的水分子不能被转化为水合物晶体，水合物的黏附增强。因此，水合物在不同表面上的黏附强度遵循 Fe>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>FeO>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的顺序。

#### 4.4 本章小结

添加一定浓度的甲醇可以有效降低氧化物界面的黏附强度，但会提高 Fe 界面的黏附强度。同时，其降低程度与界面亲水性反相关。这表明界面亲水性不仅会影响水合物沉积黏附还会影响甲醇抑制剂的抑制效果。

甲醇使得四种表面上的水层都无法转化为晶态水合物。甲醇分子中的亲水性羟基可以作为氢键施体与局部的液态水分子形成氢键，羟基氧上的两对孤对电子亦可以做氢键受体与局部的液态水分子形成氢键，从而占据水分子之间形成氢键的位点，使得水分子之间形成氢键的能力减弱，势垒增大，平均氢键数目减少。

这将有助于理解甲醇抑制剂对水合物在表面上的黏附机理，并将引起关于甲醇防治水合物在井筒表面黏附应用更深入的研究。

## 结论

本文采用分子动力学模拟方法研究了水合物颗粒在管道表面生长黏附及剥离的过程，通过考察管道表面与水合物颗粒之间的相互作用过程，探索了天然气水合物颗粒在在高压和低温下的石油、天然气以及水合物开采管道黏附堵塞的机制。在此，通过进行分子动力学模拟发现：

(1) 不同热力学条件（温度压力）、客体分子浓度、界面性质等均会对水合物的生成模拟产生影响。温度和客体分子浓度对成核的影响不是单调的，均存在最适值；界面缺陷有利于水合物成核；压力的作用机制更加复杂，达到成核压力继续加压对成核速率没有明显作用。

(2) 在水主导系统中，水膜在铁及其腐蚀表面的水合物沉积中起着不同的作用。具体而言，由于水在 Fe 表面的强亲和力，不能将吸附的水转化为水合物，因此存在水膜。随着水亲和力的降低（ $Fe > Fe_2O_3 > FeO > Fe_3O_4$ ），吸附水将在  $Fe_2O_3$  上转化为无定形水合物，并在水合物沉积后在  $FeO$  和  $Fe_3O_4$  上形成有序水合物。当被吸收的水膜转变为非晶态或水合物时，水合物的黏附强度不断增加（ $Fe < Fe_2O_3 < FeO < Fe_3O_4$ ）。这是因为沉积的水合物的分离倾向于发生在液体层，随着液体层的消失，其过程变得更加困难。因此，与气体主导系统相反，水膜在水主导系统中对水合物黏附起着减弱作用。总之，本研究的结果有助于更好地理解铁及其腐蚀表面上的水合物沉积机制，并建议通过改变管道表面的水亲和力来防治水合物沉积。

(3) 添加一定浓度的甲醇可以有效降低氧化物界面的黏附强度。同时，其降低程度与界面亲水性反相关。这表明界面亲水性不仅会影响水合物沉积黏附还会影响甲醇抑制剂的抑制效果。甲醇使得四种表面上的水层都无法转化为晶态水合物，从而黏附强度显著降低。甲醇分子中的亲水性羟基可以作为氢键施体与局部的液态水分子形成氢键，羟基氧上的两对孤对电子亦可以做氢键受体与局部的液态水分子形成氢键，从而占据水分子之间形成氢键的位点，使得水分子之间形成氢键的能力减弱，势垒增大，平均氢键数目减少。

这将有助于理解水合物在管道表面上的黏附机理，并将引起关于甲醇防治水合物在管道表面黏附应用更深入的研究。

## 参考文献

- [1] 薛姣. 现阶段我国石油消费对经济增长的影响研究[D]. 资源与产业经济, 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- [2] Fang T, Zhang Y, Yan Y, et al. Molecular insight into the oil extraction and transport in CO<sub>2</sub> flooding with reservoir depressurization[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 148: 119051.
- [3] Ma R, Xiao S, Chang Y, et al. An interfacial gas-enrichment strategy for mitigating hydrate adhesion and blockage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139918.
- [4] 刘一楠. 基于分子动力学模拟的天然气水合物分解和置换过程机理研究[D]. 机械工程学院, 天津: 天津大学, 2016.
- [5] 宋尚飞, 史博会, 许海银, 等. 水合物生成记忆效应研究进展[J]. *化工机械*, 2017, 44(05): 463-470.
- [6] 徐哲. 天然气水合物内部热输运分子动力学研究[D]. 储运与建筑工程学院, 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [7] 李文龙, 高德利, 杨进. 海域含天然气水合物地层钻完井面临的挑战及展望[J]. *石油钻采工艺*, 2019, 41(06): 681-689.
- [8] 李锐, 宁伏龙, 张凌, 等. 低剂量水合物抑制剂的研究进展[J]. *石油化工*, 2018, 47(02): 203-210.
- [9] 樊栓狮, 郭凯, 王燕鸿, 等. 天然气水合物动力学抑制剂性能评价方法的现状与展望[J]. *天然气工业*, 2018, 38(09): 103-113.
- [10] Davy H. On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1811, 101: 155-162.
- [11] 张正财. 天然气水合物成核过程的分子动力学模拟研究[D]. 地质与地球物理研究所, 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [12] Yasue M, Masuda Y, Liang Y. Estimation of Methane Recovery Efficiency from Methane Hydrate by the N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> Gas Mixture Injection Method[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 5236-5250.
- [13] Collett T, Bahk J-J, Baker R, et al. Methane Hydrates in Nature—Current Knowledge

- and Challenges[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60(2): 319-329.
- [14] Yang M, Zhao J, Zheng J-N, et al. Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review[J]. *Applied Energy*, 2019, 256: 113878.
- [15] Liang R, Xu H, Shen Y, et al. Nucleation and dissociation of methane clathrate embryo at the gas–water interface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(47): 23410-23415.
- [16] 范广慧. 全球天然气水合物最新研究进展[J]. *南海地质研究*, 2017(0): 70-83.
- [17] Nago A, Nieto A. Natural Gas Production from Methane Hydrate Deposits Using CO<sub>2</sub> Clathrate Sequestration: State-of-the-Art Review and New Technical Approaches[J]. *Journal of Geological Research*, 2011, 2011: 239397.
- [18] Sloan Jr E D, Koh C A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*[M]. 3rd edition. America: CRC Press, 2007.
- [19] Boswell R, Collett T S. Current Perspectives on Gas Hydrate Resources[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1206-1215.
- [20] Makogon Y, Holditch S, Makogon T. Natural Gas-Hydrates – A Potential Energy Source for the 21st Century[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2007, 56(1-3): 49-59.
- [21] Milkov A V. Global Estimates of Hydrate-Bound Gas in Marine Sediments: How Much Is Really out There?[J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 66(3): 183-197.
- [22] 李新. 天然气水合物的工业应用研究进展[J]. *工业技术创新*, 2020, 7(1): 92-96.
- [23] 孙丽, 李长俊, 廖柯熹, 等. 水合物法储运天然气技术及其应用前景[J]. *油气储运*, 2009, 28(4): 42-44.
- [24] Park Y, Kim D Y, Lee J W, et al. Sequestering Carbon Dioxide into Complex Structures of Naturally Occurring Gas Hydrates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(34): 12690-12694.
- [25] Lang X, Fan S, Wang Y. Intensification of Methane and Hydrogen Storage in Clathrate Hydrate and Future Prospect[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19(3): 203-209.
- [26] Hao W, Wang J, Fan S, et al. Evaluation and Analysis Method for Natural Gas Hydrate Storage and Transportation Processes[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008,

- 49(10): 2546-2553.
- [27] Bortnowska M. Development of New Technologies for Shipping Natural Gas by Sea[J]. Pol. Marit. Res., 2009, 16(3): 70-78.
- [28] Lee H, Lee J W, Kim D Y, et al. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage[J]. Nature, 2005, 434(7034): 743-746.
- [29] 宋光春, 李玉星, 王武昌, 等. 油气管道水合物堵塞机理研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(07): 2473-2481.
- [30] 康成瑞. 天然气采输过程中水合物防治技术研究应用[J]. 复杂油气藏, 2017, 10(4): 76-80.
- [31] 周莲莲, 陈林, 蓝琼, 等. 龙岗气田地面集输天然气水合物预防应用[J]. 天然气技术与经济, 2018, 12(1): 41-44.
- [32] Pang X-Q, Chen Z-H, Jia C-Z, et al. Evaluation and re-understanding of the global natural gas hydrate resources[J]. Petroleum Science, 2021, 18(2): 323-338.
- [33] 王浩, 李林强. 天然气水合物技术的应用[J]. 自然科学, 2017, 5(01): 37-41.
- [34] Makogon Y F. Hydrates of hydrocarbons[M]. United States: PennWell Publishing Company, 1997.
- [35] Peng X M, Hu Y F, Liu Y S, et al. Separation of Ionic Liquids from Dilute Aqueous Solutions Using the Method Based on CO<sub>2</sub> Hydrates[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2010, 19(1): 81-85.
- [36] Seo Y, Moudrakovski I L, Ripmeester J A, et al. Efficient Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2315-2319.
- [37] Javanmardi J, Moshfeghian M. Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(7): 845-857.
- [38] Barduhn A J. The state of the crystallization processes for desalting saline waters[J]. Desalination, 1968, 5(2): 173.
- [39] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129-136.

- [40] Su Z, Alavi S, Ripmeester J A, et al. Methane Clathrate Formation is Catalyzed and Kinetically Inhibited by the Same Molecule: Two Facets of Methanol[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(16): 4162-4168.
- [41] Liu Y, Wang X, Lang C, et al. Experimental study on the gas hydrates blockage and evaluation of kinetic inhibitors using a fully visual rocking cell[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 96: 104331.
- [42] Sum A K, Koh C A, Sloan E D. Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(16): 7457-7465.
- [43] Wang F, Ma R, Xiao S, et al. Anti-gas hydrate surfaces: perspectives, progress and prospects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(2): 379-406.
- [44] Ma R, Zhong H, Li L, et al. Molecular Insights into the Effect of a Solid Surface on the Stability of a Hydrate Nucleus[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(4): 2664-2671.
- [45] He Z, Mi F, Ning F. Molecular insights into CO<sub>2</sub> hydrate formation in the presence of hydrophilic and hydrophobic solid surfaces[J]. *Energy*, 2021, 234: 121260.
- [46] He Z, Linga P, Jiang J. CH<sub>4</sub> Hydrate Formation between Silica and Graphite Surfaces: Insights from Microsecond Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2017, 33(43): 11956-11967.
- [47] Kashchiev D. Nucleation : basic theory with applications[C]. 2000.
- [48] Kolakowski M J. CFD simulation of fluid flow in milliliter vials used for crystal nucleation experiments[D]. Dept. of chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2016: 58.
- [49] Oxtoby D W, Kashchiev D. A general relation between the nucleation work and the size of the nucleus in multicomponent nucleation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 100(10): 7665-7671.
- [50] Ten Wolde P R, Frenkel D. Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(9): 2191-2196.
- [51] Kashchiev D, Vekilov P G, Kolomeisky A B. Kinetics of two-step nucleation of

- crystals[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(24): 244706.
- [52] Vekilov P G. Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1-2): 65-76.
- [53] Erdemir D, Lee A Y, Myerson A S. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(5): 621-629.
- [54] Jacobson L C, Molinero V. A Methane-Water Model for Coarse-Grained Simulations of Solutions and Clathrate Hydrates[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(21): 7302-7311.
- [55] Jacobson L C, Hujo W, Molinero V. Nucleation Pathways of Clathrate Hydrates: Effect of Guest Size and Solubility[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(43): 13796-13807.
- [56] Jacobson L C, Hujo W, Molinero V. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(33): 11806-11811.
- [57] Vatamanu J, Kusalik P G. Observation of two-step nucleation in methane hydrates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(45): 15065-15072.
- [58] Baumgartner J, Dey A, Bomans P H, et al. Nucleation and growth of magnetite from solution[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 310-314.
- [59] De Yoreo J. More than one pathway[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 284-285.
- [60] Nielsen M H, Aloni S, De Yoreo J J. In situ TEM imaging of CaCO<sub>3</sub> nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1158-1162.
- [61] Zhang Z, Walsh M R, Guo G-J. Microcanonical molecular simulations of methane hydrate nucleation and growth: evidence that direct nucleation to sI hydrate is among the multiple nucleation pathways[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(14): 8870-8876.
- [62] Cha S B, Ouar H, Wildeman T R, et al. A third-surface effect on hydrate formation[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(23): 6492-6494.
- [63] Riestenberg D, West O, Lee S, et al. Sediment surface effects on methane hydrate formation and dissociation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198(1-2): 181-190.
- [64] Yan L, Chen G, Pang W, et al. Experimental and modeling study on hydrate formation in

- wet activated carbon[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(12): 6025-6030.
- [65] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [66] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, 1-2: 19-25.
- [67] Berendsen H J C, Van Der Spoel D, Van Drunen R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation[J]. *Computer Physics Communications*, 1995, 91(1): 43-56.
- [68] Bellucci M A, Walsh M R, Trout B L. Molecular Dynamics Analysis of Anti-Agglomerant Surface Adsorption in Natural Gas Hydrates[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(5): 2673-2683.
- [69] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, et al. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth[R]. Travis J, Science, Washington: American Association for the Advancement of Science, 2009: 1095-1098.
- [70] Jorgensen W L, Madura J D, Swenson C J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106(22): 6638-6646.
- [71] Setzmann U, Wagner W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1991, 20(6): 1061-1155.
- [72] Jorgensen W L, Tirado-Rives J. The OPLS potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110(6): 1657-1666.
- [73] Páll S, Abraham M J, Kutzner C, et al. Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS[C]. 2015: 3-27.

- [74] Hess B, Kutzner C, Van Der Spoel D, et al. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435-447.
- [75] Lindahl E, Hess B, Van Der Spoel D. GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis[J]. *Molecular modeling annual*, 2001, 7(8): 306-317.
- [76] Pronk S, Páll S, Schulz R, et al. GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit[J]. *Bioinformatics*, 2013, 29(7): 845-854.
- [77] Van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, et al. GROMACS: Fast, flexible, and free[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26(16): 1701-1718.
- [78] Moon C, Taylor P C, Rodger P M. Molecular Dynamics Study of Gas Hydrate Formation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(16): 4706-4707.
- [79] Hawtin R W, Quigley D, Rodger P M. Gas Hydrate Nucleation and Cage Formation at a Water/Methane Interface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4853-4864.
- [80] Rodger P M. Methane Hydrate: Melting and Memory[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2000, 912(1): 474-482.
- [81] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. *Physical Review B*, 1983, 28(2): 784-805.
- [82] Jacobson L C, Matsumoto M, Molinero V. Order parameters for the multistep crystallization of clathrate hydrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(7): 074501.
- [83] P. Clancy. Gas Research Institute, annual report 1993. The business side of technology[R]. Chicago Illinois: Gas Research Institute, 1993.
- [84] Rodger P M, Forester T R, Smith W. Simulations of the methane hydrate/methane gas interface near hydrate forming conditions conditions[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 116(1): 326-332.
- [85] Errington J R, Debenedetti P G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water[J]. *Nature*, 2001, 409(6818): 318-321.
- [86] Guo G-J, Zhang Y-G, Liu C-J, et al. Using the face-saturated incomplete cage analysis to

- quantify the cage compositions and cage linking structures of amorphous phase hydrates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(25): 12048-12057.
- [87] Walsh M R, Beckham G T, Koh C A, et al. Methane Hydrate Nucleation Rates from Molecular Dynamics Simulations: Effects of Aqueous Methane Concentration, Interfacial Curvature, and System Size[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(43): 21241-21248.
- [88] Walsh M R, Rainey J D, Lafond P G, et al. The cages, dynamics, and structuring of incipient methane clathrate hydrates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(44): 19951-19959.
- [89] Nguyen A H, Molinero V. Identification of Clathrate Hydrates, Hexagonal Ice, Cubic Ice, and Liquid Water in Simulations: the CHILL+ Algorithm[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(29): 9369-9376.
- [90] Moore E B, De La Llave E, Welke K, et al. Freezing, melting and structure of ice in a hydrophilic nanopore[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(16): 4124-4134.
- [91] Matsumoto M, Baba A, Ohmine I. Topological building blocks of hydrogen bond network in water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(13): 134504.
- [92] Chakraborty S N, Grzelak E M, Barnes B C, et al. Voronoi Tessellation Analysis of Clathrate Hydrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(37): 20040-20046.
- [93] Barnes B C, Knott B C, Beckham G T, et al. Reaction Coordinate of Incipient Methane Clathrate Hydrate Nucleation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(46): 13236-13243.
- [94] Moroni D, Ten Wolde P R, Bolhuis P G. Interplay between Structure and Size in a Critical Crystal Nucleus[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(23): 235703.
- [95] Beckham G T, Peters B. Optimizing Nucleus Size Metrics for Liquid–Solid Nucleation from Transition Paths of Near-Nanosecond Duration[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(10): 1133-1138.
- [96] Hao Y, Xu Z, Du S, et al. Iterative Cup Overlapping: An Efficient Identification

- Algorithm for Cage Structures of Amorphous Phase Hydrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(4): 1282-1292.
- [97] Moon C, Hawtin R W, Rodger P M. Nucleation and control of clathrate hydrates: insights from simulation[J]. *Faraday Discussions*, 2007, 136: 367-382.
- [98] Liang S, Kusalik P G. Exploring Nucleation of H<sub>2</sub>S Hydrates[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(7): 1286-1292.
- [99] Dellago C, Bolhuis P G: Transition Path Sampling and Other Advanced Simulation Techniques for Rare Events[M]. Holm C, Kremer K, editor, *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences Iii*, Berlin: Springer, 2009: 167-233.
- [100] Van Erp T S, Moroni D, Bolhuis P G. A novel path sampling method for the calculation of rate constants[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(17): 7762-7774.
- [101] Peters B, Beckham G T, Trout B L. Extensions to the likelihood maximization approach for finding reaction coordinates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(3): 034109.
- [102] Van Erp T S, Bolhuis P G. Elaborating transition interface sampling methods[J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 205(1): 157-181.
- [103] Allen R J, Frenkel D, Ten Wolde P R. Forward flux sampling-type schemes for simulating rare events: Efficiency analysis[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(19): 194111.
- [104] Valeriani C, Allen R J, Morelli M J, et al. Computing stationary distributions in equilibrium and nonequilibrium systems with forward flux sampling[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(11): 114109.
- [105] Laio A, Rodriguez-Fortea A, Gervasio F L, et al. Assessing the accuracy of metadynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(14): 6714-6721.
- [106] Laio A, Gervasio F L. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2008, 71(12): 126601.
- [107] Li L, Zhong J, Yan Y, et al. Unraveling nucleation pathway in methane clathrate formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(40): 24701-24708.

- [108] Van Erp T S. Reaction rate calculation by parallel path swapping[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(26): 268301.
- [109] Bolhuis P G. Rare events via multiple reaction channels sampled by path replica exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(11): 114108.
- [110] 陈哲. 动力学抑制剂抑制水合物生成的分子模拟[D]. 石油工程学院, 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [111] 王庆毓, 李鹏飞, 马尚, 等. 天然气水合物抑制剂的分子动力学研究进展[J]. *高分子通报*, 2018(9): 23-28.
- [112] Zi M, Chen D, Wu G. Molecular dynamics simulation of methane hydrate formation on metal surface with oil[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 191: 253-261.
- [113] Yu K B, Yazaydin A O. Does Confinement Enable Methane Hydrate Growth at Low Pressures? Insights from Molecular Dynamics Simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(20): 11015-11022.
- [114] Yang S-O, Kleehammer D M, Huo Z, et al. Temperature dependence of particle-particle adherence forces in ice and clathrate hydrates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(2): 335-341.
- [115] Smith J D, Meuler A J, Bralower H L, et al. Hydrate-phobic surfaces: fundamental studies in clathrate hydrate adhesion reduction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(17): 6013-6020.
- [116] Aman Z M, Sloan E D, Sum A K, et al. Adhesion force interactions between cyclopentane hydrate and physically and chemically modified surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(45): 25121-25128.
- [117] Aman Z M, Joshi S E, Sloan E D, et al. Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 376(1): 283-288.
- [118] Aman Z M, Brown E P, Sloan E D, et al. Interfacial mechanisms governing cyclopentane clathrate hydrate adhesion/cohesion[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(44): 19796-19806.
- [119] Aspenes G, Dieker L E, Aman Z M, et al. Adhesion force between cyclopentane

- hydrates and solid surface materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(2): 529-536.
- [120] Mi F, He Z, Zhao Y, et al. Effects of surface property of mixed clays on methane hydrate formation in nanopores: A molecular dynamics study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 627: 681-691.
- [121] Hu P, Chen D, Zi M, et al. Effects of carbon steel corrosion on the methane hydrate formation and dissociation[J]. *Fuel*, 2018, 230: 126-133.
- [122] Wang J, Wang Q, Meng Y, et al. Flow characteristic and blockage mechanism with hydrate formation in multiphase transmission pipelines: In-situ observation and machine learning predictions[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125669.
- [123] Lv X, Zhang J, Liu Y, et al. Simulation study of natural gas hydrate slurry flow characteristics in a high-pressure flow loop[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123332.
- [124] Wang T, Hu T, Pang X-Q, et al. Distribution and resource evaluation of natural gas hydrate in South China sea by combing phase equilibrium mechanism and volumetric method[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(1): 26-36.
- [125] Syed F I, Dahaghi A K, Muther T. Laboratory to field scale assessment for EOR applicability in tight oil reservoirs[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(5): 2131-2149.
- [126] Liu Z, Li Y, Wang W, et al. Investigation into the formation, blockage and dissociation of cyclopentane hydrate in a visual flow loop[J]. *Fuel*, 2022, 307: 121730.
- [127] Liu X, Yuan A, Li Y, et al. Numerical simulation of hydrate slurry flow and deposit behavior based on openfoam-IATE[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122426.
- [128] Pang X-Q, Jia C-Z, Chen Z-X, et al. Reduction of global natural gas hydrate (NGH) resource estimation and implications for the NGH development in the South China Sea[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(1): 3-12.
- [129] Liu X-H, Hu T, Pang X-Q, et al. Evaluation of natural gas hydrate resources in the South China Sea using a new genetic analogy method[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(1): 48-57.
- [130] Liu S-Y, Ren B, Li H-Y, et al. CO<sub>2</sub> storage with enhanced gas recovery (CSEGR): A review of experimental and numerical studies[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(2):

594-607.

- [131] Wang P, Wang J, Xu K, et al. Mechanical stability of fluorinated-methane clathrate hydrates[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 360: 119553.
- [132] Li Y, Cheng Y-F, Yan C-L, et al. Effects of creep characteristics of natural gas hydrate-bearing sediments on wellbore stability[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(1): 220-233.
- [133] Hu Y-Q, Xie J, Xue S-N, et al. Research and application of thermal insulation effect of natural gas hydrate freezing corer based on the wireline-coring principle[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(3): 1291-1304.
- [134] Gao Z, Xiong S, Wei L. The new multistage water adsorption model of Longmaxi Formation shale considering the spatial configuration relationship between organic matter and clay minerals[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(5): 1950-1963.
- [135] Gao D-L. Focus on research advances in the natural gas hydrate resource evaluation: Introduction to papers in the special section of Evaluation of Natural Gas Hydrate Resource Potential in the South China Sea[J]. *Petroleum Science*, 2022, 19(1): 1-2.
- [136] Nguyen N N, Berger R, Kappl M, et al. Clathrate Adhesion Induced by Quasi-Liquid Layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(38): 21293-21300.
- [137] Ma R, Wang F, Chang Y, et al. Unraveling Adhesion Strength between Gas Hydrate and Solid Surfaces[J]. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2021, 37(47): 13873-13881.
- [138] Liu C, Yang L, Zhou C, et al. Effects of hydrate inhibitors on the adhesion strengths of sintered hydrate deposits on pipe walls[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 624: 593-601.
- [139] Wang Z, Pei J, Zhang J, et al. Simulation of Hydrate Particle Deposition in Horizontal Annular Mist Flow[J]. *SPE Journal*, 2022, 27(3): 1-19.
- [140] Wang Z, Tong S, Wang C, et al. Hydrate deposition prediction model for deep-water gas wells under shut-in conditions[J]. *Fuel*, 2020, 275: 117944.
- [141] Fan S, Zhang H, Yang G, et al. Reduction Clathrate Hydrates Growth Rates and Adhesion Forces on Surfaces of Inorganic or Polymer Coatings[J]. *Energy & Fuels*, 2020,

- 34(11): 13566-13579.
- [142] Lin Y, Liu Y, Xu K, et al. Strengthening and weakening of methane hydrate by water vacancies[J]. *Advances in Geo-Energy Research*, 2022, 6(1): 23-37.
- [143] Liu J, Fu R, Lin Y, et al. Mechanical Destabilization and Cage Transformations in Water Vacancy-Contained CO<sub>2</sub> Hydrates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(31): 10339-10350.
- [144] Perfeltd C M, Sharifi H, Von Solms N, et al. Oil and gas pipelines with hydrophobic surfaces better equipped to deal with gas hydrate flow assurance issues[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 852-861.
- [145] Liu C, Zhou C, Li M, et al. Direct measurements of the interactions between methane hydrate particle-particle/droplet in high pressure gas phase[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126190.
- [146] Weiyang W, Chenru Z, Chenwei L, et al. Experimental investigation of the adhesion forces/strengths of cyclopentane hydrate in a gas phase[J]. *Fuel*, 2022, 323: 124359.
- [147] Nicholas J W, Dieker L E, Sloan E D, et al. Assessing the feasibility of hydrate deposition on pipeline walls—Adhesion force measurements of clathrate hydrate particles on carbon steel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(2): 322-328.
- [148] Ronneberg S, Xiao S, He J, et al. Nanoscale Correlations of Ice Adhesion Strength and Water Contact Angle[J]. *Coatings*, 2020, 10(4): 379.
- [149] Ronneberg S, He J, Zhang Z. The need for standards in low ice adhesion surface research: a critical review[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2020, 34(3): 319-347.
- [150] Liu C W, Zeng X, Yan C, et al. Effects of Solid Precipitation and Surface Corrosion on the Adhesion Strengths of Sintered Hydrate Deposits on Pipe Walls[J]. *Langmuir*, 2020, 36(50): 15343-15351.
- [151] Xiao S, Skallerud B H, Wang F, et al. Enabling sequential rupture for lowering atomistic ice adhesion[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16262-16269.
- [152] Abascal J L F, Sanz E, Fernández R G, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(23):

234511.

- [153] Algaba J, Acuña E, Míguez J M, et al. Simulation of the carbon dioxide hydrate-water interfacial energy[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 623: 354-367.
- [154] Xu J, Du S, Hao Y, et al. Molecular simulation study of methane hydrate formation mechanism in NaCl solutions with different concentrations[J]. *Chemical Physics*, 2021, 551: 111323.
- [155] Zhao L, Liu L, Sun H. Semi-ionic Model for Metal Oxides and Their Interfaces with Organic Molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(28): 10610-10617.
- [156] Morita Y, Onodera T, Suzuki A, et al. Development of a new molecular dynamics method for tribochemical reaction and its application to formation dynamics of MoS<sub>2</sub> tribofilm[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(23): 7618-7621.
- [157] Mahmoudinobar F, Dias C L. GRADE: A code to determine clathrate hydrate structures[J]. *Computer Physics Communications*, 2019, 244: 385-391.
- [158] Liu Y, Xu K, Xu Y, et al. HTR: An ultra-high speed algorithm for cage recognition of clathrate hydrates[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1): 699-711.
- [159] Radhakrishnan R, Trout B L. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO<sub>2</sub> hydrate clathrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(4): 1786-1796.
- [160] Ma R, Zhong H, Liu J, et al. Molecular Insights into Cage Occupancy of Hydrogen Hydrate: A Computational Study[J]. *Processes*, 2019, 7(10): 699.
- [161] Anderson B J, Tester J W, Borghi G P, et al. Properties of Inhibitors of Methane Hydrate Formation via Molecular Dynamics Simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(50): 17852-17862.
- [162] 崔运磊. 气体组分及热力学抑制剂对水合物相平衡的影响[D]. 动力与能源工程学院, 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [163] Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H. Molecular Dynamics Study of Kinetic Hydrate Inhibitors: The Optimal Inhibitor Size and Effect of Guest Species[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(3): 1806-1816.

- [164] Kelland M A. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 825-847.
- [165] Kelland M A. A Review of Kinetic Hydrate Inhibitors from an Environmental Perspective[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(12): 12001-12012.
- [166] Cha M, Shin K, Kim J, et al. Thermodynamic and kinetic hydrate inhibition performance of aqueous ethylene glycol solutions for natural gas[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 99: 184-190.

## 附录 A

天然气水合物 Natural gas hydrate, NGH  
量化模拟 Quantum Chemistry Simulation, QC  
分子动力学模拟 Molecular Dynamics Simulation, MD  
蒙特卡洛模拟 Mont Carlo Simulation, MC  
分子力学模拟 Molecular Mechanics Simulation, MM  
乙二醇 MEG  
水合物稳定带 Gas Hydrate Stability Zone  
四氢呋喃 THF  
平均力势能 PMF  
热力学抑制剂 Thermodynamic Hydrate Inhibitors, THI  
动力学抑制剂 Kinetic Hydrate Inhibitors, KHI  
低剂量水合物抑制剂 low Dosage Hydrate Inhibitors, LDHI  
聚乙烯吡咯烷酮 PVP  
平衡分子动力学模拟 Equilibrium Molecular Dynamics  
透射电子显微镜 TEM  
序参数 Order Parameter, OP  
最大的溶剂分离客体分子团 LCSSG

## 攻读硕士学位期间取得的研究成果

### (1) 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] Jun Zhang, **Haiqiang Fu**, Muzhi Guo, et al. New Insights into the Deposition of Nature Gas Hydrate on Pipeline Surfaces: A Molecular Dynamics Simulation Study. (Petroleum Science 二审, 导师一作)
- [2] **付海强**, 张军, 魏伟, 韩维峰, 钟杰. 天然气水合物在管道表面沉积的新见解: 分子动力学模拟研究, 第十一届国际分子模拟与人工智能应用学术会议

### (2) 攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 井筒内天然气水合物生长及抑制行为的分子模拟研究, 中石油重大科技专项子课题, 项目编号: ZD2019-184-003, 2019-2022, 完成人.

## 致 谢

七年的学习生活即将结束，在此，我要感谢所有曾经教导过我的老师和关心过我的同学，他们在我成长过程中给予了我很大的帮助。本文能够成功的完成，要特别感谢我的导师张军教授、实验室众多师兄师姐师弟师妹的关怀和教导。

本硕士毕业设计是在导师张军教授、钟杰教授及师兄的细心指导下完成的，整个研究自始至终凝聚着老师和师兄的心血，在此期间，他们不仅在选题、模拟设计和答辩准备上给予精心的指导，而且在为人处事方面更是给予无微不至的关怀！正是张老师的严格要求、热情帮助和细心指导，才使我顺利完成毕设，更改正了自己不少的缺点，终身受益！在毕设即将完成之际，谨向尊敬的老师和众师兄师姐师弟师妹致以和崇高的敬意！同时，衷心感谢课题组各位老师给予的教诲、帮助和关心！感谢和我共度愉快时光的实验室兄弟、姐妹们，是你们的安慰让我快乐的前进！