



## 论文

## 水合物沉积层中考虑相变的热传导分析

张旭辉<sup>①\*</sup>, 鲁晓兵<sup>①</sup>, 李清平<sup>②</sup>, 姚海元<sup>②</sup>

① 中国科学院力学研究所水动力学与海洋工程重点实验室, 北京 100190;

② 中海石油研究中心, 北京 100027

\* E-mail: zhangxuhui@imech.ac.cn

收稿日期: 2009-12-21; 接受日期: 2010-05-10

国家高技术研究发展计划(编号: 2006AA09A209-7)、国家重大油气专项(编号: 2008ZX05026-04-011)、中国科学院三期创新方向性项目(编号: KJ CX2-YW-L02)和国家自然科学基金(批准号: 1077218)资助项目

**摘要** 水合物沉积层中含相变的热传导是沉积物中水合物热分解的最基本的物理化学过程, 热传导引起的相变区域扩展、气液渗流和土体软化变形很可能导致地层失稳, 造成工程结构物的破坏或者环境灾害. 本文对沉积物中水合物热分解问题进行了解耦, 提出了热分解引起地层失稳问题的简便分析方法. 在相变界面假定的基础上, 提出了新型的热传导模型, 得到了一维自相似理论解, 同时建立了相应的数值模拟方法. 在实验室内进行了四氢呋喃水合物沉积物热分解模型试验, 通过对比, 理论分析、数值计算与试验结果吻合较好.

**关键词** 水合物, 分解前缘, 相变, 热传导

**PACS:** 07.10.Pz, 44.05.+e, 47.56.+r, 62.20.Mk, 91.50.Hc

天然气水合物(简称水合物)是在低温和高压条件下由甲烷气体分子和水分子形成的固态化合物<sup>[1,2]</sup>. 自然界的水合物广泛分布在大陆冻土带、海底和一些内陆湖的深水沉积物中<sup>[3,4]</sup>. 当水合物稳定存在的相平衡条件被破坏时, 固体水合物相变分解产生气体和水. 1 体积的水合物完全相变分解可产生标准状态下 164 体积的甲烷气体和 0.8 体积的水, 因此, 沉积物孔隙内的水合物分解产生的气体不能迅速消散, 那么孔隙内会产生很大的超静孔隙压力<sup>[5,6]</sup>.

在水合物开采或者油气藏开采过程中, 高温导管经过水合物层或者直接进入水合物层会引起局部水合物的分解, 不可避免的会引起地层失稳的严重灾害. 首先, 海床下高温导管引起的水合物沉积物分解前缘随时间扩展<sup>[7,8]</sup>. 随着水合物沉积物分解前缘的扩展, 沉积物中水合物分解而胶结性的失去以及孔隙内的超静孔隙压力会降低分解区域沉积层的强

度, 基础可能失去稳定性, 较大的超静孔隙压力甚至可能引起地层的开裂等缺陷, 从而导致海上平台结构物的倾覆、管道断裂、海底喷发等巨大灾害<sup>[9,10]</sup>. 因此针对沉积层中热源周围水合物沉积物分解的研究具有重要的理论价值和工程背景.

水合物沉积物热分解涉及三个重要物理效应的特征时间, 即热传导特征时间  $t_c^* = \rho Cl^2 / K$ 、渗流特征时间  $t_p^* = \mu_g l^2 / k_g p_e$ 、以及弹性波传播特征时间  $t_e^* = l / \sqrt{E/\rho}$ . 这三个特征时间之比为  $10^9 : 10^5 : 1$  (各参数见附表). 可以看到, 单位长度的热传导时间较渗流时间高 4 个数量级, 较弹性波传播时间高 9 个数量级, 故三个过程可以解耦, 即首先进行含相变的热传导过程的分析; 然后结合气体和液体的渗流规律, 确定沉积层中的压力分布和变化; 最后结合水合物分解前后沉积层力学性质进行相关灾害分析. 这种分

析方法是既能反映实际过程又能简化分析。

四氢呋喃在常压下为液体, 可以与水以任意比例互溶, 且在常压下可形成 II 型水合物<sup>[11,12]</sup>。四氢呋喃水合物在常压下的理想分解点为 4.4°C, 分解热为 270 kJ/kg<sup>[13]</sup>。国内外学者针对纯四氢呋喃水合物的热物理性质、不同四氢呋喃溶液配比及不同温度条件的纯四氢呋喃水合物合成的诱导时间等问题开展了大量的研究工作<sup>[14~17]</sup>。在前人工作的基础上, 通过对比发现四氢呋喃水合物与甲烷水合物具有相似的热物理性质, 即以 MH 和 TFH 分别表示甲烷水合物和四氢呋喃水合物, 可以得到含水合物相变热传导的两个控制量之比相似(参数见表 1):

$$\left(\frac{\Delta H}{\rho_h C_h}\right)_{MH} / \left(\frac{\Delta H}{\rho_h C_h}\right)_{TFH} \approx 2 \text{ 和 } \kappa_{MH} / \kappa_{TFH} \approx 1.$$

同时考虑到大体积的四氢呋喃水合物沉积物的人工合成具有相对容易、安全、经济的特点, 因此试验室内合成四氢呋喃水合物沉积物模拟热源周围水合物沉积物分解含相变的热传导过程。

为此, 本文针对水合物沉积层中热源周围含相变的热传导问题建立了一种新型的水合物沉积物热分解考虑相变界面扩展的数学模型, 在此基础上的理论分析和数值模拟与四氢呋喃水合物沉积物热分解试验结果进行了对比。

## 1 数学模型

### 1.1 相变阵面假设

在水合物分解相变的处理上有两种方法, 一种 Ullrich<sup>[18]</sup>将相变看成消融的动界面的 Stefan 热传导过程, 认为水合物相平衡条件破坏是瞬时分解; 一种是将水合物分解考虑为一个动力学过程<sup>[19]</sup>, 但该方法在描述水合物沉积物热分解所需要的特定的相变动力学参数较难确定。本文考虑水合物沉积物分解的热传导过程中相变以阵面的形式扩展, 提出含多个相变界面的热传导数学模型。

假定热源温度高于水的沸点时, 四氢呋喃水合

物沉积物中形成三个相变阵面和四个混相区域, 并随时间不断扩展, 形成机制可以这样来描述: 随着热量从边界不断输入, 水合物沉积层中接近热源的区域温度首先达到水合物相平衡温度  $T_h$  分解, 生成四氢呋喃与水, 形成分解区域与未分解区域的界面; 当沉积层某处的温度达到四氢呋喃的沸点  $T_f$  时, 四氢呋喃液体吸热气化, 形成四氢呋喃气化区域与液化区的界面; 当沉积层某处达到水的沸点  $T_w$  时, 液态水吸热汽化, 形成水汽化区与四氢呋喃气化区域的界面。这三个界面随时间不断前移。图 1 给出了热源周围水合物沉积物中的温度分布以及各个区域和相变界面的确定示意图。各区域的组成成分分别为: ①区: 水蒸气、四氢呋喃气体、土骨架; ②区: 四氢呋喃气体、液态水、土骨架; ③区: 四氢呋喃液体、液态水、土骨架; ④区: 四氢呋喃水合物、土骨架。(1)~(3) 分别表示水汽化区与四氢呋喃气化区域的界面、四氢呋喃气化区域与四氢呋喃水合物分解区域界面、四氢呋喃水合物分解区域与未分解区域的界面。

### 1.2 数学表述

假定水合物沉积物分解后形成的各个区域内热

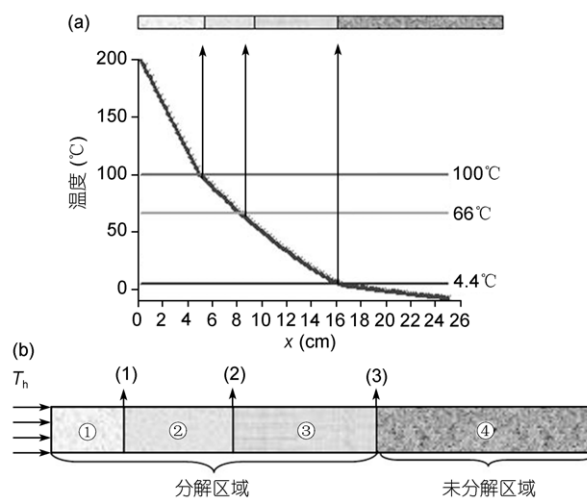


图 1 水合物分解过程中温度分布以及相变界面的确定 (a) 温度分布; (b) 各个区域及相变界面的确定

表 1 甲烷水合物和四氢呋喃水合物热物性参数表

物质	密度 $\rho_h$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	比热 $C_h$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	热传导系数 $K$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	热扩散系数 $\kappa$ ( $10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	相变潜热 $\Delta H$ ( $\text{kJ kg}^{-1}$ )
甲烷水合物	800~950	1600~2700	0.4~0.6	0.22~0.44	430(285 K)
四氢呋喃水合物	997	2123	0.45~0.54	0.2~0.4	270

物理参数平均, 且相变潜热(一般地, 相变潜热为温度的函数)为常数, 应用混合介质理论和能量守恒定律可写出水合物沉积物热分解的一维能量方程为

$$C\rho\frac{\partial T}{\partial t} = K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_h\Delta H_{h\rightarrow w+f}\frac{\partial \varepsilon_h}{\partial t} + \rho_f\Delta H_{f\rightarrow fg}\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \rho_w\Delta H_{w\rightarrow wg}\frac{\partial \varepsilon_w}{\partial t}, \quad (1)$$

其中, 四个区域的热物性参数分别为

$$\begin{aligned} \rho C &= \varepsilon_w\rho_w C_w + \varepsilon_{wg}\rho_{wg} C_w + \varepsilon_f\rho_f C_f \\ &+ \varepsilon_{fg}\rho_{fg} C_{fg} + \varepsilon_r\rho_r C_r + \varepsilon_h\rho_h C_h, \\ K &= \varepsilon_w K_w + \varepsilon_{wg} K_{wg} + \varepsilon_f K_f + \varepsilon_{fg} K_{fg} \\ &+ \varepsilon_r K_r + \varepsilon_h K_h, \end{aligned}$$

下标  $f, w, h, r, wg$  和  $fg$  分别代表四氢呋喃液体、液态水、四氢呋喃水合物、土骨架、水蒸气、四氢呋喃气体,  $\rho$ 代表各组分的密度,  $C$ 代表各组分的比热,  $K$ 代表各组分的热传导系数,  $\varepsilon$ 代表各组分的体积分。

基于相变阵面的假设以及从晶体相变的物理过程有两个比较明显的特点: 一是相变处的温度保持晶体相变温度不变; 二是向该区域提供的热量恰好等于晶体相变所需总的热量, 那么晶体才完全相变. 本文采用如下假定: (1) 若某处达到相应的相变温度且能量供给等于所需总热量, 相变瞬时发生, 即

$$\begin{aligned} \varepsilon_h &= H(x - s_h(t)), \quad \varepsilon_f = H(x - s_f(t)), \quad \varepsilon_w = H(x - s_w(t)); \\ (2) & \text{在相变处温度连续, 且相变界面处温度等于相平衡温度: } T(s) = T_D. \end{aligned}$$

将假定(1)代入公式(1)并在相变界面两侧对其积分, 则有

$$K\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{s_i+} - K\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{s_i-} = \rho_i\Delta H\varepsilon_i\frac{ds_i}{dt}, \quad (2)$$

该式为在相变界面处存在的温度梯度衔接条件. 下标  $i$  分别代表  $f, w$  和  $h$ .

由公式(1), (2)及边界条件和初始条件, 构成该问题的数学描述:

控制方程:

$$\rho C\frac{\partial T}{\partial t} = K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (3)$$

边界条件:

$$x=0, T=T_H; \quad x=l, T=T_0, \quad (4)$$

初始条件:

$$t=0, T=T_0, \quad (5)$$

相变界面处衔接条件:

$$\begin{aligned} T(s_i(t)) &= T_{D_i}, \\ K\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{s_i+} - K\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{s_i-} &= \rho_i\Delta H\varepsilon_i\frac{ds_i}{dt}. \end{aligned} \quad (6)$$

## 2 自相似理论解

由于该问题中热传导的主要控制因素为热源恒温  $T_h$ , 初始温度为  $T_0$ , 比热为  $C$ , 热传导系数为  $K$ , 密度为  $\rho$ , 则水合物沉积层内温度分布可写成无量纲形式:

$$\frac{T-T_0}{T_h-T_0} = f\left(\frac{\rho C x^2}{K t}\right).$$

设

$$\theta = \frac{T-T_0}{T_h-T_0}, \quad \eta = \frac{\rho C x^2}{K t},$$

那么热传导方程  $\rho C\frac{\partial T}{\partial t} = K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$  可变换为

$$4\frac{d^2 f}{d\eta^2} + \left(1 + \frac{2}{\eta}\right)\frac{df}{d\eta} = 0, \quad (7)$$

因此, 该数学描述转化为常微分方程的求解而大大简化, 其通解为

$$\begin{aligned} f &= A \cdot \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\beta t}}} \exp(-\xi^2) d\xi \right) + B \\ &= A \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta t}}\right) + B, \end{aligned} \quad (8)$$

其中,  $\beta = \frac{\rho C}{K}$ . 设水合物分解后各区的自相似解为:

$$\theta_i = A_i \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_i t}}\right) + B_i, \quad \text{其中 } i \text{ 代表 } 1, 2, 3, 4 \text{ 区域的下标. } A_i, B_i \text{ 由边界条件及衔接条件获得.}$$

1 区:  $T = A_1 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_1 t}}\right) + B_1$ , 由  $x=0, T=T_h$ ;

$$\begin{aligned} x=s_1(t), T=T_{e1} \text{ 得} \\ B_1 = T_h; \quad A_1 = \frac{T_{e1} - T_h}{\operatorname{erf}(\lambda_1)}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$2 \text{ 区: } T = A_2 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_2 t}}\right) + B_2, \quad \text{由 } x=s_2(t),$$

$T = T_{e2}$ ;  $x = s_1(t)$ ,  $T = T_{e1}$  得

$$A_2 = \frac{T_{e2} - T_{e1}}{\operatorname{erf}(\lambda_2) - \operatorname{erf}\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}}\right)},$$

$$B_2 = T_{e2} - \frac{T_{e2} - T_{e1}}{\operatorname{erf}(\lambda_2) - \operatorname{erf}\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}}\right)} \cdot \operatorname{erf}(\lambda_2),$$
(10)

3 区:  $T = A_3 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_3 t}}\right) + B_3$ ; 由  $x = s_3(t)$ ,

$T = T_{e3}$ ;  $x = s_2(t)$ ,  $T = T_{e2}$  得

$$A_3 = \frac{T_{e3} - T_{e2}}{\operatorname{erf}(\lambda_3) - \operatorname{erf}\left(\lambda_2 \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_3}}\right)},$$

$$B_3 = T_{e3} - \frac{T_{e3} - T_{e2}}{\operatorname{erf}(\lambda_3) - \operatorname{erf}\left(\lambda_2 \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_3}}\right)} \cdot \operatorname{erf}(\lambda_2),$$
(11)

4 区:  $T = A_4 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_4 t}}\right) + B_4$ , 由  $x = l$ ,  $T = T_0$ ;

$x = s_3(t)$ ,  $T = T_{e3}$  得

$$A_4 = \frac{T_0 - T_{e3}}{1 - \operatorname{erf}\left(\lambda_3 \sqrt{\frac{\beta_3}{\beta_4}}\right)},$$

$$B_4 = T_0 - \frac{T_0 - T_{e3}}{1 - \operatorname{erf}\left(\lambda_3 \sqrt{\frac{\beta_3}{\beta_4}}\right)},$$
(12)

由方程(9)~(12)以及各区域间温度梯度衔接条件得

$$K_2 \frac{T_{e2} - T_{e1}}{\operatorname{erf}(\lambda_2) - \operatorname{erf}\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}}\right)} \sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}} \exp\left(-\frac{\beta_1}{\beta_2} \lambda_1^2\right)$$

$$- K_1 \frac{T_{e1} - T_h}{\operatorname{erf}(\lambda_1)} \exp(-\lambda_1^2) = \rho_w \Delta H_{w \rightarrow g} \varepsilon_w \lambda_1 \beta_1 \sqrt{\pi},$$
(13)

$$K_3 \frac{T_{e3} - T_{e2}}{\operatorname{erf}(\lambda_3) - \operatorname{erf}\left(\lambda_2 \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_3}}\right)} \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_3}} \exp\left(-\frac{\beta_2}{\beta_3} \lambda_2^2\right)$$

$$- K_2 \frac{T_{e2} - T_{e1}}{\operatorname{erf}(\lambda_2) - \operatorname{erf}\left(\lambda_1 \sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}}\right)} \exp(-\lambda_2^2)$$

$$= \rho_f \Delta H_{f \rightarrow g} \varepsilon_f \lambda_2 \beta_2 \sqrt{\pi},$$
(14)

$$K_4 \frac{T_0 - T_{e3}}{1 - \operatorname{erf}\left(\lambda_3 \sqrt{\frac{\beta_3}{\beta_4}}\right)} \sqrt{\frac{\beta_3}{\beta_4}} \exp\left(-\frac{\beta_3}{\beta_4} \lambda_3^2\right)$$

$$- K_3 \frac{T_{e3} - T_{e2}}{\operatorname{erf}(\lambda_3) - \operatorname{erf}\left(\lambda_2 \sqrt{\frac{\beta_2}{\beta_3}}\right)} \exp(-\lambda_3^2)$$

$$= \rho_h \Delta H_{h \rightarrow f} \varepsilon_h \lambda_3 \beta_3 \sqrt{\pi}.$$
(15)

由方程(13)~(15)求出参数  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  和  $\lambda_3$ , 从而获得整个问题的解.

### 3 数值计算

采用 Crank-Nicolson 差分格式对方程进行离散. 计算中, 基本参数见附表. 气体的密度由试验过程中的最高压力约 0.1 MPa 计算, 气体的比热由公式  $C=3R/M$  选取, 气体的热传导系数近似地取为水蒸气的热传导系数(实际上, 气体的热传导系数随温度而变化). 分析表明, 这个参数的近似选取在一个数量级之内对整个含相变的热传导过程影响较小.

图 2(a)给出了恒温加热(200°C)时的温度分布的无量纲的计算结果. 可以看出, 热源附近的温差随时间减小, 总体输入热量的速率逐渐降低, 直至输入热量为零时达到一个热传导问题的稳态, 同时温度分布曲线上有至多三个的斜率波动, 但相变界面处温度连续. 图 2(b)给出了各个位置热量输入的温度梯度, 可以看出相变界面左右两侧有明显的温度梯度, 体现了含相变热传导的温度梯度不连续.

### 4 模型试验

试验中模型箱的尺寸为长×宽×高=50 cm×10 cm×30 cm, 模型箱中沉积物模型的长度是宽度的 5 倍, 虽然初始时刻呈柱状分解, 但是一旦分解区域到达模型箱侧壁, 水合物沉积物热分解区域扩展就可视为一维情况. 采用量程为-30~300°C 的温控器控制左边界温度, 用功率 400 W 长度为 12 cm 的电热棒串联在一起作为热源. 采用秒表记录时间. 试验步骤如下: 首先在模型箱内铺入干密度为 1.6 g/cm<sup>3</sup> 的粉细砂, 控制高度 30 cm 以下, 在模型中间垂直插入功率

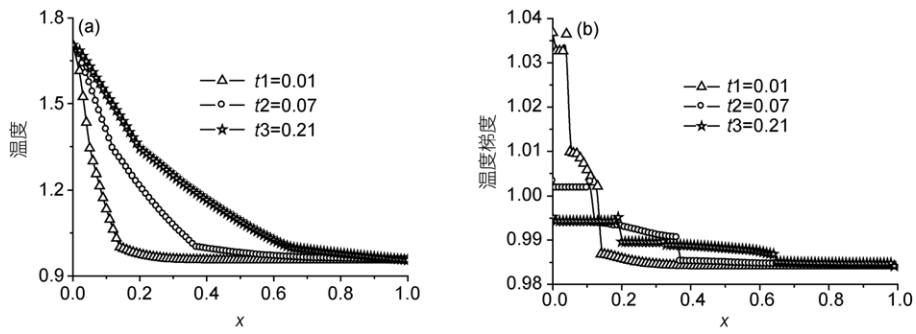


图2 恒温加热时温度和温度梯度的分布  
(a) 空间各点温度的随时间的演化; (b) 各个时刻相变界面对应的温度梯度

为 400 W 电热棒, 连上控温器; 然后用质量分数为 19% 的四氢呋喃溶液进行饱和; 最后将模型箱放入冰箱内冷冻 3 天, 控制冰箱温度为  $-8^{\circ}\text{C}$ . 水合物完全形成后, 调整控温器的温度为设定值, 在本试验中控制温度分别为 100, 150, 200 和  $300^{\circ}\text{C}$ , 加热促使水合物分解, 记录时间与相变界面的位置, 如图 3. 同时, 当水合物分解前缘不再发展时, 停止加热, 记录电热棒的中心与相变界面的距离, 作为最大的分解区域长度<sup>[20]</sup>. 关于水合物沉积物热分解的水合物相变阵面的扩展的解析解、数值模拟和试验结果对比见图 4, 其中, 理论分析和数值模拟中采用的参数值与试验材料和几何参数一致, 见附表. 可以看出, 三者吻合较好, 也验证了数学模型的有效性.

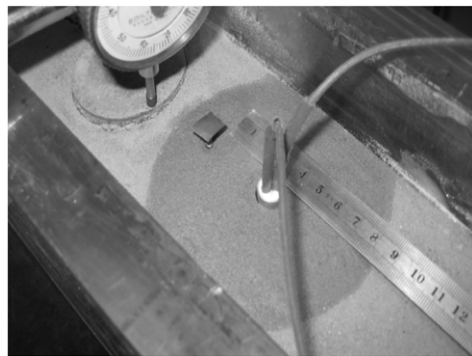


图3 水合物沉积物热分解试验模型

### 5 结论

热源周围沉积层中水合物沉积物分解区域的演化过程是进行水合物热开采相关灾害以及采气量的评估的最基本问题之一. 基于对沉积层中含水合物相变的热传导物理过程的试验观测与综合分析的基

础上, 本文构建了一种新型的水合物沉积物分解含多个相变界面推移的数学模型, 得到了自相似理论解析解和数值分析结果. 通过与四氢呋喃水合物沉积层热分解模型试验获得的水合物相变界面的演化数据进行比对, 三者基本吻合. 本文的模型中尚未加入压力变化以及气液的渗流的对流传热对水合物沉积物分解相变阵面扩展的影响, 且仅对水合物相变界面进行了测量, 还将进一步针对气化相变界面进行测试.

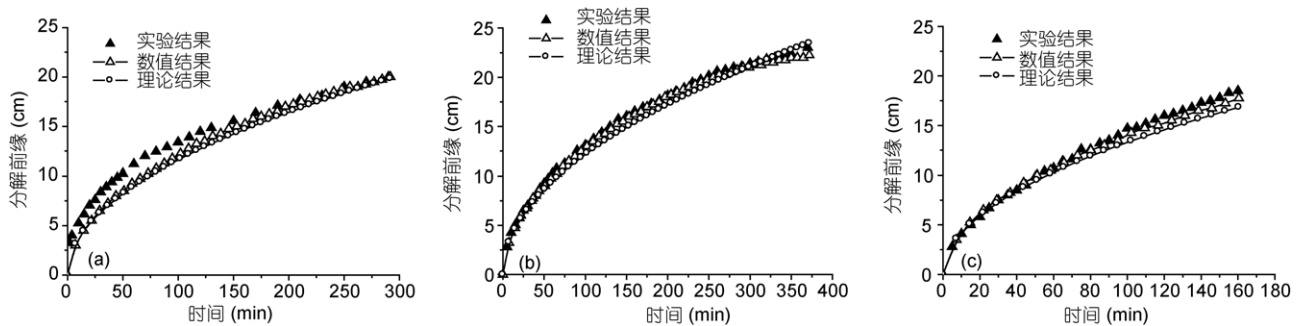


图4 水合物分解相变界面的试验、数值结果与理论结果对比  
(a) 恒温加热  $150^{\circ}\text{C}$ ; (b) 恒温加热  $200^{\circ}\text{C}$ ; (c) 恒温加热  $300^{\circ}\text{C}$

致谢 赵京和王爱兰参与了全部试验工作, 在此谨致谢意.

## 参考文献

- 1 Dickens G R. The potential volume of oceanic methane hydrates with variable external conditions. *Org Geochem*, 2001, 32: 1179—1193
- 2 Buffett B A, Archer D. Global inventory of methane clathrate: Sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 227: 185—199
- 3 Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proc Natl Acad Sci*, 1999, 96: 3420—3426
- 4 Koh C A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem Soc Rev*, 2002, 31: 157—167
- 5 Xu W, Germanovich L N. Excess pore pressure resulting from methane hydrate dissociation in marine sediments: A theoretical approach. *J Geophys Res*, 2006, 111: B01104
- 6 Sultan N. Comment on “Excess pore pressure resulting from methane hydrate dissociation in marine sediments: A theoretical approach” by Wenyue Xu and Leonid N. Germanovich. *J Geophys Res-Solid Earth*, 2007, 112: NIL78—NIL84
- 7 Briaud J L, Chaouch A. Hydrate melting in soil around hot conductor. *J Geotech Geoenviron Eng*, 1997, 123: 645—653
- 8 Chaouch A, Briaud J L. Post melting behavior of gas hydrates in soft ocean sediments. In: *Proceedings of the 29th Offshore Technology Conference*. Texas: Offshore Technology Conference, 1997. 217—224
- 9 Sultan N, Cochonat P, Foucher J P, et al. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability. *Mar Geology*, 2004, 213: 379—401
- 10 Chaouch A, Briaud J L. Hydrate Melting and Related Foundation Problems. Technical Report, Offshore Technology, Texas A&M University, 1994
- 11 Nagashima K. Interferometric observation of mass transport processes adjacent to tetrahydrofuran clathrate hydrates under nonequilibrium conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 214: 11—24
- 12 Tomoyuki IID A. Formation and dissociation of clathrate in stoichiometric tetrahydrofuran—water mixture subjected to one—dimensional cooling or heating. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 4747—4758
- 13 Akiya T, Shimazaki T, Oowa M. Formation characteristics of tetrahydrofuran hydrate to be used as a cool storage medium. In: *Proceedings of 62nd Annual Meeting of The Society of Chemical Engineers*. Tokyo: The Society of Chemical Engineers, 1997. 174
- 14 马应海, 荷兰涛, 何晓霞, 等. 四氢呋喃水合物零度以上生成动力学研究. *天然气地球科学*, 2006, 17(2): 244—248
- 15 谢应明, 梁德青, 郭开华, 等. 四氢呋喃水合物换热管外结晶分解动力学研究. *西安交通大学学报*, 2005, 39(3): 313—316
- 16 Nagashima K, Orihashi S, Yamamoto Y, et al. Encapsulation of saline solution by tetrahydrofuran clathrate hydrates and inclusion migration by recrystallization. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10147—10153
- 17 Zeng H, Wilson L D, Walker V K, et al. The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2844—2850
- 18 Ullrich J W, Selim M S, Sloan E D. Theory and measurement of hydrate dissociation. *AIChE J*, 1987, 33: 747—752
- 19 Ahmadi G, Ji C, Smith H. Numerical solution for natural gas production from methane hydrate dissociation. *J Pet Sci Eng*, 2004, 41: 269—285
- 20 张旭辉, 刘艳华, 李清平, 等. 沉积层中导热体周围水合物分解范围研究. *力学与实践*, 2010, 32(2): 39—41
- 21 王淑云, 鲁晓兵. 水合物沉积物力学性质的研究现状. *力学进展*, 2009, 39(2): 176—188
- 22 Bai Y H, Li Q P, Yu X C, et al. Numerical study on dissociation of gas hydrate and its sensitivity to physical parameters. *China Ocean Eng*, 2007, 21: 625—636

## 附录

基本参数表<sup>a)</sup>

标号	参数	参数值	标号	参数	参数值
1	初始温度	$T_0=265.15\text{ K}$	18	水的比热	$C_w=4211\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$
2	砂土的密度	$\rho_r=2500\text{ kg m}^{-3}$	19	四氢呋喃气体的比热	$C_{fg}=346\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$
3	土骨架的体积含量	$\varepsilon_r=0.6$	20	砂土的比热	$C_r=840\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$
4	水合物的含量	$\varepsilon_h=0.4$	21	四氢呋喃的比热	$C_f=4211\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$
5	试验区域长度	$l=0.25\text{ m}$	22	水蒸气的热传导系数	$K_{wg}=0.03\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$
6	四氢呋喃水合物的密度	$P_h=997\text{ kg m}^{-3}$	23	四氢呋喃气体的热传导系数	$K_{fg}=0.03\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$
7	四氢呋喃水合物的热传导系数	$K_h=0.46\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$	24	水的热传导系数	$K_w=0.56\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$
8	四氢呋喃水合物分解热焓	$\Delta H_{h-f}=2.7\times 10^5\text{ J kg}^{-1}$	25	砂土的热传导系数	$K_r=3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$
9	四氢呋喃水合物平衡温度	$T_{hd}=277.15\text{ K}$	26	四氢呋喃的热传导系数	$K_f=0.12\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$
10	四氢呋喃水合物的比热	$C_h=2123\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$	27	热扩散系数	$N=100$
11	四氢呋喃气化热焓	$\Delta H_{f-jg}=4.1\times 10^5\text{ J kg}^{-1}$	28	气体粘滞系数	$K/\rho C=10^{-7}\text{ m s}^{-1}$
12	四氢呋喃的密度	$\rho_j=890\text{ kg m}^{-3}$	29	沉积层渗透率	$\mu_g=10^{-5}\text{ Pa s}$
13	四氢呋喃的气化温度	$T_j=339.15\text{ K}$	30	沉积层弹性模量	$k_g=10^{-15}\text{ Pa s}$
14	水的沸点	$T_{wD}=373.15\text{ K}$	31	相平衡压力	$E=5\times 10^8\text{ Pa}$
15	水的密度	$\rho_w=1000\text{ kg m}^{-3}$	32	网格点数	$P_e=1\times 10^7\text{ Pa}$
16	水汽化热焓	$\Delta H_{w-wg}=2.2\times 10^6\text{ J kg}^{-1}$	33	时间步长	$\Delta t=10^{-4}$ (无量纲)
17	水蒸气的比热	$C_{wg}=1385\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$	34	空间步长	$\Delta h=10^{-2}$ (无量纲)

a) 标号 1~5 参数为试验设定; 6~10 参数见文献[13,21]; 11~13 参数来源于 <http://cameochemicals.noaa.gov/chris/THF.pdf>; 17~31 参数选取参见文献[22].