网络出版时间: 2012-04-23 11:35

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3370.P.20120423.1135.001.html

第19卷第2期 2012年3月

地学前缘(中国地质大学(北京); 北京大学)

Vol. 19 No. 2 Earth Science Frontiers (China University of Geosciences (Beijing): Peking University)

Mar. 2012

# 水合物地层中考虑相变的轴对称热传导问题

鲁晓兵1, 李清平2, 姚海元2, 赵 京1, 王爱兰1 张旭辉1,

- 1. 中国科学院 力学研究所, 北京 100190
- 2. 中海石油研究中心, 北京 100027

Zhang Xuhui<sup>1</sup>, Lu Xiaobing<sup>1</sup>, Li Qingping<sup>2</sup>, Yao Haiyuan<sup>2</sup>, Zhao Jing<sup>1</sup>, Wang Ailan<sup>1</sup>

- 1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
- 2. Research Centre, China Ocean Oil Co., Beijing 100027, China

Zhang Xuhui, Lu Xiaobing, Li Qingping, et al. Axial symmetrical thermal conduction of gas hydrate-bearing sediments related to phase transformations, Earth Science Frontiers, 2012, 19(2): 000-000

Abstract: Thermal conduction and phase transformation are essential physical-chemical processes in the dissociation of gas hydrate deposit. The evolution of thermal conduction and dissociation front is the most fundamental scientific problem in the investigation of gas hydrate dissociation and related hazards. An axial symmetric theoretical model is presented based on experimental observations and comprehensive analysis of the physical process. A numerical method is obtained. The THF hydrate phase transformation fronts in deposit are measured by experiments considering a series of different thermal sources. By comparison, the numerical and experimental results are in agreement well with each other.

Key words: thermal dissociation of gas hydrate; phase transformation front; thermal conduction; axial symmetry

摘 要:沉积层中水合物热分解是一个含有水合物相变的热传导过程,相变界面的演化过程是水合物分解规 律及相关灾害分析的最基本问题。文中在试验观测和分析实际物理过程的基础上,建立了水合物沉积层中混 相一多相变阵面—多区域的热传导理论模型,并针对轴对称问题进行了系列数值模拟;模型试验测定了四氢 呋喃水合物沉积物中不同热源温度下水合物相变阵面的演化过程。通过对比,水合物分解相变阵面扩展的数 值与试验结果吻合较好。

关键词:水合物热分解;相变阵面;热传导;轴对称

中图分类号:P631.4 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2012)02-0000-07

水合物是在高压和低温条件下,由水和小分子 气体如甲烷、二氧化碳、四氢呋喃等组成的类冰的笼 形固体结晶化合物[1-2]。自然界的水合物主要分布 在能够提供水合物形成的相平衡条件、有充足气源 和水源的陆地永久冻土带、海洋和一些内陆湖的深 水环境[3-4]。天然气水合物即甲烷水合物在全球储 量丰富,作为一种潜在的战略能源而受到各国的重 视。

水合物对温度和压力的变化十分敏感,在环境

温度和压力偏离相平衡条件时,固态水合物发生相 变而生成水和气体(即水合物分解),导致很高的孔 压和地层强度降低,对地层的稳定构成严重威 胁[5-6]。深海油气藏开采、勘探和水合物开发,将会 引起水合物的迅速分解,极易导致局部甚至大范围 的地质灾害。因此,水合物分解引起的地质灾害研 究是深海安全作业和安全开发水合物能源的前提和 保障。

在水合物的热开采(图 1a)或含有上覆水合物

收稿日期:2010-02-23;修回日期:2012-02-16

基金项目:国家自然科学基金项目(1077218);国家高技术研究发展计划"863"项目"水合物机械特性研究"

作者简介:张旭辉(1982—),博士,助理研究员,主要从事岩土力学和水合物相关关键力学问题研究。E-mail:zhangxuhui@imech.ac.cn

地层的深海油气田开采(图 1b)过程中,油气管道或者开采井管道穿过水合物层,其中的高温液体(采出的油气、钻井液、热水等)不断地向水合物层提供热量,水合物沉积层的温度就会升高导致水合物分解。分解范围随时间而扩展<sup>[7-8]</sup>,使岩土骨架颗粒间的胶结性丧失,同时很高的超静孔隙压力会大大降低分解区域地层的强度,诱发地基失稳破坏,如地层开裂、喷出及其引发的海上结构的倾覆、海管断裂等巨大灾害<sup>[9-10]</sup>。

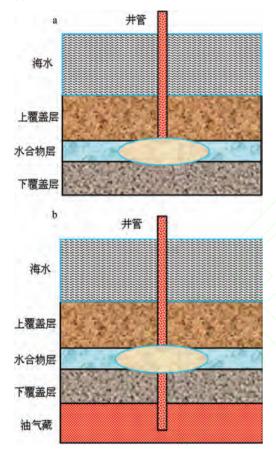


图 1 工程开发示意图 Fig. 1 Sketch of engineering exploitation a—水合物开采;b—油气田开采。

水合物分解引起地质灾害的过程涉及水合物分解、多相流体渗流、地层应力传播 3 个基本问题,是一个热学、物理化学和力学的耦合问题。3 个基本问题的特征时间分别为: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  $t_c^* = L/\sqrt{E/\rho}$ 。这3个特征时间之比为  $10^\circ : 10^\circ : 1$ ,参数选取见表 1。从表中可以看到,单位长度的热传导时间较渗流时间高 5 个数量级,较弹性波传播时间高 9 个数量级,故 3 个过程可以解耦:首先进行含

相变的热传导分析以确定分解最大范围;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 进行地层应力和强度分析以进行灾害评估[11]。

综上所述,本文针对经圆柱形管道向周围传热 引起的地层中的含水合物相变的热传导问题进行分析。首先进行实验,获得本问题的基本特征和数据, 然后进行含相变的轴对称热传导理论和数值分析, 研究水合物地层中热传导的范围、水合物分解前锋 等,为工程实践提供参考。

#### 1 试验介绍

由于四氢呋喃(THF)液体可以与水以任意比例 互溶,并且可在常压下形成II型水合物  $8C_4H_8O$  ·  $136H_2O^{[12-13]}$ ,四氢呋喃水合物在常压下的理想分解点为  $4.4^{\infty}C^{[14]}$ 。国内外学者利用四氢呋喃水合物替代甲烷水合物来研究水合物的热物理性质、不同四氢呋喃溶液浓度和不同温度条件时水合物合成的诱导时间、水合物沉积物的力学性质等研究工作 $C^{[15-18]}$ 。通过四氢呋喃水合物和甲烷水合物的相关热物理参数的比较可以得到(参数见表 1):热扩散系数之比 $\frac{\kappa_{TEH}}{\kappa_{MH}}$ 为  $0.5\sim1.6$ ,潜热之比 $\frac{\Delta H_{TEH}}{C_{THH}}$ / $\frac{\Delta H_{MH}}{C_{MH}}$ 

为  $0.5\sim0.8$ ,水合物数之比 $\chi_{\text{MH}}$  约为 1.5,密度之比

©TEH 约为 1.1,即四氢呋喃水合物与甲烷水合物的热 pMH 扩散系数、潜热、水合物中气体质量分数和密度的量 级相差不大,同时考虑到大尺度范围的四氢呋喃水 合物沉积物的人工合成相对容易、均匀性易实现、热 分解易控制、安全、经济的特点,因此,试验材料选择 四氢呋喃水合物沉积物。

#### 表 1 四氢呋喃与甲烷水合物物理性质对比[19]

Table 1 Comparison of physical property between THF hydrate and CH4 hydrate<sup>[19]</sup>

 热学参数	四氢呋喃水合物	甲烷水合物
热传导系数 $/(\mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{k}^{-1})$	0.45~0.54	0.4~0.6
比热容 $/(kJ \cdot kg^{-1} \cdot k^{-1})$	2. 123	1.6~2.7
容质量/(kg·m <sup>-3</sup> )	997	913
分解热/(kJ•kg <sup>-1</sup> )	270	429.66

试验装置由柱形模型箱、温度测量系统、隔热圆 板、红外测温仪、恒温系统、数据处理系统等组成 (图 2)。柱形模型箱的直径和高度分别为 28 cm 和 30 cm,根据试验设计填入一定高度的沉积层(试验 中填入的沉积层高度一般略大于加热棒的高度)。 模型箱下部设有一个进液口,用于在饱和地层的过 程中注入配制的四氢呋喃溶液,使其较均匀的渗入 沉积层中。温度测量系统由八路巡检仪表和小型的 铂电阻热电偶(温度范围为一30~300℃,精度为 0.1℃)组成。热电偶沿径向按一定间距布置,测量水 合物分解过程中沉积层内部的温度分布。恒温系统 由功率 400 W 的加热棒和温控仪组成,加热棒的最高 温度由温控仪控制。底部铺上瓷质隔热圆板用于沉 积层与模型箱底部的隔热,以提高试验的精度。红外 测温仪可以测量水合物分解过程中沉积物表面的温 度场和显示相变阵面扩展。数据采集系统用实时地 接收热电偶测量的温度信号和红外测温仪信号。

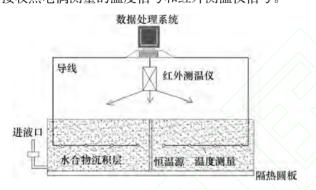


图 2 柱形分解试验装置 Fig. 2 Cylindrical apparatus for modeling hydrate dissociation

试验步骤如下:(1)在圆柱形模型箱中填入实验用砂土,分层砸实使其达到设定的干密度,形成沉积层骨架,在实验设定位置布置热源和温度传感器。(2)首先通过进液口将预先配制的质量分数为 19%的四氢呋喃水溶液均匀渗入沉积层中,然后将模型箱放入冰箱内,控制冰箱温度为一8℃,冷冻 3~5 d,直到水合物完全合成(具体时间长度由前期多次实验确定)。(3)水合物沉积物形成后,保持模型箱处在原来的低温环境中,接通热源、温度传感器、红外摄像仪的电源;开始在设定温度下恒温加热,并实时记录温度和红外摄像,用直尺测量水合物分解表面的推移。(4)试验进行至分解范围不再扩展时停止。

图 3 给出了红外测温仪观测到的当热源温度为 120 ℃时,水合物沉积物表面的温度场,从中可以获 得分解范围的扩展情况。可以明显地看到分解面的 扩展过程 $(1 \text{ atm } \Gamma, \text{四氢呋喃水合物的相平衡温度} 为 4.4 °, 故该温度等值线即为相变前锋)。鉴于此,本文针对沉积物中的温度分布和演化的分析来探讨相变分解区和未分解区间的界面扩展。$ 

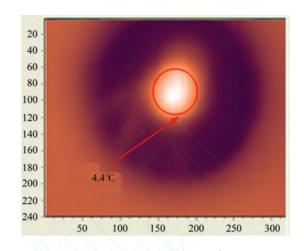


图 3 水合物沉积物表面温度图
Fig. 3 Temperature distribution on the surface of hydrate-bearing sediment

图 4 给出了热源温度为 120 ℃时,由直尺测量的沉积物表面相变阵面和由内部热电偶测量的水合物相变阵面的扩展情况。可以看到,前者测量值略微高于后者。沉积物中的热电偶会影响沉积物的热物理性质(如破坏其均匀性),内部获得的数据点也有限。因此沉积物表面测量到的相变阵面的数据更接近实际。

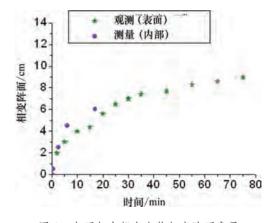


图 4 表面与内部水合物相变阵面发展 Fig. 4 Development of phase transition on the surface and inside the sediment

# 2 物理过程

在初始状态下,沉积物由固体水合物(含量为

 $\epsilon_0$ )和土骨架(含量为  $1-\epsilon_0$ )两部分组成,沉积物中 解,属于传统的热传导问题。 的初始温度为  $T_0$ 。在实际问题中,热源沿着 h 方向 的长度 L 与较长时间内的分解区域半径相比较满  $\mathbb{L}^{\underline{L}}\gg 1$ ,那么水合物含相变的热分解问题可以近似 为轴对称问题。

随着恒温热源不断输入热量(恒温 Tb, 且 Tb  $>T_{c}>T_{0}$ ),沉积物中接近热源区域的温度首先达 到水合物相平衡温度 T<sub>e</sub>, 直至水合物吸收足够热 量相变,形成分解区域与未分解区域的界面并逐 渐向前推移,即 $(t_1,r_1)$ 对应于不同时刻温度为  $T_e$ 的位置,在 $t_1$ 时刻,大于 $r_1$ 的位置是未分解区域, 小于 $r_1$ 的区域是分解区域, $r_1$ 为相变阵面的位置 (图 5)。

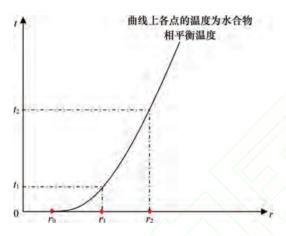


图 5 水合物相变阵面时空演化

Fig. 5 Time-space evolution of hydrate phase transition

四氢呋喃水合物沉积物在热源作用下分解,在 沉积物内部可形成几个具有不同组成成分的区域: Z1:水蒸气、四氢呋喃气体、土骨架; Z2: 四氢呋喃气 体、液态水、土骨架; Z3: 四氢呋喃液体、液态水、土 骨架;Z4:四氢呋喃水合物、土骨架。前3个部分统 称为分解区域,第四部分称为未分解区。相变阵面 记为:F1:水汽化区与四氢呋喃气化区界面;F2:四 氢呋喃气化区与四氢呋喃水合物分解区界面;F3: 四氢呋喃水合物分解区与未分解区界面(图 6)。当 热源温度高于水的汽化温度时,沉积物中存在4个 区域和3个相变阵面;热源温度高于四氢呋喃的气 化温度但低于水的汽化温度时,沉积物中存在3个 区域和两个相变阵面;热源温度高于四氢呋喃水合 物相变温度低于四氢呋喃气化温度时,沉积物中存 在两个区域和一个相变阵面。当热源温度等于或低 于四氢呋喃水合物的相变温度时,水合物不发生分

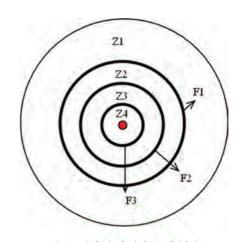


图 6 分解与未分解区域划分 Fig. 6 Partition of dissociation and undecompounded zones

中心圆点表示热源。

### 基本方程

水合物沉积层含相变的热传导问题包含 3 个物 理过程:热源与沉积层接触边界处的热交换,沉积层 内的热传导和相变面上的吸热。假定各个区域内热 物理参数平均,热焓(一般热焓为温度的函数)为常 数,应用混合介质理论可写出轴对称坐标下各区域 水合物加热分解的数学描述。

4个区域内的控制方程和初始条件均相同,分 别为:

控制方程:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = K \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \tag{1}$$

初始条件:

$$t = 0, T = T_0$$

边界条件:

$$r = r_0, T = T_h$$
  
 $r = l, T = T_0$ 

相变阵面处温度衔接条件:

$$T(s_i(t)) = T_{Di}$$

相变阵面处能量守恒衔接条件:

$$K(s+)\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{s_i+} - K(s-)\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{s_i-} = \rho_i \Delta H_i \varepsilon_i \frac{\mathrm{d}s_i}{\mathrm{d}t}$$

各相含量间关系:

$$1 \boxtimes : \qquad \qquad \epsilon_{m} + \epsilon_{wg} + \epsilon_{fg} = 1$$

$$2$$
 区:  $\epsilon_{m} + \epsilon_{w} + \epsilon_{fg} = 1$ ,并且  $\epsilon_{w} = \frac{\rho_{h} \epsilon_{h} M_{w}}{\rho_{w} M_{h}}$ 

$$3 \boxtimes : \epsilon_{\mathbf{m}} + \epsilon_{\mathbf{w}} + \epsilon_{\mathbf{f}} = 1$$
,并且  $\epsilon_{\mathbf{w}} = \frac{\rho_{\mathbf{h}} \epsilon_{\mathbf{h}} M_{\mathbf{w}}}{\rho_{\mathbf{w}} M_{\mathbf{h}}}, \epsilon_{\mathbf{f}} = \frac{\rho_{\mathbf{h}} \epsilon_{\mathbf{h}} M_{\mathbf{f}}}{\rho_{\mathbf{f}} M_{\mathbf{h}}}$ 
 $4 \boxtimes : \qquad \epsilon_{\mathbf{h}} + \epsilon_{\mathbf{m}} = 1$ 

下标 i 分别为水汽化、四氢呋喃气化以及水合物分解的相变阵面; f、w、h、m、wg、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;  $\epsilon$  代表各组分的体积分数;  $\Delta H_h$  代表四氢呋喃水合物相变为液态水及液态四氢呋喃时的潜热;  $\Delta H_{\rm fg}$  代表液态水相变为四氢呋喃气体的潜热。  $\Delta H_{\rm wg}$  代表液态水相变为水蒸气的潜热。

为简便起见,令 $\theta = T - T_0$ , $\kappa = \frac{K}{\rho C}$ ,那么可以得到

控制方程:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \kappa \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \tag{2}$$

边界条件:

$$r=r_0, T=T_h-T_0$$
  
 $x=1, T=0$ 

初始条件:

$$t = 0, T = 0$$

相变阵面处衔接条件:

$$T(s_{i}(t)) = T_{Di} - T_{0}, K \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{s_{i}+} - K \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{s_{i}-} = \rho_{i} \Delta H_{i} \varepsilon_{i} \frac{\mathrm{d}s_{i}}{\mathrm{d}t}$$

### 4 方程无量纲处理与差分计算

用  $1, \theta_h, \kappa_m = \frac{K_m}{\rho_m C_m}, t = \frac{l^2}{\kappa_m} \cdot \bar{t}$  对上述数学方程进

行无量纲化,得到如下方程(为方便起见,下面方程 中变量的横杠略去不写)。

控制方程:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\kappa}{\kappa_s} \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \tag{3}$$

边界条件:

$$r = \frac{r_0}{1}, \theta = 1$$

$$r = 1, \theta = 0$$

初始条件:

$$\theta = 0, \theta = 0$$

相变阵面处的衔接条件:

$$\theta(s_{i}(t)) = \frac{\theta_{Di}}{\theta_{h}}, \frac{K(s+)}{K_{m}} \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{s_{i}+} - \frac{K(s-)}{K_{m}} \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{s_{i}-}$$

$$= \frac{\kappa_{m} \rho_{i} \Delta H \varepsilon_{i}}{K_{m} \theta_{h}} \frac{ds_{i}}{dt}$$

采用 Crank-Nicolson 差分格式对上述无量纲方程进行离散化:

$$\frac{\theta_{j}^{n+1} - \theta_{j}^{n}}{\Delta t} = \frac{\kappa}{\kappa_{m}} \frac{1}{2(\Delta(\Delta^{2}))} \left\{ \frac{(\theta_{j+1}^{n+1} - 2\theta_{j}^{n+1} + \theta_{j-1}^{n+1}) + \theta_{j+1}^{n} - 2\theta_{j}^{n} + \theta_{j-1}^{n}) + \frac{1}{2(j+p)} (-\theta_{j+1}^{n} + \theta_{j-1}^{n} - \theta_{j+1}^{n+1} + \theta_{j-1}^{n+1}) \right\} \tag{4}$$

式中:
$$j=1,2,\cdots N;p=\frac{r_0}{(1-r_0)\Delta r}$$
°

为节省篇幅,其他方程的离散格式略去。计算用参数说明见表 2。

#### 表 2 基本参数表[11]

Table 2 Basic parameters

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	$C_{\rm w}$ =4 211 J/(kg • K)
2	砂土的密度	$ ho_{ m m}$ $=$ 2 690 kg/m $^3$	19	四氢呋喃气体的比热	$C_{\rm fg} = 346 \text{ J/(kg \cdot K)}$
3	土骨架的体积含量	$\epsilon_{\rm m}=0.6$	20	砂土的比热	$C_{\rm m}$ =840 J/(kg • K)
4	水合物的含量	$\epsilon_{\rm h} = 0.4$	21	四氢呋喃的比热	$C_{\rm f} = 4 \ 211 \ {\rm J/(kg \cdot K)}$
5	实验区域长度	l = 0.25  m	22	水蒸气的热传导系数	$K_{\text{wg}}$ =0.03 W/(m • K)
6	四氢呋喃水合物的密度	$\rho_{\rm h} = 997 \; {\rm kg/m^3}$	23	四氢呋喃气体的热传导系数	$K_{\rm fg} = 0.03 \; \mathrm{W/(m \cdot K)}$
7	四氢呋喃水合物的热传导系数	$K_{\rm h} = 0.46 \; {\rm W/(m \cdot K)}$	24	水的热传导系数	$K_{\rm w}$ =0.56 W/(m • K)
8	四氢呋喃水合物分解热焓	$\Delta H_{\rm h\rightarrow f} = 2.7 \times 10^5  \mathrm{J/kg}$	25	砂土的热传导系数	$K_{\rm m} = 3 \text{ W/(m \cdot K)}$
9	四氢呋喃水合物平衡温度	$T_{\rm hD} = 277.55 \; {\rm K}$	26	四氢呋喃的热传导系数	$K_{\rm f}$ =0.12 W/(m • K)
10	四氢呋喃水合物的比热	$C_{\rm h} = 2 \ 123 \ {\rm J/(kg \cdot K)}$	27	网格点数	N = 100
11	四氢呋喃气化热焓	$\Delta H_{\text{f} \rightarrow \text{fg}} = 4.1 \times 10^5 \text{J/kg}$	28	时间步长	$\Delta t = 10^{-4} ($ 量纲 $ )$
12	四氢呋喃的密度	$ ho_{ m f}$ $=$ 890 kg/m $^3$	29	空间步长	$\Delta h = 10^{-2} ($ 量纲 $ )$
13	四氢呋喃的气化温度	$T_{\rm f} = 339.15 \; {\rm K}$	30	热扩散系数	$K/\rho C = 10^{-7} \mathrm{m/s}$
14	水的沸点	$T_{\rm wD} = 373.15 \text{ K}$	31	气体粘滞系数	$\mu_{ m g}$ $=$ 10 $^{-5}$ Pa • s
15	水的密度	$ ho_{ m w}{=}1$ 000 kg/m $^3$	32	沉积层渗透率	$k_{\rm g} = 10^{-15}  {\rm Pa \cdot s}$
16	水汽化热焓	$\Delta H_{\text{w}\rightarrow\text{wg}} = 2.2 \times 10^6 \text{ J/kg}$	33	沉积层弹性模量	$E=5\times10^8\mathrm{Pa}$
17	水蒸气的比热	$C_{\text{wg}} = 1 385 \text{ J/(kg \cdot K)}$	34	平衡压力	$p_{\rm e} = 1 \times 10^7 \; {\rm Pa}$

### 5 数值与试验结果的比对

图 7 给出了热源温度为 55  $\mathbb{C}$ 时,即  $T_f < T_h < T_h < T_{fg}$ ,试验观测到的相变阵面的扩展与数值模拟的比较结果。可以看到两者吻合得较好。测量的中间段水合物相变阵面的位置略低可能是由于表面散热带来的误差。

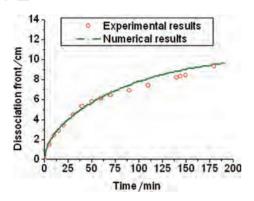


图 7 温度满足  $T_f < T_h < T_{fg}$  时试验结果与数值结果的对比 Fig. 7 Comparison between experimental and numerical results at the condition of  $T_f < T_h < T_{fg}$ 

图 8 给出了热源温度为 80 °C时,即  $T_{fg} < T_h \le T_{wg}$ ,试验观测到的相变阵面的扩展与数值模拟的比较结果。可以看到,在这种情况下两者吻合也较好。由于有少量气体从分解区域冒出,四氢呋喃气化区域与水合物分解区域间的相变阵面推移难以测出,因此未作比较。

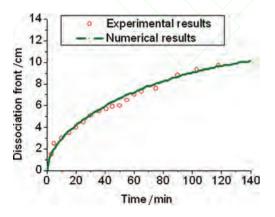


图 8 温度满足  $T_{\rm fg} < T_{\rm h} \le T_{\rm wg}$  时试验结果与数值结果的对比

Fig. 8 Comparison between experimental and numerical results at the condition of  $T_{\rm fg} \!\!<\! T_{\rm h} \!\!\!<\! T_{\rm wg}$ 

图 9 给出了热源温度分别为 120  $\mathbb{C}$ 、150  $\mathbb{C}$ 时,即  $T_h > T_{wg}$ ,试验观测的相变阵面的扩展与数值模

拟的比较结果。两种温度条件下的实验结果与数值 计算结果吻合均较好。在试验测定的相变阵面的位 置略高,主要是由于水蒸气和四氢呋喃气体在沉积 物中的渗流传热加快了相变阵面的推移(在理论模 型中目前还没有考虑)。

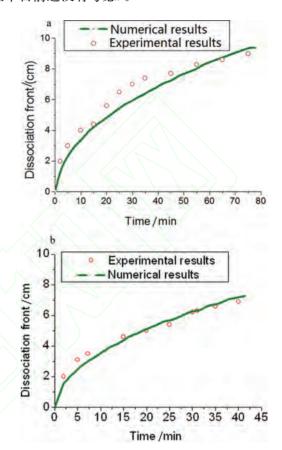


图 9 温度满足  $T_h > T_{wg}$  时试验结果与数值结果的对比 Fig. 9 Comparison between experimental and numerical results at the condition of  $T_h > T_{wg}$  a—120  $\mathbb{C}$  恒温 b—150  $\mathbb{C}$  恒温 。

## 6 结论

沉积层中水合物热分解是一个含有水合物相变的热传导过程,热传导和相变界面的演化过程是水合物分解规律及相关灾害分析的最基本问题。本文在水合物轴对称热分解试验装置上,对沉积层中水合物含相变的热传导物理过程的试验观测,发现水合物分解以相变阵面的形式扩展。在此基础上,构建了一种新型的混相一多相变阵面一多区域的热传导模型,并针对不同热源温度条件下沉积层中水合物分解演化进行数值模拟,模拟结果可以追踪各个相变阵面的演化过程与温度场的分布;模拟了系列

热源温度下形成不同种类的分解区域和相变阵面热 演化情况。通过对比,水合物分解相变阵面的扩展 的实验与数值结果吻合得较好。

本文通过实验和数值模拟诸如管道周围沉积物中水合物热分解前期的演化过程,研究结果可用于水合物开发和上方有水合物沉积层的深海油气田开采实际工程中水合物相变分解区域扩展范围和温度场的估算,可为水合物开发以及可能引起的相关灾害的评估预测提供依据。需要指出的是,文中的模型尚未加入压力变化以及分解气体的渗流对水合物分解相变阵面推移的影响,试验方面还将进一步针对气化相变阵面进行测试。

#### 参考文献

- [1] Dickens G R. The potential volume of oceanic methane hydrates with variable external conditions [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 1179-1193.
- [2] Buffett B A, Archer D. Global inventory of methane clathrate: Sensitivity to changes in the deep ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 227: 185-199.
- [3] Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, 96; 3420-3426.
- [4] Koh C A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates[J]. Chemical Society Reviews, 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]. Journal of Geophysical Research, 2006, 111: B01104.
- [6] Siltan 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]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2007, 112: 78-84.
- [7] Briaud J L, Chaouch A. Hydrate melting in soil around hot conductor[J]. Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering, 1997, 123: 645-653.
- [8] Chaouch A, Briaud J L. Post melting behavior of gas hy-

- drates in soft ocean sediments[C]//OTC-8298, in 29th Offshore Technology Conference Proceedings, Geology, Earth Sciences and Environmental Factors. Society of Petroleum Engineers, 1997, 1; 217-224.
- [9] Sultan N, Cochonat P. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability[J]. Marine Geology, 2004, 213: 79-401.
- [10] Chaouch A, Briaud J L. Hydrate melting and related foundation problems [C] // OTRC Report. College Station, Texas:

  Department of Civil Engineering, Texas A&M University,
  1994.
- [11] Zhang X H, Lu X B, Li Q P, et al. Thermally induced evolution of phase transformations in gas hydrate sediment [J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2010, 53 (8): 1-6.
- [12] Nagashima K. Interferometric observation of mass transport processes adjacent to tetrahydrofuran clathrate hydrates under nonequilibrium conditions[J]. Fluid Phase Equilibrium, 2003, 214: 11-24.
- [13] Tomoyuki I A. Formation and dissociation of clathrate in stoichiometric tetrahydrofuran-water mixture subjected to onedimensional cooling or heating[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 4747-4758.
- [14] Akiya T, Shimazaki T, Oowa M. Formation characteristics of tetrahydrofuran hydrate to be used as a cool storage medium[C]. Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Tokyo, Japan, 1997.
- [15] 马应海,苟兰涛,何晓霞,等. 四氢呋喃水合物零度以上生成动力学研究[J]. 天然气地球科学,2006,17(2):244-248.
- [16] 谢应明,梁德青.四氢呋喃水合物换热管外结晶分解动力学研究[J].西安交通大学学报,2005,39(3):313-316.
- [17] Nagashima K, Orihashi S, Yamamoto Y, et al. Encapsulation of saline solution by tetrahydrofuran clathrate hydrates and inclusion migration by recrystallization[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 10147-10153.
- [18] Zeng H, Wilson L D, Walker V K, et al. The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 2844-2850.
- [19] 王淑云,鲁晓兵. 水合物沉积物力学性质的研究现状[J]. 力学进展,2009,39(2):176-188.