文章编号:1673-5005(2013)05-0175-06 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2013.05.025

基于管道爆炸数值模拟的架空天然气管道并行间距研究

王德国

(中国石油大学机械与储运工程学院,北京 102249)

摘要:从天然气管道失效泄漏引发爆炸现象出发,通过理论分析建立架空管道泄露模型,应用 Matlab 计算出管道泄露总量中参与爆炸的体积,通过 TNT 当量法将体积值转化为管道爆炸模型的初始当量。利用 Autodyn 软件建立管道爆炸物理模型,计算不同并行间距下管道受并行管线爆炸冲击超压及变形量。依据管道椭圆应变准则评定不同并行间距下管道受冲击变形风险。结果表明:架空管线受并行天然气管线爆炸冲击产生的变形破坏为超压破坏和冲量破坏两种形式。架空管道大变形位置为正对爆炸源最近点和背对爆炸源最远点。架空天然气管道安全并行间距:一级和二级风险距离分别为 0~2 和 2~5 m,三级风险距离为 5 m 以上。将数值模拟结果与理论计算结果对比,验证了该数值计算方法的可行性。

关键词: 并行管道; TNT 当量法; 管道爆炸; 并行间距

中图分类号:TE 973; TE 88 **文献标志码**:A

Safe distance of overhead parallel pipeline calculated by numerical simulation of gas pipeline explosion

WANG De-guo

(*College of Mechanical and Transportation Engineering in China University of Petroleum*, *Beijing* 102249, *China*)

Abstract: Based on the explosion phenomenon caused by natural gas pipeline failure, leakage model of overhead pipeline was established by theoretical analysis method. The volume of gas participating in the blast was calculated by Matlab software, and the initial volume values of pipe explosion model couod be converted to equivalent by TNT equivalent method. In addition, pipe explosion physical model was established by Autodyn software, and the explosion overpressure and deformation impacted on the parallel pipeline were calculated over different parallel pipeline spacing. According to the pipe ellipse strain criterion, the impact deformation risk was assessed over different parallel pipeline spacing. The results show that the deformation failures of overhead lines are the overpressure and impulse damage failures in two forms. The deformation position of overhead pipeline is the nearest point facing explosive source and the farthest point back to explosive source. The safe overhead parallel spacings are obtained. The spacing less than 2 m is the first risk distance, the secondary risk distance is spacing from 2 m to 5 m, and the third risk distance is spacing more than 5 m. The comparison between the numerical simulation results and the theoretical calculation results verifies the feasibility of the numerical method.

Key words: parallel pipeline; TNT equivalent method; pipeline explosion; parallel spacing

影响管线并行敷设间距的因素包括:管道失效、热传导效应、带压封堵空间、管道施工与维护[1-2]。对并行间距起决定作用的为管道破裂失效因素,其主要作用形式为:管线泄漏气体受明火引燃发生爆炸对管线产生冲击破坏[3]。目前的国外设计规范仅从管道腐蚀、同沟敷设、交叉敷设、施工间距和阴极保护等方面规范并行管线敷设间距,并未考虑管道失效泄漏对并行管线的破坏影响。由中国石油天然气股份有限公司天然气与管道分公司编制的《油气管道并行敷设设计规定》[4]在国内管道工程建设标准基础上,加入管道失效、热传导效应等影响因素。但该规定只适用于明管敷设并行管线,未考虑架空管线和埋地管线这两种敷设状况,且其失效模型为弹坑模型,与实际爆炸模型存在一定差别[5-6]。

收稿日期:2013-06-18

基金项目:国家科技支撑计划课题(2011BAK06B01);质检公益性行业科研专项(201010025)

作者简介:王德国(1962-),男,教授,博士生导师,从事机械工程的教学与科研工作。E-mail:wdg@cup.edu.cn。

笔者采用 Autodyn 软件对管道泄漏爆炸模型进行数值模拟计算,定量分析不同并行敷设间距下天然气管道受爆炸冲击所产生的变形与失效,确定地上天然气并行管线敷设的安全间距。

1 泄漏扩散模型及 TNT 当量计算

1.1 管道泄漏模型

天然气管道泄漏分为孔口泄漏和裂缝泄漏两种[7],并以孔口泄漏为主。孔口泄漏可看作可压缩气体孔口流出过程,基本模型为圆孔口泄漏。天然气按理想气体考虑,小孔(孔口)泄漏过程视为绝热过程,结合伯努利方程和绝热方程可得出泄漏速度为

$$v=\sqrt{\frac{2k}{k-1}RT\left[1-\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}. \tag{1}$$

引入流量系数,其质量流量 Q 为

$$Q = C_{\mathrm{D}}Ap_1\sqrt{\frac{M}{RT}\frac{2k}{k-1}\left[\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{2/k}-\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]} = C_{\mathrm{D}}Ap_1\gamma\sqrt{M/RT}. \tag{2}$$

实际泄漏过程中必须考虑局部摩擦阻力损失,因此添加孔口流速系数 φ 对理论计算值进行修正。则式(1)和式(2)修正为

$$v=\varphi\sqrt{\frac{2k}{k-1}RT\left[1-\left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}. \tag{3}$$

$$Q=C_{\mathrm{D}}Ap_1\varphi\gamma\sqrt{M/RT}. \tag{4}$$

式中,φ 为流速系数,表示实际流速与理论流速之比,由于实际泄漏速度小于理论计算值,一般取 0.97 ~ 0.98;k 为绝热指数,天然气取 $k=1.3$,$R=8.314$ J/(mol · K)为气体常数;p_1 为气体泄漏前压力;A 为泄漏孔面积;M 为气体分子量,天然气取 0.016 kg/mol;C_{D} 为流量系数,在这里遵循最危险原则,取 $C_{\mathrm{D}}=1.0$;γ 为泄漏速度系数。

γ 取值与气体从孔口泄漏时的流动状态有关。由于长输天然气管道中的输送压力较高,气体一般处于音速流动状态,即 $\frac{p_0}{p_1}\leqslant\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$,

$$\gamma=\sqrt{\frac{2k}{k+1}\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k-1}}}. \tag{5}$$

1.2 气体扩散模型

可燃气云发生气相爆轰的比率不高于总体积的 5%,且天然气的爆炸下限浓度为 5.3%,要计算输气管道泄漏产生的爆炸总冲量,首先须确认泄漏扩散浓度大于 5.3% 的天然气分布情况。

常用气体扩散模型包括高斯模型、BM 模型[8]、Sutton 模型和 FEM3 模型[9]等,考虑到输气管道泄漏状况,采用高斯烟羽模型进行分析。

高斯烟羽模型的浓度分布为

$$C(x,y,z,H)=\frac{Q'}{2\pi u\sigma_y\sigma_z}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{y^2}{\sigma_z^2}\right)\times\left[\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(z-H)^2}{\sigma_z^2}\right)+\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(z+H)^2}{\sigma_z^2}\right)\right]. \tag{6}$$

其中

$$\sigma_y=0.16x(1+0.0001x)^{-1/2},\ \sigma_y=0.12x.$$

式中,C 为下风方向 x、横向 y、距地面高度 z 处的泄漏气体浓度;H 为泄漏源有效高度;u 为源高 H 处的平均风速;Q' 为源的体积流量,$\mathrm{m^3/s}$;σ_y、σ_z 分别为水平、垂直方向扩散系数。

1.3 Matlab 模拟泄漏扩散过程

联立式(4)和式(6)并进行对数化转换,管道气体泄漏扩散模型为

$$\ln(\sigma_y\sigma_z)+\frac{y^2}{2\sigma y^2}+\frac{z^2}{2\sigma_z^2}=\ln\left(\frac{Q'}{\pi uC}\right). \tag{7}$$

将 $\sigma_y=0.16x(1+0.0001x)^{-\frac{1}{2}}$,$\sigma_z=0.12x$ 代入,得

$$\ln\left(\frac{Q'}{0.0394\pi uC}\right)-2\ln x-\frac{1}{2}\ln(1+0.0001x)=\frac{(1+0.0001x)y^2}{0.0392x^2}+\ln(\mathrm{e}^{-\frac{(z-H)^2}{0.0144x^2}}+\mathrm{e}^{-\frac{(z+H)^2}{0.0144x^2}}). \tag{8}$$

$$Q=\rho Q'. \tag{9}$$

泄漏量 Q'的表达式由式(4)确定。

结合陕京二线输气管道运行参数,取 $C_{\mathrm{D}}=1$,$p_1=6$ MPa,$\varphi=0.98$。泄漏孔一般为长条状,长度为管道内径的 20% ~100%,这里取 50%,陕京二线主管线均采用 X80 管线钢材料,外直径 1 219 mm,内直径 1 175 mm,取泄漏孔面积 $A=6$ mm^2,整理简化得:

$$z^2=(0.0288\ln(Q'/u)+0.1655)x^2-0.7347(1+0.0001x)y^2-0.0576x^2\ln x-0.0144x^2(1+0.0001x). \tag{10}$$

取风速 $u=2$ m/s,$Q'=8.3125$ m^3/s,泄漏方向为水平 x 轴方向,经拟合后的泄漏模型见图 1。

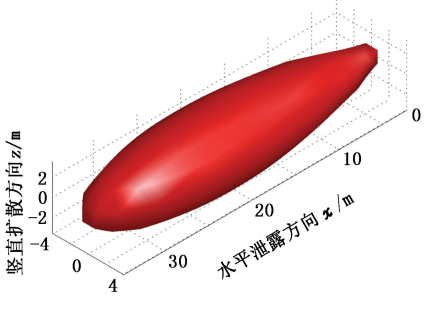


图 1 水平方向管道泄漏扩散模型

Fig. 1 Horizontal pipeline leakage diffusion model

不同管道内压时天然气泄漏扩散数据见表 1。

表 1　不同管道内压天然气泄漏扩散数据

Table 1　Natural gas concentration diffusion data over different internal pressure

管道内压 p/MPa	水平泄漏 x/m	水平扩散 y/m	竖直扩散 z/m	总扩散体积 V/m^3
4	29.37	7.04	6.04	653.57
6	35.99	8.63	7.40	1 203.16
8	41.58	9.97	8.55	1 854.92

1.4　TNT 当量法

TNT 当量法原理是把气云爆炸的破坏作用转化成 TNT 爆炸的破坏作用,从而把蒸气云的量转化成 TNT 当量。TNT 当量法关键模型:

$$W_{TNT}=aW_fQ_f/Q_{TNT}. \tag{11}$$

$$Z=R/W_{TNT}^{1/3}. \tag{12}$$

$$\Delta p=f(\sqrt[3]{W_{TNT}}/R). \tag{13}$$

式中,W_{TNT}、W_f 分别为蒸气云的 TNT 当量、燃料总质量,kg; Q_f、Q_{TNT}分别为蒸气的燃烧热与 TNT 的爆炸热。

以内压 $p=6$ MPa 为基本模型,其浓度达到爆炸最低浓度 5.3% 的总扩散体积为 1 203.16 m^3,天然气密度 0.717 kg/m^3,则天然气爆炸总质量为 862.67 kg。遵循最危险原则,取爆源释放率为 5%,即天然气真实爆炸质量为 $W_f=862.67\times5\%=43.13$ kg。根据 TNT 当量法,取天然气燃烧热值 $Q_f=54$ MJ/kg,得泄漏天然气 TNT 当量值 $W_{TNT}=20.70$ kg。

2　爆炸控制方程及数值模拟

2.1　控制方程

通过 TNT 当量法计算出泄漏天然气 TNT 当量值 $W_{TNT}=20.70$ kg。已知 TNT 密度为 1.63×10^3 kg/m^3,则 TNT 球半径为 144.76 mm。

TNT 爆轰速度为 6.930 km/s, C-J 压力为 21 GPa,爆轰产物状态方程采用 JWL 方程[10],该状态方程可以用来计算爆炸中由化学能转化成的压力。其压力和能量的关系可确定为

$$p=C_1\left(1-\frac{w}{r_1V'}\right)e^{-r_1V'}+C_2\left(1-\frac{w}{r_2V'}\right)e^{-r_2V'}+\frac{we}{V'}. \tag{14}$$

式中,V'为炸药相对体积;$e=4.29$ MJ/kg 为炸药初始比内能;C_1、C_2、r_1、r_2 和 w 为材料常数。

炸药 TNT 的材料参数可以假定为:$C_1=373.77$ GPa,$r_1=4.15$,$C_2=3.7471$ GPa,$r_2=0.9$,$w=0.35$。

数值计算中,初始温度 $T=300$ K,空气的材料模型假设为理想气体 EOS Ideal Gas 模型,其 Ideal Gas 状态方程为

$$p=(R+1)\rho e+p_{shift}. \tag{15}$$

式中,R 为理想气体常数;ρ 为空气密度。

其压力 p 和能量 E 的关系可确定为

$$p=(k-1)\rho E. \tag{16}$$

取空气密度 $\rho=1.225$ kg/m^3,绝热指数 $k=1.4$,为保证周围环境空气为一个标准大气压(101.332 kPa),将空气的初始内能设为 $E=206.8$ J/mm^3。

2.2　物理模型

利用 Ansys Workbench 建立 Pipeline-Solid 和 GAS-Fluid 模型,材料选取修正的 STEEL4340,管道网格划分单元大小为 80,用 GAS 模型网格进行局部划分。通过 Explicit Dynamics 模块导入 Autodyn 软件,加入空气和 TNT 材料,建立 Space 的 Euler-FCT 模型。物理模型示意图和变形探测点见图 2、3。其中两管道中心间距 S_2 分别设置为 2、3、4、5、6、7 m。架空天然气管道周围无障碍物,将 IdeaGas 未与 TNT 球直接接触表面的四个边界均设置成 Flow out 模式,以保证能量的流动特性。管道内壁内压为 6 MPa,管道 $z=0$ 端轴向位移 $v_z=0$ m/s。

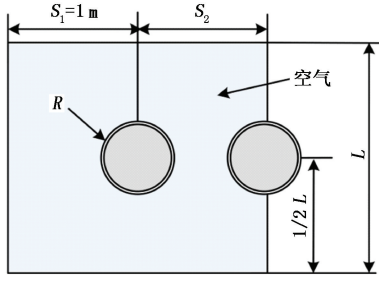


图 2　物理模型示意图

Fig. 2　Schematic diagram of physical model

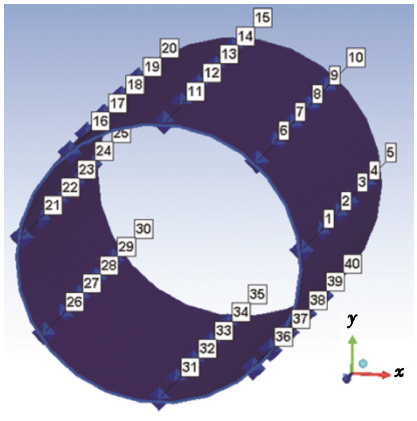


图 3　探测点分布图

Fig. 3　Gauge points distribution

3　结果分析

3.1　数值模拟结果

以并行间距 3 m 系列为例,通过对整体管道受

爆炸冲击的变形量进行分析确定最大变形位置。并以此位置的探测点为基本点,整体分析全部并行间距系列的最大变形量,进而确定不同并行间距下管道受冲击破坏程度。

因为管道在 z 轴方向呈 $v_z=0$ m/s 固定形式,这里只观测 x 轴、y 轴两个方向探测点的位移变化量。各系列探测点的位移随时间变化的最值见图 4。其对应的冲击超压最值曲线见图 5。

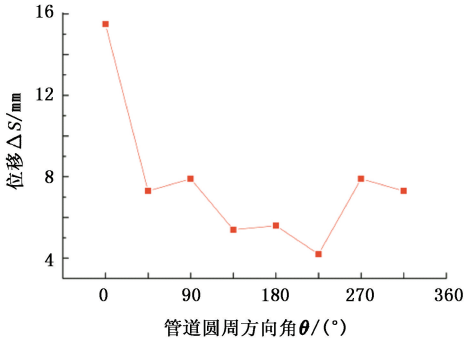


图 4 探测点位移最大值

Fig. 4 The maximum displacement of gauge points

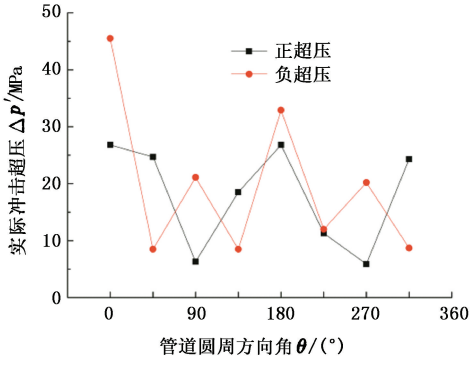


图 5 管道圆周方向所受实际冲击超压曲线

Fig. 5 Actual explosion overpressure curves of pipe direction circumference

探测点 1 ~5 系列为管道正对爆炸源位置,所受爆炸冲压最大,正压达 26.8 MPa,亦是管道最大变形位置,这是由冲击波传播过程中的正反射规律所致。另外由于冲击波存在环流作用,波阵面绕过管道顶部和底部向后传递时,管道正对爆炸源位置形成真空,负压达 45.5 MPa。管道背面与爆炸源处在同一水平面上的位置,即探测点 21 ~25 系列,其所受正负超压接近 1 ~5 系列,亦是由冲击波环流作用造成的。

对并行间距 3 m 系列管道受爆炸冲击的超压和变形量进行分析。结合冲击波对管道破坏规律,选定探测点 1 ~5 和 21 ~25 系列为基本探测点,对不同并行间距上基本探测点的位移、速度和所受超压进行管道变形分析。不同并行间距下冲击超压最值曲线见图 6,探测点 1、21 的位移最大值见图 7。

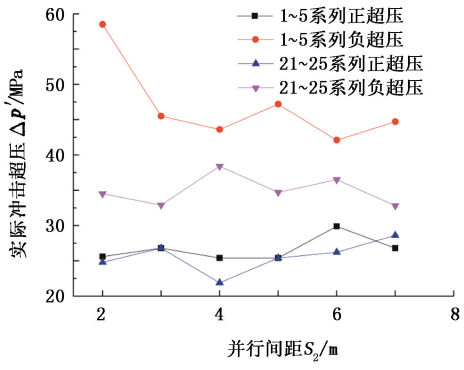


图 6 不同并行间距下实际冲击超压

Fig. 6 Actual explosion overpressure at different parallel distance

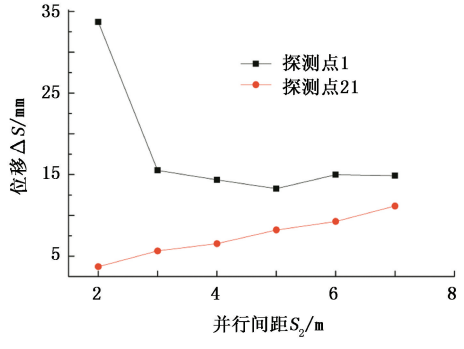


图 7 不同并行间距下探测点 1 和 21 位移最大值

Fig. 7 The maximum displacements of gauge points 1 and 21 at different parallel distance

管道正对爆炸源部位的变形量随着并行间距的增加逐渐降低,最大变形值在 2 m 间距系列达 33.7 mm。自并行间距 3 m 系列开始,管道变形量大幅降低至 15 mm,之后随着并行间距的增加,其管道变形量保持在 12 ~ 15 mm。其变形特点为:并行间距在 2 ~ 3 m 时,管道受冲击产生的破坏形式同时包括超压破坏和冲量破坏,超压破坏造成管道的大幅变形,即超压破坏起主导地位;并行间距在 3 ~ 4 m 时,变形时间长,说明其变形受超压破坏和冲量破坏同时作用。管道爆炸对并行管线的冲击效应大幅降低,冲击波超压开始向四周均匀扩散,无法对管道形成集中超压破坏,管道所受冲量破坏略大于超压破坏;并行间距大于 4 m 后,管道受管线爆炸产生的变形主要由爆轰波超压破坏所致,后续的冲量破坏对管道变形不起决定性作用。

3.2 超压理论计算公式

气体爆炸产生的冲击波在前进过程中遇到管壁会发生正反射、斜反射、叠加和环流等现象,其超压

峰值远大于自由场的压力,破坏效应明显。计算表明,当强入射冲击波在刚性壁面上发生反射时,仅正反射波阵面上的压力即可达到入射冲击波阵面压力的 8 倍[11]。

地上管线的爆炸特征长度为 $Z=\frac{R}{W_{\mathrm{TNT}}^{1/3}}$,根据式(13)即可计算不同冲击距离下爆炸冲击波峰超压。用 Henrych 经验公式[12]计算冲击波峰超压为

$$\Delta p=\begin{cases}\dfrac{1.407\,17}{Z}+\dfrac{0.553\,97}{Z^2}-\dfrac{0.035\,72}{Z^3}+\dfrac{0.000\,625}{Z^4}, \\ \qquad 0.05\leqslant Z\leqslant 0.3; \\ \dfrac{0.619\,38}{Z}-\dfrac{0.032\,62}{Z^2}+\dfrac{0.213\,24}{Z^3},\ 0.3\leqslant Z\leqslant 1; \\ \dfrac{0.066\,2}{Z}+\dfrac{0.405}{Z^2}+\dfrac{0.328\,8}{Z^3},\ 1\leqslant Z\leqslant 10.\end{cases} \tag{17}$$

以并行间距 2 m 为例,采用 Henrych 经验公式计算冲击波峰超压。因实际冲击波传播间距须减去管道半径,即 1.39 m,则爆炸特征长度 $z=0.506$,代入式(17)得冲击超压 $\Delta p=2.689$ MPa。因冲击波存在正反射、斜反射和叠加等现象,实际冲击超压取保守估计:$\Delta p'=9\Delta p=24.68$ MPa。由图 6 可得,并行间距 2 m 时探测点 1 ~ 5 系列数值计算所得超压为 25.6 MPa,该值与探测点所受正超压均值误差为

$$\Delta f=\left|\frac{24.68-25.6}{24.68}\right|\times 100\%=3.7\%.$$

并行间距 2 m 时模拟值与理论值十分吻合,误差在 5% 以内,说明利用 Autodyn 模拟管道爆炸冲击过程是可行的,数值结果具有较高置信度。

3.3　管道受冲击失效风险评价

由于管道背部最大变形量小于正面变形量,以管道正面变形量为参考值,判断管道变形的风险。采用管道应变设计准则分析管道受冲击的失效风险。

基于应变的管道椭圆化设计准则[13]为

$$\Delta\theta=2\left(\frac{D_{\max}-D_{\min}}{D_{\max}+D_{\min}}\right)\leqslant\Delta\theta_{\mathrm{crit}}. \tag{17}$$

式中,$\Delta\theta$ 为无量纲椭圆度;$D_{\max}$、$D_{\min}$分别为管道外径最大值和管道内径最小值;$\Delta\theta_{\mathrm{crit}}$为临界无量纲椭圆度,这里取 $\Delta\theta_{\mathrm{crit}}=3\%$。

将各并行间距系列的管道变形量代入式(17),当并行间距分别为 2、3、4、5、6、7 m 时,其椭圆度分别为 5.52%、2.50%、2.35%、2.18%、2.46% 和 2.44%。

只有在并行间距为 2 m 时,管道变形超出椭圆极限;并行间距不小于 3 m 时,管道变形程度未超出椭圆极限。但考虑到爆炸后管道的后燃烧效应及并行间距小于 5 m 时管道所受冲击破坏以冲量破坏为主,管道依然存在运行风险。并行间距大于等于 5 m 时,管道受爆炸冲击后存在超压破坏风险,但变形量未超出应变极限规定,运行风险低。

4　结　论

(1)架空管线受并行天然气管线爆炸冲击产生的变形破坏为超压破坏和冲量破坏两种形式。

(2)验证了数值计算方法的可行性,其结果有较高置信度。

(3)架空管道大变形位置为正对爆炸源最近点和背对爆炸源最远点。其变形原因在 $t=20$ ms 之前以超压破坏为主;20 ms 之后,若并行间距小于等于 4 m,大变形仍受冲量破坏影响;若并行间距大于 4 m,可忽略冲量破坏对管道的变形作用。

(4)并行安全间距分为:一级风险距离为 0 ~ 2 m,此并行距离内管道极易发生大变形破坏。若管道敷设环境苛刻,对于 V 形沟等狭长地带,至少须保证 2 m 的并行间距;二级风险距离为 2 ~ 5 m,该并行间距下管道受爆炸冲击产生的破坏风险较低,但考虑到后燃烧效应,尽量避免将并行间距设置在此范围;三级风险距离为 5 m 以上,在此并行间距下管线爆炸基本不会对并行管线产生破坏效应。

参考文献:

[1] 戚爱华. 我国油气管道运输发展现状及问题分析[J]. 国际石油经济,2009,17(12):57-59.
QI Ai-hua. Present development situation and problem analysis of oil and gas pipeline in our country[J]. International Petroleum Economics, 2009,17(12):57-59.

[2] 张华,赵新伟,陈娟利,等. 并行管道风险因素与事故交互作用分析[J]. 管道技术与设备,2010,5:52-55.
ZHANG Hua, ZHAO Xin-wei, CHEN Juan-li, et al. Risk and accident interaction analysis of parallel pipelines [J]. Pipeline Technique and Equipment, 2010,5:52-55.

[3] 许砚新,马学海,庞宝华,等. 天然气管道与原油管道并行敷设的安全间距[J]. 油气储运,2011,30(11):816-818.
XU Yan-xin, MA Xue-hai, PANG Bao-hua, et al. Nature gas pipeline security laying distance with parallel oil pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2011,30(11):816-818.

[4] CDP-G-OGP-PL-001-2010-1 油气管道并行敷设设计规

定[S]. 北京:中国石油天然气股份有限公司天然气与管道分公司,2010-01.

[5] LEIS B N, PIMPUTKAR S M, GHADIALI N D. Line rupture and the spacing of parallel lines[G]//Max Toch PRCI Publication, Virginia: Pipeline Research Council International, 2002.

[6] 向波. 并行管道安全间距及保护措施研究[J]. 天然气与石油,2009,27(3):1-4.
XIANG Bo. Research of parallel pipeline safety spacing and protection [J]. Natural Gas and Oil, 2009,27(3):1-4.

[7] 朱彦凝. 高压天然气管道孔口泄漏扩散浓度与范围仿真探讨[J]. 安全,2009,30(4):4-7.
ZHU Yan-ning. Simulation of high pressure natural gas pipeline orifice leakage diffusion concentration and scope [J]. Safety, 2009,30(4):4-7.

[8] ERMAK D L, CHAN S T, MORGAN D L, et al. A comparison of dense gas dispersion model simulations with burro series LNG spill test results[J]. Journal of Hazardous Materials,1982,76(6):129-160.

[9] CHAN S T, ERMAK D L. Morris FEM3 model simulations of selected Thorney Island phase I trials[J]. Journal of Hazardous Materials, 1987,16(3):267-292.

[10] JACOBS S J. On the equation of state for detonation products at high desity: 12th Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute,c1969.

[11] 宁建国,王成,马天宝. 爆炸与冲击动力学[M]. 北京:国防工业出版社,2010:110-113.

[12] 杨鑫,石少卿,程鹏飞. 爆炸冲击波在空气中传播规律的经验公式对比及数值模拟[J]. 岩土工程,2007,27(5):71-73.
YANG Xin, SHI Shao-qing, CHENG Peng-fei. The empirical formulas and numerical comparison of explosion shock wave in air[J]. Geotechnical Engineering, 2007,27(5):71-73.

[13] DNV-OS-F101. Submarine pipeline systems[S]. Norway: DET NORSKE VERITAS, 2010.

(编辑 沈玉英)

(上接第 167 页)

[21] SHI B H, GONG J, SUN C Y, et al. An inward and outward natural gas hydrates growth shell model considering intrinsic kinetics, mass and heat transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2011,171:1308-1316.

[22] GONG J, SHI B H, ZHAO J K. Natural gas hydrate shell model in gas-slurry pipeline flow[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2010,19(3):261-263.

[23] LEE J D, SUSILO R, ENGLEZOS P. Methane-ethane and methane-propane hydrate formation and decomposition on water droplets[J]. Chemical Engineering Science, 2005,60:4203-4212.

[24] MOUDRAKOVSKI I L, MCLAURIN G E, RATCLIFFE C I, et al. Methane and carbon dioxide hydrate formation in water droplets: spatially resolved measurements from magnetic resonance micro imaging[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004,108:17591-17595.

[25] MORI Y H, MOCHIZUKI T. Mass transport across clathrate hydrate films—a capillary permeation model [J]. Chemical Engineering Science, 1997,52(20): 3613-3616.

[26] MOCHIZUKI T, MORI Y H. Clathrate hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries-numerical heat transfer study[J]. Journal of Crystal Growth, 2006,290:642-652

[27] 丁垚,宫敬,彭宇. 四丁基溴化铵水合物的生成-分解特性[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2011,35(4):150-153.
DING Yao, GONG Jing, PENG Yu. Formation-dissociation characteristics of TBAB hydrate[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011,5(4):150-153.

[28] 陈光进,郭天民. 水合物生成过程的热力学研究[J]. 石油大学学报:自然科学版, 1995(s1):88-92.
CHEN Guang-jin, GUO Tian-min. Thermodynamics study of hydrate formation[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 1995(s1):88-92.

(编辑 徐会永)