I型和II型结构气体水合物的记忆效应

刘 瑜 赵佳飞 郭长松 宋永臣* 刘卫国 程传晓
叶陈诚 薛铠华

(大连理工大学教育部海洋能源利用与节能重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 利用水合物二次生成实验装置, 采用“定容法”对I型(甲烷、二氧化碳)和II型(丙烷)结构气体水合物的二次生成进行了实验, 研究了不同结构水合物(I型、II型)彼此间的记忆效应, 发现水合物生成过程存在明显的诱导期, I型结构水合物间在二次生成过程中存在着记忆效应. I型与II型结构水合物之间在相互二次生成过程中存在着显著的记忆效应.

关键词: 诱导时间; 二次生成; 记忆效应; 多孔介质; 气体水合物

中图分类号: O642

Memory Effects of Structure I and II Gas Hydrates

LIU Yu ZHAO Jia-Fei GUO Chang-Song SONG Yong-Chen* LIU Wei-Guo
CHENG Chuan-Xiao YE Chen-Cheng XUE Kai-Hua

(Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology,
Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: We studied the reformation processes for structure I (sl) (methane, carbon dioxide) and structure II (sII) (propane) gas hydrates experimentally and investigated the memory effects between sl and sII hydrates using a constant-volume system. During these experiments, the induction period for hydrate formation was observed. Moreover, we also found that there were obvious memory effects in secondary formation of sl gas hydrates as well as in alternate secondary formation of sl and sII gas hydrates.

Key Words: Induction time; Reformation; Memory effect; Porous media; Gas hydrate

1 引言

天然气水合物是天然气与水分子在低温高压条件下形成的非化学计量型的笼形化合物.¹ 在理想状态下, 每标准立方米的水合物可储存 160–180 立方米气体分子.^{2,3} 在笼型水合物中, 水分子主体形成点阵结构, 气体分子客体填充于点阵间的空穴, 形成点阵的水分子之间由较强的氢键结合, 而气体分子和

水分子之间的作用力为范德华力, 笼形结构空间的大小与客体分子相互匹配形成稳定的水合物.⁴ 现已发现的气体水合物结构有三种, 即结构I型、结构II型和结构H型. 二氧化碳和甲烷均能形成结构I型水合物, 其中甲烷由于分子体积较小, 可同时进入I型水合物笼形结构的小晶穴及大晶穴当中, 而二氧化碳由于本身体积较大, 只能进入大晶穴.⁵ 较大的

Received: March 3, 2011; Revised: March 28, 2011; Published on Web: May 12, 2011.

*Corresponding author. Email: powere@dlut.edu.cn; Tel: +86-15941197989.

The project was supported by the Key Program of National Natural Science Foundation of China (50736001), National Natural Science Foundation of China (51006017), National High Technology Research and Development Program of China (863) (2006AA09209-5), National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB219507).

国家自然科学基金重点项目(50736001), 国家自然科学基金(51006017), 国家高技术研究发展计划项目(863) (2006AA09209-5)及国家重点基础研究发展计划项目(973) (2009CB219507)资助

客体分子如 C_3H_8 等气体分子只能进入II型水合物的大晶穴,因此只能形成结构II型水合物.更大的客体分子须与小分子一起形成结构II型或H型水合物,如正丁烷、环己烷、环辛烷等.⁶

目前对于气体水合物的应用研究主要体现在三个方面,⁷⁻¹²一是防止油气输送和加工设备中形成水合物,即水合物形成抑制作用的研究;二是以水合物方式对天然气进行储存和运输,其中如何提高水合物的生成速率和储气密度、缩短诱导时间是高效储存气体的关键;三是自然界储层中天然气水合物资源的开采研究.在前两项应用研究中,诱导时间的研究起着至关重要的作用,较长的诱导时间可以使气体在传输过程中避免水合物的生成,有效地解决天然气输送过程中的堵塞现象;而较短的诱导时间有利于水合物的快速形成,可以有效地进行气体工业储存与运输.因此,诱导时间是个非常重要的动力学参数,可作为水合物形成快慢的有效判断标准之一.了解和把握诱导时间以及其影响因素,对建立衡量抑制剂或促进剂的评价方法和标准,以及对天然气水合物储运技术的发展将起到积极而重要的作用.

在研究过程中,诱导时间已引起了研究人员的广泛关注,Makogon¹³首次强调了水的分子结构和性质对水合物生成机制的重要性,并认为水的状态是影响水合物诱导时间的主要因素之一.Vysniauskas和Bishnoi¹⁴研究了不同水源对诱导时间的影响,实验发现采用分解水合物的水二次生成水合物比使用去离子水所需的诱导时间明显减短.这种在相同的反应条件和反应介质中出现的诱导时间缩短的现象被称为水合物生成过程中的“记忆效应”.记忆效应的产生与水合物生成水有着密切关系,生成过水合物的分解水,其分子运动会受到一定限制,分子结构排列更有规则,更容易形成水合物晶核,促使了诱导时间缩短.^{15,16}另外,分子力学的相关研究发现,水合物分解水的五面体环等残余结构可以在315 K温度以下保持稳定,将可以使得水合物成核的平均诱导时间大幅度减小.Guo等¹⁷对水合物记忆效应进行了进一步研究并提出了笼子吸附假说,他们通过开展约束型分子动力学模拟计算,证明笼子和甲烷之间存在较强的吸附作用,并且证明了这种吸附作用与笼子内的客体分子无关.Nerheim等¹⁸利用激光散射技术研究了气体水合物晶核的形成,证明了水的结构化程度越深,诱导时间越短的结论.刘昌岭等¹⁹

利用电学探测技术研究二氧化碳水合物成核过程,发现诱导时间随着实验重复次数明显减小,进一步证明了水合物生成诱导时间受到水分子记忆效应的显著影响.

目前,对于水合物“记忆效应”的研究,主要集中于同一客体(气体)二次或多次生成水合物的诱导时间上,而对于不同客体(气体)水合物间的“记忆效应”研究还较少.随着气体水合物技术研究的不断深入,二氧化碳的水合物封存、甲烷气的水合物储运以及混合气体的水合物分离等技术,都将涉及不同气体间利用彼此水合物分解水再次生成水合物的过程.因此,本文利用实验室自行研制的水合物生成实验装置,采用日本进口标准玻璃砂模拟多孔介质进行实验,对I、II型结构气体水合物(CH_4 、 CO_2 、 C_3H_8)之间的记忆性进行了讨论分析.

2 实验部分

在实验研究过程中,诱导时间可以定义为水合反应开始到系统某状态参数随时间开始急剧变化所需要的时间,这种定义在实验过程中具有可操作性,可以通过实验测得参数(如气体消耗量、系统温度、系统压力)作为诱导时间判断依据.因此,本文研究中,结合实验装置特点,采用图解法判定诱导时间,即根据实验数据(压力、温度)绘制成随时间变化的曲线,在水合物反应的系统参数-时间曲线图上,以参数的时间变化曲线的拐点作为诱导时间的终止点,进而确定气体水合物的诱导时间.

2.1 实验装置

本实验装置如图1所示,可用于气体水合物的生成、分解以及相关特性实验研究,可对反应体系的温度、压力及实验过程中气体流量等参数进行精确控制并通过工控机及D/A模块连续测量、自动记录.

在实验装置图1中,高压反应釜采用法兰盘式结构,由316不锈钢制成,耐压30 MPa,反应釜尺寸为 $\Phi 49.5\text{ mm} \times 250\text{ mm}$,在反应釜圆柱轴心方向上开设5个等距离的热电偶接口,各口的位置间隔35 mm,由于安装的热电偶造成有效体积的下降,实验过程中通过注水测量反应釜的有效体积为 460 cm^3 .选用美国Swagelok公司的不锈钢管道、阀门和连接件,能够保证整个系统最高压力达到30 MPa.实验过程中利用低温实验室获得稳定的低温环境,依靠大型高精度恒温槽精确控制水浴温度,控制精度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$.自动泵由江苏海安公司生产,压力控制

图1 实验装置系统图

Fig.1 Diagram of the experimental equipment

精度达到 ± 0.1 MPa. 使用日本长野计器株式会社生产的精度为 ± 0.05 °C的热电偶和精度为 ± 0.01 MPa的压力传感器进行温度和压力测量, 温度、压力信号由Advantech公司的数据采集模块采集并传送给工控机, 然后由工控组态软件MCGS进行数据处理.

2.2 实验材料

实验采用日本AS-ONE公司生产的玻璃砂, 该玻璃砂为等径球体堆积成多孔介质模拟水合物储层环境, 玻璃砂粒径以及模拟堆积层孔隙度和渗透率数据如表1所示, 实验过程中采用单一粒径玻璃砂模拟堆积层, 对其孔隙度和渗透率进行了重复测量, 测试结果显示模拟堆积层孔隙度、渗透率等基本物性参数具有很好的一致性.²⁰ 实验用甲烷、二氧化碳与丙烷由大连光明特种气体有限公司生产, 体积分数分别为99.99%、99.99%、99%, 所用水为去离子水.

2.3 实验步骤

(1) 在玻璃砂模拟的多孔介质中, 在设定的实验条件下生成二氧化碳水合物, 根据数据曲线确定诱导时间, 具体实验操作过程如下: 蒸馏水清洗反应釜三次并用风筒吹干; 交替缓慢添加去离子水和玻璃砂, 期间不断震动反应釜, 使玻璃砂均匀而紧密地填充在反应釜中; 填砂结束后拧紧法兰盘螺栓将玻璃砂压实; 连接管路, 用高压氮气检查管路是否泄

漏并进行扫气, 完毕后抽真空; 向反应釜定压注入二氧化碳气体, 驱出一定量的自由水, 测量驱水量即为反应釜内气体所占体积; 开启工控机采集数据, 开启恒温槽控制反应釜内温度保持在初始值10.0 °C, 用自动泵向反应釜内注入二氧化碳气体使压力达到初始值4.72 MPa; 待反应釜温度与压力稳定在初始值后将反应釜内温度降至实验温度5.0 °C, 观察温度与压力变化情况, 当温度出现明显升高并且压力急剧下降时认为水合物开始生成, 压力不再变化时水合物生成结束; 根据采集的实验数据作出温度与压力随时间变化曲线, 确定诱导时间.

(2) 在玻璃砂模拟的多孔介质中进行甲烷水合物的生成与分解, 收集甲烷水合物分解水, 具体实验操作过程如下: 在玻璃砂模拟的多孔介质中生成甲烷水合物, 步骤同(1), 实验初始压力为8.72 MPa, 初始温度为16.6 °C, 反应釜降温至实验温度1.0 °C; 水合物生成结束后, 将反应釜升温至25.0 °C使甲烷水合物完全分解, 缓慢打开反应釜出口端阀门, 釜内高压气体将甲烷水合物分解水驱出, 收集水合物分解水; 由于甲烷在标准大气压, 温度为25.0 °C的条件下难溶于水($0.0015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 收集到分解水中甲烷气忽略不计; 向反应釜补充去离子水按上述步骤再次生成甲烷水合物, 水合物升温降压分解, 再次收集分解水; 经过反复操作, 收集到足够量的水合物分解水.

(3) 利用收集的甲烷水合物分解水在玻璃砂模拟的多孔介质中生成二氧化碳水合物, 实验过程同步骤(1).

表1 玻璃砂堆积层的特性参数

Table 1 Parameters of glass beads stack layers character

No.	d/mm	$V_{\text{initio}}/\text{mL}$	$V_{\text{water}}/\text{mL}$	$V_{\text{glass}}/\text{mL}$	ϕ	$K/\mu\text{m}^2$
BZ-06	0.605	460	163	297	0.354	33.28

ϕ : porosity, K : permeability

(4) 在玻璃砂模拟的多孔介质中进行丙烷水合物的生成与分解, 收集丙烷水合物分解水.

(5) 利用收集的丙烷水合物分解水在玻璃砂模拟的多孔介质中生成二氧化碳水合物, 实验过程同步步骤(1).

(6) 对比分析在相同二氧化碳水合物生成实验条件下, 利用甲烷、丙烷水合物分解水以及去离子水生成二氧化碳水合物的记忆性.

(7) 在玻璃砂模拟的多孔介质中生成甲烷水合物, 步骤同(1). 实验初始压力 8.72 MPa, 初始温度 16.6 °C, 反应釜降温至实验温度 1.0 °C, 观察温度与压力的变化情况作出温度与压力随时间变化曲线, 确定诱导时间.

(8) 在玻璃砂模拟的多孔介质中生成分解二氧化碳水合物, 利用分解水生成甲烷水合物. 生成过程同步步骤(1); 生成后将反应釜升温至 25.0 °C 使其完全分解, 并收集分解水; 而后按照步骤(7)生成甲烷水合物.

(9) 在玻璃砂模拟的多孔介质中进行丙烷水合物的生成与分解, 收集丙烷水合物分解水, 同步步骤(4). 利用收集的丙烷水合物分解水在玻璃砂模拟的多孔介质中生成甲烷水合物, 实验过程同步步骤(7).

(10) 对比分析在相同实验条件下, 利用二氧化碳、丙烷水合物分解水生成甲烷水合物的记忆性.

3 结果与讨论

利用上述设备和材料, 按照实验步骤在玻璃砂模拟的多孔介质中进行了 I 型、II 型结构水合物间的二次生成实验.

3.1 I 型结构水合物(甲烷、二氧化碳)间二次生成实验

图 2 为二氧化碳水合物生成过程中压力与温度曲线, 实验开始阶段, 控制反应釜内温度在设定的初始值 10.0 °C, 注入二氧化碳气体达到初始压力 4.72 MPa. 随着冷库与恒温槽的开启, 约 40 min 后反应釜温度迅速从设定的初始值降温至实验温度 5.0 °C, 受温度影响反应釜压力从 4.72 MPa 降至 4.14 MPa, 而后温度曲线缓慢上升, 受温度影响压力小幅波动, 说明二氧化碳水合物成核过程释放一定热量. 如图 2 所示, 在 BC 段反应釜压力突然大幅度下降, 同时也相应地观测到了温度上升, 说明水合物在短时间内大量生成. 因此, 判断 B 点为诱导期结束点, 其对应的时间约为 216 min, AB 段为诱导期, 诱导时间为

图 2 二氧化碳水合物生成温度与压力变化曲线
Fig.2 Pressure and temperature curves of carbon dioxide hydrate formation

176 min. 图中 BC 段为水合物生长期, 生长期开始阶段由于孔隙水中晶核浓度较高, 水合物的生成速率较快. 随着反应的进行, 不断生成的水合物消耗大量晶核, 溶液中晶核的浓度降低, 使生成速率逐渐下降. 在降压结束后相当长一段时间内系统保持稳定, C 点为水合物生成结束点, 生成时间约 240 min.

图 3 为利用甲烷水合物分解水生成二氧化碳水合物过程中温度与压力变化曲线, 当反应釜温度降至实验预设温度 5.0 °C (图中 A 点) 时, 有水合物迅速生成. 反应釜内水合物剧烈生成导致温度迅速上升达到 4.0 °C (图中 AB 段), 同时可以观测到反应釜内压力迅速下降, 直至生成结束. C 点为水合物生成期结束点, 生成时间约 50 min, 在水合物的整体生成过程中没有观察到明显的水合物诱导时间. 为了验证甲烷水合物分解水对二氧化碳水合物的记忆效

图 3 甲烷水合物分解水生成二氧化碳水合物温度与压力变化曲线
Fig.3 Pressure and temperature curves of carbon dioxide hydrate formation by using water of methane hydrate dissociation

应,进行了重复实验如图3所示,重复实验得到了相同的实验结果,甲烷水合物分解水对二氧化碳水合物生成有着明显的记忆效应,重复实验中二氧化碳水合物生成时间约为60 min.

图4为利用甲烷水合物分解水和利用去离子水分别生成二氧化碳水合物过程中的压力变化对比图,从图中可以明显观察到利用去离子水生成二氧化碳水合物的诱导时间约176 min,而利用甲烷水合物分解水生成二氧化碳水合物过程中诱导时间非常短,水合物生成迅速,因此实验表明甲烷水合物分解水生成二氧化碳水合物过程中存在着明显的记忆效应.

为了研究二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物的记忆性,本文同样利用二氧化碳水合物分解水生成了甲烷水合物,其生成过程的温度与压力变化如图5所示.实验发现反应釜在降温过程中即有水合物迅速生成,水合物短时间内大量生成,反应釜温度明显快速上升了 5°C (如图5中B点).图中FA段为水合物生成期,由于水合物不断生成使压力曲线持续下降,对应的温度逐渐上升.在GA段水合物生成速率突然加快,使压力迅速下降同时温度有一个小幅升高(C点).在水合物整个生成过程中没有观察到明显的诱导期,A点为水合物生成结束点,生成时间约380 min.重复实验过程获得了相似的实验结果,压力曲线D点为水合物生成结束点,整个生成时间约300 min.

图6为二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物与甲烷水合物一次生成的压力对比曲线,图中a为利用去离子水生成甲烷水合物的压力变化曲线,曲

图4 甲烷水合物分解水生成二氧化碳水合物与二氧化碳水合物生成压力对比

Fig.4 Comparison of pressure curves of carbon dioxide hydrate by using water of methane hydrate dissociation or not

图5 二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物温度与压力变化曲线

Fig.5 Pressure and temperature curves of methane hydrate formation by using water of carbon hydrate dissociation

线上AB段为诱导期,诱导时间约4250 min. b为利用二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物压力变化曲线.可以发现在二氧化碳水合物分解水中,甲烷水合物生成迅速,水合物生成过程中没有观察到明显的诱导期,图中C点为水合物生成结束点,生成时间约380 min.利用二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物的重复实验也得到相同的结论(图中曲线c).实验结果表明二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物过程中同样存在着明显的记忆效应.

3.2 I型(甲烷、二氧化碳)、II型(丙烷)结构水合物间二次生成实验

本文进一步实验测试了I型与II型结构水合物间的记忆效应,图7为II型结构水合物丙烷水合物分解水生成I型水合物(甲烷水合物)温度与压力曲线,图8为丙烷水合物分解水生成甲烷水合物与甲

图6 二氧化碳水合物分解水生成甲烷水合物与甲烷水合物一次生成的压力对比曲线

Fig.6 Comparison of pressure curves of methane hydrate by using water of carbon dioxide hydrate dissociation and deionized water

图7 丙烷水合物分解水生成甲烷水合物温度与压力曲线
Fig.7 Temperature and pressure curves of propane hydrate formation

烷水合物一次生成的压力对比曲线。

如图7所示,在反应釜降温至实验温度 1.0°C 时,即有水合物迅速生成,釜内温度有一 1.0°C 幅度的跳跃(图中A点),对应压力迅速下降,随着水合物的生成,此后温度逐渐上升,反应釜内压力持续下降直至水合物生成结束,在整个实验过程中同样没有观察到明显的诱导期,C点为水合物生成结束点,整个水合物生成时间约210 min.而在图8中,a为利用去离子水生成甲烷水合物压力变化曲线,AB段为诱导期,诱导时间约4250 min. b为利用丙烷水合物分解水生成甲烷水合物的压力变化曲线,C点为水合物生成结束点,生成时间约350 min,实验过程中没有观察到明显的诱导期. c为丙烷水合物分解水生成甲烷水合物重复实验的压力的变化曲线,曲线上D点为水合物生成结束点,生成时间约613 min,实

图8 丙烷水合物分解水生成甲烷水合物与甲烷水合物一次生成的压力对比
Fig.8 Comparison of pressure curves of methane hydrate by using water of propane hydrate dissociation or not

图9 丙烷水合物分解水生成二氧化碳水合物与二氧化碳水合物一次生成的压力对比
Fig.9 Comparison of pressure curves of carbon dioxide hydrate by using water of propane hydrate dissociation or not

验过程诱导期也非常短暂.如图7和图8所示,实验测试表明丙烷水合物分解水生成甲烷水合物过程中存在明显的记忆效应。

同时为了研究丙烷水合物分解水生成二氧化碳水合物过程中的记忆性,本文分别用丙烷水合物分解水与去离子水生成了二氧化碳水合物,实验结果如图9所示.图9中a为利用去离子水生成二氧化碳水合物过程中压力变化曲线,AB段为二氧化碳水合物生成的诱导期,诱导时间约4250 min,生成时间约240 min. b为利用丙烷水合物分解水生成二氧化碳水合物的压力变化曲线,实验过程中没有观察到明显的诱导期,C点为水合物生成结束点,生成时间约50 min. c为利用丙烷水合物分解水生成二氧化碳水合物重复实验压力曲线,实验过程中没有观察到诱导期,D点为水合物生成结束点,生成时间约55 min.因此,实验结果同样表明在丙烷水合物分解水生成二氧化碳水合物过程中存在明显的记忆效应。

4 结论

通过对不同气体水合物二次生成进行实验研究可以得出以下结论: I型结构甲烷水合物与二氧化碳水合物之间,在二次生成过程中彼此间存在着明显的记忆效应; I型结构甲烷、二氧化碳水合物与II型结构丙烷水合物间,在二次生成过程中彼此同样存在明显的记忆效应. 本文对于不同气体水合物个体间二次生成特性的研究,获得了不同客体气体水合物间的记忆效应,研究成果对于未来气体的水合物法储运、混合气体的水合物法分离以及二氧化碳分

子置换法开采天然气水合物等相关研究将具有较好的参考价值.

References

- (1) Li, J. P.; Liang, D. Q.; Guo, K. H.; Wang, R. Z.; Fan, S. S. *Energ. Convers. Manage.* **2006**, 47 (2), 201.
- (2) Wang, J. B.; Guo, X. Q.; Chen, G. J.; Li, Z. Z.; Yang, L. Y. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **2007**, 21 (4), 715. [王金宝, 郭绪强, 陈光进, 李遵照, 杨兰英. 高校化学工程学报, **2007**, 21 (4), 715.]
- (3) Yan, L. J.; Chen, G. J.; Pang, W. X.; Liu, J. J. *Phys. Chem. B* **2005**, 109 (12), 6025.
- (4) Fan, S. S.; Guo, T. M. *Chemical Industry and Engineering Progress* **1999**, No. 1, 5. [樊栓狮, 郭天民. 化工进展, **1999**, No. 1, 5.]
- (5) Sloan, E. D. *Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.
- (6) Chen, G. J.; Sun, C. Y.; Ma, Q. L. *Science and Technology of Gas Hydrates*; Chemical Industry Press: Beijing, 2007; pp 7–10. [陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2007: 7–10.]
- (7) Gnanendran, N.; Amin, R. J. *Petrol. Sci. Eng.* **2003**, No. 40, 37.
- (8) Jin, X. L. *Natural Gas Geoscience* **2001**, 12 (1), 122. [金翔龙. 天然气地球科学, **2001**, 12 (1), 122.]
- (9) Song, Y.; Xia, X. Y. *Natural Gas Geoscience* **2001**, 12 (1), 3. [宋 岩, 夏新宇. 天然气地球科学, **2001**, 12 (1), 3.]
- (10) Liu, N.; Liu, D. P.; Xie, Y. M. *Proceedings of the CSEE*, **2009**, 29 (14), 36. [刘 妮, 刘道平, 谢应明. 中国电机工程学报, **2009**, 29 (14), 36.]
- (11) Xia, X. Y.; Dai, J. X.; Song, Y. *Natural Gas Geoscience* **2001**, 12 (1), 13. [夏新宇, 戴金星, 宋 岩. 天然气地球科学, **2001**, 12 (1), 13.]
- (12) Shi, D.; Zheng, J. W. *Advanced in Sciences* **1999**, 14 (4), 330. [史 斗, 郑军卫. 地球科学进展, **1999**, 14 (4), 330.]
- (13) Makogon, Y. F. *Hydrate of Nature Gas*; Pennwell: USA, 1981.
- (14) Vysniauskas, A.; Bishnoi, P. R. *Chem. Eng. Sci.* **1983**, 38, 1061.
- (15) Wang, Y. Y.; Zhang, S. M.; Guo, L. H. *Journal of Harbin Institute of Technology* **2005**, 37 (1), 40. [王玉银, 张素梅, 郭兰慧. 哈尔滨工业大学学报, **2005**, 37 (1), 40.]
- (16) Hayfeh, M. H.; Brussel, M. K. *Electricity and Magnetism*; John Wiley & Sons: New York, 1985; pp 336–345.
- (17) Guo, G. J.; Li, M.; Zhang, Y. G.; Wu, C. H. *J. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10427.
- (18) Nerheim, R. M.; Thorm, S.; Emil, K. S. *Investigation of Gas Hydrate Formation Kinetics by Laser Lightscattering*; Norwegian Institute of Technology: Trondheim, Norway, 1993.
- (19) Chen, Q.; Liu, C. L.; Ye, Y. G.; Diao, S. B.; Zhang, J. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* **2008**, 24 (3), 347. [陈 强, 刘昌岭, 业渝光, 刁少波, 张 剑. 石油学报 (石油加工), **2008**, 24 (3), 347.]
- (20) Yang, M. J. *Study of Hydrate Formation and Dissociation in Site Conditions*. Ph. D. Dissertation, Dalian University of Technology, Dalian, 2010. [杨明军. 原位条件下水合物形成与分解研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.]