

# 多相混输管道水合物生成及其浆液输送

官敬, 史博会, 吕晓方

(中国石油大学油气管道输送安全国家工程实验室, 北京 102249)

**摘要:**根据经典的理论研究,依托良好的实验条件,对多相混输管道水合物生成及其浆液输送规律进行研究。结果表明:综合结晶本征动力学传热与传质所建立的水合物壳双向生长模型能有效预测油水乳状液下水合物生成过程中的气体消耗量;在高压水合物生成实验环道上,借助 FBRM(颗粒粒度分析仪)和 PVM(颗粒录影显微仪)设备可探究水合物生成过程中颗粒/液滴的分布规律;考虑到多相混输管道水合物浆液的输送安全性,流动须满足“最低安全流量”的要求;在高压水合物生成实验环道上,可直观研究不同含水率下天然气-水合物浆液的流型特点。

**关键词:**天然气水合物;生成动力学模型;多相流动;浆液输送;流型

**中图分类号:**TE 832 **文献标志码:**A

## Gas hydrate formation and hydrate slurry flow in multiphase transportation system

GONG Jing, SHI Bo-hui, LÜ Xiao-fang

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

**Abstract:** Using classic theories and experimental approaches, gas hydrate formation and hydrate slurry flow in multiphase transportation system were investigated. An inward and outward hydrate growth shell model was developed, taking into consideration of the intrinsic kinetics, mass and heat transfer, which could accurately predict the amount of gas consumed during the hydrate formation process. With FBRM and PVM installed, the distribution of the hydrate particles can be observed in high pressure hydrate slurry flow loop. For the safety of hydrate slurry flow in multiphase transportation system, it is necessary for flow to meet the "minimum safety flow rate" requirement. The characteristics of gas-hydrate slurry flow patterns can be efficiently investigated by experiments carried out in the high pressure hydrate slurry flow loop.

**Key words:** natural gas hydrates; kinetics formation model; multiphase flow; slurry transportation; flow pattern

随着海洋油气田开发逐步进入深海领域,深水流动安全保障面临巨大的挑战,尤其是水合物的形成与堵塞问题。深水流动保障水合物控制技术包括传统抑制与风险控制两种方式<sup>[1-2]</sup>。传统抑制防止水合物生成包括注入热力学抑制剂(甲醇、乙二醇)<sup>[3-4]</sup>、加热管线或管道绝热保护<sup>[5-6]</sup>,但其在深海应用中受到自身技术局限性和高额的成本制约;风险控制则通过添加低剂量抑制剂<sup>[7-9]</sup>或者无添加剂的冷流技术<sup>[10-11]</sup>,允许管道中水合物生成,并以管道内液相主流体为载体,呈现水合物浆液流动状态,从而实现风险控制水合物的目的,已逐渐成为当前

关注的焦点。多相管道混输体系水合物生成及浆液输送技术是水合物风险控制技术的基础研究。这方面的研究仍处于理论探索与实验测试阶段<sup>[7-28]</sup>,研究人员在反应釜或在环路中实验研究水合物生成的机制。但是,由于实验研究方法的不同,其获得的水合物成核、诱导期以及传热传质等信息也不尽相同。海底输送系统是多相流动体系,水合物形成后管内流体相态、流动规律较为复杂<sup>[12-13]</sup>。因此,基于流动体系下的环路模拟实验方法可较为真实地模拟管道中水合物的形成及浆液流动规律<sup>[14-15]</sup>,所得实验规律及结论可以指导现场海底混输系统中水合物浆

收稿日期:2013-04-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51274218,51134006);国家重大科技专项大型油气田及煤层气开发子课题(2011ZX05026-004-003)

作者简介:官敬(1962-),女,教授,博士,博士生导师,主要从事油气储运方面的教学与科研工作。E-mail: ydgi@cup.edu.cn.

液的输送,为水合物风险控制技术的深入研究提供有力支持。

### 1 水合物生成理论

水合物生成是一个多阶段、复杂且具有系统依赖性的过程,受热力学、动力学、传质与传热等因素影响<sup>[20-22]</sup>。建立一个能综合考虑所有水合物生长影响因素的模型,描述混输管道中多组分多相流动过程中水合物结晶生长过程具有重要的现实意义。

在多相管流中游离水易与油相形成油包水乳状液,水合物壳体就成为包裹在内的水滴与溶解于油相中水合物客体分子继续形成水合物的阻力。水合物连续生长<sup>[23-24]</sup>需要两条件:一方面,需足够水合物客体分子穿过水合物壳体,从连续油相扩散到水合物壳与水滴接触的内表面(H/W);另一方面,需水分子穿过水合物壳体,受毛细管吸力渗透到水合物壳与连续油的外表面(H/O)。水合物生成是一个放热过程,释放的热量将与水合物壳体周围环境进行热交换。因此,一旦管道压力和温度满足水合物生成条件,水合物开始结晶生成后的连续生长需同时具备足够的结晶动力学驱动力,连续的气体分子和水分子的传质,以及水合物形成热量的快速传导。

基于热力学相平衡和水分子渗透理论<sup>[25]</sup>,可计算水合物客体分子浓度变化与水分子渗透速率;通过热量传递模型可预测水合物壳两侧的温度<sup>[26]</sup>;再以此热力学条件和平衡条件下气体分子的浓度差作为水合物形成与生长的结晶动力学驱动力,从而可将多相流动中油包水乳状液中影响水合物形成与生长的热力学、动力学、传质与传热等因素有机地结合起来,建立水合物壳双向生长模型<sup>[21]</sup>(图1)。应用此水合物壳双向生长模型可模拟水合物生长过程中水合物的生长速率和气体消耗量<sup>[20-21]</sup>,能较好地模拟水合物浆液流动过程。

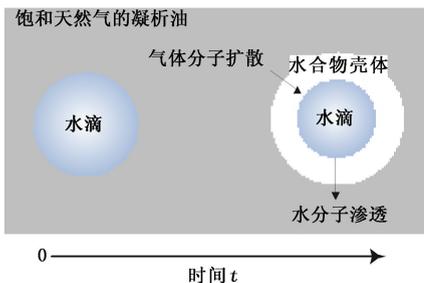


图1 水合物壳双向生长模型示意图

Fig.1 Schematic drawing of hydrates inward and outward growth shell model

水合物壳双向生长模型中有5个水合物生长关

键参数需要确定,但因这些参数的微观特性,导致无法直接通过仪器测量获得。这些参数具备强烈的系统依赖性,Shi<sup>[20]</sup>根据可查的实验数据将此模型与实验条件参数关联,建立了预测水合物壳双向生长模型参数的经验相关式,经验证其能用于预测和模拟天然气水合物在油包水乳状液中的生长参数,但其预测精度有待于提高。

### 2 水合物浆液输送实验

#### 2.1 水合物环道实验设备

中国石油大学(北京)所搭建的水合物高压实验环路<sup>[16]</sup>(图2)致力于深海混输管线中水合物浆液输送的流动安全保障研究。整个环道为不锈钢材质,内径包括25.4 mm和50.8 mm两种规格,长30 m,环道测试段上设有高压视窗,用于观察水合物浆液生成及流动规律。环路控温范围为-20~80℃,压力为0~15 MPa。液体由磁力泵驱动(12 m<sup>3</sup>/h),气体则由柱塞式压缩机驱动(2200 m<sup>3</sup>/h)。气相从气液混合器气相入口处注入,在水平段管路出口流体被回收到一个220 L的保温气液混合器中。实验管路外部设有夹套进行保温处理,同时环道所在房间设有大功率制冷空调,用于模拟现场的低温环境。

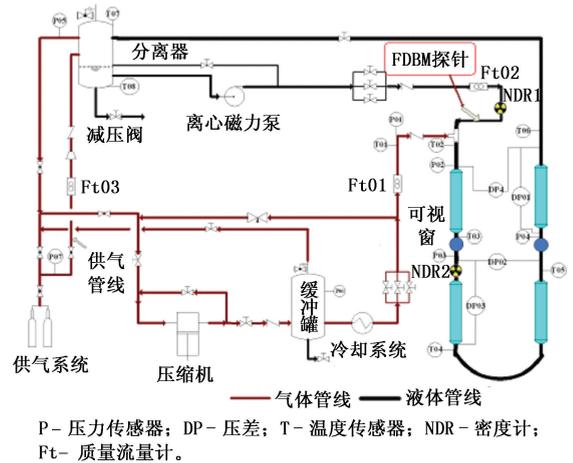


图2 环路系统流程示意图

Fig.2 Schematic drawing of high-pressure hydrate flow loop

通过数据采集系统记录实验中各相流速以及采样点压力与温度。气液相流量采用E+H公司的质量流量计。差压采用薄膜式差压传感器测量。多相流体的平均密度通过一组定制的型号为FM1000的伽马相密度计测得。在实验管路入口处以迎流方式安装了FBRM(颗粒粒度分析仪)和PVM(颗粒录影显微镜)设备,用于测量水合物浆液生成过程中流

体内液滴/颗粒粒径的变化情况<sup>[17-18]</sup>。

## 2.2 水合物浆液形成过程

在天然气、柴油与水实验体系中,水合物浆液的形成过程为:首先,柴油中的水相在实验泵速的强烈剪切作用下被乳化分散到油相中,形成油包水乳状液;待实验条件符合水合物的生成压力和温度时,溶解到柴油中的天然气便会与油相中的乳化水滴发生反应,在水滴的表面快速形成一层薄的水合物壳层(图1),此过程中颗粒/液滴的尺寸基本不发生变化<sup>[19]</sup>;随着水合物的结晶生长,水合物生成量不断增加,实验体系的压力逐渐下降;随后,由于受水合物生成动力学、传热、传质等因素影响,水合物的生成速率下降,生成的水合物量维持在平衡状态<sup>[20-22]</sup>;最后,在合理的实验条件下,生成的水合物颗粒以液相为流动载体,形成水合物浆液并维持流动状态。但是,如果实验条件不合理,水合物颗粒易发生碰撞、聚并,严重时会导致管道形成冰堵。

## 2.3 水合物浆液输送实验

在图2所示实验环道上,以民用天然气、20#柴油和去离子水为实验材料进行水合物浆液输送实验。

图3为水合物浆液形成过程中系统压力、温度以及耗气量随时间的变化情况。随着水合物生成量不断增多,体系的温度显著增加,与此相对应的体系压力则显著降低;并且随着水合物量的进一步增加,其消耗气体的量逐渐增加,只是消耗速率逐渐下降直至处于平衡状态。气体消耗速率逐渐减少,表明了水合物生长过程中受到动力学、传质与传热等多因素所制约,进而证明了水合物壳双向生长模型的合理性。

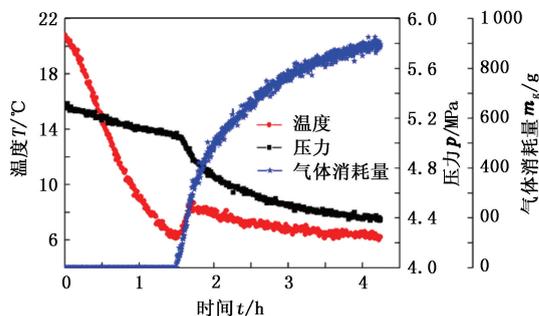


图3 压力、温度和耗气量随时间变化趋势

Fig.3 Variation trend of pressure, temperature and gas consumed with time

图4为水合物浆液流动实验中FBRM监测颗粒/液滴的平均弦长变化情况。由图4可知,水合物未生成前的平均弦长基本上保持不变(稳定在9 μm);一旦水合物开始生成,流体中颗粒/液滴的平

均弦长便会瞬间显著增大,表明水合物生成过程中颗粒/液滴间碰撞、聚并的现象(图5(a));随着水合物生成量进一步增加,颗粒/液滴的平均弦长又趋于降低(5(b))。这是由于一方面浆液黏度增大,聚并的水合物大颗粒受到较强的剪切作用,发生了破碎;另一方面水合物进一步生成,降低了水合物颗粒的润湿性,增大了反应的过冷度,导致水合物颗粒间的黏滞力降低。

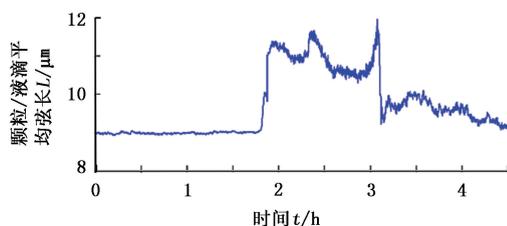
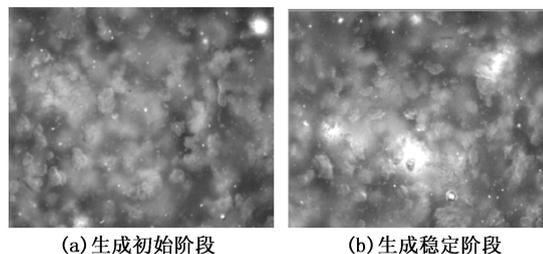


图4 实验过程中颗粒/液滴平均弦长变化趋势

Fig.4 Variation trend of mean chord length of particles during experiment



(a) 生成初始阶段

(b) 生成稳定阶段

图5 水合物颗粒分布

Fig.5 Distribution of hydrate particles

## 2.4 水合物浆液输送安全测试

低剂量抑制剂-阻聚剂的注入目的是防止生成的水合物颗粒聚集发生堵塞。但是,环道实验数据显示,在流体速度为800 kg/h时,加入阻聚剂后系统发生堵塞的时间要明显提前于不加剂的情况。这是因为阻聚剂的加入使油水乳化充分,相界面面积增大,导致水合物生成量增多,浆液的黏度增大。所以在相同起始流量下,加剂的油水乳状液会更早发生水合物堵管现象。这说明阻聚剂的注入不是唯一确保水合物浆液安全流动的条件。

堵塞发生后进行的流动性测试实验表明,提高流量可使水合物浆液重新恢复流动,并且随着流量的不断增加,其流动性增强。这说明水合物浆液安全输送不仅需要阻聚剂的注入,同时还需要满足一定的流动条件,即水合物浆液输送流量需满足高于“最低安全流量”。当输送乳状液的起始流量低于此值时,加入阻聚剂会使水合物堵管时间提前;当高于此值时,浆液中大量的水合物颗粒将在高流速和高剪切作用下保持较好流动性。

在含水率为10%、压力4.1 MPa及阻聚剂质量分数为3%的情况下进行最低安全流量环道实验,研究水合物浆液的可输送性条件。实验表明:在起始流量为1684 kg/h时,水合物浆液输送随着水合物生成量趋于稳定,最终发生堵管现象。但是,当将起始流量增加到1760 kg/h时水合物浆液会维持在恒定的流量下流动。图6为流速为1760 kg/h时系统温度和浆液流速变化趋势。结果表明:当水合物生成时温度开始上升,流速开始下降,而当温度升至水合物相平衡曲线后,水合物浆液流量稳定在523 kg/h左右,没有堵管现象发生,其中水合物生成受到传热因素制约。因此,当过冷度、系统压力、含水率以及加剂量等环境因素一定时,要确保水合物浆液在管路中形成而不发生堵塞事故,其关键在于确定其最低安全流量,使多相混输体系水合物浆液流量高于此流量,以保证水合物浆液呈现安全的可流动性。值得注意的是最低安全流量是在特定的温度压力条件下确定的,如果增大了系统的过冷度,或者升高压力,平衡就会被打破,很容易造成堵管现象的发生。因此,需要根据实际压力温度条件确定最低安全流量。

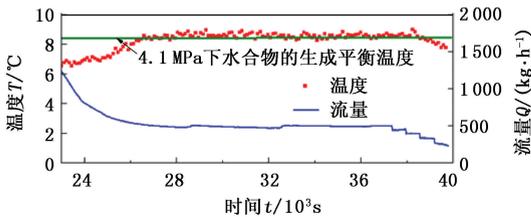


图6 环道系统温度与水合物浆液流速随时间的变化  
Fig.6 Variation of temperature and hydrate slurry flow rate with time

### 2.5 天然气-水合物浆液流型实验

天然气-水合物浆液流型研究是多相混输体系水合物浆液输送特性的基础性研究。由于水合物浆液的黏度受诸多因素(如压力、温度、含水率以及加剂浓度等)的影响,理论确定天然气-水合物浆液多相流动的流型更为困难。

在图2所示环道进行天然气-水合物浆液流型实验。实验中通过调节气液相质量流量获得分层流动与非分层流动的边界数据。实验过程中观察到了分层流动和非分层流动的流型,如分层波浪流、短液塞流以及典型的段塞流。其中,短液塞流是指观察的流动具有较长液膜区以及较短液塞的流动形式。

图7为含水率为25%的天然气-水合物浆液流型实验数据与工程上常用的Mandhane流型图比较。如果将短液塞流与分层波浪流视为分层流,

Mandhane流型图区分分层流与非分层流的边界与实验数据吻合较好,这里可以把此边界作为水合物浆液多相流动中分层流与非分层流的分界线。同时,在实验条件下,气相折算速度为0~1 m/s以及液相折算速度低于0.1 m/s的区域中,天然气-水合物浆液几乎处于分层流。这说明随着水合物颗粒的生成,其水合物浆液多相流动流型会显著受到水合物颗粒存在的影响。应用Mandhane流型图划分天然气-水合物浆液多相流动流型存在局限性,因此应从实验探索和流型机制两方面入手,深入研究适合水合物浆液多相流动的流型划分准则。

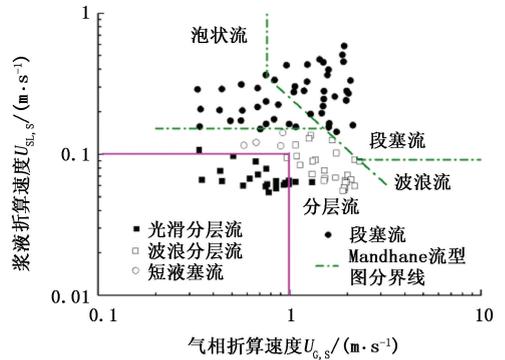


图7 25%含水率下天然气-水合物浆液流动流型图与Mandhane流型图对比

Fig.7 Flow pattern map of natural gas hydrate slurry flow experiment data at water cut of 25% with Mandhane flow pattern boundary

### 3 结论和建议

(1) 将多相流动中油包水乳状液中影响水合物形成与生长的热力学、动力学、传质与传热等因素有机地结合起来,可以建立水合物壳双向生长模型。该模型能较好地模拟水合物浆液流动过程中水合物的生长速率和气体消耗量。

(2) 依托高压实验环道,利用精密的颗粒监测设备FBRM和PVM,可以监测水合物生成过程中颗粒/液滴间的聚并与破碎过程。

(3) 针对多相混输体系水合物浆液输送提出“最低安全流量”,当输送乳状液的起始流量低于此值时,加入阻聚剂会使水合物堵管时间提前;而当高于此值时,浆液中大量的水合物颗粒将在高流速和高剪切的作用下保持较好的流动性。

(4) 研究不同含水率下含水合物颗粒的天然气-水合物浆液流型图,并与工程上常用的Mandhane流型划分区域进行了对比,认为仍需开展更加深入的实验测试工作和理论研究,以获得更加丰富的天然气-

水合物浆液流型实验数据和合理的流型划分准则。

### 参考文献:

- [1] SLOAN E D, KOH C A, SUM A K, et al. Natural gas hydrates in flow Assurance[M]. Elsevier: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Gulf Professional Publishing, 2010.
- [2] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd Edition. Taylor & Francis Group: Boca Raton, London. New York: CRC Press, 2007:99.
- [3] YOUSIF M H. Effect of under inhibition with methanol and ethylene glycol on the hydrate-control process[J]. Society Petroleum Engineering Prod Facil, 1998,13:184-189.
- [4] ZANOTA M L, DICHARRY C, GRACIAA A. Hydrate plug prevention by quaternary ammonium salts[J]. Energy & Fuels, 2005,19:584-590.
- [5] DAVIES S R, IVANIC J, SLOAN E D. Predictions of hydrate plug dissociation with electrical heating: Proceeding of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16[C]. New York: Curran Associates, Inc, 2005:1396.
- [6] KELKAR S K, SELIM M S, SLOAN E D. Hydrate dissociation rates in pipelines[J]. Fluid Phase Equilibria, 1998,150-151:371-382.
- [7] SINQUIN A, PALERMO T, PEYSSON Y. Rheological and flow properties of gas hydrate suspensions[J]. Oil & Gas Science Technology-Rev, 2004,59(1):41-57.
- [8] FROSTMAN L M. Anti-agglomerant hydrate inhibitors for prevention of hydrate plugs in deepwater systems: proceeding of the 2000 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Dallas, Texas, October 1-4[C]. Texas: Society of Petroleum Engineers (SPE), 2000.
- [9] MAKOGON T Y, SLOAN E D. Mechanism of kinetic hydrate inhibitors: proceeding of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23[C]. Yokohama: Domestic Organizing Committee, 2002:498.
- [10] GUDMUNDSSON J S. Cold flow hydrate technology: proceeding of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama Symposia, Yokohama, Japan, May 19-23[C]. Yokohama: Domestic Organizing Committee, 2002.
- [11] TURNER D J, TALLEY L. Hydrate inhibition via cold flow-no chemicals or insulation[C/OL]//Proceeding of the Sixth International Conference on Gas Hydrate, Vancouver, British Columbia, Canada [2008-07-06]. <https://circle.ubc.ca/handle/2429/1022>.
- [12] GONG J, ZHAO J K. Numerical simulation of gas-hydrate slurry two phase flow[C/OL]: Proceeding of the Sixth International Conference on Gas Hydrate, Vancouver, British Columbia, Canada [2008-07-06]. <https://circle.ubc.ca/handle/2429/1022>.
- [13] GONG J, SHI B H, WANG W, et al. Numerical study the flow characteristics of gas-hydrate slurry two phase stratified flow[C/OL]// Proceeding of the Seventh International Conference on Multiphase Flow 2010, Tampa, FL, USA [2010-06-04]. <https://ufdc.ufl.edu/UF00102023>.
- [14] LÜ X F, GONG J, LI W Q, et al. Focused-beam reflectance method aids hydrate blockage prediction[J]. Oil & Gas Journal, 2013,111(1):99-106.
- [15] LI W Q, GONG J, LV X F, et al. A study of hydrate plug formation in a subsea natural gas pipeline using a novel high-pressure flow loop[J]. Petroleum Science, 2013,10(1):97-105.
- [16] 李文庆,于达,吴海浩,等. 高压水合物/蜡沉积实验环路的设计与建设[J]. 实验室研究与探索, 2011,30(12):13-16.  
LI Wen-qing, YU Da, WU Hai-hao, et al. Design and construction of a high pressure experimental flow loop for hydrate/wax deposition[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2011,30(12):13-16.
- [17] LÜ X F, GONG J, LI W Q, et al. Experimental study on natural gas hydrates slurry flow: proceeding of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, October 8-10[C]. Texas: Society of Petroleum Engineers (SPE), 2012.
- [18] LÜ X F, YU D, LI W Q, et al. Experimental study on blockage of gas hydrate slurry in a flow loop: proceeding of the International Pipeline Conference, Calgary, Alberta, Canada, September 24-28[C]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2012.
- [19] TURNER D J. Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions[D]. Colorado: Department of Chemical Engineering, Colorado School of Mines, 2005.
- [20] 史博会. 天然气-凝析液管道中水合物生成流动规律研究[D]. 北京: 中国石油大学油气储运工程系, 2012.  
SHI Bo-hui. Study on the characteristics of hydrate growth and flow in gas-condensate multiphase pipelines [D]. Beijing: Department of Oil and Gas Storage and Transportation Engineering, China University of Petroleum, 2012.

- 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 density: 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 NORISKE 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)