

DOI: 10.7511/jslx20230322001

盐度对甲烷水合物分解特性影响的 LBM 模拟

耿非凡¹, 董波^{*1}, 周训², 张雅瑾¹, 崔嘉¹, 李维仲¹

(1. 大连理工大学 能源与动力学院 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连 116024;
2. 河南科技大学 车辆与交通工程学院, 洛阳 47100)

摘要: 海洋甲烷水合物在分解过程中会受到海水盐度的影响, 本文基于格子玻尔兹曼方法建立了孔隙尺度下甲烷水合物在盐水中分解的数值模型。该模型综合考虑了甲烷水合物分解动力学、甲烷和盐的传质以及气液两相流动和传热过程, 并通过引入附加源项描述盐度对于甲烷水合物分解的影响。在此基础上, 本文分析了盐度对甲烷水合物分解特性及传热特性的影响。结果表明, 甲烷水合物在盐溶液中的分解速率明显快于纯水中的分解速率, 并且随着盐度的增加, 水合物分解得越快, 分解持续的时间越短。计算域内平均温度在水合物分解的初始阶段急剧下降, 然后逐渐升高到初始入口温度, 并且最低平均温度随着盐度的增加而升高。因此, 盐度的增加可以加快甲烷水合物的分解速率, 降低水合物分解的吸热量。

关键词: 甲烷水合物; 盐度; 格子玻尔兹曼方法; 分解特性; 传热特性

中图分类号: O351 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-4708(2024)05-0929-06

1 引言

世界上甲烷水合物主要分布在海洋陆坡和北极冻土带, 据估计, 其资源量约为所有其他化石能源总量的 2 倍^[1]。海洋甲烷水合物比冻土带甲烷水合物的资源量更多^[2], 因此海洋甲烷水合物的开采为解决全球能源的紧缺提供了有效的思路。海洋甲烷水合物形成于海底的沉积层中, 而海水中富含 Cl^- 和 Na^+ 等离子, 这会对水合物分解造成影响。对于盐类和盐度的影响, 现有的相关研究主要从实验和数值模拟两方面展开。

在实验方面, 杨明军等^[3]研究了不同浓度 NaCl 溶液对甲烷水合物相平衡的影响, 结果表明加入盐溶液后相平衡曲线加剧左移, 移动程度随着盐度增加而加大。Nagu 等^[4]通过对比盐水与纯水中的甲烷水合物生成情况, 证明了盐能够延长水合物的诱导期, 对水合物的生成具有抑制作用。李淑霞等^[5]研究了注入热盐水的盐度对于甲烷水合物分解的影响, 结果表明注入热水的盐度越高, 水合物分解速率越快。

在数值模拟方面, 陈焯等^[6]通过 Multiflash 软件对影响甲烷水合物相平衡条件的气体组分、抑制剂、盐类、温度、压力及含水量进行了数值模拟, 结果显示 NaCl 和 MgCl_2 对甲烷水合物的生成起抑制作用, 且抑制效果随含量增加而增强。孙泽宁^[7]采用分子动力学方法研究了无机盐影响甲烷水合物分解过程的微观作用机理, 结果表明无机盐离子有利于突破分解过程中形成的液膜结构, 分解速率与无机盐浓度成正比。Wang 等^[8]采用格子玻尔兹曼方法 (LBM) 模拟了环戊烷水合物在盐水中的生成, 结果表明盐的存在降低了环戊烷水合物的生成速率。LBM 也用于模拟甲烷水合物的分解过程^[9-11], 但这些研究都没有考虑盐度的影响。

综上所述, 在研究内容上, 多数学者探究的是盐度对于甲烷水合物生成的影响。在研究方法上, 实验研究和宏观数值模拟注重对甲烷水合物的物性以及在不同的外界环境下甲烷水合物分解过程的分析, 而微观数值模拟着眼于甲烷水合物笼形结构的变化对分解过程的影响。格子玻尔兹曼方法兼备宏观方法忽略分子运动细节和微观方法假设

收稿日期: 2023-03-22; 修改稿收到日期: 2023-05-22.

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(222102220033)资助项目.

作者简介: 董波^{*} (1982-), 女, 博士, 副教授 (E-mail: bodong@dlut.edu.cn).

引用本文: 耿非凡, 董波, 周训, 等. 盐度对甲烷水合物分解特性影响的 LBM 模拟[J]. 计算力学学报, 2024, 41(5): 929-934, 962.
GENG Fei-fan, DONG Bo, ZHOU Xun, et al. LBM simulation of the effect of salinity on dissociation characteristics of methane hydrate[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2024, 41(5): 929-934, 962.

条件少的优点,并且具有物理意义清晰、边界条件处理简单和程序易于实施等特点。因此,本文综合考虑了甲烷水合物分解动力学、甲烷和盐的传质以及气液两相流动和传热,基于格子玻尔兹曼方法,建立了孔隙尺度下甲烷水合物在不同浓度盐水中分解的数值模型。在此基础上,本文研究了盐度对甲烷水合物分解过程中的浓度演化、分解特性和传热特性的影响。

2 数值模型

考虑盐度的影响,将甲烷水合物分解动力学模型、两相流模型、传质模型、传热模型和固相更新模型耦合,建立甲烷水合物在盐水中分解的 LBM 模型。

2.1 甲烷水合物分解动力学模型

采用 Kim 等^[12]提出的甲烷水合物分解动力学模型,该模型的表达式为

$$d_{n_{\text{CH}_4}}/dt = k_r(f_{\text{eq}} - f)A_s \quad (1)$$

式中 k_r 为局部水合物分解速率, f_{eq} 为甲烷在平衡态下的逸度, f 为水合物表面的逸度, $(f_{\text{eq}} - f)$ 为逸度差,甲烷水合物分解依靠逸度差作为驱动力, A_s 为表面积。

局部水合物分解速率 k_r 与温度有关,可表示为

$$k_r = k_0 \exp[E_A/(RT)] \quad (2)$$

式中 k_0 为前因子,取值 2.05×10^9 m/s, E_A 为活化能, R 为理想气体常数。

假设甲烷为理想气体,水层为稀溶液,逸度可以用甲烷浓度计算获得 $Hf = C$, H 为亨利常数,取值 0.025 mol/(L·MPa)。甲烷水合物分解速率的表达式可改写为

$$(d_{n_{\text{CH}_4}}/dt) = (1/H)k_r(C_{\text{meq}} - C_m)A_s \quad (3)$$

式中 C_{meq} 是温度为 T 时的甲烷在水中的平衡浓度。

2.2 两相流模型

选用 Liang 等^[13]提出的相场模型模拟两相流动,该模型适用于高密度比的多组分多相流。

相界面演化由 Allen-Cahn 方程控制,其 LB 演化方程为

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_f} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + \delta t F_i(\mathbf{x}, t) \quad (4)$$

式中 $f_i(\mathbf{x}, t)$ 为相分布函数, $f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 为平衡态分布函数, τ_f 为与迁移率有关的无量纲弛豫时间, $F_i(\mathbf{x}, t)$ 为源项, \mathbf{c}_i 为离散速度。

序参数可表示为

$$\phi = \sum_i f_i \quad (5)$$

Navier-Stokers 方程的 LB 演化方程为

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - g_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_g} [g_i(\mathbf{x}, t) - g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + \delta t G_i(\mathbf{x}, t) \quad (6)$$

式中 $g_i(\mathbf{x}, t)$ 为密度分布函数, $g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 为平衡态分布函数, τ_g 为与黏度有关的无量纲弛豫时间, $G_i(\mathbf{x}, t)$ 为作用力。

两相系统中流体密度和黏度的分布和序参数的分布在物理上是一致的,为满足此物理性质,流体密度和黏度应采用线性插值计算

$$\rho = \phi(\rho_l - \rho_g) + \rho_g \quad (7)$$

$$\nu = \varphi(\nu_l - \nu_g) + \nu_g \quad (8)$$

式中 ρ_l 和 ρ_g 分别为液相和气相的密度; ν_l 和 ν_g 分别为液相和气相的运动黏度。

2.3 传质模型

研究盐水体体系下甲烷水合物的分解特性,因此,需要建立两个传质方程分别描述甲烷和盐在水中的输运过程。甲烷水合物分解会产生甲烷气体和水,水的增加会导致局部盐浓度和甲烷浓度的降低,而盐度的变化会影响甲烷在水中的溶解度。综上,本文采用 D2Q5 的 LB 模型描述传质过程,并通过引入附加源项描述盐度对于甲烷水合物分解的影响。甲烷浓度的演化方程为

$$m_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - m_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_m} [m_i(\mathbf{x}, t) - m_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + J_{m,i} \delta t (S_{m,\text{out}} + S_{m,\text{con}}) \quad (9)$$

式中 $m_i(\mathbf{x}, t)$ 为甲烷浓度分布函数, $m_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 为对应的平衡态分布函数, τ_m 为甲烷浓度场无量纲弛豫时间,源项 $S_{m,\text{con}}$ 为由于分解生成的水引起的甲烷浓度变化,源项 $S_{m,\text{out}}$ 为盐浓度变化引起的甲烷溶解度变化,根据客体分子在不同盐度下的溶解度不同而得出^[14]; $J_{m,i}$ 为甲烷传质方程的权重系数。

源项的表达式分别为

$$S_{m,\text{con}} = -C_m [V_{\text{gw}} / (V + V_{\text{gw}})] \quad (10)$$

$$S_{m,\text{out}} = S_0 10^{-KC_{s,t}} - S_0 10^{-KC_{s,t-\Delta t}} \quad (11)$$

式中 C_m 为甲烷浓度, V 为初始计算区域内水的总体积, V_{gw} 为每个时步由于分解生成的水的体积, S_0 为甲烷在纯水中溶解度,取值 0.085 mol/L, K 为甲烷的经验塞切诺常数,取值 0.127 ; $C_{s,t-\Delta t}$ 为前一时步盐离子的浓度, $C_{s,t}$ 为当前时步盐离子的浓度。

甲烷浓度的计算式为

$$C_m = \sum_i m_i \quad (12)$$

盐浓度的演化方程为

$$s_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - s_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_s} [s_i(\mathbf{x}, t) - s_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + J_{s,i} \delta t S_{s,\text{con}} \quad (13)$$

式中 $s_i(\mathbf{x}, t)$ 为盐离子浓度分布函数, $s_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$ 为对应的平衡态分布函数, τ_s 为盐离子浓度场无量纲弛豫时间,源项 $S_{s,con}$ 为由于分解生成水引起的盐浓度变化, $J_{s,i}$ 为盐传质方程的权重系数。

源项的表达式为

$$S_{s,con} = -C_s[V_{gw}/(V + V_{gw})] \quad (14)$$

式中 C_s 为盐浓度。

盐浓度的计算式为

$$C_s = \sum_i s_i \quad (15)$$

2.4 传热模型

甲烷水合物在分解的过程中涉及固液气三相的共轭传热,添加共轭传热源项可以满足三相间温度和热流的连续性^[15]。此外,甲烷水合物分解是一个吸热的过程,引入另一个源项来描述水合物的分解热^[10]。本文采用 D2Q5 的 LB 模型描述传热过程,温度演化方程为

$$h_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta t, t + \delta t) - h_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_h} [h_i(\mathbf{x}, t) - h_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] + J_{h,i} \delta t (S_c + S_r) \quad (16)$$

式中 $h_i(\mathbf{x}, t)$ 为温度分布函数, $h_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$ 为对应的平衡态分布函数, τ_h 为温度场无量纲弛豫时间,源项 S_c 为共轭传热源项,源项 S_r 为分解热源项, $J_{h,i}$ 为传热方程的权重系数。

共轭传热源项 S_c 可表示为

$$S_c = (\partial/\partial x_j)[1/(\rho c)]q_j \quad (17)$$

分解热源项 S_r 可表示为

$$S_r = \frac{1}{H} k_0 \exp[E_A/(RT)](C_m - C_{meq})\Delta H \quad (18)$$

式中 ΔH 为分解焓。

温度可表示为

$$T = \sum_i h_i \quad (19)$$

2.5 固相更新模型

为了跟踪甲烷水合物分解过程中的固液界面变化,本文采用 Kang 等^[16]提出的像素体积法 VOP (Volume of Pixel) 来更新固体水合物的变化。质量更新可表示为

$$b = b - \Delta x k_r (C_{meq} - C_m) \delta t = b - k_r (C_{meq} - C_m) \quad (20)$$

式中 Δx 为沿着界面处控制体积的长度, δt 为时间增量。

当控制体的质量减小到 0 时,该水合物节点就完全分解,转化为流体节点。此时需要初始化新的流体节点的序参数、密度、速度、浓度和温度等物理

参数和相应的分布函数。

3 模拟结果及分析

采用图 1 所示的孔隙填充型水合物赋存形式对多孔介质内甲烷水合物在盐水中的分解进行数值模拟。甲烷水合物分解会引起多孔介质渗透性发生变化,孔隙填充型模型多用于研究此种情况^[9]。孔隙度是表征多孔介质渗透性的重要参数^[17],本文构建多孔介质的孔隙度为 84.4%,通过总孔隙节点的数量(包括甲烷水合物节点)比总节点数量计算得到。

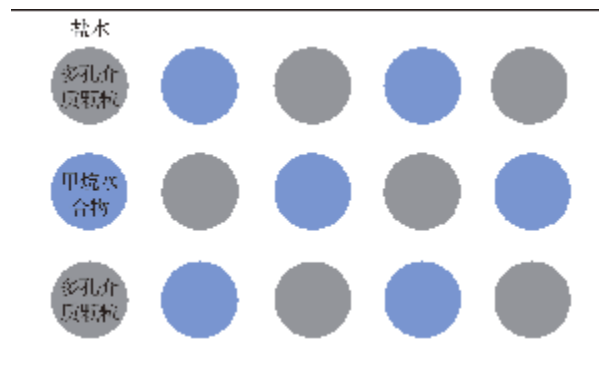


图 1 孔隙填充型甲烷水合物分布
Fig. 1 Distribution of pore-filling hydrate

计算域的网格结构为 160×100 ,每个网格大小为 $1 \mu\text{m}$ 。初始温度 283 K,平衡压力为 6.8 MPa,分解压力为 2.6 MPa,对应温压下的甲烷平衡浓度为 0.17 mol/L ^[10]。初始流速为 0.001 m/s ,甲烷和盐在水中的扩散系数分别为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[18]和 $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[19]。模拟采用的盐度分别为 0.0 mol/L , 0.5 mol/L , 1.0 mol/L 和 2.0 mol/L ,对应的分解焓分别为 53.8 kJ/mol , 52.3 kJ/mol , 49.2 kJ/mol 和 45.1 kJ/mol ^[20]。

边界设置如下,流场入口采用速度边界条件,相场入口采用流入边界条件,浓度场入口采用恒定浓度边界条件,温度场入口和上下壁面采用定温边界条件;所有场出口均采用流出边界条件;流场和相场固液边界以及浓度场的多孔介质颗粒-水边界均采用反弹边界条件;浓度场的水合物-水边界采用 Kang 等^[16]提出的反应边界条件。

3.1 盐度对分解过程中浓度分布的影响

本文分析了盐水体系下甲烷水合物分解中盐浓度和甲烷浓度的演化规律,盐度为 1.0 mol/L 时盐浓度和甲烷浓度的分布演化如图 2 和图 3 所示。

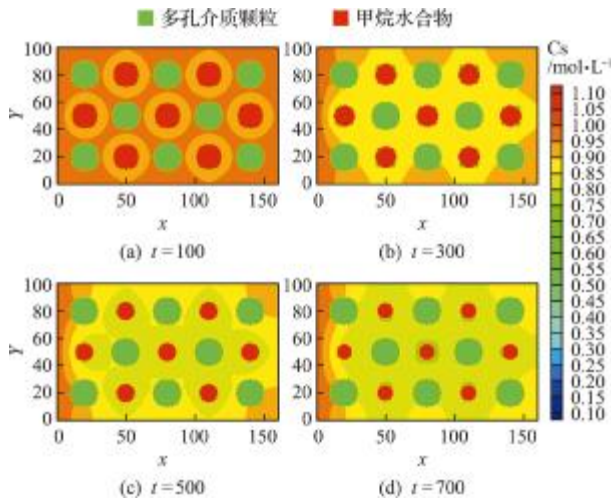


图2 盐度为 1.0 mol/L 盐浓度分布演化

Fig. 2 Temporal evolution of the concentration distributions of salt with 1.0 mol/L salinity

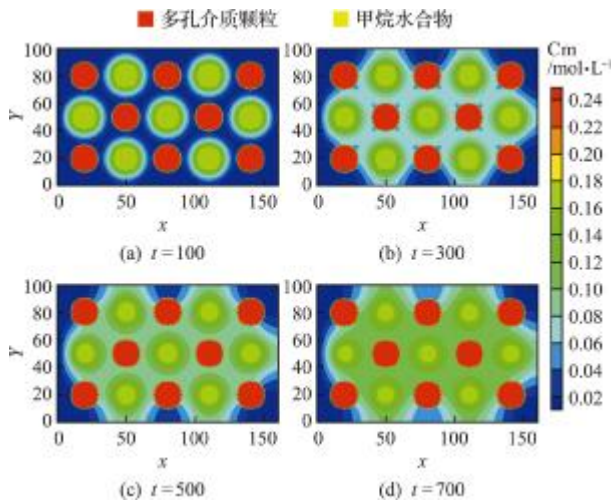


图3 盐度为 1.0 mol/L 时甲烷浓度分布演化

Fig. 3 Temporal evolution of the concentration distributions of methane with 1.0 mol/L salinity

从图 2(a)可以看出,盐浓度最先在水合物-盐水界面处发生变化,这是因为水合物在水合物-盐水界面开始分解,界面处最先产水,水的生成会降低盐的浓度。

从图 3(a)可以看出,甲烷浓度也最先在水合物-盐水界面处发生变化,这是由水合物分解生成的甲烷、水和盐度的变化这三个因素综合影响下的结果。从图 3 不同时间的甲烷浓度分布可以观察到甲烷浓度从水合物表面逐渐扩散到周围的区域中,呈现出明显的浓度梯度。随着甲烷的生成与扩散,多孔介质内的甲烷趋于均匀分布,甲烷浓度梯度不断减小,驱动水合物分解的浓度差减小,水合物分解速率逐渐变慢。

3.2 盐度对甲烷水合物分解特性的影响

本节探究盐度对于甲烷水合物分解速率的影

响。甲烷水合物分解率随时间的变化规律如图 4 所示,NaCl 溶液中甲烷水合物的分解速率明显快于纯水中的分解,并且随着盐度的增加,水合物分解得越快,分解持续的时间越短。此结论与李淑霞等^[5]的实验结果一致。NaCl 溶液浓度的增大导致甲烷在水中的溶解度减小,导致驱动水合物分解的浓度差增大,甲烷水合物分解速率与浓度差成正比,所以盐度增大导致甲烷水合物分解速率增加。

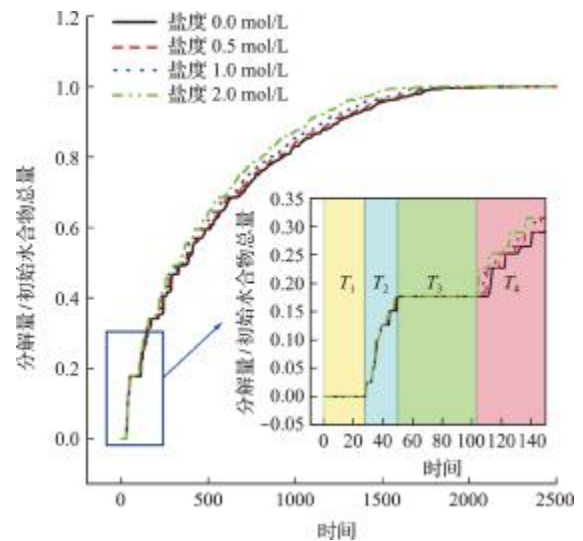


图4 不同盐度下甲烷水合物分解率随时间的变化

Fig. 4 Evolution of dissociation rate of methane hydrate for different salinities

甲烷水合物分解过程可以分为 T_1 , T_2 , T_3 和 T_4 四个阶段。 T_1 阶段不同盐度分解的情况无区别,这是因为水合物还没开始分解,流场内甲烷浓度为 0.0 mol/L,盐度不会影响甲烷溶解度。 T_2 阶段是整个分解过程中分解速率最大的阶段,因为此阶段处于分解的初始阶段,浓度差较大。另外, T_2 阶段不同盐度下的分解速率区别不大。因为在 T_2 阶段产水量 V_{gw} 仅为初始计算域内总水量 V 的 2.2%,所以产水量对盐度的影响很小。前后时步盐度变化不大,描述甲烷溶解度变化的源项 $S_{m,out}$ 的值也很小,所以 T_2 阶段盐度对甲烷浓度变化的影响很小,不同盐度下的分解速率差别不大。 T_3 阶段是一个分解停滞阶段,前期分解产生的甲烷未能及时扩散,传质限制导致水合物分解停滞。 T_4 阶段不同盐度下的水合物分解速率呈现出明显的差别。此时,盐度对水合物分解速率的影响较大,因为经过前三个阶段的分解,计算域内产水量显著增加,盐度变化较大,不同盐度对甲烷溶解度影响的差别就越大。

3.3 盐度对传热特性的影响

甲烷水合物分解是一个吸热反应,随着甲烷水合物分解过程的进行,多孔介质内温度分布会发生变化。

不同盐度下计算域内平均温度随时间的变化如图5所示,可以看出,甲烷水合物分解过程中的平均温度在水合物分解的初始阶段急剧下降,然后从最低平均温度逐渐升高到初始入口温度,直至水合物完全分解。这是因为分解过程的前期甲烷水合物分解速率大,分解吸热,并且外部流体尚未大量流入,热量未得到及时的补充,这两方面因素导致图5中初始阶段温度快速下降到达最低平均温度。随后,甲烷水合物分解速率逐渐减缓,相对高温的外部流体流入以及上下壁面缓慢的导热作用,温度开始逐渐回升。当甲烷水合物完全分解后,平均温度由于外部热源的不断输入逐渐趋近于初始温度值。还可以看出,最低平均温度随着盐度的增加而升高。因为甲烷水合物在盐溶液中的分解焓小于纯水中的分解焓,并且分解焓随着盐度的增加而减小,即不同浓度NaCl溶液分解焓大小为 $0.0 \text{ mol/L} < 0.5 \text{ mol/L} < 1.0 \text{ mol/L} < 2.0 \text{ mol/L}$ ^[20]。本文模拟甲烷水合物分解开始后计算域内平均温度的变化,各个盐度下分解起始时间相同,那么分解焓越小,甲烷水合物分解过程中吸热越少,所以盐度越大,平均温度降低得越小。

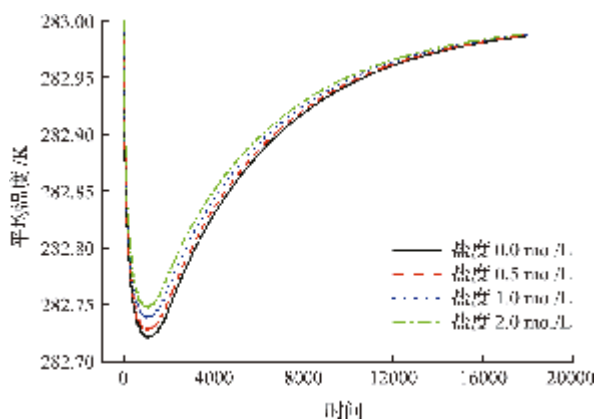


图5 不同盐度下计算域内平均温度随时间的变化

Fig. 5 Evolution of average temperature in the calculation domain for different salinities

盐度为 1.0 mol/L 时甲烷水合物分解过程中温度场的演化如图6所示。2000步以前,甲烷水合物还未完全分解,低温区域都在甲烷水合物和流体的界面处,即图6中黑色边界线处,这是由于甲烷水合物分解吸热引起的温度降低。另外,通过对比不同位置的甲烷水合物的余量,可以发现距离入

口越近的水合物剩余得越少,分解得越快,这是因为入口处流入的高温流体促进了甲烷水合物的分解。4000步以后是完全分解后多孔介质中温度场的演化,此时甲烷水合物完全分解,温度不再因为分解反应而下降。同时,由于入口流体的热对流和上下壁面的热传导,多孔介质内的温度逐渐回升并趋近初始温度 283 K ,与图5平均温度变化曲线的趋势一致。

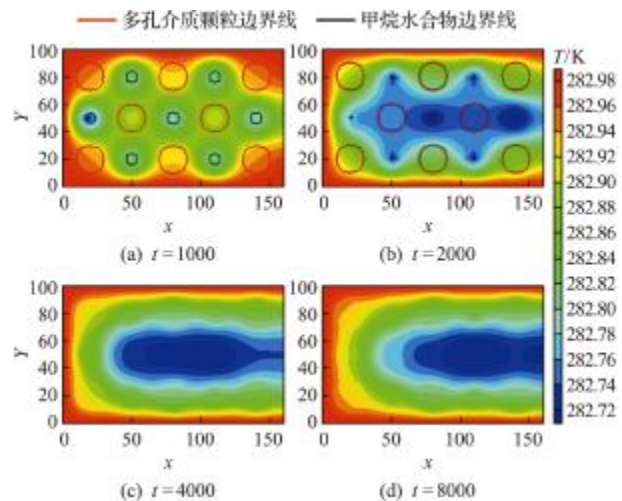


图6 盐度为 1.0 mol/L 时温度分布演化

Fig. 6 Temporal evolution of the temperature distributions with 1.0 mol/L salinity

4 结 论

本文综合考虑了盐水中甲烷水合物分解过程中复杂的物理化学过程,建立了孔隙尺度下甲烷水合物在盐水中分解的LBM模型。在此基础上,本文研究了盐度对甲烷水合物分解过程中的浓度演化、分解特性和传热特性的影响,主要结论如下。

(1) 随着甲烷水合物分解反应的进行,甲烷浓度场和盐浓度场最先在水合物-水边界处发生变化。随着水的生成,多孔介质内盐度逐渐下降。随着甲烷的生成和扩散,多孔介质内甲烷浓度逐渐上升,浓度梯度逐渐下降。

(2) 甲烷水合物在盐溶液中的分解速率明显快于纯水中的分解速率,并且随着盐度的增加,甲烷水合物分解得越快,分解持续的时间越短。

(3) 甲烷水合物分解过程中计算域内平均温度在分解的初始阶段急剧下降,然后从最低点逐渐升高到初始入口温度,并且最低平均温度随着盐度的增加而升高。

综上所述,盐度对甲烷水合物的分解会产生影响,盐度的增加有利于提高甲烷水合物的分解速率,降低水合物分解过程的吸热量。

致谢：感谢河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(222102220033)对本研究资助。

参考文献(References):

- [1] Lee J Y, Ryu B J, Yun T S, et al. Review on the gas hydrate development and production as a new energy resource[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2011, **15**(4): 689-696.
- [2] 何 勇, 苏 正, 吴能友. 海底天然气水合物稳定带厚度的影响因素[J]. 海洋地质前沿, 2012, **28**(5): 43-47, 58. (HE Yong, SU Zheng, WU Neng-you. Factors influencing the thickness of gas hydrate stability zone in marine sediments[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2012, **28**(5): 43-47, 58. (in Chinese))
- [3] 杨明军, 宋永臣, 刘 瑜. 多孔介质及盐度对甲烷水合物相平衡影响[J]. 大连理工大学学报, 2011, **51**(1): 31-35. (YANG Ming-jun, SONG Yong-chen, LIU Yu. Effects of porous media and salinity on phase equilibrium of methane hydrates [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2011, **51**(1): 31-35. (in Chinese))
- [4] Daraboina N, Pachitsas S, von Solms N. Experimental validation of kinetic inhibitor strength on natural gas hydrate nucleation[J]. *Fuel*, 2015, **139**: 554-560.
- [5] 李淑霞, 李 杰, 曹 文. 注热水盐度对水合物开采影响的实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2015, **29**(2): 481-485. (LI Shu-xia, LI Jie, CAO Wen. Experimental studies on the effects of hot brine salinity on gas hydrate production[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2015, **29**(2): 481-485. (in Chinese))
- [6] 陈 焯, 闫 铁, 孙晓峰, 等. 基于 Multiflash 的天然气水合物相平衡影响因素及规律[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2020, **47**(3): 358-366. (CHEN Ye, YAN Tie, SUN Xiao-feng, et al. Study on influence factors and rules of gas hydrate phase equilibrium based on multiflash software [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*(Science & Technology Edition), 2020, **47**(3): 358-366. (in Chinese))
- [7] 孙泽宁. 抑制剂作用下水合物分解机理的分子模拟[D]. 中国石油大学(华东), 2015. (SUN Ze-ning. Molecular Simulation of Hydrate Decomposition Mechanism under the Action of Inhibitors [D]. China University of Petroleum(Huadong), 2015. (in Chinese))
- [8] Wang Q L, Han D Y, Wang Z M, et al. Lattice Boltzmann modeling for hydrate formation in brine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **366**: 133-140.
- [9] Zhang L M, Zhang C D, Zhang K, et al. Pore-scale investigation of methane hydrate dissociation using the lattice Boltzmann method [J]. *Water Resources Research*, 2019, **55**(11): 8422-8444.
- [10] Yang J Y, Dai X Y, Xu Q H, et al. Pore-scale study of multicomponent multiphase heat and mass transfer mechanism during methane hydrate dissociation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **423**: 130206.
- [11] Zhang Y J, Wang X T, Dong B, et al. Numerical simulation of methane hydrate dissociation characteristics in microporous media using lattice Boltzmann method: Effect of fluid flow [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, **267**: 118384.
- [12] Kim H C, Bishnoi P R, Heidemann R A, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition [J]. *Chemical Engineering Science*, 1987, **42**(7): 1645-1653.
- [13] Liang H, Xu J R, Chen J X, et al. Phase-field-based lattice Boltzmann modeling of large-density-ratio two-phase flows [J]. *Physical Review E*, 2018, **97**: 033309.
- [14] Ni N N, El-Sayed M M, Sanghvi T, et al. Estimation of the effect of NaCl on the solubility of organic compounds in aqueous solutions [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2000, **89**(12): 1620-1625.
- [15] Karani H, Huber C. Lattice Boltzmann formulation for conjugate heat transfer in heterogeneous media [J]. *Physical Review E*, 2015, **91**(2): 023304.
- [16] Kang Q J, Zhang D X, Lichtner P C, et al. Lattice Boltzmann model for crystal growth from supersaturated solution [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**(21): 2160421.
- [17] 吉梦霞. 多孔介质中甲烷水合物降压分解规律及传热分析的 LBM 模拟 [D]. 太原理工大学, 2021. (JI Meng-xia. LBM Simulation of Decomposition Law and Heat Transfer Analysis of Methane Hydrate under Pressure in Porous Media [D]. Taiyuan University of Technology, 2021. (in Chinese))
- [18] Witherspoon P A, Bonoli L. Correlation of diffusion coefficients for paraffin, aromatic, and cycloparaffin hydrocarbons in water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1969, **8**(3): 589-591.
- [19] Vitagliano V, Lyons P A. Diffusion coefficients for aqueous solutions of sodium chloride and Barium chloride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1956, **78**(8): 1549-1552.
- [20] Sun S C, Zhao J, Yu D J. Dissociation enthalpy of methane hydrate in salt solution [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, **456**: 92-97.

Free vibration analysis of laminated composite plates based on thin plate spline radial basis functions

SONG Wei-wei^{*1,2,3}, XIANG Song^{1,2}, ZHAO Rui^{1,2}, ZHAO Wei-ping^{1,2}, GUO Han^{1,2}

(1. General Aviation Key Laboratory of Liaoning Province, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China;

2. Liaoning General Aviation Academy, Shenyang 110136, China;

3. Department of Civil Aviation, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Based on the trigonometric shear deformation theory of laminated composite plates, the governing differential equation of symmetric laminated composite plates is derived. The free vibration behavior of symmetric composite laminates is predicted using discrete governing differential equation derived from a meshless collocation method based on the spline radial basis functions for a thin plate. The natural frequencies of the laminated composite plates with different material parameters and geometric parameters were calculated and compared with some published results. The effects of the grid pattern modulus ratio, and the side-to-thickness ratio on natural frequencies are also studied. The results show that the calculation results of this article are in good agreement with the published results. The larger the number of nodes, the less sensitive the dimensionless frequency is to the grid distribution. The natural frequency increases with the increase of the edge thickness ratio and modulus ratio. Through numerical experiments, it is proved that the trigonometric shear deformation theory combined with the thin plate spline radial basis functions for a thin plate has high numerical accuracy and good convergence for the free vibration analysis of symmetric composite laminated plates.

Key words: trigonometric shear deformation theory; laminated composite plate; free vibration; thin plate spline radial basis function; natural frequency

(上接第 934 页)

LBM simulation of the effect of salinity on dissociation characteristics of methane hydrate

GENG Fei-fan¹, DONG Bo^{*1}, ZHOU Xun², ZHANG Ya-jin¹, CUI Jia¹, LI Wei-zhong¹

(1. Key Laboratory of Marine Energy Utilization and Energy Conservation of the Ministry of Education,

School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Vehicle and Transport Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The dissociation process of marine methane hydrate is affected by seawater salinity. Based on the lattice Boltzmann method, a numerical model is established to simulate the dissociation of methane hydrate in brine at the pore scale. The dissociation kinetics of methane hydrate, mass transfer of methane and salt, gas-liquid two-phase flow and heat transfer are comprehensively considered, and the effect of salinity on methane hydrate dissociation is described by introducing additional source terms. On this basis, this paper analyzes the effect of salinity on dissociation characteristics and heat transfer characteristics of methane hydrate. The results show that the dissociation rate of methane hydrate in the salt solution is significantly faster than that in pure water. The dissociation rate increases with salinity and the dissociation duration decreases with salinity. Besides, the average temperature in the calculation domain drops sharply at the initial stage of hydrate dissociation and gradually increases to the initial inlet temperature. The lowest average temperature increases with salinity. Therefore, the increase in salinity can accelerate the dissociation rate of methane hydrate and reduce the heat absorption of hydrate dissociation.

Key words: methane hydrate; salinity; lattice Boltzmann method; dissociation characteristic; heat transfer characteristic