

时域反射技术测量 THF 水合物体系含水量的实验研究

孙中明^{1,2}, 刘昌岭², 赵仕俊³, 孙建业²

(1 中国石油大学(华东)信息与控制工程学院, 青岛 266555; 2 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

3 中国石油大学(华东)石油仪器仪表研究所, 山东东营 257061)

摘 要:利用时域反射技术(TDR)测量了不同摩尔比的四氢呋喃(THF)水溶液生成水合物前后的介电常数,并根据生成水合物前初始含水量和生成水合物结束后剩余水含量理论值建立了测量“THF 水溶液+水合物”体系含水量的经验计算公式。随后,利用该公式计算出了 THF 水合物生成过程中水合物的含量,并建立了水合物含量与介电常数之间的关系式。此外,THF 水溶液生成水合物过程中介电常数随时间非线性减小。

关键词:时域反射技术;含水量;THF 水合物;水合物含量

中图分类号:TE132.2 **文献标识码:**A

天然气水合物主要是由 CH_4 等气体与水在一定低温和高压条件下形成的冰状晶体化合物,广泛存在于深水海洋、湖泊以及大陆永久冻土带沉积物中,是 21 世纪一种重要的潜在新能源。由于天然气水合物存在条件的苛刻要求,使得研究其一些性质变得困难。四氢呋喃(THF)水合物人工合成要求条件低,在常压下只需要温度 4°C 以下即可生成,而且其与甲烷水合物有一些相似的性质^[1],因此,实验室内常用它来代替甲烷水合物进行试验。

目前计算沉积物含水量的方法主要有重量法、中子散射法^[2]、电阻率法^[3]、探地雷达技术^[4]和时域反射技术(Time Domain Reflectometry, TDR)^[5]等,但 TDR 技术因具有灵活性强、实时探测性好等优点而更适用于测量 THF 水溶液含水量。TDR 技术最初用于定位电缆中的故障,

20 世纪 70 年代开始用来测量土体含水量、电导率及监测滑坡稳定性^[6]等方面。Topp 等^[5]首先利用 TDR 通过对几种类型土壤的含水量进行了测量并建立了土壤介电常数与含水量之间的经验公式;Wright 等^[7]将 TDR 应用于甲烷水合物生成和分解实验中,发现水合物形成后,其介电常数与冰相似,而冰的介电常数比水的小得多,因此,含水合物沉积物整体的介电常数取决于水,从而建立了水合物沉积物介电常数与含水量之间的经验公式;业渝光等^[8]认为 TDR 测量结果几乎不受温度和压力的影响,只与沉积物孔隙中的含水量有关,同时,利用 TDR 测量了含水合物沉积物的水合物饱和度,并结合超声技术建立了水合物饱和度与声速之间的关系。

目前尚没有计算 THF 水溶液生成水合物过程中混合体系的含水量经验计算公式,因此,本文先通过理论计算出 THF 与水的不同摩尔比的溶液在生成水合物前初始含水量和生成水合物后的剩余水含量,再根据 TDR 测得混合体的介电常数,最后通过回归分析来得到经验公式。通过得到的经验公式来计算 THF 与水的不同摩尔比情

收稿日期:2012-01-12

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项(201111026)

作者简介:孙中明(1986—),男,在读硕士,主要从事水合物探测技术实验研究工作。E-mail: szm_hmm@163.com

况下 THF 水溶液生成水合物过程中混合体的含水量,从而间接计算出水合物含量,并建立了水合物含量与混合体介电常数之间的关系式。

1 TDR 测量含水量原理

TDR 之所以能测含水量,是由于水的介电常数为 80(20 ℃ 时),而空气的介电常数为 1,THF 的介电常数为 7,水的介电常数明显比它们大得多,因此,它们的混合物的介电常数主要取决于水,可以先测得混合物的介电常数,再通过含水量与介电常数之间的经验公式来推测混合物的含水量^[9]。

TDR 测试原理如图 1 所示,其中探头模拟为同轴电缆^[10],即中间的探针模拟为同轴电缆的内导体,外面的探针模拟为同轴电缆的外导体,内外探针间的介质则充当同轴电缆的填充介质。试验时 TDR 发射系统发射一个上升时间很短的阶跃电压脉冲,其以电磁波的形式经同轴电缆传输至 TDR 探针,探针引导电磁波在试验介质中传播,电磁波将在试验介质上表面阻抗不匹配处及探针末端发生反射后被接收系统接收,反射的波形被用来计算试验介质的介电常数^[11]。典型的 TDR 反射波形如图 2 所示。

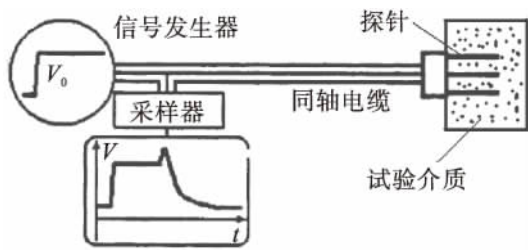


图 1 TDR 测试原理

Fig. 1 TDR testing principle

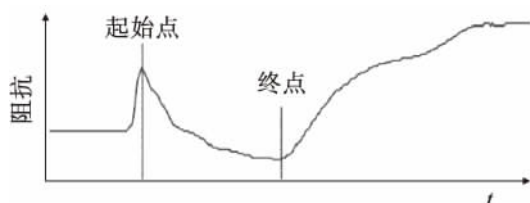


图 2 典型的 TDR 反射波形

Fig. 2 The typical TDR reflected waveform

由图 2 可见,测出电磁波从起始点传播到终点再反射到起始点的时间 t ,就可知道电磁波在试验介质中的传播速度:

$$v = 2L/t \quad (1)$$

式中: L 为探针在试验介质中的长度。

电磁波在试验介质中的传播速度与试验介质介电常数之间的关系式为:

$$K = (c/v)^2 \quad (2)$$

式中: c 为电磁波在真空中的传播速度。

将(1)式代入(2)式可得,

$$K = (ct/2L)^2 \quad (3)$$

理论上根据测得的时间 t ,并结合探针长度 L ,即可计算出介电常数 K 。但是实际中,时间 t 非常短,难以检测出,一般取起始点与终点之间的相对距离 Δx ^[12],从而将(3)式变为:

$$K = \left(\frac{\Delta x}{V_p L}\right)^2 \quad (4)$$

式中: V_p 是电磁波在介质中的相对传播速度,随 TDR 仪不同而不同,本文中取 $V_p = 0.66$ 。可见 Δx 越大, K 越大。

由 TDR 波形可以得出 Δx ,并结合探针长度 L ,即可计算出介质的介电常数 K ,再根据含水量与介电常数之间的经验公式来计算含水量。对于湿土壤测其含水量一般采用 Topp 等^[5]的经验公式:

$$\theta = -5.3 \times 10^{-2} + 2.92 \times 10^{-2} K - 5.5 \times 10^{-4} K^2 + 4.3 \times 10^{-6} K^3 \quad (5)$$

对于甲烷水合物沉积物测其含水量一般采用 Wright 等^[7]的经验公式:

$$\theta = 11.9677 + 4.506072566K - 0.14615K^2 + 0.0021399K^3 \quad (6)$$

2 实验装置及步骤

本文实验装置如图 3 所示,由 TDR 信号发生器、三针式探头、温度采集器、温度探头、玻璃瓶、水浴槽及计算机组成,其中,TDR 信号发生器是美国 Campbell Scientific 公司生产的 TDR100,并配合计算机及配套软件来完成信号的发射及接收工作,水浴槽是由杭州雪中炭恒温技术有限公司生产的低温恒温循环器。

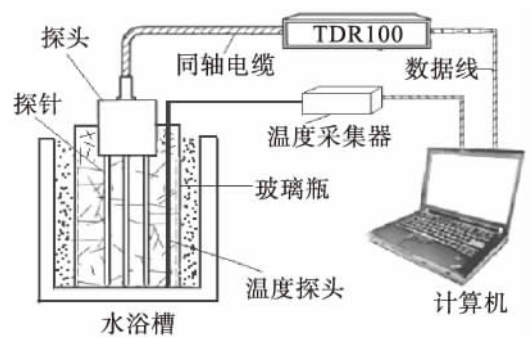


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 A scheme of apparatus

实验步骤: ①先配一定摩尔比的 THF 水溶液 130 ml; ②然后将配好的溶液倒入玻璃瓶中并将 TDR 探针和温度探头插入瓶中, 密封瓶口 (因 THF 易挥发); ③最后将玻璃瓶放入水浴槽中来生成水合物。记录水合物生成过程中的 TDR 波形变化和温度变化。

3 实验结果与分析

3.1 THF 水合物的生成过程

根据采集的温度数据, 发现玻璃瓶中 THF 水溶液的温度并不是下降到水浴槽控制的温度就不再改变, 而是会出现小幅度升温的波动, 这是因为水合物生成过程其实是一个放热过程^[13], 当水合物大量生成后放出一些热量使得玻璃瓶中的温度升高, 从而出现这种小幅度的升温波动。而且通过观察发现 THF 水合物先在玻璃瓶壁上生成, 然后逐渐向中间生成。同时, 根据采集的 TDR 波形计算出的介电常数发现 THF 水溶液生成水合物的过程中, 混合体的介电常数随时间非线性减小, 生成结束后介电常数一直保持不变。下面以摩尔比为 1 : 25 的 THF 水溶液为例介绍生成水合物过程中温度、介电常数的变化和生成水合物结束后的情况, 分别如图 4、5 和 6 所示。

从图 4、5 中可以看出, 将装有 THF 水溶液的玻璃瓶放入水浴槽后, 瓶中的 THF 水溶液的温度快速下降, 达到水浴槽控制的温度 (0.5 °C), 并保持了大约 4.5 h 后, 出现了一个升温波动, 温度大约上升了 1.6 °C, 同时介电常数也开始减小,

说明了 THF 水溶液中已经有水合物生成。大约 3 h 后温度和介电常数都基本保持不变, 说明了 THF 水溶液生成水合物结束。因此, 通过 TDR 可以判断出 THF 水溶液生成水合物过程所经历的时间, 并可以通过介电常数的变化来达到实时监测 THF 水溶液生成水合物过程中含水量的变化。从图 6 中可以看出, 摩尔比为 1 : 25 的 THF 水溶液生成水合物结束后, 明显有一部分水剩余, 而且大部分水都集中在 TDR 探针周围。

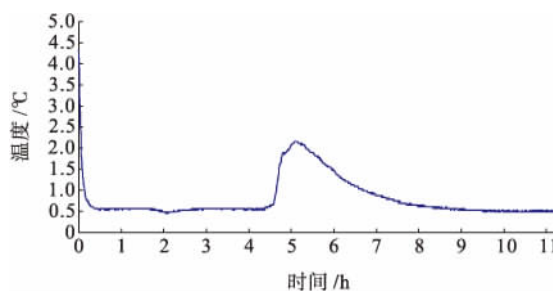


图 4 摩尔比为 1 : 25 的 THF 水溶液生成水合物过程中温度的变化

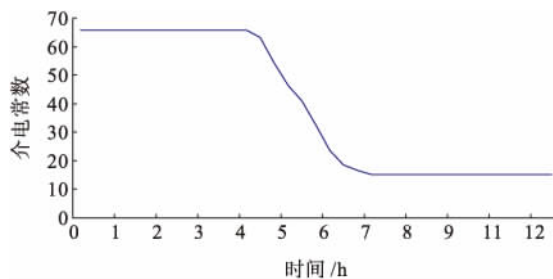
Fig. 4 The temperature variation during hydrate formation with THF/H₂O mole ratio at 1 : 25

图 5 摩尔比为 1 : 25 的 THF 水溶液生成水合物过程中介电常数的变化

Fig. 5 The dielectric constant variation during hydrate formation with THF/H₂O mole ratio at 1 : 25

3.2 含水量测量的经验公式

THF 水合物属于 II 型水合物, 分子式为 $8C_4H_8O \cdot 136H_2O$, 即 THF 与水摩尔比为 1 : 17 时完全生成水合物。当 THF 与水摩尔比小于 1 : 17, 即 THF 摩尔数为 1, 水的摩尔数大于 17 时, THF 水溶液生成水合物结束后会有水剩余, 并可通过理论计算得到水的剩余量。通过 TDR

波形可以计算出介电常数。实验中得到的不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物前的介电常数 K_0 和初始含水量理论值 θ_0 如表 1 所示。其中, THF 水溶液生成水合物前初始含水量理论值的计算公式为:

$$\theta_0 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100\% \quad (7)$$

式中: V_1 为溶液中 THF 的体积;

V_2 为溶液中水的体积。

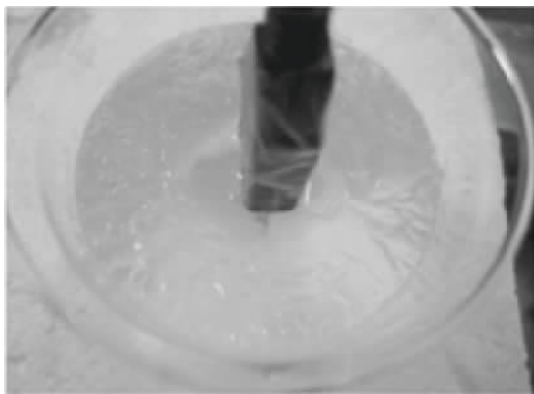


图 6 摩尔比为 1 : 25 的 THF 水溶液生成水合物结束后的图片

Fig. 6 The picture of hydrate formed from THF aqueous solution with THF/H₂O mole ratio at 1 : 25

表 1 不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物前的介电常数和初始含水量的理论值

Table 1 The dielectric constants and theoretical values of initial water content of the THF aqueous solution with different THF/H₂O mole ratios before hydrate formation

THF 与水的摩尔比	溶液中 THF 的体积 V_1 /ml	溶液中水的体积 V_2 /ml	TDR 测得的介电常数 K_0	初始含水量理论值 θ_0 /%
1 : 17	27.2	102.8	55.714 29	79.076 9
1 : 21	23	107	61.934 75	82.307 7
1 : 25	19.9	110.1	65.825 01	84.692 3
1 : 30	17	113	68.484 34	86.923 1
1 : 35	14.8	115.2	69.833 75	88.615 4
1 : 40	13.2	116.8	71.196 33	89.846 2

反应结束后水的最终剩余量 V_3 为:

$$V_3 = V_2 - \frac{n_2 \times M_2}{\rho_2} \cdot \frac{\rho_1}{n_1 \times M_1} \times V_1 \quad (8)$$

式中: V_1 为溶液中 THF 的体积;

V_2 为溶液中水的初始体积;

n_2 为 THF 水合物分子式中 THF 的系数 ($n_1 = 8.0$);

n_2 为 THF 水合物分子式中水的系数 ($n_2 = 136$);

M_1 为 THF 的分子量 ($M_1 = 72$);

M_2 为水的分子量 ($M_2 = 18$);

ρ_1 为 THF 的密度 ($\rho_1 = 0.889 2 \text{ g/cm}^3$);

ρ_2 为水的密度 ($\rho_2 = 1 \text{ g/cm}^3$)

一旦 THF 水溶液中有 THF 水合物生成后体积会改变,因此,反应结束后玻璃瓶中的总体积 V_5 应为最终剩余水的体积 V_3 加上 THF 水合物的体积 V_4 ,即

$$V_5 = V_3 + V_4 = V_2 - \frac{n_2 \times M_2}{\rho_2} \cdot \frac{\rho_0}{n_1 \times M_1} \times V_1 + \frac{\rho_1 \times M_3}{\rho_3 \times M_1 \times n_1} \times V_1 \quad (9)$$

式中: M_3 为 THF 水合物的分子量 ($M_3 = 3 024$);

ρ_3 为 THF 水合物的密度 ($\rho_3 = 0.997 \text{ g/cm}^3$)^[14]

从而,THF 水溶液生成水合物结束后剩余水含量理论值 θ_1 为:

$$\theta_1 = \frac{V_3}{V_5} \times 100\% \quad (10)$$

根据 TDR 波形计算得到的不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物结束后的介电常数 K_1 和结合(8)、(9)、(10)式计算得到的剩余水含量理论值 θ_1 如表 2 所示。

理论上 THF 与水的摩尔比为 1 : 17 时完全生成水合物,其介电常数应该跟冰差不多(介电常数大约为 3),但是从表 2 中可以看出试验中 TDR 测得的介电常数大约为 8.5,比理论值大得多,说明试验中 THF 与水并未完全生成水合物。试验结束后发现确实有大约 2.5 ml 的溶液未生成水合物。同时,从图 6 即摩尔比为 1 : 25 的 THF 水溶液生成水合物结束后的图片中可以看出,生成水合物结束后剩余的水大部分集中在探针的周围,分布不均匀,导致试验中 TDR 测得的介电常数会偏大。

表 2 不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物后的介电常数和剩余水含量的理论值

Table 2 The dielectric constants and theoretical values of surplus water of the THF aqueous solution with different THF/H₂O mole ratios after hydrate formation

THF 与水的摩尔比	溶液中 THF 的体积 V ₁ /ml	溶液中水的体积 V ₂ /ml	TDR 测得的介电常数 K ₁	剩余水含量理论值 θ ₁ /%
1 : 17	27.2	102.8	8.530 921	0
1 : 21	23	107	11.611 53	15.806 78
1 : 25	19.9	110.1	15.166 08	27.314 51
1 : 30	17	113	22.143 53	38.034 15
1 : 35	14.8	115.2	29.548 85	46.137 02
1 : 40	13.2	116.8	37.026 57	52.014 23

由表 1 和表 2 中的初始含水量理论值 θ₀、剩余水含量理论值 θ₁ 与介电常数 K₁、K₂ 通过回归分析得到的含水量与介电常数之间的关系如图 7 所示。

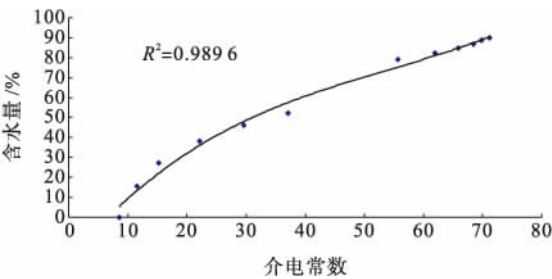


图 7 含水量与介电常数之间的关系

Fig. 7 The relationship between water content and dielectric constant in THF aqueous solution

由以上含水量与介电常数之间的关系得到的测量 THF 水溶液生成水合物过程中含水量的经验公式为：

$$\theta = -21.481 + 3.548K - 0.0496K^2 + 0.0003K^3$$

(11)

下面再以几种别不同摩尔比(1 : 19、1 : 23、1 : 27、1 : 33)的 THF 水溶液来对比它们生成水合物前初始含水量和生成水合物结束后剩余水量的理论值与通过以上建立的经验公式(11)计算得到的实验值之间的误差,分别如表 3 和表 4 所示。

表 3 不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物前初始含水量的实验值

Table 3 The experimental values of initial water content of THF aqueous solution with different THF/H₂O mole ratios before hydrate formation

THF 与水的摩尔比	初始含水量实验值/%	初始含水量理论值/%	初始含水量相对误差值/%
1 : 19	77.144 79	80.846 15	4.578 3
1 : 23	80.385 1	83.615 38	3.863 3
1 : 27	83.949 19	85.692 31	2.034 2
1 : 33	86.570 79	88	1.624 1

表 4 不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物后剩余水含量的实验值

Table 4 The experimental values of surplus water content of THF aqueous solution with different THF/H₂O mole ratios after hydrate formation

THF 与水的摩尔比	剩余水含量实验值/%	剩余水含量理论值/%	剩余水含量相对误差值/%
1 : 19	9.370 7	8.538 46	9.747
1 : 23	23.388 66	21.769 23	7.439
1 : 27	31.869 57	31.692 31	0.559
1 : 33	44.003 37	42.692 31	3.071

从表 3、4 中可以看出,建立的测量 THF 水溶液生成水合物过程中含水量的经验公式(11)的误差并不大。

3.3 水合物含量与介电常数的关系

先通过得到的每种摩尔比 THF 水溶液生成水合物过程中的一系列 TDR 波形计算出介电常数,然后利用以上建立的测量 THF 水溶液生成水合物过程中含水量的经验公式(11)计算出含水量,最后再通过以下公式计算出水合物含量。

$$S = \frac{V_6}{V_{总}} \times 100\%$$

(12)

式中:V₆ 为生成水合物过程中 THF 水合物的体积;

V_总 为生成水合物过程中玻璃瓶中的总体积。

$$V_{总} = V_3 + V_6 + V_7 + V_8$$

(13)

式中:V₇ 为反应中待生成水合物的 THF;

V_8 为反应中待生成水合物的水。
(13)式中, V_7 与 V_8 之间的关系为:

$$V_7=\frac{\rho_2\times n_1\times M_1}{\rho_1\times n_2\times M_2}\cdot V_8$$
 (14)

同时, V_8 为:

$$V_8=\theta\times V_{\text{总}}-V_3$$
 (15)

式中: θ 为 THF 水溶液生成水合物过程中的含水量。

(13)式中, V_6 为:

$$V_6=\frac{(V_2-\theta\times V_{\text{总}})\times M_3}{M_2\times n_2\times \rho_3}$$
 (16)

最后,结合(12)、(13)、(14)、(15)、(16)式即可计算得到 THF 水溶液生成水合物过程中水合物的含量,再通过回归分析得到的不同摩尔比情况下水合物含量与介电常数之间的关系如图 8 所示。

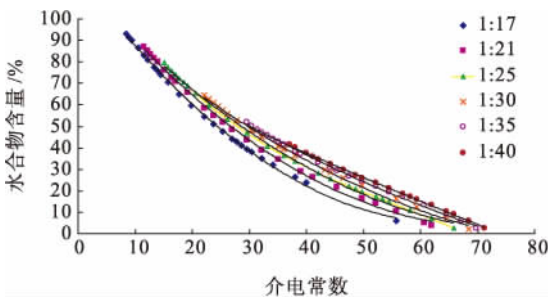


图 8 不同摩尔比情况下水合物含量与介电常数之间的关系

Fig. 8 The relationship between hydrate content and dielectric constant in THF aqueous solution with different THF/H₂O mole ratios

理论上所有摩尔比的 THF 水溶液生成水合物前水合物含量应该是 0,但是从图 8 中可以看出水合物含量都大于 0,这有可能是建立的测量 THF 水溶液生成水合物过程中含水量的经验公式(11)存在一定的误差造成的。

通过回归分析得到的不同摩尔比情况下水合物含量与介电常数之间的关系式如表 5 所示。

由相关系数 R^2 可以看出,水合物含量与介电常数之间的相关性很好。

表 5 水合物含量与介电常数之间的关系式

Table 5 The relations between hydrate content and dielectric constant in THF aqueous solutions with different THF/H₂O mole ratios

THF 与 水摩尔比	水合物含量与介电常数之间的关系式
1 : 17	$S=0.027\ 2K^2-3.537\ 9K+120.29,R_2=0.999$
1 : 21	$S=0.021\ 9K^2-3.201\ 4K+119.98,R_2=0.998\ 5$
1 : 25	$S=0.017\ 3K^2-2.839\ 4K+117.14,R_2=0.998\ 3$
1 : 30	$S=0.012\ 3K^2-2.401\ 5K+110.62,R_2=0.998\ 3$
1 : 35	$S=0.006\ 8K^2-1.848\ 7K+99.623,R_2=0.998\ 8$
1 : 40	$S=-0.001\ 4K^2-1.256\ 7K+85.605,R_2=0.999\ 2$

4 结论

本文利用不同摩尔比的 THF 水溶液生成水合物前和生成水合物结束后的介电常数与含水量理论值建立了测量 THF 水溶液生成水合物过程中含水量的经验公式,但是由于试验中各种摩尔比 THF 水溶液并未按照理论上的摩尔比完全生成水合物,而且由于水合物是由四周向中间逐渐生成的,所以生成水合物结束后剩余的水大部分会集中在探针的周围,从而导致 TDR 测得的介电常数偏大,使得建立的测量 THF 水溶液生成水合物过程含水量的经验公式存在一定的误差。同时,利用经验公式间接计算出了 THF 水溶液生成水合物过程中水合物的含量,并建立了水合物含量与介电常数之间的关系式。此外,THF 水溶液生成水合物过程中介电常数随时间非线性减小,而且水合物生成过程还是一个放热过程。以后,如何有效控制建立的测量 THF 水溶液生成水合物过程含水量的经验公式存在的误差是我们的研究方向。

参考文献:

[1] Nagashima K, Suzuki T, Nagamoto M, et al. Formation of periodic layered pattern of tetrahydrofuran clathrate hydrates in porous media[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2008,112 : 9 876-9 882.
[2] Gardner W, Kirkham D. Determination of soil moisture by neutron scattering [J]. Soil Science,1952,73(5):391-402.
[3] Mccanin I R, Kincaid D C, Wang D. Operational character-

- istics of the water mark model 200 soil water potential sensor for irrigation management[J]. Applied Engineering in Agriculture, 1992, 8(5): 603-609.
- [4] Huisman J A, Hubbard S S, Redman J D, et al. Measuring soil water content with ground penetrating radar a review [J]. Vadose Zone Journal, 2003, 2(1): 476-491.
- [5] Topp G C, Davis J L, Annan A P. Electromagnetic determination of soil water content measurement in coaxial transmission line [J]. Water Resource Research, 1980, 16(3): 574-582.
- [6] 陈云敏, 陈 赞, 陈仁朋, 等. 滑坡监测 TDR 技术的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(16): 2 748-2 755.
- [7] Wright J F, Nixon F M, Dallimore S R, et al. A method for direct measurement of gas hydrate amounts based on the bulk dielectric properties of laboratory test media [C] // Fourth International Conference on Gas Hydrate, Yokohama, 2002: 745-749.
- [8] 业渝光, 张 剑, 胡高伟, 等. 天然气水合物超声和时域反射联合探测技术[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 28(5): 101-107.
- [9] 吴月茹, 王维真, 晋 锐, 等. TDR 测定土壤含水量的标定研究[J]. 冰川冻土, 2009, 31(2): 262-267.
- [10] 梁志刚, 陈云敏, 陈仁朋. 同轴电缆电磁波反射技术测试土体含水量的反射波形模拟[J]. 中国农村水利水电, 2004, 12: 82-84.
- [11] 胡高伟, 业渝光, 刁少波, 等. 时域反射技术测量海洋沉积物含水量的研究[J]. 现代地质, 2010, 24(3): 622-626.
- [12] 孙建业, 业渝光, 刘昌岭, 等. 沉积物中天然气水合物减压分解实验[J]. 现代地质, 2010, 24(3): 614-621.
- [13] 陈 敏, 曹志敏, 业渝光, 等. 海洋天然气水合物合成的模拟实验研究[J]. 海洋学报, 2006, 28(6): 39-43.
- [14] 张旭辉. 水合物沉积层因水合物热分解引起的软化和破坏研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010.

EXPERIMENTAL STUDY ON WATER CONTENT MEASUREMENT IN THE HYDRATE SYSTEM WITH TIME DOMAIN REFLECTOMETRY (TDR)

SUN Zhongming^{1,2}, LIU Changling², ZHAO Shijun³, SUN Jianye²

(1 College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2 Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

3 Petroleum Instrument Research Institute, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China)

Abstract: TDR was used to determine dielectric constant of THF aqueous solution with different THF/H₂O mole ratios before and after THF hydrate formation. As a result, the empirical formula was built to measure the water content of the system of “THF aqueous solution + THF hydrate”. Then, the formula was applied to calculation of the content of THF hydrate produced by THF aqueous solution and to establishment on correlation between the content of hydrate and dielectric constant. In addition, the dielectric constant decreased during hydrate formation in THF aqueous solution.

Key words: time domain reflectometry; water content; THF hydrate; hydrate content