

文章编号: 0254 - 5357(2013)01 - 0108 - 06

# 热脉冲探针 - 时域反射技术测量含水合物沉积物的热导率及水合物饱和度

陈强<sup>1,2</sup>, 刁少波<sup>1,2</sup>, 孙建业<sup>1,2</sup>, 刘昌岭<sup>1,2</sup>, 业渝光<sup>1,2\*</sup>

(1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 国土资源部青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 我国在海洋和冻土区都已发现天然气水合物资源区并成功获取实物样品。含水合物沉积物的热导率是估算水合物资源量、设计合理开采方案的关键性数据之一。受水合物稳定条件和测量技术的限制,水合物热导率测定尚不完善。本文通过自主研发的天然气水合物热物理参数测量系统,开展了海洋沉积物中天然气水合物热导率与饱和度测量研究。实验使用取自南海神狐海域的沉积物作为反应介质,在压力 7.8 MPa、温度 2°C 的条件下合成甲烷水合物,并利用热脉冲探针与时域反射技术联合测量的方式获得沉积物中水合物形成过程的热导率和饱和度等实验数据。结果表明,当水合物饱和度从 0 增加至 49% 时,体系热导率出现了先升高后降低的变化趋势。分析发现体系热导率随水合物饱和度的变化特征与水合物在沉积物中的填充方式有关,在实验选用的南海沉积物中,水合物优先选择在颗粒孔隙间成核生长,并最终与沉积物颗粒胶结共存。

**关键词:** 水合物; 热脉冲探针; 时域反射技术; 热导率; 饱和度

**中图分类号:** TE122; P575.6      **文献标识码:** A

天然气水合物广泛存在于具有低温高压环境的世界海洋大陆边缘和高纬度冻土带<sup>[1-2]</sup>,是全球重要的碳储存库之一<sup>[3]</sup>。水合物填充于沉积物孔隙中会显著改变其储层的比热、热导率、热容量等性质<sup>[4-5]</sup>,因此建立沉积物热物理参数与水合物饱和度相关关系能够为水合物资源勘探、开发及利用等工作提供关键的技术支持。天然气水合物热物理参数主要通过两种方式获得:实地测量和模拟实验。实地测量成本高、难度大,开展的工作相对较少,只在 ODP164 航次几个站位进行过此类工作<sup>[6]</sup>。而模拟实验方法获取水合物的热物理性质参数不仅成本少、风险低而且结果可靠,目前被广泛采用。

Stoll 等<sup>[7]</sup>利用热脉冲探针技术测量了 275.15 K、1.0 MPa 条件下丙烷水合物导热率 0.39 W/(m·K) 以及 275.15 K、10 MPa 条件下的甲烷水合物导热率约为 0.40 W/(m·K)。Waite<sup>[8]</sup>也应用该技术进行了一系列水合物热导率测量研究,他们不仅确定了由冰粉和甲烷气体合成的水合物在 253

~278 K 温度范围内的热导率约为 0.36 ~ 0.34 W/(m·K),还重点考察了压实作用对水合物热导率的影响,发现在 32 MPa 的压力下,水合物在 243 ~ 268 K 的温度范围内热导率约为 0.45 W/(m·K)。在一系列基于热脉冲探针技术的水合物热导率数据公布之后,不少科学家尝试使用瞬态板热源法开展含水合物沉积物热导率的研究工作。如黄骥子等开展了含水合物多孔介质的热导率研究<sup>[13-15]</sup>; Rosenbaum 等<sup>[9]</sup>通过温度振荡法使用甲烷与冰粉合成水合物,对样品采用机械压实的处理,获得了在此条件下的水合物热导率为 0.68 W/(m·K)。

热脉冲探针法和瞬态板热源法在适当的实验条件下都能获得可靠的水合物热导率数据,不过都存在测试手段单一的不足。天然气水合物大多在沉积物中发育,特别是我国南海神狐发现的分散浸染状水合物样品,沉积物热导率与水合物饱和度密切相关。鉴于此种情况,刁少波等<sup>[10]</sup>借鉴了任图生等<sup>[11-12]</sup>的时域反射与热脉冲探针联合测量技术

收稿日期: 2012 - 03 - 27; 接受日期: 2012 - 08 - 06

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2009CB219503)

作者简介: 陈强,博士,主要从事天然气水合物模拟实验研究。E-mail: chenqiang\_hds@126.com。

通讯作者: 业渝光,研究员,主要从事天然气水合物模拟实验研究。E-mail: yeyug@public.qd.sd.cn。

(热-TDR技术),通过改造后将其应用于水合物热导率研究,测量了体系热物理性质,还获得水合物饱和度数据。本文利用热-TDR技术,针对南海沉积物实验体系进行水合物热物理特性模拟实验,获得一套水合物饱和度与热导率数据,并分析两者的相互作用机制,为深入研究南海水合物生长与赋存特点提供技术支持。

## 1 实验装置与测量过程

将时域反射技术与热脉冲探针技术有效结合后自主加工了一套热-TDR探针,配合热脉冲发射装置、TDR波形采集装置与数据采集器等功能模块,组成天然气水合物热物理参数测量系统。整个模拟实验装置架构见图1。

测量实验过程如下。

(1)将沉积物样品装满反应釜内筒并加入沉积物孔隙水至饱和状态,使用移液器抽走多余液体后将热-TDR探针插入沉积物中。

(2)将准备好的内筒置于高压釜内密封釜体,打开真空泵,抽走多余空气。

(3)向反应釜内充入纯度为99.99%的高压甲烷气体(南京特种气体厂)至实验设定压力并静置3h,确保气体在液相中达到溶解平衡。

(4)降低实验箱温度,开始水合物模拟合成。

(5)水合物合成过程中使用热-TDR探针向沉

积物发送热脉冲。热脉冲通过电压为12V的开关电源向热阻丝通电实现,单个热脉冲持续时间10s,发送间隔3600s。沉积物含水量通过同轴型TDR探头监测。

(6)通过监测反应釜温度压力变化情况判断水合物生长进程,待反应结束后采集实验数据进行相关分析研究。

研究中开展了不同温度、压力环境下的水合物合成实验,获得了不同反应阶段水合物的饱和度及热导率数据,本文选取其中较有代表性的一组实验进行讨论。实验压力7.8MPa,环境温度2℃,沉积物取自南海神狐海域(广州海洋地质调查局提供样品)。

## 2 测量原理

### 2.1 热脉冲探针法的计算模型及参数校准

如果热导率测量条件基本满足热丝无限长且直径尽可能小;待测试样的热物理性质与时间、温度、温度梯度无关;待测试样无限大且各向同性;热丝与试样完全热接触,热传递仅为热传导等假设条件,可以建立一维坐标瞬态热传导方程<sup>[13]</sup>:

$$\frac{\partial \Delta \theta}{\alpha \partial t} = \frac{\partial^2 \Delta \theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \Delta \theta}{r \partial r} \quad (1)$$

式中, $\Delta \theta = \theta(r, t) - \theta_0$ ,为半径 $r$ 处 $t$ 时刻的温升,其中 $\theta_0$ 为初始平衡温度; $\alpha$ 为待测试样的热扩散率。

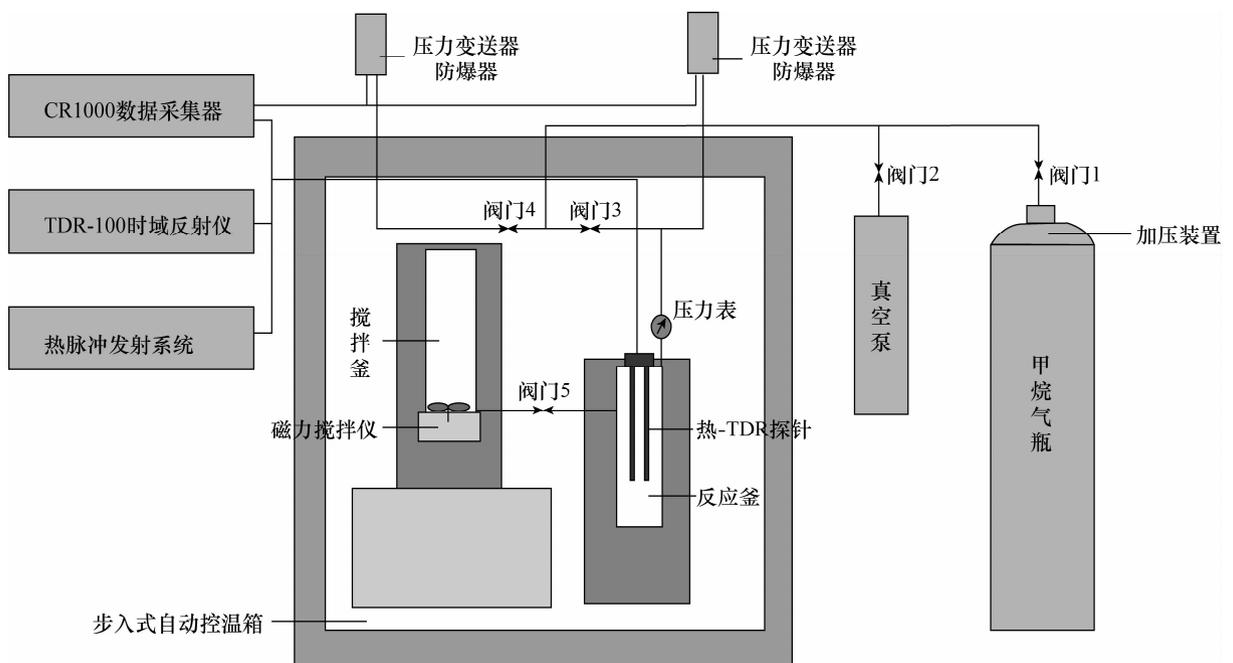


图1 天然气水合物热物理实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of thermal physical measurement apparatus of gas hydrate

式(1)在一定的边界条件下通过拉普拉斯变化可以简化为:

$$\Delta\theta = -\frac{q}{4\pi\lambda}E_1\left(\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \quad (2)$$

式中,  $q$  为单位长度线热源的恒定加热功率,  $E_1(x)$  为积分指数函数。

当热丝半径足够小, 时间  $t$  相对足够长时, 热丝升温可近似用式(3)表示:

$$\Delta\theta = A\ln t + B$$

$$\text{式中, } A = q/4\pi\lambda, B = A\ln\left(\frac{4\alpha}{r_0^2 C}\right) \quad (3)$$

式(3)是热脉冲探针法的基本工作方程。通过建立  $\Delta\theta - \ln t$  线性关系的斜率  $A$  和截距  $B$  可分别求得热导率。由此式可以看出, 线性热源的加热功率  $q$  是计算热导率的关键参数之一, 且难以通过直接测量手段获得。因此, 在每支自主加工的热 - TDR 探针应用于水合物测试之前都需进行相应的校准, 以便获得可靠的探针参数。

校准实验一般通过测量已知热物性的琼脂 - 水胶体进行加热功率的反算。研究表明, 一定浓度的琼脂胶体是较为理想的探针校准物质, 既有与水相同的热物理性质, 又不容易产生液体常见的对流换热现象, 能够保证测量体系中热传导是唯一的热量传递方式。图 2 给出了实验用热 - TDR 探针测量 5 g/L 的琼脂水胶体所获得的  $\Delta\theta - \ln t$  线性关系图。琼脂胶体在 280 K 常压下的热导率为 0.576 W/(m · K)<sup>[14]</sup>, 测量时间与温度变化可以通过数据采集器准确获得, 结合线性拟合参数可以确定热 - TDR 探针的线性热源加热功率为 8.07 W/K。

### 2.2 基于时域反射技术的水合物饱和度计算方法

时域反射技术是一种通过观测电磁波在介质中的传播情况来确定待测样品介电性质的探测技术。

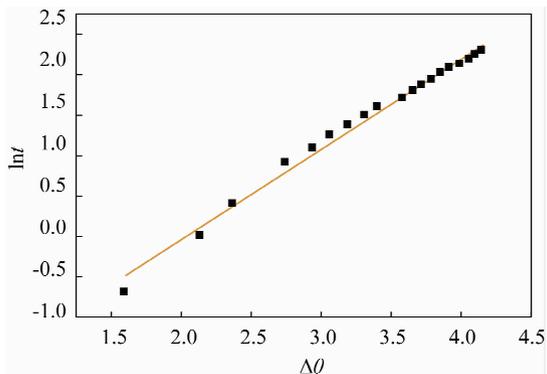


图 2 琼脂 - 水胶体温度变化 ( $\Delta\theta$ ) 与时间 ( $\ln t$ ) 关系图  
Fig. 2 The relationship between  $\Delta\theta$  and  $\ln t$  of agar solution

研究发现水合物合成过程将部分孔隙水由液态转化为固态, 使沉积物介电常数发生改变, 在 TDR 波形图上表现为曲线拐点出现变化。水合物的饱和度与曲线拐点有确定的函数对应关系, 并且测量不受温度压力影响, 因此在水合物分析测试领域有巨大的应用潜力。Wright 等<sup>[15]</sup> 经过一系列实验和校准建立了用于计算沉积物中水合物含水量的经验公式:

$$\Phi = -11.9677 + 4.506072566\varepsilon - 0.14615\varepsilon^2 + 0.0021399\varepsilon^3 \quad (4)$$

式中,  $\Phi$  表示体积含水量,  $\varepsilon$  代表含水合物沉积物的介电常数。

对于含盐度较低的孔隙水可直接使用常规金属探针进行 TDR 信号采集, 然而对真实海洋沉积物测试确存在问题。海水电导率太高导致金属探针的 TDR 信号衰减太快, TDR 波形图很难分辨出介电常数变化的拐点。通过研究发现, 将金属探针外壁包裹一层绝缘套管可以解决信号衰减的问题, 而且能够获得较为可靠的高盐度孔隙水中沉积物 TDR 波形曲线<sup>[16]</sup>。图 3 显示的 TDR 波形曲线是将反应釜由  $\theta = 1^\circ\text{C}$  降温至  $\theta = -10^\circ\text{C}$  过程中获得的。随着孔隙水逐渐转化为固态冰, TDR 波形出现规律性变化。

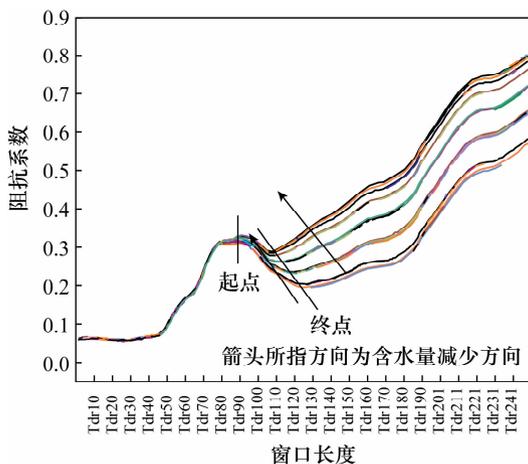


图 3 饱和水沉积物结冰过程中 TDR 波形的变化

Fig. 3 TDR waveform of ice freezing process in water saturated sediment

## 3 结果与讨论

### 3.1 沉积物中水合物生长过程饱和度变化特征

本次实验所使用的南海沉积物样品取自神狐海域, 取样水深 1170 m, 柱状样含水量上层为 90%, 下层 50%。沉积物样品的粒度分布见图 4。

实验过程中, 根据 TDR 波形的变化规律可以确定水合物生成反应的时间, 并能确定不同反应时间

内沉积物中水合物的饱和度。由图 5 可以看出水合物生长并非匀速进行, 在反应开始后的第 1 个小时水合物增长速度较慢, 饱和度为 11%; 在第 2 个小时表现出快速大量生成的特征, 饱和度增至 38%; 而在最后两个小时则是缓慢生长阶段, 水合物饱和度由 38% 增至 46%, 并最终稳定在 49%。

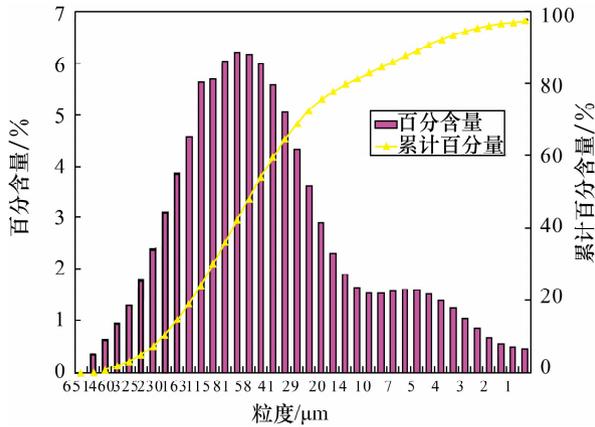


图 4 神狐海域沉积物样品的粒度分布

Fig. 4 Particle size distribution of Shenhu marine sediment

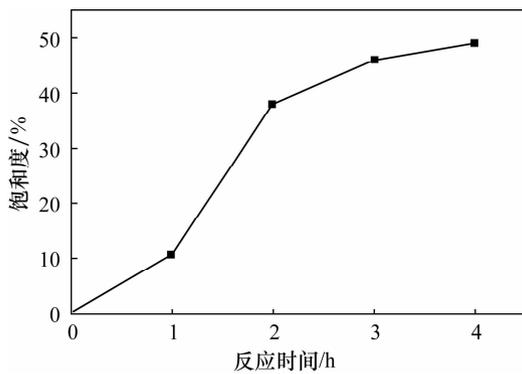


图 5 沉积物中水合物饱和度的变化趋势

Fig. 5 Saturation trend of hydrate in sediment

这种水合物生长宏观特征是由参加反应的沉积物、孔隙水以及过冷度等多种影响因素共同作用的结果。首先, 从粒度分析结果可知, 神狐海域沉积物主要由粉砂级颗粒组成, 该粒度范围并不会产生阻碍水合物生长的毛细作用<sup>[17]</sup>, 但是模拟实验使用了沉积物孔隙水, 流体盐度对水合物合成有较明显的抑制作用, 因此反应开始的第 1 个小时内水合物缓慢生长; 当反应体系存在大量的水合物晶体后, 受自催化作用的影响<sup>[18]</sup>水合物开始快速合成, 表现为第 2 小时内饱和度快速升高; 随着水合物生长持续消耗自由水, 沉积物中孔隙水盐度不断增大, 对水合物生长产生明

显的阻碍作用。因此, 在反应最后的两个小时水合物生长速度缓慢, 并最终达到平衡状态。

### 3.2 含水合物沉积物热导率变化规律

选取水合物反应所经历的 4 h 作为研究区间进行讨论。为避免各次热脉冲效应相互影响, 实验设定的热脉冲发送间隔为 3600 s, 因此水合物合成过程共有 5 组热脉冲数据。单次热脉冲持续发射 10 s, 在此期间温度快速升高, 脉冲结束时温度达到最高。随后通过热扩散作用热量逐渐衰减, 温度慢慢降低至环境温度。热脉冲加热过程的温度随时间变化趋势见图 6。取每组曲线升温阶段为研究对象, 以脉冲开始时刻的温度和时间作为起点, 可以建立  $\Delta\theta - \ln t$  线性关系 (如图 7), 从而计算不同水合物饱和度下反应体系热导率数据。

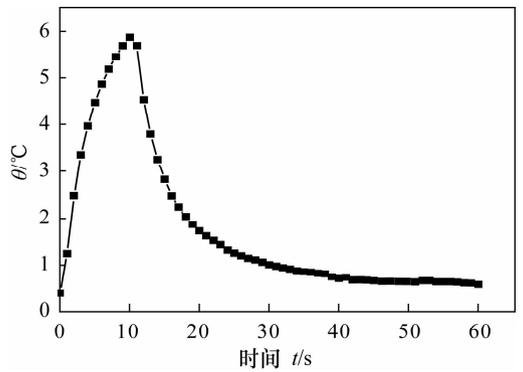


图 6 热脉冲过程中温度 - 时间关系图

Fig. 6 The temperature-time curve during thermal pulse

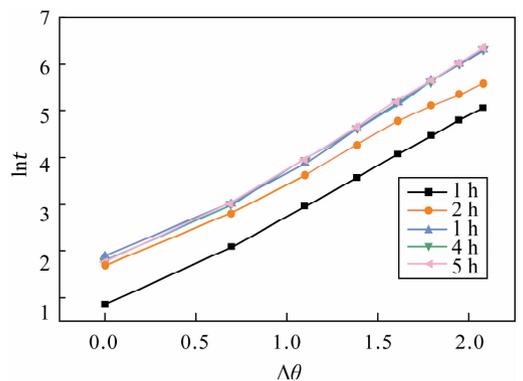


图 7 不同反应时间热脉冲  $\Delta\theta - \ln t$  关系图

Fig. 7 The relationship between  $\Delta\theta$  and  $\ln t$

将不同反应时刻的饱和度与相对应热导率数据作图 (图 8), 可以发现沉积物热导率变化趋势与水合物饱和度密切相关: 在水合物开始合成阶段, 体系热导率出现小范围的增高; 随后在水合物快速大量生产阶段, 热导率也相应快速降低; 而当水合物饱和

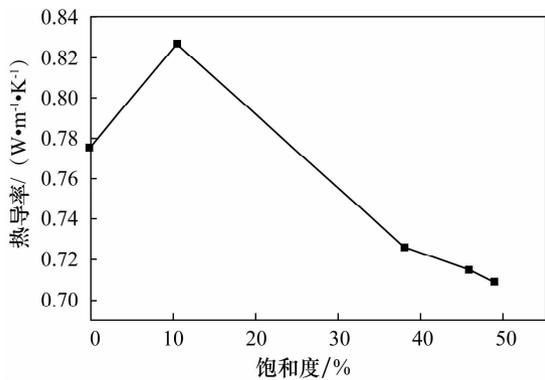


图8 沉积物热导率-水合物饱和度关系图

Fig. 8 The relationship between sediment thermal conductivity and hydrate saturation

度接近40%,生长反应结束阶段,热导率也以较小速率逐渐降低。

由热传导理论可知:热量传导的规律是优先寻找热阻最小的路径。固体矿物的导热性能优于水,但多孔介质颗粒之间存在较大的接触热阻,削弱了有效热导率。如果颗粒间存在孔隙水则能有效降低接触热阻。在反应开始阶段,热导率出现了小范围增高的现象。这表明水合物可能首先在孔隙流体中成核结晶。水合物的存在降低了孔隙水流动性,导致热量对流扩散作用减弱,从而使流体热传导性能提高。而在随后的水合物大量生长阶段,孔隙逐渐被水合物占据。这种水合物填充方式增加了固体间的接触热阻,因此体系热导率减小速率出现了与水合物增长速率同步变化的现象。由此可以推断通过寻找体系热导率与水合物饱和度的相关关系可以反演沉积物中水合物的填充模式。

本次实验结果表明南海沉积物中水合物优先选择在颗粒孔隙间成核生长,并最终与沉积物颗粒胶结共存。这与南海水合物实际取样结果中发现的水合物呈分散浸染状产出,未见块状聚集的现象吻合。胡高伟<sup>[19]</sup>利用超声探测技术进行了南海沉积物中水合物微观分布模式与声学特征响应的研究,并发现了类似的水合物生长模式:在水合物饱和度<14%时,水合物在孔隙流体中生成,对超声信号造成了很大的散射衰减;当水合物饱和度>14%时,水合物开始与沉积物骨架胶结。

## 4 结语

本次研究综合利用热脉冲探针法和时域反射法等测试技术,对南海沉积物中水合物形成过程的热导率与水合物饱和度相关关系进行分析,并根据结

果初步推断出水合物在沉积物中的填充模式。研究成果对于天然气水合物生长过程研究有一定的借鉴价值。但是在自然条件下水合物赋存环境复杂,影响因素众多,不同矿物类型和粒度组合方式都会对储层热导率等参数产生影响,因此,必须在下一步工作中将采用更加系统的实验方案模拟真实环境水合物生长方式,逐步建立完善的含水合物沉积物热传导机制模型,并进一步阐明不同环境中水合物生长方式规律对热导率的作用机制。

## 5 参考文献

- [1] 许红,黄君权,夏斌,蔡乾忠.最新国际天然气水合物研究现状与资源潜力评估(上)[J].天然气工业,2005,25(5):21-25.
- [2] 许红,黄君权,夏斌,蔡乾忠.最新国际天然气水合物研究现状及资源潜力评估(下)[J].天然气工业,2005,25(6):18-23.
- [3] Sloan E D, Bloys J B, Hydrate Engineering[M]. USA: Society of Petroleum Engineers, 2000: 148-152.
- [4] Winters W J, Pecher I A, Waite W F, Mason D H. Physical properties and rock physics models of sediment containing natural and laboratory-formed methane gas hydrate[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(8-9): 1221-1231.
- [5] Winters W J, Waite W F, Mason D H, Gilbert L Y, Pecher I A. Methane gas hydrate effect on sediment acoustic and strength properties [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1-3): 127-135.
- [6] 金春爽,汪集旸.天然气水合物的地热研究进展[J].地球科学进展,2001,16(4):540-543.
- [7] Stoll R D, Bryan G M. Physical properties of sediments containing gas hydrates [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1979, 84(B4): 1629-1634.
- [8] Waite W F. Thermal conductivity measurements in porous mixtures of methane hydrate and quartz sand [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(24): 2229-2235.
- [9] Rosenbaum E J, Niall J, Johnson J K, Shaw D W, Warzinski R P. Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(46): 13194-13205.
- [10] 刁少波,业渝光,岳英杰,张剑,陈强,胡高伟.多孔介质中水合物的热物理参数测量[J].岩矿测试,2008,27(3):165-168.
- [11] 任图生,邵明安,巨兆强, Horton R. 利用热脉冲-时域反射技术测定土壤水热动态和物理参数 I. 原理

- [J]. 土壤学报, 2004, 41(2): 225 - 229.
- [12] 任图生, 邵明安, 巨兆强, Horton R. 利用热脉冲 - 时域反射技术测定土壤水热动态和物理参数 II. 应用 [J]. 土壤学报, 2004, 41(4): 523 - 529.
- [13] Campbell G, Calissendorff C, Williams J. Probe for measuring soil specific heat using a heat-pulse method [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55(1): 291 - 293.
- [14] Tarara J M, Ham J M. Measuring soil water content in the laboratory and field with dual-probe heat-capacity sensors [J]. *Agronomy Journal*, 1997, 89(4): 535 - 542.
- [15] Wright J, Nixon F, Dallimore S, Matsubayashi O. A method for direct measurement of gas hydrate amounts based on the bulk dielectric properties of laboratory test media [C] // The Fourth International Conference on Gas Hydrate, ICGH-IV. Japan: Yokohama, 2002: 745 - 749.
- [16] 胡高伟, 业渝光, 刁少波, 张剑, 刘昌岭. 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.
- [17] 陈强, 业渝光, 刘昌岭. 多孔介质体系中甲烷水合物生成动力学的模拟实验 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(1): 111 - 116.
- [18] Dalmazzone D, Hamed N, Dalmazzone C. DSC measurements and modelling of the kinetics of methane hydrate formation in water-in-oil emulsion [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(9): 2020 - 2026.
- [19] 胡高伟. 南海沉积物的水合物声学特性模拟实验研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2010.

## Measurement of Thermal Conductivity and Saturation of Gas Hydrates in Sediment by Thermal Pulse Probe-Time Domain Reflection Technique

CHEN Qiang<sup>1,2</sup>, DIAO Shao-bo<sup>1,2</sup>, SUN Jian-ye<sup>1,2</sup>, LIU Chang-ling<sup>1,2</sup>, YE Yu-guang<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environment Resources, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Institute of Marine Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** So far, gas hydrates not only have been explored in marine and frozen areas of China, but also have been sampled successfully. The thermal conductivity of sediments with gas hydrates is a key parameter for estimating the resource and designing a proper exploitation plan. Restricted to the stable conditions for hydrates and their measurement technique, much more work need to be done on the thermal conductivity investigation of hydrates. In this paper, a description of the measurement technique of the thermal conductivity and saturation of gas hydrates formed in marine sediment is given. Marine sediment collected from the Shenhu area of the South China Sea was taken as the porous media. The methane hydrates in them were synthesized under the conditions of 7.8 MPa pressure and 2°C temperature. The thermal conductivity and saturation were measured by thermal pulse probe technique coupled with time domain reflection method. Based on the results, when the hydrate saturation changed from 0 to 49%, the thermal conductivity appeared to be initially increase and then decrease. It was deduced that the relationship between thermal conductivity and saturation was controlled by the hydrate filling pattern. In this experiment, gas hydrates priority selection in particle void nucleation and growth, and gradually cement with sediments.

**Key words:** hydrates; thermal pulse probe; time domain reflection technology; thermal conductivity; saturation