

水合物导热系数和热扩散率实验研究*

李栋梁^{1,2}, 梁德青^{1,†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广州, 510640)

摘要: 基于 Hot Disk 热常数分析系统的单面测试功能, 建立了一套新的天然气水合物热物性测试系统, 并实验研究了 I 型水合物 (甲烷)、H 型水合物 (甲烷和甲基环己烷) 的导热系数和 H 型水合物的热扩散率。结果显示甲烷水合物样品导热系数随温度的变化非常小, 平均导热系数约为 0.53 W/(m·K)。结合文献报道和实验分析发现零孔隙率甲烷水合物的导热系数大约为 0.7 W/(m·K), 水合物样品在压缩过程中虽然减少了孔隙, 但是却引起晶体破碎, 导致导热系数与理想值差距较大。水合物的导热系数与水合物的类型及客体分子有关, 大体顺序为 I 型 > II 型 > H 型 > 半笼型水合物。甲烷-甲基环己烷生成的 H 型水合物热扩散率为 0.205 ~ 0.26 mm²/s, 和其他类型的水合物相当; 水合物的热扩散率大约为水的两倍, 而导热系数和水相近。

关键词: 气体水合物; 导热系数; 热扩散率

中图分类号: TK124

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.06.009

Experimental Study on Thermal Conductivities and Diffusivities of Gas Hydrate

LI Dong-liang^{1,2}, LIANG De-qing^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: By improving the Hot Disk thermal constant analysis system, a new thermal properties measurement method of natural gas hydrate was established. The thermal conductivities of structure I hydrate (methane), structure H hydrate (methane-methylcyclohexane) and the thermal diffusivities of structure H hydrate were studied. The results show that the thermal conductivities of methane hydrate sample were very small, and the average thermal conductivity was about 0.53 W/(m·K). By analysis of the experimental data and the literatures, the optimized thermal conductivity of the zero-porosity methane hydrate is about 0.7 W/(m·K). Moreover, the order of magnitude for the thermal conductivity were structure I > structure II > structure H > semi-clathrate hydrate. The thermal conductivity depended on not only the cage type but also the species of the guest molecules. The thermal diffusivity of the hydrate is about twice that of the water, while the thermal conductivity is similar to that of water.

Key words: gas hydrate; thermal conductivity; thermal diffusivity

0 引言

气体水合物是一种或多种气体或易挥发的液体与水在一定温度压力条件下形成的固体^[1]。水合物的结构有很多种类型, 但自然界中大量存在的主要有三种结构, 即 I 型 (sI)、II 型 (sII) 和 H 型 (sH)。作为一种储量巨大的潜在能源, 水合物的开发利用是一个双刃剑。自然界中存在的天然气水合物资源

是全球碳循环链接中一个重要组成部分, 它的存在牵制了大气中温室气体含量的激增, 因为甲烷气体的温室效应是二氧化碳的 20 多倍^[2]。另一方面, 含沉积物层中的水合物分解后, 该层的机械强度降低, 将造成海底地质塌陷和滑坡^[3]。此外, 海底的水合物资源是不稳定的, 它通常存在于其相平衡的边界区域, 轻微改变海底温压条件可使水合物不同程度的分解。因此, 正确评估水合物的热物理性质能够

* 收稿日期: 2015-10-08

修订日期: 2015-11-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41276043, 51474197); 国家海洋地质专项项目 (GHZ2012006003)

† 通信作者: 梁德青, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

提供非常重要的基础性数据资料。

水合物的基本物性和冰近似，但其导热系数却表现出明显的不同。水合物导热系数的测试研究工作展开较多，如 WAITE 等^[4]、COOK 等^[5]、ROSS 等^[6]采用稳态平板法分别对不同水合物的导热系数做了测试；石磊^[7]采用稳态平板法对制冷剂一氟二氯乙烷（HCFC-141b）水合物和一氟三氯甲烷（CFC-11）水合物导热系数进行了测试；STOLL 等^[8]则采用非稳态探针法对丙烷水合物的导热系数进行了原位测量。而黄犊子等^[9]采用了瞬变平面热源法测试了四氢呋喃（THF）水合物、甲烷水合物、混合气水合物的导热系数。但是，由于测量方法和实验手段存在差异，测量结果也不尽相同。

另外，热扩散率是表征水合物热量传递快慢的重要参数，其数值的大小关系到注热开采水合物的效率和含水合物沉积物层的稳定，例如，如果井口分解出来的天然气温度较高，由于水合物的热扩散率大于水，热量将很快传到含水合物层而导致井壁的水合物分解，沉积物的强度也会降低，可能会引起井口塌陷或海底滑坡。但到目前为止，有关于水合物热扩散率的研究还不多，特别是有关 H 型水合物的热扩散率数据还未见报道。因此，本文将通过实验研究 I 型水合物（甲烷）、H 型水合物（甲烷和甲基环己烷）的导热系数以及 H 型水合物的热扩散率，加深对天然气水合物热物理性质的认识，为天然气水合物开采及水合物技术利用提供基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与方法

实验装置由水合物合成系统、水合物压缩成型系统、导热系数测试系统和数据采集组成，整个实验系统如图 1 所示。其中水合物合成系统包括反应釜、反应气路、恒温空气浴系统组成。Hot Disk 热物性测试系统由 Keithley 2400 精密电源、Keithley 2000 精密电阻仪、平衡电桥和热物性测试探头组成^[9]。Keithley 2400 和 Keithley 2000 通过 GPIB 总线与 PC 机连接，另有一台运算仪通过 RS232 端口与 PC 机连接。该运算仪是系统的核心部分，它将电脑传输给它的信号经过运算后返回给电脑，再由软件处理。

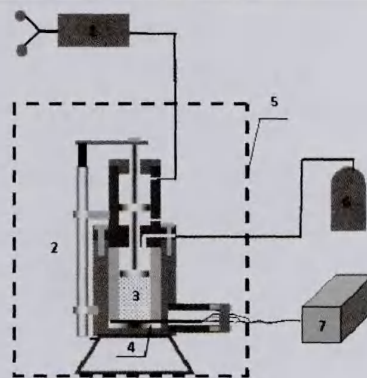


图 1 水合物合成及导热测试实验系统图

(1 手动泵；2 位移传感器；3 样品；4 hot disk 探头；5 空气浴；6 进气系统；7 Hot Disk 热物性测试系统)

Fig. 1 Schematic illustration of the gas hydrate formation and thermal conductivity measurement system.

(1 hand pump; 2 linear motion sensor; 3 hydrate sample; 4 hot disk probe; 5 air-cooling bath; 6 gas support system; and 7 Hot Disk Thermal Constants Analyser system)

1.2 测试方法

在标准的 Hot Disk 测试中要求探头夹在两块平整的样品中间，而水合物的热物性测试要求在高压下完成，因此本文选择一个直径为 66 mm 的聚四氟乙烯（PTFE）圆块为背景材料，通过单面测试和特殊计算来获取样品的热物性参数。背景材料一方面作为探头的支撑；另一方面聚四氟乙烯导热系数较低，可部分绝缘传热，从而避免热量大部分被背景材料吸收而影响测试精度。具体的水合物合成过程及热物性测试方法见文献[10-11]。

2 结果与讨论

2.1 甲烷水合物的导热系数

图 2 给出了甲烷水合物导热系数随温度变化的关系。从图可以看出，甲烷水合物样品的导热系数随温度变化非常小，测得的导热系数和多数参考文献趋势一致，随温度的升高稍有下降。在 245 K 到 278 K 的温度范围内，该样品的平均导热系数约为 $0.53 \pm 0.01 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

图 2 同时给出了 WAITE 等^[12]、ROSENBAUM 等^[13]和黄犊子等^[14]对甲烷水合物导热系数的测试结果。黄犊子等的甲烷水合物导热系数随温度的升高而增大，这和 ROSENBAUM、WAITE 等以及本文的测试结果不同。原因可能是黄犊子等的 Hot Disk 探头和压缩活塞垂直，在压缩过程中，气孔等可能会集中在探头所在的中心部位。在形成水合物

时, 由于“爬壁效应”的存在, 水合物主要沿反应釜壁面生长, 而中心部位相对较空。这种由压缩产生的晶体缺陷可能会导致较强的玻璃体特性。

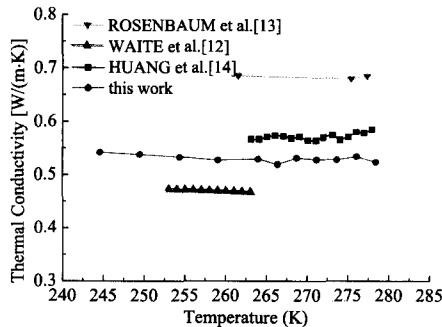


图 2 甲烷水合物导热系数随温度变化的关系

Fig. 2 Thermal conductivities of methane hydrates as a function of temperature

分子动力学 (MD) 方法可以进一步认识物质的导热机理、导热规律。ENGLISH^[15]采用平衡态分子动力学模拟方法 (EMD) 研究了 256 K 满晶穴占有率的甲烷水合物的导热系数。JIANG 等^[16]则采用非平衡态分子动力学模拟方法 (NEMD) 研究了 30 K ~ 260 K 甲烷水合物导热系数, 讨论了水分子势能函数的选择对模拟结果的影响。ROSENBAUM 等^[13]采用 EMD 研究了晶穴占有率为 0.8 ~ 1 时甲烷水合物导热系数并讨论了水分子势能函数的选择对模拟结果的影响。万丽华等^[17]使用 EMD 方法模拟计算了较大晶穴占有率范围内、较大压力范围内和高温度区域内的甲烷水合物导热性能, 并探讨了主、客体分子和外界温压条件等对甲烷水合物导热的影响。表 1 给出了到目前为止甲烷导热系数的实验测量值及分子动力学模拟值。由表 1 可以看出, 实验数据受实验手段和实验样品所限, 测量值本身存在一定的差异, 而模拟预测值由于采用的方法不同, 同样存在差异。图 3 给出了按时间顺序获得的实验值和模拟值。通过不断改进测试方法和样品制备技术, 实验测量值将更接近真实值, 而模拟预测也越来越接近实验测量值。从结果来看, 零孔隙率甲烷水合物的导热系数大约为 0.7 W/(m·K)。GUPTA 等^[18]使用 CT 成像研究不同密度的水合物样品时, 也推测零孔隙率甲烷水合物的导热系数可能接近 0.7 W/(m·K)。本文所涉样品的导热系数平均值为 0.53 W/(m·K), 可能原因是水合物样品在压缩过程中虽然减少了孔隙, 但是却引起晶体破碎, 导致导热系数与理想值差距较大。

表 1 文献报道中的甲烷水合物导热系数的实验值和模拟值
Table 1 Experimental and molecular simulation thermal conductivity data for methane hydrates collected from the literature

Tech.	λ [W/(m·K)]	T (K)	Ref.
Exp.	0.39	215.15	STOLL et al.1979 ^[8]
	0.45	216.2	COOKET al.1983 ^[5]
	0.49	263.15	WAITE et al.2002 ^[4]
	0.585	277.97	HUANG et al.2004 ^[14]
	0.48	240	KRIVCHIKOV et al. 2005 ^[19]
	0.62	282.75	WAITE et al. 2007 ^[12]
	0.684	277.38	ROSENBAUM et al. 2007 ^[13]
MD	0.74	245	WAITE et al. 2007 ^[13]
	0.97	260	JIANG et al. 2008 ^[16]
	0.66	2-170	WAN et al. 2012 ^[17]

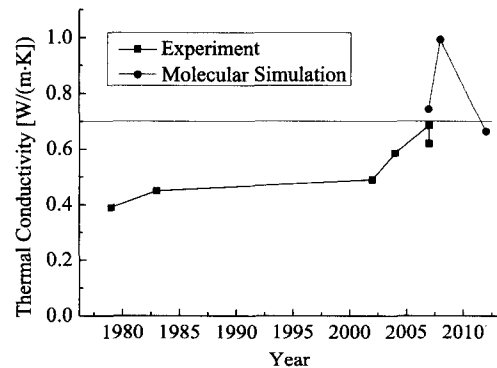


图 3 按时间顺序获得的甲烷水合物导热系数实验值和模拟值
Fig. 3 The thermal conductivity of methane hydrates reported over time

2.2 H 型水合物 (甲烷+甲基环己烷) 的导热系数

图 4 为甲烷/甲基环己烷水合物的导热系数实验结果。当温度小于 285 K 时, 甲烷/甲基环己烷水合物的导热系数成线性增长, 具有玻璃体导热特性。在 285 K ~ 287 K 之间, 甲烷/甲基环己烷水合物的导热系数急剧增大, 而此时的压力接近或等于 H 型水合物的相平衡压力, 因此导热系数的增加是由于 H 型水合物分解成甲烷、甲基环己烷和水的过程中吸收探头产生的热量造成。当温度大于 288 K 时, 由于水合物已经完全分解, 此时的导热系数即为溶液的导热系数。

和甲烷样品不同, 甲烷/甲基环己烷水合物的导热系数随着温度升高而增大, 而且导热系数的数值

也小于 I 型的甲烷水合物。从实验结果来看，H 型水合物的玻璃体温度依赖关系比甲烷水合物明显。

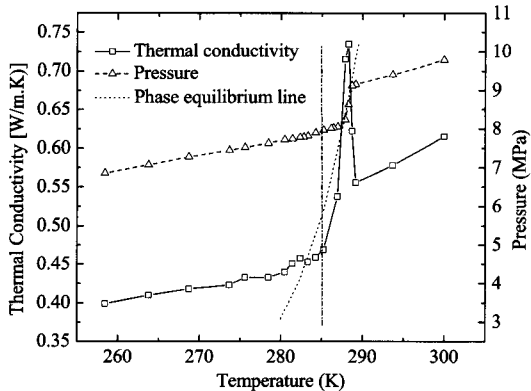


图 4 甲烷/甲基环己烷水合物导热系数、*P-T* 条件和相平衡线
Fig 4. Thermal conductivities, Experimental and phase equilibrium pressure of sH methane-MCH hydrates as a function of temperature

2.3 不同水合物导热系数对比

ANDERSSON 和 ROSS^[20]通过实验测定了 1,3-二氧五环 (1,3-dioxolane, DO) 和环丁酮 (cyclobutanone, CB) 笼型水合物的导热系数并对比 THF 水合物的导热系数时发现，水合物的导热系数都很小，和水的导热系数相近，且它们的导热系数随客体分子的增大而减小，即导热系数的大小依次是 1,3-二氧五环水合物、四氢呋喃水合物和环丁酮水合物。水合物的导热系数不仅依赖于主客体分子的相互作用，而且还可能与笼子的结构有关。

图 5 为不同类型不同种类水合物的导热系数。从图中可以看出，水合物的导热系数大体上是 I 型 > II 型 > H 型 > 半笼型水合物，由此可见水合物的导热系数与水合物的类型有关。

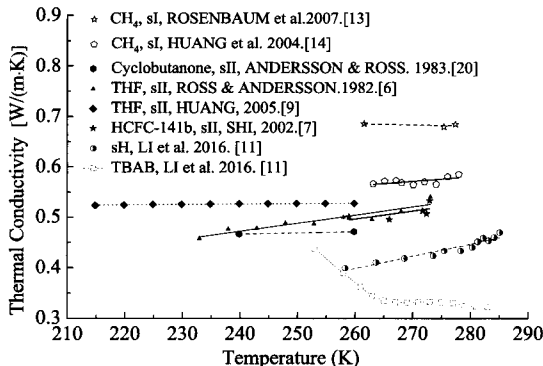


图 5 不同类型不同种类的水合物的导热系数
Fig. 5 Thermal conductivities of hydrates with different structures

黄骥子等^[9]比较了甲烷水合物、混合气水合物 (CH₄ 90.01%, C₂H₆ 5.03%, C₃H₈ 4.96%) 和 THF 水合物的导热系数，发现同样是 II 型水合物，混合气水合物的导热系数比 THF 水合物大，而 I 型甲烷水合物的导热系数又比 II 型水合物的大。与 THF 形成的 II 型水合物相比，混合气不仅含有较大分子丙烷，还有小分子甲烷，因此它的客体分子平均直径小于 THF 水合物。混合气水合物的导热系数接近甲烷水合物，证明了水合物的导热特性不仅与结构相关，还与客体分子的种类有关。

2.4 水合物的热扩散率

图 6 为甲烷/甲基环己烷水合物在 258 K ~ 285 K 间的热扩散率随温度的变化情况。从图中可以看出，甲烷/甲基环己烷水合物的热扩散率大致随着温度的升高而降低。WAITE 等^[21]使用探针测试了 THF 水合物的热扩散率和比热容，获得 THF 水合物的热扩散率约为 0.3 mm²/s。WAITE 等^[22]还测得甲烷水合物的热扩散率约 0.30 ~ 0.31 mm²/s。DEMARTIN^[23]获得的甲烷水合物的热扩散率约为 0.31 mm²/s。KUMAR 等^[24]测得的甲烷水合物的热扩散率约为 0.31 ~ 0.33 mm²/s。ROSENBAUM 等^[13]报道的甲烷水合物的热扩散率则约为 0.191 ~ 2.14 mm²/s。对比已报道的水合物的热扩散率，水合物的热扩散率几乎是水的两倍，而水合物的导热系数和水差不多，如果结合导热系数和热扩散率，热方法也可成为一种有效的水合物勘探新方法。

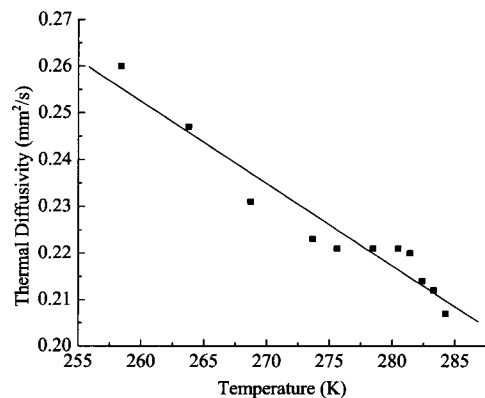


图 6 甲烷/甲基环己烷水合物的热扩散率与温度的变化
Fig. 6 Thermal diffusivities of sH hydrates as a function of temperature

3 结 论

测试方法影响获得的甲烷水合物样品导热系数的可靠性，本文制备的甲烷水合物样品导热系数随

温度的变化很小,平均导热系数约为 $0.53 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;文献回顾并结合实验分析发现零孔隙率甲烷水合物的导热系数大约为 $0.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,水合物样品在压缩过程中虽然减少了孔隙,但是却引起晶体破碎,导致导热系数与理想值差距较大;水合物的导热系数大体上是: I 型水合物 > II 型水合物 > H 型水合物 > 半笼型水合物;甲烷-甲基环己烷生成的 H 型水合物的热扩散率和其他类型的水合物相当;水合物的热扩散率大约为水的两倍,而导热系数和水相近。

参考文献:

- [1] SLOAN E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [2] DICKENS G R. The Phanerozoic Carbon Cycle with a Gas Hydrate Capacitor[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: A183.
- [3] KVENVOLDEN K A, LORENSON T D. Global Occurrences of Gas Hydrate[C]//11th International Offshore and Polar Engineering Conference, Stavanger, Norway, 2001, 462-467.
- [4] WAITE W F, PINKSTON J, KIRBY S H. Preliminary laboratory thermal conductivity measurements in pure methane hydrate and methane hydrate-sediment mixtures: a progress report[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrate, Yokohama, Japan, 2002.
- [5] COOK J G, LEAIST D G. An exploratory study of the thermal conductivity of methane hydrate[J]. *Geophysical Research Letters*, 1983, 10(5): 397-399.
- [6] ROSS R G, ANDERSSON P. Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran-water system: thermal conductivity and heat capacity under pressure[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1982, 60(7): 881-892.
- [7] 石磊. 气体水合物导热性能研究[D]. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2002.
- [8] STOLL R D, BRYAN G M. Physical Properties of sediments containing gas hydrates[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1979, 84(10): 1629-1634.
- [9] 黄骥子, 樊栓狮, 梁德青, 等. 水合物合成及导热系数测定[J]. *地球物理学报*, 2005, 48(5): 1125-1131.
- [10] LI D, LIANG D. Experimental study on the effective thermal conductivity of methane hydrate-bearing sand[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 92: 8-14.
- [11] LI D, LIANG D, PENG H, et al. Thermal conductivities of methane-methylcyclohexane and tetrabutylammonium bromide clathrate hydrate[J]. *International Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, in press.
- [12] WAITE W F. Thermal properties of methane gas hydrates[R]. US: Geological Survey Fact Sheet FS-2007-3041, 2007.
- [13] ROSEBAUM E J, ENGLISH N J, JOHNSON K J, et al. Thermal Conductivity of Methane Hydrate from Experiment and Molecular Simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111: 13194.
- [14] HUANG D, FAN S. Thermal conductivity of methane hydrate formed from sodium dodecyl sulfate solution[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49: 1479-1482.
- [15] ENGLISH N J. Effects of electrostatics techniques on the estimation of thermal conductivity via equilibrium molecular dynamics simulation: Application to methane hydrates[J]. *Molecular Physics*, 2008, 106: 1887-1898.
- [16] JIANG H, MYSHAKIN E M, JORDAN K D, et al. Molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of methane hydrate[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 10207-10216.
- [17] WAN L, LIANG D, WU N, et al. Molecular dynamics simulations of the mechanisms of thermal conduction in methane hydrates[J]. *Science China-Chemistry*. 2012, 55: 167-174.
- [18] GUPTA A, KNEAFSEY T J, MORIDIS G J, et al. Composite thermal conductivity in a large heterogeneous porous methane hydrate sample[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 16384-16392.
- [19] KRIVCHIKOV A I, GORODILOV B Y, KOROYLUK O A, et al. Thermal conductivity of methane-hydrate[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 2005, 139: 639-702.
- [20] ANDERSSON P, ROSS R G. Effect of guest molecule size on the thermal conductivity and heat capacity of clathrate hydrates[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1983, 16: 1423-1432.
- [21] WAITE W F, GILBERT L Y, WINTERS W J, et al. Estimating thermal diffusivity and specific heat from needle probe thermal conductivity data[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77: 044904.
- [22] WAITE W F, STERN L A, KIRBY S H, et al. Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in sl methane hydrate[J]. *Geophysical Journal International*, 2007, 169: 767-774.
- [23] DEMARTIN B J. Laboratory Measurements of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Methane Hydrate at Simulated in Situ Conditions[D]. M.S. Thesis, Georgia Institute of Technology, 2001.
- [24] KUMAR P, TURNER D, SLOAN E D. Thermal diffusivity measurements of porous methane hydrate and hydrate-sediment mixtures[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109: B01207.

作者简介:

李栋梁 (1976-), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事天然气水合物研究。

梁德青 (1970-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物研究。