

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160384

二氧化碳水合物导热和热扩散特性

万丽华^{1,2}, 梁德青^{1,2}, 李栋梁^{1,2}, 关进安^{1,2}

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

摘要: 热导率和热扩散率是天然气水合物资源开采关键性基础热物性数据, 采用反应釜内壁衬有氟塑料材料, 低过冷度, 让水合物在反应釜内逐层生成的合成方法, 获得可直接用于导热测试的二氧化碳水合物样品。采用瞬变平面热源法原位测试了温度 264.68~282.04 K、压力 1.5~3 MPa 二氧化碳水合物热导率、热扩散率, 并测试了二氧化碳水合物在 268.05 K、0.6 MPa 左右发生自保护效应过程中热导率、热扩散率, 获得了晶态下和自保护效应过程中的二氧化碳水合物热导率、热扩散率变化特性。测试结果将为天然气水合物资源的开发利用提供基础数据和理论依据。

关键词: 水合物; 热力学性质; 热传导; 热扩散率; 平面热源法; 自保护效应

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 10—4169—07

Characteristics of thermal conductivity and thermal diffusivity of carbon dioxide hydrate

WAN Lihua^{1,2}, LIANG Deqing^{1,2}, LI Dongliang^{1,2}, GUAN Jin'an^{1,2}

(¹Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

²Key Laboratory of Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Thermal conductivity and thermal diffusivity are two key basic factors of thermal property data that determine gas hydrate resource extraction. In this study, carbon dioxide hydrate sample was formed from a supersaturated carbon dioxide gas solution and layer by layer formed with the equal thickness in the reactor cell lined with fluorine plastics. The thermal conductivity and thermal diffusivity of carbon dioxide hydrate were *in-situ* measured by means of transient plane source technique. The measurements were performed at 264.68—282.04 K and 1.5—3 MPa. The measurements were also performed during self-preservation effect process at 268.05 K and 0.6 MPa. The characteristics of thermal conductivity and thermal diffusivity of carbon dioxide hydrate were obtained on crystalline state and during self-preservation effect process. The results of this paper can provide basic data and theoretical basis for the development and utilization of natural gas hydrate resources.

Key words: hydrate; thermodynamic properties; heat conduction; thermal diffusivity; transient plane source technique; self-preservation effect

引 言

气体水合物是由气体分子和水在一定温度、压

力条件下生成的一种笼型晶体, 天然气组分如 CH₄、C₂H₆、C₃H₈、CO₂、H₂S, 以及其他气体如 Ne、Ar、Kr、Xe、N₂、O₂ 等都可以形成水合物。天然气水

2016-03-30 收到初稿, 2016-07-25 收到修改稿。

联系人: 梁德青。第一作者: 万丽华 (1976—), 女, 博士, 副研究员。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51576197, 51106163); 中国科学院知识创新工程 (KGZD-EW-301)。

Received date: 2016-03-30.

Corresponding author: Prof. LIANG Deqing, liangdq@ms.giec.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51576197, 51106163) and the Knowledge Innovation Program in Chinese Academy of Sciences (KGZD-EW-301).

合物是 21 世纪最重要的能源资源^[1]。可靠的热物性数据对于自然界天然气水合物的成藏和天然气水合物资源勘探、开采以及综合利用等具有重要意义。

气体水合物导热、热扩散率目前研究较多的是甲烷水合物^[2-7]、四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 水合物^[8-10]的导热和水合物作为晶体表现玻璃体导热的特性^[11-15]，以及获得少量分散的热扩散率测试数据。Waite 等^[5]采用探针法对温度为 253.15~280.15 K 的 sI 甲烷水合物的热导率和热扩散率做了测试，甲烷水合物的热扩散率值为 $(0.3\sim 0.31)\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外，Waite 等^[8]还使用探针测试了 THF 水合物的热扩散率，其测试值约为 $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；而 Huang 等^[6]采用瞬变平面热源法测试了甲烷水合物 (sI 型) 在 263.15~278.15 K 附近的热导率，其测试值约为 $0.56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；Rosenbaum 等^[7]采用了瞬变平面热源法测试了温度 261.5~277.4 K、压力 3.8~14.2 MPa 的甲烷水合物的热扩散率，测量值为 $(0.196\sim 0.208)\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。Turner 等^[16]也测试了甲烷水合物的热扩散率为 $(0.31\sim 0.33)\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

研究人员采用不同方法对纯水合物的导热和热扩散率开展了测试研究工作，获得了相关参数。而二氧化碳水合物由于本身硬度较大，较难压缩，难以获得可以直接用于测试的二氧化碳水合物样品，因而目前尚未有公开文献报道二氧化碳水合物热导率、热扩散率系数的实验测试值。

实验室通过水合法制备的样品通常存在样品疏松、孔隙大，需压实致密的问题，通常的做法是采用活塞装置对其进行原位加压致密^[17]。但这样的做法通常会对水合物晶体造成一定的晶体缺陷，使得导热测试值偏大，同时对硬度过大的水合物如二氧化碳水合物等无法进行原位加压致密。实际上，许多因素影响着水合物晶体的形成和成长过程，当反应釜内壁衬有氟塑料材料时，二氧化碳水合物在气液界面处均匀形成^[18-19]，沿着液相均匀生长，生成的水合物块表面平整、厚度均匀。因此本文采用反应釜内壁衬有氟塑料材料，生成前高溶解气体、生成过程低过冷度，让水合物在反应釜内逐层生成的样品合成方法。本文测试了温度 263.15~282.15 K、压力 1.5~3 MPa 二氧化碳水合物热导率、热扩散率。

此外，由于天然气水合物在动态聚散过程中的热物性参数变化特性对于天然气水合物能源资源开

发利用具有重要意义，因此本文还测试了在自保护效应过程中的二氧化碳水合物热导率、热扩散率变化特性。

1 实验装置和实验过程

1.1 实验装置

导热测量系统主要为基于瞬变平面热源法 (transient plane source method, TPS)^[20-21]的瑞典 Hotdisk AB 公司生产的 Hotdisk 热物性分析测试仪 (Hotdisk Thermal Constant Analyser)。探头是由 10 μm 厚的镍金属按双螺旋线布置，并用聚酰亚胺材料保护起来。探头在测试过程既是加热样品的热源，又是用来记录温度升高的阻值温度计。

实验系统装置 (图 1) 集水合物样品合成与水合物导热测试于一体，系统主要是由水合物反应釜、温度控制系统、压力控制系统、数据采集系统和导热探头、Hotdisk 导热测试系统及相关管路组成。水合物反应釜为圆柱形反应器，反应釜内体积为 150 ml，内径 26 mm，用不锈钢制成，耐压 25 MPa。水合物反应釜内壁衬有氟塑料材料，釜底部放置背景材料。氟塑料材料厚 1 mm，高 60 mm。背景材料为托马斯高强结构胶固化后的圆柱体，圆柱体内径 25 mm，托马斯高强结构胶具有耐高压、防腐性、耐酸碱性能，固化后，298.15 K，热导率 $0.42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，热扩散系数 $0.2283 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。同时导热探头亦通过托马斯高强结构胶粘在背景材

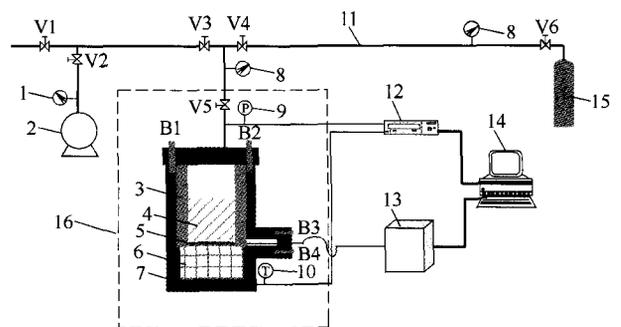


图 1 实验装置系统

Fig.1 Experimental setup

- 1—vacuum gauge; 2—vacuum pump; 3—fluorine plastics cylindrical ring;
- 4—hydrate sample; 5—Hotdisk probe(diameter of probe less than one third of diameter of sample); 6—background material; 7—cell; 8—pressure gauge;
- 9—pressure sensor; 10—resistance temperature sensor; 11—pipeline; 12—data acquisition systems; 13—Hotdisk thermal constant analyzer; 14—computer; 15—gas tank; 16—air bath; V1~V6—valves; B1~B4—bolts

表 1 实验材料

Table 1 Experimental materials

Material name	Composition	Source
distilled water	H ₂ O	preparation by lab.
carbon dioxide	CO ₂ >99.99%(vol)	Foshan Kody Gas Chemical Industry Co., Ltd., China
THF	C ₄ H ₈ O>99.99%(mass)	Guangzhou Central Key Laboratories Ltd.

料的表面上。本实验用到的实验材料见表 1。

进气管路临近反应釜处设 1 个压力传感器, 量程 0~25 MPa, 精度为 0.25 级。1 个温度传感器的测点位于反应釜底部。温度传感器采用 Pt-100 铂电阻温度传感器, 量程为 223.15~473.15 K, 精度为 ±0.1 K。温度控制系统由恒温空气浴控制, 温控范围 223.15~375.15 K, 温控精度为 ±0.1 K。压力控制系统由压力表和反应釜控制, 实验全程保证反应釜及管路密封, 无气体泄漏。数据采集系统由数据采集仪完成。

1.2 实验过程

首先反应釜加入 25 ml 蒸馏水, 盖上反应釜盖。对反应釜和管路进行抽真空。反应釜进气, 压力 3 MPa, 静置 3 d, 让二氧化碳气体充分溶于水。3 d 后反应釜再次进气, 釜内压力再次达 3 MPa, 开启空气浴, 空气浴设定温度约 283.15 K, 对反应釜降温, 反应釜达到设定温度前, 确保釜内温度压力不在水合物生成范围内。达到空气浴设定温度 283.15 K 后维持 1 h。此后每隔 1 h 空气浴设定温度降低 1 K。当釜内温度压力在水合物生成范围内, 根据釜内温度、压力, 计算过冷度, 并重新设定空气浴温度, 控制过冷度不超过 1 K, 并维持 1 h。当釜内压力读数基本不发生变化, 可以认为水合物反应基本结束。再次充入二氧化碳气体压力达到 3 MPa。静置 3 d, 让水合物老化 3 d。水合物样品合成完毕。内衬氟塑料的特点是低导热, 表面光滑, 不吸水。内衬低导热的材料, 确保水合反应始终在气液界面处进行, 而不会在气液界面以上的内壁进行, 生成前高溶解气体, 确保水合反应不被已经形成的水合物层隔断。低过冷度, 确保水合物块厚度均匀。因此, 整个反应过程中, 水合反应仅在气液界面处进行, 水合物在气液界面处逐层形成, 最终形成表面平整、内部致密的水合物块。

打开 Hotdisk 热物性分析测试仪对样品进行导热、热扩散率测试。测量时, 每个温度点测量 3 次, 每次测量时间间隔 15 min, 取 3 次测量结果的平均

值作为该点的测量值。

2 实验结果与讨论

2.1 可靠性校验

为了验证系统的可靠性, 本文测试了 263.15~277.15 K 的 THF 水合物的热导率, 测试结果与 Waite 等^[8]测试结果吻合(图 2), 说明实验系统具有一定可靠性。THF 水合物的热导率随温度变化曲线可以分为 2 段, 275.55 K 以下热导率随温度升高稍有升高, 其值约为 $0.49 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 275.65~277.15 K 热导率随温度升高而急剧增大。THF 水合物的四相平衡点 Q2 点为 277.15 K, 在临近分解点附近, 水合物不稳定, 出现相变传热, 吸收探头产生的热量, 造成水合物热导率在临近分解点附件有一个突然增大的过程。

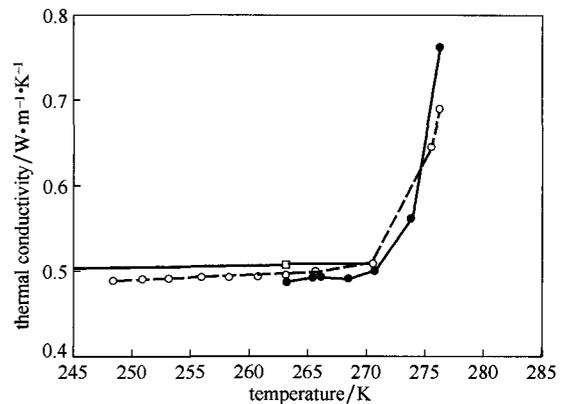


图 2 THF 水合物导热实验测试值

Fig. 2 Experimental data of THF hydrate thermal conductivity

● this work; ○ Ref.[8]; □ Ref.[9]; — Ref.[10]

2.2 热导率

图 3 给出了二氧化碳水合物热导率与温度关系。温度范围 264.68~282.04 K, 压力约 1.5~3 MPa。具体测试值见表 2。从图 3 可以看出, 二氧化碳水合物热导率随温度变化曲线可分为 2 段, 264.68~274.49 K 温度范围内, 二氧化碳水合物热导率随温度升高而稍有升高, 样品的平均热导率约为 $0.6527 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在这一温度范围内没有表现出很强的玻璃体导热特性, 说明样品中孔隙较少, 本文所采用的样品合成方法, 可以用来合成低孔隙度的水合物样品。二氧化碳水合物本身硬度大, 很难用加压的方式压缩样品降低孔隙度, 在这种情况下本文所采用的样品合成方法是非常有效的。

在 275.47~282.04 K 温度范围内, 热导率随温

表 2 二氧化碳水合物热导率(λ)、热扩散率测试值(α)随温度(T)的变化

Table 2 Thermal conductivity(λ) and thermal diffusivity (α) of carbon dioxide hydrate with temperature (T)

T/K	$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\alpha \times 10^6/m^2 \cdot s^{-1}$
282.04	1.0700	0.6549
280.77	0.9864	0.5097
279.98	0.8761	0.4774
278.55	0.7079	0.3988
276.43	0.7264	0.3693
275.47	0.7151	0.2432
274.49	0.6565	0.3144
273.80	0.6698	0.2132
271.95	0.6590	0.1881
269.98	0.6570	0.18
267.98	0.6463	0.1667
266.22	0.6458	0.2243
264.68	0.6349	0.1574

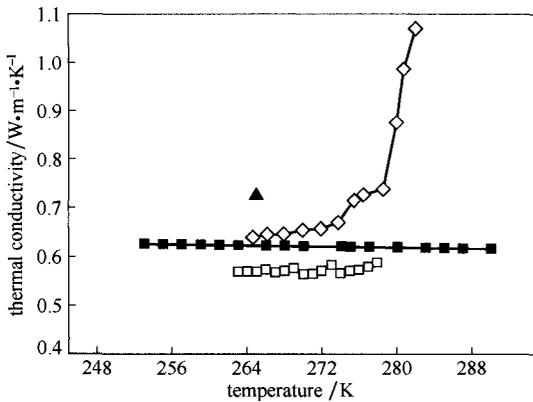


图 3 二氧化碳水合物热导率测试值

Fig. 3 Experimental data of carbon dioxide hydrate thermal conductivity

◇ this work, carbon dioxide hydrate; □ Ref.[6], methane hydrate; ■ Ref.[5], methane hydrate; ▲ Ref.[22], MD result of carbon dioxide hydrate

度升高而急剧增大, 当温度为 282.04 K 时, 热导率达 $1.0700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。与 THF 水合物相似, 二氧化碳水合物在临近分解点 283.15 K 附近, 热导率有一个突然增大的过程。

二氧化碳水合物为 sI 水合物, 为了分析二氧化碳水合物的导热, 图 3 还示出了同为 sI 水合物的甲烷水合物热导率随温度的变化曲线^[5-6]。文献[6]甲烷水合物的样品是通过 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDS 水溶液合成, 合成的样品中存在残存的 SDS 溶液, SDS 溶液热导率随温度的升高而增大, 其中甲烷水合物热导率随温度的正向依赖关系可能与残存的 SDS 溶液有关。本文测试的二氧化碳水合物的热导率在温度

264.68~274.49 K 的正向依赖关系, 与文献[6]甲烷水合物的样品热导率随温度的正向依赖关系相似, 推测本文样品中可能残存水, 并在冰点以下以过冷水的形式存在。

文献[5]中甲烷水合物的样品由冰粉生成, 因此样品的含气率较高。含气率越高热导率越大, 所以文献[5]的热导率比文献[6]的热导率大。过冷度越低, 含气率越低, 因此, 本文合成的二氧化碳水合物样品的含气率并不高。但二氧化碳水合物的密度较甲烷水合物的密度大, 密度越大, 热导率越大。因此本文合成的二氧化碳水合物样品的热导率曲线在文献[5]的热导率曲线之上。而文献[22]为含气率 100% 的 MD 模拟值, 该点在所有曲线之上。

2.3 热扩散系数

本文测试了 THF 水合物和二氧化碳水合物的热扩散系数, 见图 4。为了方便比较, 图中还给出了文献[8]的 THF 水合物, 文献[5, 7, 16]纯甲烷水合物以及文献[8]的冰的热扩散系数。本文测试的 263.35~276.15 K THF 水合物热扩散系数, 与文献[8]测试的 248.15~265.65 K 下 THF 水合物在温度重合部分曲线基本一致, 说明本文的热扩散系数测试方法具有一定可靠性。与 THF 水合物热导率曲线相似, THF 水合物在临近分界点附近热扩散系数突然增大, 是由于临近分界点水合物不稳定, 热交换速率变大所致。同样, 与二氧化碳水合物热导率曲线相似, 二氧化碳水合物热扩散系数曲线亦分为 2 段, 在 264.7~273.8 K 热扩散系数约为 $0.16 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 在临近分界点附近增大, 在 282.1 K 热扩散系数约为 $0.65 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。文献[5, 7, 16]纯

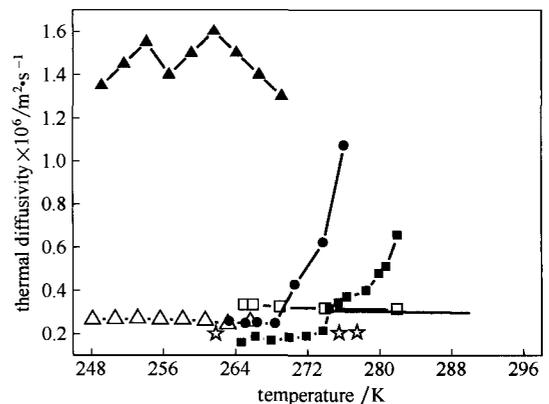


图 4 二氧化碳水合物热扩散率实验测试值

Fig. 4 Experimental data of CO₂ hydrate thermal diffusivity

● this work, THF hydrate; ■ this work, CO₂ hydrate, hydrate; △ Ref.[8], THF hydrate; □ Ref.[16], pure methane hydrate; ☆ Ref.[7], pure methane hydrate; —Ref.[5], pure methane hydrate; ▲ Ref.[8], ice Ih

甲烷水合物热扩散系数相差较大，与各测试所采用的方法和样品是否压缩有关。

2.4 降压分解过程

二氧化碳水合物导热测试结束后体系温度维持在 266.05 K，后迅速降压至 0.6 MPa 左右，并且基本保持在 0.6 MPa 左右，二氧化碳水合物发生分解，分解过程中的温度压力变化曲线如图 5 所示。本文测试了体系在降压后的 9 个时间点（A、B、C、D、E、F、G、H、I）的热导率和热扩散系数，其值见表 3，降压分解过程体系导热、热扩散性能变化曲线见图 6。

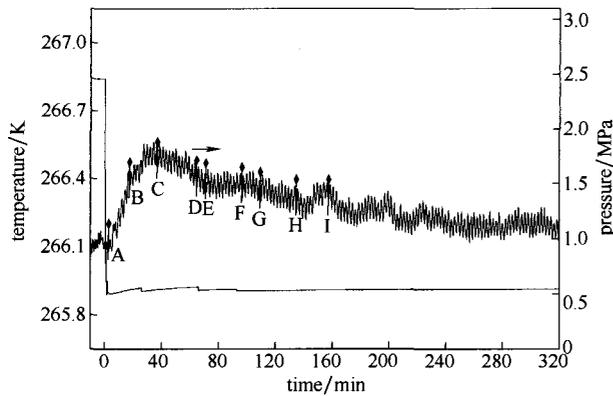


图 5 自保护效应过程温压曲线

Fig. 5 Temperature and pressure curves during self-preservation effect

表 3 自保护效应过程体系热导率(λ)、热扩散率测试值(α)随降压分解时间(t)的变化

Table 3 Thermal conductivity(λ) and thermal diffusivity (α) of carbon dioxide hydrate during self-preservation effect with dissociation time(t)

Item	t/min	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\alpha\times 10^6/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
before decompression	—	0.646	0.152
A	3	1.893	0.129
B	17	2.642	0.392
C	37	2.338	0.328
D	64	2.319	0.485
E	72	1.777	1.719
F	96	1.399	1.197
G	109	0.582	1.222
H	134	0.507	1.210
I	150	0.5004	1.457

降压后到分解进行 37 min(降压开始—A—C)，体系升温。水合物单纯的分解过程是降温吸热过程，而二氧化碳水合物在 0.6 MPa 左右分解开始后体系温度升高 (266.05 K 升至 266.55 K)，说明可能有冰生成。冰的形成是放热过程，且冰的形成热大于二

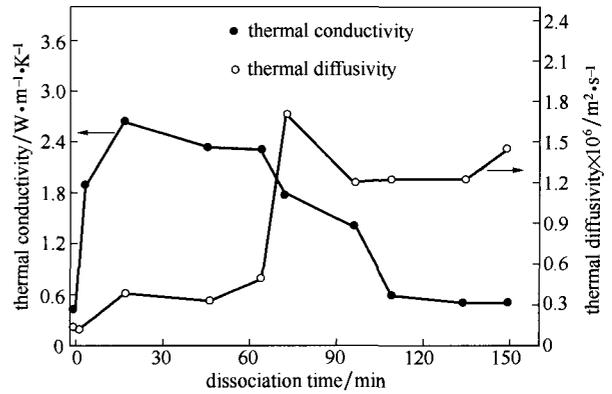


图 6 自保护效应过程体系热导率、热扩散率变化

Fig. 6 Experimental data of thermal conductivity and diffusivity of CO₂ hydrate during self-preservation effect

氧化碳水合物分解焓，因此整个体系放热，温度升高，从而说明分解过程形成冰膜，产生自保护效应。分解进行从 37 min 到 64 min (对应测试时间点 C—D)，整个体系被厚厚的冰层覆盖，分解缓慢，此为自保护效应，暂时维持亚稳态。分解进行 64 min 后到 109 min (D—G)，系统缓慢降温吸热冰融化，水合物分解，直至趋于平衡 266.27 K。在这个过程中冰膜和被冰膜包裹的二氧化碳水合物分解形成过冷水和二氧化碳气体。G 点之后分解基本结束。整个分解过程达 109 min。

2.5 降压分解过程导热、热扩散变化特性

表 3 和图 6 显示体系降压后，热导率即刻升高。冰的热导率远高于水和二氧化碳水合物的热导率，说明水合物立即分解成冰，形成自保护效应。在降压后 17 min (对应测试时间点 B) 热导率达到最大 2.642 W·m⁻¹·K⁻¹，说明此时已经形成较厚的冰膜。由于本文采用瞬变平面热源法原位测试，可推测降压后二氧化碳水合物几乎立刻分解生成冰，且分解从边缘处开始。结合温度压力变化曲线分析结果，可知该时间段 (分解开始—A—D) 内体系无液态，边缘处为冰，且冰层越来越厚，二氧化碳气体穿过冰层释放出来，使得热导率在达到最大后略有降低。在降压后的第 17~64 分钟即自保护期间 (对应测试时间点 B—D) 热导率超过 2.3 W·m⁻¹·K⁻¹，也就是被厚厚冰层覆盖的时间占分解时间 (降压开始—A—G) 的 43.1%，即自保护时间为 43.1%。自保护效应结束之后的分解时间 (D—G) 占 41.3%。因此，自保护效应的产生使得降压分解过程大大延长。

根据体系的热扩散率的大小，可以将整个分解过程分为 3 个阶段，第 1 阶段 I 为体系在迅速降压后到被厚厚冰层覆盖前 (降压开始—A—B)，

体系无液态水, 固态多数为二氧化碳水合物, 少量冰, 热扩散系数较低。第 2 阶段 II 进入自保护效应期间 (B—D) 系统被冰包裹热扩散系数稍有增大; 第 3 阶段 III 为自保护效应结束后到分解结束体系形成过冷水期间 (D—G), 热扩散系数超过 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。体系热扩散系数 $\alpha_{\text{I}} < \alpha_{\text{II}} < \alpha_{\text{III}}$, 热扩散系数是热量传递快慢的重要参数, 反映了随着分解过程的进行体系热量传递越来越快。在整个降压分解过程中, 自保护效应期间 (B—D) 体系虽然热导率最大, 但热量交换较少、交换速率较慢。

3 结 论

本文二氧化碳水合物样品采用反应釜内壁衬有氟塑料材料, 生成前高溶解气体、生成过程低过冷度, 让水合物在反应釜内逐层生成的样品合成方法, 采用瞬变平面热源法原位测试了晶态下和自保护效应下的二氧化碳水合物热导率、热扩散系数。

(1) 二氧化碳水合物热导率随温度变化曲线可分为 2 段, 本文测试的二氧化碳水合物的热导率在温度 264.68 ~ 274.49 K 呈正向依赖关系。在 275.47 ~ 282.04 K 温度范围内, 热导率随温度升高而急剧增大, 与 THF 水合物相似二氧化碳水合物在临近分解点附近, 热导率有一个突然增大的过程。

(2) 与二氧化碳水合物热导率曲线相似, 二氧化碳水合物热扩散系数曲线亦分为 2 段, 在 264.7 ~ 273.8 K 热扩散系数约为 $0.16 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 在临近分界点附近增大, 在 282.1 K 热扩散系数约为 $0.65 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 二氧化碳水合物零度以下降压至 0.6 MPa, 立即形成冰膜, 体系放热升温, 体系热导率即刻升高, 进入自保护效应期间系统被冰包裹热导率超过 $2.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而热扩散率稍有增大, 此后冰膜和被冰膜包裹的二氧化碳水合物分解形成过冷水和二氧化碳气体, 体系热导率逐渐降低, 热扩散率超过 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 反映了随着分解过程的进行体系热量传递越来越快。在整个降压分解过程中, 自保护效应期间体系虽然热导率最大, 但热量交换较少、交换速率较慢。

本文的测试结果将为天然气水合物资源的开发利用提供基础数据和理论依据。

References

- [1] MAKOGON Y F, HOLDITCH S A, MAKOGON T Y. Natural gas hydrates—a potential energy source for the 21st century[J]. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2007, **56**: 14-31.
- [2] STOLL R D, BRYAN G M. Physical properties of sediments containing gas hydrates[J]. *J. Geophys. Res.*, 1979, **84**: 1629-1634.
- [3] COOK J G, LEAIST D G. An exploratory study of the thermal conductivity of methane hydrate[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1983, **10**: 397-399.
- [4] DEMARTIN B J. Laboratory measurements of the thermal conductivity and thermal diffusivity of methane hydrate at simulated *in situ* conditions[D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2001.
- [5] WAITE W F, STERN L A, KIRBY S H, *et al.* Simultaneous determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat in sI methane hydrate[J]. *Geophys. J. Int.*, 2007, **169**: 767-774.
- [6] HUANG D Z, FAN S S. Thermal conductivity of methane hydrate formed from sodium dodecyl sulfate solution[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**: 1479-1482.
- [7] ROSENBAUM E J, ENGLISH N J, JOHNSON J K, *et al.* Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**: 13194-13250.
- [8] WAITE W F, GILBERT L Y, WINTERS W J, *et al.* Estimating thermal diffusivity and specific heat from needle probe thermal conductivity data[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**(4): 044904-044904-5.
- [9] COOK J G, LEAIST D G. An exploratory study of the thermal conductivity of methane hydrates[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1983, **10**: 397-399.
- [10] ROSS R G, ANDERSSON P. Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran-water system: thermal conductivity and heat capacity under pressure[J]. *Can. J. Chem.*, 1982, **60**: 881-892.
- [11] TSE J S, WHITE M A. Origin of glassy crystalline behavior in the thermal properties of clathrate hydrates: a thermal conductivity study of tetrahydrofuran hydrate[J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 5006-5011.
- [12] SCHOBER H, ITOH H, KLAPPROTH A, *et al.* Guest-host coupling and anharmonicity in clathrate hydrates[J]. *Eur. Phys. J. E.*, 2003, **12**: 41-50.
- [13] TSE J S, KLEIN M L. Dynamical properties of the structure II hydrate of krypton[J]. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 5789-5791.
- [14] DHARMA-WARDANA M W C. The thermal conductivity of the ice polymorphs and the ice clathrates[J]. *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**: 4185-4190.
- [15] KIEFTE H, CLOUTER M J, GAGNON R E. Determination of acoustic velocities of clathrate hydrates by brillouin spectroscopy[J]. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 3103-3108.
- [16] TURNER D J, KUMAR P, SLOAN E D. A new technique for hydrate thermal diffusivity measurements[J]. *Int. J. Thermophys.*, 2005, **26**(6): 1681-1691.
- [17] HUANG D Z, FAN S S. Measuring and modeling thermal conductivity of gas hydrate-bearing sand[J]. *J. Geophys. Res.*, 2005, **110**: B01311. doi: 10.1029/2004JB003314.
- [18] NIZAEVA I, GALEEV R. In study of cell material influence on

- the process of hydrate growth of carbon dioxide[C]//Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates. Beijing, China, 2014.
- [19] TOHIDI B, ANDERSON R, CLENNELL B, *et al.* Visual observation of gas hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels[J]. *Geol.*, 2001, **29**: 867-870.
- [20] GUSTAFSSON S E, KARAWACKI E, KHAN M N. Transient hotstrip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1979, **12**: 1411-1421.
- [21] GUSTAFSSON S E, KARAWACKI E, CHOCHAN M A. Thermal transport studies of electrically conducting materials using the transient hot-strip technique[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, **19**: 727-735.
- [22] JIANG H, JORDAN K D. Comparison of the properties of xenon, methane and carbon dioxide hydrates from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**: 5555-5564.