

文章编号: 0254-5357(2015)06-0704-08

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.016

基于电化学阻抗谱测试方法研究四氢呋喃水合物的生成和分解过程

邢兰昌^{1,2}, 陈 强¹, 刘昌岭¹

(1. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

2. 中国石油大学(华东)信息与控制工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 含水合物沉积物的电学性质极为复杂且影响因素众多, 目前所采用的电阻率参数尚不能充分刻画含水合物沉积物的电学特性。本文提出应用电化学阻抗谱法对四氢呋喃水合物的生成和分解过程进行测试, 采用等效电路模型拟合阻抗谱, 通过分析等效电路元件参数的变化规律研究水合物生成和分解过程的阻抗谱特征。研究发现: ①四氢呋喃水溶液测试体系的电化学阻抗谱可用传荷与扩散共同控制的电极过程的等效电路进行拟合; ②在降温、水合物生成前和生成后的过程中, 电荷传递电阻和韦伯阻抗能够显著地反映以上三个过程的转换; ③升温过程中各电路元件参数总体变化趋势与降温过程相反。研究表明电化学阻抗谱测试法是研究水合物的电学性质及其生成和分解过程动力学机理的一种有效方法, 等效电路元件参数能够从不同的角度揭示水合物生成和分解过程的内在信息。

关键词: 四氢呋喃水合物; 生成和分解过程; 电化学阻抗谱; 等效电路模型

中图分类号: TE122; O657.1 **文献标识码:** A

天然气水合物是在一定的温度压力条件下由水和天然气生成的非化学计量的笼型结晶化合物^[1-3]。近年来, 天然气水合物资源的勘探与开发工作受到了世界各国特别是亚洲国家的普遍关注^[4-8]。含水合物沉积层的电学参数是水合物资源勘查的重要技术指标之一, 目前通常应用电阻率测井数据并结合 Archie 公式来估算水合物在地层中的饱和度^[9-11]。Ren 等^[12]指出水合物生成的过程存在排盐效应并改变海底沉积物中电解液的分布和离子运移方式, 当水合物饱和度低于 20% 时, 沉积层电阻率受到排盐效应的控制而降低, 而饱和度高于 20% 时, 电阻率受到孔隙对离子的阻塞作用而升高; 陈玉凤等^[13]研究了南海沉积物中水合物饱和度与电阻率的关系, 提出被测体系电阻率与水合物在孔隙中的分布状态有关。现有的研究也表明: 由于受水合物特殊的反应条件和生成分解过程的影响, 含水合物沉积物的电学性质极为复杂(既具有电阻性又具有电容性), 其影响因素众多且影响机理尚

不清晰, 目前被广泛采用的电阻率参数尚不能充分刻画含水合物沉积物的电学特性, 基于电阻率所计算的水合物饱和度的准确度尚需进一步验证^[14-17], 因此开发出能够全面测量水合物及含水合物沉积物全阻抗特性的测试方法尤为重要。

近年来, 以交流阻抗技术为代表的电化学测试方法逐渐应用于地球科学研究领域, 调查各种固体和液体内部及其界面束缚和移动电荷的动力学特征^[18-20]。交流阻抗测试方法可获得不同频率范围内被测体系的阻抗(包括电阻、容抗和感抗)特性变化规律, 从而有助于深入认识被测物质电学性质的特征。为了建立一种用于研究天然气水合物电学性质的测试方法(包括电化学测试系统构建和阻抗谱数据分析处理), 本文以四氢呋喃水合物作为天然气水合物的替代, 应用电化学阻抗谱法测试四氢呋喃水合物的生成和分解过程, 采用合适的等效电路模型拟合了阻抗谱, 通过分析等效电路元件参数的变化规律探讨了四氢呋喃水合物生成和分解过程的阻抗谱特征。

收稿日期: 2014-07-21; **修回日期:** 2015-10-30; **接受日期:** 2015-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51306096, 51306212); 中国地质调查局地质调查项目——天然气水合物资源勘查与试采工程(GZH201100310)

作者简介: 邢兰昌, 博士, 助理研究员, 主要从事石油天然气与水合物相关测控技术研究。E-mail: l.xing@yahoo.com.

1 电化学阻抗谱方法和实验

1.1 电化学阻抗谱法的特点

电化学阻抗谱法(EIS)是在一系列不同频率的小振幅扰动信号条件下对电化学系统进行测量,从而获得电化学阻抗随扰动信号频率变化的关系。EIS法使用小振幅的电信号作为扰动,可避免对体系产生大的影响而导致体系特性发生变化,并且保证了扰动与体系响应之间呈近似线性关系。EIS可在很宽的频率范围内对阻抗进行测量,所以能够获得比其他常规电化学方法更多的关于被测体系的动力学信息。

本项研究的水合物生成分解过程均为动态过程,这类过程中测试体系的状态和特性随着水合物生成和分解进程的推移而不断变化。应用EIS法对水合物生成和分解过程中一系列状态进行测试,可以获得对应于这些状态的阻抗谱,阻抗谱的特征反映了不同测试体系状态各自的电学特性。阻抗谱能够展现较宽频率范围内被测体系状态的阻抗信息,这为基于阻抗的电学特性的分析提供了数据基础。

1.2 电化学阻抗谱法测试实验

四氢呋喃(THF)在常压下呈液态,可与水以任意比例互溶,在常压下4.4℃时即可生成与甲烷水合物、二氧化碳水合物类似性质的水合物,另外由于无需高压装置、实验相对简单安全,因此在实验室中经常作为研究天然气水合物的替代^[21-24]。本研究将THF水溶液作为被测溶液,并与三电极体系(包括工作电极、参比电极和辅助电极)共同构成被测电化学系统,通过控制实验条件(主要为温度)实现THF水合物的生成和分解过程,同时对被测电化学系统进行电化学阻抗谱测试和温度测量。实验中以研究溶液中的化学物质(THF和THF水合物)为目的,因此采用惰性电极为工作电极,即电极并不发生溶解反应。测量所得的电化学阻抗谱为在一定测试频率范围内THF水溶液(有时包括THF水合物)的阻抗值,阻抗测量值不但随测试频率的变化而变化,而且在THF水合物生成和分解过程中也具有不同的特性,电化学阻抗谱特性的变化反映了THF水溶液-THF水合物的相互转化过程,因此本研究通过分析电化学阻抗谱的特征来探索THF水合物生成和分解过程的内在信息。

1.2.1 实验装置

实验装置主要由以下几部分组成(如图1所示):低温恒温槽、被测电化学系统、电化学工作站、

温度测量传感器和数据采集器,以及用于控制电化学工作站并进行数据存储、数据显示和数据处理的计算机。

被测电化学系统包括三电极体系和THF水溶液,三电极体系中的工作电极和辅助电极均采用铂电极(惰性电极),参比电极采用银/氯化银电极。被测电化学系统由测试台支撑和固定,测试台包括电极架、电解瓶(底面直径25 mm,高40 mm)和电极帽。测试台和电极均购自上海辰华仪器有限公司。电化学工作站采用德国Zahner公司的IM6,其最大频率范围为10 mHz~8 MHz。温度传感器采用自制热电偶(E型),通过数据采集器(购自福建澳泰自动化设备有限公司)进行实时温度数据采集。电化学工作站的控制、阻抗数据的采集与处理均通过配以IM6专用软件(Thales Software Package)的计算机完成。低温恒温槽购自杭州雪中炭恒温技术有限公司,最低温度可达-30℃,温度波动度可达±0.05℃。

1.2.2 实验步骤

实验过程分为以下几个步骤。

(1)配制THF水溶液。按照THF与水的摩尔比为1:17配制THF水溶液,首先在容量瓶中手动混合,然后经超声波清洗机作用10 min使THF与水混合更加均匀,再将溶液移入被测电化学系统的电解瓶(图1b)。

(2)启动实验装置。将被测电化学系统置于低温恒温槽中,将三个电极通过电极帽插入电解瓶,通过电极引线与IM6的主机连接,在IM6专用软件中对电化学阻抗谱测试环境进行设置;将热电偶通过电极帽插入电解瓶,并将引线与数据采集器连接。

(3)室温恒温测试。将被测电化学系统静置1 h,然后对THF水溶液在室温下(20℃)进行恒温测试,同时采集记录温度和电化学阻抗谱数据,温度数据采集频率为0.25 Hz,电化学阻抗谱每隔20 min采集一次。

(4)降温/恒温测试(水合物生成)。设置低温恒温槽温度控制器的温度为1℃,达到设置温度后保持温度不变直到水合物生成,同时采集记录温度和电化学阻抗谱数据。

(5)升温测试(水合物分解)。停止低温恒温槽的温度控制,在室温条件下使被测电化学系统自然升温直至水合物完全分解,同时采集记录温度和电化学阻抗谱数据。

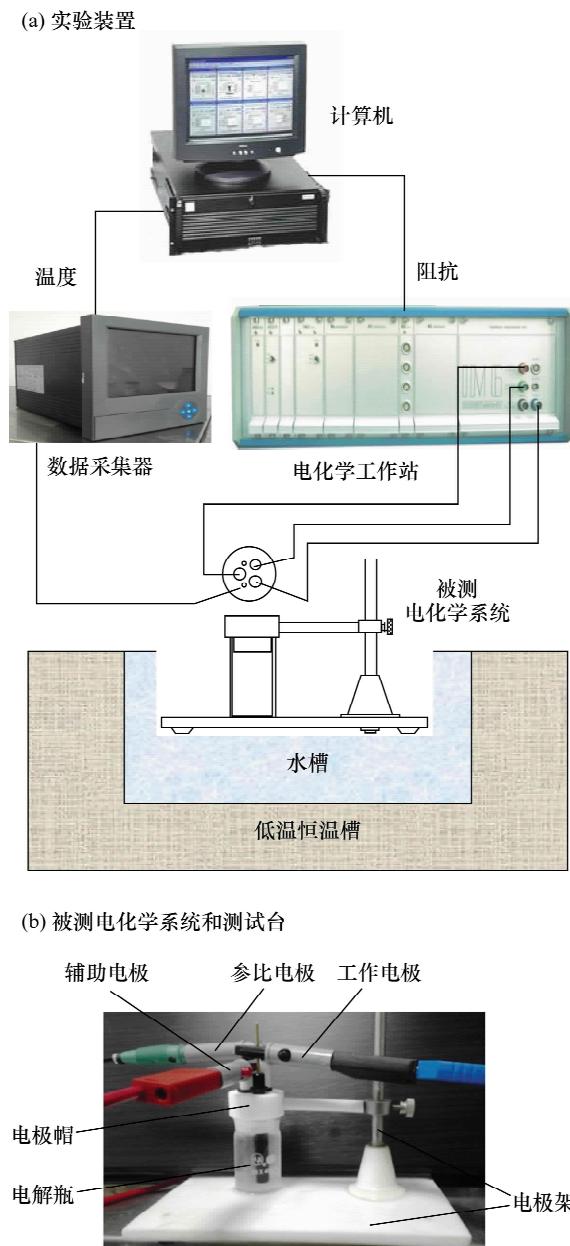


图1 实验装置示意图、被测电化学系统和测试台实物图

Fig. 1 The schematics of the experimental apparatus and the photo of the electrochemical testing system and platform

3 THF 水合物生成分解过程的阻抗谱特征

首先基于室温恒温测试的电化学阻抗谱特征确定被测电化学系统的等效电路基本结构;然后应用此等效电路模型对水合物生成和分解过程中的电化学阻抗谱进行拟合而获得等效电路中各电路元件的参数;最后分析各元件参数的变化规律来刻画水合物生成和分解过程中电化学阻抗谱的特征,进而探索水合物生成和分解过程的内在信息。

3.1 THF 水溶液电化学阻抗谱等效电路模型

对电化学阻抗谱图的分析采用基于等效电路模型的曲线拟合法,等效电路模型选取的原则是能够解释电化学系统的性质和所进行的电极基本过程,且电路元件具有确定的物理意义。

简单的电极过程通常包括4个基本过程:电荷传递、扩散传质、电极界面双电层充电和溶液中离子电迁移。采用三电极体系对上述简单电极过程进行电极的交流阻抗测试,若为准可逆电极体系,则电荷传递过程和扩散传质过程共同控制总的电极过程^[25],其等效电路如图2(a)所示。

室温恒温条件下测试所得的电化学阻抗谱Nyquist图示于图2(b)。通过对比实验测试所得Nyquist图与上述电极过程的阻抗谱Nyquist图可确定THF水溶液测试体系为传荷与扩散共同控制的电极过程,因此应用图2(a)所示等效电路对降温测试和升温测试中(即水合物生成和分解过程中)所获得的电化学阻抗谱进行拟合。电路参数的意义如下: R_u 为工作电极与参比电极之间溶液的电阻,对应离子导电过程; C_d 为工作电极的界面双电层电容,对应双电层充电过程; R_{ct} 为电荷传递电阻,对应电荷传递过程; Z_w 为Warburg阻抗(韦伯阻抗),对应扩散传质过程,可看作由扩散电阻和扩散电容组成。

3.2 THF 水合物生成过程的阻抗谱特征

为了探索水合物生成过程中在不同测试频率下阻抗模值的变化规律,图3展示了频率为0.1、1、 10 、 10^2 、 10^3 、 10^4 和 10^5 Hz处的阻抗模值随时间变化的趋势并以温度变化曲线为参照。由于水合物生成时放热而导致测试体系温度上升^[26],所以从温度曲线的变化可以判断在第400 min之后水合物已经生成。通过分析温度曲线可将此实验过程进一步细分为以下3个子过程。

(1) 温度下降:第0~100 min,阻抗值随着温度的降低而逐渐增加。

(2) 恒温水合物未生成:第120~400 min,温度几乎保持不变也无水合物生成,阻抗值无显著变化。

(3) 水合物生成:第420 min之后,水合物生成过程放热使得温度先逐渐升高,但随着水合物生成过程结束和热量散失,温度逐渐降低,由于水合物的阻抗值高于生成水合物前的溶液,所以最终测量得到的阻抗值有所增加。

需要指出的是:在测试频率较高时,如图3所示的 10^5 Hz时的阻抗变化曲线并不能显著地反映以上3个阶段的转换,而图3所示其他频率处的阻抗

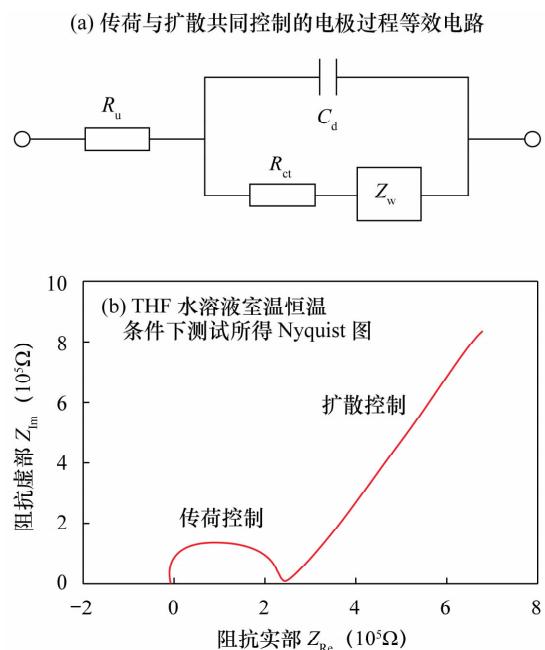


图2 传荷与扩散共同控制的电极过程的等效电路和THF水溶液室温恒温条件下测试所得Nyquist图

Fig. 2 The equivalent circuit of the electrode process with charge transfer and diffusion controlled and the Nyquist diagram from the THF solution tested at a constant room temperature

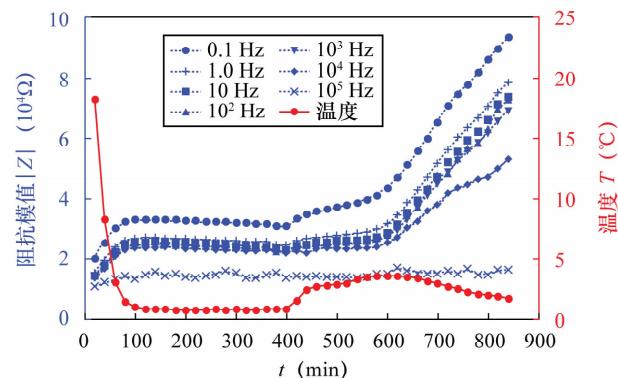


图3 温度下降、水合物生成前和生成后过程中不同频率处的阻抗值和温度的变化

Fig. 3 The variations of the impedance at different frequencies and temperature at the stages of temperature decrease, before and after the formation of hydrate

变化曲线不仅能够显著标识以上3个阶段的变化,而且与水合物生成阶段温度的变化存在一定的对应关系(如图3第600 min处)。

应用图2的等效电路模型对图3所示数据点的电化学阻抗谱进行拟合,得到等效电路中各元件参数在降温实验过程中的变化情况(如图4所示)。

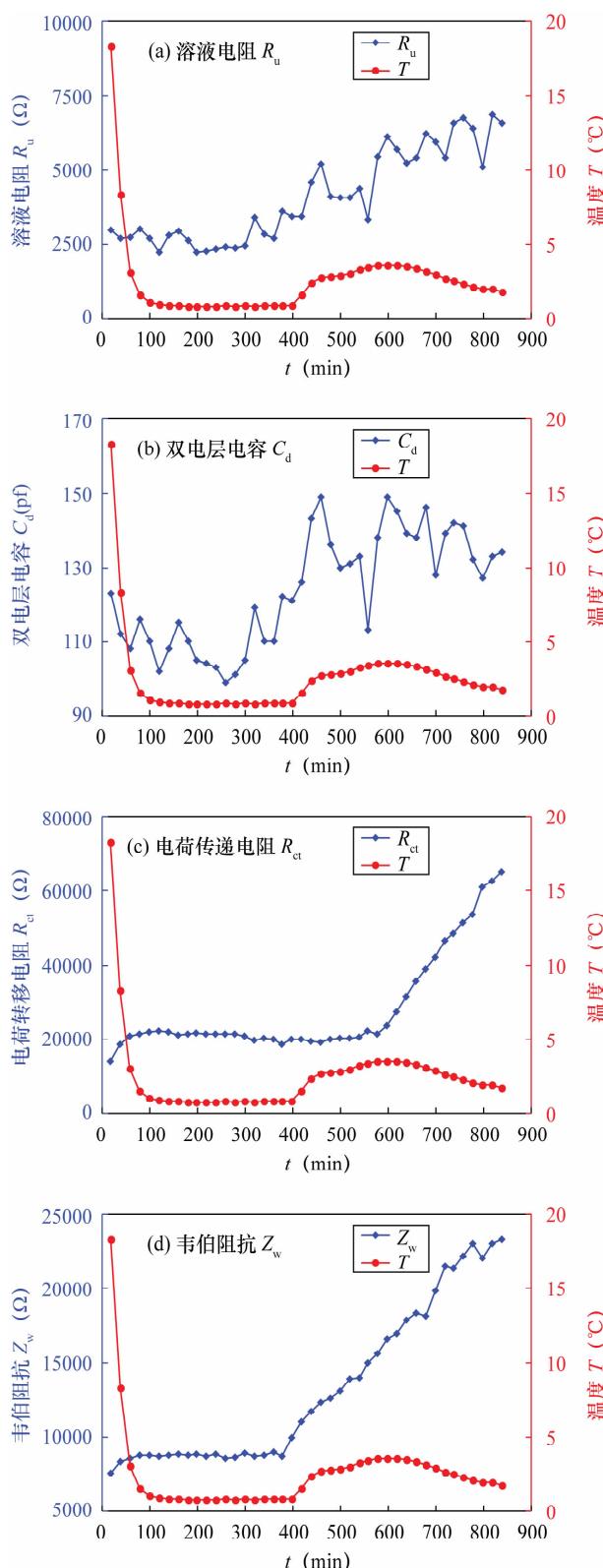


图4 温度下降、水合物生成前和生成后过程中测试体系等效电路中各元件参数的变化

Fig. 4 The variations of parameters of the equivalent circuit model at the stages of temperature decrease, before and after the formation of hydrate

总体分析可知:等效电路的4个参数在上述3个子过程中尽管均有不同程度的变化,但均呈现增大的趋势。具体分析如下。

(1)水合物生成过程中,工作电极与参比电极之间的部分溶液逐渐被水合物所替代,因此溶液电阻 R_u 为未生成水合物的溶液的电阻与已生成的水合物的电阻的综合,由于水合物的电阻率远大于溶液,所以在水合物生成阶段 R_u 显著增加。 R_u 在第500~600 min之间出现较明显的下降段,对比温度曲线推测此下降是由温度上升引起的(见图4a)。

(2)双电层电容 C_d 的变化反映了电极/溶液界面结构和性质的变化,电极表面处的溶液生成水合物的过程中改变了电极界面/溶液的结构和性质,从而引起 C_d 的变化, C_d 在水合物开始生成以后有增大的趋势(见图4b)。

(3)电荷传递电阻 R_{ct} 和韦伯阻抗 Z_w 在上述3个子过程中呈现出更为显著的变化。在温度下降子过程中 R_{ct} 和 Z_w 随温度降低而增加,在恒温水合物未生成子过程中两者保持几乎不变,在水合物生成子过程中,水合物开始生成时 Z_w 即开始急剧增加(见图4d), R_{ct} 在水合物生成初期变化不明显,而在温度开始下降时急剧增加(见图4c)。 R_{ct} 和 Z_w 分别对应电荷传递和扩散传质过程的阻碍作用,水合物生成后对电荷传递和离子运移过程产生了阻碍作用,从而导致 R_{ct} 与 Z_w 的急剧增加。

3.3 THF水合物分解过程的阻抗谱特征

图5所示为等效电路中各元件参数在升温实验过程中的变化情况。总体分析可知,升温过程中(水合物分解)等效电路元件参数随时间变化的趋势与降温过程中(水合物生成)的情况相反,从而进一步验证了实验数据和分析结果的可靠性。

升温过程中溶液电阻 R_u 总体降低,水合物分解阶段 R_u 降低的速率比分解完成后较大,原因在于 R_u 的降低不仅与温度上升有关,而且受到工作电极与参比电极之间水合物分解为溶液的过程的影响。随着水合物逐步分解,双电层电容值 C_d 呈现出围绕某一稳态值上下波动的变化趋势,总体上水合物分解阶段的 C_d 高于分解完成后的情况。与 R_u 变化趋势相似,电荷传递电阻 R_{ct} 和韦伯阻抗 Z_w 均随温度的上升而逐渐降低,且在水合物分解阶段降低的速率相对较高。

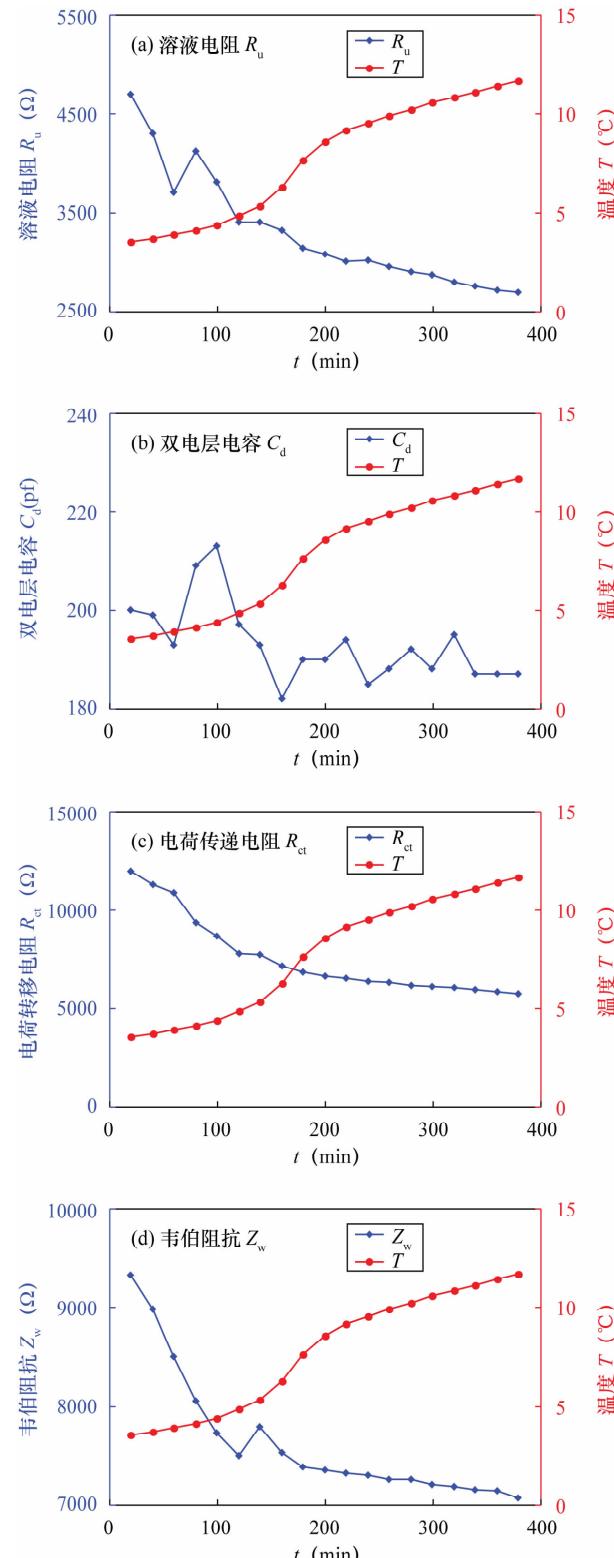


图5 升温过程中测试体系等效电路中各元件参数值的变化

Fig. 5 The variations of parameters of the equivalent circuit model at the stage of temperature increase

4 结论

本文提出应用电化学阻抗谱法对四氢呋喃水合物的生成和分解过程进行测试,建立了一种用于研究水合物电学性质的测试方法,获得了四氢呋喃水合物生成和分解过程的阻抗谱特征,其等效电路模型参数的变化规律从不同角度揭示了水合物生成和分解过程的内在信息。与常规的电阻率测试方法相比,电化学阻抗谱法能够获得水合物生成分解过程中更加丰富的内在信息,但是如何对这些信息进行更加深入的分析以及建立这些信息特征与水合物饱和度之间的定量关系是下一步需要开展的工作。

本研究建立的针对 THF 水合物的电化学阻抗谱测试方法,将来可用于对甲烷-水、甲烷-沉积物-水等体系下水合物的生成和分解过程进行研究,基于电化学阻抗谱分析获取水合物生成分解过程中电学参数的变化规律以及计算水合物饱和度,为进一步探索天然气水合物生成和分解过程的动力学机理以及建立更为准确的含水合物沉积物电学数据解释模型提供了测试手段和数据基础。

5 参考文献

- [1] Sloan E D, Koh C A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases (Third Edition)* [M]. New York: Taylor & Francis Group CRC Press, 2008.
- [2] 刘昌岭,孟庆国. X 射线衍射法在天然气水合物研究中的应用[J]. 岩矿测试,2014,33(4):468-479.
- Liu C L, Meng Q G. Applications of X-ray Diffraction in Natural Gas Hydrate Research [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 468-479.
- [3] 任宏波,刘昌岭,陈敏,等. 甲烷水合物生成过程中海水常量离子浓度的变化规律[J]. 岩矿测试,2013,32(2):278-283.
- Ren H B, Liu C L, Chen M, et al. The Concentration Changes of Major Ions in Seawater during the Methane Hydrate Formation Process [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 278-283.
- [4] Makogon Y F. Natural Gas Hydrate—A Promising Source of Energy [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2010, 2(1): 49-59.
- [5] Lu S M. A Global Survey of Gas Hydrate Development and Reserves: Specifically in the Marine Field [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 884-900.
- [6] Kim G Y, Yi B Y, Yoo D G, et al. Evidence of Gas Hydrate from Downhole Logging Data in the Ulleung Basin, Ease Sea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28(10): 1979-1985.
- [7] Shankar U, Riedel M. Gas Hydrate Saturation in the Krishna Godavari Basin from P-wave Velocity and Electrical Resistivity Logs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28(10): 1768-1778.
- [8] Wang X J, Wu S G, Lee M, et al. Gas Hydrate Saturation from Acoustic Impedance and Resistivity Logs in the Shenhua Area, South China Sea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28(9): 1625-1633.
- [9] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of Gas Hydrate from Dissolved Gas in Natural Porous Media [J]. Marine Geology, 2000, 164(1): 69-77.
- [10] Riedel M, Collett T S, Hyndman R D. Gas Hydrate Concentration Estimates from Chlorinity, Electrical Resistivity and Seismic Velocity [R]. Ottawa: Geological Survey of Canada, 2005: 1-36.
- [11] Spangenberg E, Kulenkampff J. Influence of Methane Hydrate Content on Electrical Sediment Properties [J]. Geophysical Research Letters, 2006, 33(24): 243-251.
- [12] Ren S R, Liu Y J, Liu Y X, et al. Acoustic Velocity and Electrical Resistance of Hydrate Bearing Sediments [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 70(1/2): 52-56.
- [13] 陈玉凤,李栋梁,梁德青,等. 南海沉积物天然气水合物饱和度与电阻率的关系[J]. 石油学报,2013,34(3):507-512.
- Chen Y F, Li D L, Liang D Q, et al. Relationship between Gas Hydrate Saturation and Resistivity in Sediments of the South China Sea [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(3): 507-512.
- [14] 陈强,业渝光,孟庆国,等. 多孔介质中 CO₂ 水合物饱和度与阻抗关系模拟实验研究[J]. 天然气地球科学,2009,20(2):249-253.
- Chen Q, Ye Y G, Meng Q G, et al. Simulation Experiment of the Relationship between CO₂ Hydrate Saturation and Resistance in Porous Media [J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(2): 249-253.
- [15] 王英梅,吴青柏,蒲毅彬,等. 温度梯度对粗砂中甲烷水合物形成和分解过程的影响及电阻率响应[J]. 天然气地球科学,2012,23(1):19-25.
- Wang Y M, Wu Q B, Pu Y B, et al. Effect of Temperature Gradient on Process of Methane Hydrate Formation-Dissociation and Its Resistivity Changes in Coarse Sand [J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(1): 19-25.
- [16] 李小森,冯景春,李刚,等. 电阻率在天然气水合物三维生成及开采过程中的变化特性模拟实验[J]. 天然气工业,2013,33(7):18-23.

- Li X S, Feng J C, Li G, et al. An Experimental Study of Resistivity Variation in the 3D Simulation of Methane Hydrate Generation and Production [J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(7): 18–23.
- [17] 粟科华, 孙长宇, 李楠, 等. 天然气水合物三维成藏物模实验系统的构建与检验[J]. 天然气工业, 2013, 33(12): 173–178.
- Su K H, Sun C Y, Li N, et al. A Large-scale Three-dimensional Device for Simulating Natural Gas Hydrate Accumulation and Distribution Process in Sediments [J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(12): 173–178.
- [18] 王多君, 易丽, 谢鸿森, 等. 交流阻抗谱法及其在地球深部物质科学中的应用[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 123–129.
- Wang D J, Yi L, Xie H S, et al. Impedance Spectroscopy and Its Application to Material Science of the Earth's Interior [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 123–129.
- [19] 胡江春, 王红芳, 何满潮, 等. 交流阻抗谱法及其在岩石微裂纹检测中的应用[J]. 岩土工程学报, 2007, 29(6): 853–856.
- Hu J C, Wang H F, He M C, et al. Impedance Spectroscopy and Application to Test the Microcrack of Rock [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2007, 29(6): 853–856.
- [20] Du Frane W L, Stern L A, Weitemeyer K A, et al. Electrical Properties of Polycrystalline Methane Hydrate [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(9): L09313.
- [21] Iida T, Mori H, Mochizuki T, et al. Formation and Dissociation of Clathrate Hydrate in Stoichiometric Tetrahydrofuran-Water Mixture Subjected to One-dimensional Cooling or Heating [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(16): 4747–4758.
- [22] 孙长宇, 陈进光. (氮气 + 四氢呋喃 + 水) 体系水合物的生长动力学[J]. 石油学报(石油加工), 2005, 21(4): 99–105.
- Sun C Y, Chen G J. The Kinetics of Hydrate Growth for (Nitrogen + Tetrahydrofuran + Water) System [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2005, 21(4): 99–105.
- [23] 刘瑜, 宋永臣, 李清平. 四氢呋喃水合物形成及饱和度的 MRI 检测[J]. 波谱学杂志, 2010, 27(4): 623–629.
- Liu Y, Song Y C, Li Q P. Detection of Tetrahydrofuran Hydrate Formation with MRI and Measurement of Saturation [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2010, 27(4): 623–629.
- [24] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光. 核磁共振成像原位监测冰融化及四氢呋喃水合物分解的微观过程[J]. 应用基础与工程科学学报, 2012, 20(1): 11–20.
- Meng Q G, Liu C L, Ye Y G, et al. In Situ Monitoring Ice Melting and Tetrahydrofuran Hydrate Dissociation with Magnetic Resonance Imaging [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2012, 20(1): 11–20.
- [25] 贾铮, 戴长松, 陈玲编著. 电化学测量方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 157–174.
- Jia Z, Dao C S, Chen L. *Electrochemical Measurement Methods* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 157–174.
- [26] 陈强, 业渝光, 刘昌岭, 等. 多孔介质中甲烷水合物相变过程模拟实验研究[J]. 现代地质, 2010, 24(5): 972–978.
- Chen Q, Ye Y G, Liu C L, et al. Experimental Research of Methane Hydrate Phase Transformation in Porous Media [J]. *Geoscience*, 2010, 24(5): 972–978.

Investigation of Formation and Dissociation Processes of Tetrahydrofuran Hydrate Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy

XING Lan-chang^{1,2}, CHEN Qiang¹, LIU Chang-ling¹

(1. Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;
2. College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, China)

Abstract: The electrical properties of hydrous sediments are extremely complex and affected by many factors. The widely used resistivity parameter is unable to characterize the electrical properties of hydrous sediments fully. In this paper, the electrochemical impedance spectroscopy method was used to test the formation and dissociation processes of tetrahydrofuran hydrate. An appropriate equivalent circuit model was used to fit the measured impedance spectroscopy. Then the characteristics of the impedance spectroscopy were then discussed based on the analysis of the model parameters. Results are shown as follows. ① The impedance spectroscopy of the tested tetrahydrofuran hydrate can be fitted by an equivalent circuit model of the electrode process controlled by charge transfer and diffusion. ② During the processes of temperature decrease and from the beginning to the end of the hydrate formation, the charge transfer resistance and Warburg impedance can mark the transitions of the three processes more significantly. ③ The variation trend of model parameters during the heating process is inverse to the trend during the cooling process. The electrochemical impedance spectroscopy provides an effective way to investigate the kinetic mechanisms of formation and dissociation processes of hydrate, whereas the parameters of the equivalent circuit model disclose the implicit information of the formation and dissociation processes.

Key words: tetrahydrofuran hydrate; formation and dissociation process; Electrochemical Impedance Spectroscopy; equivalent circuit model