

天然气水合物孔底冷冻取样方法的室内试验研究

郭 威¹, 孙友宏¹, V. K. Chistyakov², 张祖培¹, 陈 晨¹

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 俄罗斯圣彼得堡矿业学院, 俄罗斯 圣彼得堡 199106)

摘 要:本研究提出的天然气水合物孔底冷冻取样方法是利用外部冷源在孔底降低水合物岩心温度, 采用主动式降温的方法降低水合物的临界分解压力, 达到被动式降压来抑制水合物分解, 获得水合物岩心的方法。首先, 通过分析天然气水合物温压特性得出了孔底冷冻取样方法的可行性; 然后, 借助室内冷冻模拟试验确定了干冰为冷冻剂, 酒精作为助冷催化剂和载冷剂的冷冻方式; 最后, 依据冷冻模拟试验得出的干冰法冷冻方式研制了 FCS 型天然气水合物孔底冷冻取样器样机, 并进行了土层钻进冷冻取样试验, 取得冷冻黄土岩心。本研究提出天然气水合物孔底冷冻取样思想, 为天然气水合物取样器的设计提供了新的思路。

关键词:天然气水合物; 孔底冷冻取样; 干冰法冷冻方式; 取样器

中图分类号: P634.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7428(2009)05-0001-06

Laboratory Experimental Study on Sampling Method for Gas Hydrates by Hole Bottom Freezing/GUO Wei¹, SUN You-hong¹, V. K. Chistyakov², ZHANG Zu-pei¹, CHEN Chen¹ (1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China; 2. Saint-Petersburg Mining Institute, Saint-Petersburg 199106, Russia)

Abstract: Exploiting gas hydrate is based on the evaluation, and sample drilling is the most direct method. The sampling method for gas hydrate by hole bottom freezing is the way that the temperature of the gas hydrate core is decreased by cold source. Active cooling can reduce the critical dissociated pressure of gas hydrate to inhibit gas hydrate dissociating by passive decompression. The result of temperature decreasing is the same as pressure increasing to retain the core of gas hydrates. But it is easy to decrease temperature of core by external cold source at the well bottom. Firstly, the feasibility of freezing method for sampling gas hydrates is verified by the analysis on the temperature-pressure property; secondly, dry ice is confirmed as coolant, alcohol as positive freezing catalyst and cooling medium by means of indoor freezing simulation; and finally, based on the above experiment, the prototype of FCS hole bottom freezing sampler for gas hydrates was developed. Freezing loess sample is achieved by freezing sample experiment. The research puts forward freezing method for sampling gas hydrates, and provides a new idea for the design of gas hydrates core sampler.

Key words: gas hydrates; hole bottom freezing sampling; dry ice freezing method; core sampler

0 引言

随着油气资源的逐渐减少, 人类正面临着巨大的能源压力。最近 20 多年来, 越来越多的国家把目光投向一种新型能源——天然气水合物的开发利用。据地质学家估计, 全球天然气水合物中有机碳含量相当于当前已知煤、石油和天然气等化石燃料总资源量的 2 倍^[1]。因而, 天然气水合物成为世界各国在能源战略平衡发展中必须加以考虑的重要因素。

天然气水合物是由水分子和碳氢分子组成的具有笼状结构的似冰雪状结晶化合物, 因其中气体分子以甲烷为主, 故又被称为甲烷水合物或“可燃

冰”。天然气水合物的晶体结构模型如图 1、实物如图 2 所示。

认识天然气水合物是开发水合物的前提, 而钻探取样是识别天然气水合物最直接的方法。天然气水合物是在低温(0 ~ 10 ℃)高压(> 10 MPa)下形成的, 这种特殊条件对钻探取样的要求就很高。目前国内外的天然气水合物取样器以保压取样器为主, 其设计思路是通过关闭球阀的机械式保压方式抑制水合物分解。这对于整个取心器的强度, 特别是对球阀的强度和密封性的要求就相当高。如果球阀的密封性稍有下降, 那么岩心就不能保持初始压力, 导致取心失败。而且当取样器的设计压力达到

收稿日期: 2009-03-03

基金项目:科技部国际合作与交流专项“天然气水合物孔底冷冻取样方法及取样器的研究”(编号: 2007DFR60100); 中国地质调查局项目“青藏高原冻土带天然气水合物调查评价”(编号: 1212010818055); 中国地质大学(北京)科学钻探国家专业实验室开放课题“GHFS-110 型天然气水合物孔底冷冻取样器的研制”(编号: NLS200803)

作者简介:郭威(1979-), 男(汉族), 吉林公主岭人, 吉林大学讲师, 地质工程专业, 博士, 主要从事天然气水合物勘探技术的研究工作, 吉林省长春市西民主大街 6 号, guowei6981@jlu.edu.cn。

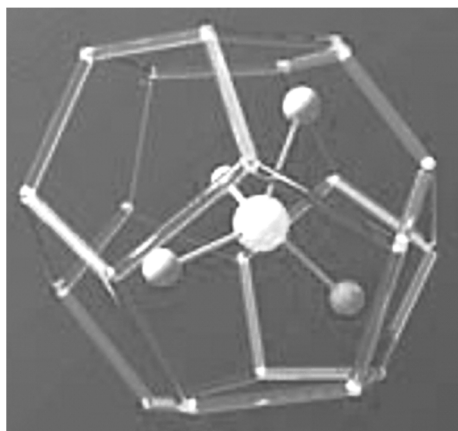


图1 天然气水合物晶体结构模型

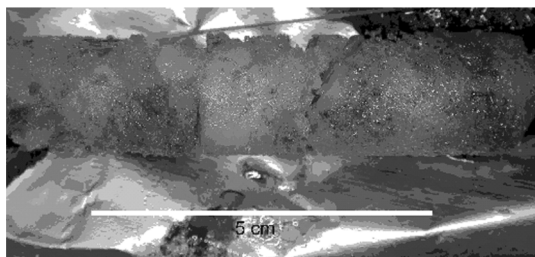


图2 天然气水合物岩心

一定程度后,如果想再要增加压力,那么取样器的材料和密封性能将需要做很大的提高,然而这并不容易做到。

天然气水合物冷冻技术主要用于以水合物形式储存和运输天然气的 NGH 技术中,早期学者认为常压下天然气水合物的平衡温度一般为 $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$,挪威科技大学的 Gudmundsson 在 1990 年首先提出:天然气水合物在常压下将水合物冷冻到水的冰点以下 ($-15\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$),保持完全绝热,水合物就可保持稳定。1994 年,Gudmundsson 等人在常压下把水合物样品分别保存在 -5 、 -10 、 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的容器中,对 10 天内水合物的分解进行测试,发现水合物几乎不分解,当温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,10 天内水合物的气体释放量仅为其包含气体量的 0.85%^[2,3]。在天然气水合物钻探取样器方面,冷冻技术主要是用于孔口岩心恢复取样系统,如 PCS 的工作过程中,取样器提到甲板后,将样品腔直接放入冷藏室保存。美国 PCB-BL 保压取样筒将岩心提到地面后,确认岩心筒压力稳定后,开始冷冻。保压取样筒 Christensen-PCB 在岩心取出后在服务车间内选用固体二氧化碳(干冰)作为岩心冷冻材料进行冷却^[4]。浙江大学研制的天然气水合物保温保压取样器,采用隔热涂层被动式保温措施^[5]。那么,利用外部冷源在孔底降低

水合物岩心温度,采用主动式降温的方法降低水合物的临界分解压力,达到被动式降压来抑制水合物分解,以此来获得保真程度较高的岩心样品是一种行之有效的方法。

1 孔底冷冻取样方法的可行性分析

通过研究天然气水合物温压特性曲线对孔底冷冻取样方法进行可行性分析,分别进行定性和定量分析。

1.1 定性分析

天然气水合物是在一定的温度和压力下形成的。图 3 是天然气水合物温度-压力临界平衡示意图。从图中可以看出,当水合物温度和压力在临界稳定曲线上部时,水合物处于稳定状态,不会分解;当位于临界稳定曲线下部时,为非稳定状态,水合物就会分解。如果在一定的温度条件下,当压力低于在该温度下临界稳定曲线上对应的临界点压力值时,水合物则会分解,释放出气体;而在某一压力条件下,当温度高于在该压力条件下临界稳定曲线上对应的临界点温度值时,水合物亦会分解^[6]。

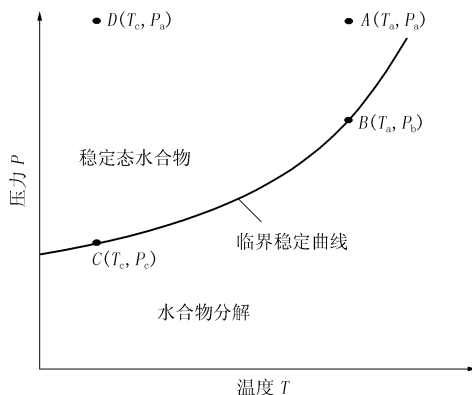


图3 天然气水合物温度-压力临界平衡示意图

假设在水合物稳定区域中的 A 点,其稳定存在时的压力为 P_a ,温度为 T_a 。那么,在 T_a 温度下水合物临界稳定点 B 点的压力为 P_b 。这时,如果通过外界冷源使水合物的温度降低,即从 T_a 下降至 T_c ,那么水合物的临界分解压力也会随之减小,即从 P_b 下降至 P_c 。而此时水合物仍然处于稳定区,只是由于温度的改变,由 A 点变到 D 点,但压力没有变化。从图 3 中可以看出,此时水合物的存在压力 P_a 要远远大于温度 T_c 下的临界分解压力 P_c 。也就是说,水合物的存在压力远远高于临界稳定曲线上对应的临界点压力值,那么水合物会保持稳定,而且十分稳定。这说明采用主动式降温的方法可以大大提高水合物的稳定性,抑制其分解。

1.2 定量分析

通过天然气水合物温压预测软件 CSMHYD 绘制典型水合物温度-压力平衡相图(见图 4)。图中天然气水合物中的气体组分为:甲烷 87.2%,乙烷 7.6%,丙烷 3.1%,正丁烷 0.5%,异丁烷 0.8%,氮 0.4%,戊烷 0.2%,异戊烷 0.2%。由图 4 可以看出,随着水合物温度的降低,临界压力急剧减小。当水合物的温度为 273.2 K,也就是 0℃时,水合物的临界分解压力为 0.7 MPa。图中 A 点是水合物稳定状态,温度为 283.2 K,压力为 8 MPa。如果通过外部冷源使水合物温度由 283.2 K 下降至 253.2 K,那么水合物对应的临界压力由 2.5 MPa 迅速减小至 0.3 MPa。而此时水合物处在稳定区 D 点,其存在压力仍为 8 MPa,这要远远大于其临界压力 0.3 MPa,因而水合物会保持十分稳定。所以通过降低水合物温度可以在很大程度上提高水合物的稳定性。由图 4 可知,如果继续降低水合物的温度,其临界压力下降比较缓慢,因而确定水合物的最佳冷冻点温度为 253.2 K,也就是 -20℃。如果水合物的温度继续下降至 228.2 K 时,即 -45℃时,其临界分解压力仅为 0.09 MPa,低于大气压,也就是如果保持该温度,水合物置于常压下也不会分解。

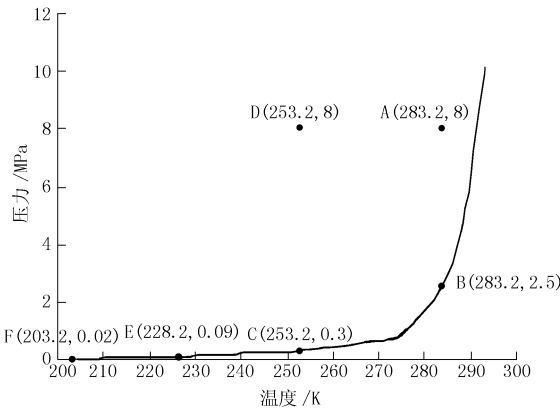


图 4 典型天然气水合物压力-温度平衡相图

因此,如果在天然气水合物取心时能够在孔底降低水合物岩心温度,就会降低水合物的临界分解压力,保证在钻探取样和岩心提升的过程中水合物不会分解。这样,就可以降低水合物保真取样器保压机构的设计难度,甚至可以不通过保压机构获得水合物保真岩心。

2 室内冷冻模拟试验研究

天然气水合物孔底冷冻取样方法的关键是选择最佳的冷源,也就是确定制冷能力强、能够提供较低

温度的冷冻剂和合理的冷冻方式,使之能够应用于孔底冷冻取样器的设计中。因此,通过室内冷冻模拟试验,对天然气水合物模拟试样进行冷冻试验,并确定采用干冰为冷冻剂,酒精作为助冷催化剂和载冷剂为最佳冷冻方式。

2.1 模拟试样的选择

天然气水合物属于沉积矿藏,主要赋存于泥质砂岩、细砂岩、粉砂岩、石灰岩等沉积层中,并以细脉状充填于沉积物或岩石的裂隙中。同时,天然气水合物与冰有明显的相似性^[7]。天然气水合物和冰的热物理性质比较见表 1。

表 1 天然气水合物和冰的性质比较

性 质	密度 /(g·cm ⁻³)	热容量/[kJ· (cm ³ ·℃) ⁻¹]	热传导率/[W· (m·K) ⁻¹]
天然气水合物	0.91	2.3	0.5
砂质沉积物中的 天然气水合物	>1	≈2	0.5
冰	0.92	2.3	2.3

由表中可以看出,除热传导率外,水合物的密度、热容量等热物理参数均与冰相似。由于冰的导热系数约是水合物的 4 倍,因此冰的热扩散系数(1 cm²/s)是水合物(0.25 cm²/s)的 4 倍。但由于试验样品的热传递距离较小(3 cm),也就是说热扩散率对热量传递速度的影响可以忽略。

因此,可以通过冷冻含冰的沉积层样品来模拟实际天然气水合物地层。试验所用样品为沉积地层样品——细砂样、黄土样。在样品中加入定量水,得到一定量含水率的样品。在冷冻试验过程中,水结成冰,试验样品就形成一定量含冰率的样品。

2.2 试验装置设计

2.2.1 试验装置的原理

试验装置采用干冰为冷冻剂,酒精作为助冷催化剂和载冷剂。它的工作原理如下:

(1)干冰是一种优良的冷冻剂。干冰即固体二氧化碳,其升华温度为 -78.5℃。当干冰升华为 0℃气体时,其制冷能力达到 636 kJ/kg^[8]。所以,干冰本身具有十分强大的冷量。

(2)酒精能够催化干冰快速升华,提高干冰的制冷能力。决定干冰升华速度的主要因素是干冰与其外部传热介质之间的传热系数。干冰在空气中的升华速度缓慢,这是因为空气的导热系数很小,只有 0.0244 W/(m·K),因而造成二者之间的传热系数较小,在单位时间内干冰提供的热流量较小。而酒精的导热系数为 0.185 W/(m·K),约是空气导热

系数的7倍,因而能够催化干冰快速升华,提供很大能量密度的冷源,达到快速降低试验样品温度的目的。

另外,干冰在空气中升华时,随着时间的增加,干冰层与试验装置内筒之间形成空气环状间隙,阻碍了热量向样品的传递,降低了样品的冷冻速度。而酒精的导热性要明显优于空气,在试验中始终与内筒接触,并且其凝固点为 -114°C ,因而也是良好的载冷剂。试验采用的是无水乙醇。

2.2.2 试验装置的组成

试验装置由试验样品内筒、保温外筒和测温系统组成。图5是干冰冷冻装置结构图。

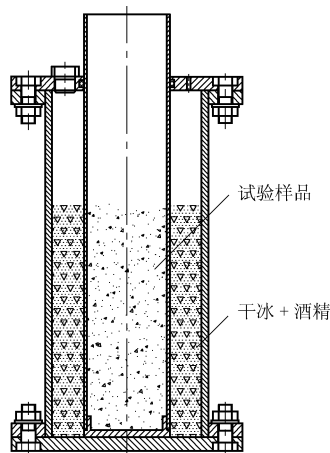


图5 干冰冷冻装置

2.2.2.1 试验样品内筒

内筒的作用是盛放试验样品,为提高传热效率,选择其材料为 $\varnothing 63\text{ mm}$ 薄壁紫铜管,内径 60 mm ,高度 200 mm 。

2.2.2.2 保温外筒

保温外筒的材料是有机玻璃,其导热系数仅为 $0.167\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,且透明性好,因而可以起到保温的作用,还可以观察干冰的升华过程。

2.2.2.3 测温系统

采用温度传感器AD590测量模拟试样温度,其测温范围为 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$,误差为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。干冰与酒精混合物的温度测量采用DM6801A型数字温度表,它采用K型热电偶作为温度传感器,其测温范围为 $-80\sim 250^{\circ}\text{C}$,误差为 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$,二者均满足试验要求。

2.3 试验结果及分析

分别对含冰率15%的细砂样和黄土样进行冷冻模拟试验,试验样品的测温点位于样品体积中心点。试验用干冰充填于内、外筒间,高度为 20 cm ,

质量约为 734 g ,环状干冰充填物的高度与试验样品同高。载冷剂酒精应充分与试样筒接触,因此酒精体积高度应达到试验样品高度的75%~100%,即酒精与干冰的质量比为3:4~1:1。样品的初始温度均保持在 10°C 左右。试验中每隔 1 min 记录一次温度数据,待样品温度恢复至 0°C 停止记录数据。图6为干冰法冷冻模拟试验照片、冷冻细砂样温度变化见图7、冷冻黄土样温度变化见图8。

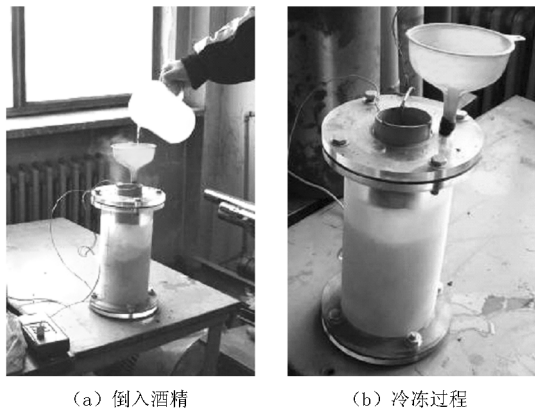


图6 干冰法冷冻模拟试验

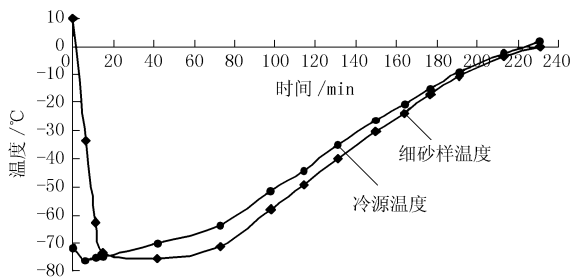


图7 细砂样温度变化曲线图

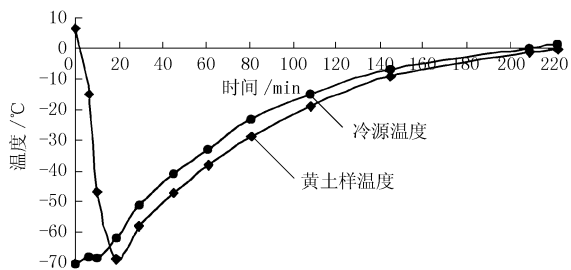


图8 黄土样温度变化曲线图

2.3.1 样品的冷冻速度

2.3.1.1 细砂样的冷冻速度

细砂样在温度降至 0°C 后的前 6 min 内温度的下降速度基本保持在 $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在第 2 min 温度降至 -22°C 。第 17 min 时温度降至最低点 -76.4°C ,然后温度缓慢升高,但温度保持在 -20°C 以下达 168 min ,细砂样温度在第 229 min 时恢复至 0°C 。

℃。

2.3.1.2 黄土样的冷冻速度

在温度降至 0 ℃ 后的前 8 min 内,黄土样的平均温降均保持在 8 ℃/min,即仅需 2~3 min 温度即可降至最佳冷冻点 -20 ℃。第 19 min 时温度降至最低点 -68.4 ℃,并在 110 min 范围内温度保持在 -20 ℃ 以下,在第 231 min 时温度恢复至 0 ℃。

2.3.2 冷源的温度变化

利用干冰作为冷冻剂,酒精为助冷催化剂和载冷剂的冷冻方式。这种冷冻方式是以酒精作为载冷体,通过干冰升华吸收热量不断提供制冷能量。冷源的温度主要受环境温度和被冷冻样品温度两方面的影响,由于外界与冷源之间的热交换减弱了冷源的制冷能力,同时由于被冷冻样品热容量的不同,热容量大的样品在温度降至最低后,由于本身具有很强的储冷能力,因此能够使冷源的温度在较长的时间内保持不变。在样品温度下降的过程中,冷源的

温度最低达 -76 ℃,且能够保持在 -60~-70 ℃ 之间的时间最短为 20 min,最长达 83 min,这说明冷源具有很强的持续制冷能力,能够使样品在短时间内迅速降温。

3 孔底冷冻取样器样机的研制

FCS 型(Freezing Core Sample)天然气水合物孔底冷冻取样器样机是根据冷冻模拟试验得出的结论,即以干冰为冷冻剂,酒精作为助冷催化剂和载冷剂这一冷冻方式为本原则进行设计。取样器的主要功能是能够实现孔底冷冻取心。

3.1 取样器总体结构设计

取样器为单动双管型取心钻具,由 3 个主要机构组成,即单动机构、控制机构和冷冻机构。图 9 为 FCS 型天然气水合物孔底冷冻取样器样机总体结构图。干冰置于干冰衬管 33 与岩心管 32 之间的环状间隙内,酒精置于酒精腔体 22 内。

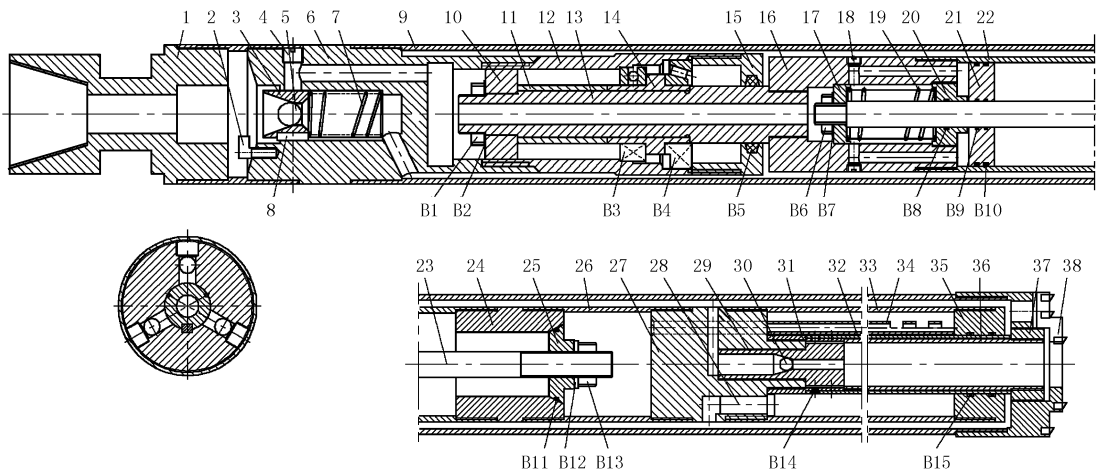


图 9 FCS 型天然气水合物孔底取样器样机总体结构图

1—异径接头;2—弹子座挡块;3—弹子座;4、18—埋头螺钉;5—弹子球;6—外管接手;7—弹子座弹簧;8—键;9—外管;10—轴端顶盖;11—轴套;12—单动机构接手;13—轴;14—轴承座;15—托盘;16—控制活塞腔体;17—控制活塞;19—控制活塞弹簧;20—底盖;21—酒精腔体活塞;22—酒精腔体;23—控制杆;24—酒精腔体底盖;25—控制阀;26—接手;27—三通道接手;28—排气阀;29—排水阀;30—回水球;31—岩心管接手;32—岩心管;33—干冰衬管;34—酒精注入管;35—干冰衬管底盖;36—半合管;37—半合管接箍;38—钻头;B1、B6—圆螺母;B2、B7—止动垫圈;B3—推力球轴承 51209;B4—圆锥滚子轴承 32209;B5—油封;B12—垫圈;B13—螺母;B14—沉头铆钉;B8、B9、B10、B11、B15—O 形圈

单动机构的作用是实现内外管分动,即钻进取心时外管和单动机构回转,而整个内管总成不回转,控制机构的作用是储存酒精以及控制酒精注入到干冰层,冷冻机构能够实现冷冻岩心。

3.2 取样器工作原理

3.2.1 正常取心钻进过程

在取样器正常取心钻进时,不投入弹子球 5,单动机构带动外管 9、钻头 38 回转钻进取心,内管总成不回转,岩心进入岩心管 32。外管 9 和钻头 38

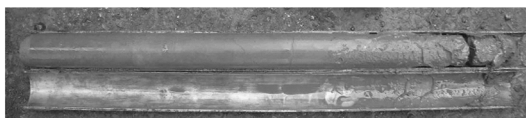
承受轴向压力,内管总成不承受轴向压力。冲洗液经异径接头 1、弹子座 3、弹子座弹簧 7,通过外管接手 6 的三个侧向通水孔流入内、外管环状间隙,经钻头 38 的 5 个底喷水眼流入孔底,并携带岩屑经井壁环状间隙流回地面。半合管管箍 37 与钻头的环状间隙仅为 1 mm,因而进入内管的水很少,同时钻头底喷水眼距离孔底 23 mm,这些避免了冲洗液直接冲刷岩心。

3.2.2 冷冻岩心过程

当回次终了岩心充满岩心管后,停泵,在地面向钻杆内投入弹子球5,弹子球5落在弹子座3上。这时开泵,由于弹子球5堵塞了冲洗液的正常循环方向,在冲洗液压力的作用下,弹子座推动弹子座弹簧7下移,当弹子座移动13 mm后,外管接手6内部的三个径向出水通道完全出现,冲洗液经这三个出水通道流到轴13的中孔,经轴中孔流至酒精注入控制机构中的酒精控制活塞17,并推动其下行,同时带动控制杆23、控制阀25下行。当酒精控制活塞17下行12 mm时,控制阀25全部打开,酒精腔体22内的酒精依靠自重流出。当酒精控制活塞17下行20 mm时,控制活塞腔体16的六个径向出水通道完全出现,冲洗液经此流至酒精腔体活塞21,在冲洗液压力的作用下,推动其下行并将酒精压出。酒精流至三通道接手27,经其上部的三个通孔和酒精注入管34流入至干冰衬管33内的干冰层底部,加速干冰升华,形成低温冷源吸收岩心管32内岩心的能量,达到孔底冷冻岩心的目的。岩心管32内的水可经排水阀29流入内管外环状间隙,干冰升华产生的气体经排气阀28排出。待岩心冷冻完全后,将取样器提至地表,然后卸下钻头,通过半合管管箍37将半合管36取出,即可获得冷冻岩心。

3.3 室内冷冻取样试验

为检测取样器在钻进取样过程中工作的可靠性,在长春地区黄土层进行取样器冷冻取样试验。试验钻孔直径120 mm,孔深3.5 m。首先全面钻进3.5 m左右到达目标黄土层,然后进行冷冻取样试验。图10为获得的冷冻状黄土样照片。在未取出取样器半合管前对黄土样底部进行测温,其温度为 -1°C ,这说明黄土样已经呈冻结状态,其内部温度会更低。取出半合管后,黄土样呈冻结状,且十分完整,其侧面可以清晰的看到呈冰晶状态的冷冻黄土样。通过与解冻后黄土样进行对比更加说明取出的黄土样呈冻结状态,这说明取样器在冷冻取样时可以获得冷冻岩样,而且主要机构可稳定可靠地工作。



(a) 冷冻状黄土样



(b) 解冻后黄土样

图10 黄土样图片

4 结论

(1)通过定性和定量分析水合物的温压特性曲线提出了天然气水合物孔底冷冻取样方法,该方法采用主动式降低水合物岩心温度使得水合物临界分解压力大幅度降低,保证水合物在取样过程中保持稳定,理论证明,该方法比常规的保压取心方法更可行。

(2)干冰是一种有效的冷源,选择干冰为冷冻剂,酒精作为助冷催化剂和载冷剂进行室内冷冻模拟试验,因利用相变直接制冷,能够提供最低冷源温度达到 $-60\sim-70^{\circ}\text{C}$,并能够在较长的时间内保持较高的热流密度。这种冷冻方式能够实现强力快速制冷,试验样品的平均温降速度为 $8\sim11^{\circ}\text{C}/\text{min}$,样品的温度在短时间内快速降至最佳冷冻点温度 -20°C ,而且在剩余冷源的作用下样品温度恢复至 -20°C 需要 $110\sim170\text{ min}$ 。因此这种冷冻方式不仅能够实现快速降温,而且在相当长的时间内使样品保持低温状态,这样能够确保在提钻的过程中岩心始终保持低温。

(3)根据室内冷冻模拟试验得出的最佳冷冻方式,即以干冰为冷冻剂、酒精为助冷催化剂和载冷剂为根本原则设计出FCS型天然气水合物孔底冷冻取样器样机。并对样机进行室内土样钻进试验,证明孔底冷冻取样方法是可行的,能够实现快速降低试样温度,可以将该思路应用于天然气水合物保真取样器的设计中,为天然气水合物保真取样提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 金庆焕.天然气水合物——未来的新能源[J].中国工程科学,2000,(11):29-34.
- [2] Gudmundsson J S, Parlaktunt M, Khokhar A. Storing natural gas as frozen hydrate[J]. SPE Production and Facilities,1994,(2):69-73.
- [3] Gudmundsson J S, Parlaktuna M. Storage of Natural Gas Hydrate at Refrigerated Conditions[Z]. AIChE Spring National Meeting, 1992:27-32.
- [4] 蒋国盛,王达,等.天然气水合物的勘探与开发[M].武汉:中国地质大学出版社,2002.65-96.
- [5] 秦华伟.海底表层样品低扰动取样原理及保真技术研究[D].杭州:浙江大学,2005.123-131.
- [6] 蒋国盛,王荣璟,黎忠文,等.天然气水合物的钻进过程控制和取样技术[J].探矿工程,2001,(3):33-35.
- [7] 周怀阳,彭小彤,叶瑛.天然气水合物[M].北京:海洋出版社,2000.1-5,63-66.
- [8] 陈继辉,童明伟,严嘉.干冰升华特性的实验[J].重庆大学学报(自然科学版),2005,28(4):50-52.