



四丁基溴化铵水合物浆液浓度电导率法在线测定

方洁^{1,2}, 李小森¹, 陈朝阳¹, 张郁¹, 夏志明¹, 颜克凤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, 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640; ²中国科学技术大学纳米学院, 江苏 苏州 215123)

摘要: 四丁基溴化铵 (TBAB) 水合物浆液浓度快速测定对 TBAB 水合物形成分解动力学研究和水合物浆液生产过程控制具有重要作用。通过在线电导率测定, 本文研究了温度、TBAB 浓度、TBAB 水合物固含量对 TBAB 水合物浆液电导率的影响, 建立了电导率法快速测定 TBAB 水合物浆液中溶液浓度及 TBAB 水合物固含量的方法, 并提出了一种工业 TBAB 水合物浆液制备过程中溶液浓度和水合物固含量在线取样定量测量方案。研究结果表明: TBAB 溶液电导率随溶液温度升高线性增大, 随 TBAB 水合物固含量的增大而减小; TBAB 解离度随浓度增大而减小, 低浓度时 (摩尔分数 < 0.54%), 溶液电导率随浓度增大线性增加, 高浓度时, 因 TBAB 解离度显著减小, 溶液电导率增长缓慢, 出现一个最高值; 实验所得的 TBAB 水合物浆液固含量和 TBAB 溶液浓度计算经验公式, 与实际浓度之间最大相对误差约 9.0%, 结果较可靠。

关键词: 水合物; 结晶; 电导率; 固含量; 电解质; 溶液浓度

中图分类号: TQ016; TQ075 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613(2017)06-2038-07

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017.06.010

Online measurement of *tetra-butyl ammonium bromide* concentration in hydrate slurry by electric conductivity

FANG Jie^{1,2}, LI Xiaosen¹, CHEN Zhaoyang¹, ZHANG Yu¹, XIA Zhiming¹, YAN Kefeng¹

(¹Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences; Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²Nano Sciences and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: The quick measurement of *tetra-butyl ammonium bromide* (TBAB) hydrate crystal concentration is important to the control of the hydrate slurry production and the kinetics studies of TBAB hydrate formation and dissolution. In this paper, the effects of temperature, TBAB concentration and TBAB hydrate solid content on the electric conductivity of TBAB hydrate slurry was studied through online electric conductivity measurement. A method was established to quickly measure the concentration of TBAB solution and TBAB solid hydrate content in hydrate slurry. An industrial scheme was proposed for TBAB solution concentration and TBAB hydrate solid content quick measurement online during TBAB hydrate slurry production. The electric conductivity of TBAB solution increases linearly with the temperature rise and decreases with the solid hydrate content augment. The dissociation degree of TBAB solution decreased with the rise of TBAB concentration. At

收稿日期: 2016-11-04; 修改稿日期: 2016-12-14。

基金项目: 国家自然科学基金 (51576202, 51276182) 及国家国际科技合作专项 (2015DFA61790) 项目。

第一作者: 方洁 (1991—), 男, 硕士研究生, 从事水合物法 CO₂ 分离技术研究。联系人: 陈朝阳, 研究员, 博士生导师。E-mail: chenzy@ms.giec.ac.cn。

a low TBAB concentration range ($<0.54\text{mol}\%$), the electric conductivity of TBAB solution increases linearly with the TBAB concentration rise, and at a high TBAB concentration range ($>0.54\text{mol}\%$), the electric conductivity of TBAB solution increases slowly and reaches a maximum value due to the significantly reduction of TBAB dissociation degree. The maximum relative error between the TBAB measurement concentration and actual value is about 9.0%, indicating reliability of the method.

Key word: hydrate; crystallization; electric conductivity; solid content; electrolytes; solution concentration

四丁基溴化铵 (TBAB) 水合物在气体分离、水合物浆液蓄冷及冷流输送等方面应用前景广泛^[1-5]。在 TBAB 水合物形成分解过程中, TBAB 溶液浓度、水合物固含量等指标对水合物相平衡条件、气提量、水合物形成分解动力学研究以及浆液生产过程控制具有重要作用。目前, 对于 TBAB 水合物的研究多集中在热力学方面, 而动力学研究较少。传统的气体水合物动力学研究, 主要根据水合物生成分解温度、压力条件及 PVT 方程进行计算, 对于有气体参与的水合物形成分解过程快速可行, 方便适用。但对于没有气体参与的纯 TBAB 水合物体系, 该方法不可行, 因而只能采用色谱法^[6]、酸碱滴定法^[7]、pH 计法^[8]、红外光谱法^[9]和电导率法等来测定液相组成, 研究其形成分解动力学, 这些方法各有优劣及相应的适用条件, 但大多存在分析时间长、响应时间慢的缺点。

电导率法测量响应迅速, 容易实现自动化, 可对水合物浆液浓度进行在线测量, 同时测量结果能及时反馈于生产调控。电导率法在水合物研究方面国内外已有一定的文献报道。李小森等^[10]研究了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, 发现电阻率总体上随着水合物生成而升高, 随其分解而下降, 但电阻率与水合物饱和度并不呈完全线性关系, 且在开采分解过程中, 电阻率还与流体的流动有关。青春耀等^[11]自主设计了一套 TBAB 水合物固相含量测量装置, 通过圆弧电极和一个独创的微电极构成的传感器测量水合物浆液的电阻率信号, 经过采集、处理后得到浆液中的固相含量, 开发了相应的测量计算模型。MOHAMMADI 等^[12]利用盐水溶液的电导率数据, 通过一种前馈人工神经网络的方法预测石油流体的水合物抑制温度, 进而确定石油流体在盐溶液中的水合物稳定区。YANG 等^[13]基于电导率数据和溶液声学速率, 设计了一种测定水溶液中抑制剂浓度和盐溶液浓度的方法。FENG 等^[14]对多孔沉积物中 3 种不同甲烷水合物的生成/分解过程进行电阻率测量, 发现在水合物生成/分解过程中, 溶液中

均有明显的电阻率变化。另外, 电导(阻)率测井也是一种常用的水合物勘探方法。RIEDEL 等^[15]通过对含气体水合物沉积物电阻率监控来估算原位气体水合物浓度。SUN 等^[16]发现电磁波介电测井能够准确地探测到精细的岩性变化以及孔穴大小最小时含水合物沉积物的孔穴流体属性。然而, 所述电导率法水合物研究基本都是定性研究, 尚没有对水合物浆液体系定量研究的报道。

本文实验研究了温度、TBAB 溶液浓度、TBAB 水合物固含量对 TBAB 水合物浆液电导率的影响, 建立了电导率法快速测定 TBAB 水合物浆液中溶液浓度及 TBAB 水合物固含量的方法, 并提出了一种工业 TBAB 水合物浆液制备过程中溶液浓度和水合物固含量在线取样定量分析方案。研究结果对 TBAB 制备过程监控及水合物形成分解动力学研究具有重要指导意义和应用价值。

1 实验方法与过程

1.1 实验材料及装置

实验装置流程如图 1 所示, 带机械搅拌的三口反应瓶中放置于恒温水浴中, 通过恒温水浴控制反应瓶中的温度, 反应瓶中的温度、电导率通过温度传感器和电导率仪在线测定, 并通过安捷伦 34970A 数据采集仪及计算机实时采集和记录。实验材料及仪器型号如表 1 所示。

表 1 实验材料及仪器

| 名称 | 型号规格 | 生产厂家 |
|---------------|---|------------------------|
| 恒温水浴装置 | XT5218-B12 控温范围-35~95℃, 控温精度±0.1℃ | 杭州雪中炭恒温技术有限公司 |
| 精密增力电动 搅拌器 | JJ-1, 100W | 常州澳华仪器有限公司 |
| 在线电导率监 测仪 | CON3000 | 上海睿臻电子科技有限公司 |
| 三口烧瓶 | GG-17, 300mL | 四川蜀牛玻璃仪器有限公司 |
| 数据采集仪器 | 安捷伦 34970A | Key-sight Technologies |
| TBAB | AR 99.0% | 马来西亚 |
| 去离子水 | 实验室自制 | 阿拉丁试剂有限公司 实验室自制 |

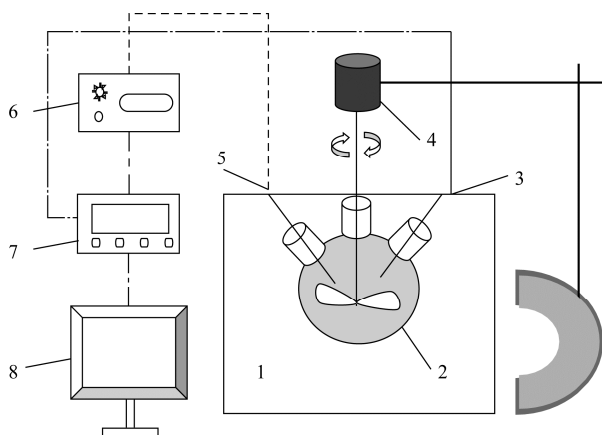


图1 装置流程图

1—恒温水浴装置；2—三口烧瓶；3—PT100 温度传感器；4—精密增力电动搅拌器；5—电导电极；6—在线电导率检测仪；7—Agilent 数据采集器；8—计算机

1.2 实验方法

1.2.1 均相溶液电导率测量

采用去离子水配制不同浓度 TBAB 水溶液备用，每次测量之前采用 0.01mol/L 的 KCl 溶液校正电导率仪的电极（298.15K 时，0.01mol/L 的 KCl 溶液标准电导率为 1.4083mS/cm）记录校正后的电极常数；测量时，设置恒温水浴温度至实验温度，向三口反应瓶中加入配置好的 TBAB 溶液 100mL，开启搅拌，待 TBAB 溶液温度稳定 1h 后，在线记录溶液的温度和电导率数据，取其平均值作为该温度和浓度条件下 TBAB 溶液的电导率。

1.2.2 水合物浆液电导率测量

搅拌条件下，向三口反应瓶中加入一定浓度的 TBAB 溶液 100mL，调节水浴温度至该浓度 TBAB 溶液相平衡点之下（低于相平衡温度 3K 以上），生成水合物浆液；然后将水合物浆液低温真空过滤 5min，制得 TBAB 水合物固体，低温保存待用。向三口反应瓶中加入上述相同浓度的 TBAB 溶液，调节恒温水浴至该 TBAB 溶液的相平衡温度稳定 1h，搅拌条件下向该 TBAB 溶液中逐渐加入一定量的上述 TBAB 水合物固体，混合均匀后在线记录溶液的温度和电导率数据，计算得到该温度下，不同固含量的 TBAB 水合物浆液的电导率。测量时，必须保持实验温度稳定在相平衡温度，TBAB 水合物固体质量变化很小，对浆液电导率测量的影响在许可范围内。

1.3 分析方法

TBAB 水合物生成过程类似于溶液的冷却结晶。在水合物晶体未成核时，溶液浓度恒定；水合

物成核和晶体生长时，TBAB 溶液浓度、温度及水合物固含量均会发生改变。溶液温度由于影响电解质的解离度从而影响电解质的电导率，固体水合物由于其导电性与液体不同也会影响溶液电导率。因此，TBAB 水合物生成过程中溶液电导率是 TBAB 溶液浓度、温度和 TBAB 水合物固含量的函数，见式(1)。

$$K_{LS} = f(c_L, T, m_S) \quad (1)$$

其中， K_{LS} 为水合物生成过程中浆液的电导率，mS/cm； c_L 为溶液的摩尔分数，%； T 为溶液温度，K； m_S 为浆液中水合物固体含量，g。

水合物浆液中的固相 TBAB 水合物分散在液相中会阻碍离子的电离和离子运动，使液相电导率减小，并且电导率的减小量与水合物固含量有关。因此，水合物浆液电导率可表示为纯液相电导率与固相存在时液相电导率的减小量之和，见式(2)。

$$K_{LS} = f(c_L, T) + \Delta f(m_S, T) = K_L + \Delta K_S \quad (2)$$

因此，可以分别实验建立均相溶液的电导率与温度和浓度的关系式 $K_L=f(c_L, T)$ 及浆液中水合物固含量对电导率的影响关系式 $\Delta K_S=\Delta f(m_S, T)$ ，最后由式(2)可以确定浆液中液相溶质 TBAB 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 浓度对 TBAB 溶液解离度及电导率的影响

实验分别在 3 组温度下进行，结果如图 2 所示。在同一温度下，低浓度时（摩尔分数 < 0.54%），TBAB 溶液电导率随溶液浓度的升高而线性增大，变化幅度明显，易于区分；高浓度时（摩尔分数 > 0.54%），溶液电导率增长缓慢，出现一个最大值，难于通过电导率推算溶液浓度。原因是低浓度时，溶液中 TBAB 浓度升高会导致 TBAB 解离出的离子数目增多，故导电能力会增强。而弱电解质只有部分电离，电解质溶液浓度增大会导致其电离度减小，

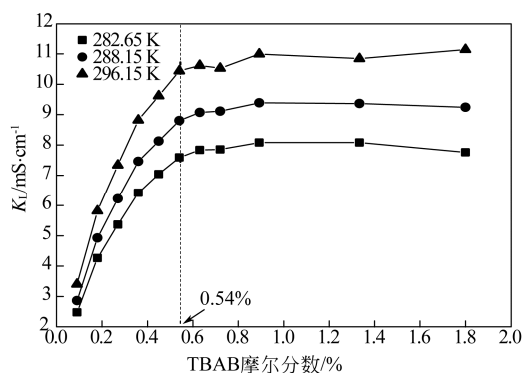


图2 TBAB 溶液电导率与浓度关系图

故电离出的总离子数目增大趋势越来越小，电导率在某一较高浓度时取得最大值，其后随着溶液浓度继续增大，正负离子间相互作用力增大而造成的导电能力减小大于导电粒子增多而引起的导电能力增大，电导率又会呈下降趋势。温度对溶液电导率影响明显，溶液浓度相同时，温度越高，电离度越大，电离出的离子浓度越高，表现为电导率越大，反之则相反。

对于 TBAB 等弱电解质溶液，根据 Ostwald 稀释定律得出式(3)^[17]。

$$\frac{1}{A_m} = \frac{1}{A_m^\infty} + \frac{A_m \cdot c}{K_c \cdot (A_m^\infty)^2} \quad (3)$$

弱电解质的解离度 α 见式(4)。

$$\alpha = \frac{A_m}{A_m^\infty} \quad (4)$$

式中， A_m 、 A_m^∞ 分别为摩尔电导率和极限摩尔电导率， $S \cdot cm^2/mol$ ； K_c 为弱电解质的解离常数； c 为电解质溶液的浓度， mol/L 。

取前 6 组数据点，以 $\frac{1}{A_m} \sim A_m \cdot c$ 作图，结果如图 3 所示。采用 Origin 软件中的拟合功能线性拟合，从图 3 的截距和斜率可求得 TBAB 溶液的 A_m^∞ 和 K_c 值如表 2 所示。

不同温度和浓度下 TBAB 溶液的解离度如图 4 所示。在同一温度下，随溶液浓度升高，溶液解离度下降；在同一浓度下，随着温度升高，TBAB 溶液

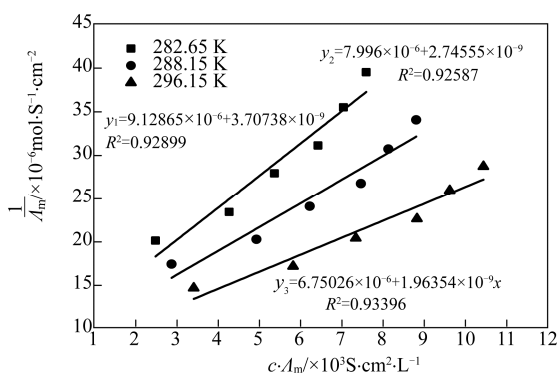


图 3 TBAB 溶液电导率与浓度关系 Origin 线性拟合图

表 2 不同温度下 TBAB 解离常数 K_c

| T /K | $\frac{1}{A_m^\infty}$ | A_m^∞ | K_c |
|-----------|------------------------|--------------|-------|
| 282.65 | 9.129×10^{-6} | 109 545.223 | 0.022 |
| 288.15 | 7.996×10^{-6} | 125 062.531 | 0.023 |
| 296.15 | 6.750×10^{-6} | 148 142.442 | 0.023 |

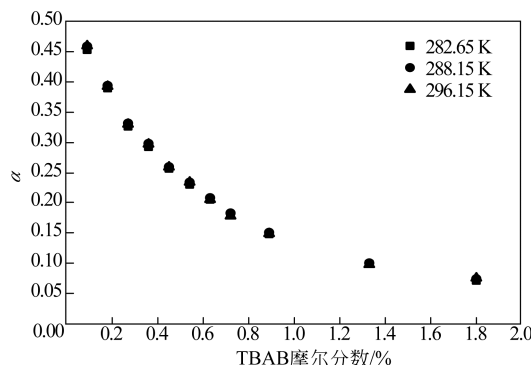


图 4 不同温度及溶液浓度下 TBAB 解离度 α

解离度变化不明显，原因是 TBAB 电离时吸热过程不明显。

2.2 温度对电导率的影响

实验测定了 11 种不同浓度的 TBAB 溶液在不同温度的电导率，结果如图 5。

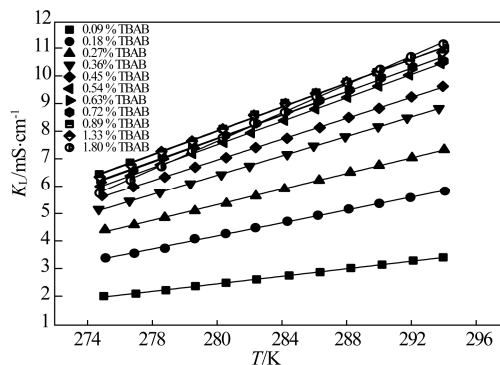


图 5 TBAB 溶液电导率与温度关系图

在同一浓度下，TBAB 溶液电导率随溶液温度升高线性增大。其关系可用式(3)表示。

$$K_L = a + b \times T \quad (5)$$

式中， a 和 b 与溶液浓度有关，其值可用 Origin 软件线性拟合得到，如图 6 所示。

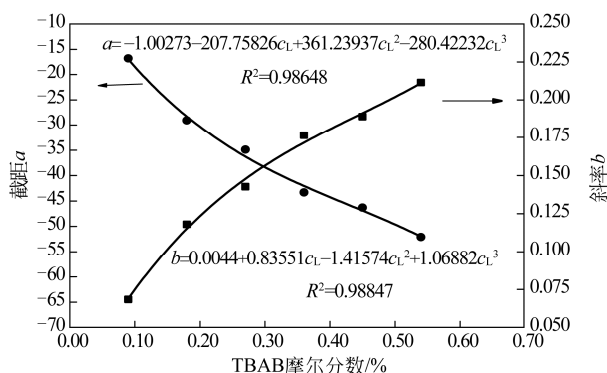


图 6 参数 a 、 b 随 TBAB 摩尔分数变化的关系图

将图 6 中的 a 和 b 与溶液浓度的关系采用 Origin 进行三次曲线拟合, 分别得到 a 和 b 对浓度的计算方程如式(6)和式(7)。

$$a = -1.00273 - 207.75826 \times c_L + 361.23937 \times c_L^2 - 280.42232 \times c_L^3 \quad (6)$$

$$b = 0.0044 + 0.83551 \times c_L - 1.41574 \times c_L^2 + 1.06882 \times c_L^3 \quad (7)$$

将式(6)和式(7)代入式(5)可得任意温度下 TBAB 均相溶液电导率与浓度关系为式(8)。

$$K_L = (-1.00273 + 0.0044T) + (-207.75826 + 0.83551T) \times c_L + (361.23937 - 1.41574T) \times c_L^2 + (-280.42232 + 1.06882T) \times c_L^3 \quad (8)$$

式中, T 为 TBAB 溶液体系的温度, K; c_L 为 TBAB 溶液的摩尔分数, %。

2.3 水合物固含量对浆液电导率的影响

在相平衡温度下, 实验测定水合物固含量 m_S 对水合物浆液电导率和 TBAB 均相溶液电导率之差 ΔK_S 的影响, 结果见图 7。

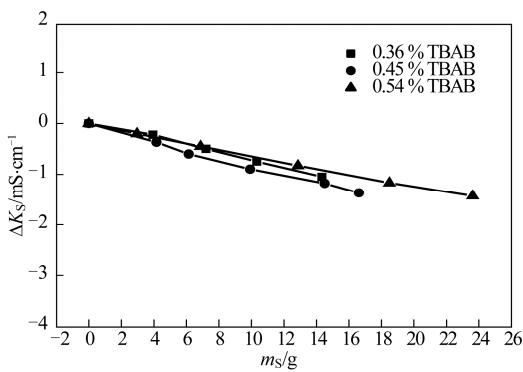


图 7 固含量对溶液电导率的影响关系图

固体水合物的存在降低了水合物浆液的电导率, ΔK_S 和水合物固含量基本成线性关系。对图 7 中的数据用 Origin 软件线性拟合后, 对截距和斜率取平均值分别为 -0.01121 和 -0.07222 , 可得式(9)。

$$\Delta K_S = -0.01121 - 0.07222 m_S \quad (9)$$

当 TBAB 溶液摩尔分数小于 1.4% 时, 生成 B 型水合物 TBAB·38H₂O; 当 TBAB 溶液摩尔分数大于 1.4% 时, 生成 A 型水合物 TBAB·26H₂O^[2]。对于低浓度的 TBAB 溶液, 根据质量守恒关系, 其水合物生成过程中, TBAB 浆液中水合物固相含量 m_S 可采用式(10)计算。

$$m_S = \frac{55.909V_0}{100 - 39c_L} \times \frac{100(c_0 - c_L)}{100 - c_0} \quad (10)$$

式(10)中, c_0 、 c_L 分别为 TBAB 溶液的初始浓度和浆液中液相 TBAB 的摩尔分数, %; V_0 为溶液

初始体积, mL。

根据上述实验和研究结果, 将式(8)~式(10)代入式(2), 即可得到任意条件下溶液浓度和电导率之间的关系, 如式(11)。

$$K_{LS} = (-1.01394 + 0.0044T) + (-207.75826 + 0.83551T) \times c_L + (361.23937 - 1.41574T) \times c_L^2 + (-280.42232 + 1.06882T) \times c_L^3 - 0.07222 \times \frac{55.909V_0}{100 - 39c_L} \times \frac{100(c_0 - c_L)}{100 - c_0} \quad (11)$$

式中, K_{LS} 为水合物浆液的电导率, mS/cm; c_L 适用浓度范围为 0.07%~0.54%。

对于待测的 TBAB 溶液: 当摩尔分数小于 0.54% 时, 若无水合物生成, 可通过测溶液电导率 K_L 和温度 T , 根据式(11)计算相应条件下的溶液浓度; 若有水合物生成, 在反应釜中溶质初始浓度 c_0 和溶液初始体积 V_0 已知的条件下, 则可通过测量水合物浆液的电导率 K_{LS} 和温度 T 由式(11)计算溶液浓度, 并由式(10)计算水合物固含量 m_S 。当摩尔分数高于 0.54% 时: 若无水合物生成, 则需先将高浓度溶液稀释到上述浓度范围, 再测量其浓度; 若有水合物生成, 可先将固相部分过滤, 余下液相部分仍可由式(11)计算出其浓度。

2.4 模型验证及工业在线监测

2.4.1 模型验证

对于 TBAB 水合物溶液, 在搅拌条件下, 取相应体积的现配溶液于三口烧瓶中 (摩尔分数 $c < 0.54\%$ 直接测量, $c > 0.54\%$ 则稀释 10 倍), 设置相应的实验温度, 待温度稳定后, 测定并记录溶液电导率值和温度值。将相关参数代入式(11), 通过 Microsoft Excel 中单因子变量可得出模型计算浓度, 最后可计算溶液计算浓度与实际浓度的相对误差。

对于 TBAB 水合物浆液, 初始浓度已知, 在搅拌条件下, 先测定相应温度下的浆液电导率值, 然后经真空过滤, 测定滤液的电导率值, 代入相关参数由式(11)计算出滤液浓度, 再将初始浓度、滤液浓度等相关参数代入式(10)计算出水合物固含量, 并由式(11)计算出浆液电导率值, 最后计算水合物浆液实测值与计算值的相对误差。

实验结果如表 3 所示, 模型计算浓度与 TBAB 溶液实际浓度的最大相对误差约 9.0%, 其余相对误差多在 7.5% 以内, 具有较高可信度, 能够满足工业生产精度要求。

其中, 模型计算的相对误差 δ 由式(12)计算。

表 3 不同条件下模型计算值与实验实测值对比

| 温度 T /K | 体积 V_0 /mL | 初始摩尔分数 c_0 /% | 实测电导率 K_L /mS·cm ⁻¹ | 固含量 m_s /g | 计算 c_L (摩尔分数) /% | 模型相对误差 δ /% |
|--------------|-----------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| 277.717 | 100 | 0.15 | 3.250 | 0 | 0.153 | 2.117 |
| 277.822 | 100 | 0.36 | 5.653 | 0 | 0.365 | 1.363 |
| 277.806 | 100 | 1.80 (稀释) | 3.586 | 0 | 0.177 | 1.862 |
| 281.735 | 100 | 0.15 | 3.466 | 0 | 0.144 | 3.850 |
| 281.588 | 100 | 0.36 | 6.194 | 0 | 0.356 | 1.153 |
| 281.650 | 100 | 1.80 (稀释) | 3.880 | 0 | 0.170 | 5.512 |
| 285.418 | 100 | 0.15 | 3.773 | 0 | 0.142 | 5.405 |
| 285.609 | 100 | 0.36 | 6.778 | 0 | 0.350 | 2.911 |
| 285.420 | 100 | 1.80 (稀释) | 4.217 | 0 | 0.166 | 7.653 |
| 289.281 | 100 | 0.15 | 4.069 | 0 | 0.139 | 7.443 |
| 289.464 | 100 | 0.36 | 7.292 | 0 | 0.341 | 5.370 |
| 289.368 | 100 | 1.80 (稀释) | 4.659 | 0 | 0.167 | 7.382 |
| 293.143 | 100 | 0.15 | 4.472 | 0 | 0.140 | 6.683 |
| 293.156 | 100 | 0.36 | 7.737 | 0 | 0.330 | 8.209 |
| 293.166 | 100 | 1.80 (稀释) | 4.996 | 0 | 0.164 | 9.039 |
| 279.363 | 80 | 0.45 (结晶) | 4.583 (浆液 3.980) | 10.704 | 0.245 | 4.837 |
| 279.865 | 80 | 0.50 (结晶) | 5.020 (浆液 4.320) | 11.722 | 0.275 | 3.333 |

$$\text{模型相对误差 } \delta = \frac{|\text{模型计算值} - \text{真实浓度值}|}{\text{真实浓度值}} \times 100\% \quad (12)$$

2.4.2 工业在线监测

针对水合物浆液工业生产的在线监测要求，本文提出了一种工业 TBAB 水合物浆液制备过程中溶液浓度和水合物固含量在线取样定量测量方案，如图 8 所示，并按照以下取样流程进行分析。

(1) 水合物工业反应器 1 中水合物浆液经过过滤器 2 过滤，由电导率仪 22 采集数据后经模型计

算溶液浓度，若计算结果在模型范围内，则直接导出结果，若计算结果超出模型浓度范围，则进行下一步。

(2) 关闭阀门 9、11、12，开启阀门 3、5、7，过滤后的溶液经阀门 3、配量泵 4 及阀门 5 后，按照预设量到达储液罐 6。

(3) 开启阀门 13，储液罐 6 中的样品经过流量计 14 和配量泵 15 定量配送至稀释分析池 16。

(4) 开启阀门 18，纯水机 19 中去离子水经配量泵 17，按照设定的稀释比例将稀释分析池 16 中的样品稀释。

(5) 由电导率仪 24 采集电导率数据，通过计算机软件计算 TBAB 溶液浓度及 TBAB 水合物浆液固含量。

(6) 一段时间后，若过滤器发生堵塞，则可关闭阀门 3、5、7，打开阀门 9、11、12，样品经过过滤器 8，用配量泵 10 抽液至储液罐 6 后，对过滤器 2 进行冲洗；同理，若过滤器 8 堵塞，则使样品流经过滤器 2，对过滤器 8 进行冲洗。

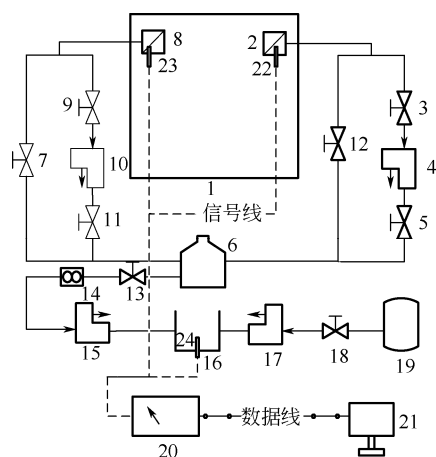


图 8 工业取样分析原理图

1—水合物浆液工业反应器；2, 8—过滤器；3, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 18—阀门；4, 10, 15, 17—配量泵；6—储液罐；14—流量计；16—样品稀释分析池；19—去离子水机；20—多通道在线电导率仪；21—计算机；22~24—电导电极

3 结论

(1) 基于电导率法测量电解质离子浓度的原理，定量研究了温度、溶液浓度、水合物固含量对溶液电导率的影响，TBAB 溶液电导率随溶液温度升高线性增大，随 TBAB 水合物固含量的增大而减

小; TBAB 解离度随浓度增大而减小, 低浓度时(摩尔分数 $<0.54\%$), 溶液电导率随浓度增大线性增加, 高浓度时, 因 TBAB 解离度显著减小, 溶液电导率增长缓慢, 出现一个最高值。

(2) 测定 TBAB 溶液在不同温度及浓度条件下的解离度 α 和解离常数 K_c , 建立了电导率法快速测定 TBAB 水合物浆液中溶液浓度及 TBAB 水合物固含量的方法; 拟合出了相关经验模型, 模型计算水合物浆液中 TBAB 浓度值与实际值的最大相对误差约 9.0%, 结果较为可靠。

(3) 提出了一种工业 TBAB 水合物浆液制备过程中溶液浓度和水合物固含量在线取样定量测量方案。对于今后水合物浆液的工业化生产调控具有很好的参考和应用价值。

参考文献

- [1] OGOSHI H, TAKAO S. Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry[J]. JFE Technical Report, 2004, 3 (3): 1-5.
- [2] OYAMA H, SHIMADA W, EBINUMA T, et al. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semi-clathrate hydrate crystals[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 234 (1/2): 131-135.
- [3] LI X S, XIA Z M, CHEN Z Y, et al. Equilibrium hydrate formation conditions for the mixtures of $\text{CO}_2+\text{H}_2+\text{tetrabutyl}$ ammonium bromide[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55 (6): 2180-2184.
- [4] LI X S, XU C G, CHEN Z Y, et al. *Tetra-n-butyl* ammonium bromide semi-clathrate hydrate process for post-combustion capture of carbon dioxide in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride[J]. Energy, 2010, 35 (9): 3902-3908.
- [5] 陈鹏, 李玉星, 胡永利, 等. 水合物浆液浓度测量方法[J]. 实验技术与管理, 2013 (10): 65-67.
CHEN P, LI Y X, HU Y L, et al. A new method for hydrate slurry concentration measurement[J]. Experimental Technology and Management, 2013 (10): 74-76.
- [6] SUGIYAMA K, YAMAMOTO H. Method for stabilizing measurement values by high speed liquid chromatography: US5543315[P]. 1996-08-06.
- [7] COOPER E I, RATH D L. Method for analyzing pH titration data: US5640330 [P]. 1997-06-17.
- [8] ALLISON DK. pH meter: US2183531[P]. 1939-12-19.
- [9] MARUO K, OKAM M. Method of determining a glucose concentration in a target by using near-infrared spectroscopy: US5957841[P]. 1999-09-28.
- [10] 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.
- [11] 青春耀, 宋文吉, 徐今强, 等. 四丁基溴化铵 (TBAB) 包络化合物浆 (CHS) 固相含量的电导率法测量研究[J]. 仪器仪表学报, 2009, 30 (3): 542-547.
QING C Y, SONG W J, XU J Q, et al. Study on the solid fraction measurement of TBAB clathrate hydrate slurry (CHS) using a conductance probe[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2009, 30 (3): 542-547.
- [12] MOHAMMADI A H, MARTINEZ-LOPEZ J F, RICHON D. Determination of hydrate stability zone using electrical conductivity data of salt aqueous solution[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 253 (1): 36-41.
- [13] YANG J H, TOHIDI B. Determination of hydrate inhibitor concentrations by measuring electrical conductivity and acoustic velocity[J]. Energy & Fuels, 2013, 27 (2): 736-742.
- [14] LI F G, SUN C Y, CHEN G J, et al. Electrical resistivity measurement of methane hydrate during hydrate formation/dissociation in the porous sediment[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
- [15] RIEDEL M, LONG P E, COLLETT T S. Estimates of *in situ* gas hydrate concentration from resistivity monitoring of gas hydrate bearing sediments during temperature equilibration[J]. Marine Geology, 2006, 227 (3/4): 215-225.
- [16] SUN Y, GOLDBERG D, COLLETT T, et al. High-resolution well-log derived dielectric properties of gas-hydrate-bearing sediments, mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope[J]. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28 (2): 450-459.
- [17] SHI C H, TANG S G, XIA Q. Determination of the limit molar conductivity of weak electrolyte solution[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2006, 37 (6): 912-914.