

# 多步分解法研究 NaBr、KBr 溶液中 甲烷水合物的稳定条件

马 燕<sup>1,2</sup>, 刘昌岭<sup>2</sup>, 业渝光<sup>2</sup>, 姚 德<sup>1</sup>, 孙始财<sup>2,3</sup>, 相凤奎<sup>2,3</sup>

(1 山东理工大学化工学院, 山东淄博 255049; 2 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

3 山东科技大学土木建筑学院, 青岛 266510)

**摘 要:** 设计加工了一套研究水合物稳定条件的实验装置, 采用多步加热分解法对不同浓度的盐溶液中的甲烷水合物稳定条件进行了初步研究。实验测定了 4 种不同浓度的 NaBr 和 KBr 溶液中甲烷水合物的  $P-T$  稳定条件, 结果表明, 相同浓度下  $\text{Na}^+$  对稳定性的影响大于  $\text{K}^+$ ; 当 NaBr 和 KBr 浓度均为 0.2 mol/L 时, 其稳定点相对与纯水分别降低了  $(0.5 \pm 0.1) \text{ K}$  和  $(0.2 \pm 0.1) \text{ K}$ ; 当 NaBr 和 KBr 浓度均为 0.3 mol/L 时, 其稳定点相对与纯水分别降低了  $(1.0 \pm 0.1) \text{ K}$  和  $(0.5 \pm 0.1) \text{ K}$ 。

**关键词:** 多步分解法; 甲烷水合物; NaBr; KBr; 稳定条件

中图分类号: TE135<sup>+</sup>.4 文献标识码: A

确定自然界中天然气水合物稳定存在的条件对于资源量评估和开采都非常重要。目前, 水合物稳定条件的实验方法大多是采用观察法<sup>[1]</sup>, 适用于装有蓝宝石玻璃的反应釜, 而一些可视性差的体系, 只能用图形法<sup>[2]</sup>, 即通过计算机采集水合物形成分解过程中压力和温度的变化, 绘制水合物反应过程图。图形法在水合物分解时, 升温方法可用连续升温法也可用多步升温法<sup>[3]</sup>。前者每轮实验只能获得 1 个稳定点(不包括开始分解点), 而后者可以获得多个稳定点<sup>[4]</sup>, 不但节省时间, 还更具有对比性。

Shroeter 等<sup>[5]</sup>、Holder 等<sup>[6]</sup>、Holder 等<sup>[7]</sup>先后对不同浓度的 NaCl 进行了相平衡的实验, 得到了较多的不同浓度的实验数据; Lu 等<sup>[8]</sup>对 NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、MgSO<sub>4</sub> 溶液进行相平衡

实验, 结果表明, 孔隙水中硫酸根离子和氯离子浓度的变化对天然气水合物稳定影响不大; 宋永臣等<sup>[9]</sup>对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  进行实验, 实验结果表明, 随着离子浓度的增加, 平衡温度降低, 并且阳离子的影响程度从大到小依次为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 。

目前已有的数据资料表明, 只有 TATSUO MAEKAWA 等<sup>[10]</sup>、Amir H Mohammadi 等<sup>[11]</sup>对 NaBr、KBr 进行了实验并获得了相应的数据。TATSUO MAEKAWA<sup>[10]</sup>对质量分数分别为 10% 和 20% 的 NaBr 进行了实验, Amir H Mohammadi 等<sup>[11]</sup>测定了质量分数均为 5% 和 10% 的 NaBr 和 KBr 的相平衡数据, 因此,  $\text{Br}^-$  的相平衡数据相对较少, 需要通过实验来测定补充  $\text{Br}^-$  的数据。

采用多步分解法对甲烷水合物  $P-T$  稳定条件进行了初步研究。根据孔隙水的盐度为 30 并参照孔隙水的化学组成, 对 NaBr 和 KBr 进行了浓度均为 0.2 mol/L 和 0.3 mol/L 的实验, 并与 Amir H Mohammadi 等<sup>[11]</sup>、TATSUO MAEKAWA 等<sup>[10]</sup>得到的实验数据进行比较。

收稿日期: 2011-04-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2009CB219503); 国土资源部公益性行业科研专项(2011111026)

作者简介: 马 燕(1985—), 女, 在读硕士, 主要从事水合物实验研究工作。E-mail: matafeyan521134@163.com

## 1 实验装置

实验所用装置主要包括反应釜、温度控制系统、数据采集系统(图 1)。反应釜的有效体积为 130 mL, 耐压值为 40 MPa, 结构采用快开式, 以方便拆卸。釜体安装热电阻温度传感器和压力传感器。温度传感器(Pt100)精度为  $\pm 0.1$  K。为保证测量结果的准确, 在实验准备阶段用标准热电阻对温度传感器进行了校准。压力传感器最大量程为 40 MPa, 精度为  $\pm 0.25\%$ 。采用杭州雪中炭恒温技术有限公司提供的恒温水浴槽, 控温精度  $\pm 0.1$  °C。采用数据采集仪记录实验过程中温度和压力的变化。

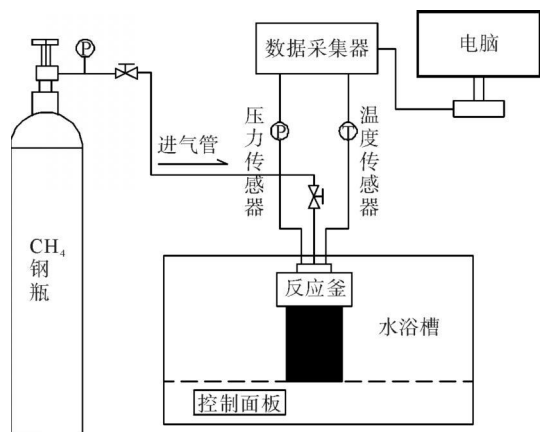


图 1 水合物  $P$ - $T$  稳定条件实验系统

Fig. 1 The experimental setup for the  $P$ - $T$  stable condition of gas hydrate

## 2 实验材料及方法

实验所用气体是由青岛瑞丰气体有限公司提供的纯度为 99.9% 甲烷气体。实验所用的十二烷基硫酸钠(SDS)是用二次去离子水配制成质量浓度为 0.03% 的溶液, 称量所用的精密电子天平精度为  $\pm 0.1$  mg。实验所用药品是国药集团化学试剂有限公司生产的, 实验所用溶液为用 2 次去离子水配成的溶液。实验步骤如下:

①打开真空泵对反应釜和管路进行抽真空, 约 10 min, 并用甲烷气体置换 2 次, 以保证反应釜内气体组成与气瓶中的气体组成相同;

②缓慢向反应釜内加入甲烷气体至实验要求压力, 由于气瓶中气体的温度与反应釜中的气体温度不同, 所以从数据采集器中看出温度、压力波动很大, 但是 3~5 min 后反应釜内压力、温度趋于稳定;

③启动恒温水浴槽, 调节温度控制按钮至设定温度(使其高于水合物生成所对应温度的预测值);

④将反应釜保持这种状态 24 h, 以保证甲烷气体的充分溶解;

⑤24 h 后重新调节水浴槽的温度控制按钮, 使水合物进行降温生成;

⑥数天后, 通过理想气体状态方程初步估计水合物的生成量, 然后进行分解反应。

实验过程中数据采集仪记录了温度和压力的变化。应该注意, 在每次升温后, 必须保证充分的时间, 使得温度和压力至少 6 h 保持不变, 才开始继续升温。实验所用多步分解法见文献[12]。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水合物生成与分解过程

图 2 是典型的图形法研究水合物稳定条件的示意图。G-H 段是气体冷却降温过程, 没有水合物的生成; 当温度降低到 H 点时, 水合物开始大量生成; H-I 段压力迅速下降, 生成热的释放使得温度突然升高, 当生成水合物的量足够多时开始升温分解(I-J-A-C-E-F)。

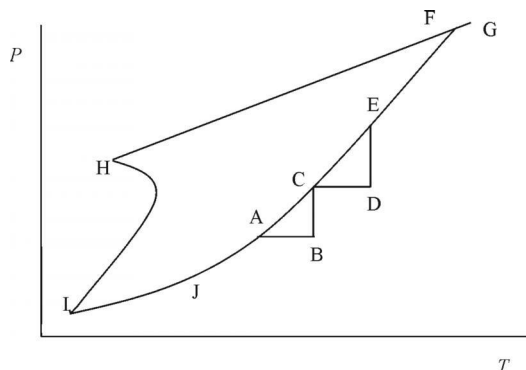


图 2 水合物生成分解的  $P$ - $T$  轨迹

Fig. 2  $P$ - $T$  track in the formation and dissociation process of gas hydrate

在水合物分解采用多步升温法时, 升温速度

须控制好。温度接近水合物分解点J时,升温幅度应该尽可能减小,可以获得多个稳定点。这与图形法相比较不但可以节省时间,更具有对比性。在采用多步分解法时,由于在每次升温后(A—B)水合物分解相对较慢,所以A—B压力低于稳定压力,从B点水合物又开始分解产生气体使得压力升高到C点,到达稳定压力,所以A点和C点都是稳定点。同样道理,E点也是稳定点。必须注意在每次升温后,必须保证充分的时间,使得温度和压力至少6h保持不变,才开始继续升温。实验过程中数据采集仪记录过程中温度和压力的变化。

采用多步分解法实验测定了不同浓度NaBr和KBr溶液中甲烷水合物 $P-T$ 稳定条件。溶液分别为0.2 mol/L的NaBr、0.3 mol/L的NaBr、0.2 mol/L的KBr、0.3 mol/L的KBr,温度分别为280.84~291.24 K、281.44~290.84 K、281.84~292.44 K、281.64~291.44 K,压力分别为5.65~18.86 MPa、6.06~19.04 MPa、6.15~19.68 MPa、5.91~19.01 MPa。

### 3.2 相同离子不同浓度的甲烷水合物稳定条件

通过图3和图4可以看出,随着离子浓度的增加,水合物的平衡温度逐渐降低,这一结果与Amir H Mohammadi等<sup>[11]</sup>和TATSUO MAEKAWA等<sup>[10]</sup>得到的结果一致;实验中没有获得温度为273.14 K的数据,所以无法与HWHYD<sup>[13]</sup>模型和Østergaard等<sup>[14-17]</sup>的预测公式进行比较,但是可以与HydraFLASH<sup>[18]</sup>模型运算出的数据进行比较,NaBr和KBr与预测数据分别偏差了0.2 K和0.4 K,偏差数值在0.5 K之内,所以本

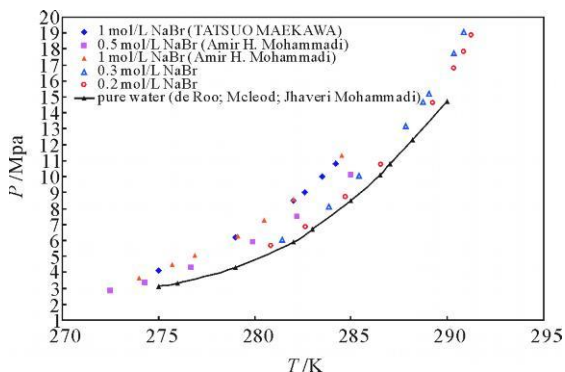


图3 不同浓度NaBr溶液中甲烷水合物 $P-T$ 稳定条件  
Fig.3 The stable  $P-T$  condition of methane hydrate in NaBr solution with different concentration

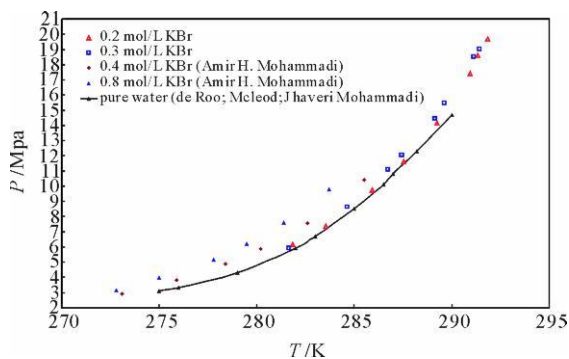


图4 不同浓度KBr溶液中甲烷水合物 $P-T$ 稳定条件  
Fig.4 The stable  $P-T$  condition of methane hydrate in KBr solution with different concentration

实验测定的数据是可信的;2种NaBr溶液中测得的水合物在相同的压力下温度分别比纯水条件下降低了约 $(0.5 \pm 0.1)$  K和 $(1.0 \pm 0.1)$  K,2种KBr溶液中测得的水合物在相同的压力下温度分别比纯水条件下降低了约 $(0.2 \pm 0.1)$  K和 $(0.5 \pm 0.1)$  K。

### 3.3 相同浓度不同离子的甲烷水合物稳定条件

由图5看出,相同浓度的 $\text{Na}^+$ 离子对稳定性的影响大于 $\text{K}^+$ 离子,这与Hailong Lu等<sup>[8]</sup>、宋永臣等<sup>[9]</sup>、Amir H Mohammadi等<sup>[11]</sup>和Dholabhai P D等<sup>[18]</sup>得到的结果相一致;将实验中测得的NaBr和KBr数据与HydraFLASH<sup>[19]</sup>模型运算出的数据进行比较,实验值与预测值分别偏差了0.2 K和0.4 K,偏差数值在0.5 K之内,所以本实验测定的数据是可信的。

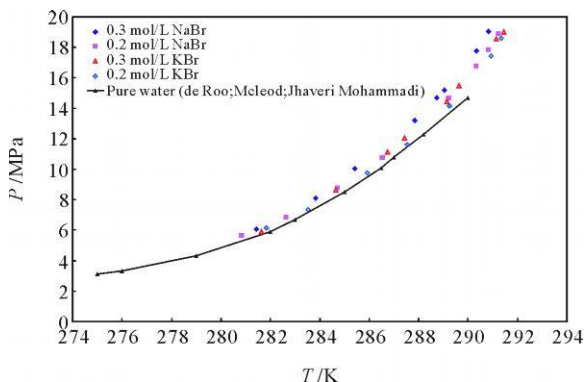


图5 不同浓度NaBr和KBr溶液中甲烷水合物 $P-T$ 稳定条件

Fig.5 The stable  $P-T$  condition of methane hydrate in NaBr and KBr solutions with different concentration

## 4 结论

建立了一套水合物稳定条件的实验装置, 采用多步分解法对 4 种不同浓度的溶液中甲烷水合物  $P-T$  稳定条件进行了测定, 得到以下结论:

(1) 阳离子对稳定性的影响大小为  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ , 并且浓度为  $0.2 \text{ mol/L}$  时, NaBr 和 KBr 溶液中测得的水合物在相同的压力下温度分别比纯水条件下降低了  $(0.5 \pm 0.1) \text{ K}$  和  $(0.2 \pm 0.1) \text{ K}$ ; 浓度为  $0.3 \text{ mol/L}$  时, NaBr 和 KBr 溶液中测得的水合物在相同的压力下温度分别比纯水条件下降低了约  $(1.0 \pm 0.1) \text{ K}$  和  $(0.5 \pm 0.1) \text{ K}$ 。

(2) 相同离子不同浓度时, 随着离子浓度的增加, 平衡温度逐渐降低。

### 参考文献:

[1] Teng H, Yamasaki A, Shindo Y. Stability of the hydrate layer formed on the surface of a  $\text{CO}_2$  droplet high-pressure, low-temperature water [J]. Chem. Eng. Sci, 1996, 51(22): 4 979-4 986.

[2] Song K Y, Kobayashi R. The water content of ethane, propane and their mixtures in equilibrium with liquid water or hydrates [J]. Fluid Phase Equilibria, 1994, 95: 198-281.

[3] Chen L, Sun C Y, Chen G J, et al. Measurements of hydrate equilibrium conditions for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$  in various systems by step-heating method [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(4): 635-641.

[4] LU H L, MATSUMOTO R. Preliminary experimental results of the stable  $P-T$  conditions of methane hydrate in a nannofossil-rich claystone column. Geochemical Journal, 2002, 36(1): 21-30.

[5] Shroeter J P, Kobayashi R. Hydrate decomposition conditions in the system hydrogen sulfide-methane-propane [J]. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1983, 22: 361-364.

[6] Holder G D, Godbole S P. Measurement and prediction of dissociation pressures of isobutane and propane hydrates below the ice point [J]. AIChE J, 1982, 28(6): 930-934.

[7] Holder G D, John V T. Thermodynamics of multicomponent hydrate forming mixture [J]. Fluid Phase Equilibria, 1983, 14: 353-361.

[8] Lu H L, Matsumoto R. Experimental studies on the possible influences of composition changes of pore water on the stability conditions of methane hydrate in marine sediments [J]. Marine Chemistry, 2005, 93: 149-157.

[9] 宋永臣, 杨明军, 刘 瑜, 等. 离子对甲烷水合物相平衡的影响 [J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1 362-1 366.

[10] TU TSUO MAEKAWA, NOBORU IMAI. Equilibrium conditions of methane and ethane hydrates in aqueous electrolyte solutions [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000, 912(1): 932-939. doi: 10. 1111/j. 1749-6632. 2000. tb06847. x.

[11] Mohammedi A H, Kraouti I, Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of NaBr, KBr,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{MgCl}_2$  aqueous solutions: experimental measurements and predictions of dissociation conditions [J]. J. Chem. Thermodynamics, 2009, 41: 779-782.

[12] 孙始财, 业渝光, 刘昌岭, 等. 多步分解法初步研究石英砂中甲烷水合物  $P-T$  稳定条件 [J]. 现代地质, 2010, 24(3): 638-642.

[13] Hammerschmidt, E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1934, 26: 851.

[14] Østergaard K K, Burgass R W, Tohidi B, et al. Advances in experiments and computer modelling software to simulate hydrate formation with respect to salts and inhibitors [C] // Practicalities of Predicting, Preventing and Controlling Waxes, Hydrates and Asphaltenes, Aberdeen, UK, 17-18 June, 1998.

[15] Østergaard K K, Danesh A, Tohidi B, et al. A general correlation for predicting the hydrate free zone of reservoir fluids [J]. SPE Prod. Facil., 2000, 15(4): 228-233.

[16] Østergaard K K, Tohidi B. A correlation for predicting the hydrate stability zone in the presence of ice: 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 19-23 May, 2002 [C].

[17] Østergaard K K, Masoudi R, Tohidi B, et al. A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors [J]. J. Pet. Sci. Eng., 2005, 48: 70-80.

[18] Dholabhai P D, Englezos P, Kalogerakis N, et al. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991, 69(3): 800-805.

[19] Heriot-Watt University Hydrate Model [EB/OI]. (accessed July 2008). <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate>.

## A MULTI-STEP DISSOCIATION METHOD FOR CH<sub>4</sub> STABILITY STUDY IN NaBr, KBr SOLUTIONS

MA Yan<sup>1,2</sup>, LIU Changling<sup>2</sup>, YE Yuguang<sup>2</sup>, YAO De<sup>1</sup>, SUN Shicai<sup>2,3</sup>, XING Fengkui<sup>2,3</sup>

(1 College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China;

2 Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

3 College of Civil Engineering and Architecture, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

**Abstract:** An experimental setup has been built to study the stability conditions of gas hydrate. The stability conditions of methane hydrate in solutions with different salt concentration are preliminarily investigated using multi-step dissociation method. In this paper,  $P-T$  conditions of methane hydrate have been measured in four kinds of solutions containing various concentrations of NaBr and/or KBr. The results show that the influence of Na<sup>+</sup> ion under certain  $P-T$  conditions is stronger than K<sup>+</sup> ion under same concentration. In the NaBr and KBr solutions with concentrations of 0.2 mol/L and 0.3 mol/L, the equilibrium points of methane hydrate were  $(0.5 \pm 0.1)$  K and  $(0.2 \pm 0.1)$  K, and  $(1.0 \pm 0.1)$  K and  $(0.5 \pm 0.1)$  K respectively, lower than those in a pure water system.

**Key words:** multi-step dissociation method; methane hydrate; NaBr; KBr; stable conditions