

文章编号: 2095—0411 (2011) 02—0055—05

# 表面活性剂对 CO<sub>2</sub> 水合物生成影响的实验研究<sup>\*</sup>

余汇军<sup>1</sup>, 王树立<sup>1</sup>, 江光世<sup>2</sup>, 张慧娟<sup>3</sup>, 于永涛<sup>1</sup>

(1. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016; 2. 中国石化管道储运分公司, 华东管道设计研究院;  
3. 中国石油西气东输管道公司)

**摘要:** 通过实验研究了复合添加剂对 CO<sub>2</sub> 水合物生成条件的影响, 选用十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 以及两者的混合溶液 (按 1 : 2 的比例) 作为实验用溶液, 研究发现当采用质量浓度为 255 mg/L 的 SDS 和 SDBS 复合添加剂溶液时, CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡点最低, 最易生成, 此时的溶液体系能很好的促进水合物生成, 而且比单一的 SDS 溶液或者 SDBS 溶液体系下水合物的相平衡点都有所降低。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 水合物; 表面活性剂; 相平衡点

**中图分类号:** TQ 027

**文献标识码:** A

## Experimental Study of the Impact of Compound Additives on CO<sub>2</sub> Hydrate Formation Conditions

YU Hui—jun<sup>1</sup>, WANG Shu—li<sup>1</sup>, JIANG Guang—shi<sup>2</sup>, ZHANG Hui—juan<sup>3</sup>, YU Yong—tao<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. Sinopec PSTC, Pipeline Design Institute of East China; 3. China Petroleum West—East Gas Transmission Pipeline Company)

**Abstract:** The impact of compound additives on CO<sub>2</sub> hydrate formation was studied through experiments, selection of SDS and SDBS solution and the mixed solution of SDS and SDBS (1 : 2) as experimental solution. It was found that the mixed solution of SDS and SDBS at the concentration of 255 mg/L made the phase equilibrium point of CO<sub>2</sub> hydrate fall to the minimum. This type of liquor system promoted the process of hydrate generation better and had a obvious reduction, compared with CO<sub>2</sub> hydrate phase equilibrium point in single SDS solution.

**Key words:** CO<sub>2</sub> hydrate; surface active agent; phase equilibrium point

能源和环境问题是当今国际关注的焦点之一, 在主导低碳经济的今天, CO<sub>2</sub> 排放问题已经显得尤为重要, 我国 CO<sub>2</sub> 排放的形势极为严峻, 如果不抑制 CO<sub>2</sub> 等气体排放的话, 21 世纪全球温度将继续上升 2—5℃<sup>[1]</sup>, CO<sub>2</sub> 气体的减排是国际研究

的热点, 传统的分离回收 CO<sub>2</sub> 技术, 如物理吸附法、化学吸收法、低温分离法等, 设备投资大、成本高、工艺复杂<sup>[2]</sup>。CO<sub>2</sub> 减排措施还是找到合理可行的隔离处理技术, 其中最引人关注的一种方法就是 CO<sub>2</sub> 水合物技术, 即将主要的化石能源消耗

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2010—09—20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51046001)

作者简介: 余汇军 (1985—), 男, 江苏仪征人, 硕士生。

工厂 (主要是大型火电厂) 排放的  $\text{CO}_2$  收集起来, 埋到深海或者陆地上的冻土层中, 让其在高压低温条件下, 自动形成稳定的固体冰状水合物, 实现长期隔离地球化学循环, 减少大气  $\text{CO}_2$  的积累, 减低其在大气中质量浓度常年增长的趋势。 $\text{CO}_2$  水合物应用技术开发的技术瓶颈是水合物的自然生成速度十分缓慢, 并且大部分的水不能参与反应, 水合物实际储气量低于理论值, 远远不能起到改善环境的作用。因此基于  $\text{CO}_2$  水合物的技术有一个问题, 即如何降低  $\text{CO}_2$  水合物的相平衡点和缩短诱导时间从而达到快速和大量的形成水合物的目的, 以缓解温室效应。 $\text{CO}_2$  水合物的快速生成必须满足 2 个条件<sup>[3]</sup>: ①大面积气—水接触面的稳定存在; ②水合物生成热的快速散失。本文通过实验研究了降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡点的方法, 通过添加不同质量浓度的表面活性剂以降低溶液的表面张力, 改善  $\text{CO}_2$  水合物的生成条件, 降低  $\text{CO}_2$  水合物相平衡点, 加速水合物的生成, 提高水合物的储气密度, 并选出了最佳反应质量浓度的溶液, 同时建立了考虑复合促进作用的新型水合物模型。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

如图 1 所示, 反应釜的设计压力为 30MPa, 设计温度为  $-10^\circ\text{C}$ , 容积为 1L, 工作介质为海水、气体及沉淀物。同时要求装有玻璃视镜光波通路及声波通路, 要求密封预紧力小 (防止玻璃压裂), 密封可靠, 并且拆卸方便。系统采用反应釜浸入盐浴温控槽的方式来控制反应温度, 压缩机功率为 0.735kW, 制冷剂为 R502, 蒸发温度为  $-55^\circ\text{C}$ 。载冷剂为  $\text{CaCl}_2$ , 每 100kg 水中加入 34.6kg  $\text{CaCl}_2$ 。低温高压釜内装有磁搅拌子 (磁豆), 釜外下部电动机输出轴上装有稀土磁钢, 电动机转动时带动釜内搅拌子转动, 达到釜内搅拌目的, 电动机轴外部装有测速探头, 当电动机转动时, 测速探头接收到信号, 送到数字转速仪表直接显示釜内搅拌子转速。经过各组分高纯度气体配比后, 混合气体经过高压增压系统快速增压后导入反应釜。本系统采用先进的气驱气体增压的方式来完成高效、低成本的增压过程。控制台主要功能有浴槽制冷温度控制、釜内温度显示、釜内悬浮磁豆搅拌转速控制、釜内压力显示、开机计时等功能。同时, 反应釜内外的温度和压力数显数据被统一转换为电流和电压

数据后由计算机统一采集并作瞬时图样分析, 从反应釜中获得的光纤摄像信号和超声波监测信号也由计算机进行采集和瞬时图样分析。

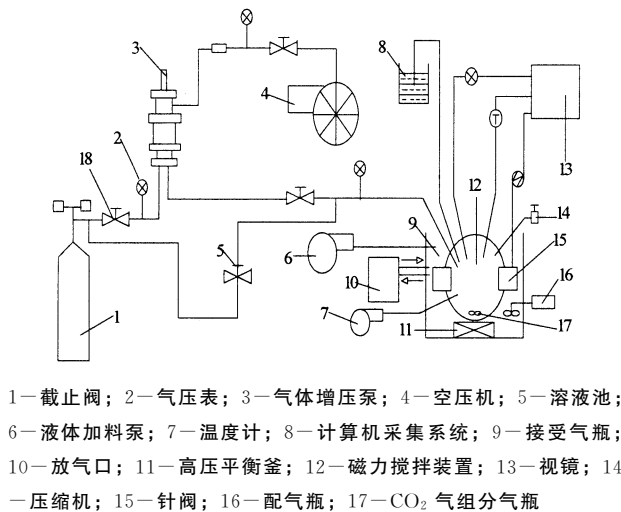


图 1 流程图

Fig. 1 Flow chart

### 1.2 实验方法

本实验旨在测量不同质量浓度添加剂下,  $\text{CO}_2$  水合物的相平衡点, 实验用  $\text{CO}_2$  气体纯度为 99%, 由南京特种气厂提供, 实验所用溶液分为 4 种: 第 1 种是纯水体系; 第 2 种是 SDS 体系溶液; 第 3 种是 SDBS 体系溶液; 第 4 种是 SDS 和 SDBS 复合添加体系溶液。各体系溶液质量浓度也分为 3 组, 分别是 155、255mg/L 和 366mg/L。实验采用等温压力搜索法, 首先将反应釜用去离子水清洗 3 遍, 向反应釜中注入约 200mL SDS 或 SDBS 溶液, 达到观察窗 2/3 的位置, 以方便实验中进行观察。安装好反应釜后, 用实验气体冲洗实验装置, 确保没有空气残留。设定水浴温度到实验温度, 进行实验时, 温度高于生成纯  $\text{CO}_2$  水合物的温度。温度稳定后, 向反应釜中注入气体到预测的水合物平衡生成压力以上 1MPa 左右, 实验过程中可通过磁搅拌子进行搅拌从而达到充分混合。同时通过调节转速调节旋钮, 达到釜内搅拌子的无级调速。参数控制台主要功能有浴槽内温度显示、球形釜内温度显示、釜内悬浮搅拌转速显示及转速控制、釜内压力显示、釜内超温、超压报警指示灯。当反应釜中出现少量水合物时, 通过卸压阀降低压力, 使水合物完全分解。每组实验均重复生成、分解 3 次以消除滞后效应。然后将反应釜压力增加到预测的平衡生成压力以上 0.05—0.15MPa, 当有微量水合物生成时将压力迅速下降到预测的平衡生成压力, 保持

5 h, 如果反应釜中仍有水合物存在, 且温度和压力保持稳定, 则反应釜中的压力、温度可看成该体系的平衡生成条件。如果没有水合物存在, 说明压力低于平衡生成压力, 则提高预测的平衡生成压力, 重复上面的实验步骤, 直到有少量水合物存在并能保持 5h 以上, 将此时的压力视为水合物的相平衡点压力。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 相平衡点分析

从图 2 中可以看出, 与纯水体系相比, 在加入各种质量浓度的表面活性剂后, 相平衡点都有所降低。表面活性剂的主要作用在于它降低了参与水合物反应的水的表面张力和改变了水合物形态, 提高了气体在水中扩散率和传质率, 从而加速水合物的生成。SDS 和 SDBS 都属于阴离子表面活性剂, 能有效降低 CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡点, 促进其生成。阴离子表面活性剂比水更容易被吸附在带有正电荷的金属反应器壁面上, 它取代了金属壁表面上形成的一层水膜, 由于体系的温度很低, 这种类似冰状结构的水膜在水相中继续存在, 它能和气体快速反应生成晶核, 从而提高了水合物的生成速率, 降低水合物相平衡点。CO<sub>2</sub> 不同于碳氢气体, 无任何添加剂时它表现出更强的亲水特性, 在水中的溶解度相对较大, CO<sub>2</sub> 水合物的诱导时间比天然气水合物短。

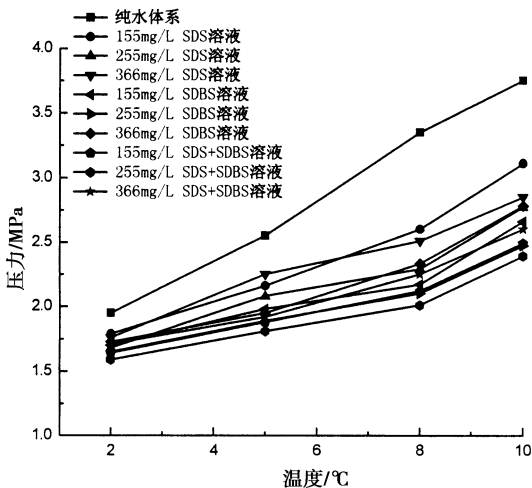


图 2 相平衡点曲线图

Fig. 2 Phase equilibrium point graph

比较 3 组 SDS 溶液发现, 以 2℃ 时的实验数据为例, 当选用质量浓度为 255mg/L 的 SDS 溶液时, 能很好的优化促进水合物生成过程, 此时的生

成水合物的相平衡点是 1.68MPa, 是 3 种质量浓度溶液中相平衡点最低的, 增加其质量浓度也不能提高水合物的生成速率, 优化生成过程; 比较 3 组 SDBS 也会发现与 SDS 有着相似之处, 当选用的溶液质量浓度过高或过低都会抑制水合物的生长, 延长诱导时间, 增高相平衡点, SDBS 溶液促进 CO<sub>2</sub> 水合物的生成存在一个最佳质量浓度值, 在 255mg/L 附近; 将 SDS 和 SDBS 溶液按 1 : 2 的比例混合制成复合添加剂, 并分成 3 组不同质量浓度, 研究发现, 复合添加剂能更有效的促进 CO<sub>2</sub> 水合物的生成, 降低其相平衡点, 当选用 255mg/L 的复合添加剂, 在实验温度为 2℃ 时, 相平衡点是所有实验数据中最小的, 仅为 1.59MPa, 而当选用 155mg/L 和 366mg/L 的复合溶液时, 类比于同质量浓度的 SDS 和 SDBS 单一溶液, 相平衡点仍然是最低。由此可见, 复合添加剂比单一的添加剂更有效的降低了溶液表面张力, 更好的促进水合物生成。图 2 中的 10 条曲线都保持着较为规则的斜率, 没有拐点出现, 水合物生成的相平衡点压力大致随着温度的增加而增加, 与理论相符。

无论是单一的 SDS、SDBS 溶液还是 SDS 和 SDBS 的复合添加溶液, 都存在一个促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成的最佳质量浓度。就总体而言, 由于综合了两类添加剂的优势, 复合添加剂的效果要比单一添加剂的效果要好, 最佳反应质量浓度为 255mg/L。

### 2.2 实验室中 CO<sub>2</sub> 水合物生成过程

图 3 是实验室中复合添加剂条件下 CO<sub>2</sub> 水合物生成的整个过程截图, 顺序依次为从坐到右, 从上到下, 第一幅是纯水体系, 从第二幅图开始有水合物生成; 当水合物晶核在水相中生成以后, 浮力使其上升到气液界面; 晶核快速移到金属—溶液—气体 3 相界面上; 随着反应的进行水面下降, 生成的水合物被吸附在金属表面上, 此时诱导已经完成, 是水合物大量生成的预备阶段。可以看出水合物是从气液接触面开始生成的; 水合物首先是在金属—液—气的 3 相界面处生成, 从原因上分析为: 在壁面处温度最低 (因壁面与溶液外低温水域直接接触), 即过冷度最大, 也就是反应驱动力最大, 同时在金属—液—气 3 相界面处溶液中气体质量浓度最大, 而其他条件在整个反应釜中基本保持一致, 因此, 在金属—液—气 3 相界面处将最先生成水合物, 随着时间的推移水合物会从金属边缘慢慢地向上和向中间生长, 最后充满整个反应釜<sup>[4,5]</sup>。



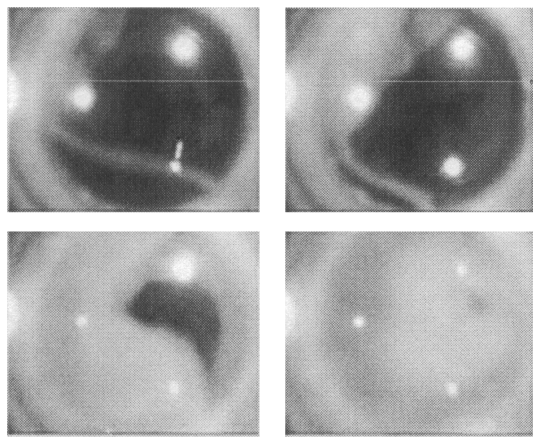


图 3 水合物生成过程  
Fig. 3 Hydrate formation process

### 3 添加剂促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成机理

表面活性剂 (SDBS 和 SDS) 对水合物形成作用的机理分析。水溶液中加入少量表面活性剂能够显著降低水溶液的表面张力, 改变体系状态, 从而产生增溶、润湿、乳化、起泡等作用。随着溶液中表面活性剂质量浓度的逐渐增加, 表面张力急剧下降, 当表面活性剂增加到一定质量浓度时, 表面张力降低到最低点, 即表面活性剂达到临界胶束质量浓度<sup>[6,7]</sup>。水合物成核过程是个微观随机过程, 在水合物生成的初始阶段, 水合物晶核在不断生长和溶解, 若晶核要继续生长, 晶核大小就需达到临界晶核尺寸 (CMC)。在水中非极性分子的存在将会扭曲水分子以诱导它们重新排列成簇, 这些晶核簇在不断衰退和生长成临界尺寸的过程中大量增加, 最后达到水合物连续生长所需的临界晶核尺寸。由于 CO<sub>2</sub> 组分中的气体在水中的溶解度很小, 水合物反应只能在水/气体的界面处进行, 气体进入水中必须克服水的表面张力, 扩散进入水中。然后水合物形成组分气体分子进入水气界面层, 从而为 CO<sub>2</sub> 水合物的生成准备了充分的条件。

### 4 新型水合物动力学模型<sup>[8]</sup>

通过对实验数据的拟合, 分析研究了 CO<sub>2</sub> 水合物生成条件、机理、实验现象, 建立了考虑复合促进剂的作用的新型水合物动力学模型。

提出的水合物生长模型, 在生长过程中气泡体积和水合物体积可分别表示为:

$$V_b = \frac{4}{3} \pi r_b^3 \quad (1)$$

$$V_h = \frac{4}{3} \pi (r_h^3 - r_b^3)$$

式中,  $r_b$  为气泡半径,  $r_h$  为气泡中心到水合物最外层的距离。

假定最初气泡中的气体和周围水中的间隙气体处于平衡状态, 在水合物晶体生长过程中气泡和水之间没有明显的气体质量交换。也就是气泡和水合物层中的气体总量保持不变。因此, 在一给定的固定温度  $T$  下, 根据理想气体状态方程可得:

$$V_b p_b + V_h p_{ha} = V_{b0} p_{b0} \quad (2)$$

$$p_{ha} = \rho_{ha} R_g T / m$$

这里下标 “0” 表示变量的初始值,  $p_{ha}$  为气泡中自由气体相的密度等于水合物相气体的密度  $\rho_{ha}$  时的压力,  $m$  为气体的摩尔质量,  $R_g$  为气体常数。

水合物生成的过程是在气体—水合物和水合物—水两个相界面发生反应的过程, 即水分子通过水合物层到达气泡壁与气体反应和气泡里的气体往外扩散到达水合物外层与水反应的过程, 在这个过程中水分子的传输决定着水合物层体积的增长, 因此水合物体积的变化直接受水分子质量传输的影响, 水合物体积的变化率可表示为:

$$\omega_h = - \frac{\frac{dV_b}{dt} + (1 - d_{ha}) \frac{dV_h}{dt}}{V_b + V_h} \quad (3)$$

从上式很显然可以看出水合物体积的变化率最主要受变量  $d_{ha}$  的影响。

由实验可知水合物是一种塑性材料, 对于水合物这样的塑性材料所包围的气泡, 气泡内和水合物层的压力差可根据文献 [9] 获得:

$$\Delta p = \frac{2}{\sqrt{3}} \int_{2c\omega/\sqrt{3}}^{2\omega/\sqrt{3}} \eta \zeta^2 d\zeta \quad (4)$$

式中,  $c$  为气泡的体积分率,  $\omega$  为气泡体积的压缩比。一般情况下, 流变系数  $\eta \zeta^2$  根据材料的特性决定, 其结果是一个常数。那么上式可变为:

$$\Delta p = \frac{4}{3} K_c (\omega - c\omega) \quad (5)$$

其中  $K_c$  为一确定的常数。

对于水合物所包围的气泡,  $c = r_b^3 / r_h^3$ ,  $\omega = \omega_h / c$ , 因此, 式 (5) 可变为:

$$p_1 - p_b = \frac{4}{3} K_c \omega_h \left( \frac{r_h^3 - r_b^3}{r_b^3} \right) \quad (6)$$

将式 (3) 代入式 (6), 得:

$$p_1 - p_b = \frac{4}{3} K_c \left( \frac{r_h^3 - r_b^3}{r_b^3} \right) \frac{\frac{dV_b}{dt} + (1 - d_{ha}) \frac{dV_h}{dt}}{V_b + V_h} \quad (7)$$

式 (1) — (3)、式 (6)、式 (7) 就是提出的水合物生成的新型动力学模型，式中  $V_h$ 、 $V_b$ 、 $p_b$ 、 $r_h$ 、 $r_b$  都随时间变化，而  $V_h$ 、 $V_b$  都可表示为  $r_h$  和  $r_b$  的函数，而  $r_h$  是  $p_b$  和  $r_b$  的函数，因此该模型最终被表达为  $p_b$  和  $r_b$  随时间变化的函数。

## 5 结 论

(1) 表面活性剂 SDS 与 SDBS 都能有效降低溶液表面张力，促进水合物的生成，而 SDS 与 SDBS (按 1 : 2 比例) 复合添加使得 CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡点进一步降低，当溶液质量浓度为 255mg/L 时，该体系的水合物相平衡点最低，是复合添加剂的最适宜质量浓度，此时能更好的促进水合物的生成。比起单一的 SDS 和 SDBS 溶液都有明显的改善作用。

(2) 在表面活性剂存在时，CO<sub>2</sub> 水合物首先在金属表面生成，并吸附在上面，金属表面上生成的水合物结构疏松，由于水合物的亲水性，自由水在毛细作用下从液面处沿着金属表面向上润湿，增加了气—水接触面，提高了水合物的连续生成速率。因此，通过将冷金属表面和有效的亲 CO<sub>2</sub> 的表面活性剂相结合，可以更好的促进水合物的生成。

(3) 提出的新型动力学模型描述了水合物生成压力与温度、半径以及水合物半径与表面活性剂质

量浓度、表面张力之间的关系。通过调整压力、温度与所添加表面活性剂质量浓度从而确定最有利于水合物快速生成所需的条件。

## 参考文献：

- [1] 肖杨，刘道平，谢应明，等．二氧化碳水合物最新研究进展 [J]．天然气地球科学，2007，18 (4)：607—610.
- [2] 李刚，刘道，平肖杨，等．CO<sub>2</sub> 水合物喷雾合成的生长特性实验研究 [J]．上海理工大学学报，2009，31 (3)：213—217.
- [3] 樊栓狮．天然气水合物储运与运输技术 [M]．北京：化学工业出版社 [M]，2005：116—153.
- [4] 陈光进，孙长宇，马庆兰．气体水合物科学与技术 [M]．北京：化学工业出版社，2008：257—263.
- [5] 胡汉华，刘道平，谢应明，等．喷雾反应器中表面活性剂对制备天然气水合物的影响 [J]．齐鲁石油化工，2006，34 (3)：256—259.
- [6] 吴优，叶仲斌，张智，等．表面活性剂对天然气水合物的作用 [J]．新疆石油地质，2006，27 (2)：213—215.
- [7] 龚果清，刘妮，刘道平，等．添加剂对二氧化碳水合物形成的影响研究进展 [J]．江苏化工，2007，35 (3)：8—12.
- [8] Andrey N S, Takeo H. Post-nucleation Conversion of an Air Bubble to clathrate air-hydrate crystal in Ice [J]. Journal of Crystal Growth. 1998, 193: 197—218.
- [9] Andrey N S, Vladimir Y L, Tomoko I. Kinetics of air-hydrate nucleation in polar ice sheets [J]. Journal of crystal Growth, 2001. 223: 285—305.