

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.02.009

# 氧化石墨烯与 SDS 复配对水合物生成特性影响

闫朔<sup>1</sup>, 黄俊尧<sup>1</sup>, 饶永超<sup>2</sup>, 王树立<sup>2</sup>, 贾茹<sup>1</sup>, 刘滨<sup>3</sup>, 陈锋<sup>1</sup>

(1.常州大学石油工程学院,江苏常州 213164;2.常州大学江苏省油气储运技术重点实验室,江苏常州 213164;3.中国石化集团管道储运公司,江苏徐州 221000)

**摘要:**为了研究水合物的生成,在 281.15 K,4 MPa 条件下,将纳米颗粒氧化石墨烯(GO)与十二烷基硫酸钠(SDS)复配,研究在高压反应釜内不同复配质量分数的复合促进剂对 CO<sub>2</sub> 气体水合物生成特性的影响。结果表明,GO 与 SDS 复配可以促进水合物的生成,大大缩短生成时间,降低平衡压力,增加耗气量,加快生成速率。其中,最佳复配质量分数为 0.005% GO 和 0.2% SDS,与纯水和 0.005% GO 相比,在该复配体系中,生成时间降幅分别达 69.7% 和 12.2%,相平衡压力降低了 11.3% 和 3.0%,耗气量提高了 11.24% 和 3.2%。分析认为,GO 与 SDS 的复配是强化水合物生成的高效促进剂。

**关键词:**水合物;GO;SDS;生成特性;最佳复配质量分数;生成时间;耗气量;相平衡压力

中图分类号:TQ 026

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)02-0068-06

## Effects of Graphene Oxide and SDS on CO<sub>2</sub> Hydrate Formation Characteristics

YAN Shuo<sup>1</sup>, HUANG Junyao<sup>1</sup>, RAO Yongchao<sup>2</sup>, WANG Shuli<sup>2</sup>, JIA Ru<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>3</sup>, CHEN Feng<sup>1</sup>

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Pipeline Transportation and Storage Company, Sinopec, Xuzhou 221000, China)

**Abstract:** To study the formation of gas hydrate, the effects of different concentrations of graphene oxide (GO) nanoparticles and sodium dodecyl (SDS) on CO<sub>2</sub> hydrate formation in a high pressure reactor at 281.15 K and 4 MPa were investigated. The results showed that the addition of GO and SDS can promote CO<sub>2</sub> hydrate formation, shorten formation time significantly, reduce equilibrium pressure, increase the gas consumption and accelerate formation rate. The optimal concentration was 0.005% GO with 0.2% SDS, in which concentration the formation time was shortened by 69.7% and 11.2%, the equilibrium pressure was lowered by 11.3% and 3.0%, the gas consumption was increased

收稿日期:2018-12-09。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51574045)。

作者简介:闫朔(1993—),女,江苏徐州人,硕士生。通信联系人:饶永超(1987—),E-mail:ryc@cczu.edu.cn

引用本文:闫朔,黄俊尧,饶永超,等.氧化石墨烯与 SDS 复配对水合物生成特性影响[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(2):68-73.

by 11.24% and 3.2% respectively, compared with pure water and 0.005% SDS. By analyzing, GO and SDS is an effective promoter to enhance hydrate formation.

**Key words:** hydrate; GO; SDS; formation characteristics; optimal concentration; formation time; gas consumption; equilibrium pressure

气体水合物在一定条件下(低温、高压)由水和一些气体形成的外形类似于冰的笼形络合物<sup>[1]</sup>。随着化石燃料的燃烧和排放以及南海水合物的成功开采和燃烧,基于水合物生成技术已经成为研究的热点,如气体分离<sup>[2]</sup>、海水淡化<sup>[3]</sup>、蓄冷<sup>[4]</sup>等。但是因水合物生成具有诱导时间长、生成速率慢、储气量低、生成条件严苛等特性的影响,水合物生成技术的实际运用成为难点。目前,促进水合物生成技术主要分为机械强化和化学强化。机械强化主要包括搅拌法<sup>[5]</sup>、鼓泡法<sup>[6]</sup>、喷雾法<sup>[7]</sup>和外场法<sup>[8]</sup>。主要的作用机理是增大气液接触面积、快速散出水合过程中的热。化学强化法主要是通过添加促进剂,通过发挥添加剂的特性来促进水合物的生成。添加剂主要包括热力学促进剂和动力学促进剂。热力学促进剂主要通过改变水合物生成的相平衡来达到促进水合物生成效果,而动力学促进剂主要通过降低表面张力和传质阻力来促进水合物生成。研究表明,热力学促进剂中最优的是四氢呋喃(THF)、动力学促进剂中最优的是 SDS,而这两种促进剂的最优质量分数分别为 4% 和 0.3%,其中最优的为 SDS<sup>[9]</sup>。目前,纳米颗粒也应用于促进水合物生成过程中,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>,  $\text{CuO}$ <sup>[11]</sup>,  $\text{SiO}_2$ <sup>[12]</sup>,  $\text{GO}$ <sup>[13]</sup> 等。本课题组研究了含有纳米颗粒 GO 的溶剂对  $\text{CO}_2$  水合物生成的影响,研究发现 GO 因其独特的微观结构和性质,可以大大提高水合物的成核效率和传热传质效率,缩短水合物生成的诱导时间,增大储气量,降低相平衡压力<sup>[13]</sup>。因单一促进剂的促进效果具有局限性,复合促进剂成为研究的热点。周诗崇等将纳米石墨颗粒和 SDS 进行复配,发现复配体系可以缩短诱导时间、加快成核速率<sup>[14]</sup>。考虑到 GO 和 SDS 对水合物的生成均具有很好的促进作用,且 GO 纳米材料不含毒性,不会破坏环境,经过简单工艺即可进行回收,但是目前 GO 纳米材料的经济成本高,生产还没有完成工业化。而 SDS 对环境对人体均有害且不好回收。基于此,提出将动力学促进剂中效果最好的 SDS 与 GO 进行复配,研究复配试剂对  $\text{CO}_2$  水合物特性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

采用标准偏差为  $\pm 0.0002\text{ g}$ 、型号为 FA2104B 的电子天秤(上海越平科学仪器有限公司)称量实验材料,采用型号为 FS-1200N 的超声波处理器(上海生析超声仪器有限公司)对纳米材料 GO 大颗粒和 SDS 进行超声波震荡。采用高压磁动力搅拌水合物生成装置进行实验,实验装置主要包括高压供气系统、进气系统、高压反应釜生成装置、恒温制冷水箱和循环水浴装置、光纤摄像系统、数据采集系统等。 $\text{CO}_2$  气体从高压气瓶经过加压泵、空压机加压注入高压反应釜,高压反应釜为球形,是主要的水合物生成反应装置,设计压力为 30 MPa,设计温度为  $0\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,可视化釜容积为 500 mL;恒温制冷水箱装有乙二醇与水按 3:1 混合的溶液,用于载冷;循环水浴装置(THD-2030 型)温控范围为  $-15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,控温精度为  $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ;光纤摄像系统可以通过光纤摄像,记录和观察釜内变化、水合物生成过程;数据采集系统主要是通过 Agilent34972a 数据采集仪,记录压力、温度的变化,采集数据。水合物生成装置简图如图 1 所示。

### 1.2 实验材料

蒸馏水(实验室自制)、二氧化碳气体( $\text{CO}_2$ , 纯度 99%,常州市京华工业气体有限公司)、纳米颗粒氧

化石墨烯(GO,纯度 99.9%,江南石墨烯研究院)、十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯)。

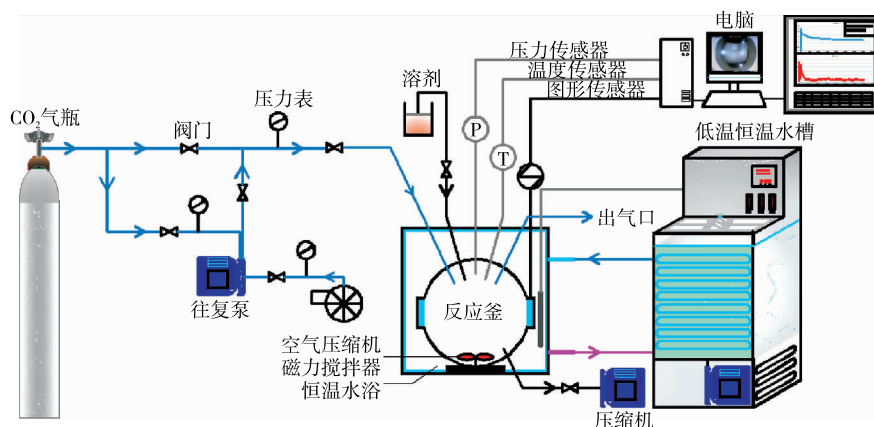


图 1 水合物生成装置图

Fig.1 Diagram of hydrate formation apparatus

### 1.3 实验步骤

首先配置 GO 与 SDS 的复配溶剂。按照实验要求,用电子天秤称取一定量的 GO 纳米颗粒和 SDS 粉末,加入实验室自制蒸馏水中,采用超声波震荡分散 20~30 min,得到分散更为均匀的复配溶液。将配制好的复配溶剂封装待用。

实验开始前,加入蒸馏水并开启搅拌清洗反应釜 2~3 次,注入实验试剂 170 mL;打开真空泵将反应釜和管路抽真空 3~5 min,直至釜内压力达 $-0.1$  MPa 左右;开启水浴系统,控制温度至实验设定温度值并稳定 20~30 min;将二氧化碳气瓶阀门稍稍打开缓慢进气,用增压泵和空压机缓慢向釜内通入二氧化碳,低于平衡压力约 0.5 MPa 时,停止进气,直到温度降低至设定温度,再次进气直至达到设定压力,停止进气。进气结束后,打开磁力搅拌器搅拌,增大气液接触面积,加快二氧化碳水合物的生成;通过光纤摄像装置观察釜内水合物生成情况,通过数据采集仪记录温度、压力变化情况及反应时间;当釜内压力不再变化并持续 30 min 左右时,结束实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复配体系中 SDS 质量分数对水合物生成过程中温度的影响

水合物形成过程包括成核和生长两个过程,成核是指在过饱和的气体溶液中形成一种达到临界尺寸的稳定晶核,所需的时间称为诱导期。成核过后,晶核快速生长成具宏观规模的水合物晶体的过程为生长过程。生长过程中气体进入“笼”中,系统压力下降,温度突升。但是从图 2 和图 3 中可以看出,温度和压力没有平缓不变的明显的诱导期,在水合物生成过程中没有观察到明显的成核过程,这主要是因为 SDS 在搅拌的作用下发挥了发泡的作用,而 GO 本身具有巨大的表面积,表面含有大量的羟基、羧基等官能团,极易与水形成氢键,提高水的成核效率,成核阶段在  $\text{CO}_2$  溶解的过程中随之进行。图 2 为 281.15 K,4 MPa 和 450 r/min 条件下,0.005% GO 与 0.005%,0.03%,0.05%,0.1%,0.2%和 0.3% SDS 复配体系中的温度随时间的变化情况。从图 2 可以看出,与纯水和 0.005% GO 体系相比,加入 SDS 的 0.005% GO 复配体系在生成过程中的温度上升幅度普遍较低,纯水和 0.005% GO 体系在生长过程中,温度的峰值分别达到 282.28 K 和 282.05 K。而在 0.005% GO 复配体系中,生长过程中温度

的峰值普遍低于 282 K。SDS 的复配质量分数在 0%~0.1% 范围内,随着 SDS 质量分数的增大,生成过程中温度的峰值随质量分数的增大而降低,SDS 复配质量分数超过 0.1% 后,随着质量分数的增大,生成过程中温度的峰值反而增大,0.005% GO+0.1% SDS 复配体系中水合物生长过程温度峰值达到 281.63 K,相比于纯水和 0.005% GO 体系,降低了 0.23% 和 0.15%。这主要是因为表面活性剂 SDS 可以降低表面张力,在搅拌的作用下发挥发泡的作用,使得 GO 更为均匀的分散在溶液中,增大气液接触面积和传热传质效率,使得水合作用产生的化学热尽快散出系统,加快水合物的生长,当 SDS 质量分数达到一定值后,容易发生团聚,从而间接导致 GO 在溶液中分散不均匀甚至团聚,从而影响 GO 传热传质效果。

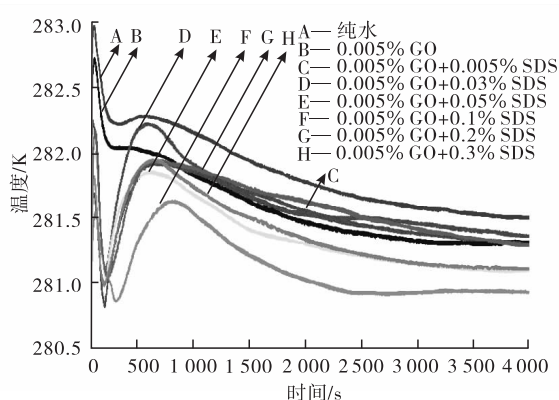


图2 纯水、0.005% GO 和不同质量分数 SDS 复配体系下  $\text{CO}_2$  水合物生成过程中温度随时间曲线

Fig.2 The change curves of temperature during  $\text{CO}_2$  hydrate formation in the pure water system, 0.005% GO and different concentrations of SDS

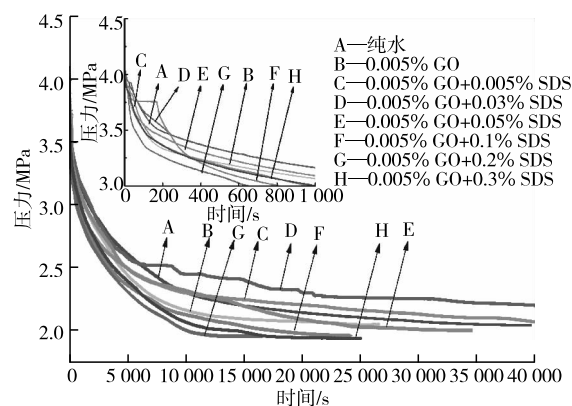


图3 纯水、0.005% GO 和不同质量分数 SDS 复配体系下  $\text{CO}_2$  水合物生成过程中压力随时间曲线

Fig.3 The change curves of pressure versus time during  $\text{CO}_2$  hydrate formation in the pure water system, 0.005% GO and different concentrations of SDS system

## 2.2 复配体系中 SDS 质量分数对水合物生成过程中压力的影响

水合物生成机理分为气体的溶解、水合物框架的形成、气体分子的扩散和气体分子被吸附 4 个过程<sup>[15]</sup>。图 3 为 281.15 K, 4 MPa 和 450 r/min 条件下, 0.005% GO 与 0.005%, 0.03%, 0.05%, 0.1%, 0.2% 和 0.3% SDS 复配体系中的压力随时间的变化情况。由图 3 可以看出, 系统的压力初始阶段下降较为快速, 一方面是因为  $\text{CO}_2$  气体在溶液中快速溶解, 另一方面是因为 GO 纳米颗粒表面含有大量的羟基、羧基等官能团, 极易与水形成氢键, 提高成核效率。纯水体系中, 相较于 0.005% GO 和 0.005% GO 与 SDS 的各复配溶液, 压力降低缓慢, 且最终达到相平衡压力的时间长。纯水体系中, 550 min 左右达到相平衡压力 2.197 MPa, 单一 0.005% GO 体系中, 190 min 左右达到相平衡压力 2.01 MPa, 而 0.005% GO 的复配体系中, 达到相平衡状态的时间均在 167~189 min, 相较于纯水降低了 65.6%~69.7%。0.005% GO 与 0.2% SDS 的复配体系仅 167 min 即达到相平衡压力 1.949 MPa, 相较于纯水和 0.005% GO 体系相平衡压力分别降低了 11.3% 和 3.0%。这主要是因为 SDS 具有发泡、润湿、降低表面张力和均匀分散颗粒的作用。在反应釜中, 因搅拌作用 SDS 成分发挥发泡作用, 使得含有 GO 纳米颗粒的溶液与  $\text{CO}_2$  气体充分接触, 加快  $\text{CO}_2$  的溶解, 增强捕获气体能力。此外, GO 纳米颗粒本身比表面积巨大且具有两亲性。一方面, 可降低界面张力, 增大气液接触面积, 加快水合物的成核和生长。另一方面, GO 纳米颗粒具有高效的传热传质性能, 可以快速传导水合作用过程中的热量, 加快水合物生成速率。

### 2.3 复配体系中 SDS 质量分数对气体消耗量的影响

系统压力是从设定压力逐渐变化到平衡状态时的压力。在水合物生成过程中,气体消耗量可由以下公式计算

$$n_c = n_0 - n_i = \left( \frac{PV}{ZRT} \right)_0 - \left( \frac{PV}{ZRT} \right)_i \quad (1)$$

式中: $n$  表示耗气量, mol;  $P$  表示系统压力, Pa;  $V$  表示系统内的气体体积,  $\text{m}^3$ ;  $T$  表示系统温度, K;  $R$  表示摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $Z$  表示气体压缩因子, 可由 Peng-Robinson 状态方程<sup>[11]</sup> 求出; 下标  $c$  表示某一时间段内的状态; 下标  $0$  表示初始状态; 下标  $i$  表示某一时刻的状态参数。

在水合物在高压反应釜内形成过程中, 因近似等温过程, 随着时间  $t$  的变化, 压力  $P$  改变, 压缩因子  $Z$  和气体体积  $V$  相应改变, 可利用 Matlab 通过 Newton 法迭代求解压缩因子  $Z$  的值, 带入式(1)求得耗气量  $n_c$ 。

图 4 是  $281.15 \text{ K}$ ,  $4 \text{ MPa}$ ,  $450 \text{ r/min}$  条件下,  $0.005\%$  GO 与  $0.005\%$ ,  $0.03\%$ ,  $0.05\%$ ,  $0.1\%$ ,  $0.2\%$  和  $0.3\%$  SDS 复配体系中的耗气量随时间的变化情况。从图 4 可以看出, 气体消耗速率初始阶段快速, 随后呈现逐渐减小并趋于平缓的趋势, 这主要是因为  $\text{CO}_2$  气体易溶于水, SDS 和 GO 都可以降低水的表面张力, 使气体可以更好地溶解于水中, 增大气液接触面积, 提供更多的成核点, 并及时将水合反应中的潜热导出, 使得溶解和生成的速度加快; 在搅拌的作用下, 随着气相不断进入水中形成水合物, 形成在气液界面的水合物被搅动至溶液中, 成核的水合物碎片进入液相从而进一步加快成核。釜内的压力随之降低, 驱动力减弱, 气体被捕获的速率变慢, 直至达到相平衡, 如图 5 所示。在  $0\% \sim 0.1\%$  的 SDS 复配质量分数范围内, 随着 SDS 质量分数的增加,  $\text{CO}_2$  气体消耗速率随之加快, 耗气量也逐渐增加。这主要是为适度的质量分数可以促进气体的溶解, 从而加快水合物生成速率, 提高储气密度。当  $0.005\%$  GO 复配体系中 SDS 的质量分数达到  $0.2\%$  时, 水合物的耗气量达到最大值( $0.5639 \text{ mol}$ ), 相较于纯水和单一的  $0.005\%$  GO 体系, 分别增大了  $11.24\%$  和  $3.2\%$ 。随着质量分数继续增大, 水合物形成的耗气量反而有所降低, 这说明  $0.005\%$  GO 复配体系中, SDS 的质量分数存在一个最佳值, 这个值在  $0.2\%$  左右。这主要是因为水合过程中, SDS 和 GO 均可降低表面张力, 但是作为表面活性剂的 SDS, 当其质量分数接近临界胶束质量分数时, 表面活性剂的功能才能得以充分发挥, 水合物生成速率和储气量也会达到最大, 当超过一定质量分数后, 溶液会出现团聚现象。因此水合物生成速度与溶液质量分数也有关系,  $0.005\%$  GO +  $0.2\%$  SDS 的复合添加剂质量分数为最佳促进质量分数。

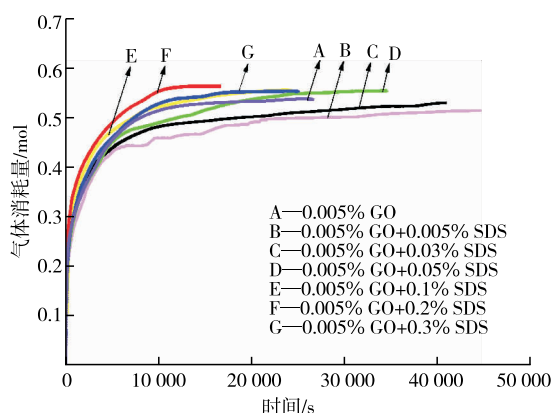


图 4 纯水、 $0.005\%$  GO 和不同质量分数 SDS 复配体系中气体消耗量随时间变化曲线

Fig.4 The change curves of gas consumption versus time in the pure water system,  $0.005\%$  GO and different concentrations of SDS systems

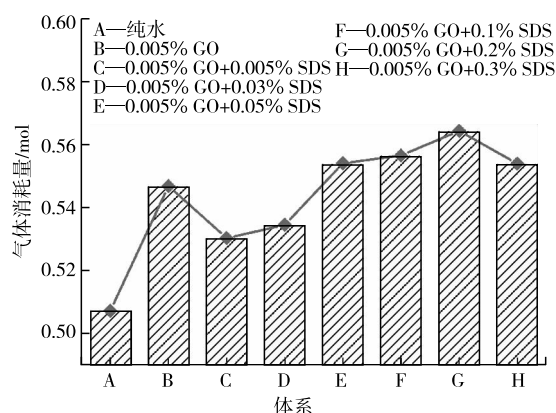


图 5 纯水、 $0.005\%$  GO 和不同质量分数 SDS 复配体系中气体消耗量对比图

Fig.5 The comparison of gas consumption in the pure water system,  $0.005\%$  GO and different concentrations of SDS systems

### 3 结 论

1)将纳米颗粒 GO 与 SDS 复配可以有效减少水合物生成时间,其中 0.005% GO 和 0.2% SDS 复配时,水合物生成时间为 167 min,相较于纯水和 0.005% GO 体系分别减少了 69.7%和 12.1%。

2)将纳米颗粒 GO 与 SDS 复配可以降低相平衡压力,加快传热效率,快速导出水合反应过程中的热量,加快水合物的生成速率,促进水合物的生成,其中 0.005% GO+0.2% SDS 的复配体系中,相平衡压力降至 1.949 MPa,相较于纯水和 0.005% GO 体系,相平衡压力分别降低了 11.3%和 3%。

3)将纳米颗粒 GO 与 SDS 复配可以增大耗气量,其中 0.005% GO 与 0.2% SDS 复配体系中,耗气量达 0.563 9 mol,相较于纯水和 0.005% GO 体系,分别增加了 11.24%和 3.2%。

因此,GO 与 SDS 复配可以促进水合物的生成,大大加快水合物的生成速率,增大储气量,降低相平衡,最佳的复配质量分数为 0.005% GO 与 0.2% SDS。

### 参考文献:

- [1]ROOSTA H, KHOSHARAY S, VARAMINIAN F. Experimental study of methane hydrate formation kinetics with or without additives and modeling based on chemical affinity[J]. Energy Conversion and Management, 2013, 76: 499-505.
- [2]周诗崇, 张锦, 赵永利, 等. 水合物分离 CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>混合气体效果研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2015, 40(4): 29-36.
- [3]刘昌岭, 任宏波, 孟庆国, 等. 添加 R141b 促进剂的 CO<sub>2</sub>水合物法海水淡化实验研究[J]. 天然气工业, 2013, 33(7): 90-95.
- [4]李璞, 张龙明, 覃小焕, 等. 微乳液中 R141b 水合物快速生成实验研究[J]. 工程热物理学报, 2014, 12: 2358-2362.
- [5]LIA R, JIANG L L, TANG S Y. An experimental study on carbon dioxide hydrate formation using a gas-inducing agitated reactor[J]. Energy, 2017, 134(1): 629-637.
- [6]LYU Q N, LI X S, XU C G, et al. Experimental investigation of the formation of cyclopentane-methane hydrate in a novel and large-size bubble column reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(17): 5967-5975.
- [7]叶鹏, 刘道平, 时竞竞. 二氧化碳水合物生成驱动力的研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2013, 38(2): 38-41.
- [8]ROSSI F, FILIPPONI M, CASTELLANI B. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production[J]. Appl Energ, 2012, 99: 167-172.
- [9]张琳, 徐小军, 周诗崇, 等. 1-甲基咪唑离子液体促进 CO<sub>2</sub>水合物生成实验探究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2013, 38(5): 1-4, 46.
- [10]LEE J W, KANG Y T. CO<sub>2</sub> absorption enhancement by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in NaCl aqueous solution[J]. Energy, 2013, 53(1): 206-211.
- [11]FOTUKIAN S M, ESFAHANY M N. Experimental study of turbulent convective heat transfer and pressure drop of dilute CuO/water nanofluid inside a circular tube[J]. Int Commun Heat Mass, 2010, 37(2): 214-219.
- [12]PINEDA I T, LEE J W, JUNG I, et al. CO<sub>2</sub> absorption enhancement by methanol-based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> nanofluids in a tray column absorber[J]. Int J Refri, 2012, 35(5): 1402-1409.
- [13]代文杰, 王树立, 饶永超, 等. 氧化石墨烯作为新型促进剂加速 CO<sub>2</sub>水合物生成实验[J]. 天然气工业, 2016, 36(11): 83-88.
- [14]周诗崇, 于雪薇, 李青岭, 等. 纳米石墨颗粒与 SDS 复配对水合物生成特性的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2017, 42(2): 50-53, 118.
- [15]韩小辉, 王胜杰, 陈孝彦, 等. 表面活性剂加速天然气水合物生成实验研究[J]. 天然气工业, 2002, 22(5): 90-93.

(责任编辑:殷丽莉)