JOURNAL OF UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

文章编号:0253-2778(2008)04-0419-05

表面活性剂对水合反应物两相界面张力的影响

袁 吉,李金平,王林军,王春龙,史凤霞

(兰州理工大学流体学院太阳能与气体水合物研究中心,甘肃兰州 730050)

摘要:为了定量研究阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SLS)、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对水合反应物 HCFC141b 与水两相界面张力的影响,利用圆环法分别测定了 $8.4\sim20~^{\circ}$ HCFC141b 的表面张力及 HCFC141b 与蒸馏水、 $2.450~^{\circ}$ ppm SLS 溶液、 $2.470~^{\circ}$ ppm SDS 溶液和 $576~^{\circ}$ ppm SDBS 溶液之间的两相界面张力·实验结果表明:在水中分别添加 $2.450~^{\circ}$ ppm 的 SLS、 $2.470~^{\circ}$ ppm 的 SDBS 和 $576~^{\circ}$ ppm 的 SDBS 后,HCFC141b/水溶液的界面张力分别降低为 HCFC141b/蒸馏水界面张力的 $37\%\sim62\%$, $15\%\sim19\%$ 和 $9\%\sim12\%$.相同温度下, $576~^{\circ}$ ppm 的 SDBS 对水/HCFC141b 两相界面张力的改善效果最好.

关键词:气体水合物;阴离子表面活性剂;界面张力;圆环法

中图分类号:TQ012 文献标识码:A

Effect of surfactants on interfacial tension of gas hydrate formers

YUAN Ji, LI Jin-ping, WANG Lin-jun, WANG Chun-long, SHI Feng-xia

(Research Center of Solar Energy & Gas Hydrate, College of Fluid Power and Controlling, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to quantitatively study the effect of anionic surfactants on the interfacial tension of gas hydrate formers: the surface tensions of pure water and HCFC ^{141}b and the interfacial tensions of HCFC ^{141}b /distilled water. HCFC ^{141}b /sodium laury sulfonate (SLS) solution of 2 450 ppm, HCFC ^{141}b /sodium dodecyl sulfate (SDS) solution of 2 470 ppm, HCFC ^{141}b /sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) solution of 576 ppm, were measured by Ring method in the temperature range of (8.4 to 20) $^{\circ}{\rm C}$. The results show that the interfacial tension of HCFC ^{141}b /water can be reduced to $^37\% \sim 62\%$, $^{15}\% \sim 19\%$ and $^9\% \sim 12\%$, when 2 450 ppm SLS, 2 470 ppm SDS and 576 ppm SDBS was added into the water respectively. Compared with the other two anion surfactants, at the same temperature, sodium dodecylbenzenesulfonate is the better one in reducing the interfacial tension of HCFC ^{141}b /water.

Key words: gas hydrate; anionic surfactant; interfacial tension; Ring Method

0 引言

气体水合物技术在天然气储运、蓄冷等领域有

非常广阔的应用前景,但要实现工业化生产,加快气体水合物的生成和分解是关键所在.在水中添加表面活性剂是有效促进气体水合物生成和分解的方法

收稿日期:2007-07-31;**修回日期:**2007-11-08

基金项目:国家自然科学基金(50606015),甘肃省自然科学基金(3ZS062-B25-32,3ZS042-B25-030)资助.

作者简介: 袁吉, 男, 1976 年生, 硕士生. 研究方向: 气体水合物生成动力学研究. E-mail: jacksonlut@sohu-com

通讯作者:李金平,博士·E-mail: lijinping77@163.com; Tel: 0931-2976782

之一. 国内外已经有许多关于表面活性剂对水合物 生成和分解过程影响机理方面的实验研究. 孙志高 等的实验结果表明:添加微量的十二烷基硫酸钠 (SDS) 和烷基多糖苷(APG)可缩短水合物形成诱 导时间,提高水合物形成速度和水合物形成的耗气 量,并使水合物在静止系统中快速生长;混合表面活 性剂与单一表面活性剂相比,可进一步提高水合物 的生成速度,但储气能力小[1]. Ganji H 等在 268.2 K、270.2 K 和 272.2 K 三种温度下分别就使用表 面活性剂和不使用表面活性剂对水合物的稳定性进 行测试,结果表明溴化十六烷三甲基铵(CTAB)、 ENP、SDS 和直链烷基苯磺酸钠都能增加甲烷气体 水合物在结晶点以下时的分解速度, CTAB 对分解 速度影响最小,直链烷基苯磺酸钠使水合物分解更 快;水合物储气能力实验表明1000 ppm 的 CT AB 溶液中可以获得 165 V/V 最大储气能力[2]. 李金 平等研究表明,阴离子表面活性剂(十二烷基苯磺酸 钠(SDBS)、SDS、十二烷基磺酸钠(SLS))的种类和 铁丝与试管壁面的接触点共同决定了 R141b 水合 物的最初结晶成核位置;阴离子表面活性剂种类决 定了结晶成核后水合物的生长区域; SDBS 溶液浓 度越高, R141b 水合物的生长越快[3]. 总之, 目前的 研究表明,添加表面活性剂可以增加客体分子在水 中的溶解度,提高客体分子的过饱和度,为水合反应 提供驱动力,从而缩短水合物生成的诱导时间、提高 水合物生成速度和含气量并使气体水合物在静止系 统中快速生长[1~3].

在前期的实验研究中,普遍采用了 SLS、SDS、SDBS 三种阴离子表面活性剂.然而,关于在水合物生成条件下这些阴离子表面活性剂对水合反应物两相界面张力的定量实验研究还很少.只有 Luo Hu等[4]测定 SDS 溶液与乙烯在 274.2 K 和 278.2 K,0.1~3.1 MPa 时的界面张力,研究了压力对临界胶束浓度和表面过剩浓度的影响,研究表明.压力升高,临界胶束浓度和表面过剩浓度的影响,研究表明.压力升高,临界胶束浓度和表面过剩浓度的影响,研究表明.压力升高,临界胶束浓度和表面过剩浓度路底,至78.8 K且在 0.4~9.5 MPa 下不同浓度的 SDS 溶液/甲烷系统的界面张力,实验发现.随着 SDS 溶液浓度增加,SDS 溶液/甲烷界面张力急剧降低,当 SDS 的浓度达到 500 ppm 左右时,SDS 的浓度达到了在甲烷/水系统中的临界胶束浓度,再增大 SDS 的浓度,界面张力保持不变.

本文以阴离子表面活性剂 SLS、SDS 和 SDBS

为研究对象,在它们达到各自临界胶束浓度(SDS 为2 $450~\mathrm{ppm}(25~\mathrm{CH})^{[6]}$, SLS 为2 $470~\mathrm{ppm}(30~\mathrm{CH})^{[7]}$, SDBS 为 $576~\mathrm{ppm}(25~\mathrm{CH})^{[8]})$ 和 $8.4~\mathrm{20~\mathrm{C}}$ 条件下,测量其溶液与 HCFC141b 之间的界面张力.

1 实验

1.1 实验装置

实验装置主要包括电子天平、低温恒温室、精密水银温度计和界面张力仪等。电子天平为赛多利斯科学仪器有限公司生产的称量精度为0.01克的ALC-2100.2型天平;低温恒温室可控温度范围为 $-20\sim40$ °;温度计测量精度为 ±0.05 °;界面张力仪是由承德试验机有限责任公司生产的JZHY1-180界面张力仪,测量范围为 $0\sim180$ mN/m,最小分度为1 mN/m,读数能精确到0.1 mN/m.

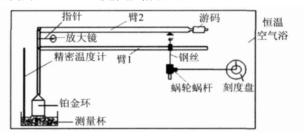


图 1 实验原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

实验原理如图 1 所示. 界面张力仪置于低温恒温室中,用精密温度计测定液体温度,液体温度恒定时开始测定表面张力或界面张力. 旋转蜗轮蜗杆机构,使钢丝受扭,刻度盘指针同步旋转,并指示一定的值,钢丝受扭时臂 2 同步受压,臂 2 左端有上翘趋势,继续旋转蜗轮蜗杆机构,当钢丝扭力增大到一定值时,臂 2 左端上翘使铂金环与液面间的膜被拉破,此时刻度盘指针指示的值就为该温度点下所测试液体的表面张力或界面张力.

1.2 试剂

如表1所示.

1.3 实验过程

- (I) 设定恒温室温度,将溶液置于恒温室中,用精密水银温度计测定待测液体温度;
- (Ⅱ) 当待测液体温度恒定时,测定液体在该温度点的表面张力或两相界面张力;
- (Ⅲ) 重复步骤(I)、(I),得到液体在不同温度点的表面张力或两相界面张力;

表 1 试剂列表

Tab.1 List of reagents

试剂名称	化学式	分子量	等级	纯度/%	提供厂家
НСFС141b	CH3CCl2F	116.95		99.5	浙江三环化学试剂有限公司
SLS	C12 H25 SO3 Na	272.38	化学纯	97.0	国药集团化学试剂有限公司
SDS	C 12 H 25 OS O 3 Na	288.38	分析纯	99.0	GFCO Chemical Supplies
SDBS	C18 H29 SO3 Na	348.48	分析纯	90.0	国药集团化学试剂有限公司

表 2 蒸馏水表面张力实测值与计算值[10]

Tab.2 The experimental value and calculated value^[10] of water's surface tension

温度/℃	7.95	9.70	11.50	13.90	14.90	16.00
计算值 $/(mN \cdot m^{-1})$	74.6	74.4	74.1	73.7	73.6	73.4
实测值 $/(mN \cdot m^{-1})$	74.4	74.4	74.0	74.2	73.8	73.8
实测值与计算值差别/%	0.27	0.00	0.13	0.68	0.27	0.54

表 3 HCFC141b 表面张力

Tab.3 The surface tension of HCFC141b

温度/℃	10.50	11.20	12.80	13.60	14.20	14.80	15.40	16.00	16.60	17.30
表面张力 $/(mN \cdot m^{-1})$	21.5	21.0	22.1	21.7	21.3	20.6	20.5	20.0	19.2	18.8

(IV) 对实验结果进行校正、分析讨论.

为了减小实验过程中因铂金环向上拉起时半径 变化和圆环上所挂液珠所引起的误差,需要对实验 测得的表面张力数据按照式(1)进行校正:

$$\delta = M \cdot F =$$

$$M \left[0.725 \ 0 + \sqrt{\frac{0.036 \ 78 M}{r_r^2 (R_0 - R_1)}} + 0.045 \ 34 - \frac{1.679 r^w}{r_r} \right]$$

式中, $\delta/(mN \cdot m^{-1})$ 为表面张力的校正值; $M/(mN \cdot m^{-1})$ 为膜破裂时刻度盘读数; F 为校正系数; $\theta/(g \cdot ml^{-1})$ 为下相 25 $^{\circ}$ 时的密度(本实验中为液体密度), $\theta/(g \cdot ml^{-1})$ 为上相 25 $^{\circ}$ 时的密度(本实验中为空气密度 1.293×10^{-3} g/ml); r^{**} 为铂金丝的半径 0.3 mm; r_r , 铂金环的平均半径 9.55 mm.

测定界面张力过程中,若温度低于 8.4 $^{\circ}$ 时 HCFC141b 将生成水合物 $^{[\circ]}$,无法继续测定反应物 两相界面张力,所以界面张力测定的温度范围确定 在常压下不能生成水合物的温度范围(8.4 $^{\circ}$ 20 $^{\circ}$ 0). 然后根据这个温度范围内界面张力随温度的变化趋势,预测低温段时的界面张力变化,分析表面活性剂 在低温段对水合反应物两相界面张力的影响.

2 实验结果与讨论

为了确保实验数据的可靠性,本文将一定温度下

蒸馏水表面张力的实测值(表 2)与相同温度下 Harkins 实验拟合公式 $\gamma_k = 75.796 - 0.145 \ T - 0.000 24 \ T^2[10]$ 的计算值绘制在图 2 中并进行了对比,发现蒸馏水表面张力的实测值与计算值几乎完全重合,计算得到实测值与计算值最大差别为 0.68%. 这说明本实验所采用的方法可行,实验数据可靠.

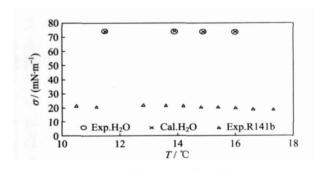


图 2 水与 R141b 表面张力

Fig. 2 The surface tension of water and R141b

本实验还测得了 $HCFC^{141}b$ 液体的表面张力 (表 3), 从图 2 可以看到其值大约是相同温度下蒸馏水表面张力的 $^{30}\%$.

图 2 还表明,在 8. 4~20 ℃内,纯液体的表面张力随温度升高而降低.这是因为温度升高时液体(蒸馏水或 HCFC141b)分子间引力减弱,液体表面分子受到内部分子的吸引力也跟着减弱,这样要使分子从其内部迁移到表面上来,自然会容易些.所以在

宏观上表现为:在一定温度范围内,液体表面张力随着温度升高而降低.

对比 HCFC141b 的表面张力和 HCFC141b/水的界面张力(表 3,表 4)可知, HCFC141b/水的界面张力高于相同温度下 HCFC141b 的表面张力,这是因为在测定 HCFC141b 的表面张力和 HCFC-141b/蒸馏水界面张力时, HCFC141b 为下相,空气、蒸馏水分别为上相,而蒸馏水的密度远大于空气的密度,在两相界面处的水分子多于空气分子数,水分子对 HCFC141b 分子的吸引力远大于空气中气体分子对 HCFC141b 分子的吸引力所致.

图 3 是 HCFC141b/水、HCFC141b/2 450 ppm SLS、HCFC141b/2 470 ppm SDS 和 HCFC141b/ 576 ppm SDBS 的界面张力随温度变化的曲线,有 关实验数据列于表 4~7中.对比这四条曲线发现: HCFC141b/蒸馏水、HCFC141b/2 450 ppm SDS 溶 液及 HCFC141b/576 ppm SDBS 溶液的界面张力 随温度升高而升高, HCFC141b/2 450 ppm SLS 溶 液界面张力随温度升高而降低. 作者认为这两种变 化趋势是因添加表面活性剂后反粒子浓度的积累、 胶束的形成以及表面活性剂的性质等多种因素共同 作用的结果,具体机理尚不确定,有待进一步研究. 与 HCFC141b/蒸馏水相比,添加表面活性剂后的 两相界面张力明显降低,这是由于表面活性剂具有 不对称的分子结构,整个分子可分为疏水基(SLS 和 SDS 的疏水基为十二烷基, SDBS 的疏水基为十 二烷基苯基)和亲水基(SLS、SDS、SDBS的亲水基 均为磺酸基)两部分,使得表面活性剂分子具有两亲 性质,这种两亲结构的分子在水溶液中会富集于两 相界面并形成定向排列的表面层,所形成的吸附层 使水溶液表面为碳氢基团覆盖,从而使两相界面张 力降低[11].

表 4 HCFC141b/蒸馏水界面张力 Tab·4 The interfacial tension of HCFC141b/water

温度/℃	20.40	18.20	16.00	13.30	10.80
界面张力/(mN⋅m ⁻¹)	39.0	39.0	39.0	36.0	36.7

表 5 HCFC141b/2 450 ppm SLS 溶液界面张力 Tab·5 The interfacial tension of HCFC141b/2 450 ppm SLS solution

温度/℃ 19.50 18.70 17.30 14.80 12.60 11.10 9.20 界面张力 /(mN·m⁻¹) 14.3 14.2 14.6 16.8 20.8 20.8 21.7

表 6 HCFC141b/2 470 ppm SDS 溶液界面张力 Tab·6 The interfacial tension of HCFC141b/2 470 ppm SDS solution

温度/℃	21.80	18.90	16.60	14.50	12.10	10.00
界面张力 /(mN·m ⁻¹)	7.1	6.9	7.2	6.7	6.0	5.5

表 7 HCFC141b/576 ppm SDBS 溶液界面张力 Tab·7 The interfacial tension of HCFC141b/576 ppm SDBS solution

温度/℃	22.60	19.10	16.40	14.50	12.00	10.00
界面张力 /(mN·m ⁻¹)	4.5	4.0	3.8	3.0	2.5	3.0

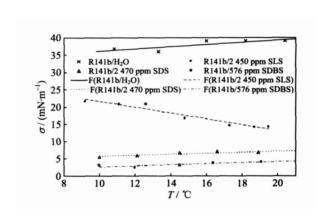


图 3 R141b/H2O及表面活性剂溶液的界面张力 Fig·3 The interfacial tension of R141b/H2O and R141b/solution of surfactants

在 $8.4 \sim 20$ °C, SLS、SDS 和 SDBS 将 HCFC141b/水的两相界面张力分别降低到原来的 $37\%\sim62\%,15\%\sim19\%,9\%\sim12\%$. 可见以上三种 阴离子表面活性剂能有效地降低水合反应物两相界 面张力,尤其以 SDBS 效果最好 $[^3]$.

3 结论

- (I) 测得了 HCFC141b 在 8. 4 \sim 20 $^{\circ}$ C 时的表面张力值,约为相同温度下水表面张力的 30 $^{\circ}$ 6.
- (Π) 阴离子表面活性剂 SLS、SDS 及 SDBS 对降低 HCFC141b/水间两相界面张力作用明显,使 HCFC141b/水两相界面张力降低至原来的 $9\%\sim62\%$;
- (Ⅲ)与 SDS 和 SLS 相比, SDBS 对降低 HCFC141b/水两相界面张力的效果最佳. 这为阴离子表面活性剂在制冷剂气体水合物蓄冷技术中的实际应用提供了理论指导和参考.

参考文献(References)

- [1] SUN Zhi-gao, GUO Kai-hua, FAN Shuan-shi, et al. The experiment on the promotion of nature gas hydrate formation [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(12): 41-43.
 - 孙志高,郭开华,樊栓狮,等.天然气水合物形成促进技术实验研究[J].天然气工业,2004,24 (12):41-43.
- [2] Ganji H. Manteghian M. Sadaghiani Z. K. et al. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate. stability and storage capacity [J]. Fuel. 2006, 86 (3): 434-441.
- [3] LI Jin-ping, WANG Li-pu, LIANG De-qing, et al. The effects of surfactants on the formation of gas hydrate [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2006, 36(4):364-369.
 李金平,王立璞,梁德青,等.表面活性剂对气体水合物生成过程的影响[J]. 中国科学技术大学学报,2006,36(4):364-369.
- [4] Luo Hu, Sun Chang-yu, Huang Qiang, et al. Interfacial tension of ethylene and aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) in or near hydrate formation region [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 297(1):266-270.
- [5] Sun Chang-yu, Chen Guang-jin, Yang Lan-ying. Interfacial tension of methane + water with surfactant near the hydrate formation conditions [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, (49), 4:1 023-1025
- [6] Gong Liang-fa, KU Ru-xiong, Xu Xin, et al. Surface tension of aqueous solutions of inorganic salts and

- those surfactant [J]. Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology, 2000,8(1):42-46.
- [7] Fang Yi-wen, Wang Jing-he, Zheng Zi-qiao. Purification of sodium dodecylsulphate[J]. Journal of Shantou University (Natural Scilnel), 1996, 11(1): 18-23.
- [8] CHEN Xiao-bo, GONG Liang-fa. Measuring the critical micell concentration of sodium dodecylbenzenesulfonate with conductance method [J]. Journal of JiLin Forestry University, 1998, 3 (14): 167-176.
 - 陈晓波,龚良发.电导测定十二烷基苯磺酸钠的临界胶束浓度[J].吉林林学院学报,1998,3(14):167-176.
- [9] LI Jin-ping, WANG Lei-lei, WANG Li-pu, et al-Experimental study on the fast formation of HCFC¹⁴¹b gas hydrate [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2006, 38(3):472-475. 李金平,王磊磊,王立璞,等.HCFC¹⁴¹b 气体水合物 快速生成实验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2006,38 (3):472-475.
- [10] GU Ti-ren, ZHU She-yao, LI Wai-lang, et al. Surface Chemistry [M]. Beijing: Scientific Publishing Center, 2003;6-7.
 顾惕人,朱埗瑶,李外郎,等.表面化学 [M]. 北京:科学出版社,2003;6-7.
- [11] ZHAO Guo¬xi, ZHU She¬yao. Action Mechanism of Surfactants[M]. BeiJing: China Light Industry Press, 2003;1-220. 赵国玺,朱埗瑶.表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003;1-220.