

# 促进二氧化碳水合物快速生成的方法与机理的研究进展

王林军<sup>1,2</sup>, 邵磊<sup>1</sup>, 张学民<sup>2,3</sup>, 张东<sup>2</sup>, 焦亮<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学机电工程学院, 甘肃兰州 730050; 2. 兰州理工大学太阳能与气体水合物研究中心, 甘肃兰州 730050; 3. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 在所有温室气体中, 由于二氧化碳化学稳定性高及排放量大, 对温室效应的贡献最大。利用二氧化碳水合物储存与固定二氧化碳, 减缓全球温室效应是 21 世纪国际水合物界应用研究的热点。如何提高二氧化碳水合物的生成速率和效率, 已成为二氧化碳水合物研究的关键问题。文章在参考国内外相关文献的基础上, 阐述了二氧化碳水合物及其生成机理, 对促进二氧化碳水合物快速生成的方法进行了总结, 比较了几种方法的优缺点, 并且对未来的研究方向做出了展望。

**关键词:** 温室效应; 二氧化碳; 二氧化碳水合物; 快速生成; 生成机理

中图分类号: TE762 文献标识码: A 文章编号: 1000-1166(2012)03-0025-06

**Advances on Methods Promoting the Rapid Formation of Carbon Dioxide Hydrate and Mechanisms / WNAG Lin-jun<sup>1,2</sup>, SHAO Lei<sup>1</sup>, ZHANG Xue-min<sup>2,3</sup>, ZHANG Dong<sup>2</sup>, JIAO Liang<sup>2</sup> / (1. College of Mechano-Electronic Engineering, Lanzhou university of technology, Lanzhou 730050, China; 2. Research Center of Solar Energy & Gas Hydrate, Lanzhou university of technology, Lanzhou 730050, China; 3. College of Petrochemical Technology, Lanzhou university of technology, Lanzhou 730050, China)**

**Abstract:** In all greenhouse gases, the carbon dioxide has the largest contribution to the greenhouse effect because its chemical stability is high and the emissions is the biggest. Adopting the hydrate technology for storing and fixing carbon dioxide, slowing down the greenhouse effect worldwide, are the international hot spots in hydrate application research in the 21st century. How to enhance the carbon dioxide hydrate formation and increase the formation speed are the key to the research of carbon dioxide hydrate application. Based on the previous research abroad and at home, this paper expounded the carbon dioxide hydrate and formation mechanism, summarized the method of promoting the carbon dioxide hydrate forming rapidly, compared several methods with their advantage and shortage, and the future direction of the research were prospected.

**Key words:** greenhouse effect; carbon dioxide; carbon dioxide hydrate; rapid formation mechanism

随着温室气体在大气中排放浓度的不断增加, 20 世纪地球平均气温升高了 0.6℃。在六种主要温室气体(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC<sub>s</sub>, PFC<sub>s</sub>, SF<sub>6</sub>)中, 因为 CO<sub>2</sub> 化学稳定性高及排放量大, 所以 CO<sub>2</sub> 对地球升温影响最大。据估计, 如果不抑制 CO<sub>2</sub> 等温室气体排放的话, 21 世纪全球温度将继续上升 2℃~5℃。温室效应不断增强的趋势严重威胁着气候平衡和生态环境, 已引起各国政府的高度重视。二氧化碳水合物技术已应用于污水处理、海水淡化、混合气体分离、水溶液浓缩、水合物蓄冷、二氧化碳置换开采天然气水合物及二氧化碳深海储藏等领域<sup>[1]</sup>。由于

二氧化碳水合物自然形成速率极为缓慢, 极大地制约了二氧化碳水合物技术的广泛应用, 因此克服二氧化碳水合物生成缓慢、提高其生成速率是二氧化碳水合物技术成功应用于以上领域的关键之所在。二氧化碳水合物的生成是一个传质传热的耦合过程, 增加气液接触面积与强化传质传热是提高二氧化碳水合物生成速率的主要途径。目前实验室最常见的促进水合物快速生成的方法可分为物理方法和化学方法: 物理方法主要有搅拌、喷雾、鼓泡、外场作用等方式增大气液接触面积与强化传质传热; 化学方法是指向水中或溶液中加入化学添加剂通过降低

收稿日期: 2011-10-12 修回日期: 2012-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(50966002)

作者简介: 王林军(1963-), 男, 教授, 主要从事气体水合物应用技术、机械 CAD 等方面的研究工作, E-mail: wanglinjun@lut.cn

气液界面的表面张力、改变液体微观结构、增加气体在液相中的溶解度和扩散系数,从纳米尺度和分子尺度的层面上强化气液的接触,促进水合物成核过程,从而达到提高水合物生成速率的目的。快速高效地合成二氧化碳水合物是其制备过程需要解决的关键问题,研究二氧化碳水合物的生长特性及其影响因素具有重要的现实意义。

本文介绍了二氧化碳水合物及其生成机理,从气液接触面积、传热、传质等角度介绍了促进二氧化碳水合物快速生成的几种常见方法,比较了它们的优点和缺点,并且对未来的研究方向进行了展望。

## 1 二氧化碳水合物简介

到目前为止,已发现的气体水合物结构有 I 型、II 型和 H 型 3 种,二氧化碳水合物主要以 I 型结构存在。二氧化碳水合物是水和  $\text{CO}_2$  在低温、高压条件下形成的一种较为特殊的包络化合物。在二氧化碳水合物中,水分子(主体分子)借助较强的氢键形成主体结晶网络,网络中的孔穴内充满  $\text{CO}_2$  分子(客体分子),而其孔穴填满的程度则取决于体系的温度、压力、过冷度及过饱和度等因素。主、客体分子之间无化学计量关系,且其分子之间的作用力为范德华力。如果二氧化碳 I 型水合物所有的空腔晶穴都被二氧化碳气体分子填充,则二氧化碳水合物的化学式为  $8\text{CO}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 水合数  $n = 5.75$ )。每个单元晶胞含有六个大晶穴和两个小晶穴,二者的大小分别为 0.586 nm 和 0.510 nm,二氧化碳的 van der Waals 直径为 0.512 nm。McGrail 借助激光拉曼技术分析二氧化碳水合物中小晶穴和大晶穴时发现,由于二氧化碳分子直径介于水合物小晶穴和大晶穴之间,因此二氧化碳分子一般不能进入小晶穴,只存在于大晶穴中,因此水合数  $n$  一般大于 5.75。Chen<sup>[5]</sup> 研究并总结了 Larson, Takenouch 与 Kennedy 的二氧化碳水合物相平衡试验结果,绘出了比较完整的二氧化碳水合物相平衡图。二氧化碳水合物特别是多组分气体水合物的形成和分解是一个非常复杂的物理化学过程,而影响水合物生成条件的因素也很复杂,如气体组成、介质性质、电解质水溶液组成、温度和压力以及生成方式等;另外,二氧化碳水合物反应动力参数(如驱动力、活化能、生成反应速率等)也难以准确确定,使得二氧化碳水合物的研究仍然处于初级阶段。

## 2 二氧化碳水合物的生成机理

二氧化碳水合物的生成过程由二氧化碳气体在水(或溶液)中溶解、晶核的形成(成核)和水合物晶体生长 3 个过程组成。水合物晶核的形成比较困难,一般都包含一个诱导期,而且诱导期具有很大的不确定性和随机性。当过饱和溶液中的晶核达到某一稳定的临界尺寸时,系统将自动进入水合物快速生长期。由于成核过程具有很大的不确定性,许多学者把研究的重点集中在了水合物晶体生长过程。水合物微观生成机理非常复杂,并且伴随着大量水合热的释放,涉及到气、液、固多相之间的传热传质等。

基于双膜理论和结晶理论,Englezos<sup>[2]</sup> 提出了一个水合物生成动力学模型。该模型认为水合物的生长过程包括 3 个步骤: 1) 气体溶解到液相主体; 2) 溶解的气体扩散到水合物周围; 3) 水合物颗粒表面反应。其中第二、第三步为水合物实际的结晶过程。该模型认为水合物生长不是一种界面现象,可遍及整个液相区,由结晶过程控制。Skovborg<sup>[3]</sup> 等对 Englezos 提出的模型进行了简化,认为水合物生成速率由气体从气相主体到液相主体的传质速率所控制。Davies<sup>[4]</sup> 等指出水合物膜在气液界面生成,主体水分子是最大的流动相,水合物生长由水合物膜内液相流动所控制。

根据水合物实际生成过程,Chen 和 Guo<sup>[5]</sup> 提出所谓的双过程水合物生成机理,并在此基础上开发了一个完全不同于 van der Waals-Platteeuw 模型的水合物热力学模型,所提出的双过程水合物生成机理是: 1) 通过准化学反应生成化学计量的基础水合物; 2) 基础水合物存在空的包腔,一些气体小分子吸附于其中,导致水合物的非化学计量性。基于该水合物生成机理,当体系达到平衡时应存在两种平衡,即拟化学反应平衡和气体分子在连接孔中的物理吸附平衡。

## 3 促进二氧化碳水合物快速生成的方法

### 3.1 物理强化方法

在各种气体(包括二氧化碳、天然气等)水合物生成过程中,物理强化方法是占主导作用的促进方法,在实验反应器的设计过程中都会成为重点设计的对象,以下为几种简单物理强化方法的概述,均可适用于二氧化碳水合物。

### 3.1.1 搅拌

在目前的气体水合物实验研究中,搅拌是最成熟、最普遍的一种方法。多数都是采用磁旋转搅拌器,搅拌叶片的旋转使得原本是水平圆面的溶液表面成为一个锥形面,增大了气液接触面积,使得大量的气体分子与水分子接触。一方面当温度降低后,反应溶液就处于过冷和过饱和状态,大量的分子瞬时成核,晶体迅速进入生长阶段。另一方面搅拌使得流体流动性增强,界面处成核自由能较小、主客体浓度高,有利于分子簇生长,气液混合引发界面晶体结构向液体内部扩散,大量成核出现,大大缩短了诱导时间。刘妮<sup>[6]</sup>等研究发现机械搅拌对二氧化碳的溶解有明显的促进作用,大大缩短了溶解时间,使整个溶解过程在3分钟之内彻底完成,而静态系统中的气体溶解过程大约需要100分钟,并且效果优于添加剂十二烷基硫酸钠(SDS)对二氧化碳的增溶作用。有些学者认为搅拌速率应控制在 $300 \sim 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内较为合适,搅拌时间的长短决定着气体分子在溶液中最终的扩散度,并影响储气效果。因此选择一个合适的搅拌速率和适当的搅拌时间对水合物生长及设备经济运行会产生重要影响。

Golombok<sup>[7]</sup>等认为水合物形成过程受气液混合不充分限制,诱导时间主要取决于搅拌速度,提高搅拌速度可缩短诱导时间。实验证明搅拌有以下几个优点:1)加快了气相在液相中的溶解,缩短了诱导时间。增加和不断地更新变换气-水反应界面,提高了反应的速度;2)加快了反应的热传递,使得热量能迅速疏散。当水合物在气-水表面生成的时候,搅拌可以加快热扩散,使得生成水合物所释放的潜热不影响水合物的生长;3)缩短了反应时间,增强了水合物储气能力。搅拌强化方法作用比较突出,但是搅拌器的动力消耗和叶轮大小的5次幂成正比<sup>[8]</sup>,从节能的角度来讲,在实验室广泛使用的简单桨状搅拌反应器不适宜工业应用。

### 3.1.2 喷雾

喷雾(液体分散于气相)就是将水或溶液以喷雾的形式送入气体来形成水合物,实现水颗粒与气体的良好接触。相对于搅拌方式,喷雾方式使得气-液相接触总比表面积大大提高,并提供了最优的传质条件,大大提高了水合反应速率和储气密度。钟栋梁等在喷雾反应器中进行了 $\text{CO}_2$ 水合物生成实验,观察了 $\text{CO}_2$ 水合物的生长过程,以结晶过饱和度和作为生长驱动力研究了 $\text{CO}_2$ 水合物的生长特

性。石定贤等<sup>[9]</sup>对喷雾法系统中水合物生成机理进行了研究。研究表明:喷雾方式极大地提高了水合物的生长速率,其整体反应速率相对于搅拌方式提高了2倍以上。由于传质条件的最优化,晶胞充填率极大提高,最终含气率也显著提高。Fujita等<sup>[10]</sup>在喷嘴对面放置一块带有疏水冷却剂的金属板,冷却剂可带走水合物生成热,同时也阻止水合物晶体在板表面上凝聚,改善了喷雾法不能有效地移走水合物生成热的问题。Fukumoto等提出了一种应用于喷淋系统的带走水合反应热的新方法。在反应器中安装了一个用于冷却的金属平面,喷出来的水滴撞击金属表面并在金属表面上生成水合物从而把热量带走。实验表明通过水的雾化可以极大地增加气-水接触面积,提高了水合物的生成速率。该反应器设计简单,而且只需要增加喷嘴的数量就可以实现反应器的放大。喷雾方式极大地提高了水合物的生长速率,主要原因是优化了气液接触条件,加速了溶解成核过程,晶胞充填率极大提高,从而促成反应高速正向进行,最终储气密度在喷雾方式下有了大幅提高。喷雾反应最大的缺点是液滴在下落过程中表面生成水合物层,生成热聚集在液滴内部,会抑制水合物进一步生成。喷雾强化方式可靠性更高,可控性更强,同时能耗也大大减少。

### 3.1.3 鼓泡

鼓泡(气体分散于液相)是向装有水或溶液的反应釜内通入气体,气体从底部经分布器或喷嘴以气泡的形式通过液相发生反应。日本三井造船公司利用高压气体通过孔板产生气泡,由此生成水合物。鼓泡法水合物生成过程中,上升的气泡和水接触并在气液接触面上生成水合物。水合物层是沿着上升的气泡形成的,轻微的搅动都可能使气泡破碎。气泡的破碎可以增大气泡的接触面,同时水合物生成热可以通过和水的传热及时带走,从而提高了水合物的生成速度。鼓泡法水合物生成系统不仅在热量传递方面有优势,而且微小的气泡极大地增大气液接触面积,增强气体的溶解能力。Takahashi等通过水力作用产生非常细微的气泡,水合物成核条件趋于温和,在水合物形成温度下,微泡的存在有助于形成水合物。周春艳<sup>[11]</sup>等由釜底的孔板向十二烷基磺酸钠(SDS)溶液中鼓泡进气,通过控制气体流速来控制气泡直径( $\leq 2 \text{ mm}$ ),气泡直径越小,气液接触面积越大,与釜顶进气的静态实验相比,诱导时间可缩短约2/3。随着已形成的水合物颗粒上升,热

量有效地分散到水相中,另外气泡和水合物上升为反应提供扰动。尽管鼓泡反应器在传热等方面有很大的优势,但是它也有缺点:由于孔板上的孔径很小,容易在孔板上生成水合物,影响进气,也影响系统的正常运行。

### 3.1.4 外场作用

在磁场作用下,水合物的生成方向和生长区域会发生改变,诱导时间缩短,水合物生成量增多。超声波对水合物的结晶生长也有明显的影响。Zhong<sup>[12]</sup>等向过冷水中引入5秒的100W脉冲式超声波能量,水合物能够迅速结晶,但是在加入表面活性剂的系统中超声波对水合物的成核结晶没有明显的影响。刘勇<sup>[13]</sup>等发现磁极、磁场强度、铁丝根数等都会影响水合物生成的引导时间和水合率。实验发现磁铁的S极要比N极对水合物的作用效果更好;磁场强度在一定范围内对水合物的生成有最佳效果,并不是磁场强度越大,对水合物的促进作用就越强;从对水合率的影响来看,在磁铁的磁场强度不变的情况下,铁丝根数越多,对水合物的作用效果越好。

## 3.2 化学强化方法

化学强化方法就是在二氧化碳水合物生成的过程中,在溶液中加入一些化学物质,改变液体微观结构,降低气液界面张力,增加气体在液相的溶解度和扩散系数,强化气液接触,加快二氧化碳水合物快速生长。

### 3.2.1 热力学促进剂

学者们发现向水合物形成体系中加入四氢呋喃(THF)、甲基环己烷(MCH)、四丁基溴化铵(TBAB)、环戊烷(CP)、四氢吡喃(THP)等添加剂可以大大降低水合物生成压力,促进水合物快速生成,这一类添加剂称为热力学促进剂。李小森<sup>[14]</sup>等利用TBAB作为促进剂进行了水合物法分离烟气( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ )的实验研究,结果表明:较高TBAB浓度下生成的水合物较多,其中包含更多的未填充气体的纯TBAB水合物;解析气中的 $\text{CO}_2$ 含量受到气体消耗率及实验初始压力的影响;TBAB浓度、实验温度在实验条件范围内对解析气中的 $\text{CO}_2$ 含量影响并不明显。Linga<sup>[15]</sup>等在 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 混合气中添加THF,发现THF迅速占据了大孔位置, $\text{CO}_2$ 气体不断的填充小孔,生成II型水合物,大大的缩短了诱导时间,促进水合物生成;同时THF改变了混合气的相平衡条件,同温条件下 $\text{CO}_2$ 水合物生成压力显著降低。鲁涛等利用等温压力搜索法测定了 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -TBAB与 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -THF体系的水合物平衡生成压力。结果表

明,TBAB与THF均可作为添加剂有效降低气体水合物的平衡生成压力。在较低的浓度下, $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -TBAB的水合物平衡生成压力低于 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -THF体系。在较高的浓度下,两种体系的水合物平衡生成压力没有明显差别。尽管热力学促进剂能使水合物生成速度加快,但水合物储气密度并不高,对于其应用于气体的储运没有优势。

### 3.2.2 动力学促进剂

既可以加快水合物生成速率又能提高水合物储气密度的添加剂称为表面活性剂。在溶液中添加少量的表面活性剂能够显著降低水溶液的表面张力,产生增溶、润湿、乳化、起泡等作用。表面活性剂改变了体系界面状态和水合物形成机理,这一类添加剂称为动力学添加剂。Tao Ding<sup>[16]</sup>在二氧化碳水合物的生成实验中加入适量的十二烷基硫酸钠(SDS),测得二氧化碳水合物的平均生长速率是无任何添加剂的1.84倍,生成速率的提高是因为SDS更容易吸附于反应壁面而产生的。章春笋等进行了在水合物形成体系中添加表面活性剂烷基多糖苷(APG)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)使水合物在静水体系中形成的实验。实验者在一定的温度和压力条件下,从水合物形成的储气密度、生成速率、诱导时间以及虚拟水合数四个方面比较了不同浓度的APG水溶液和SDBS溶液对水合物形成过程的影响。Karaasan等<sup>[17]</sup>研究了线性烷基磺酸钠(LABSA)对I型和II型水合物生成速率的影响,结果表明加入少量LABSA(0.01%和0.05%)可大大加快I型和II型水合物生成速率,且LABSA对I型水合物生成速率的影响大于对II型水合物的影响。王树立等<sup>[18]</sup>实验研究了复合添加剂对二氧化碳水合物生成条件的影响,选用SDS和SDBS以及两者的混合溶液作为实验用溶液,研究发现当采用浓度为 $265\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的SDS和SDBS质量比为1:1的复合添加剂溶液时,二氧化碳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生成条件都有所降低。表面活性剂的增溶作用促使气体分子在溶液中过饱和,促进了气相-水合物晶体之间的物质传递,为主体分子和客体分子的络合提供了驱动力,促进了晶核的形成。

另外,温度、压力等对二氧化碳水合物的形成也有着显著的影响。

随着水合反应温度的升高,水合物颗粒的结晶

成核时间会急剧延长,表明温度在水合物的成核过程中起着重要作用。气相温度越低,过冷度就越大,水合物颗粒的结晶时间就越短。过冷度是水合物晶体生长的主要驱动力之一,由成核驱动力与过冷度大小关系可知,系统温度越低,越有利于水合物的成核、生长。水合反应中,随着气相压力的增加,水合驱动力也就增大,水合物颗粒成核时间也就越短,水合反应剧烈程度增加,水合物快速生成。基于静止悬垂水滴合成气体水合物高压可视化实验装置,郭丹芳<sup>[19]</sup>等分析探讨了系统压力、温度等因素对形成气体水合物的生长特性的影响与作用机理。研究表明:气相压力越高,水合驱动力越大,水滴表面水合物颗粒成核时间越短;气相温度越低,反应过冷度越大,水合物颗粒成核时间越短,利于水合反应。刘妮<sup>[20]</sup>等在小型实验装置上研究了温度扰动对CO<sub>2</sub>水合物生成特性的影响。结果表明,纯水体系中实施温度扰动可以有效促进水合物的快速生成,气体压降提高了30%。在含0.3%十二烷基硫酸钠(SDS)添加剂体系中采用温度扰动的促进效果更加明显,且生成量增多,反应更彻底。

#### 4 结语及展望

全球变暖和温室效应已经成为国际社会与各国政府普遍关注的热点问题,以二氧化碳水合物的形式捕集回收二氧化碳并进行海底储存以改善全球气候环境,是一种比较可行的二氧化碳减排应对方案。另外,水合物法海水淡化可弥补淡水资源的不足,还能以水合物的形式储存、运输、集散天然气,蓄冷等等。几乎所有水合物应用技术的研发均遇到一个技术瓶颈,那就是水合物的自然生成速度十分缓慢,远远不能满足工业应用的需求。因此所有基于水合物的技术都有一个亟待解决的共性问题,即如何对水合物的生成过程进行强化以达到快速形成水合物的目的。随着二氧化碳水合物技术研究的不断深入,采取适当的方法和措施降低二氧化碳水合物生成条件、缩短诱导时间、加速水合物的生成、提高水合物的储气密度,是二氧化碳水合物技术能够广泛工业应用的重要条件之一,二氧化碳水合物技术也必将在更多领域得到更加广泛的应用。

为促进二氧化碳水合物生成速率和效率,可在以下几个方面进行深入研究:

(1) 采用 Raman 光谱、核磁共振、中子衍射、X 射线等先进的微观仪器,借助计算机分子模拟技术

等分析手段,对二氧化碳水合物微观成核、生长的机理进行实验研究;

(2) 以二氧化碳水合物生成机理为切入点,综合气液接触面积、传质、传热等各个影响二氧化碳水合物形成的因素,提出切实可行的新方法;

(3) 结合纳米技术、生物技术以及化工技术等,开发高效的、环保的、低成本的促进剂;

(4) 将现有的多种促进二氧化碳水合物快速生成的方法有机地结合起来,扬长避短,以便进一步提高二氧化碳水合物的生成速率;

(5) 探索外场(如超声波、微波、磁场等)存在时混合添加剂的作用效果,并把实验结果放大到实际的工业生产实践中。

#### 参考文献:

- [1] 耿昌全, 裘俊红, 朱菊香. 水合物技术[J]. 化工进展, 2001, 20(11): 14 - 17.
- [2] 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.
- [3] Skovborg P, Rasmussen P. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(8): 1131 - 1143.
- [4] Davies S R, Sloan E D, Sum A K, et al. In situ studies of the mass transfer mechanism across a methane hydrate film using high-resolution confocal raman spectroscopy [J]. Journal Physical Chemistry, 2010, 114(2): 1173 - 1180.
- [5] 陈光进, 马庆兰, 郭天民. 气体水合物生成机理和热力学模型的建立[J]. 化工学报, 2000, 51(5): 626 - 631.
- [6] 刘妮, 李菊, 陈伟军, 等. 机械强化制备二氧化碳水合物的特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(2): 51 - 54.
- [7] Golombok M, Ineke E, Luzardo J C R, et al. Resolving CO<sub>2</sub> and methane hydrate formation kinetics [J]. Environmental Chemistry Letters, 2009, 7(4): 325 - 330.
- [8] Mork M. Formation rate of natural gas hydrate [D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2002.
- [9] 石定贤, 赵建忠, 赵阳升. 水合物合成喷雾强化机理研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2006, 25(1): 131 - 133.
- [10] Fujita S, Watanabe K, Mori Y H. Clathrate-hydrate formation by water spraying onto a porous metal plate excluding a hydrophobic liquid coolant [J]. American Institute of Chemical Engineers, 2009, 55(4): 1056 - 1064.
- [11] 周春艳, 郝文峰, 冯自平. 孔板气泡法缩短天然气水合物形成诱导期[J]. 天然气工业, 2005, 25(7): 27 - 29.

(下转第 33 页)

## 4 结 论

(1) 温度对醋糟干氧式厌氧发酵影响明显,在 25℃ 条件下,醋糟在 53 d 左右累积产气量能达到总产气量的 90%,而达到同样累积产气量,35℃ 试验

组则提前了 33 d。35℃ 的 TS 和 VS 产气率比 25℃ 高 24.3%,池容产气率高 21.4%。

(2) 醋糟可以作为厌氧干发酵产沼气的原料。在中温 35℃ 的条件下,厌干式发酵产气量更高,消化时间更短,因而,35℃ 更适合醋糟干发酵产沼气。

表 3 物料发酵前后的成分

温度 ℃	TS/%			VS/%			pH	
	发酵前	发酵后	去除率	发酵前	发酵后	去除率	发酵前	发酵后
25	23.7	14.1	40.5	14.2	9.4	34.2	6.80	7.88
35	23.7	11.3	52.4	14.2	7.8	45.5	6.80	7.83

## 参考文献:

- [1] 张建新,张阅军,杨致玲,等. 糟渣类饲料的开发与利用—醋糟最佳发酵条件试验[J]. 饲料研究,2002,(1):24-26.
- [2] 陈锦飞,赵玉莲. 醋糟发酵饲料干燥的研究[J]. 中国农机化,1997,(1):278-282.
- [3] 吕春花. 醋糟栽培平菇的研究[J]. 中国调味品,1999,(8):22-23.
- [4] 李萍萍,胡永光,赵玉国,等. 利用醋糟开发植物栽培基质的发酵技术[J]. 城市环境与城市生态,2003,16(4):79-80.
- [5] 刘 姝,涂国全. 茶渣经微生物固体发酵成饲料的初步研究[J]. 江西农业大学学报,2001,23(1):130-133.
- [6] 陈 闯,邓良伟,李淑兰,等. 魔芋废弃物干发酵试验研究[J]. 中国沼气,2011,29(3):13-16.
- [7] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [8] 李连华,马隆龙,袁振宏,等. 农作物秸秆厌氧消化试验的研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(1):335-338.
- [9] 徐曾符. 沼气工艺学[M]. 北京:农业出版社,1981:68.
- [10] 叶小梅,常志洲. 有机固体废物干法厌氧发酵技术研究综述[J]. 生态与农村环境学报,2008,24(2):76-79.
- [11] 朱宗强,成官文,梁 斌,等. 农业有机废弃物沼气发酵潜力的实验研究[J]. 农机化研究,2009,(2):150-152.
- [12] 吴满昌,孙可伟,李如燕,等. 不同反应温度的城市生活垃圾厌氧发酵研究[J]. 化学与生物工程,2005,(9):28-30.
- [13] 白 娜,符征鸽,梅自力,等. 茶渣沼气发酵潜力研究[J]. 中国沼气,2001,29(3):20-23.
- [14] 陈智远,谭 婧,丁 琦,等. 醋渣沼气发酵潜力的研究[J]. 中国沼气,2010,28(3):25-27.
- [15] LI M Y, LI X, BAI De fei, et al. Research of the Technical Process for Extraction of Tea Polyphenol from Tea Waste [J]. Journal of Xihua University, 2010, 29(02):202-204.
- [16] 禹兰景,郭伟珍,王彦芝. 城市污泥与树皮秸秆醋糠混合堆肥研究[J]. 河北林果研究,2008,23(3):271-275.
- [17] 王洪涛,陆文静. 农业固体废弃物处理处置与资源化技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006:152.
- [12] Zhong Y, Rogers R E. Surfactant effects on gas hydrate formation [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(19):4175-4187.
- [13] 刘 勇,郭开华,梁德青,樊栓狮. 在磁场作用下 HCFC·141b 制冷剂气体水合物的生成过程[J]. 中国科学(B 辑),2003,33(1):89-96.
- [14] 李小森,鲁 涛,陈朝阳,等. 水合物法分离烟气(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) 中 CO<sub>2</sub> 的实验研究[J]. 现代化工,2009,29(10):37-40.
- [15] Linga P, Adevemo A, Englezos P. Medium-pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for post-combustion capture of carbon dioxide [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 42(1):315-320.
- [16] Tao Ding. Gas hydrate to capture and sequester CO<sub>2</sub> [D]. Mississippi: University of Mississippi, 2004.
- [17] Karaasan U, Evrim U. Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures [J]. Journal of Petroleum Sci and Eng, 2002, 35(2):49-57.
- [18] 王树立,余汇军,石青树,等. 复合添加剂对二氧化碳水合物生成条件影响的实验研究及动力学模型建立[J]. 天然气化工,2011,36(1):31-33.
- [19] 郭丹芳,刘道平,张 亮,等. 悬垂水滴表面形成天然气水合物的特性研究[J]. 石油与天然气化工,2010,39(1):6-10.
- [20] 刘 妮,轩小波,李 菊,等. 温度扰动促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报,2010,30(17):41-44.

(上接第 29 页)