

引用格式:Li Jinping, Jiao Liang, Zhang Xuemin, *et al.* Research on Formation of CO₂ Hydrate in Quartz Sand Pore Mediums[J]. Journal of Gansu Sciences, 2015, 27(1): 082-085. [李金平, 焦亮, 张学民, 等. 石英砂孔径介质中二氧化碳水合物生成过程研究[J]. 甘肃科学学报, 2015, 27(1): 082-085.]
doi:10.16468/j.cnki.issn/1004-0366.2015.01.018.

石英砂孔径介质中二氧化碳水合物生成过程研究

李金平, 焦亮, 张学民, 王春龙, 王英梅

(兰州理工大学 西部能源与环境研究中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要 为研究石英砂介质中二氧化碳水合物生成过程的诱导时间、生成速率和储气量, 在有效容积为 1.8 L 的反应釜内研究了孔径尺寸分别为 14.2 nm、26.7 nm 的石英砂介质中二氧化碳水合物的生成过程。结果表明, 14.2 nm 石英砂中二氧化碳水合物的平均生成速率为 0.012 41 mol/h, 1 L 的 14.2 nm 石英砂介质可以储存标准状况下 50.049 L 的二氧化碳气体; 26.7 nm 石英砂中二氧化碳水合物的平均生成速率为 0.011 21 mol/h, 1 L 的 26.7 nm 石英砂介质可以储存标准状况下 45.208 L 的二氧化碳气体; 当孔径尺寸在 14.2~26.7 nm 之间时, 孔径越小, 诱导时间越长, 生成速率越大, 储气量越大。

关键词 二氧化碳水合物; 石英砂介质; 诱导时间; 生成速率; 储气量

中图分类号: TK121

文献标志码: A

文章编号: 1004-0366(2015)01-082-04

二氧化碳水合物是二氧化碳与水在一定温度压力条件下生成的笼形晶体化合物, 可很好地实现二氧化碳的海底封存。因此, 二氧化碳的海底埋藏就需要研究二氧化碳在泥沙、土壤等介质中的生成条件、诱导时间、生成速率、存储量以及介质中二氧化碳水合物的稳定存在条件。

余汇军等^[1]研究了不同浓度的 SDS、SDBS 以及 SDS 和 SDBS 复合添加对二氧化碳水合物相平衡点的影响, 结果表明, 在不同温度、不同类型、不同浓度溶液下二氧化碳水合物的相平衡点是不同的, 即使是同种类型溶液, 其最适宜浓度也随温度有所变化。刘妮等^[2]的实验发现, 机械搅拌对二氧化碳溶解有非常明显的促进作用, 可以在 3 min 内完成溶解过程, 促进溶解作用好于添加剂 SDS。李刚等^[3]分析和比较了连续进气和震荡进气下喷雾合成水合物的耗气量和反应釜内温度的变化, 结果表明, 相对连续进气方式, 震荡进气单位时间内耗气量更多, 生成水合物速率更快, 该方式下可以产生较大的驱动力, 其气体间变化性的扰动, 使得水合物快速生长。王春龙等^[4]利用 1.8 L 水合反应釜研究了

13.8 nm 和 26.7 nm 的石英砂中二氧化碳水合物生成过程的生成速率和储气量, 结果表明, 孔径为 26.7 nm 石英砂中, 1 m³ 的石英砂可存储 64.4 m³ 标准状况的二氧化碳气体, 孔径为 13.8 nm 石英砂中, 1 m³ 的石英砂可存储 118.8 m³ 标准状况的二氧化碳气体, 即孔径尺寸越小, 储气量越大。

为了探讨不同孔径尺寸石英砂介质中二氧化碳水合物生成过程的诱导时间、生成速率和储气量等问题, 我们在有效容积为 1.8 L 的反应釜内研究了孔径分别为 14.2 nm、26.7 nm 的石英砂介质中二氧化碳水合物的生成过程。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验系统主要由恒温酒精浴、数据测量与采集系统、反应釜、真空泵、二氧化碳气瓶等组成, 如图 1 所示。真空泵为 2XZ-0.5 型旋片真空泵, 可抽真空至 0.06 Pa; 恒温环境由 THX-1010H 型低温循环器实现, 控温范围 -10.00~99.99 °C; 316 L 不锈钢反应釜内径 10 cm, 高 24 cm, 有效容积 1.8 L; 316 L

收稿日期: 2014-05-26; 修回日期: 2014-06-14.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51266005); 教育部科学技术研究重点项目(1106ZBB007); 兰州理工大学“红柳杰出人才计划”(Q201101).

作者简介: 李金平(1977-), 男, 宁夏中宁人, 博士, 教授, 研究方向为气体水合物生成动力学. E-mail: jihanwy@163.com.

不锈钢缓冲罐有效容积为 5 L;反应釜与缓冲罐之间以不锈钢管连接;温度传感器采用 pt100 四线制铂电阻温度传感器,精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;压力传感器量程 0~10 MPa,精度 0.05%;通过 Agilent 34970A 数

据采集仪来实现数据的测量与采集。

1.2 药品与试剂

实验过程中所选用的药品与试剂如表 1 所列,石英砂的组成如表 2 所列。

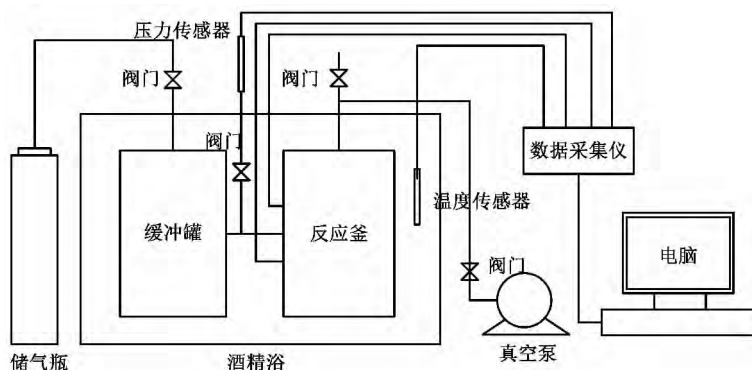


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experiment device

表 1 药品与试剂

Table 1 List of reagents and drugs

名称	化学试剂	纯度/%	生产厂家
二氧化碳气体	CO ₂	99.99	兰州兰恒特种气体有限公司
氮气	N ₂	99.90	浙江三环化学试剂有限公司
石英砂	SiO ₂	99.00	天津市元立化工有限公司

表 2 石英砂的组成

Table 2 Constitution of quartz sand

成分	质量分数/%
二氧化硅	99
氢氟酸不挥发物	0.2
铁	0.002
氯化物	0.001

1.3 实验过程

选用孔径为 14.2 nm 和 26.7 nm 的石英砂进行实验。进行 14.2 nm 石英砂实验时,用蒸馏水(自制)清洗实验仪器,连接好反应釜,分别在真空和一定压力条件下进行保压,观察压力变化,如果 48 h 内压力变化率小于 0.000 02 MPa/h,则视为气密封性良好。实验时,往反应釜中加入 1 L 孔径为 14.2 nm 的石英砂,抽真空后注入 450 mL 的蒸馏水(此时石英砂介质中水为饱和状态),然后将反应釜与二氧化碳气瓶连接,充入二氧化碳气体,使反应釜内的压力达到 3.6 MPa。之后将反应釜放入恒温酒精浴中,设定酒精浴的温度为 25 $^{\circ}\text{C}$;待釜内温度稳定在 25 $^{\circ}\text{C}$ 后,设定恒温浴温度为 0.5 $^{\circ}\text{C}$,使系统开始降温,测量并记录在整个实验过程中釜内温度、压力的变

化。26.7 nm 石英砂中的实验与 14.2 nm 的实验过程相同。

2 结果与分析

二氧化碳水合物在孔径为 14.2 nm、26.7 nm 石英砂生成过程中温度、压力随时间的变化曲线分别如图 2 和图 3 所示。

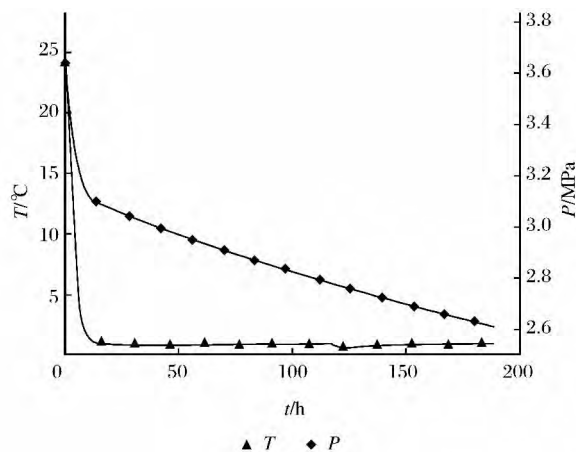


图 2 14.2 nm 石英砂中温度、压力与时间的关系
Fig.2 Relationship between temperature, pressure and time in quartz sand of 14.2 nm

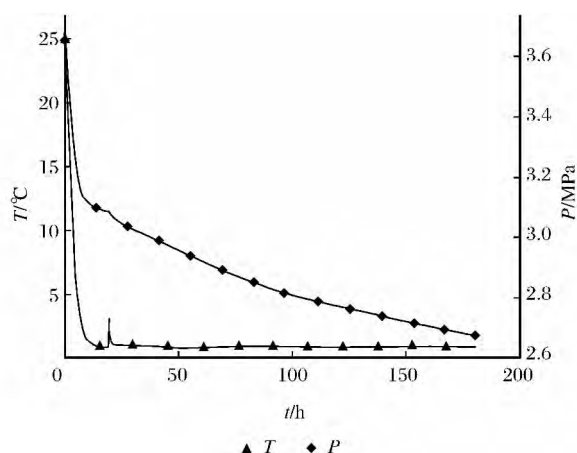


图3 26.7 nm 石英砂中温度、压力与时间的关系
Fig. 3 Relationship between temperature, pressure and time in quartz sand of 26.7 nm

目前的科学研究对诱导时间的定义主要分为两种^[5,6]:微观定义法和宏观定义法。微观定义法从微观角度入手,定义从系统达到平衡条件直至出现第一个超量核水合物晶体时所需要的时间为诱导时间,其中超量水合物晶体的尺寸大小为临界晶粒尺寸,且结构稳定。这种定义方法即为 Kashchiev 提出的单核理论^[7,8]。宏观定义法从水合物的宏观角度入手,将从反映系统达到平衡条件直至出现第一个可视化晶体时所需要的时间定义为诱导时间^[9],此种定义法被 Kashchiev 称为多核理论。

实验中,通过观察系统压力的急剧变化来确定诱导时间,因此采用宏观定义法。

由图 2、图 3 可知,14.2 nm 石英砂介质中水合物开始大量生成于 15.29 h,而 26.7 nm 的则开始于 19.89 h,即诱导时间分别为 15.29 h 和 19.89 h。产生这种现象的根本原因是 14.2 nm 石英砂介质的孔径要比 26.7 nm 石英砂介质的孔径小。孔径的减小使得石英砂介质比表面积增大,界面现象突出,界面张力和毛细管凝聚作用表现的更为明显。孔径尺寸的减小不仅可以缩短水合反应的诱导时间,同时也可以提高水合反应的反应速率。同时,石英砂介质表面的浸润性对诱导过程也产生了很大的影响。

从段振豪等^[10]的 Pure Systems 模型查得二氧化碳气体的基本热力学参数:分子量 44.01,临界温度 304.1 K,临界压力 7.376×10^6 Pa,临界比体积 $0.00212 \text{ m}^3/\text{kg}$,临界压缩因子 0.272。实际气体的临界压缩因子 Z_c 在 0.23~0.33 范围之内,而通用压缩因子图选择的 Z_c 为 0.27^[11]。因此,对于临界压缩因子为 0.272 的二氧化碳气体,采用通用压缩因子图来计算的精度是比较高的。

计算气体压缩因子通常用的是经典热力学方法^[12],经典热力学方法确定压缩因子是从通用压缩因子图上得出的,对这些线算图用一些较为准确的方程来进行描述^[13]:

$$Z^3 - \left[\frac{p_r}{8T_r} + 1 \right] Z^2 + \frac{27P_r Z}{64T_r} - \frac{27P_r^2}{512T_r^3} = 0, \quad (1)$$

其中: p_c 、 T_c 为气体的临界值,分别为临界压力和临界温度。通过通用压缩因子图,结合实验条件(温度范围与压力范围),选择 0.80 做为二氧化碳气体的压缩因子。

在理想气体状态方程的基础上,引入实际气体的压缩因子,可得实际气体的状态方程为

$$pV_m = ZRT, \quad (2)$$

其中: p 为气体的绝对压力(Pa); V_m 为气体的摩尔体积(m^3); T 为气体的热力学温度(K); R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; Z 为实际气体的压缩因子。将式(2)变形可得

$$m = \frac{pVM}{ZRT}. \quad (3)$$

本实验中,自由气体的体积 $V = 5.79 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

将式(3)中常量 V 、 M 、 R 、 T 代入后有

$$m = 3.83125 \times 10^{-5} \frac{p}{T}. \quad (4)$$

由式(4)计算釜内二氧化碳的耗气量,如图 4 所示。

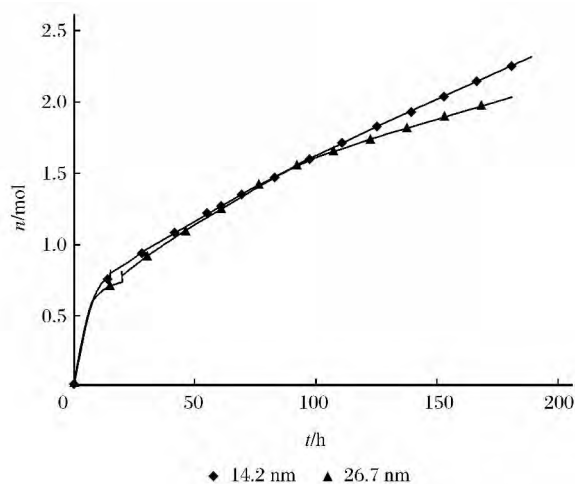


图4 14.2 nm、26.7 nm 石英砂介质中的耗气量
Fig. 4 Gas consumption in mediums of quartz sand of 14.2 nm and 26.7 nm

结合实验条件下二氧化碳溶解度,研究计算 14.2 nm 石英砂介质中二氧化碳的耗气速率为 0.01241 mol/h ,即二氧化碳水合物的平均生成速率为 0.01241 mol/h ; 26.7 nm 石英砂介质中二氧化碳的耗气速率为 0.01121 mol/h ,即二氧化碳水

合物的平均生成速率为 0.011 21 mol/h。由此可知,14.2 nm 石英砂介质中二氧化碳水合物的生成速率是 26.7 nm 介质中的 1.105 倍。

在整个反应过程中,1 L 的 14.2 nm 石英砂介质可以储存标准状况下 50.049 L 的二氧化碳气体,1 L 的 26.7 nm 石英砂介质可以储存标准状况下 45.208 L 的二氧化碳气体,即 14.2 nm 石英砂介质的储气量是 26.7 nm 石英砂介质的 1.107 倍。此现象说明,在孔径为 14.2~26.7 nm 时,孔径越小,储气量越大。

3 结论

利用 1.8 L 的水合物反应釜研究了 14.2 nm、26.7 nm 石英砂介质中二氧化碳气体水合物生成过程中诱导时间、生成速率、储气量等。

(1)14.2 nm 石英砂介质中二氧化碳水合物形成所需要的诱导时间为 15.29 h,而 26.7 nm 石英砂介质中二氧化碳水合物形成所需要的诱导时间为 19.89 h。在孔径为 14.2~26.7 nm 时,诱导时间随孔径尺寸的减小而缩短。

(2)14.2 nm 石英砂介质中二氧化碳水合物的生成速率为 0.012 41 mol/h,26.7 nm 石英砂介质中二氧化碳水合物的生成速率为 0.011 21 mol/h。在孔径为 14.2~26.7 nm 时,反应速率随着孔径尺寸的减小而增大。

(3)14.2 nm 石英砂介质中,1 L 的石英砂介质可储存标准状况下 50.049 L 的二氧化碳气体;26.7 nm

石英砂介质中,1 L 的石英砂介质可以储存标准状况下 45.208 L 的二氧化碳气体。在孔径尺寸为 14.2~26.7 nm 时,孔径越小,储气量越大。

参考文献:

- [1] 余汇军,王树立,宋琦. 添加剂对二氧化碳水合物生成特性的影响[J]. 化学工业与工程,2010,27(5):411-414.
- [2] 刘妮,王亮,刘道平. 二氧化碳水合物储气特性的实验研究[J]. 环境工程学报,2010,4(3):621-624.
- [3] 李刚,谢应明,刘道平,等. 进气方式影响 CO₂ 水合物喷雾合成的实验研究[J]. 低温与特气,2008,26(2):15-19.
- [4] 王春龙,翟盼盼,冯荣,等. 多孔介质水合物中储存二氧化碳的实验研究[J]. 工程热物理学报,2012,33(4):616-618.
- [5] 潘云仙,刘道平,黄文件,等. 气水合物形成时的诱导时间定义辨析[J]. 上海理工大学学报,2006,28(1):1-4.
- [6] 潘云仙,刘道平,黄文件,等. 气体水合物形成的诱导时间及其影响因素[J]. 天然气地球科学,2005,16(2):255-260.
- [7] Kashchiev D,Verdoes D,Von Rosmalen G M. Induction Time and Metastability Limit in New Phase Formation[J]. Journal of Crystal Growth,1991,110:373-380.
- [8] Kashchiev D. Nucleation-Basic Theory with Application[M]. Oxford:Butterworth-Heinemann,2000.
- [9] Sohnel O,Mullin J W. Interpretation of Crystallization Induction Periods[J]. Colloid Interface Sci,1988,123(1):43-50.
- [10] 计算地球化学研究组. The Duan Group[DB/OL]. (2006)[2014.01]. <http://www0.geochem-model.org/models/co2/>.
- [11] 麦瑶娣. 工程设计中气体压缩因子的确定方法[J]. 化工设计,2006,16(1):17-35.
- [12] 秦朝葵,高顶云. 天然气压缩因子的计算与体积计量[J]. 天然气工业,2003,23(6):130-133.
- [13] Osiaadacz A J. Simulation and Analysis of Gas Networks[M]. London:E & F N Spon Ltd,1987.

Research on Formation of CO₂ Hydrate in Quartz Sand Pore Mediums

Li Jinping, Jiao Liang, Zhang Xuemin, Wang Chunlong, Wang Yingmei

(Research Center of Western Energy & Environment, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract For the research into the induction time, evolution rate and gas storage capacity of CO₂ hydrate formation in quartz sand mediums, the formation of CO₂ hydrate in mediums of quartz sand with pores of 14.2 nm and 26.7 nm was studied in a visual reaction still made up of stainless steel with a working volume of 1.8 L. The result showed that the average formation rate of CO₂ hydrate in 14.2 nm quartz sand was 0.012 41 mol/h and the gas storage capacity in standard conditions was 50.049 L, the average formation rate of CO₂ hydrate in 26.7 nm quartz sand was 0.011 21 mol/h and the gas storage capacity in standard conditions was 45.208 L, and that when the pore size of quartz sand was between 14.2 nm and 26.7 nm, the smaller the size, the longer the induction time, the faster the average formation rate, the larger the gas storage capacity was.

Key words CO₂ hydrate; Quartz sand medium; Induction time; Formation rate; Gas storage capacity