气体水合物垂直换热管外融冰快速成核与静态渗透生长*

谢应明[①②] 郭开华[②] 梁德青[②**] 樊栓狮[②] 顾建明[①] 陈晶贵[②]

(①上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200030; ②中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要 通过HCFC141b气体水合物在一根垂直换热管外的生成过程可视化实验研究, 发现了融冰快速成核以及水沿垂直换热管自发渗透入客体相中连续生长气体水合物的现象, 并分别利用周公度和 Sloan 的假说以及表面自由能理论对这两种现象进行了机理性解释, 进而研究出一种新型的气体水合物生成方法——气体水合物换热管外融冰渗透生长方法. 由于不需要机械扰动, 利用该方法生成的气体水合物非常密实, 含水率低, 克服了机械扰动系统中能耗高且生成的水合物含水率高的缺点, 将促进气体水合物储气或蓄冷等应用技术的发展.

关键词 气体水合物 储气 蓄冷 融冰快速成核 渗透 表面自由能

气体水合物, 又称笼形水合物, 是一种类冰状晶体, 由水分子通过氢键形成的主体空笼在很弱的范德华力作用下包含客体分子组成. 很多气体或易挥发性液体都能在一定的温度和压力条件下和水生成气体水合物, 例如天然气, CO_2以及多种氟里昂制冷剂[1].

单位体积的天然气水合物可以包含 180 体积(常温常压)的天然气, 这一特性可用于天然气的储存和运输[2]; 由有机制冷剂和水生成的气体水合物一般在4~10℃和 0~10 个大气压之间分解, 分解热与冰相当(270~430 kJ/kg), 因而可以作为一种性能优良的蓄冷介质[3].

天然气气体水合物储运技术和制冷剂气体水合物蓄冷技术要想达到可以工程应用的要求, 必须克服气体水合物密实生长的关键技术难题, 因为天然气和制冷剂一般难溶于水, 在没有扰动的情况下大多只在水和客体相的界面上生成少量的气体水合物. 虽然通过搅拌可以获得满意的气体水合物生成速率, 但又存在以下问题: 搅拌带来附加的能耗; 搅拌系统会增加初投资和维护费用; 搅拌会大大增加气体水合物中的含水率, 减小气体水合物的密实程度, 进而大大降低了单位体积的储气或蓄冷量[4]. 因此, 开发

2004-04-30 收稿, 2004-07-19 收修改稿
* 国家自然科学基金(批准号: 59836230)和 973 “ 高效节能的关键科学问题 ” 之 “ 高效蓄热的基础研究 ” 子课题(批准号: G2000026306)资助项目
** 联系人, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

出一种静态(无搅拌)条件下的气体水合物密实生长技术是非常重要的.

Yutaka[5]发现, CO_2气体水合物可以在没有扰动的情况下沿着表面极性自由能高的固体表面生长. 受此启发, 作者设计了一套可视化的气体水合物反应实验台, 以HCFC141b(一氟二氯乙烷, 分子式为CH_3CCL_2F)和水为反应物, 对在静态反应器中单根换热管的管外气体水合物生成过程进行了可视化观测, 发现在没有扰动的情况下, 气体水合物可以连续沿着换热管密实地生长, 并由此构思出一种新型的气体水合物生成方法——气体水合物换热管外融冰渗透生长方法.

1 实验装置与实验程序

1.1 实验装置

本次实验在自行设计的可视化气体水合物蓄冷实验台上进行. 该实验台由以下几部分组成: 垂直放置的气体水合物间接接触换热式反应器(简称为反应器); 恒温空气浴; 恒温水浴; 数据采集系统; 图像摄录系统. 如图 1 所示.

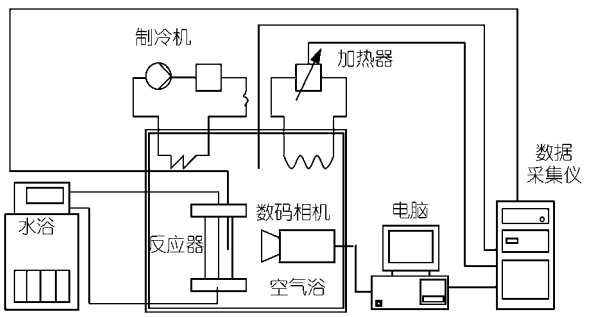


图 1 可视化气体水合物反应实验台

如图 2 所示, 气体水合物间接接触换热式反应器(简称为反应器)是由一个中空的圆柱形硼硅酸玻璃筒体(内径 50 mm, 长度 200 mm)和两块不锈钢法兰端盖通过四个螺柱组合在一起构成; 一根内径 10 mm 的换热铜管从反应器的中轴线上穿过整个玻璃筒体. 冷却介质从换热管中流过, 对反应筒体内的反应物进行冷却或加热. 两根铂电阻温度探头分别穿过上下法兰端盖伸入到反应器内部, 用于测量反应器内部不同位置的温度.

由于广州地处热带地区, 空气的温度高, 湿度大. 如果反应器直接暴露在空气中, 会大大增加反应的难度, 且反应器表面容易结露, 影响对反应过程的观测, 所以反应器将被放入空气浴中. 空气浴是由具有隔热和除湿功能的双层玻璃板组合而成, 里面的温度和湿度由与制冷系统相连的风机盘管和由可控硅控制的加热器来联合调控, 控温精度为±0.5℃.

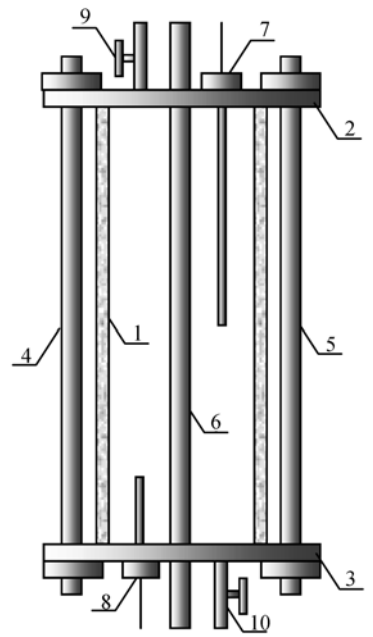


图 2 气体水合物间接接触换热式反应器

1——玻璃筒, 2——上法兰端盖, 3——下法兰端盖, 4——左螺柱, 5——右螺柱, 6——换热管, 7——1 号铂电阻温度计, 8——2 号铂电阻温度计, 9——反应物注入管, 10——反应物排出管

换热管内流动的冷却介质由恒温水浴提供. 恒温水浴由宁波天恒仪器厂生产, 型号为 DC-2006, 可以制取的温度范围为–20~50℃, 控温精度为±0.1℃.

数据采集系统为 Agilent 34970A, 其数据通过串行口输入电脑里进行显示, 储存或处理.

图像摄录系统由数码摄像机(Panasonic NV-DX100EN), 数据线, 图像数据采集卡(DC-30PLUS)和电脑组成. 由数码摄像机拍摄的图像经过图像采集卡直接输入电脑进行处理.

实验用的HCFC141b购自AlliedSignal公司, 试剂纯度为 99.5%; 实验用的SDS(十二烷基硫酸钠, 分子式为$C_{12}H_{25}SO_3Na$)表面活性剂纯度为 99.5%; 实验用

水为自制的二次蒸馏水.

1.2　实验程序

在正式开始实验之前，我们做了很多试验性的实验，发现了以下几条规律:

(1) 如果不向水中添加表面活性剂，只会在水和HCFC141b 的界面处生成少量的气体水合物；但如果添加了 0.03wt%的 SDS，则水将自发地渗透到HCFC141b 相中，导致气体水合物在 HCFC141b 相中沿着换热管向上连续密实地生长. 我们称这种现象为气体水合物的静态渗透生长现象，将在下面的部分对这种过程详细加以描述并作出机理分析.

(2) 在空气浴温度设定在 8℃，换热管内的冷媒温度设定 1℃的情况下，生成气体水合物的诱导时间将超过 16 h 以上. 由此可知，在温度处于零度以上的静态系统中，生成气体水合物的诱导时间非常长.

(3) 在寻找降低诱导时间的方法的试验中，我们发现了融冰快速成核的现象，即将冰融化时，在冰与HCFC141b的界面处迅速成核并生成气体水合物的现象. 我们将在下面的部分对这种现象采用周公度[6]和Sloan[7]的假说作出定性的解释.

针对以上的规律，作者设计出一种在没有扰动的情况下快速均匀生成气体水合物的方法——气体水合物换热管外融冰渗透生长方法，具体程序以下:

首先，采用蒸馏水和SDS配制出质量浓度为0.03wt%的SDS水溶液 250 g，并将其充入反应器中，然后开启真空泵，抽除反应器内的空气，再向反应器充入质量为 95.6 g的液态HCFC141b，这样HCFC141b与水溶液的摩尔比正好处于 1∶17，即II型气体水合物HCFC141b.17H_2O的理想配比. 反应器将被放入空气浴中. 开启空气浴的温控系统，将空气浴和反应器的温度降低并维持在 8℃附近，该值接近于II型水合物HCFC141b.17H_2O的临界分解点(8.4℃).

然后，将水浴中冷媒(酒精)的温度调到–5℃，并将其通入换热管内. 一旦换热管表面结上一层冰，立刻将换热管中冷媒的温度升高到 1℃，使换热管表面的冰融化，由此来诱导气体水合物快速成核并开始连续生长. 在整个实验过程中，反应器内温度采用数据采集仪进行连续记录，图像则每隔 5 min 或 10 min 拍摄一次.

2　结果与讨论

2.1　气体水合物成核及生长过程描述

整个气体水合物成核与生长过程的图像如图 3 所示，温度变化如图 4 所示.

如图 3 中的第一张图像所示，开始反应之前，反应器内分为三相，即气相(主要由气态 HCFC141b 填充)，0.03wt%的 SDS 水溶液相和液态 HCFC141b 相，两个温度测点分别处于水相(用 Pt1 表示)和液态 HCFC141b 相(用 Pt2 表示)中. 当反应器和空气浴的温度稳定 8℃左右后，开启水浴的循环泵，将–5℃的冷媒通入换热管中，同时开始记时. 5 min 后，换热管表面开始结冰, 10 min 后，冰层达到 1 mm 的厚度，如图 3 中第二张图像所示，该过程为结冰过程. 此时将冷媒的温度升高并稳定在 1℃，开始融冰成核过程. 5 min 后，气相和液态 HCFC141b 中的铜管表面即开始出现气体水合物，如图 3 中第三张图像所示，这标志着成核过程的结束，生长过程的开始. 结冰过程和融冰过程总共持续了 15 min，所以作者称之为气体水合物融冰快速成核过程.

接下来的图像显示的是气体水合物的静态渗透生长过程: 在生长过程的初期和中期，气体水合物主要在液态 HCFC141b 相中顺着换热管向上生长，液液界面(水溶液与液态 HCFC141b 的界面)渐渐被生成的气体水合物抬高，而气-液界面(气相与水溶液的界面)则基本固定不动. 当液液界面接近于气液界面时，气体水合物开始在气相中顺着换热管大量生长. 160 min 后，生长过程完成，反应器中的液态反应物(水溶液与 HCFC141b)被完全反应完，产率达百分之百. 生成的白色粉状气体水合物将换热管完全包裹，看上去非常密实，如图 3 中最后一张图像所示.

从图 4 所示的温度变化来看，融冰快速成核过程的温度值一直在下降，而静态渗透生长过程的温度值却一直在上升，说明气体水合物的生长速率比较高. 此外，液态 HCFC141b 相中的温度值(Pt2)一般要高于水相中的温度值(Pt1)，这是由于气体水合物的生长过程主要发生在 HCFC141b 相中而不是水相中

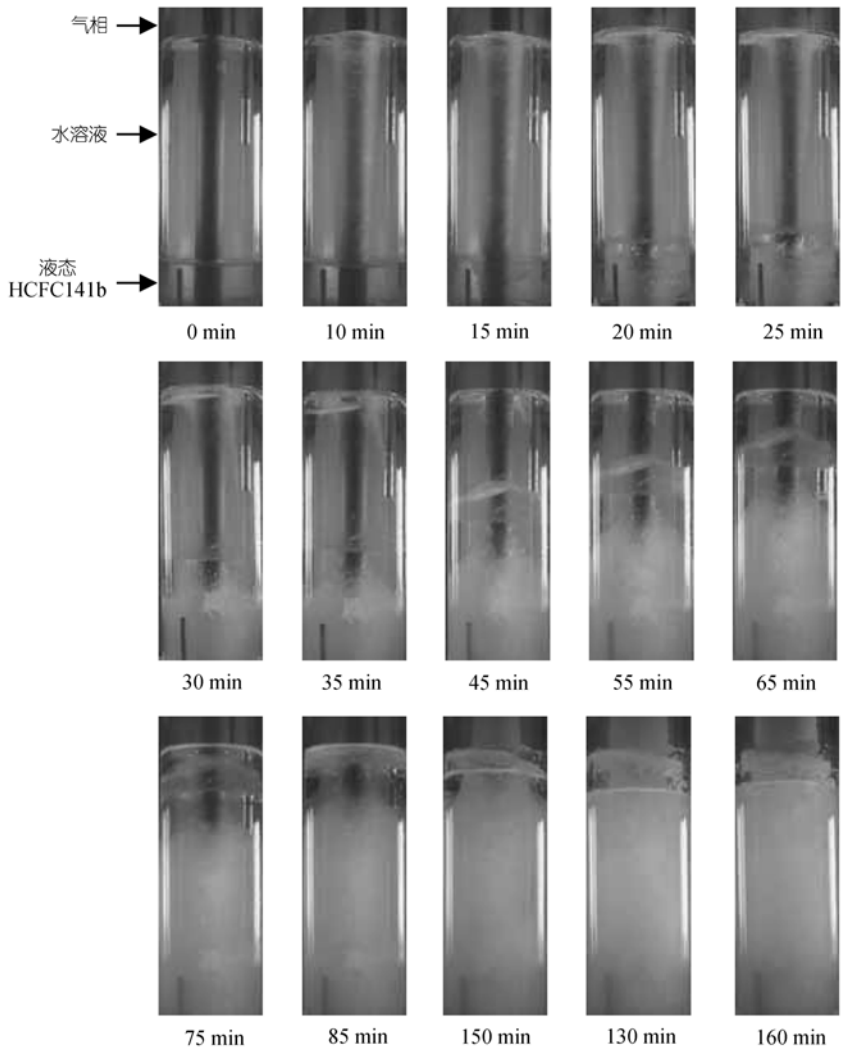


图 3　气体水合物成核与生长过程图像

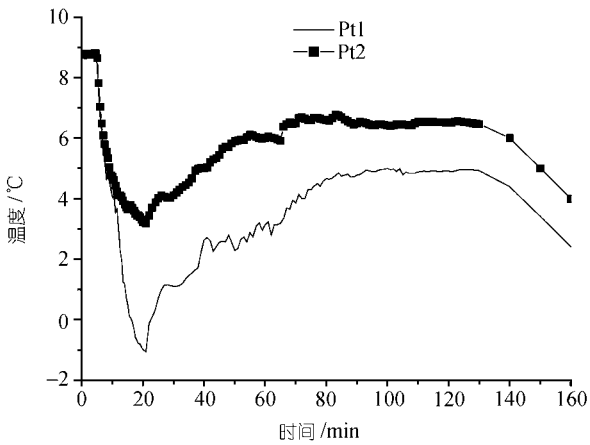


图 4　反应器内温度变化趋势图

的缘故.

2.2　气体水合物融冰快速成核的机理解释

根据从图 3 中观测到的实验现象，作者将气体水合物融冰快速成核分为两个过程: (1) 结冰过程：按周公度的解释[6]，在温度低于零度的情况下，水分子先通过氢键形成大量呈动态平衡的、不完整的多面体体系，其中主要是五角十二面体(5^{12})，还有由五元环和六元环共同组成的其他多面体，如十四面体($5^{12}6^2$)、十五面体($5^{12}6^3$)等，这些多面体聚合到一起，就组成了冰晶体；(2) 融冰成核过程：同样按照周公度[6]和 Sloan[7]的解释，当温度高于零度时，冰晶体中的部分

氢键(约 15%)断裂，使冰晶体变成冰碎片，这些冰碎片随即环化成以五角十二面体(5^{12})为主的多面体体系．当这种多面体体系遇到HCFC141b分子时，马上形成许多十四面体($5^{12}6^4$)的空笼(这只是作者的推测，还有待进一步的实验研究证实)，这些空笼将HCFC141b分子包含，即可以形成比较稳定的单元气体水合物核，同时放出一定的生成热，这些生成热一部分被换热管吸收，一部分被附近的冰吸收，使冰进一步融化，冰融化后又进一步产生更多的以 5^{12}为主的多面体，这些多面体又与附近的HCFC141b分子结合，产生更多的单元气体水合物核．整个过程不断循环下去，直至生成的单元气体水合物核聚合成尺寸超过某一临界值的气体水合物核，这时成核过程结束，生长过程开始．由冰融化到气体水合物生成的过程如图 5 所示．这个过程只持续了不到 5 min的时间，几乎可以认为冰的融解过程和气体水合物的生长过程是同时开始的．由此可以看出，刚刚由冰融化出来的水中富含 5^{12}等多面体结构正是气体水合物能够快速成核的原因．同样，常态的水要经常很长的诱导期才能与客体分子形成气体水合物，原因在于常态水中的 5^{12}等多面体结构比较稀少．

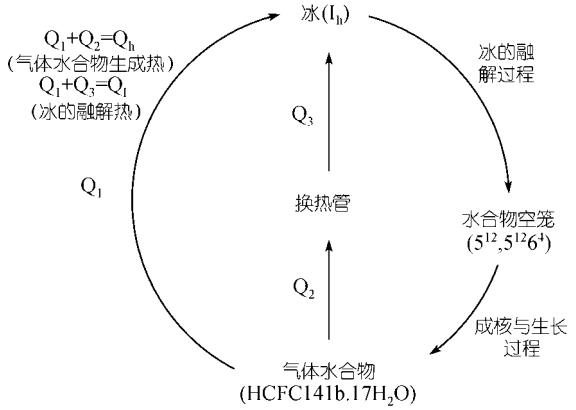


图 5　融冰快速成核过程机理示意图

2.3　气体水合物静态渗透生长的机理解释

同样，我们从图 3 可以发现：水溶液能自发地沿着换热管渗透到液态HCFC141b相和气相中，使气体水合物在不用搅拌的情况下就可以在液态HCFC141b相和气相中沿着换热管连续密实地生长，作者称这种现象为气体水合物沿着换热管的静态渗透生长现象．Yutaka[5]也在他的实验中观察到了类似的现象．他认为，水在表面张力的作用下，能够通过液液界面上的气体水合物薄膜和玻璃壁的之间的界面渗透到液态CO_2相中，正是在静态条件下液态CO_2中可以生成大量气体水合物的原因．

在此，作者同样采用表面自由能理论对本实验观察到的气体水合物静态渗透生长现象进行解释．但作者认为，液液界面上生成的气体水合物薄膜本身就是多孔介质[8]，水溶液可以很容易地渗透到这层气体水合膜的另一侧，而在水合物膜的另一侧，水溶液能通过固体(本实验是指换热管)表面和HCFC141b相之间的界面渗透到HCFC141b相或气相中，才是气体水合物在无扰动情况下可以沿着固体表面连续紧密生长的真正原因，这一点可以从图 3 和 6 的图像得到证实．水溶液的详细渗透过程如图 6 中的弯曲箭头所示．

进一步的实验表明，水溶液的 SDS 浓度在低达0.005wt%时仍然可以出现这种稳定的渗透生长现象，由此作者认为，SDS 由于受到换热管固体表面的吸附作用，在液-液界面和气-液界面处的浓度均高于水溶液体相中的浓度．一般来说，当界面处水溶液的 SDS 浓度处于临界胶束浓度(CMC)时，水溶液的表面自由能最低，最易发生水沿换热管渗透到客体相中的现象，所以作者在下面的具体计算分析中均假设界面处溶液的 SDS 浓度处于 CMC 浓度，其表面自由能等于 CMC 浓度的 SDS 溶液的表面自由能．

按照自发过程应该遵守的原则，本实验中的各个表面之间的界面自由能之间必须满足如下的关系式:

(1) 水溶液可以沿着换热管表面向下渗透到液态HCFC141b 中:

$$\gamma_{TS}+\gamma_{SR}<\gamma_{TR};\qquad(1)$$

(2) 水溶液可以沿着换热管表面向上渗透到气相中:

$$\gamma_{TS}+\gamma_{S}<\gamma_{T};\qquad(2)$$

(3) 液态 HCFC141b 无法沿换热管表面向上渗透到水溶液中:

$$\gamma_{TR}+\gamma_{RS}>\gamma_{TS}.\qquad(3)$$

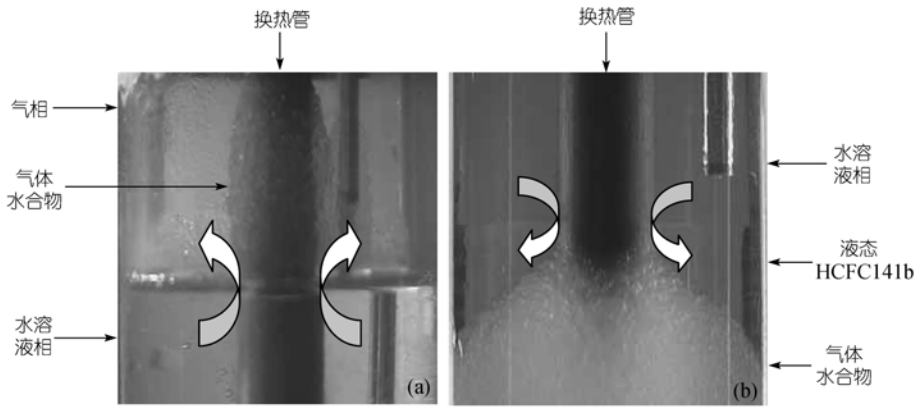


图 6 气体水合物沿换热管静态渗透生长示意图

(a) 气体水合物在气相中的渗透生长; (b) 气体水合物在液相中的渗透生长

上述关系式中，下标 T, S 和 R 分别表示换热管，水溶液和液态 HCFC141b. 与本实验有关的几种材料的表面自由能以及它们之间的界面自由能分别被列在表 1 和 2 中. 虽然我们无法在现有的文献中查到换热管的表面自由能，但可以通过上述(1)~(3)关系式推导出它的取值范围如下:

$$\gamma_T^p > 26.8\ \mathrm{mJ/m^2}. \quad (4)$$

本实验中的换热管材料为紫铜，是一种金属材料，其表面自由能一般大于 100 $\mathrm{mJ/m^2}$，且其表面极性自由能一般大于其表面色散自由能，所以本实验中的换热管的表面极性自由能大于 50 $\mathrm{mJ/m^2}$，完全满足推导出的结论: $\gamma_T^p > 26.8\ \mathrm{mJ/m^2}$.

Yutaka[5]采用表面自由能理论进行了定量的计算和分析，认为表面极性自由能越大的固体表面，比如石英玻璃或金属表面以及其他无机材料，越容易产生这种水沿固体(或本实验中的换热管)表面渗透到客体相中(气体水合物静态渗透生长)的现象，而一般的有机材料(例如聚四氟乙烯)的表面极性自由能比较低，所以在有机材料表面往往难以发生这种现象，这个结论正好与本文推导出的结论相符合.

表 1 表面自由能[a)]

液体	表面自由能/mJ · m^{-2}		
	γ	γ^d	γ^p
水[9]	75.6	23.3	52.3
SDS 水溶液[10]	39	12	27
液态HCFC141b[11]	33.6	33.6	0

a)上标 d 和 p 分别表示表面自由能的色散能部分和极性能部分. SDS 水溶液总的表面自由能采用 CMC 浓度的 SDS 溶液的表面自由值，其表面色散能和表面极性能按与纯水的相应部分成比例来进行计算. 液态 HCFC141b 是一种非极性物质，所以其表面极性能取值为 0

表 2 界面自由能(mJ/m^2)[a)]

γ_{SR}	γ_{TS}	γ_{TR}
32.6	$\gamma_T - 10.4\sqrt{\gamma_T^p} - 7\sqrt{\gamma_T^d} + 39$	$\gamma_T - 11.6\sqrt{\gamma_T^d} + 33.6$

a) 表中的数值是按照 Fowkes[12] 的计算公式所得: $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$，公式中 γ_{12} 表示物质 1 和物质 2 之间的界面自由能

3 结论

通过本次实验可以发现以下规律:

(1) 采用作者提出的融冰快速成核的方法，将大大降低甚至消除气体水合物形成的诱导时间，其原因在于冰融化产生的水中富含大量的以 5^{12}为主的多面体，这些多面体遇到客体分子时，将会迅速地生成单元气体水合物核，由此将大大加速临界尺寸气体水合物核的产生.

(2) 气体水合物在静态条件下可以沿着换热管连续密实地生长，原因在于水溶液在表面张力的作用下可以自发地沿着换热管和 HCFC141b 之间的界面渗透到 HCFC141b 相中，作者称这种现象为气体水合物的静态渗透生长现象.

(3) 只有在具有较高的表面极性能的固体表面，如金属、石英玻璃或其他无机材料表面，才易于产生气体水合物的静态渗透生长现象.

借助以上观测到的两种现象(即气体水合物融冰快速成核现象和静态渗透生长现象), 作者构思出一种新的气体水合物生长方法——气体水合物换热管外融冰渗透生长方法. 该方法具有诱导时间短、无需要机械搅拌、气体水合物生长迅速(因换热管淹埋在反应物内部, 散热条件好)、密实、生成的水合物含水量低等优点, 可以节省搅拌能耗及其带来的附加投资, 同时大大提高气体水合物储气或蓄冷的密度, 将促进气体水合物应用技术的发展.

参　考　文　献

1 Davidson D W. Clathrate Hydrates. In: Franks F. eds. Water-A Comprehensive Treatise. Vol II. New York: Plenum Press, 1973. 115~148

2 Mori Y H. Recent advances in hydrate-based technologies for natural gas storage-a review. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(Suppl): 1~17

3 郭开华, 舒碧芬. 空调蓄冷及气体水合物蓄冷. 制冷, 1995, 53(3): 15~21

4 Zhong Y, Rogers R E. Surfactant effects on gas hydrate formation. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 4175~4187[DOI]

5 Yutaka T, Shuichiro H, Ken O. Massive CO_2 clathrate hydrate growth at a high-polar-energy surface. Journal of Crystal Growth, 2000, 220: 180~184[DOI]

6 周公度. 结构和物性. 化学原理的应用. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2000. 97~104

7 Sloan E D, Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. AIChE Journal, 1991, 37(9): 1281~1292[DOI]

8 Mori Y H. Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates: Application of a simplified heat transfer model. Journal of Crystal Growth, 2001, 223: 206~212[DOI]

9 Kloubek J. Calculation of surface free energy components of ice according to its wettability by water, chlorobenzene, and carbon disulfide. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 46: 185~190

10 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 1991. 507

11 刘光启, 马连湘, 刘 杰. 化学化工物性数据手册. 有机卷. 北京: 化学工业出版社, 2002. 136

12 Fowkes F M. Attractive forces at interfaces. Industry Engineering and Chemistry, 1964, 56: 40~52