

文章编号:0253-4339(2026)04-0132-09
doi: 10.12465/issn.0253-4339.20250507003

静态条件下 EL 系列表面活性剂促进 HCFC-141b 水合物高密度蓄冷

沈均豪 孙志高

(苏州科技大学环境科学与工程学院 苏州 215009)

摘 要 为解决应用中制冷剂水合物蓄冷速度慢和实际蓄冷密度低的问题,添加表面活性剂是促进水合物快速形成的有效途径。本文选择 3 种不同 HLB 值的蓖麻油聚氧乙烯醚(EL)表面活性剂(EL-20、EL-30 和 EL-60)作为促进剂,研究其对 HCFC-141b 水合物形成的影响。结果表明:EL 系列表面活性剂能够显著减少水合物成核诱导时间,含质量分数为 1.5% 的 EL-20 水合物的成核诱导时间最短,为 73 min,水合物形成稳定性好;EL 表面活性剂形成的胶束提供更多的成核位点,加速了水合物的生成;水合物蓄冷密度与表面活性剂的 HLB 值有关,EL-20 具有合适的 HLB 值,添加质量分数为 1.5% 的 EL-20 时,水合物蓄冷密度最大,为 246.48 kJ/kg,该体系水合物的生长速率也最快,为 5.06 kJ/(kg·min)。在水合物形成和分解循环过程中水合物形成存在“记忆”效应,在降温过程中水合物再次形成,没有明显的诱导时间存在。添加质量分数为 1.5% 的 EL-20 表面活性剂的体系在水合物形成/分解循环稳定性最好,经过 7 次循环该体系水合物形成过程仍能维持稳定的温升。

关键词 水合物;表面活性剂;HCFC-141b;诱导时间;蓄冷

中图分类号: TB64;TQ423

文献标识码: A

Enhancing HCFC-141b Hydrate Cold Thermal Energy Storage Density by EL Series Surfactants in Quiescent Conditions

Shen Junhao Sun Zhigao

(School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China)

Abstract To solve the problems of the slow growth rate and low cold thermal energy storage density of refrigerant hydrates, the addition of surfactants is an effective way to promote hydrate formation. Three polyoxyethylene castor oil (EL) surfactants with different hydrophilic-lipophilic balance (HLB) values (EL-20, EL-30, and EL-60) were selected as promoters to study their effects on HCFC-141b hydrate formation. The experimental results showed that the EL series of surfactants significantly reduce the hydrate nucleation induction time. The system with a mass fraction of 1.5% EL-20 exhibited the shortest hydrate induction time of 73 min, and the stability of hydrate formation was good. The micelles formed by the EL surfactants provide more nucleation sites, which accelerate hydrate formation. The hydrate cold thermal energy storage density is related to the HLB value of the surfactants. The system with a mass fraction of 1.5% EL-20 had the maximum cold thermal energy storage density of 246.48 kJ/kg and the fastest hydrate growth rate of 5.06 kJ/(kg·min), as EL-20 had a suitable HLB value. There is a "memory" effect during hydrate formation and dissociation cycle. The system with a mass fraction of 1.5% EL-20 surfactant exhibited the most favorable performance during the hydrate formation and dissociation cycles. After seven hydrate formation and dissociation cycles, the increase in temperature remained stable during hydrate formation.

Keywords hydrate; surfactant; HCFC-141b; induction time; cold thermal energy storage

气体水合物是由水分子与客体分子生成的非化学计量的晶体化合物^[1]。由于客体分子的尺寸及生成环境不同,水合物主要有 3 种典型结构,即 sI 型、sII 型和 sH 型^[2]。水合物技术在多个工业领域具有广泛的应用前景,包括天然气储存与运输^[3]、蓄冷^[4]、气体分离^[5]、海水淡化处理等。水合物的形成通常具有随

机性,纯水中水合物形成条件苛刻,诱导时间长、生成速率慢、水合物转化率低等。水合物生成过程中,在气-液界面形成的水合物膜会阻碍水合物进一步形成^[6]。因此,寻找高效的水合物生成促进技术成为水合物利用技术的关键。国内外许多学者围绕促进水合物生成开展大量研究。水合物动力学促进手段

主要包括物理场^[7-8]、机械扰动^[9]、化学添加剂^[10-11]等。表面活性剂具有两亲性的特殊结构,仅加入少许表面活性剂即可显著降低表面张力,是一类常用的动力学促进剂^[12]。表面活性剂对水合物生成的促进作用是一个复杂的微观过程,尚未获得统一的认识。胶束效应和吸附理论、毛细管理论被认为是表面活性剂促进水合物生成的主要作用机理^[13-15]。

H. I. Pérez-López 等^[16]研究发现十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)对水合物生成诱导时间的缩短效果显著,十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)在提高甲烷水合物储气量方面具有良好的表现。脂肪酸甲酯磺酸钠(methyl ester sulfonate, MES)是一种以蓖麻油酸甲酯为主要原料合成的阴离子表面活性剂,在促进甲烷水合物形成方面也表现出显著效果,尤其在少量添加情况下对水合物形成诱导时间、生长速率和储气量均有明显提升^[17]。P. Naeiji 等^[18]通过热分析研究了 CO₂ 水合物的形成动力学,发现使用少量表面活性剂(如 SDS)能够改善气体与水溶液界面特性,促进气体向溶液中的扩散,从而加快水合物的形成过程。非离子型表面活性剂因其头基间不存在静电排斥作用,能够在气液界面更紧密地排列,导致其降低水表面张力能力更强,有利于水合物形成,如非离子型表面活性剂聚山梨酯 80(Tween 80)可有效促进 R134a 水合物生成^[19]。

随着全球环保意识加强,传统表面活性剂对环境的影响受到关注,多数离子型表面活性剂(如 SDS、CTAB 等)存在生物降解性差、生态毒性高等问题。相比之下,非离子表面活性剂因其可生物降解性和低生态毒性而成为更加可持续的选择。Su Kai 等^[20]研究发现月桂酸聚氧乙烯酯(lauric acid polyoxyethylene ester, LAE)系列表面活性剂促进了制冷剂水合物生成,含质量分数为 4.0% 的 LAE-9 体系形成水合物所需诱导时间最短,为 98 min,水合物形成具有较小的随机性。本研究选择蓖麻油聚氧乙烯醚(polyoxyethylene castor oil, EL)作为添加剂,其具有显著的环境友好性和优异的物理化学性。EL 分子结构中的聚氧乙烯链和蓖麻油基团赋予其较好的生物降解性,具有良好的化学稳定性和乳化性能,是一种环境友好、生物降解性较好的非离子表面活性剂。首次选取 EL 系列表面活性剂研究其对制冷剂水合物形成的作用,探讨了亲水亲油平衡(hydrophilic lipophilic balance, HLB)值对制冷剂水合物成核诱导时间和蓄冷密度的影响,研究水合物在静态条件下的快速生成方法。

1 实验

1.1 实验材料

选择 3 种不同 HLB 值的蓖麻油聚氧乙烯醚,研究其对水合物形成的影响,实验所用材料如表 1 所示。表面活性剂的化学结构如图 1 所示,包括由蓖麻油甘油酯组成的疏水基团和由聚氧乙烯醚组成的亲水基团。其中, x, y, z 均代表环氧乙烷个数,当 x, y, z 之和为 20、30、60 时,表面活性剂分别为 EL-20、EL-30、EL-60。

表 1 实验材料
Tab.1 Experimental materials

材料	纯度	HLB	来源
HCFC-141b	≥98%	—	山东邦能制冷剂公司
EL-20	≥99%	9~10	江苏海安石油化工有限公司
EL-30	≥99%	11.5~12.5	江苏海安石油化工有限公司
EL-60	≥99%	14~15.5	上海麦克林生化科技有限公司
超纯水	—	—	实验室自制

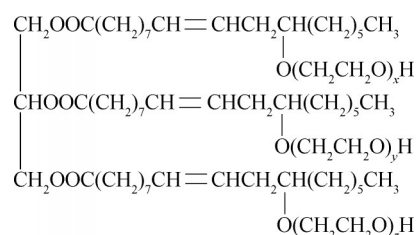


图 1 表面活性剂化学结构

Fig.1 Chemical structure of surfactant

1.2 实验装置

实验装置如图 2 所示,设备主要包括恒温水浴系统,Agilent 34970A 型数据采集器, A 级 4 线制 Pt100 温度传感器, 20 mm×200 mm(直径×长度)的玻璃试管用作水合物反应容器,保温杯和保温性能良好的保温箱用于测量水合物蓄冷密度。该恒温水浴系统可实现-20~99 °C 的温度控制,控温精度为±0.05 °C。为预防实验介质挥发,采用硅胶塞对玻璃试管进行密封。使用精度为±0.1 °C 的 Pt100 传感器与 T 型热电偶测量温度,所有温度数据均由数据采集器实时记录存储。

1.3 实验过程

首先使用精度为±0.01 mg 的天平称取适量的水和表面活性剂,为确保表面活性剂充分溶解于水中,用超声波乳化器震荡 10 min。根据优化后的配比(HCFC-141b 与水的质量比为 1:2.62)称取 HCFC-141b,随后将其缓慢加入预先配置好的表面活性剂

与水的混合溶液中。采用高速均质乳化器,在 10 000 r/min 的转速条件下持续乳化 10 min,制备乳液。将制得的乳液转移至玻璃试管内,随后置于低温恒温水槽(设定温度为 0.2 ℃)中。由于水合物形成过程具有随机性,进行了多次重复实验以减小随机性对结果的影响。实验体系如表 2 所示。

水合物蓄冷密度测量时,将装有水合物的试管迅速移至保温杯中。水合物与保温杯中的温水发生热交换,当温水的温度与水合物融化后乳状液的温度达到一致时,实验结束。

表 2 实验体系
Tab.2 Experimental system

实验组	添加剂	质量分数/%
E1	—	—
E2	EL-20	0.5
E3		1.0
E4		1.5
E5		2.0
E6	EL-30	0.5
E7		1.0
E8		1.5
E9		2.0
E10	EL-60	1.0
E11		2.0
E12		2.5
E13		3.0
E14		4.0

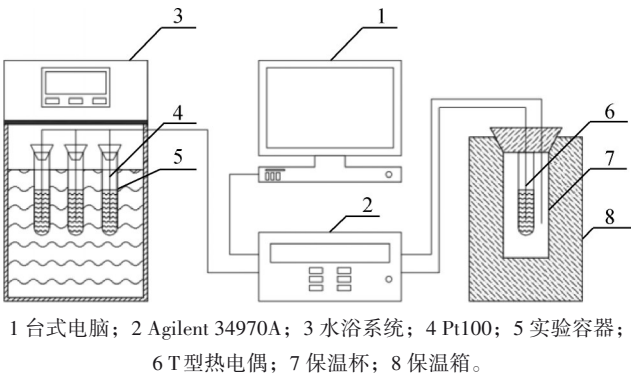


图 2 实验装置
Fig.2 Experimental setup

2 结果与分析

2.1 乳液稳定性

表面活性剂的 HLB 值可以表征表面活性剂的亲水疏水能力。当选用 HLB 值为 8~18 的表面活性剂时,能够有效促进 HCFC-141b 与水互溶,形成稳定的

乳液^[20]。图 3~图 5 所示为添加 EL 系列表面活性剂的 HCFC-141b 乳液在温度环境为 25 ℃ 条件下的稳定性,乳液的稳定性随表面活性剂质量分数的增加而提高。静置 4 h 后,乳液出现轻微的分层,其中 EL-20 体系乳液稳定性较好。静置 8 h 后,低质量分数表面活性剂体系的乳液分层现象更为明显,这可能是由于表面活性剂质量分数较低时,界面膜强度较差,乳液稳定性较差。

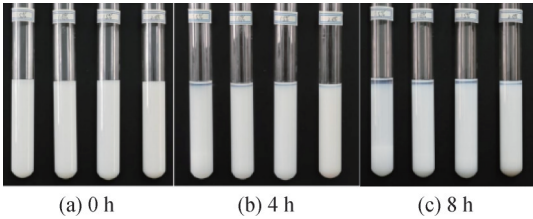


图 3 EL-20 乳液稳定性(从左至右表面活性剂质量分数依次为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0%)

Fig.3 Stability of emulsions with EL-20(from left to right, 0.5%、1.0%、1.5% and 2.0%)

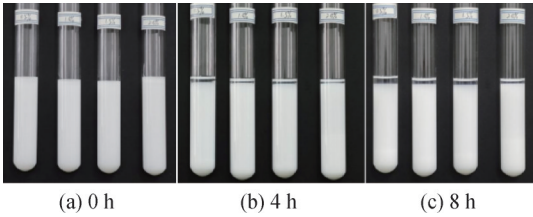


图 4 EL-30 乳液稳定性(从左至右表面活性剂质量分数依次为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0%)

Fig.4 Stability of emulsions with EL-30(from left to right, 0.5%、1.0%、1.5% and 2.0%)

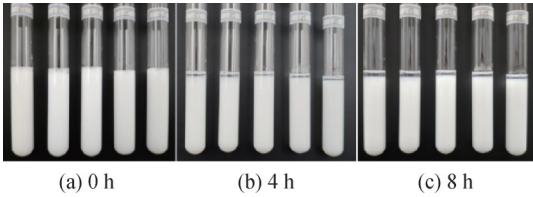


图 5 EL-60 乳液稳定性(从左至右表面活性剂质量分数依次为 1.0%、2.0%、2.5%、3.0% 和 4.0%)

Fig.5 Stability of emulsions with EL-60(from left to right, 1.0%、2.0%、2.5%、3.0% and 4.0%)

2.2 诱导时间

水合物形成过程为放热反应,所以水合物生成时实验流体温度升高。水合物形成诱导时间是指实验体系温度降至相平衡温度起,直至检测到明显的升温信号为止的时间间隔^[21]。水合物生长的持续时间则是指实验体系从初始温度突升的时刻开始,直至温度达到稳定状态所经历的时间^[22]。水合物成核是一个随机过程,每组实验均进行多次,取平均值作

为评价标准。水合物成核过程的稳定性可通过诱导时间的离散程度进行量化表征。诱导时间标准偏差越小,表明成核过程的可重复性越好,体系表现出更好的成核稳定性。表 3 所示为 EL 系列非离子表面活性剂对水合物成核诱导时间的影响。在没有添加剂

的体系中进行了 30 次实验,HCFC-141b 水合物在静态条件下 24 h 内没有形成。加入表面活性剂后除实验组 E10,其余体系水合物均能够在 20 h 内形成,结果表明,加入蓖麻油聚氧乙烯醚系列表面活性剂可有效促进 HCFC-141b 水合物的生成。

表 3 水合物形成数据
Tab.3 Data of hydrate formation

实验组	诱导时间/min	平均诱导时间/min	诱导时间标准差	持续时间/min	平均持续时间/min
E1	>1 440	>1 440	—	—	—
E2	169, 233, 269, 282, 325	255	52.6	45, 48, 50, 52, 54	50
E3	95, 102, 114, 140, 213	133	42.9	48, 48, 40, 46, 51	47
E4	62, 68, 69, 72, 94	73	10.9	55, 47, 52, 49, 41	49
E5	360, 415, 421, 421, 427	409	24.7	47, 52, 41, 55, 50	51
E6	155, 171, 286, 310, 328	250	72.4	49, 45, 37, 43, 41	43
E7	67, 78, 78, 120, 179	104	41.1	52, 42, 46, 53, 43	47
E8	60, 85, 91, 144, 237	123	63.0	45, 43, 45, 53, 45	46
E9	92, 167, 170, 228, 290	189	66.2	44, 46, 42, 42, 40	43
E10	—	—	—	—	—
E11	623, 710, 720, 809, 862	745	83.2	48, 43, 36, 46, 40	42
E12	272, 274, 380, 393, 415	347	61.2	49, 50, 48, 47, 41	47
E13	298, 301, 542, 606, 748	499	175.9	53, 49, 51, 53, 39	49
E14	777, 859, 1 064, 1 101, 1 172	995	150.4	52, 40, 47, 43, 43	45

注:实验组 E10 重复 30 次实验未生成水合物。

由表 3 可知,随着表面活性剂质量分数的增加,平均诱导时间先减小后增大。当添加质量分数为 1.5% 的表面活性剂时,EL-20 水合物成核诱导时间最短(约 73 min),标准偏差最小。由于 3 种表面活性剂结构相似,EL-30、EL-60 表现出相似的实验现象,当添加的表面活性剂质量分数分别为 1.0%、2.5% 时,水合物成核诱导时间最短。上述表明,非离子表面活性剂存在一个最佳质量分数来促进水合物的形成。在水合反应体系中添加低质量分数的表面活性剂时,仅有少量的 HCFC-141b 可以分散至水中,不利于水合物成核。如果表面活性剂的质量分数过大,表面活性剂的亲水部分夺取溶液中原本可用于客体分子的自由水^[23],增加水合物成核的难度。过多的表面活性剂可能在溶液中聚集在油水两相界面,阻碍水合物的形成,因此较高质量分数的表面活性剂不会进一步促进水合物的形成。

图 6 所示为 3 种 EL 表面活性剂体系水合物的诱导时间对比。与 EL-30 或 EL-60 体系水合物形成诱导时间相比,EL-20 体系水合物形成诱导时间最短。

3 种 EL 表面活性剂的疏水基团均为蓖麻油酸甘

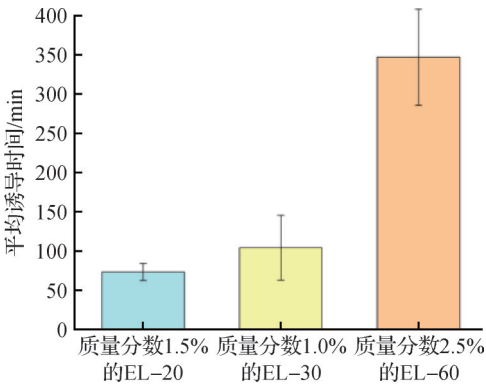


图 6 水合物形成诱导时间

Fig.6 Induction time of hydrate formation

油酯,但各自充当亲水基团的聚氧乙烯链数目不同,导致了 HLB 值的差异。过高的 HLB 值会对促进水合物生长产生负面影响。对于 EL 系列表面活性剂来说,当 HLB 值大于 14 时,表面活性剂降低表面张力的能力明显降低,导致表面活性剂胶束基团的减少,从而降低了水合物成核的概率。EL-20 具有合适的 HLB 值,可以很好地乳化 HCFC-141b,形成大量胶束基团,促进水合物快速成核。

图 7 所示为 HCFC-141b 水合物形成过程的温度

变化。水合物形成过程会释放热量,加入 EL-20 与 EL-30 的体系水合物生成时温升能够达到 5℃ 以上,添加质量分数为 1.5% 的 EL-20 时生成水合物的温升最高。图 7(d) 所示为添加质量分数为 1.5% 的

EL-20 时水合物形成情况,可以看出不仅水合物成核诱导时间有随机性特征,温升也发生变化,体系最高温升可达 7.9℃,平均温升维持约 7.5℃,表明 EL-20 体系水合物的生长速率较大。

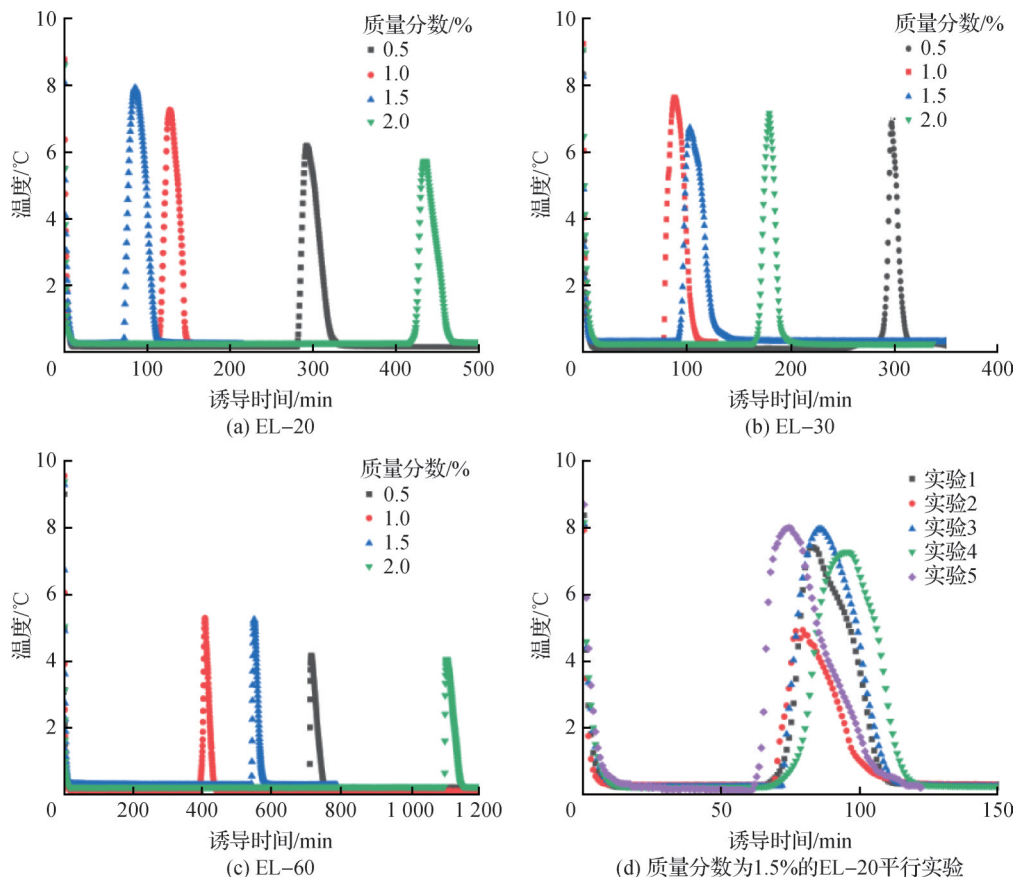


图 7 EL 系列表面活性剂促进 HCFC-141b 水合物生成

Fig.7 EL series surfactants promote HCFC-141b hydrate formation

2.3 蓄冷密度

实验装置和方法与罗洁等^[24]使用的相同。利用该装置测量了冰的熔化热,与冰的理论相变潜热值 (335 kJ/kg) 相比,最大误差不大于 2%,表明实验装置和方法是可行的。实验通过混热量法^[25]评估了含表面活性剂的 HCFC-141b 水合物的蓄冷密度。根据能量守恒原理,温水的放热量等于水合物的蓄冷量、实验设备的吸热量以及实验过程中热损失的总和。由于采用了有效的保温设计,不考虑实验过程中的热损失;考虑到热电偶和添加剂的比热容影响较小,这 2 部分热量在计算中也不予考虑。由式(1)计算单位质量水合物的蓄冷密度。

$$\Delta H_h = [c_w m_w (T_a - T_b) - c_h m_h (T_c - T_d) - (c_d m_d + c_f m_f)(T_b - T_c) - (c_g m_g + c_s m_s)(T_b - T_d)] / m_h \quad (1)$$

图 8 所示为温水与水合物温度随时间的变化。由图 8 可知,在水合物与温水热交换过程中,温水的温度持续下降,为显热换热。水合物的温度演变过

程则呈现明显的 3 阶段特征:初始阶段和最终阶段表现为显热传递,温度呈单调上升趋势;中间阶段为相变潜热交换过程,温度基本稳定在相平衡温度 (8.4℃) 附近,此过程中晶体水合物持续分解。水合物完全分解后与温水达到热平衡,实验结束。

表 4 所示为 3 种体系诱导时间最短的表面活性剂添加量下的水合物蓄冷密度,这也是每种体系的最大蓄冷密度。可以看出水合物蓄冷密度均在 200 kJ/kg 以上,说明 EL 系列表面活性剂可大幅度提高水合物蓄冷密度。EL 表面活性剂质量分数的变化会影响水合物生成量,进而改变水合物蓄冷密度。当表面活性剂质量分数较低时,体系稳定性不足导致蓄冷密度偏低;而质量分数过高时,界面处过密的表面活性剂分子吸附层会阻隔水分子与 HCFC-141b 的有效接触,从而抑制水合物的成核过程。在质量分数为 1.5% 的 EL-20 体系中,水合物平均蓄冷密度可达 246.48 kJ/kg,比含有 AEO-9 体系的水合物蓄冷

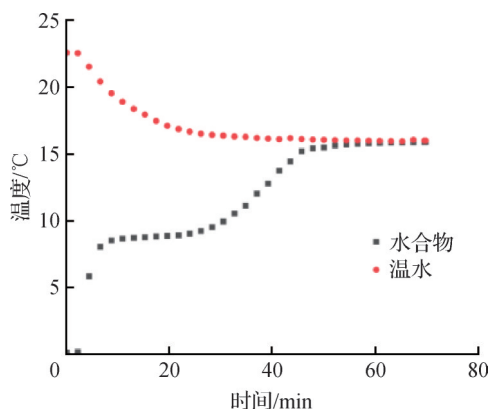


图 8 温水与水合物温度随时间的变化

Fig.8 Temperature variation of warm water and hydrate with time

密度提高 46.94%^[22]。由表 4 还可知,表面活性剂的 HLB 值过高时会降低水合物的蓄冷密度,这可能是由于聚氧乙烯链的长度影响其降低液体表面张力的能力,亲水链过长不利于水合物形成,水合物生成量变少使得蓄冷密度变低。

表 4 水合物蓄冷密度

Tab.4 Hydrate cold storage density

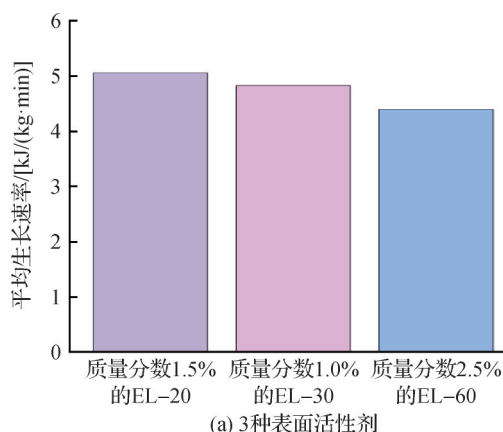
项目	添加剂种类		
	质量分数 1.5%EL-20	质量分数 1.0%EL-30	质量分数 2.5%EL-60
蓄冷密度/(kJ/kg)	242.39	225.14	202.37
	247.25	226.02	204.53
	249.78	229.29	209.60
平均蓄冷密度/(kJ/kg)	246.48	226.82	205.50

2.4 水合物生长速率

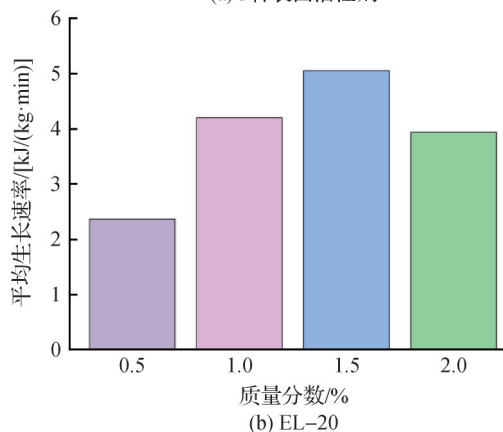
水合物平均生长速率定义为体系内单位质量水合物在形成过程中每分钟释放的热量,计算如下:

$$v_h = \Delta H_h / \Delta t \quad (2)$$

图 9(a)所示为 3 种表面活性剂最佳质量分数体系中水合物生长速率。随着蓖麻油聚氧乙烯醚表面活性剂 HLB 值的增加,水合物的生长速率有逐渐下降趋势。猜测 EL 系列非离子表面活性剂的 HLB 值在 9~10 时为最佳 HLB 值,能够显著促进水合物生成,提高水合物的生长速率。实验结果表明,添加质量分数为 1.5% 的 EL-20 时,水合物的生长速率最高可达 5.06 kJ/(kg·min)。图 9(b)所示为 EL-20 体系水合物生长速率。表面活性剂 EL-20 的质量分数会影响 HCFC-141b 水合物的生长速率,水合物生长速率随着 EL-20 质量分数的增加呈现出先增加后减少的趋势,质量分数为 1.5% 的 EL-20 体系水合物生长速率达到最大值。



(a) 3 种表面活性剂



(b) EL-20

图 9 水合物生长速率

Fig.9 Growth rate of hydrate

2.5 水合物形成/分解循环稳定性

图 10~图 12 分别为 EL-20、EL-30 和 EL-60 最佳质量分数条件下的水合物形成/分解循环过程。在水合物重新形成时有明显的“记忆效应”^[26-27]。这种现象出现在水合物分解后的体系中,水合物形成过程均未表现出明显的诱导时间,具体表现为在温度下降过程中水合物直接生成。

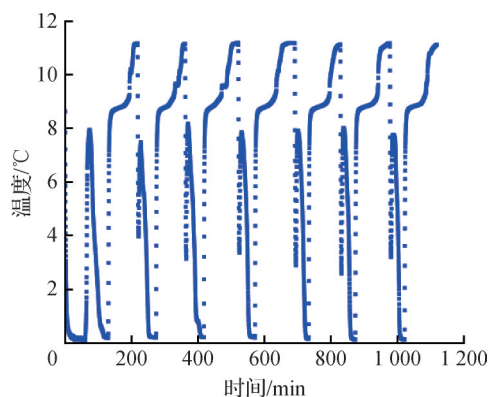


图 10 质量分数为 1.5% 的 EL-20 体系水合物形成/分解循环
Fig.10 Hydrate formation and dissociation cycle in EL-20 system with a mass fraction of 1.5%

对比图 10~图 12 可知,添加质量分数为 1.5% 的 EL-20 体系在水合物形成/分解循环中表现最好,实

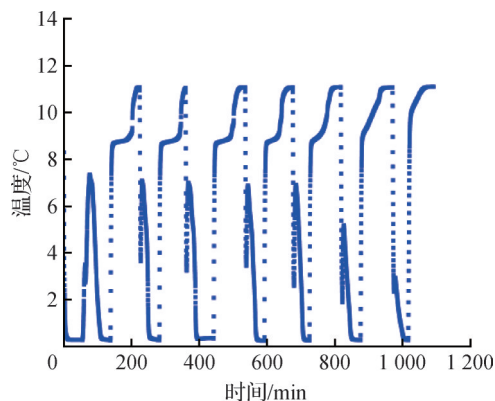


图 11 质量分数为 1.0% 的 EL-30 体系水合物形成/分解循环
Fig.11 Hydrate formation and dissociation cycle in EL-30 system with a mass fraction of 1.0%

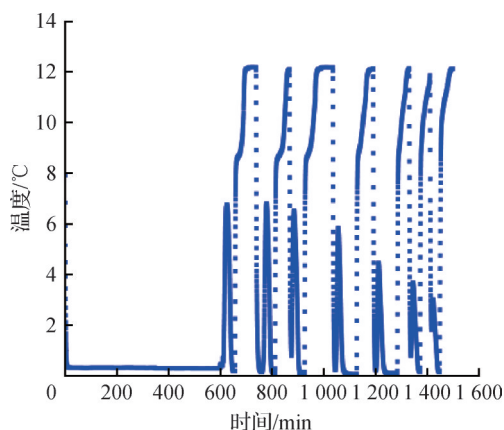


图 12 质量分数为 2.5 % 的 EL-60 体系水合物形成/分解循环
Fig.12 Hydrate formation and dissociation cycle in EL-60 system with a mass fraction of 2.5%

验过程中水合物形成/分解循环后温升无明显降低,保持在 7.5~8.1℃。然而,EL-30 系统在 5 次循环后,水合物形成过程中的温度上升幅度逐渐降低(图 11),

EL-60 系统温升则在第 3 次循环后出现了下降(图 12)。

图 13 所示为水合物形成/分解循环后乳液的对比,从左至右分别为质量分数为 1.5% EL-20、质量分数为 1.0% EL-30、质量分数为 2.5% EL-60。由图 13 可知,质量分数为 1.5% EL-20 系统的乳液在水合物形成/分解循环后保持较好的稳定性,而质量分数为 1.0% EL-30 和质量分数为 2.5% EL-60 的系统在水合物形成/分解循环后出现了明显的分层现象,乳液的分层会减少两相的接触面积,减少水合物生成量,引起水合物形成过程中温升下降。

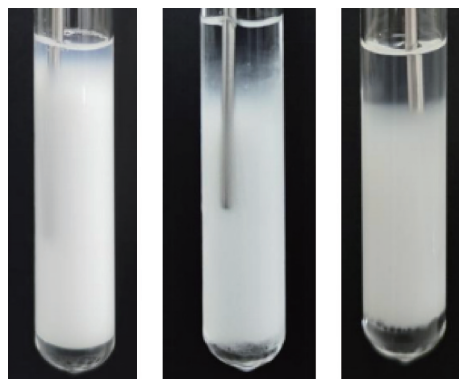


图 13 水合物形成/分解循环后乳液对比(从左至右依次为 1.5%EL-20、1.0%EL-30、2.5%EL-60)

Fig.13 Comparison of emulsions after hydrate formation/dissociation cycles (from left to right, 1.5%EL-20、1.0%EL-30、2.5%EL-60)

2.6 促进水合物形成机理分析

蓖麻油聚氧乙烯醚为非离子表面活性剂,是蓖麻油酸甘油酯与环氧乙烷的缩合物,溶液中的胶束是其促进水合物生成的主要途径^[28],EL 系列表面活性剂促进水合物生成机理如图 14 所示。

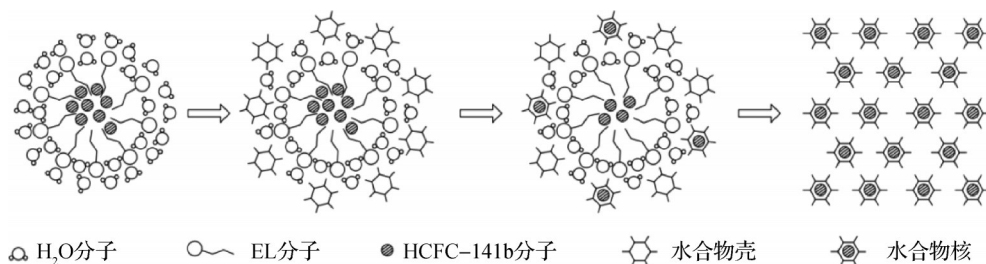


图 14 EL 系列表面活性剂促进水合物生成机理

Fig.14 Mechanism of EL series surfactants to promote hydrate formation

当 EL 系列表面活性剂在溶液中达到胶束质量分数时,其极性亲水基团朝外,形成与水接触的外壳,而疏水基团朝内,构成胶束的非极性内部区域,具有疏水性的油性分子则溶解在胶束的内部。在冷却过程中,位于表面活性剂亲水基团一侧的水分子形成大量水簇。由于胶束内外存在 HCFC-141b 的质量

分数差,HCFC-141b 分子在范德华力的作用下进入水簇,形成水合物核。同时,表面活性剂分子的热运动导致外壳波动,使得胶束外壳呈现“粗糙”的表面特性。胶束的形成提供了更多的成核位点,从而加速了水合物的生成。

3 结论

本文实验研究了静态条件下 3 种 EL 表面活性剂 (EL-20、EL-30 和 EL-60) 对 HCFC-141b 水合物形成的影响,得到如下结论:

1) 3 种 EL 表面活性剂均可促进水合物形成。EL 系列表面活性剂的质量分数影响水合物成核的诱导时间,随着表面活性剂质量分数的增加,水合物的诱导时间先减小后增大,存在一个最佳质量分数。EL-20、EL-30 和 EL-60 最佳质量分数分别为 1.5%、1.0% 和 2.5%,添加 1.5% EL-20 的体系其诱导时间最短,约为 73 min。

2) 表面活性剂的 HLB 值影响水合物生成,EL-20 对 HCFC-141b 水合物生成的促进效果较好;HLB 值较大的 EL-60 表面活性剂对水合物形成的诱导时间和蓄冷密度产生负面影响。

3) EL 系列表面活性剂的质量分数影响水合物的蓄冷密度,添加质量分数为 1.5% EL-20 的体系,HCFC-141b 水合物的蓄冷密度达到 246.48 kJ/kg,水合物生长速度最快,为 5.06 kJ/(kg·min)。

4) 水合物形成/分解循环结果表明,水合物分解后重新生成水合物的诱导时间不明显,水合物再次形成时具有“记忆”效应。EL-20 体系水合物形成/分解循环稳定性最好,7 次循环水合物形成过程温升无明显下降。

本文受江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA480001)、江苏省自然科学基金项目(BK20170382)和苏州市科技计划项目(SS202149)资助。(The project was supported by the Major Project of Natural Science Research of Jiangsu Province Universities (No. 16KJA480001), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20170382), and the Science and Technology Plan of Suzhou City (No. SS202149).)

符号说明

ΔH_h ——单位质量水合物的蓄冷密度, kJ/kg
 c_w ——温水的比热容, kJ/(kg·K)
 c_d ——水合物分解的水的比热容, kJ/(kg·K)
 c_h ——水合物的比热容, kJ/(kg·K)
 c_f ——HCFC-141b 的比热容, kJ/(kg·K)
 c_g ——试管的比热容, kJ/(kg·K)
 c_s ——试管塞的比热容, kJ/(kg·K)
 m_w ——温水的质量, kg
 m_d ——水合物分解产生的水的质量, kg
 m_h ——水合物的质量, kg
 m_f ——HCFC-141b 的质量, kg
 m_g ——试管的质量, kg

m_s ——试管塞的质量, kg
 T_a ——温水的初始温度, K
 T_b ——热平衡后的温水温度, K
 T_c ——水合物的初始温度, K
 T_d ——水合物的分解温度, K
 v_h ——水合物平均生长速率, kJ/(kg·min)
 Δt ——水合物生长持续时间, min

参考文献

- [1] Koh C A, Sum A K, Sloan E D. State of the art: natural gas hydrates as a natural resource [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, 8: 132-138.
- [2] Kim E, Seo Y. A novel discovery of a gaseous sH clathrate hydrate former [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 775-778.
- [3] Prasad P S R, Kiran B S. Feasibility of hydrate technology for natural gas storage and transportation [J]. Current Science, 2022, 122(5): 513-514.
- [4] Zhang Yumei, Ma Guoyuan, Wang Lei, et al. Energy and economic analysis of CO₂ hydrate cold energy storage applications in transcritical CO₂ refrigeration systems [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 102: 114232.
- [5] Viswanadhan S K, Singh A, Veluswamy H P. Hydrate-based gas separation (HBGS) technology review: status, challenges and way forward [J]. Gas Science and Engineering, 2024, 131: 205465.
- [6] 代梦玲, 孙志高, 李娟, 等. 水合物储气促进技术研究进展 [J]. 化工进展, 2020, 39(10): 3975-3986. (Dai Mengling, Sun Zhigao, Li Juan, et al. Progress on promotion technology for gas storage in hydrates [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10): 3975-3986.)
- [7] Sun Shicai, Cui Junhao, Gu Linlin, et al. Effects of magnetic field on CO₂ hydrate phase equilibrium [J]. Heat and Mass Transfer, 2024, 60(9): 1509-1521.
- [8] Falahieh M M, Bonyadi M, Lashanizadegan A. Seawater desalination by coupling cyclopentane hydrate formation and capacitive deionization processes in the presence of Fe₃O₄ nanoparticles and magnetic field [J]. Desalination, 2022, 543: 116120.
- [9] Partoon B, Sabil K M, Lau K K, et al. Production of gas hydrate in a semi-batch spray reactor process as a means for separation of carbon dioxide from methane [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 138: 168-175.
- [10] Zhang Xuemin, Zhang Mengjun, Li Pengyu, et al. Cooperative effect of surfactant and porous media on CO₂ hydrate formation and capacity of gas storage [J]. Fuel, 2022, 329: 125494.

- [11] 俞钱程, 谢应明, 王宁, 等. 复配表面活性剂SDS+SDBS强化CO₂水合物蓄冷性能研究[J]. 制冷学报, 2023, 44(6): 148-155. (Yu Qiancheng, Xie Yingming, Wang Ning, et al. Cold storage characteristics of CO₂ hydrate enhanced by compounding surfactant SDS+SDBS [J]. Journal of Refrigeration, 2023, 44(6): 148-155.)
- [12] 敬加强, 郑天伦, 杨航, 等. 气体水合物添加剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2022, 47(6): 22-32. (Jing Jiaqiang, Zheng Tianlun, Yang Hang, et al. Research progress of gas hydrate additives[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, 47(6): 22-32.)
- [13] Salako O, Lo C, Zhang J S, et al. Adsorption of sodium dodecyl sulfate onto clathrate hydrates in the presence of salt [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 386(1): 333-337.
- [14] Veluswamy H P, Chen J Y, Linga P. Surfactant effect on the kinetics of mixed hydrogen/propane hydrate formation for hydrogen storage as clathrates [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 126: 488-499.
- [15] Wang Fei, Guo Gang, Liu Guoqiang, et al. Effects of surfactant micelles and surfactant-coated nanospheres on methane hydrate growth pattern [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 144: 108-115.
- [16] Pérez-López H I, Elizalde-Solis O, Avendaño-Gómez J R, et al. Methane hydrate formation and dissociation in synperonic PE/F127, CTAB, and SDS surfactant solutions [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(7): 2477-2485.
- [17] Chaturvedi E, Prasad N, Mandal A. Enhanced formation of methane hydrate using a novel synthesized anionic surfactant for application in storage and transportation of natural gas [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 56: 246-257.
- [18] Naeiji P, Varaminian F. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation by thermal analysis in the presence of two surfactants: sodium dodecyl sulfate (SDS) and lauryl alcohol ethoxylate (LAE) [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 254: 120-129.
- [19] 翁盛乔, 谢应明, 俞钱程, 等. Tween 80强化R134a水合物蓄冷的实验研究 [J]. 新能源进展, 2023, 11(6): 577-582. (Weng Shengqiao, Xie Yingming, Yu Qiancheng, et al. Experimental study on enhancement of R134a hydrate cold storage by Tween 80 [J]. Advances in New and Renewable Energy, 2023, 11(6): 577-582.)
- [20] Su Kai, Sun Zhigao. Effect of polyoxyethylene laurate series surfactants on HCFC-141b hydrate formation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 412: 125840.
- [21] Skovborg P, Ng H J, Rasmussen P, et al. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(3): 445-453.
- [22] 周麟晨, 孙志高, 陆玲, 等. 静态条件下表面活性剂促进 HCFC-141b 水合物生成 [J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(2): 402-410. (Zhou Linchen, Sun Zhigao, Lu Ling, et al. Enhancement of HCFC-141b hydrate formation with surfactants in a static system [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(2): 402-410.)
- [23] Nguyen N N, Nguyen A V. Hydrophobic effect on gas hydrate formation in the presence of additives [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(10): 10311-10323.
- [24] 罗洁, 孙志高, 李娟, 等. 静态条件下表面活性剂SG-10对HCFC-141b水合物生成和蓄冷的促进 [J]. 储能科学与技术, 2024, 13(8): 2615-2622. (Luo Jie, Sun Zhigao, Li Juan, et al. Effect of surfactant SG-10 on HCFC-141b hydrate formation and cold storage under static conditions [J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(8): 2615-2622.)
- [25] 张龙明, 李璞, 李娜, 等. 混合量热法测定水合物浆体蓄冷密度 [J]. 制冷学报, 2014, 35(6): 47-52. (Zhang Longming, Li Pi, Li Na, et al. Determination of hydrate slurry's cool-storage density with mixing calorimetry method [J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(6): 47-52.)
- [26] Zhao Jiafei, Wang Chaojie, Yang Mingjun, et al. Existence of a memory effect between hydrates with different structures (I, II, and H) [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 330-335.
- [27] Sefidroodi H, Abrahamsen E, Kelland M A. Investigation into the strength and source of the memory effect for cyclopentane hydrate [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 87: 133-140.
- [28] Bhattacharjee G, Kushwaha O S, Kumar A, et al. Effects of micellization on growth kinetics of methane hydrate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(13): 3687-3698.

通信作者简介

孙志高, 男, 博士, 教授, 苏州科技大学环境科学与工程学院, 0512-63176109, E-mail: szg.yzu@163.com。研究方向: 储能与节能技术。

About the corresponding author

Sun Zhigao, male, Ph. D., professor, School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, 86-512-63176109, E-mail: szg.yzu@163.com. Research fields: energy storage and energy conservation.