

表面活性剂对HCFC141b的静态水合反应的作用

陈美园 沈 辉 舒碧芬

(中山大学太阳能系统研究所 广州 510006)

摘 要 为了实现静态下水合物的快速生成,以促进水合技术的应用,通过同时添加NdFeB合金与十二烷基硫酸钠(SDS),在静态下成功实现了HCFC141b的快速水合反应。文章着重分析了SDS对此水合过程中诱导时间以及水合物的生长区域的影响,通过假定与分析,认为SDS会抑制水合反应的成核过程,但是会促进成核后的水合物生长过程,而NdFeB合金则能够强烈促进成核过程,两者配合实现了快速的水合反应;并提出了选择表面活性剂的一些定性的限制。

关键词 工程热物理; 蓄冷; 气体水合物; HCFC141b; 表面活性剂; 诱导时间

中图分类号: TQ031.5

文献标识码: A

Influence of Surfactants on Formation Process of HCFC141b Hydrate under Static Condition

Chen Meiyuan Shen Hui Shu Bifen

(Institute for Solar Energy System of Sun Yat-Sen University, Guangzhou, 510006, China)

Abstract NdFeB alloy and sodium dodecyl sulfate(SDS) were simultaneously added to form HCFC141b gas hydrate quickly under static condition. The influences of the surfactants on the induction time and the advance region of the gas hydrate were analyzed. The analysis result shows that SDS inhibits the nucleation process of HCFC141b gas hydrate formation but improves the growing rate of the gas hydrate after the nucleation process. Moreover, NdFeB alloy accelerates the nucleation process greatly. It seems that the gas hydrate could form rapidly by the combination of these two surfactants.

Keywords Engineering thermophysics; Cool-storage; Gas hydrate; HCFC141b; Surfactant; Induction time

制冷剂气体水合物是一种非常具有前途的蓄冷介质^[1],但是静态情况下,制冷剂一般与水不混溶,水合反应的诱导时间长、过冷度大、生长速度慢,这些极大地制约了其技术的实用化,而添加表面活性剂作为动力学促进剂基本上已经成为促进水合反应快速进行的标准方法之一。

许多研究表明,在水合反应中添加表面活性剂能够对静态的水合反应起巨大的促进作用^[2~3]。表面活性剂能够强烈影响水合反应的诱导时间,也对后继的生长速度有重要影响。Kutergin等在1992年即发现在丙烷水合反应中,一旦生成水合物晶核,不消耗任何其他能量,只通过添加合适的表面活性剂就能够显著增加后继的水合物的生长速度,其比不加表面活性剂时快一个数量级^[4]。Mel'nikov等在1998年观察到添加超过 $4\sim 5\times 10^{-6}$ 的SDS(十二烷基硫酸钠)就能够不再在两液相界面上形成不可穿

透的水合物,而是在固体壁面上生成疏松多孔的结构,且水溶液可以在毛细作用力下穿过水合物内部的多孔结构来维持水合物的生长速度^[5~6]。对于表面活性剂的促进机理,一般认为,添加合适的表面活性剂能够降低有效单位表面能,在两相界面产生乳化作用,增加两相的接触与溶解,促进其分别在对方相内产生过饱和,进而促进生成水合物,缩短水合反应的诱导时间,增加水合反应的速度。

此外,静态下,在水溶液中添加纳米颗粒、合理配置铁丝^[3]、合理配置磁场^[7~8],以及增加过冷度等都对缩短水合反应的诱导时间有非常积极的影响,为水合物应用提供了很好的参考,同时也为某些场合预防水合物的生成提供了参考。大致看来,这些方法都偏物理方法,主要从提高传热传质的角度来进行的,应该还可以找到某种类似催化剂的物质来加快水合反应。

这里在借鉴配置铁丝、磁场与表面活性剂的应用时,发现用NdFeB合金代替铁丝时,能够大大缩短水合反应的诱导时间,而且重复性非常好,所需要的空气浴温度也提高很多,并且发现NdFeB合金(去磁)的促进作用比用铁丝加磁场的促进作用大,经比较分析认为NdFeB合金从传热传质之外的角度强烈促进了水合反应的进行,也许其在水合过程中起到了催化剂的作用。

1 实验装置及实验过程

实验装置与文献[10]中基本一样,试管内径约18mm;铁丝换成NdFeB合金,规格为2mm×8mm×25mm,合金的成分如图1所示。试验用HCFC141b为德国苏威产,试剂纯度≥99.5%,表面活性剂为十二烷基硫酸钠(SDS),广州化学试剂厂,纯度>92%;水为二次蒸馏水。

实验过程:去掉磁铁表面的保护镀层,露出内部的NdFeB合金表面;取干净的试管,往其中加入2mL的HCFC141b,再加入0.1w的SDS的蒸馏水溶液8mL,加入干净的NdFeB合金,塞好橡胶塞、热电偶,静置于设定温度的空气浴中。

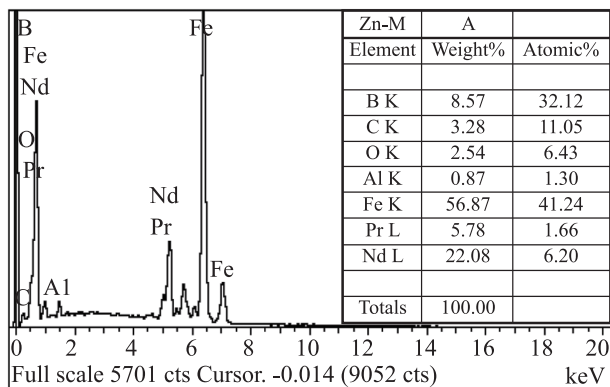


图1 所采用的NdFeB合金的电子能谱图

Fig.1 Electronic energy spectrogram of the NdFeB alloy

2 实验结果与分析

2.1 NdFeB合金能显著缩短HCFC141b水合反应的诱导时间

实验发现NdFeB合金能够显著影响HCFC141b水合过程诱导时间。通常静态情况下,在玻璃试管中HCFC141b水合反应的诱导时间超过5小时,在有促进结晶的措施时^[9],平均的诱导时间也超过2小时(验证实验)。当采用NdFeB合金时,空气浴温度上升到5℃时,平均诱导时间也小于1小时,而且重复性好。

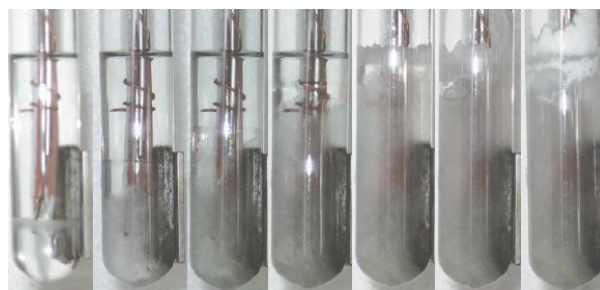


图2(a) NdFeB合金存在时HCFC141b水合物的生长过程图像

Fig.2(a) The pictures of the formation process of HCFC141b hydrates when NdFeB alloy exists

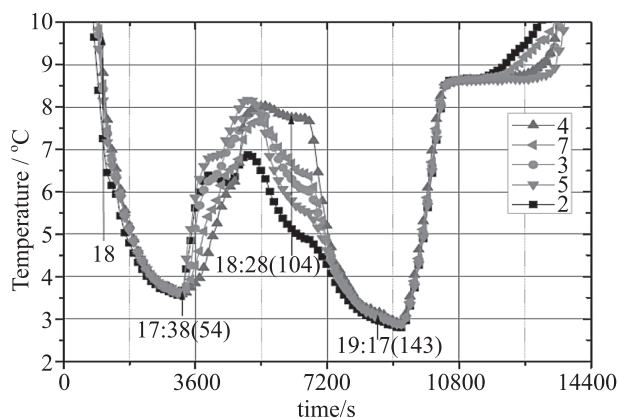


图2(b) NdFeB合金存在时HCFC141b水合物的生长过程的温度变化

Fig.2(b) The temperature vs. time curve of the formation process of HCFC141b hydrates when NdFeB alloy exists

图2所示为NdFeB合金存在,添加SDS时,HCFC141b水合物生成过程的典型图像,此时空气浴温度约2.5℃。其水合物的生长过程的形态与文献[9]中非常一致,但试样的温度还没有降低到空气浴温度就开始生成水合物(尚未平衡),其诱导时间很短。图2(a)对应于图2(b)中的T-t图中的相应时间的点,同一图线上相邻两点间的时间间隔是2min。热电偶的排列方式与图例的顺序一致,即4号在最上,2号在最下,2与4的探测点之间的上下距离约为2cm,5个测点大致均匀分布在相界面的两侧。

水合物最先在两液相的界面以下的液态HCFC141b相中生成,然后沿着玻璃壁面与NdFeB合金表面延伸。生成疏松的水合物,与文献[4, 10]中的情况一致,中间有很多超过化学当量的没有反应的水存在,与文献[10~11]中的情况一致。所以这个水合反应过程与文献[10]中所述基本一致,接下来对这个过程进行进一步分析。

2.2 关于表面活性剂存在时，水合物生长形态的疑问

如文献[10]中所述，由于水比HCFC141b更浸润玻璃壁面，水会沿着玻璃深入到HCFC141b相中，形成一个类似于前驱膜的水膜结构，其厚度由固体表面与液体的性质决定，在两液相的表观接触线上膜厚大约 $1\mu\text{m}$ ，最前缘减少到几个分子层厚度，如图3中水与HCFC141b界面的示意图。在水中不添加表面活性剂时，多数情况下(只讨论静态的水合反应)只会两液相界面形成一层很难穿透的致密的水合物，可以明显看到水合物从上面包裹HCFC141b的穹顶形态，然后就停止生长或生长得非常缓慢。而当含有表面活性剂时，水合物生长时，水则是通过这个水膜将水输运到HCFC141b相深处参与水合反应，不断生成水合物，并将HCFC141b液面不断抬升。

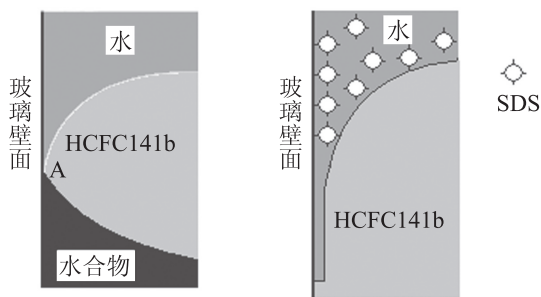


图3 有表面活性剂时的水合反应界面的示意图，左图为实际水合过程的界面示意图，右图为设想的表面活性剂在水分布的界面示意图

Fig.3 Schematic diagram of the contact surface situation of hydrate formation when surfactant exists. The left presents the real hydrate formation situation, the right presents a hypothesis to understand the real situation.

然而，这里有几个问题：从传质的角度来看，水合物理应在两液相界面上最先生成，然后扩展，可是为什么添加表面活性剂时，水合物很少在表观的液相界面上生成，而基本上只在HCFC141b相以下生成，需要通过一个很狭窄的水膜来完成质量的传输？为什么水合物在生长过程中不沿着玻璃壁面往上生长，如图3左图中A点处往上生长，进而覆盖整个液相界面，或者至少也要沿玻璃壁面达到表观的接触线吧？

关于水合物最先在壁面生成，目前看来主要有两种可能的原因：一方面，水以及表面活性剂分子也许能够很整齐地吸附在固体壁面上，其结构可能类似于冰，有利于生成水合物^[2]；另一方面，尤其是

当铁丝合适配置时，能够在接触点最先形成^[2, 10]。但是为什么生成水合物之后水合物不沿着A点往上扩展，则还是很难解释，尤其是A点这个地方的水合反应条件非常好：仍然在壁面附近，导热效果很好；三相(水合物-水溶液-HCFC141b)点，传质很好；而且有已经生成的水合物晶体作引导。

2.3 表面活性剂的作用

这里首先尝试回答上面的问题，也许是表面活性剂(SDS)抑制了A点以上的两液相界面上的HCFC141b水合反应。

由于表面活性剂(SDS)在HCFC141b中的溶解度很小，所以表面活性剂会抑制水合反应的进行。比较A点之上与之下情形，由于水膜厚度的变化，其示意图如图3右图，而表面活性剂(SDS)分子尺寸比水分子要大很多，不能通过水膜，越往HCFC141b深处，SDS相对水的含量越少，在A点附近被拦截，A点以下的水中基本上没有表面活性剂分子，水合反应没有被表面活性剂抑制。正由于表面活性剂的分布导致了水合物生长区域的分布。但是这个设想存在一个问题：表面活性剂怎么会抑制水合反应呢，实验结果基本都是表面活性剂能够促进水合反应，缩短水合反应的诱导时间的？

实际上，认为表面活性剂能够缩短诱导时间与能够抑制水合反应之间可能并不矛盾。按照制冷剂水合反应随时间的过程，如图4所示，其大致可以分成三段：

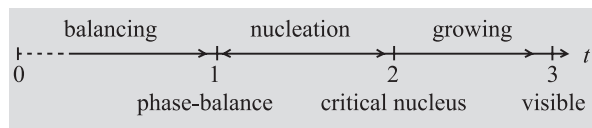


图4 诱导时间的示意图

Fig.4 The schematic process of induction time

0~1为水与制冷剂(或者气体小分子)达到相平衡以及过饱和所需要的时间，这段时间的长短与制冷剂与水的性质以及混合的方式很有关系，有可能差别很大；

1~2为从达到过饱和到形成临界晶核(成核)所需要的时间，即通常所谓的狭义的诱导时间；

2~3为水合物从临界晶核长大为可视或可检测的大小所花的时间，其时间的长短存在较大的人为因素，与探测手段关系也很大，1~3通常被称为广义诱导时间^[12]，实际操作中诱导时间一般都是指广义诱导时间。

诱导时间是晶体生长中一个很重要的动力学参数,在理论分析的时候,必须定义得非常严格。然而在很多情况下只是借它来衡量水合反应开始的快慢,所以在很多的水合反应实验中,也将0~1这段时间也包括在诱导时间内了,只要每次的标准基本一致就可以(0~1间的某个时间点开始)。就如在2.1节中所示,如果要从平衡开始计算诱导时间的话,则这个情况下没有诱导时间,因为最起码温度还没有平衡就开始反应了;所以在实验中把诱导时间规定为一个这样的时间段:从试样温度由常温下降到约8.4℃开始到试样温度突然上升为止所经历的时间。由于试验时基本上是同质量、同容器、同样的温度探测,这样定义完全可以用来比较开始反应所需要的时间,所以是可行的。

对诱导时间的不规范应用,显然会对确定表面活性剂是否能缩短水合反应的诱导时间带来困惑。很显然,加入表面活性剂之后,会降低表面张力,有利于分子扩散,能够加快达到平衡的速度,即缩短0~1这段时间。而如果将0~1这段时间也包括在诱导时间内,则显然能够得出添加表面活性剂能够缩短诱导时间的结论,符合所报道的实验结果。这确实也是添加表面活性剂的一个重要考虑,即缩短平衡所需要的时间(0~1段)。

1~2段即所谓成核段是影响水合反应最关键的一段,代表着严格的诱导时间。对这一段有较多的相对严格的理论分析,如Kashchiev Dimo^[13-15]就对这个问题的讨论。单就添加剂而言,按照Kashchiev Dimo的看法,首先一般添加的表面剂的量都很小,认为不会影响到水合反应的化学势,也就是说添加剂不能通过改变化学势来改变成核速度。其次,添加剂有可能强烈影响有效比表面能,如果某种添加剂能够降低比表面能,就会促进成核,该添加剂就是动力学促进剂,反之则是动力学抑制剂。但是很多实验与理论都表明,由于小晶核的寿命可能非常短(纳秒或微秒),添加剂分子不能扩散到晶核附近并吸附到核上,于是可能也不会影响到成核过程;但是表面活性剂有可能在溶液中提供新的成核活性点,而促进成核。再其次,添加剂还可能影响水合反应所需要的物质附着到核上的机制。一般地对于均匀成核,添加剂不产生影响,而对于非均匀成核(比如靠近壁面)时,添加剂有可能吸附在壁面上或微粒表面上而减少了表面积,减少可能成核的活性中心,进而抑制了成核反应的

进行。所以按照这个说法,如果表面剂的添加不能够提供成核反应的活性中心,则添加剂作为动力学抑制剂的可能性更大。这也是很多抑制剂的作用机理,而所谓的抑制剂本身一般也就是表面活性剂。这种抑制作用有可能持续到2~3段,甚至一直往后都有抑制。

2~3段代表水合物晶体的生长过程。此时已经形成了晶核,如果表面活性剂附着在晶核上,也可能减少活性中心的数量,持续抑制水合反应的进行。但由于表面活性剂能够降低表面张力、增加液相之间的溶解、促进水与HCFC141b之间的过饱和,则有可能促进水合物的快速、多点生长,于是生成的水合物比较杂乱,或者也有可能是因为表面活性剂分子在晶核上选择性吸附,使得晶体分布不致密、之间的空隙较多,有利于物质的输运。而且由于液相已经达到了饱和状态,不易出现生成的水合物溶解或变形,有利于晶体的不断生长。

综上所述:添加了表面活性剂之后可能会抑制水合反应的非均匀成核过程,即延长1~2段的时间(因为实际实验中,为了加快水合反应的进行,一般都会采取某些措施让水合反应进行非均匀成核),但是会缩短0~1段与2~3段的时间。1)如果采用某些促进成核的手段,缩短了1~2段的时间,则整个反应的诱导时间都将大为缩短。这些促进成核的手段就包括前文所述的添加铁丝、磁场、以及NdFeB合金等。2)由于A点以上水溶液中SDS分子较多(在这个壁面与界面处会尤其多一些),会抑制水合反应的进行,经过A点的“过滤”,A点下面的水由于本身很薄,在条件合适了就会容易成核,进而在下面生长。在HCFC141b中肯定也有表面活性剂分子,但是由于溶解度相对水小很多,HCFC141b内的SDS分子数比较少,对水合反应的抑制也比较小,也有利于水合物在HCFC141b下面生长(至于水如何输运下去可以参考文献[10])。3)如果所选择的表面活性剂分子较小(可以深入水膜),又在HCFC141b中溶解度较大的话(水膜通道可能完全不能“过滤”表面活性剂分子),就有可能对所有方向的水合反应的成核都产生抑制作用,比如乙二醇就是一种有效的抑制剂,这为选择合适的表面活性剂提供了一个定性的方向。

从添加NdFeB合金时做过的多个实验中发现,单从生成水合物的快慢来看,有没有表面活性剂的影响不是很大,甚至添加了乙二醇都是如此。也正是因

为这个原因,可猜测表面活性剂剂并不一定能缩短水合反应的诱导时间,NdFeB合金才是关键,进而有了以上的假定与分析。

3 结论

通过把有NdFeB合金参与的水合反应与有其他促进手段时水合反应的快慢对比,再加上有无表面活性剂及添加不同表面活性剂时的“诱导时间”的对比,以及对有表面活性剂时水合物生长区域的疑问出发,假设、分析得到以下结论:

1) 陈述了NdFeB合金与SDS配合使用能够快速稳定生成HCFC141b水合物;

2) 分析了诱导时间的时间区段,并就表面活性剂对各个区段的影响作了分析理解,认为表面活性剂有可能会抑制水合物晶体生长过程中的成核过程;

3) 回答了有表面活性剂时,水合物生长区域主要在HCFC141b以下的原因,以及给出了一个选择表面活性剂的标准。

(本文受广东省自然科学基金(04009761)资助。
The project was supported by Gungdong Natural Science Foundation (04009761).)

参考文献

- [1] Guo Kaihua, Shu Bifen, Y W K. Advanced and Applications of Gas Hydrate Thermal Energy Storage Technology[C]// Ayhan T. Proc 1st Trabzon Int Energy and Environment Symposium. Turkey: 1996.
- [2] 孙志高, 马荣生, 郭开华, 等. 表面活性剂对甲烷水合物储气特性影响的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(7): 723-725. (Sun Zhigao, Ma Rongsheng, Guo Kaihua, et al. Experimental Investigation of the Effect of Surfactants on Storage Properties of Methane Hydrates[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2003, 37(7): 723-725.)
- [3] 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. (Li Jin-pin, 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.)
- [4] Kutergin O B, Mel V P, Nesterov A N. Effect of surfactants on the mechanism and kinetics of gas-hydrate formation[J]. Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Sciences: Earth Science Sections, 1994, 325(6): 211-215.
- [5] Watanabe K, Imai S, Mori Y H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(17): 4846-4857.
- [6] Gayet P, Dicharry C, Marion G, et al. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60: 5751-5758.
- [7] Shu Bifen, Ma Xiaolin, Guo Kaihua, et al. Influences of different types of magnetic fields on HCFC-141b gas hydrate formation processes[J]. Science in China Ser. B, 2004, 47(5): 428-433.
- [8] Liu Yong, Guo Kaihua, Liang Deqing, et al. Effects of magnetic fields on HCFC-141b refrigerant gas hydrate formation[J]. Science in China, Ser. B, 2003, 46(4): 407-415.
- [9] 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. (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.)
- [10] 陈美园, 舒碧芬, 沈辉, 等. 静态下HCFC141b水合反应过程的物质输运[J]. 制冷学报, 2008, 28(4): 43-46. (Chen Meiyuan, Shu Bifen, Shen Hui, et al. Mass Transfer in HCFC141b Gas Hydrates Formation under Static State[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 28(4): 43-46.)
- [11] Zhong Y, Rogers R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 4175-4187.
- [12] 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. (Pan Yun-xian, Liu Dao-ping, Huang Wen-jian, et al. The Induction Time and The Affected Factors In Gas Hydrate Formation [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(2): 255-260.)
- [13] Kashchiev D, Firoozabadi A. Driving force for crystallization of gas hydrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 241: 220-230.
- [14] Kashchiev D, Firoozabadi A. Nucleation of gas hydrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 243: 476-489.
- [15] Kashchiev D, Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 250: 499-515.