

文章编号: 1008-8857(2022)02-0109-08

DOI: 10.13259/j.cnki.eri.2022.02.007

碳纳米粒子促进水合物生成的研究进展

陈利涛, 刘 妮, 刘庭崧, 王 鹏

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 综述了碳纳米管、石墨烯、纳米石墨以及各自的功能化产物等碳纳米材料对水合物生成诱导时间、耗气量、生成速率、储气量等动力学参数的影响。碳纳米材料因其粒径小、比表面积大、导热性强等特点, 可大大促进水合物的生成。碳纳米材料与部分传统促进剂复配可得到更好的促进效果, 也是近年来国内外水合物领域的研究热点。未来可尝试其他类型的碳纳米材料, 研究出更好的材料处理方法和复配体系, 以期得到更好的促进效果。还可利用分子动力学手段, 从微观方面研究碳纳米材料的促进机理。

关键词: 水合物; 碳纳米粒子; 动力学; 耗气量; 诱导时间

中图分类号: O742; TQ016.1; TQ110.3

文献标志码: A

Research progress on the enhanced hydrate formation by carbon nanoparticles

CHEN Litao, LIU Ni, LIU Tingsong, WANG Peng

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The effects of carbon nanomaterials such as carbon nanotubes, graphene, nano-graphite and their functionalized products on the kinetics of hydrate formation such as induction time, gas consumption, formation rate, gas storage and so on were reviewed. Carbon nanomaterials could greatly promote the formation of hydrates due to their small particle size, large specific surface area, and strong thermal conductivity. The combination of carbon nanomaterials and some traditional accelerators have better promotion effects, which was also the research hotspot in the field of hydrates in recent years. In the future, more carbon nanomaterials, their processing methods, and the compounding system can be tried to obtain better promotion effects. The molecular dynamics can also be used to study the microscopic promotion mechanism of carbon nanomaterials.

Keywords: hydrate; carbon nanoparticles; kinetics; gas consumption; induction time

收稿日期: 2020-03-19

第一作者: 陈利涛(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 强化水合物生成技术。E-mail: 1186528676@qq.com

通信作者: 刘 妮(1974—), 女, 副教授。研究方向: 强化水合物生成技术。E-mail: ni-liu@hotmail.com

在低温高压条件下, CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 等气体小分子与水分子结合形成的笼型化合物称为气体水合物, 其按结构可分为三种类型: I型、II型和H型^[1-2]。目前, 水合物技术已应用于油气储运^[3-5]、气体分离^[6]、空调蓄冷^[7]等领域。全球范围内甲烷水合物的有机含碳量超过了所有化石燃料的碳总量^[8]。 CO_2 水合物在蓄冷空调领域有着广阔的应用前景。

然而, 气体水合物生成速率低, 生成条件苛刻, 这极大地影响了生产效率。研究者通常使用物理法和化学法来促进气体水合物生成。物理法包括鼓泡、喷雾、搅拌^[9]等方法, 通过物理手段可增大气液接触面积。但该方法能耗高, 不适合商业应用。化学法是通过添加促进剂来改善水合物的生成条件, 该方法操作简单, 成本较低。传统的促进剂可分为热力型促进剂和动力型促进剂两类, 其中四丁基溴化铵(TBAB)、四氢呋喃(THF)等热力型促进剂可以改善水合物相平衡条件; 十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)等动力型促进剂可促进水合物成核和生长, 提高生成速率和储气量^[10]。以上促进剂多数易发泡, 有毒, 且用量大, 不适合工业推广, 因此仍有必要寻求新的促进剂。

近年来, 纳米材料因其比表面积大、导热性强、用量小等特性, 受到学者的广泛关注。常用纳米材料可分为: 纳米金属, 如纳米铜(Cu)、纳米银(Ag)等; 纳米金属氧化物, 如纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)、纳米氧化锌(ZnO)、纳米氧化铜等; 碳纳米材料, 如碳纳米管(CNT)、氧化石墨烯(GO)、纳米石墨(GN)等。其中, 碳纳米材料由于具有理化性质稳定、环境友好等特点, 近几年国内外对其开展研究得到的成果颇多。这些研究多集中于碳纳米管、氧化石墨烯、纳米石墨等材料。本文主要综述了上述几种碳纳米材料对水合物生成的影响, 侧重于阐述碳纳米材料对水合物形成诱导时间、耗气量、储气量等动力学参数的影响, 并分析其促进机理。

1 水合物生成性能评价方法

1.1 诱导时间

气体水合物的生成可分为两部分: 成核、生

长。水合物成核过程是指气体小分子和水分子形成的晶核达到一个可以继续生长的、稳定的临界尺寸的过程。成核过程结束后, 水合物就进入生长阶段。而诱导时间的概念便由此引出。诱导时间可定义为从系统首次达到相平衡状态的时间到水合物成核完成的时间, 也可定义为从初始平衡状态到晶体可见的时间^[11]。由于水合物成核完成即晶核达到一个临界尺寸不易被及时观测, 属于微观范畴, 所以本文所提及的诱导时间被定义为系统由相平衡状态到溶液中出现大量可视化水合物晶体或反应温度突升时所用的时间^[12]。

1.2 耗气量

耗气量是表征水合物生成量大小的重要指标。由于本文所涉及的实验均在高压反应釜内进行, 其体积保持不变, 所以可采用气体状态方程与 Peng-Robinson 数学模型相结合的方法来确定反应过程的耗气量, 公式为^[13]

$$\Delta n_{\text{gas}} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t} \quad (1)$$

式中: Δn_{gas} 为耗气量, mol; P_0 、 P_t 分别为0时刻、 t 时刻反应釜内的压力, Pa; T_0 、 T_t 分别为0时刻、 t 时刻反应釜内的温度, K; R 为气体常数, 值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; V_0 、 V_t 分别为0时刻、 t 时刻反应釜内气相的体积, m^3 ; Z_0 、 Z_t 分别为0时刻、 t 时刻无量纲压缩系数。

$$V_t = V_{\text{cell}} - V_{\text{S}_0} + V_{\text{RW}_t} - V_{\text{H}_t} \quad (2)$$

式中: V_{cell} 为反应釜的体积, m^3 ; V_{S_0} 为添加溶液的体积, m^3 ; V_{RW_t} 为 t 时刻反应水的体积, m^3 ; V_{H_t} 为 t 时刻水转化至水合物的体积, m^3 。

V_{RW_t} 、 V_{H_t} 可分别通过式(3)、(4)计算, 即

$$V_{\text{RW}_t} = M \Delta n_{\text{gas}} v_{\text{W}}^{\text{L}} \quad (3)$$

$$V_{\text{H}_t} = M \Delta n_{\text{gas}} v_{\text{W}}^{\text{MT}} \quad (4)$$

式中: M 为水合数; v_{W}^{L} 、 v_{W}^{MT} 分别为液态水和空水合物晶格的摩尔体积, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.3 气体消耗率

气体消耗率 $r(t)$ 常用来表征水合物的生成速率, 其计算式为^[14]

$$r(t) = \frac{n_{\text{gas}, i-1} - n_{\text{gas}, i+1}}{(t_{i+1} - t_{i-1})n_{\text{w}_0}} \quad (5)$$

式中: $n_{\text{gas}, i-1}$ 、 $n_{\text{gas}, i+1}$ 分别为 t_{i-1} 、 t_{i+1} 时刻耗气

量, mol; n_{w_0} 为水的初始物质的量, mol。

1.4 储气量

一般情况下储气量是指标准状况下, 单位体积水合物存储的气体体积, 其理论计算公式为

$$C = \frac{V_G}{V_{GH}} = \left[\frac{P_1 V_1}{Z_1 R T_1} - \frac{P_2 (V_1 + V_W - V_H)}{Z_2 R T_2} \right] \times \frac{22.4}{V_{GH}} \quad (6)$$

$$V_H = V_W + \frac{\rho_W - \rho_H}{\rho_H \rho_W} m_W \quad (7)$$

式中: C 为储气量; P_1 、 P_2 分别为反应初始时和反应结束时反应釜内的压力, Pa; T_1 、 T_2 分别为反应初始时和反应结束时反应釜内的温度, K; V_G 为水合物生成过程中反应釜中所消耗的标准状况下气体体积, m^3 ; Z_1 、 Z_2 分别为反应初始时和反应结束时无量纲压缩系数; V_{GH} 为水合反应结束时天然气水合物的体积, m^3 ; V_1 为初始用水的体积, m^3 ; V_W 为构成水合物晶腔的液态水体积, m^3 ; ρ_H 为水的密度, $kg \cdot m^{-3}$; ρ_W 为水合物空腔的密度, $kg \cdot m^{-3}$; V_H 为水合物空腔体积, m^3 ; m_W 为构成水合物晶腔的液态水质量, kg。

恒压条件下^[16]有

$$C = \frac{V_G}{V_{GH}} = \frac{V_G}{V_L(1 + \Delta V)} \quad (8)$$

式中, ΔV 为对水生成水合物过程中由于体积膨胀而对数值进行的一个修正。

Makogon^[16]指出: 对于 I 型水合物, $\Delta V = 4.6 mL \cdot mol^{-1}$; 对于 II 型水合物, $\Delta V = 5.3 mL \cdot mol^{-1}$ 。

2 碳纳米管对水合物生成的影响

2.1 诱导时间

碳纳米管为黑色粉末状, 其管道结构特殊, 并且存在大量微小孔隙, 具有极大的比表面积^[17]。碳纳米管可分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)。SWCNT 的直径为 0.6~2 nm。MWCNT 最内层直径约为 0.4 nm, 最外层直径可达到数百 nm^[18]。因 MWCNT 的比表面积更大, 更有利于水合物生成, 故在促进水合物生成实验中多使用 MWCNT 以及经特殊加工处理后的功能化碳纳米管。

Nashed 等^[19]通过实验研究了羟基多壁碳

纳米管(OH-MWCNT)、羧基碳纳米管(COOH-MWCNT)和未经处理的 MWCNT 二氧化碳水合物生成动力学的影响。结果表明, 在一定的热力学条件下, 上述功能化碳纳米管存在时诱导时间均为 65 min 左右。Xia 等^[20]的研究表明, 碳纳米管的加入并未明显缩短二氧化碳水合物生成诱导时间。而 Abedi-Farizhendi 等^[21]的研究表明, 加入 MWCNT 使得丙烷水合物生成诱导时间最高可缩短 99%。Song 等^[22]合成的一种带金属纳米粒子的碳纳米管也可使得甲烷水合物生成诱导时间大大缩短。盛淑美等^[23]在生成水合物的混合体系(CH_4 - CO_2 -TBAB)下加入 MWCNT, 发现其水合物生成诱导时间缩短了 77.6%, 且在一定条件下, 随着碳纳米管浓度的增加, 诱导时间逐渐变短。

分析认为, 碳纳米管材料具有很高的比表面积, 传热性能良好, 但水合物生成诱导时间易受实验条件、实验方法等外部因素的影响, 且原始碳纳米管和功能化碳纳米管两者的促进效果也不尽相同。结合上述研究结果发现, 功能化碳纳米管对诱导时间有明显的促进作用。

2.2 耗气量

Park 等早在 2010 年就使用 MWCNT 进行甲烷水合物生成的实验研究, 结果表明, 与纯水体系相比, MWCNT 体系下甲烷消耗量提高了 300%^[20]。Song 等^[22]分别使用经处理的 Ag@OCNTs-2 和 Cu@OCNTs-2 与 SDS 进行甲烷水合物生成实验对比。Ag@OCNTs-2 和 Cu@OCNTs-2 两种纳米材料在极低浓度(SDS 浓度的 1/10)下, 甲烷消耗量仍高于 SDS 体系, 这表现出其作为动力学促进剂的极大优势。

盛淑美等^[23]在 $CO_2 + CH_4 + 38.5\%$ (质量分数) TBAB+不同浓度的 MWCNT 体系下, 在同一过冷度条件下, 加入 MWCNT 后气体消耗量明显变大, 且 MWCNT 浓度越高, 气体消耗量越大。同样, Abedi-Farizhendi 等^[21]在 MWCNT 和 SDS 两种体系下进行的丙烷水合物生成实验研究中也得到了相同的结果。

综合上述学者的研究成果不难发现, 碳纳米管对气体水合物生成的耗气量均有很大的促进作用, 尤其是经特殊处理后的功能化碳纳米管, 对

增大储气量作用尤甚,且与传统水合物促进剂相比,碳纳米管的用量极少,可节约资源。这些实验研究也验证了碳纳米管作为水合物促进剂的良好效果。

2.3 其他参数

盛淑美等^[23]研究了MWCNT对CH₄-CO₂混合气体的TBAB半笼型水合物生成的影响,结果表明,添加不同浓度的MWCNT对水合物相平衡条件均没有影响。Nashed等^[19]在1.5~4.6 MPa压力范围内,分别对质量分数0.03%SDS、0.1%碳纳米管体系进行了热力学实验,结果表明,无论是处理前还是处理后的碳纳米管,均对水合物相平衡没有显著影响,这与盛淑美等^[23]的结论一致。

Nashed等^[19]的实验研究还发现,在合适的浓度下,功能化碳纳米管+SDS体系下二氧化碳

水合物气体消耗率提升率相比SDS体系下的可提高123.1%。分析认为,碳纳米管引起的初始气体消耗率相对增强可能是由于大量异形团簇的存在,使水合物在不同位置同时形成。且碳纳米管的存在极大地提高了水合物生成的气体吸收量,可认为碳纳米管巨大的比表面积降低了溶液的表面张力,从而增强了传质效果,把更多的气体分子融入液相。

Abedi-Farizhendi等^[21]的研究发现,碳纳米管对丙烷水合物生成的气体消耗率有很大的促进作用,但对其储气量和水合物转化率并无显著促进作用。综合以上学者研究结果可看出,碳纳米管对水合物生成动力学有较明显的促进作用,尤其是在耗气量方面。碳纳米管对水合物生成影响的实验研究结果如表1所示。

表1 碳纳米管对水合物生成影响的实验研究结果

Tab. 1 Experimental results concerning the effect of carbon nanotubes on the hydrate formation

实验材料及浓度 (同组实验取最佳质量分数,下同)	生成水合物	温度/ ℃	压力/ MPa	诱导时间/ min	耗气量提升率/ %	气体消耗率提升率/ %
0.1%MWCNT ^[23]	CO ₂ +CH ₄ +TBAB	8	3.5	75	75	—
0.05%MWCNT+0.03%SDS ^[19]	CO ₂	1	2.7	65	约31	约92
0.05%OH-MWCNT+0.03%SDS ^[19]	CO ₂	1	2.7	65	约60	约84
0.05%COOH-MWCNT+0.03%SDS ^[19]	CO ₂	1	2.7	65	66.7	约123
0.054%CNT ^[21]	C ₃ H ₈	1	0.45	2	3.9	—
0.001%Ag@OCNTs-2 ^[22]	CH ₄	2	6	大大缩短	433	—

3 氧化石墨烯对水合物生成的影响

3.1 诱导时间

石墨烯(GP)是目前已发现的韧性最好且强度最大的一种材料,其理论比表面积达2600 m²·g⁻¹^[24],其厚度为0.35 nm。GO是由石墨烯经氧化得到,两者性能类似,而GO含有更多的官能团,其外观为棕黄色粉末。代文杰等^[25]在不同温度和压力条件下,利用高压反应釜实验装置研究了GO二氧化碳水合物生成的影响。结果表明,

在GO溶液体系下,水合物生成诱导时间降幅最高可达74.3%。Yan等^[26]通过实验研究了GO在3~5 MPa、279 K条件下对二氧化碳水合物的促进机理和效果。实验结果表明,GO可大大缩短水合物生成诱导时间。此外,代文杰等^[27]又做了一组新的实验,研究了不同浓度的GO对二氧化碳水合物生成的影响,从而确定了其最佳质量分数为0.05%。

Rezaei等^[28]通过实验研究了GO和SDS对乙烯水合物生成的影响。结果表明,两者皆能有效促进乙烯水合物的生成,而GO对水合物生成

诱导时间的促进效果更为明显, 在合适的条件下, 最高可使诱导时间较纯水时的缩短 96%。Ghozatloo 等^[29]分别使用石墨烯以及经处理过的功能化石墨烯做了实验研究, 结果表明, 两者可使甲烷水合物生成诱导时间分别缩短 61.07%、41.40%。

总的来说, 在将石墨烯及其功能化产物用于水合物生成的实验研究中关于氧化石墨烯的研究较多, 发现其对缩短水合物生成诱导时间的促进作用也十分明显, 且促进效果与纳米材料的浓度密切相关。一般来说, 在纳米材料浓度较低时就能表现出极大的促进效果, 浓度越大, 其促进效果反而不明显。这体现出 GO 作为动力学促进剂的极大优越性, 未来可针对 GP 的其他功能化产物进行相关实验研究。

3.2 耗气量与储气量

代文杰等^[25]的实验研究表明, 在相同的温度和压力条件下, GO 溶液的二氧化碳耗气量大于纯水, 最高可提升 15.89%, 且发现随着 GO 浓度增加, 耗气量先增加后减小, 这与 Yan 等^[26]的实验结果类似。代文杰等^[27]在另外一组实验中, 分别研究了 GO 和纯水体系下耗气量和体系压力的关系, 结果表明, GO 的加入使得耗气量的增幅最大可达 17.2%, 且随着体系压力的增加, 耗气量先增大后趋于平稳。

Rezaei 等^[28]研究了 GO 和 SDS 浓度与甲烷水合物生成储气量的影响, 结果表明, 低浓度时

两者对水合物生成储气量并无太大影响, 而高浓度时两者均作用明显, 其中 GO 对储气量的促进作用稍逊于 SDS。Ghozatloo 等^[29]的实验研究表明, GP 的加入会使甲烷水合物生成储气量较纯水提高 12.9% 左右。分析认为, 因为甲烷气体在纳米流体内的初始溶解度提高了, 且增加了异相成核的可能性。这与 Abedi-Farizhendi 等^[21]的结论类似。

综上所述, 氧化石墨烯对缩短气体水合物生成诱导时间有显著作用, 对耗气量和储气量的促进效果则不明显, 而当 GO 与 SDS 等表面活性剂联用时, 则会大大增加水合物生成的耗气量和储气量。

3.3 其他参数

Ghozatloo 等^[29]的实验研究表明, GO 的加入对甲烷水合物生成过程的水合物转化并无明显促进作用。代文杰等^[25]的实验研究表明, GO 的加入使相平衡压力最高降低 20% 左右。Ghozatloo 等^[29]的实验研究结果也表明 GO 的加入会对相平衡有轻微的促进作用。

综合上述实验研究发现, GP 及 GO 作为水合物促进剂经常被研究者用来与表面活性剂类促进剂如 SDS 等进行实验对比, 结果发现, 纳米粒子的加入对水合物生成动力学有更好的促进作用, 在达到相同的促进效果时 SDS 的浓度较石墨烯的高数十倍, 这造成了一定的资源浪费。氧化石墨烯对水合物生成影响的实验研究成果如表 2 所示。

表 2 氧化石墨烯对水合物生成影响的实验研究结果

Tab. 2 Experimental results concerning the effect of graphene oxides on the hydrate formation

实验材料及浓度	生成水合物	温度/°C	压力/MPa	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	诱导时间/min	耗气量提升率/%	储气量提升率/%
0.02%GO ^[25]	CO ₂	6	4.7	400	5	约15	—
0.02%GO ^[25]	CO ₂	6	4	400	7	17.2	—
0.005%GO ^[27]	CO ₂	5.5	3.8	400	缩短77.14%	15.89	—
1%GO ^[29]	CH ₄	4	6.89	1 100	缩短61.7%		12.9
0.015%GO ^[28]	C ₂ H ₄	4	1.6	无	缩短95%	约200	约175
0.005%GO ^[26]	CO ₂	5.85	3.8	400	缩短77.9%	15.9	—
0.036%GO ^[21]	C ₃ H ₈	1	0.45	无	缩短92.7%	3.7	无明显影响

4 纳米石墨对水合物生成的影响

4.1 诱导时间

GN与常规石墨的功能相近,但其颗粒粒径远小于后者,平均粒径为50~100 nm,黑色近球形颗粒。GN是通过特殊工艺方法制备,纯度很高,粒度小且均匀,表面活性高,且理化性质稳定,近年来应用领域广泛。周诗崇等^[30]通过实验分析和比较了不同压力和温度条件下纯水及GN体系下二氧化碳水合物生成过程。结果表明,GN最高可使水合物生成诱导时间缩短80.9%。两种体系下诱导时间均随温度的升高而延长,且GN体系对温度的“适应性”更好,这也从另一方面验证了气液传质过程控制水合物成核速率的理论。

周诗崇等^[31]还进行了GN与SDS复配体系对二氧化碳水合物生成的影响,结果发现,该体系能大幅缩短水合物生成诱导时间。分析认为,因为GN具有巨大的比表面积和较大的导热系数,从而增大了传热传质效率,缩短了诱导时间。Yu等^[32]研究了GN与SDBS联用时对二氧化碳水合物生成动力学的影响,结果显示两者联用可使诱导时间大大缩短。分析认为,SDBS的加入使得溶液的表面张力大大降低,使得有更多的气体分子能够更快地进入液相,从而缩短了诱导时间。这与周诗崇等^[31]的结论互相补充,并得出了表面活性剂类材料SDS或SDBS与GN对诱导时间各自的作用机理。

4.2 耗气量

Zhou等^[33]研究了TBAB和GN对二氧化碳水合物生成的影响,结果表明,GN+TBAB体系的耗气量较纯TBAB体系的增加了13%。而Yu等^[32]也得出了类似结论,并认为GN的加入促进了溶液的布朗运动,进一步促进了气体在体系中的溶解,且GN是一种多孔颗粒,是一种良好的气体载体,所以在GN+TBAB体系下水合物生成的耗气量显著增加。周诗崇等^[31]的实验研究发现,GN与SDS复配体系可有效增加水合物生成的耗气量。分析认为,GN是一种高效传质传热的工质,而且水合反应是一个放热过程,因此它的存在可及时移走实验过程中产生的反应热,也可为水合物异相成核提供良好的条件。

4.3 其他参数

Yu等^[32]的研究发现,GN和SDBS体系可使水合物转化率较纯水体系提高85.1%,同时可使其储气量提高35.8%。Zhou等^[33]研究GN与TBAB对水合物生成的影响时也得出了类似的结论。周诗崇等^[31]发现GN与SDS复配体系可使水合物生成耗气率比纯水体系高6.32倍。

综合上述研究,GN的加入对水合物生成诱导时间、耗气量都有很大的影响。而与石墨烯和碳纳米管不同的是,关于GN功能化产物的相关研究较少,类比于GO等碳纳米材料功能化产物对水合物生成动力学有良好的促进作用,有理由认为GN也存在某种功能化产物使其性能得到加强。纳米石墨对水合物生成影响的实验研究结果如表3所示。

表3 纳米石墨对水合物生成影响的实验研究结果

Tab. 3 Experimental results concerning the effect of graphite nanoparticles on the hydrate formation

实验材料及浓度	生成水合物	温度/°C	压力/MPa	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	诱导时间缩短率/%	耗气量提升率/%
0.4%GN ^[30]	CO ₂	1	4.5	300	80.9	—
0.5%GN与0.03%SDS ^[31]	CO ₂	1	4.5	—	61.77	大大提高
0.5%GN与0.05%SDS ^[31]	CO ₂	1	4.5	—	48.92	大大提高
0.5%GN与0.05%SDS ^[31]	CO ₂	1	3.5	—	—	529
0.08%GN ^[33]	CO ₂ +TBAB	1	4.5	300	—	13.03
0.1%GN ^[33]	CO ₂ +TBAB	1	4.5	300	31.62	6.45

5 总结与展望

碳纳米粒子可缩短水合物生成诱导时间,增加耗气量、储气量,提高水合物生成速率等。本文对其促进机理进行了分析,得到的主要结论有:

(1)碳纳米材料具有巨大的比表面积,从而可以增加气液接触面积,促进水合物生成。

(2)碳纳米材料对溶液中的布朗运动起到了类似搅拌的作用,从而增大了气液接触面积。

(3)水合物生成成为放热反应,碳纳米材料的良好导热性可使其能及时带走反应热,保证水合物连续、高效地生成。

目前,用于气体水合物生成领域的碳纳米材料主要为碳纳米管、氧化石墨烯、纳米石墨等,它们对水合物生成的促进效果各有不同,且都有其局限性。三种碳纳米材料均对缩短水合物生成诱导时间有显著效果,而碳纳米管及纳米石墨对水合物耗气量和储气量的提升作用较氧化石墨烯更强,尤其是将碳纳米材料与表面活性剂类材料复配则更能提高水合物的储气量。寻找对水合物生成诱导时间、耗气量、储气量等均有促进效果的碳纳米材料仍有必要。碳纤维、富勒烯、碳纳米球等材料也逐渐受到国外内部分研究者的关注。此外,可发现经特殊加工处理后的碳纳米粒子较原始粒子的促进水合物生成的效果更优。未来可尝试利用更多方法制备功能化碳纳米材料,也可探究碳纳米材料与其他种类材料的新型复配体系,以期得到更好的促进效果。还可利用数值模拟方法,从微观角度分析碳纳米材料对水合物生成的促进机理。

参考文献:

- [1] SLOAN D E, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [2] RIPMEESTER J A, TSE J S, RATCLIFFE C I, et al. A new clathrate hydrate structure[J]. *Nature*, 1987, 325(6100): 135 - 136.
- [3] 吴传芝, 孙长青, 赵克斌, 等. 水合物储运天然气技术研究进展 [J]. *天然气与石油*, 2017, 35(1): 29 - 35.
- [4] 刘真真, 杨亮, 刘道平, 等. 金属颗粒与纤维悬浮液中天然气水合物生成实验研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2020, 42(3): 232 - 239.
- [5] 高红丽, 谢应明, 张佳妮, 等. 储气用天然气水合物强化制备的研究进展 [J]. *能源研究与信息*, 2020, 36(2): 110 - 116.
- [6] 周诗崇, 张锦, 赵永利, 等. 水合物法分离 CO₂+N₂ 混合气体效果研究 [J]. *天然气化工(C₁化学与化工)*, 2015, 40(4): 29 - 36.
- [7] 陈伟军, 刘妮, 肖晨, 等. CO₂ 水合物浆在蓄冷空调中的应用前景 [J]. *制冷学报*, 2012, 33(3): 1 - 4, 8.
- [8] KVENVOLDEN K A. Methane hydrate—A major reservoir of carbon in the shallow geosphere[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1-3): 41 - 51.
- [9] 刘彩霞, 刘妮, 殷小明, 等. 近十年促进 CO₂ 水合物生成方法的研究进展 [J]. *热能动力工程*, 2018, 33(11): 1 - 7.
- [10] DASHTI H, YEW L Z, LOU X. Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture[J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2015, 23: 195 - 207.
- [11] KASHCHIEV D, FIROOZABADI A. Driving force for crystallization of gas hydrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 241(1-2): 220 - 230.
- [12] ZHANG B Y, WU Q, SUN D L. Effect of surfactant tween on induction time of gas hydrate formation[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2008, 18(1): 18 - 21.
- [13] MOHAMMADI A, MANTEGHIAN M, HAGHTALAB A, et al. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237: 387 - 395.
- [14] RENAULT-CRISPO J S, SERVIO P. Role of induction time on carbon dioxide and methane gas hydrate kinetics[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 43: 81 - 89.
- [15] GUO Y K, FAN S S, GUO K H, et al. Methane storage via hydrate formation using calcium hypochlorite as additive[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2002, 53(5): 452 - 453.
- [16] MAKOGON Y F. Hydrates of hydrocarbons[M]. Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1997.
- [17] 臧小亚, 梁德青, 吴能友. 碳纳米管和碳纳米管-四氢呋喃水合物的储氢特性 [J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(3): 580 - 585.
- [18] 宋建建, 许明标, 王晓亮, 等. 纳米材料在油井水泥中

- 的应用进展[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(19): 141 - 148.
- [19] NASHED O, PARTOON B, LAL B, et al. Investigation of functionalized carbon nanotubes' performance on carbon dioxide hydrate formation[J]. *Energy*, 2019, 174: 602 - 610.
- [20] XIA Z M, LI Z Y, CHEN Z Y, et al. CO₂/H₂/H₂O hydrate formation with TBAB and nanoporous materials[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5866 - 5871.
- [21] ABEDI-FARIZHENDI S, RAHMATI-ABKENAR M, MANTEGHIAN M, et al. Kinetic study of propane hydrate in the presence of carbon nanostructures and SDS[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2019, 172: 636 - 642.
- [22] SONG Y M, WANG F, GUO G, et al. Energy-efficient storage of methane in the formed hydrates with metal nanoparticles-grafted carbon nanotubes as promoter[J]. *Applied Energy*, 2018, 224: 175 - 183.
- [23] 盛淑美, 章冶, 李栋梁, 等. 多壁碳纳米管对 CH₄-CO₂-TBAB 水合物的促进作用[J]. *天然气化工(C₁化学与化工)*, 2019, 44(1): 51 - 56.
- [24] 徐秀娟, 秦金贵, 李振. 石墨烯研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(12): 2559 - 2567.
- [25] 代文杰, 王树立, 饶永超, 等. 氧化石墨烯作为新型促进剂加速 CO₂ 水合物生成实验[J]. *天然气工业*, 2016, 36(11): 83 - 88.
- [26] YAN S, DAI W J, WANG S L, et al. Graphene oxide: an effective promoter for CO₂ hydrate formation[J]. *Energies*, 2018, 11(7): 1756 - 1768.
- [27] 代文杰, 王树立, 饶永超, 等. 利用氧化石墨烯促进 CO₂ 水合物的生成[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(3): 54 - 60, 73.
- [28] REZAEI E, MANTEGHIAN M, TAMADDONDAR M. Kinetic study of ethylene hydrate formation in presence of graphene oxide and sodium dodecyl sulfate[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 147: 857 - 863.
- [29] GHOZATLOO A, HOSSEINI M, SHARIATY-NIASSAR M. Improvement and enhancement of natural gas hydrate formation process by Hummers' graphene[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 1229 - 1233.
- [30] 周诗崇, 余益松, 甘作全, 等. 纳米石墨颗粒对气体水合物生成诱导时间的影响[J]. *天然气化工(C₁化学与化工)*, 2015, 40(1): 60 - 64.
- [31] 周诗崇, 于雪薇, 李青岭, 等. 纳米石墨颗粒与 SDS 复配对水合物生成特性的影响[J]. *天然气化工(C₁化学与化工)*, 2017, 42(2): 50 - 53, 118.
- [32] YU Y S, XU C G, LI X S. Evaluation of CO₂ hydrate formation from mixture of graphite nanoparticle and sodium dodecyl benzene sulfonate[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2018, 59: 64 - 69.
- [33] ZHOU S D, JIANG K, ZHAO Y L, et al. Experimental investigation of CO₂ hydrate formation in the water containing graphite nanoparticles and tetra-*n*-butyl ammonium Bromide[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(2): 389 - 394.



信息

世界最大清洁能源走廊累计发电量突破 3 万亿 kW·h

5月4日,三峡集团在长江干流的6座梯级水电站——乌东德、白鹤滩、溪洛渡、向家坝、三峡、葛洲坝,多年累计发电量突破3万亿kW·h,相当于节约标准煤约9.1亿t,减排二氧化碳约2.4亿t,为我国经济社会绿色发展提供强劲动能。

长江干流乌东德、白鹤滩、溪洛渡、向家坝、三峡和葛洲坝水电站构成了世界最大清洁能源走廊。6座梯级水电站现已投产的发电机组为101台,装机总量为6200多万kW,约占全国水电装机容量(截至2021年底为3.91亿kW)的16%。白鹤滩水电站全面投产后,三峡集团在长江干流建成投产的水电机组将达到110台,总装机容量达7169.5万kW,相当于“三个三峡”装机容量。

(王波)