

天然砂体系氨基酸促进CO₂水合物生成研究

董庆启, 张永涛, 王飞, 陈福林
(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 在海底沉积层中通过生成水合物的方式封存CO₂是一项极具前景的技术。文章通过在可视反应釜中进行水合物生成试验,研究了天然砂体系中氨基酸促进CO₂水合物生成的演变过程。结果表明:在浓度为8 mmol/L L-甲硫氨酸溶液中,CO₂水合物的生成速率以及生成量较去离子水体系均有了明显提升;中等粒径天然砂对CO₂水合物生成促进效果最好,其内部生成了大量CO₂水合物,有效填充了天然砂之间的空隙;其次是小粒径天然砂,其内部也有较多的CO₂水合物生成;大粒径天然砂促进CO₂水合物生成的效果不明显,其内部未发现有明显的CO₂水合物生成,仅在反应釜内壁面观察到少量CO₂水合物。

关键词: 水合物; CO₂; 海底封存; 氨基酸

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2024)06-0719-06

0 引言

控制CO₂排放是应对未来复杂生态环境问题以及实现可持续发展的重要手段^[1]。目前,控制CO₂排放的方法主要有3种,一是提高能源利用率和转化率,二是使用清洁能源代替化石能源,三是发展CO₂捕捉和封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技术^[2-4]。其中,CCS技术分为捕捉与封存两个方面^[5-8],捕捉是利用各种技术捕获CO₂,封存是将捕集到的CO₂运输到指定地点长期封存。浅海海底的沉积物层具有多孔结构,是封存CO₂的绝佳场所。将液态CO₂注入沉积层下,液态CO₂向上浮动,在经过海底沉积层时生成CO₂水合物,最终形成一个水合物盖将CO₂封在海底^[9]。在沉积层快速生成CO₂水合物是保证CO₂稳定封存的关键。

在CO₂体系中添加水合物促进剂可有效促进水合物的生长,常见的促进剂有表面活性剂、多孔介质、纳米粒子以及聚合物等^[10,11],其中以十二烷基硫酸钠(SDS)为代表的表面活性剂应用最广泛,然而此类化合物会对海底的生态环境造成严重污染。有研究发现,一些环境友好的生物质材料同样对水合物的生长有促进作用,如氨基酸、木质素磺酸盐等,其中氨基酸的促进效果最为明显^[12]。不同的氨基酸对不同气体的促进效果不同,

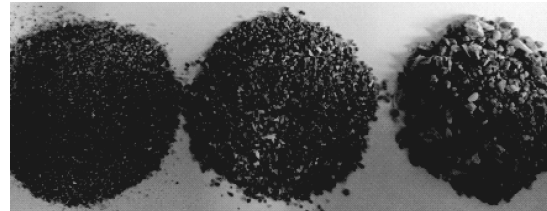
Prasad P S R^[13]发现,L-甲硫氨酸对CO₂水合物的促进效果最好。Zhang Y T^[14]研究发现,当L-甲硫氨酸的浓度为8 mmol/L时,其对CO₂水合物的促进效果最明显。

本文中选用浓度为8 mmol/L的L-甲硫氨酸进行CO₂水合物生成形貌观察试验,研究在天然砂体系中使用L-甲硫氨酸前后CO₂水合物的生成情况,探究不同粒径的天然砂对CO₂水合物生成的作用效果,为海底封存CO₂的工业化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

模拟海底环境的天然砂采自青岛市石老人海滩,使用前先将杂质挑出,用去离子水反复清洗后进行烘干处理,而后用标准分样筛筛选出3种粒径(图1):小粒径砂(直径 $d < 0.6$ mm)、中等粒径砂



小粒径砂 中等粒径砂 大粒径砂

图1 3种粒径天然砂实物图

Fig.1 Physical images of natural sand with 3 different particle sizes

收稿日期: 2022-10-09。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978142, 52005277)。

通信作者: 王飞(1988-),男,博士,教授,研究方向为水合物的应用。E-mail: elliot_wang@qust.edu.cn

($0.6\text{ mm} \leq d \leq 1\text{ mm}$)和大粒径砂($d > 1\text{ mm}$)。CO₂由青岛德海伟业科技有限公司提供,纯度为99.99%;L-甲硫氨酸购自阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度为99%;去离子水自制。

1.2 试验方法

图2为试验系统示意图。反应釜内径为40 mm,高为80 mm,设计压力为10 MPa,反应釜的侧面采用透明高硼硅玻璃制成,试验过程中使用工业相机对反应釜内部的变化进行录像。反应釜内部设有精度为 $\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度传感器,顶端设有精度为 $\pm 0.01\text{ MPa}$ 的压力传感器,利用安捷伦系统采集温度、压力数据,每5 s采集一次。

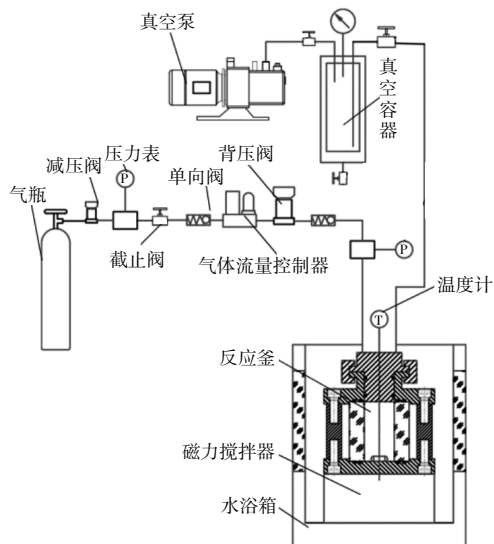


图2 试验系统示意图

Fig.2 Schematic of the experimental system

试验开始前,设置水浴温度为2 °C,检查设备是否正常运行,使用去离子水反复清洗反应釜后,往反应釜内先加入80 g的天然砂,再加入15 g反应液,15 g反应液既可以浸润天然砂又不会使液面没过天然砂表面。本文中的反应液包括去离子水和浓度为8 mmol/L的L-甲硫氨酸溶液。封闭反应釜并检漏,确认没有问题后打开真空泵,对反应釜抽真空3 min,然后充入CO₂至压力为3.5 MPa,再往反应釜充入氮气至压力为5 MPa,用氮气增压模拟海底高压环境,然后观察系统压力变化。充入氮气后,反应釜内可以观察到CO₂呈液态。进气口通过管线深入到天然砂底部,一方面可以促进水合物的成长,另一方面可以模拟实际操作过程的充气情况。整个试验过程使用工业相机拍摄录制。

2 结果与讨论

2.1 不同体系下的压力变化

反应釜内的压力变化可以反映CO₂水合物的生成情况,压降越大,CO₂水合物的生成效果越佳。不同体系下反应釜内的压力随时间变化的曲线如图3所示。

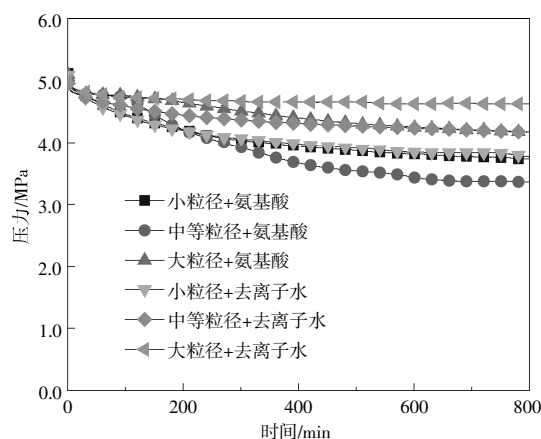


图3 不同体系下的压力变化曲线

Fig.3 Pressure change curves under different systems

从图3可以看出:在去离子水体系中,中等粒径、小粒径和大粒径天然砂的压降分别为1.52, 1.41, 0.50 MPa,即对CO₂水合物生成促进效果最好的是中等粒径和小粒径天然砂,效果较差的是大粒径天然砂;在氨基酸体系中,中等粒径、小粒径和大粒径天然砂的压降分别为2.15, 2.00, 1.50 MPa,即不同粒径天然砂对CO₂水合物生成的促进效果与去离子水体系呈现出相同的趋势,效果最好的是中等粒径天然砂,其次为小粒径天然砂,效果最差的是大粒径天然砂。综上可知,天然砂的粒径对CO₂水合物生成有显著影响,当天然砂粒径大于1 mm时,对CO₂水合物生成的促进效果较弱;相对于去离子水体系,L-甲硫氨酸对CO₂水合物生成具有明显的促进效果。

2.2 去离子水体系下天然砂粒径对CO₂水合物生成的影响

去离子水体系下,不同粒径天然砂中CO₂水合物的生长演变过程如图4所示。

从图4(a)可以看出,小粒径天然砂中虽然有较多的CO₂水合物生成,但其没有形成稳定的CO₂水合物结构,生成的同时也在分解,反应釜壁面仅生成很薄的CO₂水合物层,整个反应过程都没能在壁面处观察到明显的CO₂水合物聚集,试

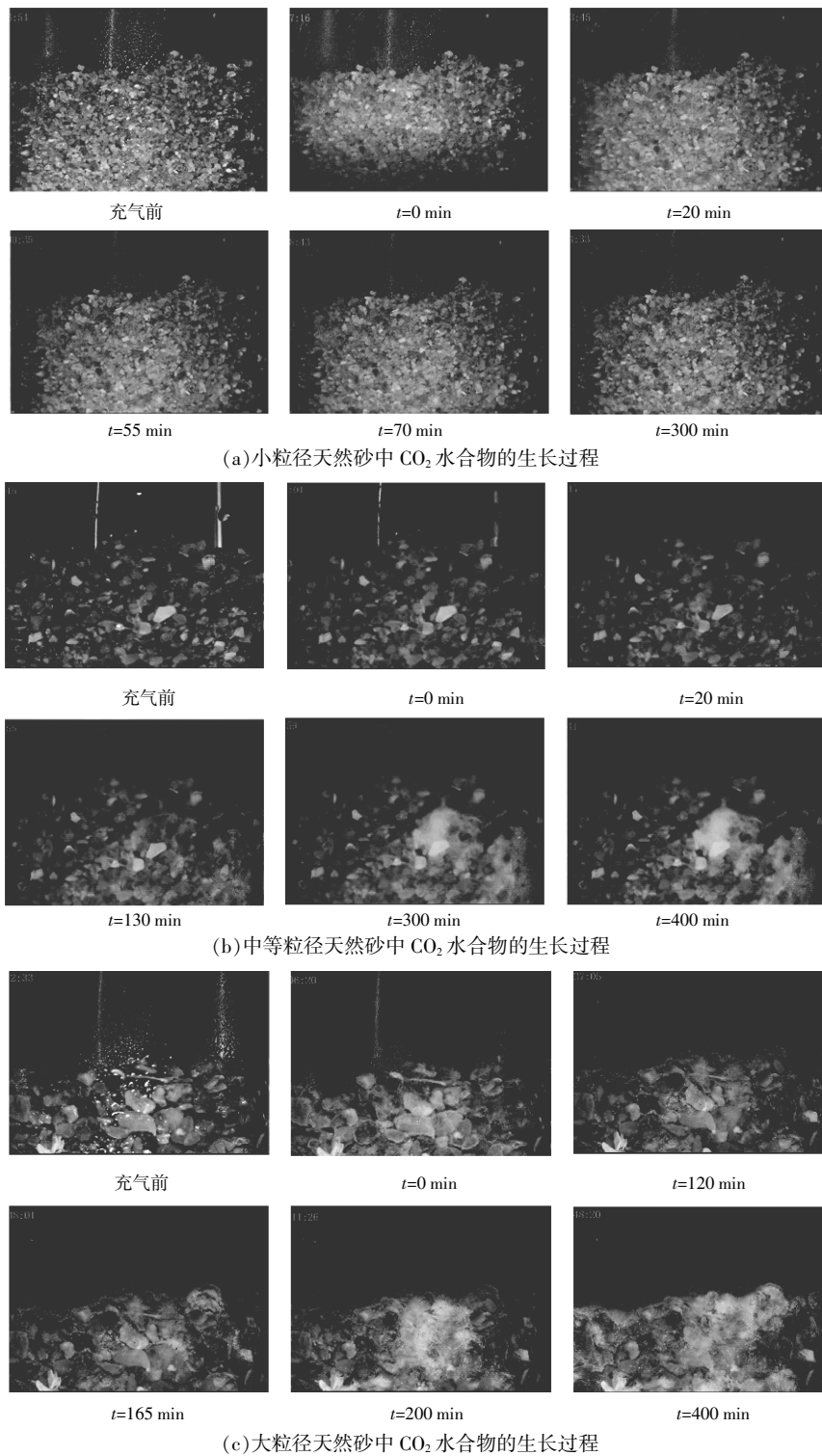


图 4 去离子水体系下不同粒径天然砂中 CO₂ 水合物的生长过程

Fig.4 Growth process of CO₂ hydrates in natural sands of different particle sizes under deionized water system

验结束后在天然砂内部发现较多的 CO₂ 水合物。从图 4(b)可以看出,在中等粒径天然砂中,CO₂ 水合物的生成量相对较多,但生长速度较慢,在试验 130 min 后才可以观察到有雪状 CO₂ 水合物的

生长,在试验 300 min 左右,反应基本完成,因为随后的 100 min 未观察到 CO₂ 水合物有明显变化。从图 4(c)可以看出,在大粒径天然砂中,无论是 CO₂ 水合物的生成速率还是生成量均明显不

如前两组, 试验 165 min 后才观察到 CO₂ 水合物层明显变厚, 200 min 后可以观察到有雪状 CO₂ 水合物生成。整个去离子水体系生成的 CO₂ 水合物量较少, 即使延长试验时间也没有观察到有更多的 CO₂ 水合物生成。综上可知, 在没有促进剂的情况下, 天然砂粒径对生成 CO₂ 水合物的诱导时间有较大影响。

2.3 氨基酸体系下天然砂粒径对 CO₂ 水合物生成的影响

小粒径天然砂添加 L-甲硫氨酸溶液后 CO₂ 水合物的生长演变过程如图 5 所示。结合图 4, 5 可以看出: 与小粒径天然砂+去离子水体系相比, 小粒径天然砂+氨基酸体系的 CO₂ 水合物生成量大大增加, CO₂ 水合物的生长速度也明显提高; 在

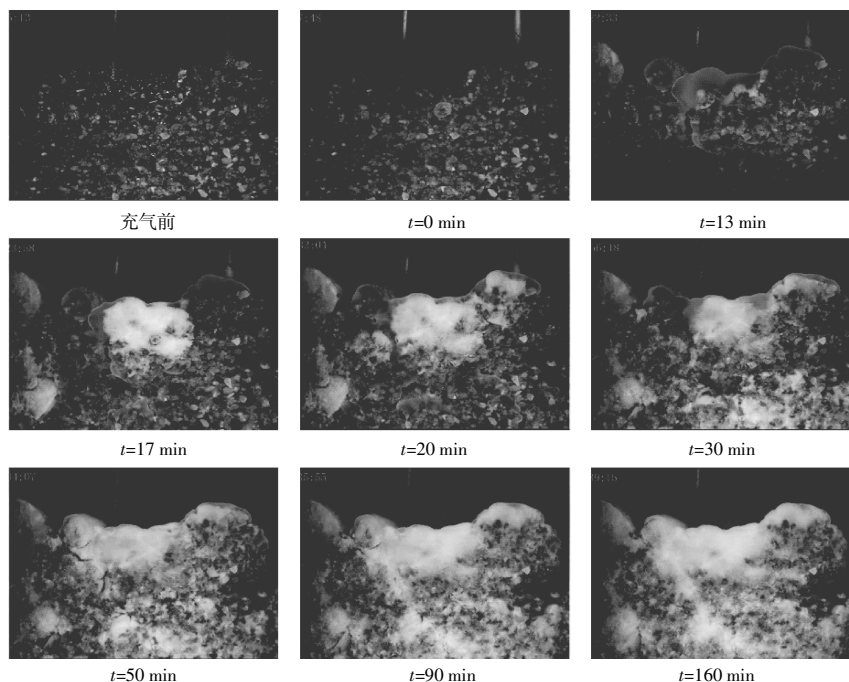


图 5 小粒径天然砂+氨基酸体系中 CO₂ 水合物的生长过程

Fig.5 Growth process of CO₂ hydrates in small size natural sand + amino acid system

试验 13 min 后, CO₂ 水合物开始大量生成, 首先在天然砂的表面观察到有透明状 CO₂ 水合物生成, 这是由于反应釜最上层的天然砂已被 L-甲硫氨酸溶液润湿, 增大了气液接触面积, 从而有利于 CO₂ 水合物的生成; 在试验 17 min 后, 在天然砂的内部开始出现雪状 CO₂ 水合物, CO₂ 水合物从上部向下生长, CO₂ 水合物开始变多变厚, 随着 CO₂ 水合物不断生长, 整个反应釜充满了大量雪状的 CO₂ 水合物; 在整个反应过程中, CO₂ 水合物生长速度较快, 在试验 90 min 后便可以完全反应。

中等粒径天然砂添加 L-甲硫氨酸溶液后 CO₂ 水合物的生长演变过程如图 6 所示。结合图 4, 6 可以看出, 与中等粒径天然砂+去离子水体系相比, 中等粒径天然砂+氨基酸体系的 CO₂ 水合物生成量明显增多, 并且生成速度也有了极大的

提高。在试验 13 min 后, 可以观察到大量 CO₂ 水合物生成, CO₂ 水合物最先在反应釜壁面生长, 而后 CO₂ 水合物沿着壁面长满整个反应釜, 这是由于中等粒径天然砂之间的空隙较大, 导致更多的液态 CO₂ 与反应釜壁面接触, 而反应釜壁面的温度更低, 更容易生成 CO₂ 水合物。在试验 20 min 后, 呈透明状的 CO₂ 水合物布满与天然砂接触的反应釜壁面, 33 min 后, CO₂ 水合物变厚并开始生成雪状 CO₂ 水合物, 雪状 CO₂ 水合物逐渐增多。90 min 后, CO₂ 水合物开始向体系内部生长, 直至将反应釜内的水完全消耗, 整个反应过程在 200 min 内结束。相比于小粒径天然砂+氨基酸体系, 中等粒径天然砂+氨基酸体系中雪状 CO₂ 水合物生长的位点更加均匀。

大粒径天然砂添加 L-甲硫氨酸溶液后 CO₂ 水合物的生长演变过程如图 7 所示。

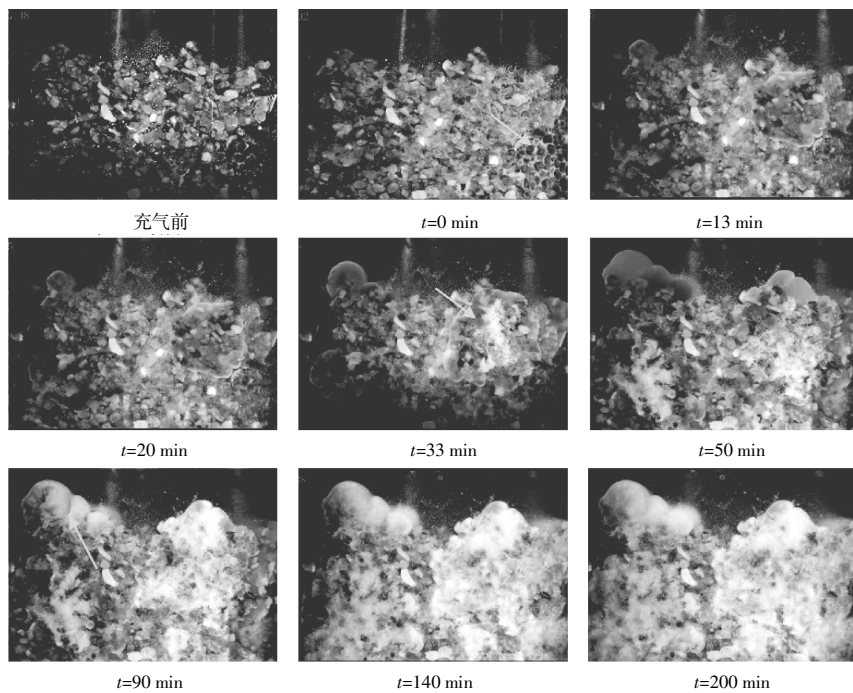


图 6 中等粒径天然砂+氨基酸体系中 CO₂ 水合物的生长过程

Fig.6 Growth process of CO₂ hydrates in medium size natural sand + amino acid system

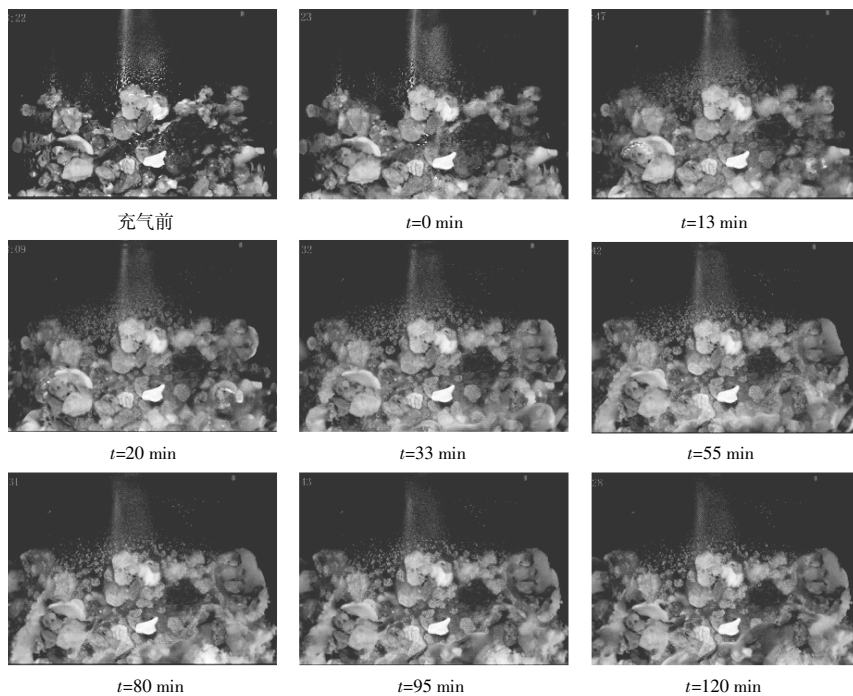


图 7 大粒径天然砂+氨基酸体系中 CO₂ 水合物的生长过程

Fig.7 Growth process of CO₂ hydrates in large size natural sand + amino acid system

从图 7 可以看出：在试验 13 min 后,CO₂ 水合物呈鱼鳞状在反应釜壁面均匀生长,鱼鳞状 CO₂ 水合物之间不接触,在反应釜下部的鱼鳞状 CO₂ 水合物较大,上部的较小;在试验进行到 20~120 min,反应釜底部的鱼鳞状 CO₂ 水合物逐渐变

大,但生长较为缓慢,少量 CO₂ 水合物生长后,并没有诱发更多的 CO₂ 水合物生成,即大粒径天然砂对 CO₂ 水合物生成的促进效果不明显。这是因为大粒径天然砂的表面积相对较小,且大粒径天然砂之间的空隙较大,水和液态 CO₂ 聚集在反应

釜底部,润湿性较差,不利于 CO₂ 水合物的生成。

3 结论

天然砂的粒径对 CO₂ 水合物生成的促进效果有着明显差异:中等粒径天然砂的促进效果最好,生成的 CO₂ 水合物量最多,天然砂之间的空隙也生成了较多的 CO₂ 水合物;其次是小粒径天然砂,通过压降来看,小粒径天然砂体系生成 CO₂ 水合物的量仅次于中等粒径天然砂;大粒径天然砂对 CO₂ 水合物生成的促进作用最不明显,即使在添加 L-甲硫氨酸的条件下,也只在反应釜内壁发现有少量 CO₂ 水合物生成,在天然砂之间的空隙未观察到有 CO₂ 水合物的存在。

参考文献:

- [1] 李风雷,尹璐,赵吉,等.以能源转型推进“碳中和”的北欧经验借鉴与中国方案初探[J].可再生能源,2021,39(10):1308-1313.
- [2] 李文平.CO₂海底地质封存技术基础理论及现状分析[J].河南科技,2021,40(28):141-143.
- [3] 姚远欣,周雪冰,李栋梁,等.水合物法模拟海底封存 CO₂ 气体的实验[J].化工进展,2021,40(6):3489-3498.
- [4] 张又中,张兴平,檀勤良.考虑碳捕集和电转气技术耦合的多能互补系统协同规划[J].可再生能源,2021,39(8):1107-1116.
- [5] 孙玉景,周立发,李越.CO₂海洋封存的发展现状[J].地质科技情报,2018,37(4):212-218.
- [6] 王亮方,刘辉煌.CCS技术公众认知度及其影响因素的调查分析[J].湖南科技大学学报(社会科学版),2013,16(6):92-95.
- [7] 罗二辉,胡永乐,李昭.CO₂地质埋存技术与应用[J].新疆石油天然气,2013,9(3):14-21.
- [8] 张建,董国明.海洋封存二氧化碳最佳注入深度与液滴大小[J].武汉大学学报(工学版),2012,45(6):828-832.
- [9] 雷晓,邓建强,张早校.海底沉积物层 CO₂封存中水合物研究进展[J].化工进展,2012,31(6):1338-1346.
- [10] 王林军,张学民,张东,等.水合物法储存温室气体二氧化碳的可行性分析[J].中国沼气,2011,29(6):28-32.
- [11] 毛润晶,孙旭丽,孙浩晨,等.对于减排 CO₂ 的深层分析与评价[J].山西化工,2018,38(3):153-156.
- [12] 刘嘉,李永,刘德顺.碳封存技术的现状及在中国应用的研究意义[J].环境与可持续发展,2009,34(2):33-35.
- [13] Pinnelli S P, Burla S K. Are the amino acids thermodynamic inhibitors or kinetic promoters for carbon dioxide hydrates? [J].Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018,52:461-466.
- [14] Zhang Y T, Chen F L, He Y, et al. Enhanced CO₂ hydrate formation via biopromoter coupled with initial stirring activation[J].Fuel, 2022,330:125713.

Study on the formation of CO₂ hydrate promoted by amino acids in natural sand system

Dong Qingqi, Zhang Yongtao, Wang Fei, Chen Fulin

(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: It is a promising technology to store CO₂ by hydrate formation in seafloor sediments. In this paper, the evolution process of CO₂ hydrate formation promoted by amino acids in natural sand system was studied by hydrate formation test in a visible reactor. The experimental results showed that the formation rate and amount of CO₂ hydrates in 8 mmol/L L-methionine solution were significantly higher than those in deionized water system; The natural sand with medium particle size had the best promotion effect on the formation of CO₂ hydrate, and a large amount of CO₂ hydrates were generated in it, which effectively filled the gap between natural sands; Secondly, a lot of CO₂ hydrates were also generated in small size natural sand; The effect of large particle size natural sand on promoting the formation of CO₂ hydrate was not obvious, and no obvious CO₂ hydrate formation was found inside, only a small amount of CO₂ hydrates was observed on the inner wall of the reactor.

Keywords: hydrate; carbon dioxide; seafloor storage; amino acid