



Study on Carbon Storage by CO₂ Hydrate Formation in the Ion-Containing Environment

Hui Wang¹, Yi Lu¹, Xiaoxin Zhang¹, Qi Fan², Qingping Li², Lunxiang Zhang¹, Jiafei Zhao¹, Lei Yang^{1,*}, Yongchen Song¹

¹Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China

²State Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, China National Offshore Oil Corporation, Beijing, China

Email address:

wangh0319@mail.dlut.edu.cn (Hui Wang), luyi2369636377@mail.dlut.edu.cn (Yi Lu), 2878720324@qq.com (Xiaoxin Zhang), fanqi@cnooc.com.cn (Qi Fan), liqp@cnooc.com.cn (Qingping Li), lunxiangzhang@dlut.edu.cn (Lunxiang Zhang), jfzhao@dlut.edu.cn (Jiafei Zhao), leiyang@dlut.edu.cn (Lei Yang), powere@dlut.edu.cn (Yongchen Song)

*Corresponding author

To cite this article:

Hui Wang, Yi Lu, Xiaoxin Zhang, Qi Fan, Qingping Li, Lunxiang Zhang, Jiafei Zhao, Lei Yang, Yongchen Song. Study on Carbon Storage by CO₂ Hydrate Formation in the Ion-Containing Environment. *Science Discovery*. Vol. 11, No. 3, 2023, pp. 83-89.
doi: 10.11648/j.sd.20231103.11

Received: April 6, 2023; Accepted: May 8, 2023; Published: May 18, 2023

Abstract: The current greenhouse effect caused by massive CO₂ accumulation must be addressed urgently. Because of the ocean's enormous capacity, the high density of CO₂ hydrate, and the high stability of CO₂ sequestration in hydrate form, the process of hydrate generation can trap CO₂ molecules into the lattice of water molecules and is considered for the sequestration of CO₂ in hydrate form in the ocean. In this paper, molecular dynamics (MD) simulations are used to investigate the kinetic behavior of CO₂ hydrate growth in ion-containing electrolyte solutions. The mechanism of salt ion effect on hydrate growth during pressure changes is investigated. The simulations show that in the presence of salt ions, the hydrate growth rate fluctuates significantly, despite the fact that a greater driving force can facilitate the hydrate growth process. Higher pressures increase guest molecule occupancy in the hydrate cage, while the saline environment causes competition for water molecules between the hydrate cage and salt ions, increasing the proportion of empty cages. Lower pressures and the presence of salt ions reduce CO₂ molecules' selectivity for the smaller 5¹² cages, creating a barrier to hydrate growth. The findings of the study look at the microscopic mechanism of CO₂ hydrate generation in seawater and serve as a guide for future implementation of hydrate method CO₂ sequestration technology in the marine environment.

Keywords: Carbon Sequestration, Molecular Dynamics, Ion-containing Environment, CO₂ Hydrate Growth

离子体系下二氧化碳水合物形成的碳封存研究

王慧¹, 陆毅¹, 张晓鑫¹, 樊奇², 李清平², 张伦翔¹, 赵佳飞¹, 杨磊^{1*}, 宋永臣¹

¹大连理工大学能源与动力学院海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连, 中国

²中海油研究总院天然气水合物国家重点实验室, 北京, 中国

邮箱

wangh0319@mail.dlut.edu.cn (王慧), luyi2369636377@mail.dlut.edu.cn (陆毅), 2878720324@qq.com (张晓鑫), fanqi@cnooc.com.cn (樊奇), liqp@cnooc.com.cn (李清平), lunxiangzhang@dlut.edu.cn (张伦翔), jfzhao@dlut.edu.cn (赵佳飞), leiyang@dlut.edu.cn (杨磊), powere@dlut.edu.cn (宋永臣)

摘要: 当前CO₂大量累积导致的温室效应急需解决, 水合物生成过程可以将CO₂分子捕获到水分子的晶格中, 同时基于海洋容量巨大, 二氧化碳水合物密度大以及以水合物形式封存二氧化碳稳定性高的特点, 因此考虑将二氧化碳以水合物形式封存在海洋中。本文通过分子动力学(MD)模拟研究了CO₂水合物在含盐电解质溶液中生长动力学行为。探索了盐离子在压力变化过程中对水合物生长的影响机理。模拟结果显示在盐离子存在情况下, 水合物生长速率的波动较大, 尽管较大的驱动力可以促进水合物的生长过程。较高的压力可以提高水合物笼中客体分子的占用率, 含盐环境会造成水合物笼与盐离子之间的水分子竞争, 增大空笼比例。较低压力以及盐离子存在下, 会降低CO₂分子对较小的5¹²笼子的选择性, 从而起到了阻碍水合物生长的作用。研究结果从微观层次探究海水中CO₂水合物生成的作用机理, 对未来实现海洋环境下水合物法封存CO₂技术有一定的参考意义。

关键词: 碳封存, 分子动力学, 离子体系, CO₂水合物生长

1. 引言

水合物的主体分子, 即水分子间通过形成氢键, 氢键间相互结合形成的笼形孔穴将客体分子包络在其中, 形成一种特殊的非化学计量的包络化合物[1]。迄今被发现并验证的水合物晶体结构只有三种, 即I型、II型和H型。不同结构的水合物具有不同种类和配比的笼子, 空的水合物晶格就像一个高效的分子水平的气体存储器[2]。

天然气水合物在油气管道流动保障[1]、CO₂捕集与封存[3]、分离技术[4]等诸多创新应用中均得到应用。全球变暖72%是由CO₂浓度增加造成的[5], 因此CO₂的捕获和封存也引起了广泛关注[6]。近年来, 深层盐水含水层、油藏、永久冻土甚至海洋环境都被证实可以储存大量的二氧化碳, 以水合物形式封存二氧化碳要比以液态或溶解态形式封存的稳定性要高。以水合物形式封存二氧化碳就是利用CO₂水合物将CO₂分子捕获到水分子的晶格中[7]。

一般来说, 在环境温度和压力下, 一个单位体积的二氧化碳水合物可以储存160倍的气态二氧化碳[1]。基于二氧化碳水合物储存效率高与降低大气中二氧化碳浓度的迫切需要, 形成了向海底注入二氧化碳以水合物形式封存来减缓气候变暖的策略。中国海洋石油总公司已经宣布将于2021年8月正式启动首个海上二氧化碳封存示范项目, 这是中国向绿色低碳迈出的重要一步, 为实现“碳达峰和碳中和目标”探索了新途径。

如今有越来越多的研究开始围绕在海洋条件下用水合物方法封存二氧化碳上, 关于无机盐对水合物形成的影响已经做了许多实验工作。Lee和Kang [8]报道了在NaCl (3.5wt%) 溶液中生成CO₂水合物的相平衡、行为和动力学研究, 观察到水合物的相稳定性与抑制剂浓度成正比。后续的研究表明, 电解质是提高水合物平衡压力、降低水合物平衡温度的热力学抑制剂。电解质影响水合物的相平衡, 但不进入水合物相[9]。在水合物形成过程中, 盐离子与客体分子竞争水分子, 当盐离子被水溶解时, 水分子之间氢键的数量会减少。因此, 水分子很难通过氢键相互作用形成笼状簇, 笼状稳定性也降低了[10]。

近年来, 水合物成核生长[4]的MD模拟研究极大地提高了对天然气水合物形成过程的认识。实验研究由于监测技术的时间和空间限制, 关于盐离子对水合物的影响微观机制仍不清楚。分子动力学模拟作为分子尺度上揭示水合物微观性质的有力工具, 许多研究者都曾使用其来研究水

合物的形成。Liu等人[11]发现盐浓度越高, CO₂水合物的形成越慢。盐离子不能进入笼内或被笼面吸收。这表明盐离子抑制了水合物的形成和生长。Yi等人[12]研究了在NaCl和MgCl₂电解质溶液中二氧化碳水合物的形成和随后的生长。他们发现Na⁺和Mg²⁺离子与水分子相互作用, 从而限制它们形成氢键网络来包围二氧化碳。此外, Cl⁻离子由于在水化壳内停留时间较长, 与水分子的相互作用类似, 限制了水分子形成水合物结构的机会。

本文通过MD模拟研究了初始CO₂水合物种子在含盐电解质溶液中生长过程的分子机制, 分析了盐离子存在下不同压力对水合物生长速率影响, 探讨了生长过程中客体分子的占用率和笼型比率。本文旨在探究海水中盐离子存在和压力波动对水合物法封存CO₂的影响, 目前在未实现大规模试验的条件下, 提前从微观分子角度对未来实现海洋环境下水合物法封存CO₂技术进行一定程度的指导。

2. 模拟方法

本文计算晶胞初始结构大小为128Å × 36Å × 36Å, 通过将一层二氧化碳水合物晶体和对称位居其两侧的一层含盐水溶液以及CO₂气相分子连接起来创建的。CO₂水合物中CO₂分子完全占据全部5¹²笼和5¹²6²笼(共828个H₂O分子和144个CO₂分子)。含盐离子的水溶液和CO₂气相分别对称的被放置在靠近初始水合物种子旁边。NaCl溶液中1656个自由水分子, 18个氯化钠离子对(模拟海洋盐浓度3.5wt%); 气相中包含720个二氧化碳分子。初始构型如图1所示。

正式模拟开始之前需要先进行预平衡操作, 使得体系处于一个平衡状态。在260 K条件下进行1 ns的NVT模拟, 在模拟温度和压力下进行1 ns的NPT模拟, 使用Berendsen稳压器平衡模拟系统。在预平衡操作结束后, 分别在设定好的模拟温度和压力下进行正式的NPT模拟, 并保证有足够的时间观察二氧化碳水合物的生长过程。CO₂分子的力场采用TraPPE [13], 水分子的力场采用TIP4P/Ice [14], Na⁺和Cl⁻的立场采用OPLS力场[15], 这些势参数已被证明可以合理地描述离子在水溶液中的动态行为。采用SHAKE/LINCS算法将所有分子约束为刚性[16]。模拟时间步长设置为2 fs, 并使用了蛙跳算法。采用光滑粒子网格Ewald求和算法[17]计算了长程静电相互作用。非化学键相互作用的计算采用Lennard-Jones势, 近程相互作用的截止距离为1.0 nm。水和二氧化碳交叉作用的参数采用

Lorentz–Berthelot混合规则。温度由Nosé-Hoover恒温器[18]控制，压力由Parrinello-Rahman恒温器[19]控制，阻尼常数分别设置为4ps和10 ps。所有模拟均使用Gromacs 2019.4

[20]进行。周期性边界条件适用于所有三个笛卡尔方向。使用VMD [21]对轨迹进行视觉分析，使用Python开发的自定义代码进行非视觉分析。

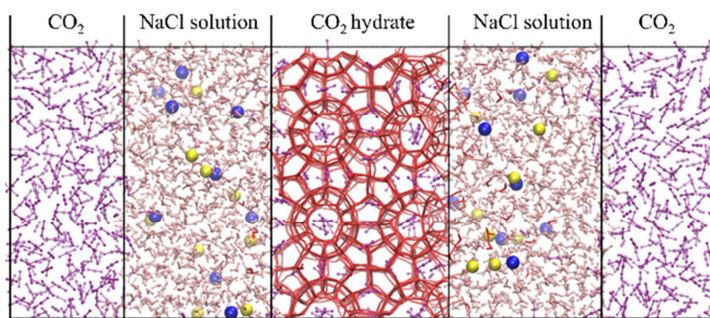


图1 CO₂水合物生长的初始构型（红色枝条：CO₂水合物种子；粉色棒状和球状：液相水；深蓝色球状：Cl⁻离子；黄色球状：Na⁺离子；紫色棒状和球状：气相CO₂）。

3. 结果与讨论

近年来关于二氧化碳水合物成核和生长也有一些报道，多项研究对二氧化碳水合物生长过程做出了很大贡献[22, 23]，但这些对二氧化碳水合物的研究大多集中在纯水体系上，尤其是缺少客体分子的笼子占用率的研究，因此，本文增加盐离子存在下二氧化碳水合物生长的笼占用率

以及笼的选择性的研究，这对未来海洋环境水合物法封存CO₂有一定的参考价值。

3.1. 盐离子存在条件下水合物生长过程

水合物的生长条件（压力和温度）影响客体分子的生长速率。本文设置了不同的模拟压力（500、750和1000 bar）和温度（260K），研究CO₂水合物的生长过程，同时增加了一组无盐离子体系用来进行对照。图2显示了在260 K和1000 bar条件下水合物生长过程的示例。

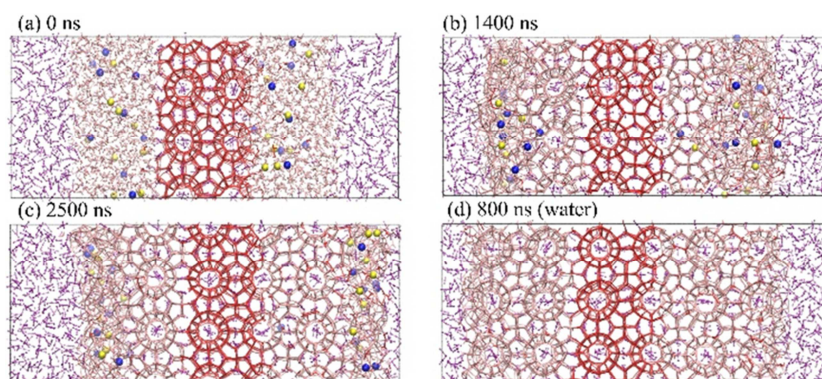


图2 260 K和1000 bar条件下CO₂天然气水合物生长过程的快照：(a)-(c)水合物依次增长；(b)盐离子存在水合物周围导致笼子不断分解重建；(d)无盐离子的对照组生长过程。

气相CO₂逐步被压缩到平衡密度，客体分子扩散到自由水相，随着气体相和水合物相中的客体分子扩散到含盐电解质溶液中，客体分子浓度逐步累加直到大于平衡值，水合物开始生长，根据先前研究报道[24]，水合物生长时总是优先消耗靠近水合物/水界面层的水分子。因此，新形成的笼状结构总是平行于水合物/水界面（图2(a)-(c)）。在水合物生长边缘逐渐接近气相时，靠近水合物/气界面的水合物笼不断分解重建，在水合物/气界面和气相的笼之间交换客体分子。但是这种生长不是无限制的，随着自由水分子的消耗殆尽，生长速度暂缓直到停止。

图2(b)观察到盐离子在水合物附近，与水合物竞争自由水，造成笼子一直处于动态生成和分解的过程中。分析原因应该是自由水层变薄，导致水中溶解的客体分子减少，

同时水中存在盐离子还有竞争水的作用，客体分子结合水分子生成水合物层的概率减低，难以稳定形成水合物。为了证明不是其他原因导致的水合物生长不充分，设置了一个对照组（图2(d)），即相同温度压力条件，液相中不含盐离子情况下，水合物在相对很短时间内就几乎可以完全生长，说明模型设置没有问题，也说明了盐离子对于水合物生长的抑制作用。

3.2. 盐离子存在条件下水合物生长速率分析

当水合物生长时，其系统势能会减少，最终达到平稳状态，则表明水合物完全生长。势能降低的速率与生长的速度相关[1]。图3为二氧化碳水合物分别在不同模拟压力

(500 bar、750 bar和1000 bar) 中生长的势能随时间变化状态。

由图3可以观察到，相同时间内 (0-500ns)，模拟压力为500 bar时，势能从-163870 KJ/mol下降到-167850 KJ/mol，势能变化3980 KJ/mol，模拟压力为750 bar时，势能从-163851 KJ/mol下降到-168188 KJ/mol，势能变化4337 KJ/mol，模拟压力为1000 bar时，势能从-163440 KJ/mol下降到-169069 KJ/mol，势能变化5629 KJ/mol，即模拟压

力越高，势能下降越多，二氧化碳水合物生长越快。同时在压力1000bar、温度260K条件下，在1400ns左右看到出现势能增大现象，这与图2(b)中出现笼子分解情况对应。同时观察其他压力发现也有类似现象。

这说明海洋环境下以水合物法封存CO₂的过程，海洋中的盐离子会在水合物生长过程中破坏水合物笼子，这对于水合物法封存CO₂的封存率会有一定的影响，关于封存部分将在后续中分析讨论。

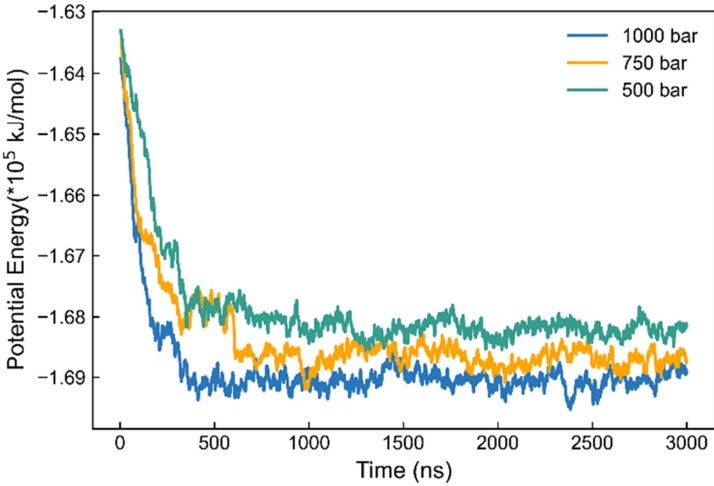


图3 不同模拟压力下水合物生长过程势能-时间图。

通过水合物笼识别算法，统计好5¹²和5¹²6²个水合物笼的数量，并根据单位时间水合物笼生长的数量，得到不同模拟压力下主要水合物生长速率如图4所示。水合物生长

速率定义为每1ns内增加的5¹²和5¹²6²个水合物笼的数量。水合物生长速率为正值表示水合物在生长，负值表示水合物在分解。

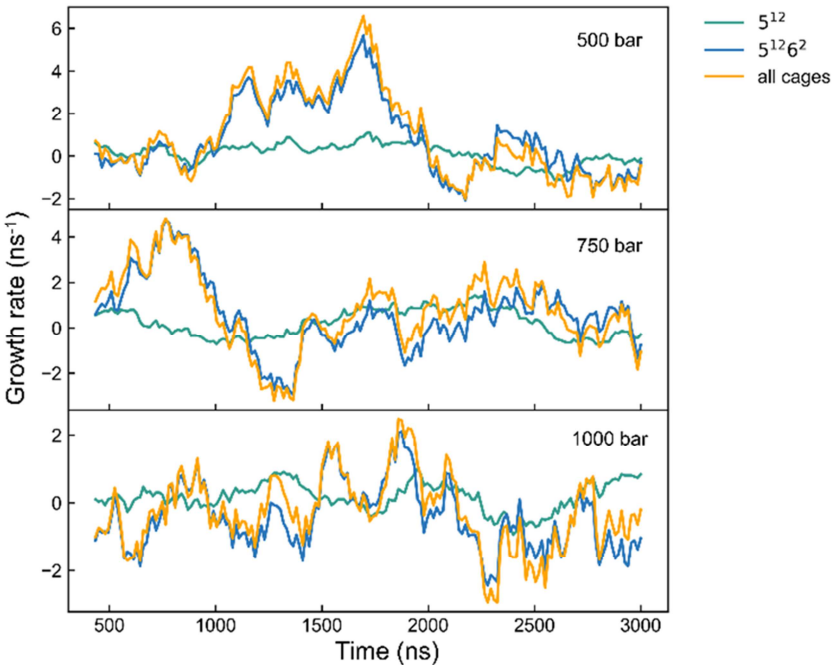


图4 不同模拟压力下水合物生长速率。

从图4可以观察到，与1000 bar时的生长速率相比，500 bar生长速率明显波动较大。压力越高笼子生长速率越平稳，说明笼子动态的生长和解离的过程较少。笼子的生长

速率与势能的变化时可以对应的，两种结果均证实了较高的压力促进水合物的生长过程，但是仍然受体系中盐离子的影响。说明在较小的驱动力下，水合物生长模拟时间也

会延长。图3势能的演化也证实了这一结论。这一现象证实了增加驱动力可以促进水合物的生长过程。此外,还发现在盐离子存在情况下,水合物生长速率的波动较大,尽管较大的驱动力可以促进水合物的生长过程。

本文中涉及的水合物笼识别算法,主要是将两个水分子之间的距离小于3.5 Å定义为连通水分子;然后从连通性网络中得到五元环和六元环;最后从连通性关系中识别出半笼和完全笼。

3.3. 客体分子笼占用率及笼型比例分析

水合物的生长过程可以将客体分子封装在笼中。不同的相平衡条件会导致不同的封存率。为了考察海洋中不同

压力条件下水合物法封存CO₂的效率,通过统计二氧化碳占据的5¹²和5¹²6²笼型数量计算了在不同模拟压力及无离子对照的笼子占用率。

如图5所示,可观察到随着压力的增大,二氧化碳占据的笼子比例逐渐增加,说明空笼子的比例逐渐减少。推测原因为较高的压力可以帮助支持客体分子占据住笼子,减少空笼的比例。在相同压力条件下(1000 bar),纯水比盐水条件下生成的二氧化碳占据的笼子比例多,空笼子的比例更小。这种现象可以归因于水合物笼与盐离子之间的水分子竞争,增加了空笼的不稳定性。这之前出现的盐离子存在于水合物周围导致笼子分解时可以对应的。

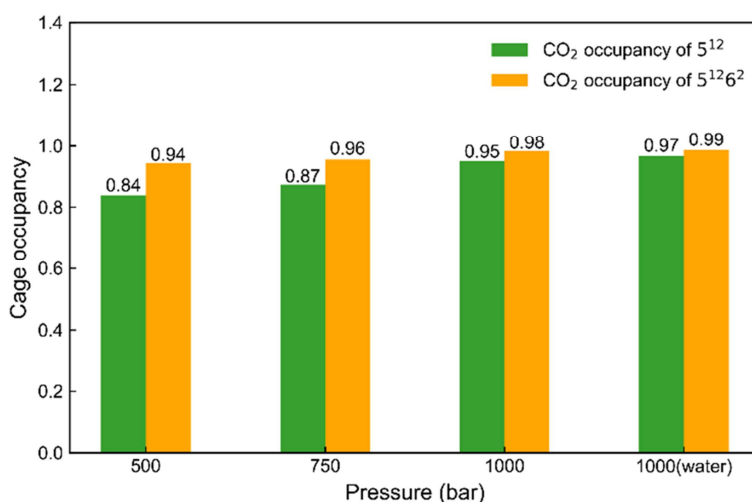


图5 不同模拟压力及无离子对照的笼子占用率。

海洋环境下以水合物方法封存CO₂,由于盐离子的存在以及不同相平衡条件,都会对CO₂封存率产生影响,空笼率的不稳定性会影响封存效率甚至封存安全。因此后续

研究精力应该多投入到这方面。图6显示了不同模拟压力及无离子对照下客体分子在5¹²和5¹²6²笼之间的选择性分析结果。

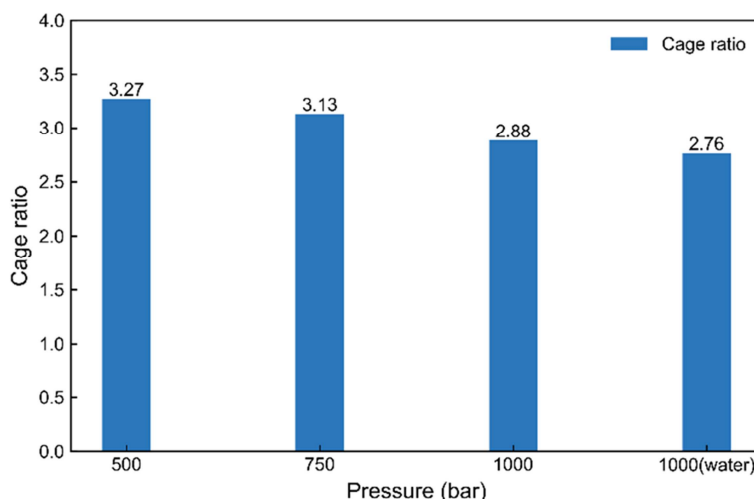


图6 不同模拟压力及无离子对照的笼型比率。

为了减少初始设置的影响,这里只分析了新形成水合物晶体的数据。其中,笼型比率的定义为:已被占用5¹²6²笼数与已被占用5¹²笼数之比。标准SI水合物笼型比率为3,通过

观察可以看出随着压力增加,笼型比率值逐渐减小,说明在较低压力条件下,CO₂分子进入较小的5¹²笼的限制更大,导致被CO₂分子占据的5¹²笼数量减少,从而笼型比率值降低;

通过对比是否含盐离子体系可以观察到: 含盐离子条件下, 笼型比率值更高; 可以说明盐离子存在的情况下, 对于 CO_2 分子对 5^{12} 和 $5^{12}6^2$ 笼的笼型选择性是有影响的, 具体来说就是盐离子存在会增大 CO_2 分子进入较小的 5^{12} 笼子的难度。

4. 结论

本文通过MD模拟研究了 CO_2 水合物在含盐电解质溶液中生长动力学。观察了初始 CO_2 水合物种子在含盐电解质溶液下的水合物生长行为, 新形成的笼状结构总是平行于水合物/水界面。但随着自由水分子的消耗殆尽, 生长速度暂缓直到停止。探讨了二氧化碳水合物生长速率, 发现在盐离子存在情况下, 水合物生长速率的波动较大, 尽管较大的驱动力可以促进水合物的生长过程。考察了压力和是否含盐对水合物生长客体分子占用率以及笼的选择性的影响。较高的压力有利于客体分子占据笼子, 从而减少空笼的比例。在相同压力下, 含盐环境中水合物笼与盐离子之间的水分子竞争, 增加了空笼的不稳定性, 空笼比例更大。较低压力以及盐离子存在下, 都会阻碍 CO_2 分子进入较小的 5^{12} 笼。压力和盐离子影响 CO_2 分子对水合物小笼子的选择性, 从而起到了阻碍水合物生长的作用。

海洋中成分复杂, 温压变化不稳定, 本研究只在有限变量控制范围内从微观层次探索海洋环境下水合物法封存 CO_2 的部分规律, 希望以后研究尽量还原海洋条件, 更全面了解该技术的具体规律, 以指导未来实际封存工作。

致谢

本文研究工作得到国家自然科学基金(U19B2005)、中央高校基本科研业务费(DUT22QN239)的支持。

参考文献

- [1] Sloan E D, Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. 2008: 268.
- [2] Sloan Jr E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. Nature, 2003, 426 (6964): 353-359.
- [3] Liu Y, Zhang L, Yang L, et al. Behaviors of CO_2 Hydrate Formation in the Presence of Acid-Dissolvable Organic Matters [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55 (9): 6206-6213.
- [4] Lu Y, Sun L, Guan D, et al. Molecular behavior of CO_2 hydrate growth in the presence of dissolvable ionic organics [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131176.
- [5] Edenhofer O. Climate change 2014: mitigation of climate change [M]. 3. Cambridge University Press, 2015.
- [6] Kong L, Zou S, Mei J, et al. Outstanding Resistance of H_2S -Modified Cu/TiO_2 to SO_2 for Capturing Gaseous HgO from Nonferrous Metal Smelting Flue Gas: Performance and Reaction Mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (17): 10003-10010.
- [7] Jia B, Tsau J-S, Barati R. A review of the current progress of CO_2 injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs [J]. Fuel, 2019, 236: 404-427.
- [8] Lee J-W, Kang S-P. Phase Equilibria of Natural Gas Hydrates in the Presence of Methanol, Ethylene Glycol, and NaCl Aqueous Solutions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (14): 8750-8755.
- [9] Sloan Jr E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases [M]. CRC press, 2007.
- [10] Seol J, Koh D Y, Cha M, et al. Experimental verification of anomalous chloride enrichment related to methane hydrate formation in deep-sea sediments [J]. AIChE journal, 2012, 58 (1): 322-328.
- [11] Liu C, Zhou X, Liang D. Molecular insight into carbon dioxide hydrate formation from saline solution [J]. RSC Advances, 2021, 11 (50): 31583-31589.
- [12] Yi L, Liang D, Zhou X, et al. Molecular dynamics simulations of carbon dioxide hydrate growth in electrolyte solutions of NaCl and MgCl_2 [J]. Molecular Physics, 2014, 112 (24): 3127-3137.
- [13] Michalis V K, Costandy J, Tsimpanogiannis I N, et al. Prediction of the phase equilibria of methane hydrates using the direct phase coexistence methodology [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 142 (4): 044501.
- [14] Abascal J L F, Sanz E, García Fernández R, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122 (23): 234511.
- [15] Jorgensen W L, Madura J D, Swenson C J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106 (22): 6638-6646.
- [16] Hess B, Bekker H, Berendsen H J C, et al. LINCS: A Linear Constraint Solver for molecular simulations [J]. Journal of Computational Chemistry, 1997, 18 (12): 1463-1472.
- [17] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method [J]. The Journal of Chemical Physics, 1995, 103 (19): 8577-8593.
- [18] Hoover W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions [J]. Physical review A, 1985, 31 (3): 1695.
- [19] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method [J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52 (12): 7182-7190.
- [20] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers [J]. SoftwareX, 2015, 1-2: 19-25.
- [21] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14 (1): 33-38.
- [22] Bai D, Chen G, Zhang X, et al. Microsecond molecular dynamics simulations of the kinetic pathways of gas hydrate formation from solid surfaces [J]. Langmuir, 2011, 27 (10): 5961-5967.

- [23] Buanes T, Kvamme B, Svandal A. Computer simulation of CO₂ hydrate growth [J]. Journal of crystal growth, 2006, 287 (2): 491-494.
- [24] Pang J, Liang Y, Masuda Y, et al. Structural Transition of the Methane–Ethane Mixture Hydrate in a Hydrate / Water / Hydrocarbon Three-Phase Coexistence System: Effect of Gas Concentration [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8 (45): 16924-16937.