

HCFC141b 乳液及微乳液体系水合物 生成过程实验研究

李娜, 郭云飞, 覃小焕, 彭喜魁

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为促进制冷剂快速生成水合物, 首先利用高剪切混合乳化机制备 HCFC141b 乳液来增大两相界面, 考察了剪切乳化时间、环境浴温度、HCFC141b 浓度、“记忆效应”和高浓度表面活性剂对 HCFC141b 乳液水合反应过程的诱导时间和过冷度的影响. 以此为基础, 由 T20/卵磷脂复配表面活性剂和 T80 研制热力学稳定的 HCFC141b 微乳液来提高两相相容性, 揭示了 HCFC141b 微乳液水合反应过程中的晶体生长特征. 微乳液中 HCFC141 水合物晶体均匀快速生长, 与乳液水合反应相比, 其诱导时间和过冷度大大减小. 该研究为有效促进水合物结晶开辟了新途径.

关键词: HCFC141b 水合物; 乳液; 微乳液; 诱导时间; 过冷度

中图分类号: O643.12; TK121 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)02-0119-06

Experimental Study on Hydrate Formation Process from HCFC141b Emulsion and HCFC141b Micro-Emulsion

LI Na, GUO Yunfei, QIN Xiaohuan, PENG Xikui

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The way by increasing the interface and compatibility between refrigerant and water to promote the rapid formation and growth of refrigerant hydrate is investigated. HCFC141b emulsion was prepared by high-pressure cutting method to increase the interface. The influencing factors, including emulsification time, bath temperature, HCFC141b content ‘memory effect’ and high-concentration surfactants, on induction time and supercooling degree of HCFC141b hydration are studied. Then, the thermodynamically stable HCFC141b micro-emulsion is successfully prepared with aid of T20/lecithin compound surfactants and T80 single surfactant to increase the compatibility of refrigerant and water. The characteristics of hydrate formation of HCFC141b micro-emulsion were revealed. The results have shown that low bath temperature, optimum HCFC141b mass concentration as well as long emulsification time are conducive to hydrate formation from HCFC141b emulsion; the ‘memory effect’ has an important role in the promotion of hydration but does not accumulate; the surfactants T20, T80, SDS, SDBS and soybean lecithin have different influencing degrees on the promotion of hydration and there exists an idea concentration of each surfactant; HCFC141b can form hydrate rapidly and uniformly in the micro-emulsion. Compared with that of hydrate formed from HCFC141b emulsion, the induction time and supercooling degree of hydration from HCFC141b micro-emulsion are greatly reduced, which indicates that increasing the compatibility of refrigerant and water by preparation of micro-emulsion is a new way to promote refrigerant hydrate crystallization.

Keywords: HCFC141b hydrate; emulsion; micro-emulsion; induction time; supercooling degree

蓄冷技术利用相变材料的相变潜热存储冷量,可实现能量供需平衡、移峰填谷、降低能耗。制冷剂气体水合物的相变潜热与冰的蓄冷密度相当,相变温度($5\sim 12\text{ }^{\circ}\text{C}$)与一般空调的工况相适应,蓄冷效率高,被公认为是具有良好发展前景的新一代蓄冷工质^[1-2]。由于绝大多数制冷剂都难溶于水,低的溶解度及扩散速度阻碍了水和制冷剂的接触传质,水合反应发生在有限的相界面,导致水合物生成诱导期长、过冷度大、生成速度慢^[3-4]。因此,实现制冷剂水合物蓄冷技术的关键是增大相界面和两相相容性,促进制冷剂与水的传热传质,以便缩短水合反应诱导期,减小过冷度。对此,目前研究较多的促晶方法是在蓄冷系统和装置内引入机械扰动^[3-4]、施加电磁场^[5]或超声波作用^[6],或者向多相混合体系内加入添加剂^[7-8]。但是,两相混合体系仍为热力学不稳定的粗分散体系,相界面很不稳定,界面大小难以控制,在无搅拌作用下两相分层,为维持较大的相界面需要消耗较高能耗。目前,尚未见关于制冷剂和水形成热力学稳定混合体系的研究。近几年,有学者指出通过研制热力学稳定的微乳液来实现促晶目的是今后迫切需要开展的研究方向之一,但是至今尚未见到相关研究报道。

低压制冷剂 HCFC141b($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$, R141b)在常压下可生成Ⅱ型水合物,是研究较多的蓄冷材料^[9-10]。本文首次制备了热力学稳定的 HCFC141b 微乳液,揭示了 HCFC141b 微乳液水合反应过程中的晶体生长特征,为促进制冷剂均匀快速发生水合反应提供了新方法。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

HCFC141b 质量分数大于等于 99.5%,由浙江三环化学试剂有限公司生产;十二烷基硫酸钠(SDS)为分析纯,由天津市河北区海晶精细化工厂生产;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)质量分数大于等于 90.0%,由天津市河北区海晶精细化工厂生产;吐温 80(T80)为化学纯,由天津市化学试剂六厂生产;吐温 20(T20)为化学纯,由上海山浦化工有限公司生产;大豆卵磷脂由天津市百世化工有限公司生产。

HCFC141b 乳液体系水合反应实验装置由低温恒温槽、烧瓶、数显搅拌系统、温度测定系统组成。低温恒温槽(BC-2001)为黄骅市振兴机电仪器厂生产,控温精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;温度测定系统包括 Z 型 PT100 热电阻(精度为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)和数字显示控制仪

(型号为 SWP-C801-00-12-N),由昌晖自动化系统有限公司生产。HCFC141b 微乳液体系水合实验采用图 1 所示的可视化装置,由透明低温恒温槽、玻璃反应釜、数显电动机、温度采集器、图像采集器和计算机组成。透明低温恒温槽(DC-10T)为宁波天恒仪器厂生产;温度采集器包括数据采集卡(XM-USB2.0-4)和热电阻(PT100,测量精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)为西安新敏电子科技有限公司生产;图像采集器包括单筒视频显微镜(MZD0745)和冷光源,为上海光学仪器五厂生产;高建剪切混合乳化机(BME100L)为上海威宇机电制造有限公司生产;分析天平(BS110S)为北京赛多利斯天平有限公司生产;高速冷度离心机(TGL16M)为湖南凯达科学仪器有限公司生产。

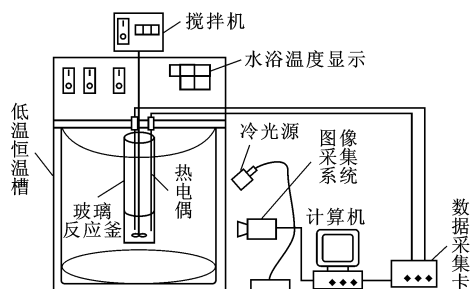


图1 HCFC141b微乳液体系水合反应实验装置图

1.2 实验方法

水合反应实验开始之前,低温恒温槽环境浴(乙醇/水混合物)温度为 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将配制好的反应料液放入环境浴中,待反应料液温度恒定时将低温恒温槽环境浴温度调至预定温度,反应釜开始降温。HCFC141b 水合物生成的临界温度为 $8.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此待反应器内温度降至近 $8.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始计时,并跟踪记录反应釜温度,观察实验现象。诱导时间为釜温从 $8.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始到试样温度突然上升时所经历的时间。过冷度为水合物生成的临界温度($8.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)与水合物生成的实际温度之差。微乳液体系水合反应过程中低温恒温槽温度均设定为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$,利用图像采集器及温度采集器对反应过程现象和温度自动定时采集。

2 实验结果与讨论

2.1 剪切乳化时间对水合反应过程的影响

高速剪切乳化法可以使不相容的两相被打碎细化,促进两相混合均匀。为考察高速剪切乳化法制备乳液对混合体系水合反应过程的影响,将 111.2 g $\omega(\text{T80})=10\%$ 的水溶液与 37.5 g HCFC141b 混合

得到 $w(\text{HCFC141b}) = 25.2\%$ 的混合液,在 3 000 r/min 高剪切速度下对该混合液分别进行 10 min 和 20 min 的剪切乳化,制得白色粗乳液.将该粗乳液放入低温恒温槽浴中进行水合反应实验,并与不经过高速剪切乳化的混合液水合实验结果进行对比.每次水合反应过程均在电动搅拌棒的搅拌作用下进行,转速均为 120 r/min,以促进传热并减小反应釜内料液各处温差.由水合实验观察到,水合物首先在烧瓶底部和壁面生成,随着水合物的增多,呈现泥浆状,最后逐渐结成块状,直至搅拌棒停止转动.表 1 表明,经过剪切乳化后的乳液比未经剪切乳化的混合液更易于发生水合反应,而且剪切乳化时间越长,HCFC141b 形成水合物的诱导时间越短,过冷度越小.这是因为较长的高速剪切乳化时间可以使两相混合体系的液滴更小更均匀,可增大反应的相界面积,同时增大传质传热,从而有利于水合物的快速形成.乳化时间从 10 min 增大到 20 min 时,诱导时间和过冷度分别仅减小 2.5 min 和 0.2 $^{\circ}\text{C}$.考虑到实验过程的能耗,后续实验剪切乳化时间均为 10 min.

表 1 剪切乳化时间对 HCFC141b 水合反应的影响

剪切乳化时间/min	0	10	20
诱导时间/min	30.5	21.0	18.5
过冷度/ $^{\circ}\text{C}$	7.3	5.8	5.6

2.2 反应环境浴温度对水合反应过程的影响

100 g $w(\text{SDBS}) = 0.5\%$ 的水溶液与 50 g $w(\text{HCFC141b}) = 33.3\%$ 的溶液混合,利用高速剪切混合乳化法制备乳液,分别在不同环境浴温度、搅拌棒转速均为 420 r/min 的条件下进行水合反应实验.

图 2 表明,环境浴温度越低,则诱导时间越短,说明较低的环境浴温度更有利于水合物成核与结晶,这是因为其对水合物成核提供的驱动力较大.但是,环境浴温度从 -0.8°C 降至 -6.9°C 时,诱导时

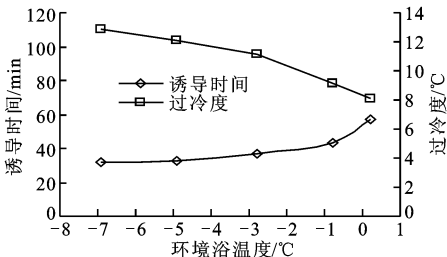


图 2 环境浴温度对诱导时间和过冷度的影响

间仅减少了 11 min,说明诱导时间随温度的变化在 -0.8°C 以下较为缓慢,较低的环境浴温度还使过冷度增大,相应地能耗也会随之增大.

2.3 HCFC141b 浓度对乳液水合反应过程的影响

在环境浴温度为 -6.9°C 和搅拌棒转速为 420 r/min 的实验条件下,研究了乳液中 HCFC141b 浓度对水合反应的影响,水相均为 $w(\text{SDBS}) = 0.5\%$ 的 100 g 水溶液.

图 3 表明,HCFC141b 的浓度并非越大越有利于水合物的生成,而是存在一个最佳值.当 $w(\text{HCFC141b}) = 30.4\%$ 时,诱导时间和过冷度都达到最低值,分别为 31 min、12.45 $^{\circ}\text{C}$.由 HCFC141b 的水合反应方程式^[5]

$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F} + 17\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O} + \Delta H$ 可知,HCFC141b 反应计量比(质量分数)为 27.6%.由图 3 得到的最佳质量分数 30.4%接近于该反应计量比浓度,当 HCFC141b 浓度与反应计量比浓度接近且稍过量时,最有利于水合物的形成.

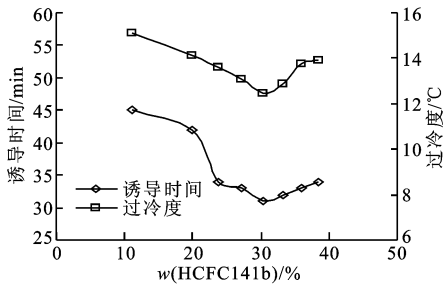


图 3 HCFC141b 质量分数对诱导时间和过冷度的影响

2.4 “记忆效应”对水合反应过程的影响

在环境浴温度为 -6.9°C 、搅拌棒转速为 420 r/min 的实验条件下,对由 100 g $w(\text{SDBS}) = 0.5\%$ 的水溶液与 50 g $w(\text{HCFC141b}) = 33.3\%$ 形成的乳液连续进行了 7 次水合物形成与分解实验,以考察“记忆效应”的影响,结果见表 2.图 4 结果也表明,HCFC141b 水合物生成过程中有明显“记忆效应”,在第 1 次水合物生成后,第 2 次及以后的水合反应诱导时间和过冷度都更小,类似于天然气水合物生成过程的“记忆效应”.但是,第 2 次以后所需的诱导时间和过冷度不再明显下降,可见 HCFC141b 水合物的“记忆效应”并不是随着水合物生成次数的增加而产生累积效果,仅在第 2 次生成水合物时有明显的促进效果.图 4 还表明,2 次平行实验得到的水合曲线变化规律一致,实验重复性良好.

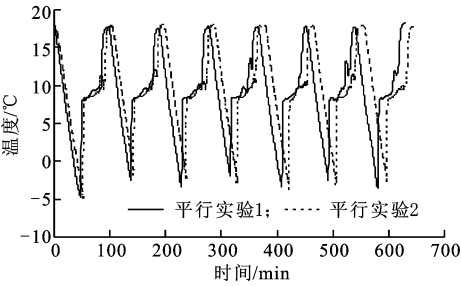


图 4 HCFC141b 乳液水合曲线

表 2 HCFC141b 水合反应过程中的“记忆效应”

水合反 应次数	诱导时间/min		过冷度/℃	
	平行	平行	平行	平行
	实验 1	实验 2	实验 2	实验 1
1	30.0	31.0	13.1	13.3
2	23.0	22.0	11.0	10.3
3	24.0	23.5	11.9	10.7
4	21.0	24.5	10.4	11.3
5	25.0	27.0	11.8	12.4
6	22.5	25.0	11.0	11.5
7	24.5	24.0	12.0	11.1

2.5 高浓度表面活性剂对水合反应过程的影响

添加高浓度表面活性剂有利于将更多制冷剂溶于水,有利于产生更大的相界面,但是关于高浓度表面活性剂对制冷剂水合反应影响的研究很少,对低浓度表面活性剂的研究也主要集中于 SDS 和 SDBS 等阴离子表面活性剂.图 5 对比了几种不同浓度的非离子表面活性剂(T20 和 T80)、阴离子表面活性剂(SDS 和 SDBS)、两性离子表面活性剂(大豆卵磷脂)等对 HCFC141b 水合物形成过程的影响,水合反应环境浴温度为 1℃,搅拌棒转速为 120 r/min,水相和 HCFC141b 的质量分别为 100 g 和 37.5 g,即 $w(\text{HCFC141b})=27.3\%$.图 5 表明,通过添加各种表面活性剂可有效促进 HCFC141b 水合反应,不同种类表面活性剂的促进效果不同,但其浓度均存在一个最佳值,高于该值时,诱导时间和过冷度不再继续减小,甚至还会增大.当 $w(\text{SDBS})>1\%$ 时,诱导时间可降至 18.5 min 以下;当 $w(\text{SDS})=10\%$ 时,诱导时间和过冷度最低可降至 13 min 和 5.7℃;当 $w(\text{T20})=17\%$ 时,诱导时间和过冷度最低降至 12 min 和 5.8℃; $w(\text{T80})=10\%$ 为最佳质量分数,诱导时间最低降至 30.5 min;卵磷脂质量分数达到 6%以后时,诱导时间不再继续降低.

2.6 HCFC141b 微乳液水合反应过程

由上述分析可知,水相中存在较低浓度的 SD-

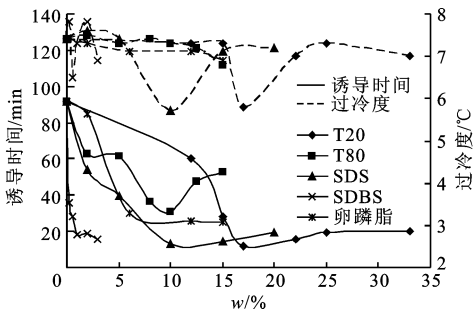


图 5 表面活性剂浓度对诱导时间和过冷度的影响

BS、SDS 和卵磷脂即可有效减小水合反应诱导时间和过冷度,但是 SDBS 和 SDS 在水中的浊度较高,常温下已溶解的水溶液($w(\text{SDS})=3\%$, $w(\text{SDBS})=2\%$),当温度降至 4℃时,即分别析出白色固体,因此 SDS 和 SDBS 不适合用于 HCFC141b 微乳液的制备. T20 和 T80 与水有很好的互溶性,在高浓度下均可有效减小水合反应诱导时间和过冷度,大豆卵磷脂在 HCFC141b 中有较好的溶解性.因此,在微乳液制备过程中选择 T20、T80 为水相表面活性剂,选择卵磷脂为有机相表面活性剂.实验发现, T20 和卵磷脂复配时, HCFC141b 在水相中的溶解度较高,而 T80 单独作为表明活性剂时, HCFC141b 在水相中的溶解度高于将 T80 与卵磷脂进行复配的溶解度.最终确定微乳制备方法是:在 $w(\text{T20})=29\%$ 的水溶液中滴加含卵磷脂(质量分数为 12%)的 HCFC141b,制得 $w(\text{HCFC141b})=16.7\%$ 的透明微乳液;在 $w(\text{T80})=30\%$ 的水溶液中滴加 HCFC141b,制得 $w(\text{HCFC141b})=16.8\%$ 的透明微乳液.微乳液为外观透明或半透明的热力学稳定溶液,在静态下长期放置或在 10 000 r/min 的转速下离心处理后均不分层.

在环境浴温度为 1℃、搅拌速度为 180 r/min 的可视化水合反应实验装置中测试了上述两种微乳液的水合反应过程,并与两种粗乳液的水合反应过程进行了对比.两种粗乳液分别是 $w(\text{T20})=17\%$ 的水相与 HCFC141b 的混合液($w(\text{HCFC141b})=14.2\%$),以及 $w(\text{T80})=10\%$ 的水相与 HCFC141b 的混合液($w(\text{HCFC141b})=15.4\%$).由图 6 所示结果可知,微乳液比乳液更快地生成水合物,效果最明显的是添加 T20/卵磷脂复配表面活性剂制备的 HCFC141b 微乳液,其第 1 次和第 2 次水合物生成的诱导时间分别为 43 min 和 13 min.另外,两种微乳液体系的诱导时间相差较大,说明 HCFC141b 微乳液生成水合物的诱导时间与其组成配比有很大关系,添加合适组成和配比的添加剂才能更有效地促

进水合反应. 另外,还进行了同样操作条件下无任何添加剂的 HCFC141b 水合反应实验,诱导时间和过冷度分别为 79 min 和 7.4 ℃. 与此相比,具有合适组成的微乳液具有更低的诱导时间和过冷度. 这说明制冷剂微乳液不但为其水合反应提供了稳定的两相混合体系,而且显示出较好的促晶效果.

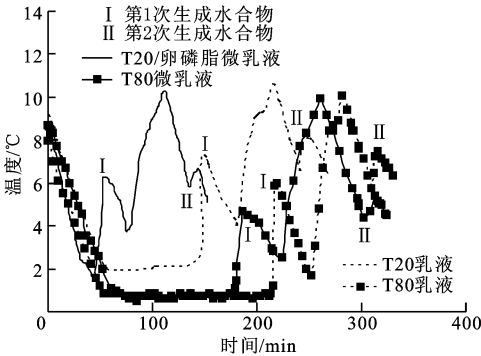


图 6 HCFC141b 微乳液水合反应过程

图 7、图 8 为微乳液水合物生长过程图像. 在过冷度条件下,透明的微乳液中首先出现肉眼可见的少量细小晶体,然后在短时间内晶体迅速均匀增多并长大,细小密集的片状晶粒很快充满整个溶液. 从出现细小晶体到溶液内全部聚集大量晶粒仅需 3~5 min. 随后,在气液界面靠近反应器壁面处逐渐有水合物晶体生长到液面以上,呈参差不齐的鳞角形状,这是由于在壁面附近过冷度较大,使其沿壁面生长形成的. Englezos 等^[11]通过对粗混合体系研究后曾提出:“在水合物形成过程中,如果液相达到均匀过饱和,则可发生液相中各处均匀成核的情况”,对此 Sloan^[12]提出异议,认为分布于液相主体中的晶核只是由于在气液界面形成的晶核群被搅拌扰动后

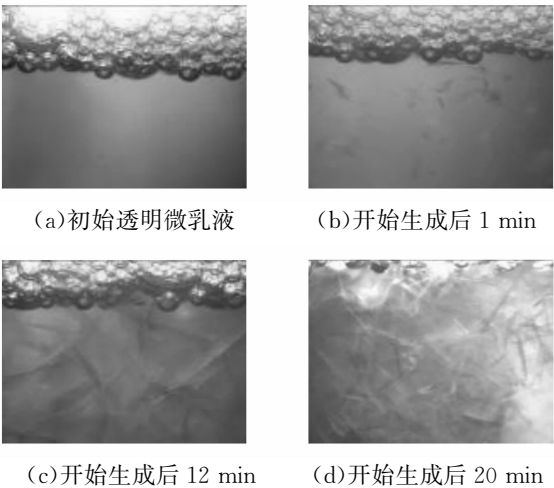


图 7 HCFC141b 微乳液水合过程体视显微镜自动跟踪拍摄

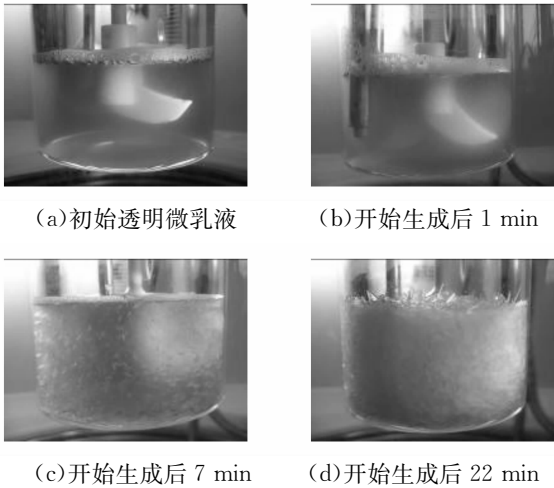


图 8 HCFC141b 微乳液水合过程数码相机拍摄

分散到液相主体中产生的表观现象. 通过分析图 7、图 8 所有的实验现象,可证实 Englezos 等所提出的观点是可信的. 前述粗乳液生成的水合物为大块状固体,而由微乳液生成的水合物为均匀的细小颗粒,相比粗乳液形成的大块固体具有更好的容积装填效率和质传热性能,在蓄冷领域具有潜在应用前景.

3 结 论

(1)通过高速剪切乳化法制备的 HCFC141b 粗乳液以及较低的环境浴温度均可有效促进 HCFC141b 水合反应. HCFC141b 的最佳质量分数为 30.4%,略大于其反应计量浓度.“记忆效应”可促进水合反应,但促进作用不具有累加效应.

(2)T20、T80、SDS、SDBS 和大豆卵磷脂等不同表面活性剂均可促进 HCFC141b 水合反应,其影响作用程度不同,但是均存在最佳浓度.

(3)由 T20/卵磷脂复配表面活性剂水溶液和 T80 水溶液均可制备稳定透明的 HCFC141b 微乳液. 在一定过冷度下,微乳液能均匀快速生成大量水合物晶体颗粒,水合反应速率与其组成有密切关系. 与相同操作条件下的 HCFC141b 粗乳液混合体系水合反应过程相比,微乳液水合物生成的诱导时间和过冷度显著减小,达到了有效促晶的目的.

参考文献:

[1] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
[2] 李刚, 谢应明, 刘道平. 蓄冷空调新工质-气体水合物

- 的替代选择概述[J]. 制冷学报, 2008, 28(3): 18-23.
- LI Gang, XIE Yingming, LIU Daoping. New type gas hydrate cool-storage media[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 28(3): 18-23.
- [3] 徐永松, 童明伟. 新型蓄冷工质气体水合物研究现状及其应用[J]. 制冷与空调, 2006, 20(4): 94-100.
- XU Yongsong, TONG Mingwei. Presents the state on the research of new-type cool storage medium gas hydrate and its application[J]. Refrigeration and Air-Condition, 2006, 20(4): 94-100.
- [4] 杨亮, 樊栓狮, 郎雪梅. 气体水合物在空调蓄冷中的应用研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(9): 33-37.
- YANG Liang, FAN Shuanshi, LANG Xuemei. Application prospects of gas hydrate as cool storage media in air-conditioning[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(9): 33-37.
- [5] 刘勇, 郭开华, 梁德青, 等. 在磁场作用下 HCFC-141b 制冷剂气体水合物的生成过程[J]. 中国科学: B 辑, 2003, 33(1): 89-96.
- [6] 刘永红, 郭开华, 梁得青, 等. 超声波对 HCFC-141b 水合物结晶过程的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(12): 21-23.
- LIU Yonghong, GUO Kaihua, LIANG Deqing, et al. Experimental study on crystallizing process of HCFC-141b hydrate by ultrasonic[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 24(12): 21-23.
- [7] 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.
- [8] 李金平, 吴疆, 梁德青, 等. 纳米流体中气体水合物生成过程的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(3): 365-368.
- LI Jinping, WU Jiang, LIANG Deqing, et al. Experimental study on formation process of gas hydrate in nanofluids[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(3): 365-368.
- [9] 李金平, 郭开华, 梁德青, 等. 铁丝对 HCFC-141b 气体水合物生成过程的显著影响[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(7): 767-770.
- LI Jinping, GUO Kaihua, LIANG Deqing, et al. Distinct influence of iron rod on the formation of the HCFC-141b gas hydrate[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(7): 767-770.
- [10] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青, 等. HCFC-141b 乳化液生成气体水合物[J]. 化工学报, 2007, 58(3): 728-732.
- ZHOU Xitang, FAN Shuanshi, LIANG Deqing, et al. HCFC-141b hydrate formation from its emulsion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(3): 728-732.
- [11] ENGLEZOS P, KALOGERAKIS N, DHOLABHAI P D, et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(11): 2647-2658.
- [12] SLOAN E D, KOH C. Clathrate hydrates of natural gases [M]. 2nd ed. New York, USA: Marcel Dekker, 1998.

(编辑 杜秀杰)