

小型气体水合物蓄冷装置的实验研究

谢应明¹, 刘道平¹, 刘妮¹, 梁德青², 郭开华², 樊栓狮²

(1. 上海理工大学制冷技术研究所, 200093, 上海; 2. 中国科学院广州能源研究所, 510640, 广州)

摘要: 采用一种内置换热、外置促晶式小型气体水合物蓄冷装置, 以 HCFC-141b 气体水合物为蓄冷工质, 测试和计算了气体水合物蓄冷过程中蓄冷量、生长速率、水合率以及总体换热系数等特性参数值, 详细考察了换热器种类、十二水合硫酸钠(SDS)的含量、各种促晶方式(连续促晶、促晶 5 min 以及融冰快速成核)等因素对以上特性参数的影响。实验结果表明: 采用带垂直金属翅片的换热器相对于采用光管换热器, 可以大大提升蓄冷性能, 而且在此基础上, 通过添加质量分数为 0.04% 的 SDS, 可以进一步提升性能。对于 3 种促晶方式的研究结果表明: 连续促晶具有最好的蓄冷效果, 但会额外增加能耗并诱发装置故障; 融冰快速成核的蓄冷效果最差, 但不需要促晶泵, 值得进一步深入研究; 促晶 5 min 的蓄冷效果处于中间状态, 是目前最具有应用价值的一种促晶方式。

关键词: 气体水合物; 蓄冷; 换热器; 十二水合硫酸钠; 促晶

中图分类号: TB69 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)05-0573-05

Experimental Research on Performance of Small Scale Cool Storage Apparatus with Gas Hydrate

XIE Yingming¹, LIU Daoping¹, LIU Ni¹, LIANG Deqing², GUO Kaihua², FAN Shuanshi²

(1. Institute of Refrigeration Technology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: HCFC-141b hydrate was adopted as the cool storage medium in a small scale cool storage apparatus. Some parameters in the process of cool storage were tested and calculated including cool storage amount, growth velocity, hydrate packed factor(HPF) and general heat transfer coefficient. The effect of different heat exchangers, sodium dodecyl sulfate(SDS) concentration, and crystallization enhancement methods on these characteristic parameters were examined. The experiment results indicate that compared with using the bare pipe heat exchanger, using the heat exchanger with vertical metal fins can improve cool storage performance greatly, and adding SDS with concentration of 0.04% can further improve cool storage performance. The continuous crystallization enhancement has the best cool storage effect in the three crystallization enhancement methods but it will cause extra power consumption and apparatus malfunction. The cool storage effect with the fast nucleation from melting ice is the worst but crystallization enhancement pumps are not needed. It appears that the crystallization enhancement for five minutes has the greatest application potential currently.

Keywords: gas hydrate; cool storage; heat exchanger; SDS; crystallization enhancement

气体水合物因其相变潜热与冰相当, 相变温度在 5~12 ℃ 之间, 因此可以作为蓄冷工质。其克服了冰(蓄冷效率低)、水(蓄冷密度小)、共晶盐(换热效率低, 易老化失效)等常规蓄冷介质的弱点, 成为前

2 蓄冷过程分析计算

2.1 蓄冷量计算

取蓄冷槽为控制体,那么由能量平衡可以推出如下公式

$$Q_s = C_f \dot{m}_f \int_0^\tau (T_{f,out} - T_{f,in}) d\tau - \bar{U}_k \int_0^\tau (T_{sur} - T_w) d\tau \quad (1)$$

或

$$Q_s = C_f \dot{m}_f \sum_{i=1}^n (T_{f,out,i} - T_{f,in,i}) \Delta\tau_i - \bar{U}_k \sum_{i=1}^n (T_{sur,i} - T_{w,i}) \Delta\tau_i \quad (2)$$

式中: τ 为水合反应时间; C_f 为比热容; $\dot{m}_f$ 为冷媒水流量; $T_{f,in}$ 、 $T_{f,out}$ 分别为冷媒水进、出口的温度; T_{sur} 、 T_w 分别为环境平均温度和蓄冷槽内的平均温度; $\bar{U}_k$ 为蓄冷槽的平均漏热系数,由实验测得约为 2.967 W/°C.

2.2 蓄冷过程中气体水合物的生长速率和水合率 (HPF) 计算

气体水合物的平均生长速率为

$$\frac{v_h}{\tau_h} = \frac{\int_0^{\tau_h} v_h d\tau}{\tau_h} = \frac{1}{344} \frac{Q_h}{\tau_h} \quad (3)$$

整个蓄冷过程中气体水合物的生成量为

$$M_h = \frac{Q_h}{\Delta H} = \frac{1}{344} \int \dot{q}_h d\tau = \frac{1}{344} \int \left(\dot{q}_s - m_h C_h \frac{dT_h}{d\tau} - m_w C_w \frac{dT_w}{d\tau} - m_r C_r \frac{dT_r}{d\tau} \right) d\tau \quad (4)$$

引用冰蓄冷中的一个常用参数制冰率,在这里称为水合率 f , 定义为生成的水合物质量占反应开始前 HCFC-141b 和水的总质量的份额

$$f = \frac{M_h}{M_0} \times 100\% \quad (5)$$

2.3 蓄冷过程中换热器的总体换热系数计算

换热器的总体换热系数为

$$K_s = \frac{Q_s}{F \Delta T_{lm} \tau_s} \quad (6)$$

式中: Q_s 为总的蓄冷量; τ_s 为潜热蓄冷过程所用的时间; ΔT_{lm} 为换热管内外的对数平均温差, ΔT_{lm} 为 ΔT_{lm} 在整个潜热蓄冷阶段的平均值; F 为换热器总的换热面积.

3 实验结果与讨论

3.1 基本蓄冷特性 (第 1、第 2 组的实验结果及其对比)

作者分别采用光管换热器和带垂直金属翅片的

换热器进行了大量的蓄冷实验,发现蓄冷过程中槽内温度的变化趋势是相同的,蓄冷特性结果如表 2 所示.蓄冷开始后,促晶器打开,通过观察窗可以发现,由于水和 HCFC-141b 的混合,反应刚开始时喷淋落下的是乳白色的液滴,接着反应迅速进行,喷淋落下浆状液滴,从上端盘管放热进一步结晶,并部分滑落到下部液体里,部分附着在上端盘管上.随着反应的进行,液面下降,水合物变得致密.当槽内温度下降到一定程度时,水合反应开始快速进行.溶液慢慢变清澈,一段时间后就可以清楚地观察到盘管的结晶状况.此过程水合物反应很快,HCFC-141b 消耗迅速:一部分与水反应变成水合物;一部分可能被生成的水合物晶块包裹,很难进一步跟水接触、混合.在此过程中温度也会剧烈上升,由此可知此时水合物反应剧烈,有大量反应热放出.当槽内温度稳定到一定值后,蓄冷过程基本结束.蓄冷结束时,水合物并没有像冰一样紧紧缠绕在盘管壁上,盘管水平侧呈现出光管,上下侧的盘管间隙内有大量水合物.

表 2 第 1、第 2 组的实验结果及比较

实验组别	总蓄冷量 Q_s /MJ	潜热蓄冷量 Q_h /MJ	平均生长速率 $\frac{v_h}{\tau_h}$ / $g \cdot min^{-1}$	水合率 $f/\%$	总体换热系数 $K_s/W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$
1	11.2	5.8	240.4	16.8	65.6
2	18.8	8.6	366.5	25.0	85.8

分析该实验结果可知,与采用光管换热器的蓄冷过程相比,采用带垂直金属翅片的换热器后,无论是蓄冷量、水合物生长速率、水合率还是总体换热系数都有所提高,所以下面的实验(第 3、4 组实验)中作者均采用带翅片的换热器进行实验.

3.2 SDS 对蓄冷特性的影响 (第 3 组的实验结果分析)

在采用带垂直金属翅片的换热器、蓄冷过程冷媒温度为 2 °C、蓄冷过程中冷媒流量为 1 200 L/h、促晶方式为连续促晶的条件下,作者对 SDS 含量不同的蓄冷特性进行了实验,测试和计算了各自的特性参数,结果见表 3.

分析可知,与未添加 SDS 时的蓄冷特性相比,添加一定量的 SDS 后,蓄冷量、生长速率、水合率以及总体换热系数均有大幅度的增加.当 $w(\text{SDS}) < 0.04\%$ 时,各特性参数的值均随 $w(\text{SDS})$ 的升高而增大,当 $w(\text{SDS}) > 0.04\%$ 时,各特性参数的值不再明显变化.总体换热系数一直稳定在 84~91 W/

表3 SDS含量不同时的蓄冷特性及其比较

$w(\text{SDS})$ /%	总蓄 冷量 Q_s/MJ	潜热 蓄冷量 Q_h/MJ	平均生 长速率 $\bar{v}_h/\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	水合率 $f/\%$	总体换 热系数 $K_s/W \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$
0.01	20.6	10.8	458.8	31.4	89.6
0.02	26.7	16.2	568.6	47.1	91.2
0.04	27.2	17.1	587.6	49.7	84.6
0.06	26.8	16.9	582.4	49.1	85.3

($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)之间,随 $w(\text{SDS})$ 的变化不是很明显. 总体而言, SDS 的质量分数为 0.04% 时系统具有最佳的蓄冷特性,所以下面的实验(第4组实验)中作者均采用质量分数为 0.04% 的 SDS 进行实验.

3.3 促晶方式对蓄冷特性的影响(第4组实验的结果分析)

在采用带垂直金属翅片的换热器、蓄冷过程冷媒温度为 2°C 、蓄冷过程中冷媒流量为 $1\,200\text{ L/h}$ 、SDS 质量分数为 0.04% 的条件下,作者对采用不同促晶方式的蓄冷特性进行了对比,结果见表4. 在此特别说明,所谓连续促晶是指蓄冷槽内温度降低到最低值后开启促晶泵直至整个蓄冷过程结束,所谓促晶 5 min 是指蓄冷槽内温度降低到最低值时开启促晶泵运行 5 min 后关闭,所谓融冰快速成核是指先将冷媒温度降低到 -5°C 使蓄冷槽内的水结冰到一定程度,然后再将冷媒温度升高到 2°C ,使蓄冷槽内快速诱导生长气体水合物(具体见文献[10]).

分析表4可以发现,在这3种促晶方式中,采用连续促晶的方式时蓄冷过程的各个特性参数值均是最高,促晶 5 min 的特性参数值其次,融冰快速成核的特性参数值最低,所以采用连续促晶的蓄冷效果最好. 不过,采用连续促晶方式时消耗的额外能量最多,长时间运行后蓄冷系统各个连接部件容易松动进而引起蓄冷工质泄漏,所以作者还是认为采用促晶 5 min 的促晶方式最具有实用价值. 至于为何

表4 不同促晶方式的蓄冷特性及其比较

促晶 方式	总蓄 冷量 Q_s/MJ	潜热 蓄冷量 Q_h/MJ	平均生 长速率 $\bar{v}_h/\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	水合率 $f/\%$	总体换 热系数 $K_s/W \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$
连续促晶	27.2	17.1	587.6	49.7	84.6
促晶 5 min	23.4	12.6	305.2	36.6	72.2
融冰快速成核	15.6	5.4	286.3	15.7	56.5

融冰快速成核方式的促晶效果最差,作者认为主要原因在于该方式中整个系统的水合过程发生在静态条件下,降低了传热效率(相对于连续促晶和促晶 5 min 而言). 不过,由于采用融冰快速成核可以避免采用促晶泵后引起的一系列问题(成本能耗增加、系统不稳定),只要今后改进其传热效率(如增加换热器的比表面积),仍然具有极大的实用价值.

4 结 论

本次研究中,作者采用一套内置换热、外置促晶式小型气体水合物蓄冷装置,以 HCFC-141b 气体水合物为蓄冷工质,测试和计算了气体水合物蓄冷过程中蓄冷量、生长速率、水合率以及总体换热系数等特性参数值的大小,并详细考察了换热器种类、SDS 的质量分数、各种促晶方式(连续促晶、促晶 5 min 以及融冰快速成核)对以上特性参数的影响. 实验结果表明:采用带垂直金属翅片的换热器相对于采用光管换热器,可以大大提升蓄冷性能,而且在此基础上,通过添加质量分数为 0.04% 的 SDS,可以进一步提升性能. 对于3种促晶方式的研究结果表明:连续促晶具有最好的蓄冷效果,但会额外增加能耗并诱发装置故障;融冰快速成核的蓄冷效果最差,但不需要促晶泵,值得进一步深入研究;促晶 5 min 的蓄冷效果处于中间状态,是目前最具有应用价值的一种促晶方式.

参考文献:

- [1] DAVISON D W. Clathrate hydrate in water, v. 2: a comprehensive treatise [M]. New York, USA: Plenum Press, 1973:115-148.
- [2] 谢应明,梁德青,郭开华,等. 气体水合物蓄冷技术研究现状与展望[J]. 暖通空调, 2004, 34(9):1-5.
XIE Yingming, LIANG Deqing, GUO Kaihua, et al. Advances of gas hydrate cool storage technology[J]. HV & AC, 2004, 34(9):1-5.
- [3] 谢应明,梁德青,郭开华,等. 四氢呋喃水合物换热管外结晶分解动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 313-316.
XIE Yingming, LIANG Deqing, GUO Kaihua, et al. Kinetics of tetrahydrofuran hydrate formation-decomposition outside of a heat transfer tube [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 313-316.
- [4] AKIYA T, TOMIO S, OOWA M, et al. Phase equilibria of some alternative refrigerants hydrates and their mixtures using for cool storage material[C]// Proc of the 32nd IECEC. Piscataway, New Jersey,

- USA: IEEE, 1997: 1652-1655.
- [5] LIANG Deqing, GUO Kaihua, WANG Ruzhu. Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134A), 1, 1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141B) and 1, 1-difluoroethane (HFC-152A) [J]. Flu Pha Equ, 2001, 187/188: 61-70.
- [6] GUO Kaihua, SHU Bifen, ZHAO Yongli. Characterization of phase change and cool-storage process of mixed gas hydrate [C] // Proc of ICCR'98. Moscow, Russia: International Academic Publishers, 1998: 345-348.
- [7] 曾丽, 郭开华, 赵永利. 制冷剂简单气体水合物相平衡计算 [J]. 工程热物理学报, 2000, 21(1): 13-16.
- ZENG Li, GUO Kaihua, ZHAO Yongli. Phase equilibrium calculation for refrigerant simple gas hydrates [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2000, 21(1): 13-16.
- [8] TANII T, MINEMOTO M, NAKAZAWA K, et al. Study on a cool storage system using HCFC (hydrochloro-fluoro-carbon)-141b (CCl_2FCH_3) (1, 1-dichloro-1-fluoro-ethane) clathrate [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1997, 75: 353-361.
- [9] 舒碧芬, 郭开华, 蒙宗信, 等. 新型气体水合物蓄冷装置及其性能 [J]. 工程热物理学报, 1999, 20(5): 542-544.
- SHU Bifen, GUO Kaihua, MENG Zongxin, et al. A new type clathrate hydrate cool storage system and its performance [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1999, 20(5): 542-544.
- [10] 谢应明, 郭开华, 梁德青, 等. 气体水合物垂直换热管外融冰快速成核与静态渗透生长 [J]. 中国科学: B 辑, 2004, 34(5): 375-381.
- XIE Yingming, GUO Kaihua, LIANG Deqing, et al. Gas hydrate fast nucleation from melting ice and quiescent growth along vertical heat transfer tube [J]. Science in China: Series B, 2004, 34(5): 375-381.

(编辑 荆树蓉)