



气体水合物相变热研究进展

胡亚飞^{1,2}, 蔡晶¹, 徐纯刚¹, 李小森¹

(¹中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 气体水合物作为一种特殊的相变材料, 在形成与分解过程中会发生相态改变并伴随着相变热的变化。本文从气体水合物相变热的测定和应用两个方面对气体水合物相变热的研究现状进行了综述。对比分析了两种确定气体水合物相变热的方法, 两种方法分别为差示扫描量热仪(DSC)实验直接测定法和基于相平衡的Clausius-Clapeyron方程间接计算法。综述了气体水合物相变热的应用研究现状, 尤其是在空调蓄冷技术中的应用, 其中气体水合物空调蓄冷技术从蓄冷工质和蓄冷装置两个方面进行了阐述。指出了气体水合物相变热应用研究中的重点和难点, 为气体水合物相变热应用的进一步发展提供参考。

关键词: 水合物; 相变热; 测量; 蓄冷; 优化

中图分类号: TQ 026 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6613(2016)07-2021-12

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.07.013

Research progress on phase change heat of gas hydrates

HU Yafei^{1,2}, CAI Jing¹, XU Chungang¹, LI Xiaosen¹

(¹Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Gas Hydrate, CAS, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Gas hydrates can be employed as a special phase-change material, as they have variable phase change heat changes during their formation or dissociation. This article summarizes the researches of phase change heat of gas hydrates from their measurements and applications. The direct and indirect methods of determining the phase change heat of gas hydrates are compared and analyzed in this work. The direct method is accomplished by using differential scanning calorimetry (DSC) while the indirect calculation method is achieved by Clausius-Clapeyron equation on basis of hydrate phase equilibrium data. The applications of phase change heat of gas hydrates are summarized comprehensively. Especially, the gas hydrates as the cold storage media in air condition systems are introduced in detail. The cold storage based on gas hydrates are discussed from cold storage media and cold storage devices. The key points and difficulties on the applications of phase change heat of gas hydrates are also pointed out. This paper is prone to provide a guide for the further utilization of phase change heat of gas hydrates.

Key words: hydrate; phase change heat; measurement; cold storage; optimization

气体水合物是由轻烃、二氧化碳或硫化氢等气体小分子与水分子在低温高压条件下形成的一种非化学计量的笼型晶体化合物^[1]。其中, 主体水分子通过氢键构建出笼型孔穴结构, 客体分子通过范德华力与水分子结合填充于孔穴结构之中, 从而形成

收稿日期: 2015-08-26; 修改稿日期: 2016-03-10。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51225603)、国际合作项目(2015DFA61790)、国家自然科学基金(5137618)及中石油-中科院高端战略联盟计划(2015A-4813-2)项目。

第一作者: 胡亚飞(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事气体水合物相变热应用方面的研究。联系人: 李小森, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物方面的研究。E-mail lixs@ms.giec.ac.cn。

结构稳定的水合物。气体水合物的形成与分解过程是一种特殊的相变过程。通常,纯水及含水溶性促进剂的气体水合物形成体系包括3相,分别为气相、液相和固态水合物相;含非水溶性添加剂(如环戊烷添加剂)的气体水合物形成体系包含4相,分别为气相、液态水相、液烃相和固态水合物相。气体水合物在形成与分解过程中会发生明显的相态改变,并伴随着相变热的变化。其中,水合物形成过程中的相变热称为水合物生成热,分解过程中的相变热称为水合物分解热,水合物生成热与分解热是属于水合物相变热的两种不同表现形式。

气体水合物在形成与分解过程中的相变热是水合物的基础性参数之一,对其准确数值的确定一直是水合物基础性研究中极其重要的一部分。目前确定气体水合物相变热数值的方法主要有两种^[1]:直接法——利用差示扫描量热仪(DSC)进行实验测定;间接法——基于相平衡数据利用 Clausius-Clapeyron 方程计算获得。实验证明,气体水合物相变热与冰接近,但具有比冰更高的相变温度和更宽的相变温度范围,如 HCFC-141b (R141b) 气体水合物和 CO₂ 气体水合物在 0~10℃ 间相变热分别为 330kJ/kg^[2]和 374kJ/kg^[3]。根据气体水合物具有较大的相变热、较高的相变温度和较宽的相变温度范围的特点,众多研究者将气体水合物作为一种特殊的蓄冷工质应用在空调蓄冷技术中,其中国外以美国橡树岭国家实验室、日本国家化学实验室和 Kioo 大学机械工程系在该方面的研究成果尤为突出,国内以中国科学院广州能源研究所、华南理工大学和上海理工大学的研究为代表。此外,近年来中国科学院天然气水合物重点实验室李小森课题组^[4-7]提出了一种直接利用气体水合物生成热开采天然气水合物的新方法,进一步拓展了气体水合物相变热的应用领域。本文对两种确定气体水合物相变热的方法进行了对比和分析,并从气体水合物相变热的应用,尤其在空调蓄冷技术中的应用研究现状出发进行了综述,指出了存在的问题并对气体水合物相变热应用的进一步发展提供参考。

1 气体水合物相变热测定方法

1.1 直接法——差示扫描量热法

1.1.1 差示扫描量热法技术原理

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, 简称 DSC)是一种在程序控温下,测

量输入到试样与参比物间功率之差(或热流之差)同温度之间关系的热分析方法。DSC 方法具有试样用量少、使用温度范围宽、分辨率高的特点,在生物医药、食品、化工、材料等诸多领域有着广泛的应用。根据测量方法的不同,DSC 可分为功率补偿式 DSC 和热流式 DSC,其中功率补偿式 DSC 的样品与参比物分别具有独立的加热器和传感器,通过功率补偿使样品与参比物始终保持相同的温度;热流式 DSC 要求试样和参比物温差 ΔT 与试样和参比物间热流量之差成正比。两种 DSC 方法各具优点,功率补偿式 DSC 响应时间短、冷却速度快和分辨率高,而热流式 DSC 则基线稳定且灵敏度高。此外,因当前 DSC 可在低温和高压条件下进行实验,使得 DSC 在气体水合物相变热以及其他物性参数测定上具有广泛的应用价值。

差示扫描量热法记录得到的曲线称为 DSC 曲线,如图 1 所示^[8],DSC 曲线的横轴是温度或者时间,纵轴是样品的吸放热速率,也被称为热流速率(单位:mW),DSC 曲线中向上凸起峰为放热峰,向下凹陷峰为吸热峰。相变热可以通过公式 $\Delta H=K(T)A$ 计算获得,其中, ΔH 为试样的相变热, $K(T)$ 为仪器常数, A 为 DSC 曲线与内插基线间的面积。将 ΔH 除以试样质量即可得到单位试样的相变潜热 Δh 。图 1 为典型的气体水合物 DSC 测试曲线^[8],曲线上有两个向下的凹陷峰,分别为冰(自由水转化得到)和气体水合物分解时的吸热峰,通过分析软件获取吸热峰与基线间的面积 A ,再通过公式 $\Delta H=K(T)A$ 及相关计算便可得到水合物分解热。

1.1.2 差示扫描量热法测定气体水合物相变热

近年来,DSC 仪器可承受的压力不断提高,而大多数气体水合物只能在低温高压条件下形成,高压 DSC (HP-DSC) 的出现对这些气体水合物的性质研究提供了极大的便利。当前,DSC 在气体水合

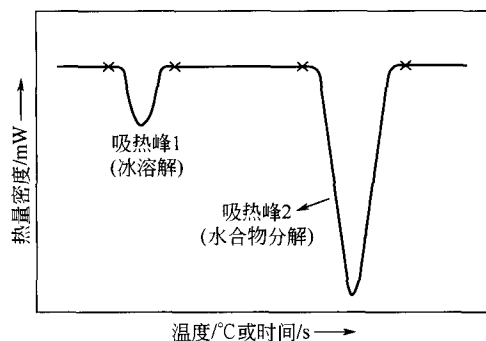


图 1 气体水合物 DSC 测试曲线

物领域的应用主要集中在动力学、稳定性和相变特性的研究中。对于相变特性中相变热的测量而言，实验测定前需要对温度和热焓进行仪器校正，校正时通常以冰和铟为样品，将 DSC 仪器测量得出的样品相变热值与标准值进行对比，验证仪器的可靠性。在利用 DSC 测定水合物热物性参数的过程中，需将形成气体水合物的溶液或冰放入高压样品池中，密封后通入所需气体至样品池，在一定的温度和压力条件下生成气体水合物，待水合物生成完毕后排出池中气体，随后设置升温程序进行水合物的分解，正式开始 DSC 实验测试过程。测试过程中记录热流或功率随时间或温度的变化，从而得到水合物分解过程中的 DSC 特征曲线，如图 1 所示，由 DSC 曲线上吸热峰面积及相关公式便可得到对应气体水合物的分解热。

因气体水合物的结晶成核具有一定的随机性，水合物的生成过程不及分解过程稳定和方便控制，故利用 DSC 仪器测量气体水合物相变热时通常采用升温法来测定水合物分解热。部分气体水合物在测试温度条件下对应较高的相平衡压力，而早期的量热仪器因设备自身局限，不可用于高压条件下的测试^[8]，随着设备的不断改进，DSC 承压能力增强，HP-DSC 近年来被广泛应用于气体水合物相关性质的研究中，并测得了部分气体水合物在高压下的相变热值。YAMAZAKI 等^[9]在铝样品池中用 2~3mg 三羟甲基乙烷 (TME) 晶体和去离子水生成 TME 水合物，以 0.1K/min 的升温速率进行 DSC 热测试实验，得到了 TME 水合物的系列 DSC 曲线，得到 TME 水合物在熔点 303K 下的分解热为 218kJ/kg (单位千克水合物)。梁德青等^[2]利用 DSC-SP 仪器首次对低压制冷剂 R141b 形成的气体水合物分解热进行

了实验测定，得到 R141b 气体水合物在 6.5℃ 时的分解热为 330kJ/kg (单位千克水合物)。ZHANG 等^[10]在乳液体系中进行了环戊烷水合物的形成研究，使用 DSC 测得环戊烷水合物分解为液态水和液态环戊烷时的分解热为 82.3kJ/mol (单位摩尔环戊烷)。MARINHAS 等^[11]在以 CO₂ 水合物作为相变材料的两相载冷剂制冷系统中采用多循环结晶化模式生成 CO₂ 水合物，由 DSC 测得 CO₂ 水合物分解热为 501kJ/kg 水 (单位千克水)。GUPTA 等^[8]则在高压条件下使用 HP-DSC 测量由冰颗粒和甲烷直接生成的甲烷水合物分解热，在压力为 13.2MPa 和 18.5MPa 下进行 DSC 测试。研究发现，两种压力下测定的甲烷水合物分解热差异不大，升高压力至 20MPa 后，甲烷水合物分解热不再受压力影响，所测得分解热为 (54.44±1.45) kJ/mol (单位摩尔甲烷)。LEE 等^[12]也采用 HP-DSC 对甲烷水合物进行了测试，同时得到乙烷水合物和丙烷水合物的 DSC 曲线，得到的甲烷、乙烷和丙烷水合物分解热分别为 54.2kJ/mol、73.8kJ/mol 和 127.7kJ/mol，其中 DSC 测试图中均有冰吸热峰出现。表 1 列出了目前采用 DSC 测得的部分气体水合物相变热。

使用 DSC 测定气体水合物相变热时，DSC 曲线上往往存在冰吸热峰，这部分冰来源于水合物间隙水，计算气体水合物相变热时需将冰吸热量扣除，如此才能获得准确的水合物分解热数据，对于如图 1 所示的 DSC 测试曲线，此时气体水合物相变热计算公式为式(1)^[14]。

$$\Delta H_d = \frac{\Delta H_{d0} \times m_{\text{total}}}{m_{\text{total}} - \Delta H_{\text{ice0}} \times m_{\text{total}} / \Delta H_{\text{ice}}} = \frac{\Delta H_{d0}}{1 - \Delta H_{\text{ice0}} / \Delta H_{\text{ice}}} \quad (1)$$

式中， ΔH_d 为气体水合物分解热，kJ/kg； ΔH_{d0}

表 1 差示扫描量热法测量气体水合物相变热

研究者	水合物	温度范围/K	压力/MPa	升温速率/K·min ⁻¹	分解热	年份
YAMAZAKI 等 ^[9]	TME 水合物	271.1~310.0	0.1	0.1	218kJ·kg ⁻¹	2002
梁德青等 ^[2]	R141b 水合物	218.15~293.15	0.1	0.5	330kJ·kg ⁻¹	2002
ZHANG 等 ^[10]	环戊烷水合物	233.15~293.15	0.1	1.0	82.3kJ·mol ⁻¹	2004
MARINHAS 等 ^[11]	CO ₂ 水合物	273.15~283.15	2.0	—	501kJ·kg ⁻¹	2006
GUPTA 等 ^[8]	甲烷水合物	280.5~291.6	5.5~19.3	1.0	54.4kJ·mol ⁻¹	2008
LEE 等 ^[12]	甲烷水合物	285.15~295.15	9.23	0.5	54.2kJ·mol ⁻¹	2012
	乙烷水合物	280.15~290.15	1.87	0.5	73.8kJ·mol ⁻¹	
	丙烷水合物	274.15~284.15	0.32	0.5	127.7kJ·mol ⁻¹	
OSHIMA 等 ^[13]	TBAB 水合物	283.15~290.15	0.1	0.2	184.8kJ·kg ⁻¹	2015
	TBAC 水合物	286.15~292.15	0.1	0.2	186.7kJ·kg ⁻¹	

为 DSC 图中名义上气体水合物分解热, kJ/kg; ΔH_{ice0} 为 DSC 图中名义上冰的分解热, kJ/kg; ΔH_{ice0} 为测定冰的标准分解热, kJ/kg; m_{total} 为水合物的总质量, mg。

1.2 间接法——基于相平衡数据的 Clausius-Clapeyron 计算法

1.2.1 Clausius-Clapeyron 计算法理论依据

对单组物质相变体系而言, 系统中温度和压力等强度参数保持不变, 而熵与比体积等广延参数会发生一定的变化, 与此同时, 体系会伴随有明显的相变潜热的释放或吸收。由吉布斯自由相律可知, 单一组物质在其两相区内自由度为 1, 此时温度和压力两饱和参数不再是独立的参数, 两者的关系为: $p_s = f(T_s)$ 。结合麦克斯韦关系式 $(\frac{\partial s}{\partial v})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_v$

则有 $(\frac{\partial s}{\partial v})_T = \frac{dp_s}{dT_s}$, 从而得到公式 $\frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{dp_s}{dT_s}$ 。对

于气液相变过程而言, $\frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{dp_s}{dT_s}$ 可进一步转化

为 $\frac{dp_s}{dT_s} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{h'' - h'}{T_s(v'' - v')} = \frac{\Delta h}{T_s(v'' - v')}$, 其中,

Δh 为气液相转变的蒸发潜热。公式

$\frac{dp_s}{dT_s} = \frac{\Delta h}{T_s(v'' - v')}$ 即为 Clapeyron 方程。

单组物质体系处于相平衡状态时, 基于气液两相的相平衡数据, 可以使用 Clapeyron 方程计算得到蒸发潜热, 将难以直接测量的相变热通过易于测量的相平衡数据间接得到。而气体水合物的形成体系中至少含有两个组分, 但 Clapeyron 方程主要针对于单组分体系, 在 1959 年 Var der Waals 和 Platteuw 指出了该问题并提出可以使用 Clapeyron 方程计算单客体分子气体水合物的分解热。SLOAN 等^[1]进一步指出, 水合物体系自由度为 1 时便可使用 Clapeyron 方程来计算水合物分解热。对于气体水合物的形成体系, Clapeyron 方程可简化为

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$, 式中 ΔH 为水合物分解成液态水和气态客体时的分解焓, $\Delta V = V_G + V_W - V_H$ 为水合物分解成液态水和气态客体后体系体积变化值。若将水合物分解前固态水合物的体积与分解后水的体积看作相等, 则 $\Delta V = V_G + V_W - V_H$ 可化为 $\Delta V \approx V_G$ 。由气体状态方程 $pV_m = zRT$ 则有 $\Delta V \approx V_G = V_m = \frac{zRT}{p}$,

此时 Clapeyron 方程可进一步表达为

$\frac{T^2 dp}{p dT} = \frac{-\Delta H}{zR} = \frac{d \ln p}{d(1/T)}$ 。方程 $\frac{-\Delta H}{zR} = \frac{d \ln p}{d(1/T)}$ 为气

体水合物相变热计算中最常用的表达式, 称为 Clausius-Clapeyron 方程^[1]。计算气体水合物相变热时, 只需将水合物相平衡数据 (压力 p 和温度 T) 代入上式便可得到相变热数值。

1.2.2 Clausius-Clapeyron 计算法确定气体水合物相变热

受实验条件的限制, 部分气体水合物的相变热难以用量热法直接测得, 而相平衡数据相对容易测量, 此时基于相平衡数据使用 Clausius-Clapeyron 方程便可间接得到气体水合物相变热。

OHGAKI 等^[15]采用直接观察法测定了 290~320K 温度范围内氙气水合物的相平衡数据, 基于相平衡数据使用 Clapeyron 方程计算得氙气水合物分解热约为 65kJ/mol, 此时氙气水合物分解热随压力变化较小。ANDERSON^[16]采用 Clapeyron 方程计算甲烷水合物分解热时考虑了甲烷气体在水中的溶解度, 计算中使用的相平衡数据来源于 SLOAND 等^[1]对前人相平衡数据的整理。计算结果表明, 相对于 Clausius-Clapeyron 方程计算法, 采用 Clapeyron 方程计算得到的甲烷水合物相变热数值更接近量热法测得值, 而 Clausius-Clapeyron 方程计算值偏大于量热法测得值。GUPTA 等^[8]使用 Clausius-Clapeyron 方程和 Clapeyron 方程分别计算了甲烷水合物的分解热数值, 并将计算值与 HP-DSC 测定值进行对比, 结果同 ANDERSON^[16]阐述的 Clapeyron 方程与 Clausius-Clapeyron 方程计算法得到的相变热数值的差异一致。对比发现: 在低压条件下, 由 Clapeyron 方程与 Clausius-Clapeyron 方程计算所得的水合物分解热数值差异极小, 但 Clausius-Clapeyron 方程计算法计算简洁, 更适用于低压下的水合物分解热计算; 在高压条件下, 由 Clausius-Clapeyron 方程计算所得水合物分解热与实验测得值偏差较大, 而 Clapeyron 方程计算所得值与实验测得值差异较小, 故此时 Clapeyron 方程计算法更适用。

CHEN 等^[17]实验测得了 284~303K 温度范围内不同浓度盐水体系下环戊烷-甲烷水合物的相平衡数据, 依据 Clausius-Clapeyron 方程计算得到了环戊烷-甲烷水合物在不同盐度盐水体系中的分解热。计算结果表明, 环戊烷-甲烷水合物分解热随着 NaCl 浓度的增加而降低。LV 等^[5]采用等温压力搜索法测得了多种非水溶性添加剂中甲烷水合物的相平衡数据, 这些添加剂包括三甲烯化硫、环戊烷、四氢噻

吩、环戊酮、氯代环戊烷、甲基环戊烷和环己烯。依据 Clausius-Clapeyron 方程计算了不同形成剂-甲烷水合物的分解热, 结果发现三甲烯化硫和环戊烷两种水合物形成剂所生成的水合物分解热相对更高。KAKATI 等^[18]基于水包油乳化体系中甲烷水合物的相平衡数据, 采用 Clausius-Clapeyron 方程计算得到甲烷水合物的分解热。研究发现, 乳化体系中油含量的增加会促使甲烷水合物相平衡曲线向左偏移, 且甲烷水合物分解热随着温度的升高及体系中原油含量的增加而减小, 分解热数值在 20~35kJ/mol 范围内变化。SAW 等^[19]测得了在不同多孔介质中甲烷与 3.55% (质量分数) 盐度的盐水生成水合物时的相平衡数据, 实验中选用的多孔介质为不同粒度大小石英砂、膨润土及膨润土与石英砂的混合物, 由 Clausius-Clapeyron 方程计算得到了不同多孔介质条件下的甲烷水合物的分解热。

目前已有较多的气体水合物通过采用间接计算方法确定出对应水合物的相变热, 间接法计算水合物相变热时, Clapeyron 方程计算法与 Clausius-Clapeyron 方程计算法各有利弊, Clapeyron 方程计算法所得分解热准确度相对更高, 但计算过程比 Clausius-Clapeyron 方程计算法更繁琐。在高压条件下, Clausius-Clapeyron 方程计算法所得相变热数值准确度不高, 而 Clapeyron 方程计算法虽计算繁琐, 但准确度高, 此时宜采用 Clapeyron 方程; 在低压条件下, Clapeyron 与 Clausius-Clapeyron 两

方程计算所得相变热数值准确度均较高, 但 Clausius-Clapeyron 方程计算法计算简洁, 此时宜采用 Clausius-Clapeyron 方程。采用间接计算方法确定水合物相变热时, 需根据具体实验条件选择适当的方程, 从而获得准确度较高的水合物相变热数值, 部分间接计算方法确定的水合物分解热数据见表 2。

间接计算法与直接测定法是确定气体水合物相变热的两种适用方法, 两种测量方法各有特点, 需要根据实际情况具体选择。对于间接计算法而言, 计算仅需相平衡数据, 且部分相平衡数据已有文献报道, 未知的相平衡数据可以通过实验测得, 并且当前测量相平衡数据的方法成熟、操作简单易行, 多数实验室具备水合物相平衡测量条件, 间接计算法是确定气体水合物相变热的有效实用方法, 但测量相平衡所需时间较长, 并且结果直接受到相平衡数据准确性影响。而直接测定法虽所用 DSC 设备昂贵, 实验操作条件要求较高, 但测得相变热时间较短, 生成达到测量要求的样品后则测量结果准确度高, 同时可用来检验间接计算法所确定的相变热数值的准确性。

2 气体水合物相变热的应用

2.1 在蓄冷技术中的应用

当前夏季空调大量的制冷能耗会造成较大的电力供应峰谷差异, 选择恰当的蓄冷工质进行空调蓄冷可有效地缓解该供电差异。根据气体水合物在形

表 2 Clausius-Clapeyron 方程计算气体水合物分解热

研究者	水合物	温度范围 /K	分解热 /kJ · mol ⁻¹	年份/年
OHGAKI 等 ^[15]	氙气水合物	290~320	65.0	2000
ANDERSON ^[16]	甲烷水合物	274~318	53.5	2003
GUPTA 等 ^[8]	甲烷水合物	280.5~291.5	51.9~55.1	2008
CHEN 等 ^[17]	纯水环戊烷-甲烷水合物	286.7~301.3	118.5~130.3	2010
	3.5%盐水环戊烷-甲烷水合物	284.5~303.3	106.3~122.5	
	7.0%盐水环戊烷-甲烷水合物	284.4~303.3	99.1~114.7	
	10.0%盐水环戊烷-甲烷水合物	284.4~301.3	93.4~107.7	
LV 等 ^[5]	三甲烯化硫-甲烷水合物	282.6~299.3	145.8~163.1	2013
	环戊烷-甲烷水合物	286.7~300.0	121.7~131.7	
	四氢噻吩-甲烷水合物	287.1~297.4	97.3~102.4	
	环戊酮-甲烷水合物	276.4~290.9	88.7~96.0	
	氯代环戊烷-甲烷水合物	277.3~286.6	90.1~97.5	
	甲基环戊烷-甲烷水合物	278.7~285.4	73.4~78.8	
	环己烯-甲烷水合物	277.4~286.1	88.9~95.4	
KAKATI 等 ^[18]	水包油乳化剂中甲烷水合物	286.7~291.1	20.2~33.5	2014

成与分解过程中的相变特性,可将气体水合物作为一种特殊的蓄冷工质应用于蓄冷系统中。自 1982 年 TOMLISON 提出将气体水合物作为蓄冷工质应用在蓄冷系统中后,气体水合物蓄冷技术便受到众多国家科研工作者的关注,尤其是在 2005 年日本的 JFE 公司指出了气体水合物浆可应用于空调系统之后,众多实验室搭建了气体水合物蓄冷技术研究平台,形成了气体水合物“暖冰”蓄冷技术。当前气体水合物蓄冷技术的主要研究内容为水合物相平衡曲线、水合物浆传热特性、管道中水合物浆流动性、复合制冷剂筛选及蓄冷装置设计等。相对于传统蓄冷工质冰、水和共晶盐类而言,气体水合物可克服冰蓄冷效率低、水蓄冷密度小和共晶盐蓄冷热效率低及易于老化的缺点,具有自身明显的优越性,是极富潜力的新一代蓄冷工质。将气体水合物作为蓄冷工质时,间接蓄冷系统更具有工业适用价值。蓄冷工质的选择是气体水合物蓄冷技术的前提,性能优良的蓄冷装置则是气体水合物蓄冷技术的技术保证,两者紧密联系,密不可分。下面从基于气体水合物蓄冷技术的蓄冷工质和蓄冷装置进行阐述。

2.1.1 气体水合物蓄冷工质

理想的蓄冷工质通常具备以下 7 个特点^[20]: ①蓄冷密度大,相变热一般应大于 270kJ/kg; ②相变温度和工作压力适宜,一般温度为 6~12℃,压力为 0.1~0.3MPa; ③热物性适宜,表现为热导率高、相变体积变化小和溶解度高; ④过冷度小; ⑤蒸汽压较低; ⑥化学性能稳定,无 ODP (ozone depletion potential, 臭氧损耗潜势) 效应及 GWP (global warming potential, 全球暖化潜能) 效应; ⑦廉价且来源广泛。气体水合物作为新一代蓄冷工质,其相变温度处于 5~12℃,与常规空调间的匹配性较好,是理想且极具有应用前景的一类蓄冷工质。目前,可作为蓄冷工质的气体水合物在客体分子的选择上主要有^[20]: ①烷烃类,如环戊烷和异丁烷; ②氟里昂类,如 R141b 和 R134a; ③溶于水类有机物,如四氢呋喃 (THF) 和四丁基溴化铵 (TBAB); ④混合类,即将以上 3 类中同类或不同类的分子进行混合,如 TBAB 与 THF 的混合、R141b 与 R152a 的混合等。

(1) 烷烃类 烷烃类水合物作为蓄冷工质时,要求在控温范围内具有较低的水合物形成压力,其中常压条件最为适宜。烷烃类水合物中符合条件的主要有环戊烷和异丁烷等,其中以环戊烷作为烷烃类水合物蓄冷工质的研究居多。环戊烷作为单客体

分子便可与水分子结晶固化形成环戊烷水合物,在蓄冷温度范围 6~12℃ 间的相平衡压力为 10~20kPa^[21],压力明显低于大气压 101.325kPa,温压条件与常规空调匹配较好。然而,环戊烷水合物的形成属于异相成核,常压下形成环戊烷水合物比较困难,在大气压下通常需要降温至-38℃ 时才可形成^[17]。针对环戊烷水合物异相成核困难的局限,向环戊烷与水的混合液中加入表面活性剂(如十二烷基硫酸钠)或纳米颗粒可加速水合物的形成。孙志高等^[22]通过向混合液中添加表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 来加快形成环戊烷水合物,得到了环戊烷水合物的生长过程特性,指出环戊烷水合物为一种理想的低温蓄冷工质。该课题组随后将含有 SDS 的环戊烷乳化液与纳米颗粒复合制成纳米乳液^[23],水合物形成诱导时间显著减小,可实现静态系统中环戊烷水合物蓄冷,并且制成纳米乳液的处理方式在一定程度上克服了环戊烷水合物蓄冷时过冷度大及生长速度缓慢的缺点,改善了环戊烷水合物的蓄冷特性。烷烃类水合物蓄冷工质异丁烷水合物相变温度为 2.5℃ (临界压力为 0.167MPa),在压力略大于大气压下便可生成水合物,但生成速率较慢,在搅拌釜中加入表面活性剂 SDS 可显著缩短异丁烷诱导成核时间,水合物生成量也随之增大^[24],有利于异丁烷水合物蓄冷性能的提升。环戊烷水合物与异丁烷水合物虽然在近大气压下便可形成水合物,但由于环戊烷和异丁烷属于烷烃,难溶于水,生成水合物的效率缓慢,此时可加入一些辅助物质(如加入 SDS、纳米颗粒和金属颗粒物等)来加速水合物的形成,从而提高蓄冷效果。

(2) 氟里昂类 氟里昂类制冷剂气体水合物是当前研究较多的一类气体水合物蓄冷工质,其中氟里昂类制冷剂是通用的空调制冷工质。早期主要对 CFC-11(R11)、CFC-12(R12)和 HCFC-141b(R141b) 等制冷剂形成的气体水合物进行蓄冷性能的可行性研究,其中尤以 R141b 水合物的研究居多。TANII 等^[25]较早地采用 R141b 替代 R11 进行了蓄冷技术的实验研究,发现 R141b 水合物具有比冰更优的蓄冷效果。R141b 气体水合物已经多次应用在实验性气体水合物蓄冷工程中^[26],其在 8.4℃ 时的相平衡压力为 43kPa,相变热为 344kJ/kg,即在常压下便可形成气体水合物并且相变热较大。尽管如此,因 R141b 难溶于水,形成气体水合物时存在过冷度较大和结晶速率较慢的缺点,该缺点不利于将其作为蓄冷工质。加入促晶措施后可改善生成速率慢的不

足, 传统的促晶措施主要有机械搅拌、添加剂和外场等。LI 等^[27]研究发现, 在装有 SDS 和 R141b 水溶液试管内将铁丝接触试管壁面可明显缩短 R141b 水合物的形成诱导时间, 极大地加快了水合物生成速率, 因铁丝易生锈, 将铁丝换成了铜丝之后^[28], 也得到类似的结果, 并且发现 SDS 质量分数为 0.1% 时可使 SDS 与铜丝的协同促进作用达到最大, 故采用金属丝与 SDS 的复合作用的方式是解决 R141b 水合物蓄冷结晶速率慢的一种有效措施。李娜等^[29]发现, 由吐温 20 与卵磷脂的复配或吐温 80 的表面活性剂水溶液制备得到的稳定透明型 R141b 微乳液, 与相同操作条件下经高速剪切乳化法制得的 R141b 粗乳液均可加快水合物形成速率, 且前者速率更快, 诱导时间和过冷度均显著减小, 制成微乳液的方法对加快 R141b 气体水合物形成速率提供了新的思路。气体水合物作为蓄冷工质在蓄冷系统中的流动性是蓄冷过程能否顺利且连续进行的关键, R141b 气体水合物浆在管道中流动时, 当水合物浆的体积分数达到一定的数值后, 水合物浆流体将从牛顿流体转变为 Bingham 流体^[30], 水合物的形态会从浆状变为泥状, 而泥状水合物易堵在管道, 不利于 R141b 气体水合物的蓄冷, 故实际蓄冷过程中需要控制好水合物浆的体积分数, 在满足蓄冷量的同时也要满足流动性要求。

尽管 R141b 气体水合物具有良好的蓄冷特性, 然而, 含氯类氟里昂 HCFCs 和 CFCs 对臭氧层有严重的破坏作用, 依据《蒙特利尔议定书》的规定, HCFCs 和 CFCs 将被逐渐限制并禁止使用, 应以不含氯的 HFCs 类氟里昂制冷剂为取代制冷剂。HFCs 类氟里昂制冷剂对臭氧层破坏小, 是较好的含氯氟里昂替代物, 其中 HFC-134a (R134a) 是典型代表。目前, 制冷工质 R134a 在新一代制冷空调中已得到广泛应用, 在蓄冷技术上, R134a 水合物也得到了较多的研究。早在 1990 年, OOWA 等^[31]就以 R134a 气体水合物作为蓄冷工质进行了水合物形成特性研究, 实验测定了 R134a 水合物的温压相图, 发现加入正丁醇能够降低形成水合物的过冷度, 同时还会加快形成速率, 当时就指出 R134a 水合物有望成为新一代的蓄冷工质。为了增加制冷剂分子与水分子在形成水合物时的传热传质作用从而加快水合物的形成速率, LI 等^[32]从流体中添加纳米尺寸颗粒可加强传热作用受到启发, 研究了添加有纳米铜颗粒物体系中 R134a 气体水合物的

形成与分解特性, 结果发现, 纳米铜的存在增强了 R134a 气体水合物形成时的传热传质作用, 并且纳米铜质量分数越大增强效果越明显, 体系中添加有纳米尺寸颗粒物的方式有利于提高制冷剂气体水合物的形成速率, 在蓄冷技术中值得借鉴。然而 WU 等^[33]在研究中发现, 将 R134a 水合物单独应用在蓄冷系统中并不能达到理想的蓄冷效果, 在蓄冷过程中 R134a 水合物会漂浮在蓄冷罐中上部而占据上部空间, 从而导致储存和释放能量困难, 向系统中加入 1.34% 的正丁醇后, 可有效地改善储存和释放能量困难的问题, 极大地加快了蓄冷速率。OOWA 等^[31]与 WU 等^[33]的研究均通过加入正丁醇改善了 R134a 水合物单独蓄冷时的蓄冷效果, 可见体系中加入正丁醇对 R134a 水合物的工业蓄冷应用具有一定的参考价值。WANG 等^[34]对气体水合物作为蓄冷工质在空调蓄冷系统中的应用作了较为详细的描述, 指出降低水合物相平衡压力、增加相变热、加快形成速率、减小过冷度及增加气相组分的溶解度是改善空调蓄冷系统蓄冷效果的关键问题, 并归纳总结出了大量蓄冷工质客体分子的参数。表 3 为部分常见氟里昂类气体水合物蓄冷工质的客体分子相关参数。

(3) 溶水类有机物 烷烃类和氟里昂类客体分子形成气体水合物时的速率通常比较缓慢, 主要受这些客体分子在水中溶解度低的影响。然而, 优良的气体水合物蓄冷工质应具备水合物生成速率快速且均匀的特点, 实验过程中引入可溶于水的物质形成的气体水合物具有较快的水合物形成速率, 如四氢呋喃 (THF)、四丁基溴化磷 (TBPB) 和四丁基溴化铵 (TBAB) 等, 其形成水合物的蓄冷特性已有了大量文献报道。四氢呋喃水合物的形成较为容易, 常压下对应的分解温度为 4.4℃, 相变热为 270kJ/kg。谢应明等^[36]考察了 THF 水合物作为蓄冷工质应用在间接接触换热式蓄冷系统的可行性, 说明了 THF 溶液同冰一样具有良好的结晶动力学特性, 是一种优秀的空调蓄冷工质。蓄冷系统在温度为 281K 和压力为大气压下便可形成 TBPB 水合物, CLAIN 等^[37]实验研究了 TBPB 水合物作为蓄冷工质的蓄冷特性, 对 TBPB 水合物浆的流动性能作了具体研究, 指出 TBPB 水合物可应用于空调蓄冷系统。马志伟等^[38]将体积分数为 5.0%~20.0% 的 TBAB 水合物浆在 6mm 和 14mm 的圆直铜管中进行流动和换热特性的研究, 通过浆体的流动曲线判定 TBAB 水合物浆为拟塑性

表 3 制冷剂气体水合物客体分子基本特性^[34-35]

制冷剂分子	分子式	临界温度 /°C	临界压力 /MPa	分解焓 /kJ · kg ⁻¹	ODP	GWP (100 年)
HCFC-141b	CH ₃ CCl ₂ F	204.15	4.25	344	0.09	700
HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	136.45	22.80	349	0.04	2400
CFC-11	CCl ₃ F	198.10	4.409	334	1	4600
CFC-12	CCl ₂ F ₂	111.80	4.116	316	0.82	10600
HCFC-22	CHClF ₂	96.24	4.980	380	0.034	1700
HFC-32	CH ₂ F ₂	78.11	5.777	390.5	0	675
HFC-23	CHF ₃	25.85	4.815	240.0	0	11700
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	101.06	4.059	358	0	1300
HFC-143a	CH ₃ CF ₃	72.89	3.776	383.9	0	3800
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	66.25	3.631	362	0	3400
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	113.26	4.517	383	0	120
HFC-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	102.8	2.980	132.6	0	3220
HFC-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	124.92	3.200	—	0	6300
HFC-236ea	CF ₂ CH ₂ CF ₃	139.29	3.501	—	0	710
HFC-245fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	154.35	3.651	—	0	820
HFC-365mfc	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	204.55	3.489	—	0	840

流体,文中将浆体在加热条件下的流动分为浆体段和溶液段,其中换热系数在浆体段和溶液段分别呈现降低和上升的趋势,这对 TBAB 水合物作为蓄冷工质在管道和换热器中的流动具有指导意义。施军鏗等^[39]对 TBAB 水合物在蓄冷中的应用作了比较详细的描述,指出 TBAB 水合物浆是适用于空调工况的潜热输送载冷剂,能够明显降低冷量输送所消耗的能耗,并指出了 TBAB 水合物作为蓄冷工质的优点:①冷量密度远大于同温差下的冷水,固液相平衡温度可在 0~12°C 内进行调整,加入一定量其他溶质还可实现恒温相变,能较好地满足空调供冷温度工况要求;②具有较好的流动性,其晶体颗粒间不易凝聚,能够像液态水一样用泵将其在管道系统中进行输送;③在室温和常压下稳定存在,并且具有较大的相变热。由此可见,将 TBAB 水合物作为新一代蓄冷工质应用在蓄冷领域中具有广阔的前景。溶于水类有机物形成的水合物具有较好的蓄冷特性,然而往往具有一定的毒性和可燃性^[26],蓄冷特性和安全性问题有待作进一步研究。

(4) 混合类 单一工质形成的气体水合物蓄冷工质往往难以满足蓄冷工质的所有要求,混合工质气体水合物则可以改善单一工质气体水合物蓄冷工质的不足。李刚等^[40]对 TBAB-THF 混合水合物的蓄冷特性进行了实验研究,实验表明,当水合物客体组分总质量分数为 31.4% 时, TBAB-THF 水合物蓄

冷效果与 TBAB/THF 的质量比有较大的关系,当 TBAB 质量浓度为 25.7%~27.4% 时,此时近似相变温度将为 6.3~8.0°C,同空调冷冻水相近,并且释冷面积较大,是比较理想的空调蓄冷工质。可见混合类工质需要优化各单一工质间的比例,比例不当将发挥不到混合工质气体水合物的蓄冷优势。随后 LI 等^[14]使用 DSC 对 TBAB-THF 混合体系水合物进行了热特性研究,测得了 TBAB、THF 和 TBAB-THF 水合物的相变温度和相变热,得出 TBAB-THF 水合物作为蓄冷工质时其相变温度更适宜且相变热更高,可见混合客体分子水合物作为蓄冷工质具有明显的优越性。制冷剂 HFC-152a (R152a) 形成的 R152a 水合物的生成压力与相变温度均比较高, R141b 水合物则具有较低的生成压力和相变温度,但是 R141b 水合物生成速率较慢,将两者混合而形成混合制冷剂类气体水合物可以得到相变温度和生成压力适中且反应特性较好的空调蓄冷工质。刘勇等^[41]在实验中研究发现,混合制冷剂 R152a/R141b 水合物比 R141b 水合物的生成速率更快,并且可在 10°C 融化,同时能够克服 R152a 水合物相变温度高的缺点,证明了 R152a/R141b 混合制冷剂气体水合物是比单一制冷剂水合物更优良的蓄冷工质。OGAWA 等^[42]在所设计蓄冷装置上使用 CP/HFC-32 混合类气体水合物作为蓄冷工质,在水合物形成器与分解器温度分别为 25.5°C 和 7.5°C 时,系统的能效

比(COP)可达到 8.0, COP 大于传统制冷系统。因此,混合制冷剂气体水合物蓄冷工质具有良好的应用前景,并且与现有的空调系统间有较好的匹配性,在空调蓄冷上比单一制冷剂水合物具有更大的优势。

除以上四大类气体水合物蓄冷工质外,CO₂水合物因自身独有特性而有望成功应用在空调蓄冷中。近年来,由于温室效应的加剧,CO₂温室气体备受关注,利用水合物技术对其开展了一系列的实验研究,如CO₂的分离与捕集、CO₂置换开采天然气水合物及CO₂水合物空调蓄冷。其中CO₂水合物作为蓄冷工质的原理同前面介绍的四类蓄冷工质相同,但其相变热大于一般水合物,高达374kJ/kg(单位千克水合物),并且洁净环保,来源极其广泛,流动性好。另外,CO₂水合物虽能在0℃以上的温度条件下形成,但形成压力较高,对蓄冷设备的要求也较高。因此,为了能在较低压力条件下形成CO₂水合物,可通过添加水合物促进剂来降低水合物平衡条件。孙志高等^[43]发现,加入适量TBAB可使CO₂水合物的形成压力明显降低,同时提高水合物蓄冷时的相变温度,此时的蓄冷工质属于混合类气体水合物蓄冷工质的范畴。CHOI等^[44]研究发现,加入一定量THF添加剂至CO₂水合物的形成体系能在大气压条件下生成CO₂水合物,并且加入表面活性剂SDS和Al₂O₃的纳米颗粒可极大地加快水合物形成速率,同时10%(质量分数,下同)的THF、0.6%的SDS和0.2%的Al₂O₃为提高CO₂水合物形成速率的最优条件。尽管CO₂水合物蓄冷技术富有极大的应用前景,但受其自身属于高压蓄冷工质的特点限制,往往需要与其他物质组合形成混合类蓄冷工质,目前CO₂水合物蓄冷工质的研究尚处于起步阶段。

综上所述,对于烃类或氟里昂类客体分子,应选择相变压力接近常压、相变温度接近空调实际工况且环境友好的工质,由于这两类客体分子难溶于水,形成水合物时的速率缓慢,实际蓄冷过程中需要采取一定的措施来加快水合物的形成;对于溶水类有机物水合物,其自身具有快速形成水合物的特点,是比较合适的蓄冷工质,但往往具有一定的毒性和可燃性,要达到工业化要求,还需要对蓄冷特性和安全性问题作更深入的研究;对于混合工质类气体水合物,可得到比单一工质气体水合物更加适中的相变温度和生成压力,反应特性较好,能综合单一工质气体水合物的优点,富有极大的优势和前

景,也是今后选择气体水合物蓄冷工质的方向;CO₂水合物单独作为蓄冷工质对蓄冷装置的要求较高,往往需要加入其他物质降低相平衡压力,目前的研究处于起步阶段。自从TOMLISON提出气体水合物有望成为新一代蓄冷工质到现在已过去了三十多年,众多研究者针对各类水合物蓄冷工质提出了改进方案并不断完善,取得了较大的发展,但目前仍未找到一种经济有效的气体水合物能够作为蓄冷工质达到工业化的要求,优选出工业适用的气体水合物蓄冷工质还需要作更深入的研究。

2.1.2 气体水合物蓄冷装置

根据蓄冷媒与载冷液之间换热方式的不同,可将气体水合物蓄冷系统分为直接蓄冷系统和间接蓄冷系统两类,两者的区别是在间接蓄冷系统含有中间换热器。直接蓄冷系统换热效率高,但需要采用干燥除水装置和价格昂贵的无油压缩机;间接蓄冷系统因需安装中间换热器,初始设备成本虽增大,但操作条件简便实用。间接蓄冷系统实用性强,更适宜应用在大型蓄冷系统中,实际研究也集中在间接蓄冷系统。间接蓄冷系统要求水合物-水介质具有良好的流动性,以防在管道中发生堵塞,并且间接蓄冷可分为内置式换热/结晶和外置式换热/促晶两种,内置式换热/结晶系统的气体水合物生成及生成过程的热交换均在蓄冷槽内部进行,而外置式换热/促晶系统的蓄冷槽仅用来储存气体水合物,水合物的生成以及期间发生的热交换均在蓄冷槽外部进行。

中国科学院广州能源研究所与中国科学院低温技术实验中心^[45]共同研制了一种气体水合物高效蓄冷装置,该装置采用了内置换热/外置促晶的方式,即由有内置换热器的蓄冷槽与外置的促晶器构成,可实现常压条件下的高速相变和储存释放冷量,制备的蓄冷材料可在8~9℃发生相变,反应压力接近大气压。该蓄冷系统能与现有的冷水机组结合,同时与现有的空调机组匹配性好,无需作较大的改动,操作方便且高效节能。系统的换热性能好坏直接影响到蓄冷系统的稳定性,谢应明等^[46]发现上述内置换热/外置促晶蓄冷系统^[45]采用带垂直金属翅片的换热器会在蓄冷性能上优于光管换热器,另外,水合物生成速率的快慢对蓄冷系统的蓄冷效果也有较大的影响,同时换热性能与水合物生成速率应有良好的匹配性。谢振兴等^[47]针对CO₂水合物浆的特性设计了一套直接蓄冷系统,即储存的冷量来源与水合物之间没有换热器,系统中含有基

于压缩式制冷循环的 CO₂ 水合物连续制备装置, 是利用压缩机连续驱动 CO₂ 与水充分混合换热, 从而大量并连续生成水合物, 具有良好的工程应用特性, 但直接蓄冷引入了干燥器且 CO₂ 水合物的生成需要较高的充注压力, 其实用性需要作进一步考察。

日本科学家 OGAWA 等^[42]从传统蒸汽压缩制冷循环受到启发, 设计了一个基于气体水合物蓄冷装置的闭式循环方案, 蓄冷系统方案设计图如图 2 所示, 该系统主要由 6 个部分构成: ①用于气水混合并压缩的压缩机; ②水合物形成反应器; ③水分离器(脱去水合物浆中的水); ④浆液泵(将水合物浆送入水合物分解器, 相当于传统制冷系统中膨胀阀的作用); ⑤水合物分解器; ⑥水泵(使水在两个水循环管路中流动, 从而加强水合物浆的流动性)。OGAWA 基于图 2 设计了一套气体水合物蓄冷装置, 为了便于实验操作, OGAWA 去除了连接于水合物分解器的水循环管路。在该蓄冷装置中, 将 HFC-32 与 CP 的混合类气体水合物作为蓄冷工质, 系统能效比大于传统制冷系统。OGAWA 指出, 从蓄冷工质的选择、蓄冷系统中的硬件设备和体系操作条件等方面进行优化可进一步提高装置的蓄冷性能。JERBI 等^[48]自行设计了一套能够连续生成和分解 CO₂ 水合物浆的蓄冷系统, 该系统主要由蓄冷槽和循环管路(保证 CO₂ 水合物浆顺利流动并分解)构成, 蓄冷槽用来生成并储存 CO₂ 水合物浆, CO₂ 水合物在循环管路中流动, 流动过程中通过热交换而致使 CO₂ 水合物分解。基于该设备, JERBI 等研

究了 CO₂ 水合物浆蓄冷过程中的形成分解动力学性质和 CO₂ 水合物流变特性, 所得结果对于基于 CO₂ 水合物浆的蓄冷系统具有较大的参考价值。

从目前国内外设计的主要蓄冷系统来看, 间接蓄冷系统是研究的重点。蓄冷系统蓄冷性能直接取决于所选蓄冷工质, 并且蓄冷系统的设计会因所选蓄冷工质特性不同而有一定的差异, 蓄冷工质的选择是气体水合物蓄冷技术的前提, 性能优良的蓄冷装置则是气体水合物蓄冷技术的技术保证, 两者紧密联系, 密不可分。OGAWA 等^[42]设计的蓄冷系统方案对蓄冷装置的整体制造具有指导意义, 实际设计的蓄冷系统的性能优良, 与整个系统中所使用的硬件设备(如泵和压缩机)的性能有较大的关系, 制造出可以实际应用的气体水合物蓄冷装置还需要考虑到蓄冷工质与蓄冷循环管路及硬件设备的匹配性问题。

2.2 其他应用

在其他方面, 将气体水合物相变热作为主体直接利用的研究较少, 近年来李小森课题组^[5-7]提出的利用水合物生成热技术制备热盐水原位开采天然气水合物(NGH)的方法(以下简称热盐水原位开采法)是一种水合物生成热直接利用的体现。在该方法中, 依据海底低温高压的天然条件, 利用水合物形成剂在海底形成水合物时的放热和排盐效应, 加热浓缩海水, 制备得到热盐水, 将热盐水注入到水合物层进行开采海洋天然气水合物。该方法关键是要制备得到一定温度的热盐水, 所制备热盐水的热量来源于形成水合物时的水合物生成热, 目前该方法的研究还处于实验探索阶段, 需要解决的问题还有很多, 但为海洋天然气水合物的开采提供了一种新的考虑思路。热盐水原位开采法的关键问题在于是否能够找到一种水合物生成速率快且生成热大的水合物形成剂, LV 等^[5]比较了 7 种有机物质与甲烷形成的形成剂-甲烷水合物生成热数值, 得出环戊烷(CP)和三甲烯硫化物(TMS)是两种生成热较优的水合物形成剂, 两者在纯水体系下形成的 CP-CH₄ 水合物与 TMS-CH₄ 水合物在 293.15K 时生成热分别约为 130kJ/mol 和 160kJ/mol。随后 LI 等^[6]测定了 TMS 在盐水体系下的相平衡数据, 并依据 Clausius-Clapeyron 方程计算出了 TMS-CH₄ 水合物在各不同盐度盐水体系下的水合物生成热, 其中 3.5% (质量分数) 盐水体系中 TMS-CH₄ 水合物在 293.15K 下的生成热约为 130kJ/mol。为了模拟热盐水原位开采法的开采效果, CHEN 等^[7]使用

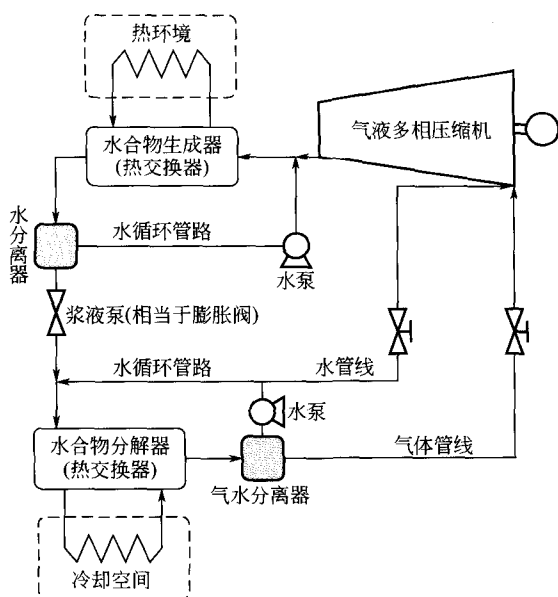


图 2 基于气体水合物蓄冷系统的方案设计

TOUGH+HYDRATE (T+H) 数值模拟器对我国南海海洋 1500m 处天然气水合物矿藏进行了降压与注热盐水混合法开采的数值模拟, 结果表明, 该方法相对于传统的注热盐水法具有明显的优越性, 并且采用盐度为 5%~7% 和温度为 301.15K 的热盐水就能够完全满足南海海洋 NGH 的开采要求, 在 CHEN 等^[20]先前的研究中已发现 CP 在盐度为 5%~7%、温度为 301.15K 和压力为 15MPa 下能够比较容易地形成 CP-CH₄ 水合物, 同时释放出大量生成热, 可见热盐水原位开采法具有较强的理论支撑, 具有广阔的应用前景。

在水合物法海水淡化过程中, 形成水合物的过程中会产生大量水合物生成热, 该热量可以辅助应用于海水淡化和热传递系统。而在海面上由水合物分解得到淡水阶段时, 需要从外界吸收热量而使外界蕴藏有一定量冷能, 若采用水合物法大规模生产淡水会产生巨大的冷能, 该冷能可用作海上平台以及陆上空调系统中的冷能。此外, 在 CO₂ 置换开采 CH₄ 水合物过程中会间接利用到水合物相变热, 因为同温度条件下 CO₂ 水合物比 CH₄ 水合物相变热更大, 即整个置换体系不需要从外界提供热量, 就能保证置换时有多余的热量用于甲烷水合物的分解, 促使置换过程能自发顺利进行。

3 结 语

气体水合物相变热的确定方法主要有实验直接测定法与 Clausius-Clapeyron 方程间接算法, 两种测量方法各有特点, 需要根据实际情况具体选择。实验直接测定法虽测量仪器昂贵并且实验操作要求较高, 但所得结果快速且准确, 可用来检验间接算法所得结果的准确性。Clausius-Clapeyron 方程间接算法中相平衡测量时间长, 但相平衡数据测量技术成熟、操作简单且成本低廉, 同时文献中也已有大量相平衡数据报道, 当前间接算法已成为确定气体水合物相变热的有效实用方法。目前, 气体水合物相变热主要应用在空调蓄冷技术的实验研究中, 在气体水合物蓄冷系统中, 蓄冷工质的优选是前提, 设计出优良的蓄冷装置则是技术保证。当前可作为蓄冷工质的气体水合物主要包括烷烃类水合物、氟里昂类水合物、溶水类有机物水合物、CO₂ 水合物以及混合工质类水合物, 其中混合工质类水合物更具有优势, 是今后水合物蓄冷工质研究的重点, 与此同时, 蓄冷工质尚有众多问题需要克服, 如相变过程中有效蓄冷密度低和蓄冷过程中热传递

困难等问题。目前国内外所设计的气体水合物蓄冷装置集中在间接蓄冷系统上, 部分装置达到了较好的蓄冷效果, 但仍不能满足工业化要求, 今后需从系统硬件设备及蓄冷工质与蓄冷装置的匹配性上作进一步优化。气体水合物相变热在其他领域应用较少, 但仍有新的应用被相关学者提出。如近年来提出的直接利用气体水合物相变热的热盐水原位开采法, 该方法虽在理论上可行, 但还需要在实验中实际制备得到高温热盐水进行验证。此外, 采用气体水合物法进行海水淡化时, 形成过程中的生成热可辅助应用于海水淡化和热传递系统, 分解得到淡水时外界蕴藏有大量冷能, 但该热量和冷量如何有效利用并能与设备有效匹配需要作进一步研究。

参 考 文 献

- [1] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. CRC Press, 2007.
- [2] 梁德青, 郭开华, 樊栓狮, 等. HCFC-141b 气体水合物融解热的 DSC 测试[J]. 工程热物理学报, 2002 (s1): 47-49.
- [3] YOUSSEF Z, DELAHAYE A, HUANG L, et al. State of the art on phase change material slurries[J]. Energy Conversion and Management, 2013, 65: 120-132.
- [4] 陈朝阳, 李小森, 颜克凤, 等. 一种开采天然气水合物的方法及装置: 101016841A[P]. 2007-02-13.
- [5] LV Q N, LI X S, CHEN Z Y, et al. Phase equilibrium and dissociation enthalpies for hydrates of various water-insoluble organic promoters with methane[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58 (11): 3249-3253.
- [6] LI L, LV Q N, LI X S, et al. Phase equilibrium and dissociation enthalpies of trimethylene sulfide + methane hydrates in brine water systems[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(11): 3717-3722.
- [7] CHEN Z Y, FENG J C, LI X S, et al. Preparation of warm brine *in situ* seafloor based on the hydrate process for marine gas hydrate thermal stimulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (36): 14142-14157.
- [8] GUPTA A, LACHANE J, SLOAN E D, et al. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63 (24): 5848-5853.
- [9] YAMAZAKI M, SASAKI C, KAKIUCHI H, et al. Thermal and structural characterization of trimethylolethane trihydrate[J]. Thermochemica Acta, 2002, 387 (1): 39-45.
- [10] ZHANG Y, DEBENEDETTI P G, PRUD'HOMM R K, et al. Differential scanning calorimetry studies of clathrate hydrate formation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108 (43): 16717-16722.
- [11] MARINHAS S, DELAHAYE A, FOURNAISON L, et al. Modelling of the available latent heat of a CO₂ hydrate slurry in an experimental loop applied to secondary refrigeration[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006, 45 (3): 184-192.

- [12] LEE S, PARK S, LEE Y, et al. Measurements of dissociation enthalpy for simple gas hydrates using high pressure differential scanning calorimetry[J]. Korean Chemical Engineering Research, 2012, 50 (4): 666-671.
- [13] OSHIMA M, KIDA M, JIN Y, et al. Dissociation behaviour of (tetra-*n*-butylammonium bromide+ tetra-*n*-butylammonium chloride) mixed semiclathrate hydrate systems[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 90: 277-281.
- [14] LI G, LIU D P, XIE Y M. Study on thermal properties of TBAB-THF hydrate mixture for cold storage by DSC[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 102 (2): 819-826.
- [15] OHGAKI K, SUGAHARA T, SUZUKI M, et al. Phase behavior of xenon hydrate system[J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 175 (1): 1-6.
- [16] ANDERSON G K. Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2004, 36 (12): 1119-1127.
- [17] CHEN Z Y, LI Q P, YAN Z Y, et al. Phase equilibrium and dissociation enthalpies for cyclopentane + methane hydrates in nacl aqueous solutions[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55 (10): 4444-4449.
- [18] KAKATI H, KAR S, MANDAL A, et al. Methane hydrate formation and dissociation in oil-in-water emulsion[J]. Energy & Fuels, 2014, 28 (7): 4440-4446.
- [19] SAW V K, UDAYABHANU G, MANDALA, et al. Methane hydrate formation and dissociation in the presence of silica sand and bentonite clay[J]. Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies Nouvelles, 2015, 70 (6): 1087-1099.
- [20] 杨光, 祁影霞, 姬利明, 等. 制冷剂气体水合物蓄冷工质的试验研究进展[J]. 流体机械, 2010, 10: 70-73, 43.
- [21] FAN S S, LIANG D Q, GUO K H. Hydrate equilibrium conditions for cyclopentane and a quaternary cyclopentane-rich mixture[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46 (4): 930-932.
- [22] 孙志高, 刘成刚, 黄海峰. 环戊烷水合物生长过程实验研究[J]. 制冷技术, 2012 (2): 23-25.
- [23] 焦丽君, 孙志高, 赵之贵, 等. 添加剂对水合物蓄冷过程影响探讨[J]. 科学技术与工程, 2014, 32: 217-220.
- [24] 李刚, 谢应明, 刘道平. 新型蓄冷工质——异丁烷水合物生成特性的实验研究[J]. 制冷学报, 2009 (2): 12-17.
- [25] TANII T, MINEMOTO M, NAKAZAWA K, et al. Study on a cool storage system using HCFC (Hydro-Chloro-Fluoro-Carbon) -141b (CCl₂FCH₃) (1, 1-dichloro-1-fluoro-ethane) clathrate[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1997, 75 (2): 353-361.
- [26] 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 (9): 25-28, 70.
- [27] LI J P, LIANG D Q, GUO K H, et al. The influence of additives and metal rods on the nucleation and growth of gas hydrates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283 (1): 223-230.
- [28] 马鸿凯, 孙志高, 焦丽君, 等. 添加剂对静态条件下 HCFC-141b 水合物生成的促进作用[J]. 制冷学报, 2016 (2): 1-6.
- [29] 李娜, 马振魁. 利用纳米粒子强化微乳液体系 HCFC141b 水合物的生成[J]. 科学通报, 2011, 22: 1846-1853.
- [30] 王武昌, 樊栓狮, 梁德青, 等. HCFC-141b 水合物在管道中形成及堵塞实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2008 (5): 602-606.
- [31] OOWA M, NAKAIWA M, AKIYA T, et al. Formation of CFC alternative R134a gas hydrate[C]// In Energy Conversion Engineering Conference, 1990. IECEC-90. Proceedings of the 25th Intersociety. IEEE, 1990, 4: 269-274.
- [32] LI J P, LIANG D Q, GUO K H, et al. Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47 (2): 201-210.
- [33] WU J H, WANG S P. Research on cool storage and release characteristics of R134a gas hydrate with additive[J]. Energy and Buildings, 2012, 45: 99-105.
- [34] WANG X L, DENNIS M, HOU L Z. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 36: 34-51.
- [35] 陈晶贵, 樊栓狮, 梁德青. 气体水合物蓄冷技术研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22 (9): 942-946.
- [36] 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 (3): 313-316.
- [37] CLAIN P, DELAHAYE A, FOURNAISON L, et al. Rheological properties of tetra-*n*-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193: 112-122.
- [38] 马志伟, 张鹏, 王如竹. 水合物浆体在直管中的流动换热特性研究[J]. 工程热物理学报, 2010 (8): 1398-1402.
- [39] 施军铤, 祁影霞. 四丁基溴化铵水合物浆在蓄冷空调中的应用前景[J]. 低温与超导, 2013 (5): 75-80.
- [40] 李刚, 谢应明, 刘道平, 等. 四丁基溴化铵-四氢呋喃系蓄冷水合物[J]. 过程工程学报, 2009 (1): 186-189.
- [41] 刘勇, 郭开华, 梁德青, 等. 混合致冷剂水合物晶体生成和分解过程研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004 (2): 242-245.
- [42] OGAWA T, ITO T, WATANABE K, et al. Development of a novel hydrate-based refrigeration system: a preliminary overview[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26 (17): 2157-2167.
- [43] 孙志高, 刘成刚, 周波, 等. 低压二氧化碳水合物技术实验研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 33: 8302-8304.
- [44] CHOI J W, CHUNG J T, KANG Y T. CO₂ hydrate formation at atmospheric pressure using high efficiency absorbent and surfactants[J]. Energy, 2014, 78: 869-876.
- [45] 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 (5): 542-544.
- [46] 谢应明, 刘道平, 刘妮, 等. 小型气体水合物蓄冷装置的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2008 (5): 573-577.
- [47] 谢振兴, 谢应明, 周兴法, 等. 充注压力对压缩式制冷循环连续制备 CO₂ 水合物的影响[J]. 化工学报, 2014, 65 (6): 2301-2307.
- [48] JERBI S, DELAHAYE A, OIGNET J, et al. Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop[J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36 (4): 1294-1301.