

文章编号: 1673-5196(2007)05-0048-03

纳米流体中 HFC134a 水合物的生成过程

李金平¹, 王立璞¹, 王春龙¹, 王林军¹, 史凤霞¹, 梁德青²

(1. 兰州理工大学 流体动力与控制学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 提出制冷剂气体水合物在纳米流体中快速生成的设想, 通过 HFC134a 气体水合物在纳米铜流体(由 0.04% 的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)水溶液和名义直径为 25 nm 的纳米铜粒子组成)中的生成实验验证了此设想. 实验结果表明, 与去离子水中 HFC134a 气体水合物的生成过程相比, 纳米铜流体中 SDBS 是造成 HFC134a 气体水合物诱导时间明显缩短的主要原因, 而纳米铜粒子对诱导时间的影响不大; 纳米铜流体中 SDBS 的乳化作用和纳米铜粒子大比表面积大大促进了 HFC134a 在水中的溶解; 纳米铜粒子的加入明显加强了 HFC134a 气体水合物生成过程中的传热传质, 随着纳米铜粒子数的增加, HFC134a 气体水合物生成过程明显缩短.

关键词: 水合物; 蓄冷; 纳米流体; 生成过程; 诱导时间

中图分类号: TK121; O643.12 **文献标识码:** A

Formation process of HFC134a gas hydrate in nanofluids

LI Jin-ping¹, WANG Li-pu¹, WANG Chun-long¹, WANG Lin-jun¹
SHI Feng-xia¹, LIANG De-qing²

(1. College of Fluid Power and Control, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. Laboratory of Gas Hydrates, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Guangzhou 510640, China)

Abstract: An idea was presumed that the refrigerant gas hydrate could be formed rapidly in nanofluids, so that subsequent experiments were carried on the HFC134a gas hydrate formation process in the nanofluid comprised of 0.04% sodium dodecylbenzenesulfonate-6solution(SDBS) and nano-copper particles of 25 nm in nominal diameter. The results indicated that, compared with the formation process of HFC134a hydrate in deionized water, the addition of 0.04% SDBS resulted in much more reduction of induction time of HFC134a gas hydrate than the addition nano-copper did in the nanofluids. The emulsion of SDBS and great specific surface of nano-copper particles greatly improved the solubility of HFC134a in water, and the formation process of HFC134a gas hydrate decreased with the mass fraction of nano-copper in nanofluid due to that the addition of nano-copper enhanced the heat and mass transfer of formation of HFC134a gas hydrate.

Key words: gas hydrate; cool storage; nanofluids; formation process; induction time

制冷剂气体水合物的分解温度为 5~12 °C, 分解焓值与冰的蓄冷密度相当, 是一种非常有前途的蓄冷介质^[1~3]. 然而由于大部分 CFCs 类物质的替代物, 例如 HFC134a、HCFC141b 等都不溶于水, 制冷剂相与水相之间难于充分混合, 相界面处扩散速度很慢, 导致水合反应的诱导期长、过冷度大、水合

物生成速度慢. 即使添加表面活性剂和晶种也对水合反应改善不多^[1,2]. 因此, 制冷剂气体水合物的快速均匀生成便成为制冷剂水合蓄冷技术实用化的技术关键, 而其核心则是要解决制冷剂相与水相之间的传热传质问题.

众所周知, 常温下固体材料的导热系数要比流体大两个数量级^[3]. 可以预计, 在流体中加入固体颗粒会提高流体的导热系数^[4]. 1995 年 Choi^[5]首次提出了“纳米流体”的概念, 是指将 1~100 nm 的金属或非金属粒子悬浮在基液中形成的稳定悬浮液.

收稿日期: 2006-12-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(50606015), 甘肃省自然科学基金(3ZS042-B25-030, 3ZS062-B25-32)

作者简介: 李金平(1977-), 男, 宁夏中宁人, 博士, 副教授.

1996年 Eastman^[6]等人测试了纳米颗粒在液体中良好的悬浮和高导热特性,为强化换热带来了新希望.文献[7~9]分别研究了纳米 Al_2O_3 粉、 SiC 粉、 Cu 粉以及 TiO_2 粉加入水、醇或机油中制备成的纳米流体的导热系数,发现纳米粒子的加入大大强化了流体的传热.另外,纳米材料比表面积大^[10],具有很强的吸附潜力.因此,作者设想制冷剂水合反应系统中加入固体纳米粒子后可以有效地增强系统的传热传质能力,使得气体水合物可以快速生成.为此,文中对 273.15~293.15 K 内 HFC134a 气体水合物在不同浓度纳米铜流体中的生成过程进行了实验研究,验证了此设想的正确性.

1 实验过程

研究采用的实验装置、实验方法与文献[11]相同,这里不再赘述.

2 结果和讨论

气体水合物生成快慢的主要指标有过冷度、诱导时间和整个生成过程所经历的时间.本文研究相同过冷度下纳米铜粒子对气体水合物生成快慢的影响,也即对诱导时间和整个生成过程所经历时间的影响.本文在水合物形成过程中加进搅拌来加速水合物的形成,温度场较均匀,因此可以用一点的温度代表水合反应系统的温度变化,所以本文诱导时间采用与文献[12]相同的定义.为了和诱导时间的定义保持一致,整个水合反应所经历的时间定义为从系统开始处于一稳定态到水合反应完全所经历的时间段.

水合反应系统的温度和压力变化可以反映气体水合物的生成过程.为了准确确定纳米铜粒子的影响,图1和图2给出了搅拌速度 $\omega=475$ r/min 时 HFC134a 气体水合物分别在去离子水、SDBS 溶液、质量分数为 0.1% 和 1.0% 纳米铜流体中生成时的温度和压力变化曲线.

去离子水和 HFC134a 组成的水合反应系统的温度和压力变化反映了制冷剂气体水合物的生成特点.系统的压力和温度首先随低温恒温槽的冷却而下降.当达到设定的过冷度时,由于 HFC134a 液体难溶于去离子水,而且 HFC134a 处于过饱和状态,因此水合反应系统的压力基本保持不变.经过一段时间后,气体水合物开始生成.水合反应放出的反应热导致系统温度略有升高,但由于反应热量少且 HFC134a 仍处于过饱和状态,所以系统压力变化仍不大.随着 HFC134a 液体的不断消耗,HFC134a 气

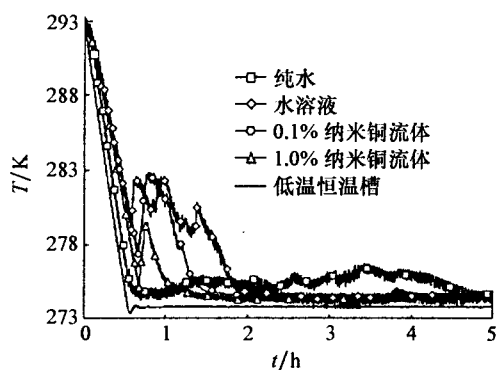


图1 $\omega=475$ r/min 时 HFC134a 水合物的温度变化
Fig. 1 Temperature variation of HFC134a hydrate with ω being 475 r/min

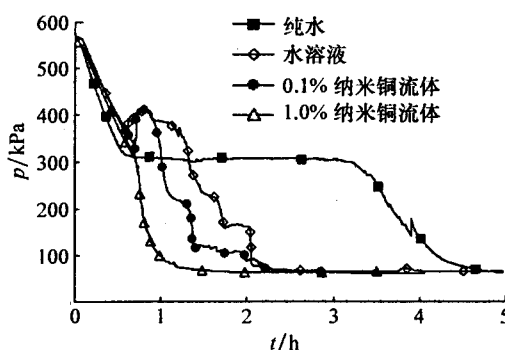


图2 $\omega=475$ r/min 时 HFC134a 水合物的压力变化
Fig. 2 Pressure variation of HFC134a hydrate with ω being 475 r/min

体最终将参与水合反应,从而导致系统的压力急剧降低,系统温度也随着水合反应热的减少而降低.最终水合反应系统将达到新的热力平衡.

与去离子水中 HFC134a 气体水合物生成时的温度和压力变化相比,SDBS 溶液、0.1% 纳米铜流体和 1.0% 纳米铜流体中水合物生成时的压力和温度变化存在明显区别.

首先,后三种水合反应系统还未达到设定的过冷度时,HFC134a 气体水合物就开始生成.也即后三种系统中水合反应的诱导时间明显小于去离子水中水合反应的诱导时间.图1中 SDBS 溶液、0.1% 纳米铜流体、1.0% 纳米铜流体和去离子水中水合反应的平均诱导时间分别约为 41、40、38、60 min.重复实验表明,SDBS 溶液、0.1% 纳米铜流体和 1.0% 纳米铜流体中生成 HFC134a 气体水合物时的诱导时间相差不大.这说明纳米铜粒子对 HFC134a 气体水合物的诱导时间的影响不大,SDBS 是造成这三种液体中 HFC134a 气体水合物的诱导时间缩短的主要因素.

其次,与去离子水-HFC134a 水合系统相比,SDBS 溶液-HFC134a 水合系统与 0.1% 纳米铜流

体-HFC134a水合系统的压力和温度变化非常相似:水合反应开始后,系统中的温度和压力曲线均存在较大突起.作者认为这是由于SDBS的乳化作用和纳米铜粒子巨大的比表面积(1g纳米铜粒子的表面积为 $30\sim 50\text{ m}^2$,而水合反应釜的横截面积仅为 0.002 m^2)导致HFC134a与水的接触面积成万倍增加,为水合反应提供了充分的反应界面.水合反应一旦开始,HFC134a气体水合物将在1.0%纳米铜流体中大量生成,水合反应放出的热量使系统的温度急剧升高,导致溶解在水中的部分HFC134a气体析出,因此系统的压力有所升高.随着水合反应的深入进行,水合反应热减少,系统温度开始降低;同时,HFC134a气体逐渐被消耗掉,因而系统的压力开始降低.最后系统达到新的气-液-固相平衡.随着纳米铜质量分数的增加,水合反应系统中传热传质得到明显改善.在1.0%纳米铜流体-HFC134a水合系统中,温度除在水合反应初始有一个明显突起外,剩余时间变化均比较平缓,系统压力则随着外部的冷却不断降低,直到新的气-液-固相平衡.

最后,由图1可以看出,HFC134a气体水合物在去离子水、SDBS溶液、0.1%纳米铜流体、1.0%纳米铜流体中的生成过程依次递减,分别约为300、150、120、100 min.由此可以看出,相同过冷度下,SDBS和纳米粒子的加入虽然使水合反应变得剧烈,同等时间内水合反应热增加,从而使水合系统的过冷度降低,水合反应的动力减小,但水合反应过程并没有为此延长而是缩短了.因此,纳米铜粒子的加入加速了气体水合物的生成.究其原因,作者认为纳米粒子巨大的比表面积不但吸附了大量的水分子和HFC134a分子,而且为水合反应提供了反应界面,再加上纳米粒子在液体中剧烈的布朗运动不但促进了水分子和HFC134a分子之间的相互扩散,而且其固有的高导热系数也大大促进了水合反应系统的传热速率.因而,加入纳米粒子的综合效果使得HFC134a气体水合物的生成过程随着纳米粒子质量分数的增加而缩短.

综上所述,可以看出HFC134a气体水合物可以在纳米铜流体中快速生成.

3 结论

1) 与去离子水中HFC134a气体水合物的生成过程相比,纳米铜流体的SDBS是造成HFC134a气体水合物诱导时间明显缩短的主要原因,而纳米铜粒子对诱导时间的影响不大.纳米铜流体中的SDBS乳化作用和纳米铜粒子巨大的表面积大大促进

了HFC134a在水中的溶解.

2) 纳米铜粒子的加入明显促进了HFC134a气体水合物生成过程的传热传质,而且随着纳米铜粒子质量分数的增加HFC134a气体水合物生成过程明显缩短.

3) 由于气体水合物生成过程之间的相似性,本文的实验结果同样对HFC134a、天然气、 CO_2 等气体水合物的生成有重要的借鉴意义.

致谢:本文得到甘肃省“西部之光”访问学者计划和兰州理工大学博士基金(SB06200503)资助,在此表示感谢.

参考文献:

- [1] ISOBE F, MORI Y H. Formation of gas hydrate or ice by direct-contact evaporation of CFC alternatives [J]. *International Journal Refrigeration*, 1992, 15(3): 137-142.
- [2] UTAKA Y, SATTO A, SEKI T. Gas hydrate cold storage using direct-contact heat transfer of liquid-vapor phase change and nature circulation of refrigeration in closed vessel [J]. *Int J JSME B*, 1993, 36(1): 150-155.
- [3] WANG B X. *Heat Transfer Science and Technology* [C]. Beijing: Higher Education Press, 1996: 728-733.
- [4] MAXWELL J E. *Electricity and magnetism* [M]. Clarendon: Oxford, 1904: 440.
- [5] SIGINER D A, WANG H P. *Developments and Applications of non-Newtonian Flows* [C]. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 1995: 99-105.
- [6] EASTMAN J A, CHOI U S, LI S, *et al.* Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids [J]. *Journal of Materials Research Society*, 1997, 12: 3-11.
- [7] XIE Huaqing, WANG Jinchang, XI Tonggeng, *et al.* Thermal conductivity enhancements of suspensions containing nanosized alumina particles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91: 4 568-4 572.
- [8] WANG Xinwei, XU Xianfan, CHOI S U S. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1999, 13(4): 474-480.
- [9] LI Qiang, XUAN Yimin. Convective heat transfer and flow characteristics of Cu-water nanofluid [J]. *Science in China, Series E*, 2002, 45(4): 408-416.
- [10] GLEITER H. Nanocrystalline materials [J]. *Progress Materials Science*, 1989, 33(4): 223-315.
- [11] 李金平, 吴 疆, 梁德青, 等. 纳米铜流体中气体水合物的生成过程实验研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2006, 40(3): 365-368.
- [12] SKOVBOG O, NG H J, RASMUSSEN P, *et al.* Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates [J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(3): 445-453.