

文章编号: 1000-582x(2000)03-0091-03

25 91-93

# 在引射方式下气体水合物的形成与蓄冷特性

童明伟, 林昆, 黎家胜  
(重庆大学 热能工程学院, 重庆 400044)

TB66

TB657.2

**摘要:** 提出了一种新型的气体水合物蓄冷技术, 介绍了用水作为动力引射 R12 液体, 在混合室中由于降压 R12 汽化并与水充分混合而形成絮状的 R12 水合物晶体的过程。由于气体水合物的蓄冷密度与冰相当, 蓄冷温度在 8~12℃ 的范围与目前广泛使用的水冷机组相匹配, 所以是一种极有前途的蓄冷介质, 还给出了引射式 R12 气体水合物的蓄冷特性曲线并得出最佳引射比为 0.43 的结论。

**关键词:** 气体水合物; 引射器; 过冷度; 热势

**中图分类号:** TB 612

**文献标识码:** A

蓄冷特性

蓄冷技术

空调

近年来, 随着我国经济的高速发展和人民物质生活水平的不断提高, 人们对电力的需求越来越大, 特别是城市空调用电量的迅速增加, 加剧了城市电力的峰谷差, 使得许多用电设备不得不拉闸限电。为了缓解城市电力的峰谷差矛盾, 空调蓄冷技术便应运而生。

在空调蓄冷技术中, 人们已普遍使用水蓄冷和冰蓄冷, 而气体水合物蓄冷技术在空调的实际蓄冷工程中尚无一例。目前国内外的学者正在展开对气体水合物蓄冷技术的研究, 为了在实验中增强混合, 他们在蓄冷箱中装有搅拌器<sup>[1]</sup>。但是, 使用搅拌器不但要耗电, 而且增加了密封难度, 本文利用引射器引射 R12 液体使其在混合腔中气化并与水充分混合, 以达到促进水合物生成速度的目的。

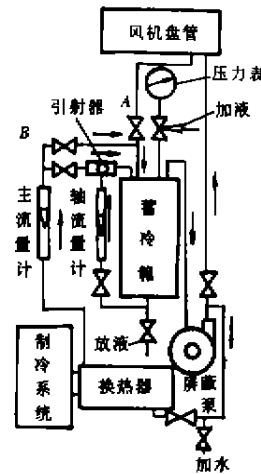


图1 实验系统图

## 1 实验装置系统

本实验装置系统主要由五部分组成, 如图 1 所示: 制冷系统、蓄冷箱、放冷系统、循环动力系统和数据采集系统。其中最主要的是蓄冷箱和在循环动力系统中采用的 1 个磁力驱动泵和 1 个引射器。在蓄冷箱的 5 个不同的层面布置了 15 对热电偶, 每个层面布置了 3 对, 在抽液管的出口有 1 对热电偶。同时在引射器的前后共设置 3 对热电偶, 其中两对分别测蓄冷用水和 R12 液体在进入引射器前的温度, 另一对测 R12 和水在引射器的混合室混合后的温度。

## 2 实验现象

在做蓄冷实验时, 笔者分别对没有引射器和有引射器时水合物形成现象进行了观察。

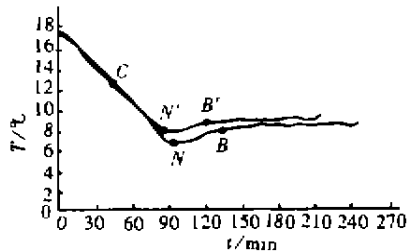
没有引射器的时候, 我们看到在降温期间只有 R12 气泡在箱内浮动, 当温度降到图 2 中的 C 点(约 12℃)时, 气体水合物并未形成, C 点的温度称为临界分解温度  $T_c$  (Critical Decomposition Temperature), 温度继续下降到图 2 中的 N 点(4.8℃)时, 水合物才开始在液-液界面和气-液界面出现, 此时 N 点的温度大约持续十几分钟后, 温度开始回升。N 点的温度, 通常被称之为成核温度  $T_n$  (Nucleation Temperature)。临界分解

收稿日期: 1999-08-30

基金项目: 该研究得到 DONS 深圳公司资助

作者简介: 童明伟(1945-), 男, 重庆人, 重庆大学教授, 博士生导师, 从事制冷与低温技术研究, 重庆制冷学会理事长。

温度  $T_C$  与成核温度  $T_N$  之差, 被称之为成核过冷度  $\Delta T_0$ 。随后温度回升到 B 点, 并一直维持到水合物生成过程结束, 此时 B 点的温度为  $7.9^\circ\text{C}$ , 我们称 B 点为水合物的形成过冷度。在液-液界面处是致密层的水合物, 而在气-液界面处是呈泡沫状的疏松层。



—无引射循环; —有引射循环

图2 有无引射循环的蓄冷温度-时间对比图

接下来观察装有引射器的实验, 在降温初期没有水合物生成, 但是从图2可看出其降温比无引射器快, 当温度降到  $T_N$  (约  $7.6^\circ\text{C}$ ) 时可看到从引射回液管往蓄冷箱下落的液体中有  $2 \sim 15 \text{ mm}$  大小不等的棉絮状晶体, 并且这些晶体沉淀在液-液界面处, 此时气-液界面处没有泡沫状的疏松层, 然后温度回升到  $T_B$  (约  $8.6^\circ\text{C}$ ) 并一直维持到水合物形成完毕。

### 3 引射器的作用

由图2和上面的实验现象可以发现, 在使用了引射器后, 其结果与没有用引射器时相比<sup>[2]</sup>, 降温段缩短了12分钟左右, 水合物的成核过冷度和形成过冷度都降低了  $2^\circ\text{C}$  左右, 并且形成稳定水合物的温度(相变温度)也高  $0.7^\circ\text{C}$  ( $8.7 \sim 7.9^\circ\text{C}$ ), 其形成水合物所需要的时间(相变时间)也缩短15分钟, 而在整个蓄冷期大约减少30分钟。产生此现象的原因有4点:

1) 引射器引射入大量的 R12 液体, 使其总量能与气体水合物结构中的水分子相匹配;

2) 使用引射器后, R12 液体通过辅流量计突然进入引射器的混合室, 引射器是靠压差来工作的, 因而混合室的压力比引射管内的压力小很多, 这就引起 R12 液体在低压下汽化, 增大了 R12 气体与水的接触面。

3) 笔者首次提出热势的概念, “热势”ET 被描述为推动不稳定簇形成及不稳定簇聚集成亚稳定团聚体, 亚稳团聚体进而再聚集成稳定水合物晶核的“势”。

现在用上述理论来解释水合物生成过程所需的过冷度和相变时间减少的现象。

图2中 C-N 段的成核过冷度  $\Delta T_0$  是不稳定簇形成的“成核热势”。在此过程中, 水分子的初始排列次序并无一定的趋向性, 而要破坏其初始排列次序需要

一定的“热势”, 而要使水分子围绕气体分子定向排列成不稳定簇又需要一定的“热势”。“热势”的大小由两部分组成, 其一是“基本热势”, 即破坏水分子初始排列次序和形成不稳定簇所必需的“热势”, 它的存在使水分子形成不稳定簇成为可能; 其二是“附加热势”, 它的存在决定了水分子形成不稳定簇进程的快慢。即“附加热势”越大则不稳定簇的形成过程越短。这样, 一方面混合室内的水和 R12 气体分子剧烈混合, 造成水分子的初始排列次序被打乱, 可以进一步降低“初始热势”。另一方面混合室的温度较蓄冷箱内的低, 它首先达到化合物生成所需的成核过冷度  $\Delta T_0$ , 水合物晶核就首先在混合室内形成。在引射器内由于让水和 R12 分子剧烈混合和扰动, 一方面降低了水合物形成的“成核热势”, 也就降低了水合物的成核过冷度  $\Delta T_0$ 。另一方面, 由于在混合室内的“附加热势”相对较大, 加速了成核过程的进行, 从而缩短了化合物生成所需的时间。

4) 由于使用了引射器后, R12 气体和水在引射器的混合室里混合, 不但它们自身的接触面积增加, 而且高速的流动增加了它们相互间的扰动和混合, 这在一定程度上打乱了水分子的初始排列, 使 R12 分子更容易填充到水合物的晶穴中去, 降低了相变时间。

通过对引射器作用的分析和前面的实验现象, 可以确定在使用引射器后, 水合物的形成如图3所述主要在引射器的混合室里完成。

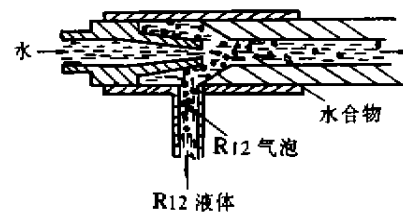


图3 引射器内混合示意图

### 4 最佳引射比

图4、图5是在不同的引射比下, 过冷度和相变时间与引射比的关系。引射比是指 R12 的质量与水的质量流量的比值, 从图4、图5可以看出随引射比的增大, 过冷度先变小, 当引射比在 0.43 左右时, 过冷度或者相变时间都达到极小值。特别是它的过冷度, 根据文献[3]R12 气体水合物形成的过冷度为  $7^\circ\text{C}$ , 因此, 我们可以大致确定 0.43 是最佳引射比。进一步从理论上可以说明最佳引射比接近 0.43。

在文献[3]里证明 1 个 R12 分子与 15 个水分子结合生成 1 个气体水合物分子, R12 的分子量为 121, 水的分子量为 18, 可以计算出, 1 个 R12 的水合物晶体里

R12的质量与水的质量为0.448,也就是说最佳引射比出现在气体水合物中两种物质的质量比附近。

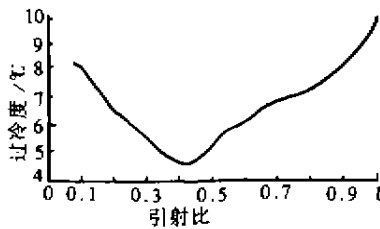


图4 过冷度与引射比关系

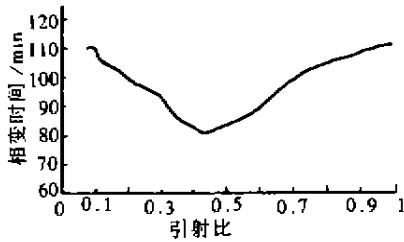


图5 相变时间与引射比的关系

## 5 引射方式下蓄冷量与蓄冷密度

在有引射循环的水合物蓄冷过程中,由蓄冷箱进出口的水温和循环水的流量,根据能量守恒原理,可以计算出蓄冷量。由图6中曲线的变化趋势,我们发现在降温阶段和相变的开始阶段,蓄冷量随时间变化较大一些,而在相变的后半阶段蓄冷量随时间变化略有减小,但是很缓慢。

由图6可知最大蓄冷量为2829 kJ,实验中蓄冷的总容积是0.018 m<sup>3</sup>,则蓄冷密度为 $1.57 \times 10^5$  kJ/m<sup>3</sup>,比文献[4]报道的( $1.17 \times 10^5$  kJ/m<sup>3</sup>)还要大一些。

## 6 结论

# Characterization of Gas Hydrate Formation and Cool Storage in Jet Pump

TONG Ming-wei, LIN Kun, LI Ja-sheng

(College of Thermal Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**ABSTRACT:** This paper provides a new type of technique of gas hydrate cool storage. It introduces the formation process of the gas hydrate composed of water and R12 (R12 in liquid was pumped by water and vaporized as the pressure decreased, then the skesh of gas hydrate was formed when R12 mixed with water fully in the mixture chamber of jet pump). Gas hydrates can be used as a kind of promising cool storage material because their heat of fusion (decomposition) is comparable to ice, while the temperature level for cool storage is from 8 °C to 12 °C, so they are appropriate for water chillers. It also presents the characteristic curves of R12 gas hydrate for cool storage and the best jet ratio is 0.43.

**KEYWORDS:** gas hydrate; jet pump; subcooling degree; thermo-potential

(责任编辑 刘道芬)

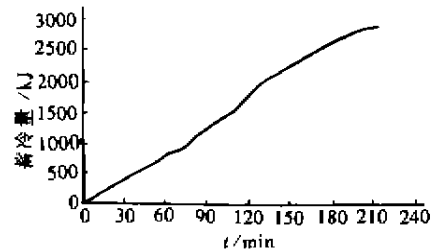


图6 蓄冷量随时间变化关系

由以上的实验和分析得出如下结论:

1) 气体水合物蓄冷温度与水冷机组相当,是一种利用现有设备进行蓄冷的最佳途径之一。

2) 气体水合物蓄冷密度与冰蓄冷相近,在采用引射方式后,体积大大缩小,能耗有所下降,作为一种新型蓄冷方式有工程应用前景。

研制一种压力适中,蓄冷能力强,而又对环境无害的气体水合物蓄冷器是我们今后研究的方向。

## 参 考 文 献

- [1] 郭开华. 气体水合物及其在空调蓄冷技术中的应用[J]. 制冷, 1994, (2): 22.
- [2] OOWA A T, TANLI M. Formation/decomposition characteristics of R-141b clathrate as a cool storage material [A]. Prep. 23rd Fall Meeting [C]. Tokyo: Society of Chemical Engineers. 1990: 95.
- [3] MORI Y T, MORI Y H. Characterization of gas hydrate formation in direct-contact cool storage process [J]. Int J refrig, 1989, 12: 259 ~ 265.
- [4] 蔡毅. R141b 气体水合物蓄冷过程现象与机理分析[J]. 暖通空调, 1998, (1): 15.