

二元冰真空制备技术分析与研究^{*}

上海海事大学 葛轶群[☆] 章学来 刘剑宁 赵 兰

摘要 简要介绍了二元冰真空制备的原理和设备,分析了国内外关于真空环境下冰晶形成过程的理论和实验研究,改进了描述水滴表面温度与时间关系的数学模型。

关键词 二元冰 真空 制冰 水滴表面温度 时间 数学模型

Analysis and study of binary ice vacuum making technique

By Ge Yiqun[★], Zhang Xuelai, Liu Jianning and Zhao Lan

Abstract Briefly presents the principle of the technique and the relevant equipment. Analyses the theoretical and experimental study on ice crystal production in vacuum environment carried out at home and aboard. Improves the existent mathematical models reflecting the relationship between water droplet surface temperature and time.

Keywords binary ice, vacuum, ice making, water droplet surface temperature, time, mathematical model

★ Shanghai Maritime University, Shanghai, China

①

0 引言

冰蓄冷因对电力负荷具有良好的削峰填谷作用,近年来有了很大发展。目前国内的冰蓄冷技术主要有冰盘管制冰和冰球制冰两种形式,这两种传统制冰方法都存在冰层热阻问题,影响换热效率。而二元冰是一种固液两相冰浆,制取二元冰时几乎不存在冰层热阻,换热效率高,二元冰的产生引起了国内外制冰界的广泛重视。二元冰的制备方式主要有过冷水式(super cooled type)、刮削式(scraper type)、喷射式(ejector system type)、下降液膜式(falling film type)、真空式(vacuum type)等。上述制备方式除真空式外都使用了传统制冷剂,随着国内外对臭氧层破坏问题的日益关注,非 CFC 类制冷剂开始迅速发展起来,并逐步取代 CFC 类制冷剂。然而,CFC 的替代品也与新的环境标准有了冲突。因此,发展以非 CFC 类制冷剂,特别是天然制冷剂进行二元冰制备成为动态制冰技术的重点发展方向之一,而二元冰真空制备技术即属于此范畴。

1 二元冰真空制备的原理及优势

1.1 二元冰真空制备原理

水的饱和温度随其压力的改变而改变,在常压(101.325 kPa)下,水的沸点为 100 °C,如果压力降低至 0.61 kPa,水的沸点将降至 0 °C,此时水的固、液、气三相共存,若平衡被破坏,三相会自动趋于单相或两相。二元冰真空制备就是利用水的三相点原理,采取措施维持真空,使水在低压状态下闪蒸,从而产生制冷效应。因水的凝固热为 335 kJ/kg,远小于蒸发潜热(0 °C 时约 2 500 kJ/kg^[1]),所以其结果为一小部分水闪蒸吸热,而另外大部分凝固成冰。

1.2 二元冰真空制备的优势

相对于现有制冰方式,二元冰真空制备具有如下优势。

1) 制备过程中可以不采用 CFC 或 HCFC 类制冷剂。二元冰真空制备技术的制冷剂为水,水作为一种天然制冷剂,无毒无害,对环境无破坏作用,而且较其他天然制冷剂安全、价廉、化学性质稳定、

^{*} 上海市自然科学基金资助项目(编号:06ZR14040),上海市教委科研项目(编号:05FZ30),上海海事大学重点学科建设项目(编号:XL0103)

①☆ 葛轶群,男,1980 年 6 月生,在读硕士研究生
200135 上海市浦东大道 1550 号 1059 信箱上海海事大学蓄冷技术研究所
(021) 58855200-2119 (0) 13564049656
E-mail: goodluck907@163.com

收稿日期:2006-09-22

一次修回:2006-11-28

二次修回:2007-01-29

蒸发潜热大。

2) 热效率高。传统制冰方式存在冰层热阻问题,且制冷剂与水不直接接触,需通过换热设备进行冷量交换,而二元冰的真空制备是依据水的三相点原理,实现水的蒸发与结冰的同时进行,蒸发潜热与凝固潜热直接交换,热效率高。

3) 制备设备结构简单,操作方便。在其他形式的二元冰制备中,由于其制冰过程的特殊性,需要设计特殊的蒸发器。例如,过冷水式制冰法对蒸发温度的控制要求非常精确,技术难度高,而且由于冰水之间潜热和显热互换等原因,给冰晶的成核带来不利影响,最多仅有 2.5% 可结成冰;喷射式制冰,目前主要为直接接触式,要求相接触的两种介质不互相溶解,因此制冷剂的选择范围较窄,且运行一段时间后存在性能衰减问题;刮削式制冰必须配置由外部电动机驱动的旋转叶片,其结构及制造工艺复杂,能耗大,故障率高。

2 二元冰真空制备设备

二元冰真空制备设备有多种形式,但基本上都由以下四个部分构成:供水装置、真空闪蒸装置、真空维持装置、冰浆存储装置,各装置连接示意图见图 1。

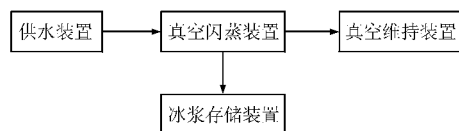


图 1 二元冰真空制备设备各装置连接示意图

图 1 中的核心部分为真空闪蒸装置,在此装置中,细小水滴在真空环境下闪蒸、结冰。真空闪蒸装置内的细小水滴由供水装置供给,供水装置一般采用高扬程水泵和喷嘴相结合的方式,从而使喷入真空闪蒸装置内的水滴直径较小,利于换热。真空闪蒸装置的真空度由真空维持装置保证,典型的真空维持装置有以下几种:水蒸气压缩式真空维持装置(采用水蒸气压缩机将真空闪蒸装置内产生的水蒸气经压缩排出);吸收式真空维持装置(利用溴化锂、氢氧化钠溶液等将水蒸气吸收);气相凝结真空维持装置(采用低温金属表面等使水蒸气凝结成水)。上述真空维持装置中,为了去除进入真空闪蒸装置内的少量不凝气体,可能需要增设小功率的

真空泵。真空闪蒸装置产生的二元冰浆通过冰浆泵输送至冰浆存储装置,以供给用户使用。

3 真空环境下冰晶形成过程理论研究现状及分析

二元冰真空制备技术的研究尚处于起步阶段,研究成果不多。在理论研究方面,国外代表人物主要有韩国的 H. T. Shin 等,国内的代表人物主要为浙江大学的陈光明教授,他们对真空环境下二元冰晶形成过程进行了一定程度的理论分析,建立了初步的理论模型^[2-6]。

3.1 扩散控制的蒸发模型

图 2 为扩散控制的蒸发模型示意图。图中 a 为水滴半径; r 为该模型的半径,取值范围为 $0 \sim \infty$; ρ_g 为水滴周围水蒸气的密度; D_v 为水蒸气的扩散率。图中内层实线为水滴的边界,外层虚线为模型的虚拟边界。

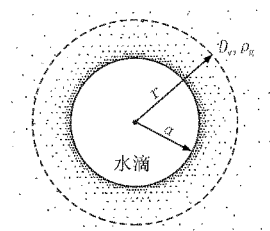


图 2 扩散控制的蒸发模型

发生在水滴表面的汽化过程可由扩散控制的方程来解释,随时间变化的水滴质量变化率由式(1)表示。

$$\dot{m}_m = 4\pi a^2 D_v \frac{d\rho_{ga}}{dr} \quad (1)$$

式中 $\dot{m}_m$ 为水滴质量变化率, kg/s; ρ_{ga} 为水滴表面水蒸气密度, kg/m³。

水滴大小的变化率可由式(2)表示。

$$\frac{dD_p}{d\tau} = \frac{4D_v M}{\rho_p D_p R} \left(\frac{p_{g\infty}}{T_{g\infty}} - \frac{p_{ga}}{T_{ga}} \right) \quad (2)$$

式中 D_p 为水滴的直径, m; τ 为时间, s; M 为水蒸气的摩尔质量, kg/mol; ρ_p 为水滴的密度, kg/m³; R 为通用气体常数, 8.314 51 J/(mol · K); p_{ga} 和 $p_{g\infty}$ 分别为 $r=a$ 和 $r=\infty$ 处水蒸气的压力, Pa; T_{ga} 和 $T_{g\infty}$ 分别为 $r=a$ 和 $r=\infty$ 处水蒸气的热力学温度, K。

水滴表面的温度变化由式(3)表示。

$$\delta T_p = - \frac{12}{\rho_p c_{pl} D_p^2} \left[\frac{h_{fg} D_v M}{R} \left(\frac{p_{ga}}{T_{ga}} - \frac{p_{g\infty}}{T_{g\infty}} \right) - \lambda_g (T_{g\infty} - T_{ga}) \right] \delta \tau \quad (3)$$

式中 δT_p 为水滴表面的温度变化量, K; c_{pl} 为水滴的比定压热容, J/(kg · K); h_{lg} 为水的汽化潜热, J/kg; λ_g 为水蒸气的导热系数, W/(m · K); $\delta \tau$ 为时间变化量, s。

3.2 真空闪蒸装置内冰晶形成过程的数学模型

二元冰真空制备过程中, 冰晶是在真空闪蒸装置内形成的, 其影响因素较多, 主要可通过以下两个方程进行分析。

1) 能量平衡方程

在水滴结冰过程中, 表面的冰在升华为蒸汽的过程中会吸收热量, 水滴与周围水蒸气进行对流换热, 内部水变成冰的过程中会释放出热量, 在这个过程中, 存在以下的关系:

$$4\pi\alpha^2(T_g - T_p) + \Delta H_{ls} \frac{dm_w}{d\tau} = \Delta H_{vs} \frac{dm_m}{d\tau} + \frac{(m_m - m_w)c_{ps}}{2} \frac{dT_p}{d\tau} \quad (4)$$

式中 α 为水滴与周围水蒸气间的表面传热系数, W/(m² · K); T_g 为水滴周围水蒸气温度, K; T_p 为水滴表面温度, K; ΔH_{ls} 为液-固相变潜热, J/kg; m_w 为水滴中液体的质量, kg; ΔH_{vs} 为气-固相变潜热, J/kg; m_m 为水滴的质量, kg; c_{ps} 为冰的比定压热容, J/(kg · K)。

2) 质量变化方程

$$\frac{dm_m}{d\tau} = 4\pi R^2 \beta (\rho_g - \rho_g) \quad (5)$$

式中 β 为对流传质系数, m/s; ρ_g 为水滴周围水蒸气密度, kg/m³。

式(4), (5)可以进一步简化, 浙江大学的张绍志等人通过对这些方程进行量纲一化, 将其简化为可直接求解的方程或非线性常微分方程^[6]。H. T. Shin等人对受扩散过程控制的蒸发模型进行了求解, 得到不同压力下直径 50 μ m 水滴的表面温度随时间的变化曲线^[2-3], 如图 3 所示, 图中 p_{inf} 为水滴表面所处环境的压力, t_{inf} 为该压力下水滴经过足够长时间在理论上能达到的最终温度。

从图 3 可以看出, 随着压力的降低, 水滴表面温度的降低速率呈增大的趋势。水滴下降时间为 0.002 s 时, 温度基本已接近所在压力下的饱和温度, 随着时间的延长, 水滴温度基本保持不变。通过分析可知, 在水滴直径已定的情况下, 增加水滴在闪蒸器内的停留时间对其温度下降的作用不大,

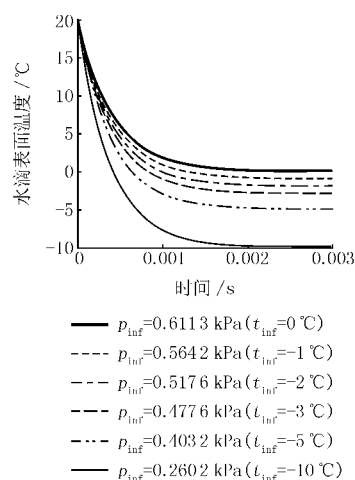


图 3 水滴表面温度随时间的变化曲线

但停留时间增大可延长水滴表面和内部的换热时间, 相应地提高含冰率。由图 3 可看出, 在大约 0.564 2 kPa 的压力下水滴的温度经过 0.002 s 后可降为 0 °C。降低闪蒸器内压力, 水滴的最终温度也随之下降, 但维持较低的压力对设备的要求以及相应的能耗都将提高, 因此笔者认为, 在冰晶生成过程中, 将闪蒸器内的压力维持在 0.477 6 ~ 0.564 2 kPa 较为合适。

4 真空环境下冰晶形成过程实验研究现状及分析

H. T. Shin 等人搭建了实验台, 对已有模型在 0.611 3 kPa 的压力下进行了实验验证^[2], 其理论值与实验值的对比如图 4 所示。图中 0, 2.2, 5.2, 6.6, 14.5 mm 表示水滴下降距离; 因实际情况下水滴由喷嘴等喷出形成, 水滴大小不完全相等, 一般取平均直径进行分析, 对雾化的水滴而言, 普遍采用的平均直径为平均索太尔直径 (SMD), 雾化喷嘴产品均有不同 SMD 的型号可供选择。

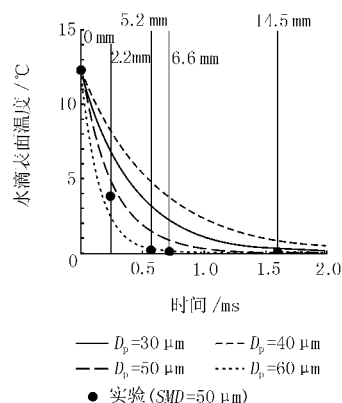


图 4 水滴表面温度随时间变化的理论值与实验值的对比

分析图 4 可看出,理论值曲线与实验值的总体趋势大致相同,但具体数值存在偏差。实验的温度下降更快,在 0.0005 s 后温度即下降到接近 0 °C,实验中得到的直径为 50 μm 的液滴的温度随时间变化的曲线与理论推导所得到的直径为 30 μm 的液滴相近。

笔者分析,造成这种情况的原因可能如下:1) 真空闪蒸装置内冰晶的形成过程复杂,影响因素很多,上述模型都对冰晶形成过程进行了简化,将一些影响因素忽略,实际上这些简化会造成理论值与实际值不符。另外,上述模型将闪蒸过程作为热力学平衡过程,这与实际情况有较大差别,将在下文中作详细论述;2) 理论分析中 H. T. Shin 等人视水滴为纯水,且将水蒸气视为理想气体,这与实际情况有所不同,实验中水滴含有的某些杂质在一定程度上促进了冰晶成核,加快了水滴温度的下降速度。

另外,Isao Satoh 等人在文献[7]中研究了不同温度的纯净水水滴从开始置于 70~100 Pa 的低压下到完全结成冰的全过程中水滴表面温度和水滴质量的变化,并对过冷现象进行了细致的分析。研究表明,结冰从水滴表面开始,并伴有明显的过冷现象,但在 H. T. Shin 等人的实验中未出现明显的过冷现象。究其原因,笔者认为,Isao Satoh 等人的实验中,水滴较大,直径为 100 μm ,对于较大的水滴,其内部的导热系数的大小对水滴温度的降低起主导作用,这在一定程度上增大了过冷度。

5 对已有数学模型的分析与改进

对闪蒸过程进行分析时,多数研究人员将其视为热力学平衡过程。根据热力学,可以将纯工质的闪蒸过程近似分解为绝热节流过程和气液固三相等压分离过程。如果闪蒸过程的时间足够长,气液固三相可以完全分开,达到热力学平衡。而实际上,闪蒸是在有限容器中进行的,因水滴由于重力作用不断下降,最终降至装置底部,且为达到连续制冰的目的,装置底部积聚的二元冰需不断通过输送装置排出,所以一个进入真空闪蒸装置的水滴会在较短时间内被排出,因此有限的真空闪蒸装置容积不可能提供足够的时间使闪蒸过程达到热力学平衡状态,所以任何实际相变过程都是不可逆热力学过程;此外,实际相变过程是同时存在传热、流体流动和相变的复杂的不可逆过程,系统作为整体处

于非平衡状态,而任何不可逆过程都是在广义热力学力推动下产生与之共轭的广义热力学流的结果。在相变过程中主要有热流、动量流、相变物质流。因此,在系统数学模型中除应包含基本的守恒方程外还必须加上描述这些流和广义力关系的本构方程。

按照上述分析,运用非平衡热力学理论能够建立建立的模型更加准确。但实际上真空环境下二元冰晶的形成过程的复杂性远不止此,如果仅从纯理论加以计算,很难得到符合实际工程要求的足够精确的解,因此有必要从另一个角度寻找突破点。

首先运用数值计算软件找出实验数据的规律,将图 4 中实验所得数据用数值计算软件 Matlab 进行处理,发现图中实验数据可由分段函数表示,分段点为 $\tau=0.00058$ s。在分段点前,可对各点数据进行拟合,得出水滴表面温度与时间的函数关系式;在分段点后,因温度基本维持在 0 °C,用 $t=0$ 表示即可。

采用多项式对数据进行拟合,多项式的次数不宜取太高,因为次数较高的多项式波动较大,为了保证计算精度,拟合多项式最好不超过 5 次。对实验数据依次采用 1~5 次多项式进行拟合,发现采用三次多项式拟合的效果最好,拟合表达式见式(6)。

$$t = -0.77641\tau^3 + 3.2764\tau^2 - 3.9914\tau + 1.4889 \quad (6)$$

拟合后的残差很小,为 6.9374×10^{-15} °C,拟合得到的曲线如图 5 所示,残差如图 6 所示。

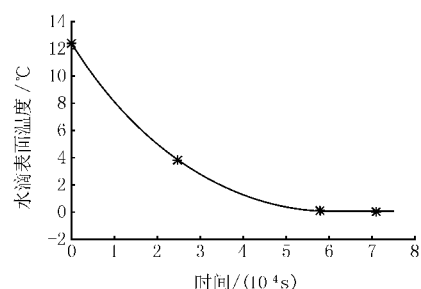


图 5 分段点前水滴表面温度随时间变化的拟合曲线

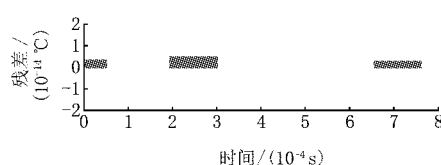


图 6 曲线拟合后的残差

整个过程可用式(7)表示。

$$t = \begin{cases} -0.776\,41\tau^3 + 3.276\,4\tau^2 - 3.991\,4\tau + 1.488\,9 & \tau \leq 0.000\,58 \\ 0 & \tau > 0.000\,58 \end{cases} \quad (7)$$

这样离散的点即可以用一个统一的数学表达式表示,式(7)比式(3)更为简洁,知道一点的某一个变量,可以很容易求出另一个变量,更重要的是,式(7)更符合实际情况。经过以上分析,笔者认为,虽然真空闪蒸装置内冰晶的形成过程较复杂,但可以采用数值计算方法找出我们所关心的参数之间的关系。可以从这种思路出发,不必透彻了解所有影响因素,只要通过一定量的实验,即可得出不同情况下的经验公式,通过这些经验公式来指导实际工程。

6 结论

6.1 二元冰真空制备技术在许多方面较其他制冰方式更有优势,而且随着人们对环境问题的日益重视,其优势将更加得以体现。

6.2 二元冰真空制备技术作为一种新兴技术,对其研究还不够深入和全面,许多理论和实际问题需要解决。在理论模型无法满足工程精度要求时,可通过一定量的实验,采用数值计算软件对数据进行处理,得出不同情况下的经验公式指导工程实践。

参考文献

[1] 徐成海,张世伟,关奎之. 真空干燥[M]. 北京:化学

工业出版社,2004:438

- [2] Kim B S, Shin H T, Lee Y P, et al. Study on ice slurry production by water spray[J]. International Journal of Refrigeration, 2001, 24(2):176-184
- [3] Shin H T, Lee Y P, Jurng J. Spherical-shaped ice particle production by spraying water in a vacuum chamber[J]. Applied Thermal Engineering, 2000, 20(5):439-454
- [4] Chen G M, Lu G Q, Wang J F. Thermodynamic analyses of the performance of a thermal storage system with water as its working fluid [J]. Applied Energy, 1997, 57(4):263-270
- [5] 张绍志,王剑锋,陈光明. 水制冷系统闪蒸器特性的理论分析[J]. 低温工程, 2000, 46(3):12-18
- [6] 张绍志,王剑锋,张红线,等. 真空下二元冰晶形成过程分析[C]//中国工程热物理学会传热传质学学术会议论文集, 2000:344-350
- [7] Isao Satoh, Kazuyoshi Fushinobu, Yu Hashimoto. Freezing of a water droplet due to evaporation-heat transfer dominating the evaporation-freezing phenomena and the effect of boiling on freezing characteristics [J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(2):226-234

(上接第4页)

表面最高温度的效果非常显著,降低平均温度效果稍差,但降低总量也很显著,有绿化屋顶对空气的平均增温量的总量为无绿化屋顶的 1/4 左右。

4.2 以天为周期,有绿化屋顶内表面对空气的增温量与太阳辐射照度的变化有较强的反向性;以一段晴雨天气为周期,这种反向性减弱;而以整个夏季的热天气为周期,这种反向性转变为很强的正向性。对于无绿化的屋顶,无论所考虑的热作用周期的长短,内表面对空气的增温量与太阳辐射照度的变化都呈现很强的正向性。

参考文献

- [1] 赵定国. 城市平顶屋面绿化的好材料佛甲草初考[J]. 园林, 2002(5):43-44
- [2] 赵玉婷,胡永红,张启翔. 屋顶绿化植物选择研究进展[J]. 山东林业科技, 2004(2):27-29
- [3] 赵定国. 屋顶绿化及轻型平屋顶绿化技术[J]. 中国建

筑防水, 2004(4):17-19

- [4] 刘怡. 城市屋面绿化植被的能流反应[C]//泛亚热带地区建筑设计与技术学术会议论文集. 广州:华南理工大学出版社, 1998
- [5] 冯雅,陈启高. 种植屋面热过程的研究[J]. 太阳能学报, 1999, 20(3):311-315
- [6] 白雪莲. 种植屋面能量传输和热环境的研究[D]. 重庆:重庆建筑大学, 2000
- [7] Kumar R, Kaushik S C. Performance evaluation of green roof and shading for thermal protection of buildings[J]. Building and Environment, 2005, 40(11): 1505-1511
- [8] 孟庆林,张玉,张磊. 热气候风洞内测定种植屋面当量热阻[C]//第二届泛亚热带地区建筑设计与技术学术会议论文集, 2005
- [9] 赵定国,薛伟成. 轻型屋顶绿化的降温效果[J]. 上海农业学报, 2006, 48(1):1-5