

低温相变纳米流体蓄冷特性研究^{*}

华南理工大学 龙建佑[☆] 朱冬生

广东科龙电器股份有限公司 何钦波

重庆大学 童明伟 刘玉东

摘要 在低温共晶盐 BaCl_2 水溶液中悬浮少量的纳米 TiO_2 颗粒(粒径 20 nm),经过超声波振荡,制备成体积分数为 1.13% 的 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体。对 BaCl_2 溶液和 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的蓄冷特性进行了实验比较。结果表明,加入纳米 TiO_2 粉体后,可降低 BaCl_2 溶液的过冷度;在同样时间内,纳米流体的蓄冷量要大于 BaCl_2 溶液。

关键词 纳米流体 低温相变蓄冷 过冷度 TiO_2 BaCl_2 溶液

Experimental study on characteristics of low-temperature phase change cool storage for nanofluids

By Long Jianyou[★], Zhu Dongsheng, He Qinbo, Tong Mingwei and Liu Yudong

Abstract Suspending a spot of TiO_2 nanoparticles (particle size 20 nm) in low temperature BaCl_2 solution, through supersonic oscillating, prepares the $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ nanofluid with volume fraction of 1.13%. Compares the nanofluid and BaCl_2 solution in cool storage characteristics by the experiments. The results show that the nanofluid has remarkably lower super-cooling degree, and that the cool storage capacity of the nanofluid is larger than that of BaCl_2 solution during the same time.

Keywords nanofluid, low-temperature phase change cool storage, super-cooling degree, TiO_2 , BaCl_2 solution

★ South China University of Technology, Guangzhou, China

①

0 引言

利用相变材料的相变潜热进行能量储存是一项新型环保节能技术。目前国内外的研究主要集中于蓄冷温度在 $0\sim 12\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,应用于空调蓄冷,然而对于如啤酒、化工等生产企业,所需制冷剂温度较低,甚至低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$,至今适用于这些领域的低温相变蓄冷技术的研究和应用还很少。因此,研究和开发低温相变蓄冷技术是必要的。特别是近年来我国能源紧缺的问题日益严重,电网负荷过重,峰、谷负荷差异大的矛盾异常突出,移峰填谷具有重要的意义^[1-2],所以发展包括低温相变蓄冷技术在内的蓄冷技术具有重要的应用价值。

在目前的技术条件下,工业蓄冷的难度在于:1) 随着蓄冷温度的降低,制冷机效率也大幅度降低,蓄冷设备的能耗增加;2) 相变蓄冷时会有过冷现象出现,此时的蓄冷仅是以显热方式进行,无法储存大量的冷量,因而降低了蓄冷的效率;3) 相变蓄冷介质的导热系数较低,不能满足小温差强化传热的要求。

随着纳米粉体制备技术的发展,在低温共晶盐水溶液中悬浮少量的纳米金属氧化物颗粒,制备成均匀、稳定的纳米流体,可用于啤酒工业低温相变

①[☆] 龙建佑,男,1974年10月生,在读博士研究生,讲师
528300 广东顺德职业技术学院机电工程系
(0757) 22613656

E-mail: jianyoulong@163.com

收稿日期:2005-12-02

修回日期:2006-02-12

* 教育部优秀青年教师资助计划项目(编号:20346001),广东省自然科学基金资助项目(编号:011584),华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室访问学者基金资助项目

蓄冷。其中纳米粒子既起到成核剂的作用,又可显著提高蓄冷剂的导热系数^[3-5],从而达到强化换热的目的。

1 实验部分

1.1 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体的配制

纳米流体的制备方法有气相沉积法、直接共混法等。气相沉积法成本太高,本实验采用 TiO₂ 粒子与 BaCl₂ 水溶液直接混合来制备。BaCl₂ 水溶液质量分数为 22.5%,共晶温度为 -8.5℃ 左右。TiO₂ 粒子粒径为 20 nm 左右,由于粒径很小,具有较大的比表面积和表面能^[6],在制备、后处理和应用过程中极易发生团聚,以致严重影响纳米粒子在水中的分散。因此,获得均匀、稳定的纳米流体是本实验关键的一步。实验中采用的 TiO₂ 为锐钛型纳米级粉体,水为去离子水。为确定粉体没有发生团聚,实验前用型号为 TECRAI 20 的透射电子显微镜 TEM 测试了其粒径大小,如图 1 所示。粒子的分散性很好,粒子近似球形,没有发生团聚,平均粒径为 20 nm。

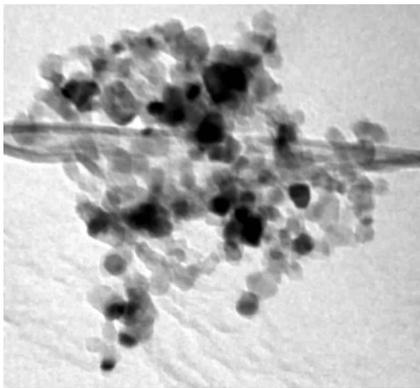


图 1 锐钛型纳米 TiO₂ 的 TEM 图像

称取一定量经过烘干的 TiO₂ 粉体置于干燥洁净的玻璃器皿中,加入已配制好的 BaCl₂ 水溶液,再加入亲水性的分散剂,并将混合液的 pH 值调到 8 左右,然后经超声波充分振荡,配成体积分数为 1.13% 的 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体。图 2 给出了体积分数为 1.13% 的 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体的 TEM 图像,从图中可以看出 TiO₂ 纳米粒子均匀地分散在溶液中,没有明显的团聚现象。

1.2 纳米流体蓄冷特性

1.2.1 实验装置

本实验采用自行研制设计的水平盘管内融冰式蓄冷实验台(如图 3 所示),主要由制冷系统和蓄

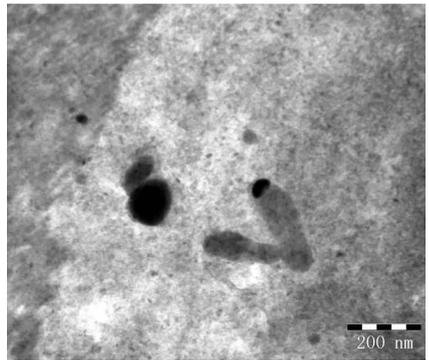
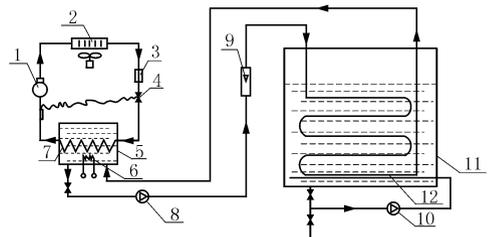


图 2 体积分数为 1.13% 的 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体悬浮液 TEM 图像



1 压缩机 2 风冷冷凝器 3 干燥过滤器 4 膨胀阀
5 乙二醇溶液桶 6 电加热器 7 蒸发器 8 乙二醇溶液循环泵 9 流量计 10 蓄冷材料溶液搅拌泵
11 蓄冷槽 12 换热盘管

图 3 水平盘管内融冰式蓄冷实验台示意图

冷系统两部分构成,制冷机和蓄冷槽串联布置。

1.2.2 实验方法

在相同的实验条件下,对 BaCl₂ 溶液和 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体进行蓄冷特性实验比较,从而确定 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体作为蓄冷剂的优势所在。蓄冷时,载冷剂(体积分数为 40% 的乙二醇溶液)进口温度为 -12℃,流量为 1.4 L/min。采用经过标定的直径为 0.2 mm 的铜-康铜热电偶(测量精度为 ±0.2℃)测量温度,热电偶的电信号由 ADAM4000 系列数据采集控制模块输入计算机,由 Advantech VisiDAQ 组态软件实时显示和记录相应的温度值,数据采集的时间间隔为 20 s。

2 实验结果与分析

2.1 基本概念

蓄冷率是指单位时间内在蓄冷槽中储存的冷量,蓄冷量是指从蓄冷开始至某一时刻蓄冷槽中储存的总冷量。

蓄冷率和蓄冷量可以通过热平衡关系从载冷剂侧换热分析中计算,在忽略蓄冷槽的散热损失情况下, i 时刻的蓄冷率计算式为

$$q_i = \rho q_v c \Delta t_i \quad (1)$$

式中 q_i 为 i 时刻的蓄冷率, kW; ρ 为载冷剂密度, kg/m^3 ; q_V 为载冷剂体积流量, m^3/s ; c 为载冷剂的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; Δt_i 为 i 时刻载冷剂在蓄冷槽的进出口温差, $^\circ\text{C}$ 。

忽略蓄冷槽的散热损失, i 时刻的蓄冷量计算式为

$$Q_i = Q_{i-1} + q_i \Delta \tau \quad (2)$$

式中 Q_i 为 i 时刻的蓄冷量, kJ; Q_{i-1} 为 $(i-1)$ 时刻的蓄冷量, kJ; $\Delta \tau$ 为时间间隔, s。

本实验所用载冷剂的物性参数见表 1。

表 1 乙二醇溶液(体积分数 40%)的物性参数^[7]

温度/ $^\circ\text{C}$	黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	密度/ (kg/m^3)	比热容/ ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$)
-2	6.370	1 067.54	3.393
-12	10.132	1 069.94	3.359

2.2 结果分析

图 4 为蓄冷时 BaCl_2 溶液及 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的平均温度随时间的变化曲线图。从二者的温度变化来看, 蓄冷过程分为四个阶段: 液相显热蓄冷阶段 (AB 段)、液相过冷晶核形成阶段 (BC 段)、潜热蓄冷阶段 (CD 段/ CE 段) 和固相显热蓄冷阶段 (DG 段/ EF 段)。从图 4 可以看出,

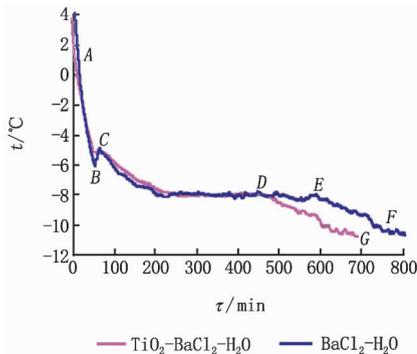


图 4 蓄冷时 BaCl_2 溶液和 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体平均温度-时间曲线

$\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体从晶核形成到结冰完成(即 BD 段)所用时间为 421 min, 而 BaCl_2 溶液 BE 段所用时间为 541 min, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体比 BaCl_2 溶液蓄冰时间少 120 min, 即蓄满同样的冰, 纳米流体要节省 22.2% 的时间; 在 B 点, 即二者开始成核时, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的温度比 BaCl_2 溶液要高 12.5%, 说明纳米粒子对降低液体蓄冷剂成核过冷度有一定的影响。

图 5 为 BaCl_2 溶液和 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流

体的蓄冷率随时间变化的曲线图。随着管外冰层厚度的增加, 传热热阻增大, 蓄冷率逐渐减小, 从图 5 可以看出, 在同样的蓄冷条件下, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的蓄冷率要比 BaCl_2 溶液大, 这是由于在 BaCl_2 溶液中加入纳米 TiO_2 粒子后, 改变了其传热性能, 提高了溶液的导热系数, 换热能力增强了。

图 6 为 BaCl_2 溶液和 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的蓄冷量随时间变化的曲线图。从图中可以

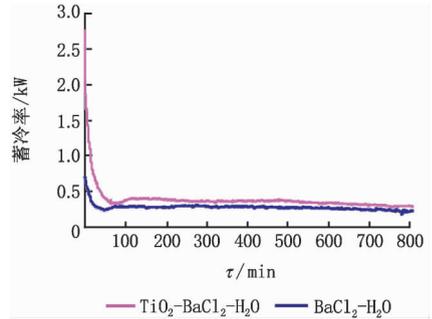


图 5 BaCl_2 溶液和 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体蓄冷率-时间曲线

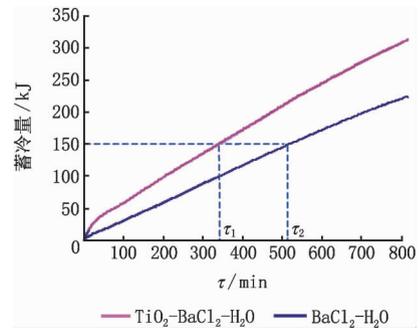


图 6 BaCl_2 溶液和 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体蓄冷量-时间曲线

看出, 在蓄冷过程的前期, 因蓄冷率大使得蓄冷量增加较快, 蓄冷量曲线斜率较大; 进入潜热蓄冷阶段后, 蓄冷率的减小导致蓄冷量的增加变慢, 蓄冷量曲线斜率变小; 由于 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的蓄冷率比 BaCl_2 溶液大, 所以同样的时间内纳米流体的蓄冷量要比 BaCl_2 溶液多, 比如在 $\tau = 400$ min 时, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的蓄冷量为 172.36 kJ, 比 BaCl_2 溶液的 117.04 kJ 多 47.3%, 图 6 中表现为 $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的曲线比 BaCl_2 溶液的要陡些; 蓄同样的冷量, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体比 BaCl_2 溶液所用时间要少, 比如, 蓄 150 kJ 的冷量, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体耗时 $\tau_1 = 341$ min, 而 BaCl_2 溶液耗时 $\tau_2 = 521$ min, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体要节约用时 180 min。

为了检验纳米流体性能的稳定性和可靠性,笔者对体积分数为 1.13% 的纳米流体进行了 50 次的蓄/释冰实验,结果证明其性能稳定可靠,如图 7,8 所示,相变潜热和相变温度基本都能保持不变。

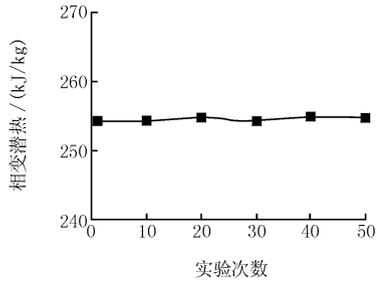


图 7 相变潜热随实验次数的变化

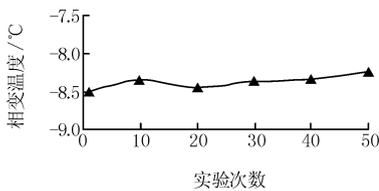


图 8 相变温度随实验次数的变化

3 结论

3.1 在 BaCl_2 溶液中加入纳米粒子后能降低其成核过冷度。

3.2 在同样的实验条件下,蓄满同样的冰, TiO_2 -

(上接第 46 页)

相对较小。原因在于发电效率 η_e 小于热泵性能系数 COP_h, COP_c 中的任意一项,而且,系统 PER 越大,受 Q_E/Q_G 的影响也越大。

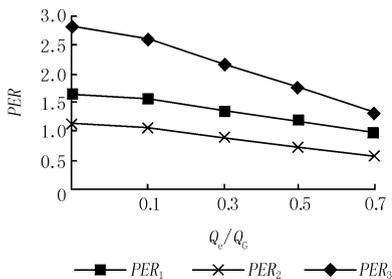


图 5 Q_E/Q_G 对不同联供运行模式 PER 的影响

3 结论

燃气机热泵系统可以根据用户的需求,在全年不同季节采用不同的联供模式运行,这些联供运行模式的一次能源利用率均高于单纯的燃气机组。由于燃气机热泵系统有效地组合了内燃机、发电机和热泵进行供热、供冷和供电,热电冷三联供时系统的 PER 最高。进一步研究燃气机热泵系统废

$\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体所用时间比 BaCl_2 溶液少 22.2%。

3.3 在同样的蓄冷时间内, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的蓄冷量要比 BaCl_2 溶液多,比如在 $\tau=400$ min 时, $\text{TiO}_2\text{-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 纳米流体的蓄冷量比 BaCl_2 溶液多 47.3%。

参考文献

- [1] 李金平,王如竹,郭开华,等.蓄冷空调技术及其发展方向探讨[J].能源技术,2003,24(3):119-121
- [2] 许建新,顾峻.发展冰蓄冷是电力调峰和节能的方向[J].北京节能,1995(6):4-6
- [3] Eastman J A, Choi U S, Li S, et al. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids [M]// Komamemi S, Parker J C, Wollenberger H J. Nanophase and nanocomposite materials. II. MRS, Pittsburgh, 1997:3-11
- [4] Choi U S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles [R]. ASME FED 231, 1995:99-103
- [5] Xuan Y, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids [J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2000, 21(1):58-64
- [6] 高谦,孙静,刘阳桥.纳米粉体的分散及表面改性[M].北京:化学工业出版社,2003
- [7] 方贵银.蓄冷空调工程实用新技术[M].北京:人民邮电出版社,2000:31-56

热回收率及热泵性能系数等关键因素的影响,对完善和充分发挥这种高效的能源利用系统的作用是十分必要的。

随着天然气等清洁燃料的广泛使用,该系统有望成为重要的末端设备。在大力提倡节约能源的今天,这种高效、节能型的能源利用系统将具有光明的应用前景。

参考文献

- [1] Chen F C, Mei V C, Romitrovic R E. Test of an improved gas engine-driven heat pump [G] // ASHRAE Trans, 1998, 104 (1B): 1471-1477
- [2] Havelsky V. Energetic efficiency of cogeneration systems for combined heat, cold and power production[J]. International Journal of Refrigeration, 1999, 22(6):479-485
- [3] 马一太,谢英柏,杨昭,等.燃气机热泵变负荷特性的试验研究[J].热科学与技术,2003,2(3):199-203
- [4] 徐建中.分布式供电和冷热电联产的前景[J].节能与环保,2002(3):10-14
- [5] 吴远.热电冷三联供系统的热力学分析[D].北京:北京建筑工程学院,2005