

文章编号:0253-4339(2020)05-0130-07
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2020.05.130

水冷压缩式 CO₂ 水合物蓄冷系统的蓄冷特性实验研究

闫 坤 谢应明 庄雅琪 邹俊华 杨文字 舒 胜

(上海理工大学能源与动力工程学院 上海 200093)

摘 要 本文实验研究了初始充注压力为 3.5~4.0 MPa 时水冷压缩式 CO₂ 水合物蓄冷系统的蓄冷特性,通过实验数据计算蓄冷量和蓄冷速率。结果表明:高充注压力具有更好的蓄冷特性,原因在于充注压力越高,反应釜入口干度越小,单位质量 CO₂ 携带的冷量越大。在初始充注压力为 4.0 MPa 时,蓄冷特性最好;蓄冷时间最短(11.33 min),平均蓄冷速率最高(5.19 kW),水合物生成质量最多(3.96 kg),水合物蓄冷量占总蓄冷量比例最高(57%);在初始充注压力为 3.5 MPa 时,蓄冷特性最差:蓄冷时间最长(37.50 min),平均蓄冷速率最低(1.07 kW),水合物生成质量最少(1.58 kg),水合物蓄冷量占总蓄冷量比例最低(34%)。与风冷压缩式蓄冷系统相比,水冷压缩式蓄冷系统水合物生成质量增长率最高为 38.6%,总蓄冷量增长率最高为 13.24%。
关键词 压缩式制冷循环;蓄冷特性;蓄冷系统;CO₂ 水合物;水冷式
中图分类号:TB61⁺5;TK02 **文献标识码**:A

Experimental Study on Cold Storage Characteristics of Water-cooled Compressed CO₂ Hydrate Cold Storage System

Yan Kun Xie Yingming Zhuang Yaqi Zou Junhua Yang Wenyu Shu Sheng

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China)

Abstract A water-cooled compressive CO₂ hydrate cold storage system was designed to examine the hydrate cold storage characteristics with different initial charge pressure values (from 3.5 MPa to 4.0 MPa). Furthermore, cold storage capacity and cold storage velocity are calculated based on the experimental data. The results indicated that as the initial charge pressure increases, the cold storage characteristics are improved. This because as the initial charge pressure increases, the dryness degree of CO₂ at the reactor inlet decreases and the cold capacity of the unit mass CO₂ increases. When the initial charge pressure was 4.0 MPa, the cold storage characteristics were optimal: the cold storage time was the shortest (11.33 min), the average cold storage velocity was the highest (5.19 kW), the hydrate generating mass was of the maximum value (3.96 kg), and the ratio of hydrate cold storage capacity to total cold storage capacity was the highest (57%). When the initial charge pressure was 3.5 MPa, the cold storage characteristics were the worst: the cold storage time was the longest (37.50 min), the average cold storage velocity was the lowest (1.07 kW), the hydrate generating mass was of the minimum value (1.58 kg), and the ratio of hydrate cold storage capacity to total cold storage capacity was the lowest (34%). When compared with air-cooled compressive cold storage system, the cold storage characteristics of the water-cooled compressive cold storage system were significantly improved: the maximum increase in hydrate formation mass was 38.6%, and the maximum increase in total cold storage was 13.24%.
Keywords compression refrigeration cycle; cold storage characteristics; cold storage system; CO₂ hydrate; water-cooled

CO₂ 水合物作为一种新型蓄冷介质,蓄冷密度大、相变温度高、蓄冷效率高、释冷过程的传热效率高^[1],还具有无毒、环保和来源广泛等优点^[2],在蓄冷空调技术研究中受到国内外学者重视。CO₂ 水合物技术还在灭火技术、气体分离、海水淡化和污水处理等方面应用广泛^[3-6]。

在 CO₂ 水合物蓄冷技术中,由于 CO₂ 在水中的溶解度较低,只能在气液界面处生成少量水合物,所以需要采用强化措施来提高水合物生成量。最常见的强化措施是机械扰动法,包括搅拌、喷雾和鼓泡

基金项目:国家自然科学基金(50806050)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50806050).)
收稿日期:2019-10-21;修回日期:2020-01-11

等。刘妮等^[7]发现搅拌可以大幅提高 CO₂ 的溶解速率,仅在气体溶解和降温成核过程中实施 35 min 的搅拌可以显著提高 CO₂ 水合物生成速率,相比静态系统可降低 86%。安丽焕等^[8]以喷雾方式将水送入 CO₂ 气体,水气接触面积显著提高,增加了水合物的生成量。Xu Chungang 等^[9]发现鼓泡流速对 CO₂ 水合物生成有较大影响。此外,还有添加剂法,包括吸附材料、纳米材料和动力学促进剂 (SDS、TBAB 和 THF) 等。Yan Shuo 等^[10]实验研究了在 279 K 下 3~5 MPa 的 CO₂ 水合物生成,发现石墨烯纳米粒子能使诱导时间缩短 53%~74.3%。Jiang Lele 等^[11]在 274.15 K、5 MPa 有搅拌体系下,加入 SDS 可以显著缩短水合物生成诱导时间。还有外场法,包括磁场、超声波和超重力等^[12-14],本文不做赘述。

本课题组对直接接触式水合物蓄冷技术进行研究,将压缩式 CO₂ 制冷循环的蒸发器换成 CO₂ 水合物反应釜,储存冷量来源与 CO₂ 直接接触,大大增强了传热效果。谢振兴等^[15]研制了一台压缩式连续制备 CO₂ 水合物的循环实验装置,实验发现 CO₂ 水合物在气液交界面堆积,然后逐渐向下生长。周兴法等^[16]采用风冷式直接接触式系统研究过冷度对 CO₂ 水合物生长的影响,发现过冷度较大时水合物生长迅速且密集。庄雅琪等^[17]采用风冷式直接接触式系统研究系统的循环特性,发现随着充注压力的升高,系统循环从亚临界区进入跨临界区。本实验采用水冷式气冷器代替上述装置中的风冷式气冷器,研究在初始充注压力为 3.5~4.0 MPa 时该系统的蓄冷特性,并与风冷式蓄冷系统的蓄冷特性进行对比。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要部件包括:压缩机、水冷式气冷器、节流装置、CO₂ 直接接触式反应釜(外覆保温材料)、回热器及其他辅助设备(如干燥过滤器等)。数据采集系统包括:温度传感器(温度探头长度分别为 50、140、300 mm)、压力传感器、气体质量流量计组成。温度、压力数据采集由 Agilent(安捷伦)系统完成。

1.2 实验材料与方法

实验用 CO₂ 气体由上海伟创公司提供,纯度为 99.99%。水冷式气体冷却器的冷却水和直接接触式反应釜用水均为上海市自来水。实验方法为:1)向水合物反应釜加入 9 L 水;2)打开排气阀,排尽系统内气体后连接真空泵,开始抽真空;3)开启数据采集器,观察电脑软件界面是否采集到实验所需测点的

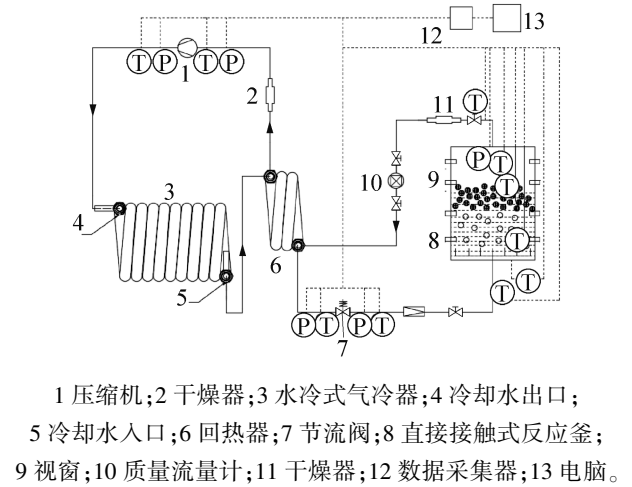


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental device

值,确认后启动恒温槽并调节釜内水温到要求的初始温度 26℃;4)向蓄冷系统中充注 CO₂ 至系统压力达到指定压力;5)开启水冷式气冷器配套水泵,使气体冷却器出口水流量稳定在 80 mL/s;6)开启压缩机,实时观测实验仪器仪表和视窗中水合物生成情况,当数据显示釜内下层温度降至 0℃时,关闭压缩机,待釜内压力稳定后关闭水冷式气冷器配套水泵;7)改变初始充注压力,重复步骤 1)~6)进行其他组别的实验。实验工况如表 1 所示。

表 1 实验工况
Tab.1 Test conditions

条件	数值
反应釜内水的质量/kg	9
初始水温/℃	26
气体冷却器水流量/(mL/s)	80
系统充注压力/MPa	3.5~4.0

1.3 实验相关计算

水冷压缩式 CO₂ 水合物蓄冷系统采用直接接触式反应釜代替一般制冷循环的蒸发器,根据能量守恒,反应釜内的蓄冷速率与制冷剂侧的制冷量相等。

蓄冷速率 q 即单位质量制冷量与 CO₂ 制冷剂质量流量的乘积,即:

$$q = q_m q_0 = q_m (h_{r,out} - h_{r,in})$$
 系统总蓄冷量:

$$Q = \int_0^{\tau} q d\tau$$

CO₂ 在节流阀出口的干度:

$$x = \frac{h_{r,in} - h'}{h'' - h'}$$

蓄冷过程中,总蓄冷量主要由 5 部分组成:

$$Q = Q_{w1} + Q_{hyd1} + Q_{hyd2} + Q_r + Q_{w2} \quad (4)$$

系统在预冷阶段反应釜内的蓄冷量:

$$Q_{w1} = m_w c_{p,w} (T_{2,w} - T_{1,w}) \quad (5)$$

水合物生成所产生的潜热蓄冷量:

$$Q_{hyd1} = m_{hyd} \Delta H \quad (6)$$

水合物继续降温所产生的显热蓄冷量:

$$Q_{hyd2} = c_{hyd} m_{hyd} \Delta T_{hyd} \quad (7)$$

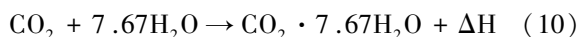
反应釜的蓄冷量:

$$Q_r = M_r c_{p,r} (T_{2,r} - T_{1,r}) \quad (8)$$

根据能量守恒可得:

$$Q_{hyd1} + Q_{hyd2} + Q_{w2} = Q - Q_{w1} - Q_r \quad (9)$$

CO₂ 水合反应方程式:



根据式(9)、式(10)可以计算出 $m_{w,hyd}$, 可以得到生成 CO₂ 水合物的质量,即:

$$m_{hyd} = 1.3187 m_{w,hyd} \quad (11)$$

水合反应结束后,未参加反应的水继续降温至 0℃ 产生的蓄冷量:

$$Q_{w2} = (m_w - m_{w,hyd}) c_{p,w} \Delta T \quad (12)$$

2 实验结果与讨论

2.1 水合物生成过程分析

根据采集的实验数据绘制初始充注压力为 3.5~4.0 MPa 反应釜内温度和压力的变化曲线,如图 2 所示。

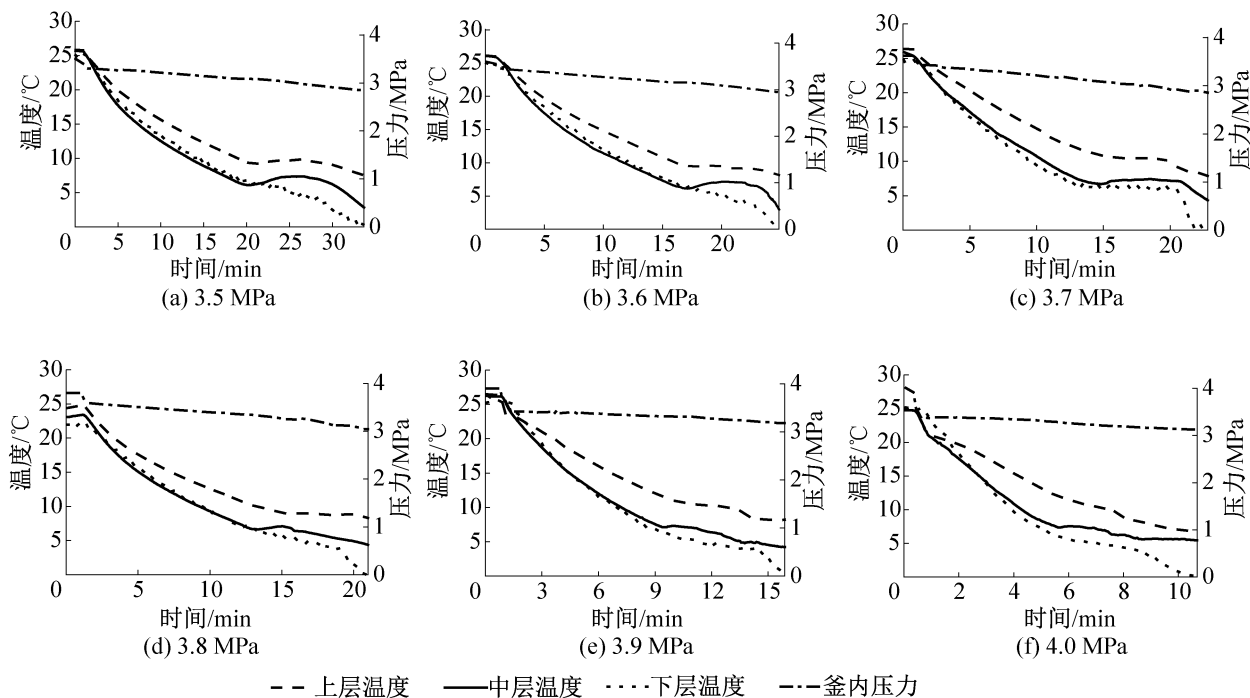


图 2 蓄冷过程反应釜内温度和压力变化

Fig.2 Variation of temperature and pressure in reactor during cold storage

由图 2 可知,当初始充注压力为 3.5 MPa 和 3.6 MPa 时,反应釜内上层温度和中层温度均有温度突升,其中中层温度突升最为显著。温度突升显著发生在水合物快速生长的中期,造成中层温度突升的原因是充注压力较低时,制冷剂的充注量小,节流后所携带的冷量较少,使蓄冷速率较小,水合热不能及时的被两相 CO₂ 带走。随着水合反应的进行,反应釜内中层温度突升至最高点后开始下降,是由于在水合反应的中后期 CO₂ 水合物的生长速度放缓,这是水合物在生长过程中放热所导致的。

当初始充注压力为 3.7、3.8、3.9 MPa 时,反应釜内中层温度和上层温度突升不再显著,这是由于在较

高的充注压力下,系统循环的蓄冷速率较高,水合反应所产生的大量热量能够被节流后的两相 CO₂ 带走。当初始充注压力达到 4.0 MPa 时,反应釜内中下层温度曲线产生分离。原因是充注压力高达 4.0 MPa 时系统所产生的 CO₂ 水合物的质量显著提高,放出大量热量,同时密实的絮状水合物热导率较差,节流后的两相 CO₂ 携带的冷量也较大,这些冷量使下层的水快速降温,因此中下层温差较大。

2.2 系统蓄冷速率分析

根据式(1)计算出不同充注压力下系统的蓄冷速率 q , 绘制系统蓄冷速率的变化曲线,如图 3 所示。

由图 3 可知,随着初始充注压力的升高,系统蓄

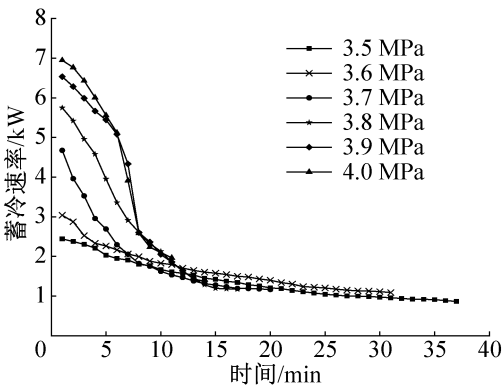


图 3 不同初始充注压力下系统的蓄冷速率变化
Fig.3 Variaiton of cold storage rate under different initial charge pressure

冷速率的变化范围依次增大。当初始充注压力为 3.5 MPa 和 3.6 MPa 时,蓄冷速率曲线的变化较为平缓,蓄冷速率分别由 2.44 kW 降至 0.86 kW,由 3.03 kW 降至 1.08 kW。当初始充注压力依次增高时,蓄冷速率的初始值依次增大,分别为 4.67、5.74、6.53、6.94 kW,在结束时刻降至约 1.5 kW。

由图 3 可知,在蓄冷过程中,不同充注压力下的蓄冷速率随着反应的进行不断减小,但都在反应结束时趋于平缓。原因是水中溶有 CO₂,同时 CO₂ 参与水合反应。由于本蓄冷系统采用直接接触式反应釜,在预冷阶段,大量 CO₂ 溶解在反应釜内的液态水中,造成在反应开始时刻蓄冷速率下降速度较快。在生长期又有大量 CO₂ 参与水合反应生成水合物,因此蓄冷中期蓄冷速率曲线较为陡峭。而反应临近结束时,反应釜内的水已经饱和且不再有 CO₂ 参与水合反应,此时系统的 CO₂ 的量变化较小,所以此时蓄冷速率变化曲线与之前相比更为平缓。

根据式(1)~式(3),结合实验数据计算出系统的总蓄冷量和平均入口干度等数值。不同初始充注压力下系统的蓄冷特性如表 2 所示。

由表 2 可知,随着充注压力的升高,蓄冷系统的充注量依次增加,反应釜的入口干度随着充注压力的升高而减小,表明单位质量 CO₂ 所携带的冷量增大,使系统总蓄冷量增大。系统的蓄冷时间随充注压力的升高而缩短。随着初始充注压力的升高,系统的总蓄冷量增大,蓄冷时间缩短,使系统的平均蓄冷速率增大。

根据式(4)~式(12)可以计算出不同初始充注压力下所生成水合物的质量,如图 4 所示。由图 4 可知,随着初始充注压力的升高,水合物的生成质量变大,以潜热形式储存在水合物中的冷量越大。

表 2 不同初始充注压力下系统的蓄冷特性
Tab.2 Cold storage characteristics of the system under different initial charge pressure

充注压力/ MPa	蓄冷时间/ min	平均蓄冷 速率/kW	平均入口 干度	总蓄冷量/ kJ
3.5	37.50	1.07	0.94	2 403.21
3.6	31.08	1.49	0.90	2 772.09
3.7	20.75	2.35	0.73	2 931.69
3.8	17.25	3.05	0.69	3 159.82
3.9	14.08	4.05	0.62	3 418.83
4.0	11.33	5.19	0.55	3 529.67

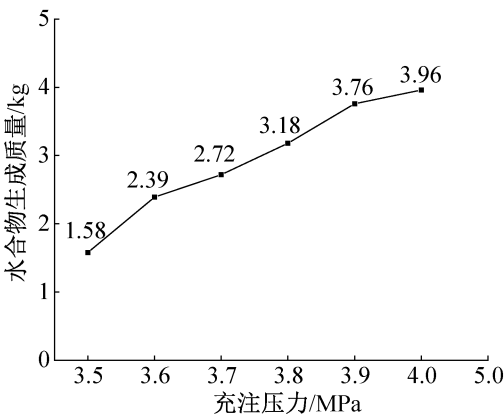


图 4 初始充注压力对 CO₂ 水合物生成质量的影响
Fig.4 Effect of initial charge pressure on the mass of CO₂ hydrate formation

2.3 系统蓄冷量分析

根据 CO₂ 水合物生成质量可以计算出水合物的潜热蓄冷量、水合物在生成后继续降温所产生的显热蓄冷量和继续降温阶段水的蓄冷量。从而可以计算出在整个蓄冷过程中 CO₂ 水合物的蓄冷量 and 水的蓄冷量。在不同初始充注压力下,蓄冷系统具有不同的蓄冷情况,计算结果如表 3 所示。

由表 2 和表 3 可知,当初始充注压力为 3.5 MPa 时,节流后的 CO₂ 的平均干度高达 0.96,此时制冷剂所携带的冷量较小,使得系统的平均蓄冷速率仅为 1.07 kW,系统总蓄冷量较小。水合物的蓄冷量为 810.60 kJ,占总蓄冷量的 34%,而水和釜体的蓄冷量之和占总蓄冷量的 66%。

当初始充注压力为 3.6、3.7 MPa 时,节流后的 CO₂ 干度降至 0.90、0.73,此时蓄冷系统的平均蓄冷速率为 1.49、2.35 kW,水合物蓄冷量为 1 220.42、1 382.67 kJ,占总蓄冷量的比例提高至 44%和 47%。

当充注压力为 3.8、3.9 MPa 时,进入到反应釜的

CO₂ 平均干度为 0.69、0.62,蓄冷系统的平均蓄冷速率升至 3.05、4.05 kW,系统的总蓄冷量较高。水合物蓄冷量分别为 1 612.34、1 911.00 kJ,占总蓄冷的比例升至 51%、56%。

表 3 不同初始充注压力下的系统的蓄冷量
Tab.3 The cold storage capacity of the system under different initial charge pressure

充注压力/MPa	水合物潜热蓄冷量/kJ	水合物显热蓄冷量/kJ	预冷阶段水蓄冷量/kJ	继续降温阶段水蓄冷量/kJ	反应釜釜体蓄冷量/kJ	总蓄冷量/kJ
3.5	791.22	19.38	714.34	199.90	678.37	2 403.21
3.6	1 193.42	27.00	712.71	185.56	653.40	2 772.09
3.7	1 360.00	22.67	691.48	195.50	662.04	2 931.69
3.8	1 589.03	23.31	694.35	183.53	669.60	3 159.82
3.9	1 880.00	31.00	676.02	183.81	648.00	3 418.83
4.0	1 980.00	22.42	667.13	185.12	675.00	3 529.67

当初始充注压力达到 4.0 MPa 时,节流后的 CO₂ 平均干度仅为 0.55,此时制冷剂所携带的冷量较大,使系统的平均蓄冷速率较大,为 5.19 kW。水合物蓄冷量为 2 002.42 kJ,占总蓄冷量的比例为 57%。

不同初始充注压力下蓄冷系统的蓄冷量分布情况如图 5 所示。

物生成质量为 1.14 kg,水冷压缩式蓄冷系统的生成质量为 1.58 kg,比风冷压缩式蓄冷系统增长了 38.6%。当初始充注压力为 3.6~4.0 MPa 时,水冷压缩式蓄冷系统的水合物生成质量比风冷压缩式蓄冷系统分别增长了 37.36%、33.99%、32.5%、29.21%、30.69%。

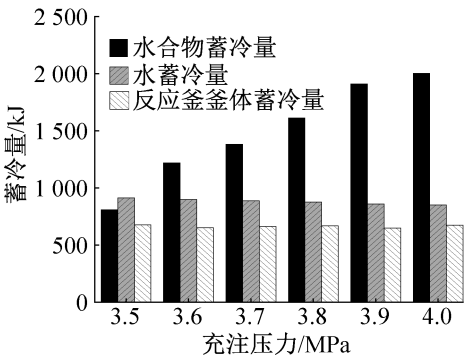


图 5 不同初始充注压力下系统的蓄冷量分布
Fig.5 Distribution of cold storage capacity under different initial charge pressure

2.4 水冷压缩式蓄冷系统与风冷压缩式蓄冷系统的对比

在相同的充注压力下,耿时江等^[18]对风冷压缩式蓄冷系统进行了实验研究,本文对比了水冷压缩式蓄冷系统与风冷压缩式蓄冷系统的总蓄冷量如图 6 所示,水合物生成质量对比如图 7 所示。由图 6 和图 7 可知,与风冷压缩式蓄冷系统对比,水冷压缩式蓄冷系统的总蓄冷量和 CO₂ 水合物生成质量显著提高。在初始充注压力为 3.6 MPa 时,总蓄冷量增长数最高为 13.24%。在初始充注压力为 3.5 MPa 时,风冷压缩式蓄冷系统的水合

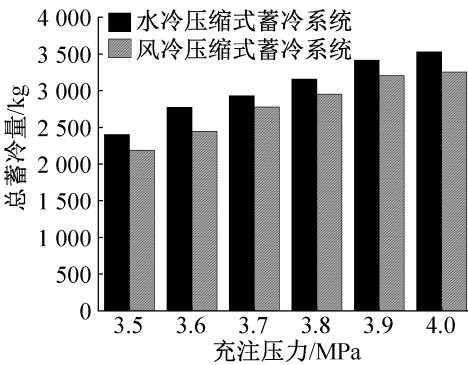


图 6 总蓄冷量对比
Fig.6 Comparison of total cold storage

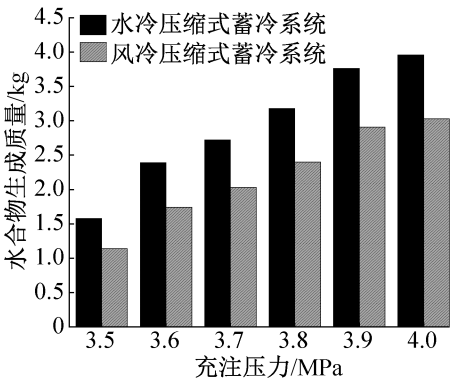


图 7 CO₂ 水合物生成质量对比
Fig.7 CO₂ hydrate formation mass contrast

3 结论

本文研究了水冷压缩式 CO₂ 水合物蓄冷系统在不同充注压力下的蓄冷特性,并与风冷压缩式蓄冷系统对比,得到如下结论:

1) 在较低的充注压力下,蓄冷速率较小,水合热较小,造成中层温度突升不显著;在较高的充注压力下,蓄冷速率较大,节流后 CO₂ 干度较小,携带的冷量大,中上层温度突升不显著。在初始充注压力为 4.0 MPa 时,生成的 CO₂ 水合物质量较大阻碍了换热,下层水温度继续降低,造成中下层温度分离。

2) 随着充注压力的升高,系统蓄冷时间缩短,平均蓄冷速率增大,反应釜入口干度减小,系统总蓄冷量增大。

3) 随着充注压力的升高,CO₂ 水合物蓄冷量占总蓄冷量的比例提高,水和釜体蓄冷量占总蓄冷量比例降低。

4) 与风冷压缩式蓄冷系统对比,水冷压缩式蓄冷系统的总蓄冷量和水合物生成质量显著提高。

本文受上海市教育委员会科研创新项目 (14YZ097) 资助。(The project was supported by the Research Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (No. 14YZ097).)

符号说明

$c_{p,r}$ ——反应釜的比热容, $c_{p,r} = 0.5 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
 c_{hyd} ——水合物的比热容, $c_{\text{hyd}} = 2.7 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
 $c_{p,w}$ ——水的比热容, $c_{p,w} = 4.2 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
 $h_{r,\text{out}}$ ——反应釜出口的焓值, kJ/kg
 $h_{r,\text{in}}$ ——反应釜入口的焓值, kJ/kg
 h' ——CO₂ 饱和液体焓值, kJ/kg
 h'' ——CO₂ 饱和气体焓值, kJ/kg
 ΔH ——水合物蓄冷量, $\Delta H = 500 \text{ kJ/kg}$
 m_w ——反应釜内水的质量, $m_w = 9 \text{ kg}$
 m_{hyd} ——水合物的生成质量, kg
 $m_{w,\text{hyd}}$ ——水合反应消耗水的质量, kg
 M_r ——反应釜釜体的质量, $M_r = 54 \text{ kg}$
 q ——蓄冷速率, kW
 q_m ——CO₂ 制冷剂质量流量, kg/s
 q_0 ——单位质量制冷量, kJ/kg
 Q ——系统的总蓄冷量, kJ
 Q_{w1} ——水降温至水合反应时蓄冷量, kJ
 Q_{w2} ——水继续降温至 0 °C 的蓄冷量, kJ
 Q_{hyd1} ——水合物的潜热蓄冷量, kJ
 Q_{hyd2} ——水合物显热蓄冷量, kJ/kg
 Q_r ——反应釜釜体蓄冷量, kJ

$T_{1,w}$ ——水合物的相变温度, °C
 $T_{2,w}$ ——水的初始温度, $T_{2,w} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$
 ΔT_{hyd} ——继续降温过程温差, °C
 $T_{1,r}$ ——蓄冷后釜体的温度, °C
 $T_{2,r}$ ——蓄冷前釜体的温度, °C
 ΔT ——初始水温降温至 0 °C 的温差, °C
 x ——CO₂ 在反应釜的入口干度

参考文献

- [1] 陈伟军, 刘妮, 肖晨, 等. CO₂ 水合物浆在蓄冷空调中的应用前景[J]. 制冷学报, 2012, 33(3): 1-4. (CHEN Weijun, LIU Ni, XIAO Chen, et al. Perspective of CO₂ hydrate slurry application in air conditioning system with cool storage[J]. Journal of Refrigeration, 2012, 33(3): 1-4.)
- [2] 叶鹏, 刘道平, 时竟竞. 二氧化碳水合物生成驱动力的研究[J]. 天然气化工, 2013, 38(2): 38-41. (YE Peng, LIU Daoping, SHI Jingjing. Study on driving force for carbon dioxide hydrate formation[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2013, 38(2): 38-41.)
- [3] SUN Qinbin, KANG Y T. Review on CO₂ hydrate formation/dissociation and its cold energy application[J]. Renewable and Sustainable Energy Review, 2016, 62: 478-494.
- [4] 杨梦, 杨亮, 刘道平, 等. 气体水合物分解与生成技术应用研究进展[J]. 制冷学报, 2016, 37(2): 78-86. (YANG Meng, YANG Liang, LIU Daoping, et al. Application research of gas hydrates dissociation and formation technology[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(2): 78-86.)
- [5] 杨西萍, 刘煌, 李赟. 水合物法分离混合物技术研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68(3): 831-840. (YANG Xiping, LIU Huang, LI Yun. Research progress of separation technology based on hydrate formation[J]. CIESC Journal, 2017, 68(3): 831-840.)
- [6] PARK K N, SANG Y H, LEE J W, et al. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B³⁺)[J]. Desalination, 2011, 274(1): 91-96.
- [7] 刘妮, 李菊, 陈伟军, 等. 机械强化制备二氧化碳水合物的特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(2): 51-54. (LIU Ni, LI Ju, CHEN Weijun, et al. Performance investigations on CO₂ hydrate production with stirring[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(2): 51-54.)
- [8] 安丽焕, 刘道平, 杨晓舒, 等. 雾流强化 CO₂ 水合物形成特性实验研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(1): 84-89. (AN Lihuan, LIU Daoping, YANG Xiaoshu, et al. Experimental study on characteristics of CO₂ hydrate formation in spray reactor[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(1):

- 84–89.)
- [9] XU Chungang, LI Xiaosen, LYU Qiunan, et al. Hydrate-based CO₂ (carbon dioxide) capture from IGCC (integrated gasification combined cycle) synthesis gas using bubble method with a set of visual equipment[J]. *Energy*, 2012, 44(1):358–366.)
- [10] YAN Shuo, DAI Wenjie, WANG Shuli, et al. Graphene oxide: an effective promoter for CO₂ hydrate formation[J]. *Energies*, 2018, 11(7):1756–1763.
- [11] JIANG Lele, LI Airong, XU Jingfan, et al. Effects of SDS and SDBS on CO₂ hydrate formation, induction time, storage capacity and stability at 274.15 K and 5.0 MPa[J]. *Chemistry Select*, 2016, 1(19):6111–6114.
- [12] SOLMAZ F, MOHAMMAD B. Experimental investigation of Fe₃O₄ nanoparticles effect on the carbon dioxide hydrate formation in the presence of magnetic field[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 59:374–386.
- [13] BAI Jing, LIANG Deqing, LI Dongliang, et al. Continuous formation process of CO₂ gas hydrate via a vortex and impinging stream reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(2):1207–1212.
- [14] PARK S S, KIM N J. Study on methane hydrate formation using ultrasonic waves[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(5):1668–1672.
- [15] 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. (XIE Zhenxing, XIE Yingming, ZHOU Xingfa, et al. Effects of charge pressure on continuous production of CO₂ hydrate in compression refrigeration cycle [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(6):2301–2307.)
- [16] 周兴法, 谢应明, 杨亮, 等. 直接接触式制备 CO₂ 水合物的生长和蓄冷特性[J]. *化工学报*, 2015, 66(4):1521–1528. (ZHOU Xingfa, XIE Yingming, YANG Liang, et al. Characteristics of growth and cool storage of CO₂ hydrates produced in direct-contact way[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(4):1521–1528.)
- [17] 庄雅琪, 谢应明, 耿时江. CO₂ 水合物蓄冷系统的循环特性实验研究[J]. *制冷学报*, 2018, 39(6):107–111. (ZHUANG Yaqi, XIE Yingming, GENG Shijiang. Experimental study of cycle characteristics on CO₂ hydrate cool storage system [J]. *Journal of Refrigeration*, 2018, 39(6):107–111.)
- [18] 耿时江. 蓄冷用 CO₂ 水合物制冷系统的实验研究与分析[D]. 上海: 上海理工大学, 2017. (GENG Shijiang. Experimental study and analysis of CO₂ hydrate cool storage system [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2017.)

通信作者简介

谢应明, 男, 副教授, 上海理工大学能源与动力工程学院, 021-55277261, E-mail: xymbox@163.com。研究方向: 气体水合物应用技术、新型制冷空调技术及新能源应用技术。

About the corresponding author

Xie Yingming, male, associate professor, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, +86 21-55277261, E-mail: xymbox@163.com. Research fields: gas hydrate application technology, new refrigeration and air conditioning technology and new energy application technology.