

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-10

doi: 10.12465/issn.0253-4339.20260114001

机械刮削式制备氯化钠溶液二元冰浆的实验研究

陈二雄¹ 陈永珍¹ 林文野¹ 王佳颖² 鲁威³ 秦坤¹ 宋文吉¹ 冯自平¹ 孙钢² 葛长伟³

(1 中国科学院广州能源研究所 广州 510640; 2 国网浙江省电力有限公司营销服务中心 杭州 311121;

3 冰轮环境技术股份有限公司 烟台 264002)

摘要 为探究机械刮削式制冰系统中氯化钠溶液的制冰特性,本文以不同盐度的氯化钠溶液为研究对象,通过分析冰晶/冰浆物理特征、降温相变温度变化规律,系统研究了盐度对制冰系统动态性能的影响。结果表明:随着含盐量增加,冰晶微观形貌由片状逐步转变为颗粒状,粒径持续减小,冰水混合物的分离难度相应增大;溶液冰点随盐度升高而降低,且存在明显的过冷相变现象。当氯化钠溶液质量分数为3%、5%和6.5%时,溶液温度分别降至约-2、-4.3、-5.3℃后,会因液态水凝固释放相变潜热而突然升至-1.4、-3.6、-4.7℃,达到峰值后再次下降。基于实验数据拟合得到了氯化钠溶液冰点经验公式,该公式可准确反映溶液过冷态相变特性。本研究成果可为机械刮削式制冰技术的蒸发器优化设计、系统运行控制策略制定提供了重要理论依据与实践指导。

关键词 刮削式;氯化钠;冰浆;相变结晶;冰点抑制剂

中图分类号: TB657.5;TK02

文献标识码: A

Experimental Study on the Preparation of Binary Ice Crystals of Sodium Chloride Solution by Mechanical Scraping Method

Chen Erxiong¹ Chen Yongzhen¹ Lin Wenye¹ Wang Jiaying² Lu Wei³ Qin Kun¹

Song Wenji¹ Feng Ziping¹ Sun Gang² Ge Changwei³

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. State Grid Zhejiang Marketing Service Center, Hangzhou 311121, China; 3. Moon Environment Technology Co., Ltd., Yantai 264002, China)

Abstract Sodium chloride solutions with different salinities were used to investigate the ice-making characteristics of sodium chloride in a mechanical scraping-type ice-making system. The influences of salinity on the dynamic performance of the ice-making system were systematically studied by analyzing the physical characteristics of ice crystals/ice slurry and the temperature variation law during the cooling phase transition. The results show that the microscopic morphology of ice crystals gradually transforms from flaky to granular as a function of salt content, the particle size continuously decreases, the separation difficulty of the ice-water mixture increases, the freezing point of solution decreases as a function of salinity, and there is an obvious supercooling phase-transition phenomenon. When the mass fractions of the sodium chloride solution are 3%, 5%, and 6.5%, the solution temperatures decrease to approximately -2℃, -4.3℃, and, -5.3℃ respectively, then suddenly increase to -1.4℃, -3.6℃, and -4.7℃ because of the release of phase-change latent heat during the solidification of liquid water, and decrease again after reaching the peak. An empirical formula for the freezing point of the NaCl solution was fitted based on the experimental data, which accurately reflected the phase-transition characteristics of the solution at the supercooling state. The results provide an important theoretical basis and practical guidance for the optimal design of evaporators and the formulation of system operation control strategies for mechanical scraping-type ice-making technology.

Keywords scraping-type; sodium chloride; ice slurry; phase transformation crystallization; freezing point depressant

近年来,储能技术在太阳能利用与转换、建筑节能、生物医药、环境保护等领域得到了广泛应用^[1]。

众多储能技术中,冷能存储技术的发展可适应当前全球制冷用能需求的增长趋势^[2]。

收稿日期:XXXX-XX-XX;修回日期:XXXX-XX-XX;录用日期:XXXX-XX-XX

责任编辑:邵月月



移动阅读

冰浆是一种由冰晶、液态水和一些防冻剂混合而成的物质,具有良好的流动特性和较高的能量密度,是一种极具潜力的新型相变材料^[3-5]。冰浆由直径小于1 mm的冰微晶、液态水以及一种或多种冰点抑制剂(如氯化钠和乙醇等)组成^[6]。

国内外动态冰浆的制取方法一般可分为6种:过冷法、刮削法、流体喷射法、流化床法、降膜法和真空法^[7]。国外诸多学者对刮削式冰浆制取技术进行了实验研究,T. Morimoto等^[8]通过实验研究了溶质浓度(本文所有浓度均指质量分数)对冰浆流动模式和流动特性的影响,其研究成果可为冰浆系统的设计与优化提供参考,尤其适用于低浓度溶液及低温制冷相关应用场景。H. Kumano等^[9]研究了溶质和添加剂对冰浆制备过程中冰层形成的抑制效果,研究发现,随着添加剂的加入,冰粒平均面积减小;而冰浆制备溶液中溶质浓度降低时,冰粒尺寸则会增大。

国内对壁面刮削式冰浆制备装置的研究主要集中在2010年后,研究主体以高校及科研院所为主。饶志明等^[10-11]设计并先后搭建了制冷量为3 kW和20 kW的小、中型壁面刮削式冰浆制备装置,分析了系统能效比、蒸发器进出口温度、冷凝器进出口温度以及冷凝水和盐浓度流量曲线的变化,得到的系统能效系数最高可达1.9,且设备能够持续稳定的制取冰浆。

庄焜煜等^[12]利用设置在过冷却器内的可灵活拆装式螺旋叶片对制冰溶液进行过冷解除,同时刮削换热壁面上黏附的冰晶,发现该制冰系统可稳定产生冰浆并有效改进冰堵问题,氯化钠(NaCl)添加剂质

量分数为6%时对冰浆含冰率和持续制冰时间改善效果显著。

本文针对刮削式制冰系统,搭建实验台研究其在特定工况下制取氯化钠溶液冰浆的性能特性,并对其在实际工程中的应用价值进行探讨。

1 实验部分

1.1 实验系统组成及原理

制冰系统原理及各温度测点布置如图1所示,该系统主要包括制冷剂循环和制冰循环两部分,所测实验数据主要为风冷冷凝器进出口制冷剂温度、风冷冷凝器表面温度、冰浆发生器制冷剂进出口温度、循环水流量、蓄冰桶中冰水混合物温度等。

图2所示为刮削式制冰系统实验平台。实验平台主要由涡旋压缩机、风冷冷凝器、热力膨胀阀、冰浆发生器(即蒸发器)、蓄冰桶及其他辅助设备组成。其中,蓄冰桶内部的循环水经过滤后输送至冰浆发生器,与制冷工质进行热量交换,使循环水温度逐渐降低,此时,蓄冰桶内的循环水仍为液态。当循环水再次进入冰浆发生器时,温度进一步降低至冰点,液态水在冰浆发生器内表面凝固,形成一层薄薄的冰晶。随后,由减速电机驱动的刮刀从壁面上将冰晶刮削下来,并与未凝结的低温液态水混合流出,最终形成冰浆,储存于蓄冰桶中。

刮削法的基本原理是通过机械手段(如挤压、切削、刮削等)将换热过程中生成的冰晶或过冷水从换热器表面剥离,从而形成冰浆^[13-14]。

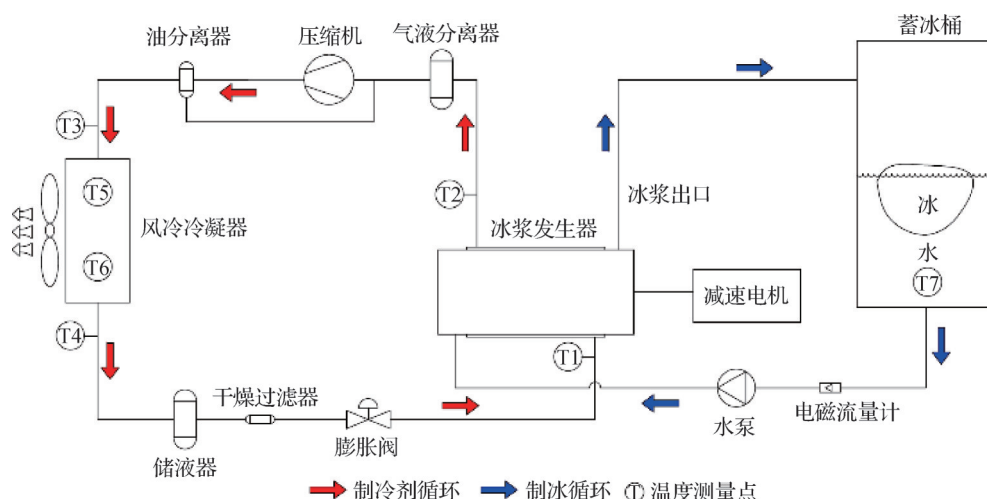


图1 制冰系统原理及各温度测点布置

Fig.1 Principle of the ice-making system and layout of temperature measurement points

被测制冰系统的设备清单如表1所示,其中被测设备包括冰浆发生器、蓄冰桶、压缩机等。蓄冰桶和冰浆发生器的结构参数如表2所示。

试验测量液体流量和温度数据所用测量仪器的参数见表3。



图2 刮削式制冰系统实验平台

Fig.2 Scraping-type ice-making system experimental platform

表1 设备清单表

Tab.1 List table of equipment

分类	型号	规格
压缩机	谷轮 ZB76KQ-TFD	排气量:28.83 m ³ /h;转速:2 900 r/min
冰浆发生器 (蒸发器)	自制件	Φ600 mm×920 mm
风冷冷凝器	FNH 28/80	换热量:28.2 kW;传热面积:80 m ²
膨胀阀	TGEX6	制冷量:20 kW;R22/R407C
蓄冰桶	自制件	Φ850 mm×1 880 mm
水泵	W080110-2- MHIL101.9	流量:26 m ³ /h;最大扬程:24 m; 功率1.5 kW

表2 蓄冰桶和冰浆发生器结构参数

Tab.2 Ice storage tank structure parameters

参数	项目	
	蓄冰桶	冰浆发生器
内径/m	0.74	0.5
蓄水高度/m	1.2	0.87
蓄水容积/m ³	0.52	0.17

表3 测量仪器参数和精度

Tab.3 Measurement instrument parameters

测量仪器	参数与精度
电磁流量计 (LDB-25S-M1F110)	测量范围:0~17.6 m ³ /h;精度:±0.5FS
铂电阻温度计 (Pt100)	测量范围:-50~100 ℃; 精度:±(0.3+0.005 T)
K 型热电偶 (TT-K-24)	测量范围:-200~260 ℃;精度:±0.5 ℃

2 结果与讨论

本实验是在刮削式制冰系统试验平台上,对不同氯化钠浓度的水溶液制冰特性进行实验研究,通过分别对其物理表现和热力性能进行分析,得到各

项研究数据,用以指导刮削式制冰系统在实际工程中如何有效且稳定地制取添加不同冰点抑制剂的冰浆溶液,用于各种不同的用冷场合。

2.1 冰点抑制剂依数性特性分析

冰点抑制剂是一类能够降低液体凝固点(冰点)的化学物质或添加剂,即其降低了结冰的温度,常见的冰点抑制剂包括:乙二醇、丙二醇、氯化钠(食盐)、氯化钙、酒精(乙醇)等。

稀溶液中非挥发性且不分解的溶质的凝固点会低于纯溶剂的凝固点。如果该溶液是理想的(即符合拉乌尔定律(Raoult's Law)),那么这种温度降低仅仅是溶质粒子数量的函数。因此,凝固点的绝对降低值 ΔT_f 可以表示为:^[15]

$$\Delta T_f = iE_fm_2 \tag{1}$$

式中: i 为范特霍夫因子,对于有机化合物而言,其值为1,而对于完全电离的氯化钠,理论值为2,但在实际情况下,由于离子间的相互作用,实际含量约为1.7~1.8; m_2 为摩尔浓度(溶质的摩尔数与溶剂质量之比),mol/kg; E_f 为共晶常数,(K·kg)/mol,是溶剂的一种特性参数(以水作为溶剂时,其值为1.86 (K·kg)/mol)。

其通过以下方程计算共晶常熟 E_f :

$$E_f = RT_f^2 M/\Delta_{fus}H \tag{2}$$

式中: R 为摩尔气体常数; T_f 为溶剂的凝固点温度(绝对温度),K; M 为溶剂的摩尔质量,g/mol; $\Delta_{fus}H$ 为溶剂的熔化摩尔焓(热量),kJ/mol。

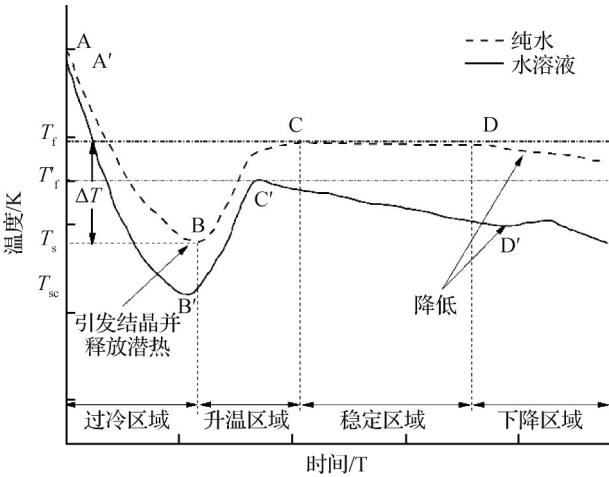


图3 水及水溶液的结晶过程

Fig.3 Process of crystallization of water and aqueous solutions

文献[16]研究了纯水和水溶液在结冰过程的温度变化规律(图3)。图中ABCD代表纯水在结冰过程中的温度变化,A'B'C'D'代表水溶液在结冰过程中的

温度变化。

由图3可知,纯水和溶液从初始温度 $A(A')$ (两者相等)迅速下降至冰点温度 $T_f(T'_f)$ (水溶液冰点通常会比纯水更低),此时温度还会继续下降至 $B(B')$,冰点温度 T_f 和 B 点(T'_f 和 B')温度之间的温差 ΔT 称为过冷度,此状态下的纯水或溶液还未发生成核结晶,该过程属于释放显热并处于亚稳定的非平衡状态。一旦纯水或溶液达到温度最小值点 $B(B')$,在受到促晶作用后则发生成核现象,在成核结晶过程中,从水凝固成冰而释放到液体中的潜热大于液体从系统中移除的热量,因此,在从 $B(B')$ 之后的这一阶段中,液体温度跳升至某一值 $C(C')$ 。

在纯水(或盐水)中,图中从 $C(C')$ 到 $D(D')$ 的线反映了快速冷却速率促进了许多小冰晶的形成和生长。值得注意的是,溶质的存在,CD线的发展趋势会比 $C'D'$ 更加平稳,并且数值水平更高,这导致了基于拉乌尔定律的冰点下降。

由图3还可以看出,水溶液过冷度的 B' 点比相应的点 B 稍低,这是由于所添加的溶质促晶异质成核的发生,从而加速成核过程。一般来说,溶质的添加对加速成核和降低凝固点具有重要影响^[17-19]。

在 D' 点,溶液可能变得过饱和,并释放出大量的结晶潜热,导致温度略有上升。从 $D(D')$ 之后,连续结晶发生,直至系统在非常低的温度下完全结晶或固化。

图4所示为常见冰点抑制剂水溶液的冰点随溶质质量分数的变化规律(理论数据来源于参考文献[15])。常见的冰点抑制剂包括:蔗糖、氯化钠(食盐)、甘油、乙醇、甲醇和乙二醇。其中,氯化钠(食盐)属于无机盐,其余均为有机物。由图4可以看出,随着水溶液的浓度升高,所有溶液的冰点均呈现下降趋势,其中,蔗糖溶液的下降趋势最为平缓,在蔗糖溶液质量浓度从1%升高至11.5%的过程中,溶液冰点从 $-0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降至 $-0.71\text{ }^{\circ}\text{C}$,仅降低 $0.66\text{ }^{\circ}\text{C}$,变化并不显著;图中6种溶液冰点变化最明显的是氯化钠溶液和甲醇溶液,在该质量浓度变化范围内,其冰点分别从 $-0.56\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-0.58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降至 $-7.25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-7.56\text{ }^{\circ}\text{C}$,分别下降 $6.69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $6.98\text{ }^{\circ}\text{C}$,变化较为显著。

溶质与水分子间的相互作用力强度会进一步影响冰点下降幅度。氯化钠离子与水分子形成强离子-偶极作用,破坏水分子的规整排列(冰晶的六方晶格结构),使水分子更难凝固,需更低温度才能形成冰晶;而蔗糖分子与水分子的氢键作用较弱,对水分子排列的破坏程度小,因此冰点下降不明显。这也解释了为何同为有机物,甲醇(弱电离)的冰点降

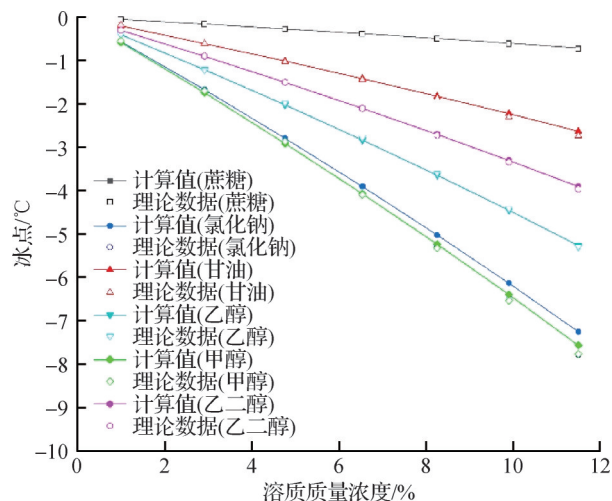


图4 冰点随溶质质量分数变化

Fig.4 Variation pattern of freezing point with the mass concentration of solute

幅大于甘油(非电离),本质原因是电离产生的离子与水分子的相互作用强于分子间氢键。

由图4还可知,基于拉乌尔定律计算得到的冰点值与理论数据结果符合程度较好;高浓度区间偏差高于低浓度区间,主要源于溶液的非理想效应。由此表明,通过式(1)计算溶液冰点值是可行的。

综上所述,仅从冰点抑制效果来看,氯化钠溶液和甲醇溶液降冰效果最为优异。本文选取氯化钠作为研究对象,原因在于氯化钠(食盐)容易获取、价格便宜、无毒、无污染;而甲醇具有毒性高、腐蚀性高的特点,易造成环境污染,不宜作为冰浆制备介质。

2.2 实验结果分析

2.2.1 循环水流量

图5所示为制冰系统在整个实验过程中循环水流量的变化。由图5可知,在机组开始运行的很长一段时间内,循环水流量基本保持稳定,平均水流量约为 $12\text{ m}^3/\text{h}$ 。

当制冰系统中溶液开始出现冰晶后,蓄冰桶内水溶液的含冰率逐渐增加,液态水的比例随之减少,这导致在实验后半段循环水流量出现明显下降。该现象在含盐率为1.1%、3%、5%、6.5%这4种工况下均有出现,而纯水工况的水流量基本保持稳定。由图5还可知,当含盐率为1.1%时,机组在实验后期水流量发生大幅下降,触发水流开关动作并造成机组停机。究其原因:低含盐率溶液冰点相对更高,机组更易提前生成冰晶;相同时间内蓄冰桶内溶液含冰率快速升高,进而引发系统供液不足,最终因缺水保护造成机组提前停机。

流量可作为判断系统相变状态的间接指标:流

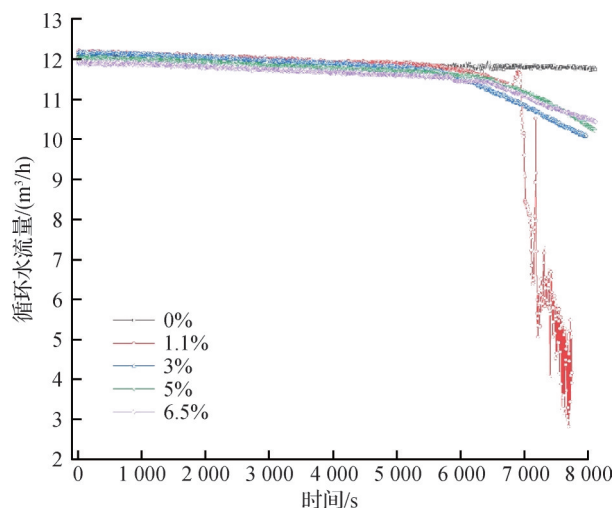


图5 机组运行期间循环水流量的变化

Fig.5 Variation pattern of circulating water flow during the operation period of the unit

量开始下降,标志着溶液进入大规模相变阶段;流量下降速率则能够反映相变过程剧烈程度,为系统运行控制提供依据。例如:低含盐率工况下需提前调整泵功率或排冰策略,避免停机。

2.2.2 冰浆特性分析

液态水凝固为冰晶时释放相变潜热(水的熔化摩尔焓为 6.01 kJ/mol),该热量的传递效率直接影响冰晶生长形态。纯水中,成核位点少,潜热集中释放于局部区域,推动冰晶沿平面方向快速生长,形成片状结构;而氯化钠溶液中,多晶核同时生长,潜热分散释放,且离子的存在阻碍了冰晶的定向生长,使冰晶在各方向生长速率趋于均匀,最终形成颗粒状。

图6(a)~(e)为不同含盐率下的氯化钠溶液冰浆生成情况,分别对应的氯化钠浓度为0%、1.1%、3%、5%和6.5%,本实验中氯化钠溶液的含盐率(质量浓度)采用精准配制+实验过程实时校核的方式进行控制与测试,全程保证溶液浓度的准确性与稳定性。本实验所选6.5%的最高含盐率远低于氯化钠在20℃下的饱和质量浓度(约26.4%),实验过程中系统运行温度均高于-10℃,该温度下氯化钠饱和质量浓度约为23.3%,因此实验全程溶液均处于不饱和状态,无盐析现象发生,确保了制冰过程的连续性。

由图6还可知,当氯化钠浓度为0,即采用纯水制取冰浆时,所生成的冰晶呈片状,厚度约为0.5~1 mm,且与液态水能轻易分离,含水率较低;当向水中添加食盐后,所生成的冰浆形貌会发生明显改变。随着含盐率的逐渐升高,冰晶从片状变成颗粒状,且粒径逐渐减小。

根据稀溶液相平衡原理,冰晶表面的溶液与内

部液态水存在浓度差,离子难以进入冰晶晶格,导致剩余液态水中盐浓度升高,冰点进一步降低。为维持固液平衡,系统需保留更多液态水以溶解过量盐分,形成“颗粒状冰晶+高浓度盐水”的稳定混合体系,而非纯水冰浆的“片状冰晶+少量液态水”状态,这也解释了盐水冰浆松散、不易聚团的特性。

若需优化冰浆的输送性能,可通过适度提高含盐率,利用热力学上的冰点抑制与传热学上的流动强化,获得颗粒状松散冰浆;若需降低系统能耗,则需平衡含盐率与传热效率—过高含盐率会导致溶液导热系数降低、蒸发器温差减小,增加压缩机功耗。

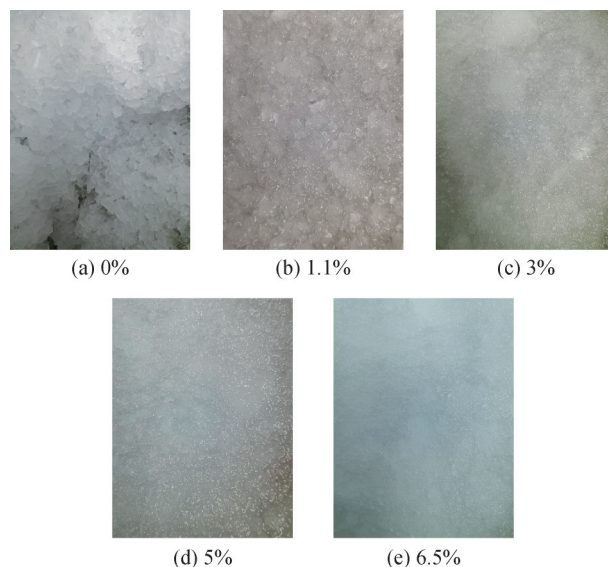


图6 不同质量分数氯化钠溶液制备的冰浆实物形貌

Fig.6 Morphology of ice slurry prepared with sodium chloride solutions of different mass fractions

2.2.3 氯化钠溶液温度变化规律与分析

图7所示为不同含盐率下,蒸发器中循环水出口温度随时间的变化。由于含盐率越大,溶液冰点越低,纯水冰浆稳定温度约为-0.4~-0.2℃,有轻微过冷现象;当向溶液中添加氯化钠后,冰浆稳定温度呈现下降趋势,其中,含盐率为1.1%、3%、5%、6.5%这4种工况所对应的冰浆稳定温度分别为-1.5~-1.3℃、-2.8~-2.5℃、-4.3~-4.0℃和-5.3~-5.0℃。

由图7还可知,当机组在制取冰浆过程中,蒸发器出口的氯化钠溶液温度逐渐降低,且不同含盐率的溶液温度下降速率基本相同,这反映含盐率不影响显热传递,不同含盐率溶液的降温速率基本一致。而当溶液温度达到最低值后出现温度突然升高现象,此现象在高含盐率溶液中更为明显。

针对上述现象,本文将该局部过程的温度变化

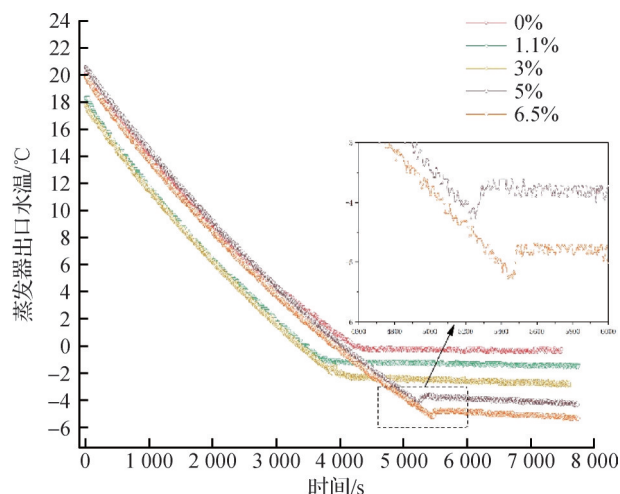


图7 蒸发器出口水温随时间的变化

Fig.7 Variation of evaporator outlet water temperature with time

曲线放大(图8)。图中有3条不同曲线,分别对应含盐率为3%、5%、6.5%。

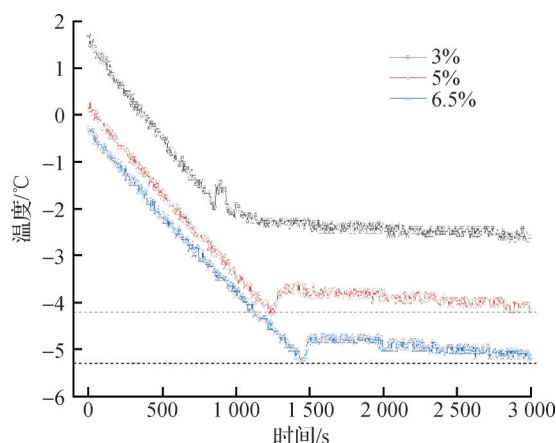


图8 氯化钠水溶液温度随时间的变化

Fig.8 Variation of sodium chloride aqueous solution temperature with time

由图8可知,随着实验的进行,溶液温度逐渐下降。当氯化钠溶液浓度为3%时,温度降至约 -2°C 后突然升高至 -1.4°C (最高值),随后又呈现下降趋势;随着实验的进行,溶液温度也呈现轻微下降趋势;而当氯化钠溶液浓度分别为5%和6.5%时,溶液温度分别下降至最低值,分别为 -4.3°C 、 -5.3°C ,后又转为上升趋势,分别达到温度最高值,分别为 -3.6°C 、 -4.7°C ,然后呈现逐渐下降趋势。

上述氯化钠溶液温度在达到最低值后突然升高的原因:成核结晶时,相变潜热的释放使溶液侧的热量供给突然增加,此时传热系统从“单向放热”转变为“潜热释放+显热放热”的复合过程。由于蒸发器的制冷能力(热量移除速率)固定,当潜热释放速率

大于制冷速率时,溶液温度升高;当潜热释放速率与制冷速率达到平衡时,温度达到峰值。含盐率越高,结晶过程中累积的潜热总量越大(因溶液冰点低,结晶持续时间长),温度突升幅度越明显。

在实际工程应用中,通过监测蒸发器中循环水出口温度变化规律可用于判断冰晶生成的时间以及判断剩余溶液的质量浓度,计算冰晶的生成数量。

图9所示为蓄冰水箱中水溶液温度随时间的变化。由图9可知,随着实验的进行,溶液温度逐渐下降,且不同氯化钠质量浓度下,温度下降速率基本一致。由于水溶液的冰点与溶质的浓度成反比,浓度越高,冰点越低,因此纯水温度最高,6.5%氯化钠质量浓度下,溶液温度最低,这也符合拉乌尔定律(Raoult's Law)。

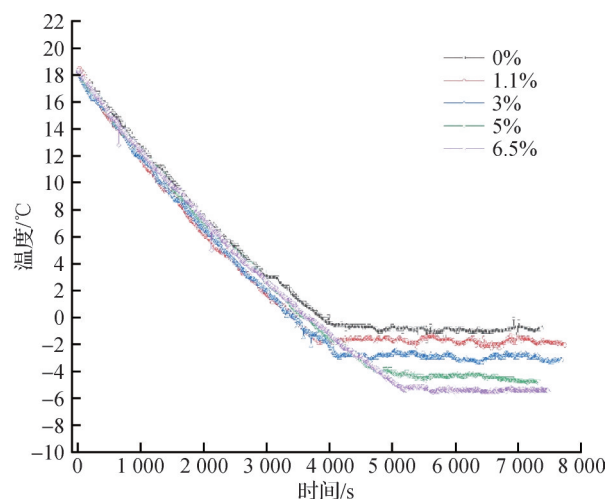


图9 蓄冰水箱中水溶液温度随时间的变化

Fig.9 Variation of aqueous solution temperature in ice storage tank with time

在不同氯化钠溶液浓度下,将本实验得到的溶液凝固温度数据与文献[20]提出的拟合公式计算结果进行,如图10所示。文献[20]是低温溶液相平衡领域的经典研究,其拟合公式是现有公开文献中针对氯化钠溶液冰点计算的代表性经验公式之一。由图10可知,随着溶质浓度的增加,2个方法得到的冰点温度数据均呈现下降趋势,且在高浓度下,两者下降速率较为接近,但实验数据得到的冰点温度均比文献提出的拟合公式计算结果低,两者偏差约为 $0.8\sim 1.5^{\circ}\text{C}$,且呈现随着浓度升高偏差增大的趋势,核心原因是高浓度下的非理想溶液效应。

Kleinhans拟合公式^[20]如下:

$$TP = -3.34m_0 - 0.0201m_0^2 - 0.0231m_0^3 \quad (3)$$

式中: T_p 为凝固温度, $^{\circ}\text{C}$; m_0 为氯化钠的摩尔浓度, mol/kg 。

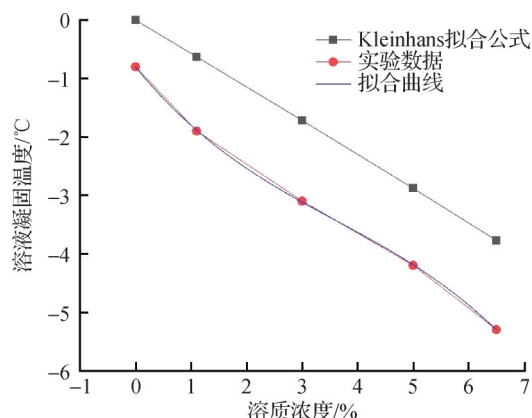


图10 氯化钠溶液实验测定的凝固温度与Kleinhans拟合公式所得凝固温度的对比

Fig.10 Comparison of experimental and Kleinhans fitting formula freezing point values for sodium chloride solution

为准确反映实际相平衡状态,利用本文实验数据拟合得到的经验公式如下:

$$TP = -0.81 - 1.16m + 0.18m^2 - 0.016m^3 \quad (4)$$

式中: m 为溶质质量浓度,%。

实验中溶液温度需降至冰点以下的过冷态才会发生成核结晶,这是由于相变过程存在“热力学能垒”,纯水中水分子排列规整,成核需克服较高的表面自由能,易形成大面积片状冰晶;而氯化钠溶液中,离子吸附于冰晶表面,破坏了水分子的规整排列,降低了成核能垒,促进异质成核,使结晶更易发生且形成更多细小晶核,为颗粒状冰晶的形成提供了热力学条件。

2.2.4 冰浆发生器制冷剂温度变化规律与分析

在刮削式制冰系统中,蒸发器也称为冰浆发生器,作为制冰系统的核心部件,其对机组制冰性能具有重要影响。

为了研究该机组所用蒸发器性能,本实验在蒸发器制冷剂进出口管路布设热电偶,实时监测制冷剂进出口温度,进而获得其温度变化规律。

图11所示为蒸发器制冷剂进出口温度随时间的变化。由图11可知,机组启动初期,溶液处于单相液态,持续向制冷剂释放显热,制冷剂蒸发速率逐渐加快,从溶液吸收的热量持续增加。由于此时制冷剂的蒸发量小于压缩机的吸气量,系统处于“吸热大于相变需求”的状态,制冷剂温度持续下降。该过程的核心是热力学能量不平衡:溶液释放的显热持续供给,而制冷剂相变吸收的能量有限,多余能量以温度降低的形式体现。

溶液含盐率越高,冰点越低(如6.5%氯化钠溶液冰点约为 $-5.3 \sim -5.0$ °C),为实现溶液结晶,蒸发器

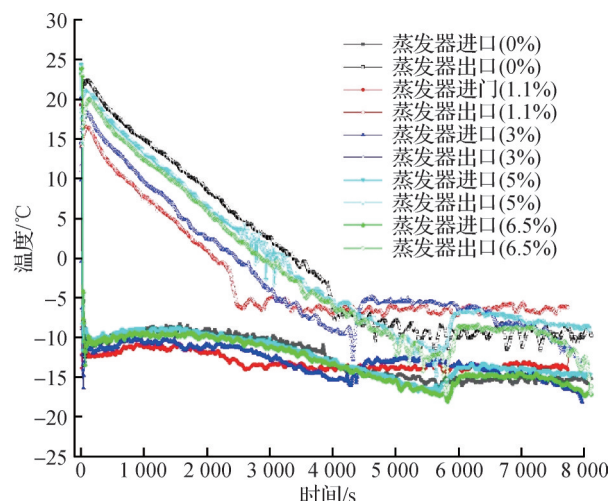


图11 蒸发器制冷剂进出口温度随时间的变化

Fig.11 Variation of refrigerant inlet and outlet temperature of the evaporator with time

内制冷剂需维持更低的蒸发温度,才能提供足够的传热温差。根据制冷循环的热力学关系,蒸发温度降低会导致循环的压比增大、制冷剂焓差变化,最终表现为蒸发器制冷剂进出口温度均随含盐率升高而下降。

由此可见,如何控制溶质的浓度变化使其能够适应机组的性能变化规律,降低机组能耗是后续研究的主要关注点之一。

为了研究不同溶液浓度下蒸发器工作温度的变化,本实验专门在蒸发器的外表面布置热电偶对其温度进行测量。图12(a)~(d)所示为在不同氯化钠溶液浓度下,蒸发器外表面温度变化规律,本实验共在蒸发器外表面设置5个间距相等的测温点,分别为 $T_0 \sim T_4$,其中 T_0 靠近蒸发器制冷剂入口, T_4 靠近蒸发器制冷剂出口和溶液进口。

由图12可知,当氯化钠溶液浓度为1.1%时, $T_0 \sim T_3$ 温度从最高点下降至稳定值后处于小范围波动状态,基本维持不变。温度下降趋势中, T_0 和 T_1 最为急速,其次是距离蒸发器制冷剂入口较远的 T_2 、 T_3 、 T_4 。 T_4 由于靠近溶液入口,温度波动较大。

当氯化钠溶液浓度为3%、5%和6.5%时, T_0 至 T_4 的温度变化规律基本一致。温度下降速率最快的是3%氯化钠溶液,其次为5%氯化钠溶液,温度变化最慢是6.5%氯化钠溶液,由此可见,随着氯化钠溶液浓度的增加,蒸发器中制冷剂温度变化速率越来越小。

此外,由图12(b)~(d)还可知,随着实验的进行,不同氯化钠浓度下的蒸发器表面温度均呈逐渐下降的趋势,且各温度点之间的温差基本接近。但在实

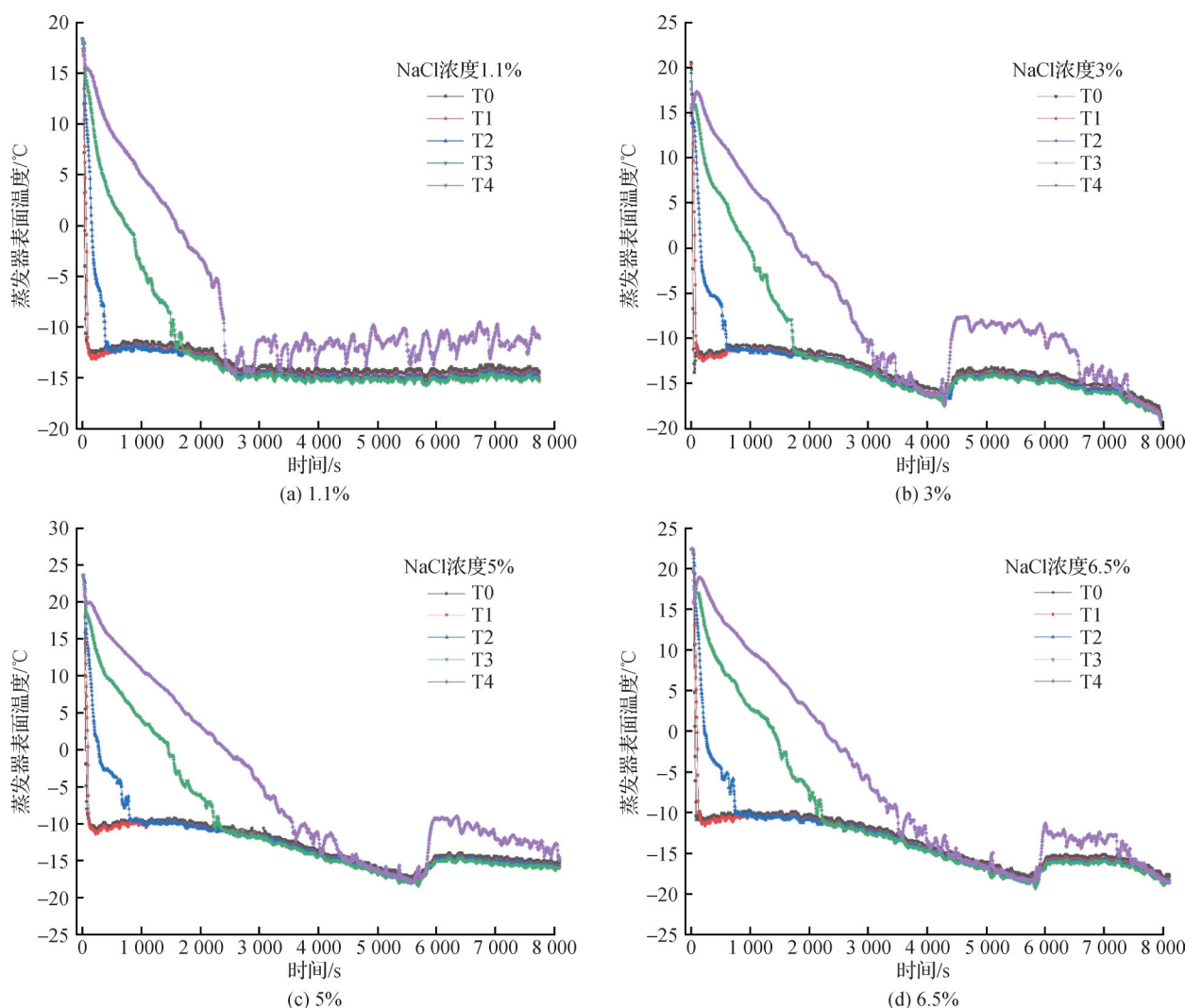


图12 不同质量分数氯化钠溶液制备冰浆时蒸发器表面温度随时间的变化

Fig.12 Variation of evaporator surface temperature with time during the preparation of ice slurry with sodium chloride solutions of different mass fractions

验进行到某一时刻时,各温度点均出现突然增大,到达最高值后又逐渐降低的趋势,其中 T_4 变化最为明显。各测温点出现的温度突然升高,与溶液成核结晶释放潜热直接相关,溶液潜热释放使壁面获得额外热量,通过导热传递至表面测温点,导致温度突升,随后热量被制冷剂快速吸收,温度回落,这进一步验证“溶液—制冷剂”的传热耦合关系。

蒸发器制冷剂温度低谷值出现时间与溶液成核结晶时间同步,可通过监测该低谷值精准判断冰晶生成时机,为刮削频率调整提供依据。

3 结论

本研究以氯化钠溶液为研究对象,在机械刮削式制冰系统中开展不同盐浓度下的冰浆制备实验,系统探究了盐度对冰浆物理特性、热力学规律及系统运行性能的影响,结合实验数据与理论分析,得到

如下结论:

1) 盐度是影响冰浆微观形貌与宏观性能的核心因素。纯水冰晶为薄片状,固液分离佳、含水率低,但易粘连;氯化钠溶液制冰时,盐度0%~6.5%区间内,冰晶由片状转为颗粒状且粒径变小。盐离子打乱水分子排布、催生大量晶核,形成颗粒冰晶与盐水松散混合结构,冰浆含水率上升、不易团聚,更适配管道输送与渔业保鲜等应用场景。

2) 氯化钠溶液制冰存在特定温度变化规律:各浓度溶液均先降温至过冷态,结晶释热使温度骤升,热量平衡后随溶液盐度升高、冰点降低,温度逐步回落稳定。3%、5%、6.5%溶液最低温与升温峰值依次降低,盐度越高升温越显著。该规律可判定冰晶生成时机、核算产冰量与溶液浓度,助力制冰系统工况监测。

3) 溶液冰点与盐度呈显著负相关,且实验验证

了过冷相变的普遍存在。基于实验数据拟合得到氯化钠溶液冰点经验公式,该公式精准反映了非理想溶液效应下的相平衡关系,明确溶液需在过冷态下完成相变,弥补了传统理论公式在高浓度工况下的偏差。

综上,本研究揭示了氯化钠溶液在机械刮削式制冰系统中的制备机理与关键特性,所获结论及拟合公式为该制冰技术的设备设计、工况优化及工程应用提供了重要的理论依据与实践指导。

本研究重点探究冰浆的制备特性与系统运行规律,未对制得的氯化钠溶液冰浆在实际应用场景中展开深入研究,未来研究方向针对冷能存储、渔业保鲜等典型应用场景,开展冰浆换热情形、保冷性能、融冰速率等应用特性的实验研究。

本文受广东省中国科学院科技服务网络计划-黄埔专项(STS-HP-202307),广东省项目(2023QN10L241),国家重点研发计划项目(2024YFE0208500)资助。(The project was supported by the Guangdong Academy of Sciences Science and Technology Service Network Initiative-Huangpu Special Program (No. STS-HP-202307), the Guangdong Provincial Project (No. 2023QN10L241), and the National Key Research and Development Program of China (No. 2024YFE0208500).)

参考文献

- [1] Li Hongyang, Hu Chengzhi, He Yichuan, et al. Emerging surface strategies for porous materials-based phase change composites[J]. Matter, 2022, 5(10): 3225-3259.
- [2] Yang Lizhong, Villalobos U, Akhmetov B, et al. A comprehensive review on sub-zero temperature cold thermal energy storage materials, technologies, and applications; state of the art and recent developments [J]. Applied Energy, 2021, 288: 116555.
- [3] Egolf P W, Kauffeld M. From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications [J]. International Journal of Refrigeration, 2005, 28 (1) : 4-12.
- [4] Kousksou T, Jamil A, El Rhafiki T, et al. Prediction of the heat transfer coefficient for ice slurry flows in a horizontal pipe[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(6): 1311-1318.
- [5] Oró E, de Gracia A, Castell A, et al. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications[J]. Applied Energy, 2012, 99: 513-533.
- [6] Cai Lingling, Mi Sha, Luo Chun. Study on enhanced heat transfer of a phase change material slurry in transverse corrugated tubes [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 226: 120293.
- [7] 唐燕娟. 刮削法制冰浆技术[J]. 化学工程与装备, 2023 (10) : 172-174. (Tang Yanjuan. Scraping ice slurry technology[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2023 (10): 172-174.)
- [8] Morimoto T, Komiya Y, Ishigaki T, et al. Experimental investigation of the effects of solute concentration on flow patterns and rheological properties of ice slurry [J]. International Journal of Refrigeration, 2026, 181: 23-32.
- [9] Kumano H, Morimoto T, Tanaka K, et al. Effects of solutes and additives on ice growth prevention in ice slurry production [J]. International Journal of Refrigeration, 2024, 168: 389-398.
- [10] 饶志明, 刘圣春, 孙志利, 等. 刮片式制冰蓄冷性能的实验研究[J]. 低温与超导, 2012, 40(7): 49-53. (Rao Zhiming, Liu Shengchun, Sun Zhili, et al. Experimental study on ice storage system performance with scraper type [J]. Cryogenics & Superconductivity, 2012, 40 (7) : 49-53.)
- [11] 饶志明. 刮片式冰浆制取系统的分析与实验研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2013. (Rao Zhiming. The analysis and experiment on ice slurry generation based on scraper type[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2013.)
- [12] 庄焜煜, 刘曦, 姚威, 等. 基于模块化过冷解除的冰浆制取系统实验研究[J]. 制冷学报, 2020, 41(2): 56-62. (Zhuang Kunyu, Liu Xi, Yao Wei, et al. Experimental study on ice slurry system based on modular super-cooling releasing device [J]. Journal of Refrigeration, 2020, 41 (2): 56-62.)
- [13] PAUL J. Binary ice-technologies for the production of pumpable ice-slurries [C]//Proceedings of the International Institute of Refrigeration, 1993.
- [14] 宋文吉, 冯自平, 肖睿. 冰浆技术及其应用进展[J]. 新能源进展, 2019, 7(2) : 129-141. (Song Wenji, Feng Ziping, Xiao Rui. Progress of ice slurry technology and its prosperity applications[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2019, 7(2): 129-141.)
- [15] Lide. CRC handbook of chemistry and physics, 2003-2004 [M]. Florida: CRC Press, 2003.
- [16] University of Guelph. Theoretical aspects of the freezing process[M]. Guelph: University of Guelph, 2000.
- [17] Wijesundera N E, Hawlader M N A, Andy C W B, et al. Ice-slurry production using direct contact heat transfer[J]. International Journal of Refrigeration, 2004, 27 (5) : 511-519.
- [18] Liu Shengchun, Hao Ling, Rao Zhiming, et al. Experimental study on crystallization process and prediction for the latent heat of ice slurry generation based sodium chloride solution[J]. Applied Energy, 2017, 185: 1948-1953.

- [19] Zhou Zhijie, Zhang Guanhua, Lu Wei, et al. Review on high ice packing factor (IPF) ice slurry: fabrication, characterization, flow characteristics and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81: 110378.
- [20] Kleinhans F W, Mazur P. Comparison of actual *vs.* synthesized ternary phase diagrams for solutes of cryobiological interest [J]. *Cryobiology*, 2007, 54 (2) : 212–222.

通信作者简介

宋文吉,男,研究员,博士生导师,中国科学院广州能源研究所,13760621475,E-mail:songwj@ms.giec.ac.cn。研究方向:大规模储能及控制技术研究。

About the corresponding author

Song Wenji, male, researcher, Ph. D. supervisor, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, 86-13760621475, E-mail: songwj@ms.giec.ac.cn. Research fields: large-scale energy storage and control technology.