文章编号:0253-4339(2016) 06-0066-06 **doi**:10.3969/j.issn.0253-4339.2016.06.066

乳液浆体蓄冷性能实验研究

李成浩 孙志高 张爱军 王茂 杨明明 李翠敏 李娟

(苏州科技大学环境科学与工程学院 苏州 215009)

摘 要本文选用二甲基硅油作为油相,硅烷偶联剂作为添加剂制备了乳液浆体,利用混合量热法测试了二甲基硅油-水乳液浆体的含冰率与二甲基硅油、硅烷偶联剂添加量和温度间的关系。实验表明:在相同的相变结晶时间内,随着二甲基硅油质量分数的增加,乳液的冰点和含冰率降低。虽然硅烷偶联剂的添加降低了含冰率,但可以防止冰浆粘附容器壁面,改善了流动性。当添加的硅烷偶联剂和二甲基硅油质量分数分别为4%和10%,环境温度为-8.5℃,相变结晶时间为90 min 时,制备的乳液浆体含冰率达到33.4%,浆体不粘附壁面,浆体颗粒分散均匀,具有良好的流动性。 关键词 浆体:乳液:相变;蓄冷

中图分类号:TB34;TK02

文献标识码:A

Experimental Study on Cold Storage Performance of Emulsion Slurry

Li Chenghao Sun Zhigao Zhang Aijun Wang Mao Yang Mingming Li Cuimin Li Juan (School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China)

Abstract Dimethyl silicone oil and silane – coupler are chosen as oil phase and additive to form emulsion for slurry producing. The relation of Ice Packing Factor (IPF) and additive amount of dimethyl silicone oil and silane-coupler and environmental temperature was investigated using the mixing calorimetry method. The freezing point and the IPF of emulsion slurry are both reduced with the increase of dimethyl silicone oil mass fraction under the same crystallization time. Silane-coupler also reduces IPF, but it can prevent ice from adhering to the cooling surface and improve fluidity. The experimental results show that IPF is about 33. 4% after 90 min crystallization under -8.5 °C temperature conditions when the mass fraction of dimethyl silicone oil and silane-coupler in emulsion are 4% and 10%, respectively. The slurry does not adhere to the cooling surface and is dispersed well. The slurry has a good fluidity.

Keywords slurry; emulsion; phase change; cold storage

冰浆是冰晶粒子均匀分布的固液两相溶液。与 水蓄冷相比,冰浆具有较高的蓄冷密度,能够更快响 应冷负荷的变化;与静态冰蓄冷相比,动态冰浆具有 较好的流动性,可进行较远距离输送。冰浆以其良好 的热物理性质,广泛应用于建筑空调、矿井降温、食品 加工、消防灭火和医疗保护等领域^[1-3],是实现电力 "削峰填谷"的有效方法,得到国内外学者广泛的关 注和研究^[4-9]。

冰浆的有效制取与含冰率的控制是冰浆制备过 程的关键,其中含冰率是表征冰浆蓄冷性能的重要参 数。在水中适当添加一些添加剂是制取冰浆的有效 方法,如添加醇类和无机盐制取冰浆和水合物浆 液^[10-13]。在水中添加油性和表面活性剂形成乳液浆 体的蓄冷特性研究近期受到关注^[14-15]。冰浆的含冰 率与融解热是冰浆制备与研究过程中经常要检测的 物理量,其中混合量热法以其简单有效被广泛采用^[16-17]。本文利用混合量热法研究了乳液浆体的 蓄冷量,根据能量守恒定律获得乳液浆体的含冰率。 实验对比分析了乳液浆体的含冰率随着添加剂质量 分数(ω_a)、二甲基硅油质量分数(ω_o)和环境浴温度 (T_f)的关系。

1 实验研究

1.1 实验材料及装置

实验选用的油相为二甲基硅油,添加剂为 KH-550 硅烷偶联剂,水为实验室自制蒸馏水,实验所购 试剂均未进一步做提纯处理。实验材料用 CP512C 电子天平称量,天平的精度为±0.01 g。

图 1 所示为乳液浆体制备及含冰率测量实验装置图,实验装置主要由恒温空气浴、JJ-1A 数显电动搅

收稿日期:2016年3月28日

拌器、反应容器、真空保温瓶、数据采集器和计算机组成。恒温空气浴用于控制乳液浆体制备过程中的温度,控温范围为-40~150℃。反应容器为内径70mm、高度95mm的玻璃烧杯,烧杯口用透明胶带密封,内置T型热电偶,记录乳液浆体形成过程的温度变化。真空保温瓶用于保存乳液浆体和热水,其材质为304不锈钢,内置T型热电偶,记录含冰率测量过程中的温度变化。实验用T型热电偶测量精度均为I级。数据采集器型号为Agilent 34970A,逐时记录实验过程中热电偶所测温度,同步输入计算机系统中。

1.2 实验过程

为了研究二甲基硅油和硅烷偶联剂对乳液浆体

生成速率的影响,配置了一系列实验样品,样品质量在100g左右(见表1)。



图 1 天型表直 Fig. 1 Experimental rig

Tab.1 Composition of the experiment systems									
项目	实验编号	试剂							
☆ ひんけ て 1	E1. 1	水 + 二甲基硅油(ω_0 = 10%) + 硅烷偶联剂							
	E1. 2	水 + 二甲基硅油(ω_{o} = 20%) + 硅烷偶联剂							
头短件分 1	E1. 3	水 + 二甲基硅油(ω_{o} = 30%) + 硅烷偶联剂							
	E1. 4	水 + 二甲基硅油(ω_{o} = 40%) + 硅烷偶联剂							
实验体系2	E2. 1	水 + 二甲基硅油 + 硅烷偶联剂($\omega_a = 2\%$)							
	E2. 2	水 + 二甲基硅油 + 硅烷偶联剂($\omega_a = 4\%$)							
	E2. 3	水 + 二甲基硅油 + 硅烷偶联剂($\omega_a = 6\%$)							
	E2. 4	水 + 二甲基硅油 + 硅烷偶联剂($\omega_a = 8\%$)							

表 1 实验体系 Tab.1 Composition of the experiment systems

其中实验体系 1 中硅烷偶联剂的质量分数 ω_a = 4%,实验体系 2 中蒸馏水和二甲基硅油质量比均为 9:1。将配置好的实验体系放置在 25 ℃的环境中,搅 拌器转速设定为 250 r/min,搅拌 30 min 形成乳液。然后在反应容器中插入 T 型热电偶,并用透明胶带 密封,将其置于恒温空气浴中,搅拌器转速设定为 200 r/min,设定恒温空气浴温度降温制备冰浆,反应 容器中温度用 Agilent 34970A 采集。实验体系结晶 90 min 后,从中称取一定质量的浆体加入真空保温瓶 中,将另一保温瓶中存放的已知质量和温度的热水加 入浆体保温瓶中,记录混合过程中浆体和热水混合物 温度的变化。

1.3 实验理论分析

乳液浆体的蓄冷量包括:1)二甲基硅油和硅烷 偶联剂温差显热;2)融化前冰晶和水的温差显热;3) 冰晶融化潜热;4)融化后水的温差显热。乳液浆体 的蓄冷量计算式为:

$$Q = (T_{\rm e} - T_{\rm b})c_{\rm o}m_{\rm o} + (T_{\rm e} - T_{\rm b})c_{\rm a}m_{\rm a} + (T_{\rm d} - T_{\rm b})c_{\rm w}(m_{\rm w} - m_{\rm i}) + (T_{\rm d} - T_{\rm b})c_{\rm i}m_{\rm i} + m_{\rm i}\Delta H_{\rm i} +$$

 $(T_{\rm e} - T_{\rm d})c_{\rm w}m_{\rm w} \tag{1}$

式中:Q 为乳液浆体的蓄冷量,kJ; ΔH_i 为冰的融 化潜热,kJ/kg; T_b 、 T_d 、 T_e 分别为初始温度、乳液浆体 融化温度以及融化后水的温度, \mathbb{C} ; c_o 、 c_a 、 c_w 、 c_i 分别 为二甲基硅油、硅烷偶联剂、水、冰的比热容,kJ/(kg· \mathbb{C}); m_o 、 m_a 、 m_w 、 m_i 分别为二甲基硅油质量、硅烷偶 联剂质量、融化后水的总质量、冰的质量, kg_o

根据能量守恒定律,在真空保温瓶中将温度较高的热水与乳液浆体混合,通过温度变化计算出热水释放的热量:

 $Q_{\rm w} = c_{\rm w} m \Delta t = Q_{\rm s} + Q_{\rm L} \tag{2}$

式中: Q_{w} 为热水释放的热量, $kJ;Q_{s}$ 为乳液浆体增加的热量,即在某一温度区间的蓄冷量, $kJ;Q_{L}$ 为热水与冰浆混合过程中的能量损失, kJ_{s} 由于真空保温瓶具有优良的保温性能,在短时间内与环境交换的热损失很小,可以忽略。式(2)变为:

$$Q_{w} = Q_{s}$$
 (3)
根据式(1)和式(3)可计算浆体的含冰率 IPF:

IPF = $\frac{1}{n}$	$m_{ m i}$	$Q_{\rm w} - (T_{\rm e} - T_{\rm b})c_{\rm o}m_{\rm o} + (T_{\rm e} - T_{\rm b})c_{\rm a}m_{\rm a} - (T_{\rm d} - T_{\rm b})c_{\rm w}m_{\rm w} - (T_{\rm e} - T_{\rm d})c_{\rm w}m_{\rm w}$	(4)
	$\overline{m_{w}} + \overline{m_{o}} + \overline{m_{a}}$	$[(T_{d} - T_{b})c_{i} - (T_{d} - T_{b})c_{w} + \Delta H_{i}](m_{w} + m_{o} + m_{a})$	

2 实验结果与分析

2.1 验证性实验

为了验证实验装置和方法的可靠性,首先在此实 验装置中利用混合量热法测量了冰的融化潜热。称 取一定质量的冰存放在保温瓶中,再称取一定质量的 热水加入存放冰的保温瓶中,当热水和冰混合时,热 水放热降温,冰融化后迅速升温。由于混合均匀度不 一样,混合过程中体系温度变化曲线不完全相同,但 最终温度都趋于稳定,图2所示为6次冰融化潜热测 量实验过程的温度变化曲线。

表2列出了冰融化潜热测量实验的计算参数和 结果,发现测量值都大于理论值,可能是操作时热水 与环境存在热损失,热水传递给冰的热量相应减少, 所以冰融化后最终稳定的温度比实际值低,导致计算 结果都高于冰融化潜热的理论值 335 kJ/kg。6 次实 验测量结果的平均值为 348.7 kJ/kg,与理论值相比, 相对误差为 4.1%。多次实验结果表明,冰融化潜热 测量结果的相对误差小于 5%,可以用于测量浆体的 含冰率。

表 2 冰融化潜热测量实验的计算参数和结果 Tab. 2 Calculation narameters and results of experimental measurements for ice melting heat

项目	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6			
热水温差/ ℃	72. 0 ~ 22. 8	64. 5 ~ 20. 1	61. 8 ~ 18. 8	66. 8 ~ 20. 3	64. 0 ~ 21. 5	63.9 ~20.0			
热水质量/g	177.3	197.1	202. 5	198.1	205.3	196. 8			
冰温差/℃	-6.6~22.8	-9.2 ~20.1	-5.4 ~18.8	-8.7~20.3	-5.1~21.5	-6.3 ~20.0			
冰质量/g	80.3	80.8	83.9	85.4	80. 7	80. 9			
冰融化潜热/(kJ/kg)	346. 6	351.2	345.6	349.5	347.8	351.3			
相对误差 ε/%	3.5	4.8	3.2	4.3	3.8	4.9			





2.2 浆体含冰率

— 68 —

图 3 所示为实验体系 1 在 -8.5 ℃恒温环境下 乳液温度随时间变化曲线。乳液相变均存在过冷现 象,过冷度为 2.5~4.5 ℃,冰点随着二甲基硅油质量 分数 ω_{o} 的增加而降低。当乳液温度从最低过冷温度 突然升高到冰点时标志着乳液开始结晶,该时刻记为 结晶时间 $t_s = 0$ min。当乳液结晶时间 $t_s = 90$ min 时, 取出乳液浆体,测量含冰率。图 4 所示为添加 4% 硅 烷偶联剂的乳液浆体含冰率随二甲基硅油质量分数 变化关系。含冰率随着二甲基硅油质量分数的增大 而减小,当二甲基硅油质量分数ω。从10%增大到 40%时,含冰率从33.4%降到25.3%,含冰率降低了 8.1%。





图 5 所示为实验体系 2 在 -8.5 ℃恒温环境下 乳液温度随时间变化曲线。由图 5 可知,乳液的过冷 度也在 2.5~4.5 ℃,冰点随着硅烷偶联剂的质量分 数 ω_a 的增加而降低。当乳液结晶时间 $t_s = 90$ min 时,取出乳液浆体,测量其含冰率。图 6 所示为二甲 基硅油质量分数 $\omega_o = 10\%$ 的乳液浆体含冰率随硅烷 偶联剂质量分数的变化关系。硅烷偶联剂的质量分



图 4 实验体系 1 含冰率随二甲基硅油质量分数变化关系

Fig. 4 IPF changing with the mass fraction of dimethyl silicone oil in experiment system 1



图 5 实验体系 2 乳液温度随时间变化曲线 Fig. 5 Emulsion temperature changing with time in experiment system 2





数 ω_a 从 2% 变化到 8% 时,含冰率 IPF 从 42.6% 降低 到 28.7%, IPF 下降了 13.9%。当 $\omega_a = 2\%$ 时,虽然 乳液浆体具有较高的含冰率,但烧杯内壁面粘附有冰 层;当 $\omega_a = 4\%$ 和 6% 时,含冰率分别为 33.4% 和 33%,变化不大,具有良好的流动性。

由图 4 和图 6 可知,当硅烷偶联剂质量分数 ω_a =4%,二甲基硅油质量分数 ω_o = 10% 时,乳液浆体 形成过程中的过冷度为 3.6 ℃,冰点为 – 1.3 ℃,没 有冰晶粘附烧杯壁面,当结晶时间 t_s = 90min 时,乳 液浆体含冰率 IPF = 33.4%,具有良好的流动性(见 图 7)。

图8所示为温度对冰浆形成的影响。在-4℃



图 7 乳液浆体图片($\omega_a = 4\%, \omega_o = 10\%, t_s = 90 \text{ min}$) Fig. 7 Emulsion slurry($\omega_a = 4\%, \omega_o = 10\%, t_s = 90 \text{ min}$)

和 -8.5 ℃恒温环境中,乳液($\omega_{o} = 10\%$, $\omega_{a} = 4\%$)的 冰点都为 -1.3 ℃。当环境温度为 -4 ℃时,乳液温 度降到 -3.5 ℃后几乎不变,再经历 1 h 左右的诱导 时间开始结晶。而环境温度为 -8.5 ℃时,乳液在降 温过程中就发生结晶现象。图 9 所示为 -4 ℃ 和 -8.5 ℃恒温环境中乳液($\omega_{o} = 10\%$, $\omega_{a} = 4\%$)含冰 率随结晶时间变化关系。在 -4 ℃恒温环境中,乳液 结晶时间 $t_{s} = 7$ h 时,含冰率 IPF = 32.2%;在 -8.5 ℃恒温环境中,乳液结晶时间 $t_{s} = 1.5$ h 时,含 冰率 IPF = 33.7%。表明 -8.5 ℃恒温环境下,乳液 结晶速率较快,形成的乳液浆体具有较高的含冰率和 蓄冷性能。



图 8 温度对结晶的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the formation of ice slurry



Fig. 9 IPF changing with solidification time

3 结论

本文利用混合量热法实验研究了二甲基硅油和 硅烷偶联剂对冰浆形成过冷度、冰浆生长速度和含冰 率的影响,研究了添加剂对冰浆的流动性的影响,研 究结论如下:

1)分别选择二甲基硅油和硅烷偶联剂作为油相 和添加剂,利用机械搅拌的方法制成乳液。乳液的冰 点随着二甲基硅油、硅烷偶联剂的质量分数增加而降 低,乳液的过冷度在 2.5~4.5℃之间。与-4℃的 恒温环境相比,在-8.5℃的恒温环境中,冰晶生成 速率快,含冰率高。

2) 硅烷偶联剂的添加降低了含冰率, 但制成的 冰浆不粘附容器壁面, 改善了冰浆的流动性。添加 4%的硅烷偶联剂和 10% 二甲基硅油制备的乳液相 变结晶 90 min 浆体的含冰率达到 33.4%, 具有良好 的流动性。

本文受江苏省自然科学基金项目(BK2012602)、江苏省研 究生创新项目(KYLX15-1309)和苏州科技大学研究生创新项 目(SKCX15-027)资助。(The project was supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2012602), Graduate Innovation Fund of Jiangsu Province(No. KYLX15-1309) and Graduate Innovation Fund of Suzhou University of Science and Technology (No. SKCX15-027).)

参考文献

- [1] 张小松,陈瑶,殷勇高,等.流态冰制取技术研究进展 及实验初探[J].东南大学学报(自然科学版),2013, 43(6):1343-1352. (ZHANG Xiaosong, CHEN Yao, YIN Yonggao, et al. Research progress and tentative experimental study on ice slurry producing technology[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2013,43(6):1343-1352.)
- [2] 刘圣春,李叶,饶志明.冰浆性能分析及其在食品冷冻
 冷藏中的应用[J].食品工业,2013,34(5):152-155.
 (LIU Shengchun, LI Ye, RAO Zhiming. The analysis of ice slurry performance and its application in food frozen storage[J]. The Food Industry, 2013, 34(5):152-155.)
- [3] 王长彬,孟凡瑞,赵青山,等.冰浆生成过程中的冰晶 温度研究[J].煤矿安全,2013,44(5):38-41.
 (WANG Changbin, MENG Fanrui, ZHAO Qingshan, et al. Study on ice crystals temperature in ice slurry generation process[J]. Safety in Coal Mines, 2013,44(5):38-41.)
- [4] Ibrahim S, Wong S D, Baker I F, et al. Influence of geometry and slurry properties on fine particles suspension at high loadings in a stirred vessel[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2014, 94: 324-336.
- [5] 王继红,张腾飞,王树刚,等.竖直管道内冰浆流体流 动特性的数值模拟[J].制冷学报,2012,33(2):42-46. (WANG Jihong, ZHANG Tengfei, WANG Shugang,

— 70 —

et al. Numerical simulation of ice slurry flow in a vertical pipe[J]. Journal of Refrigeration, 2012, 33(2): 42-46.)

- [6] 时竞竞,刘道平,余守杰,等.改进型真空制冰系统的性能研究[J].制冷学报,2012,33(1):60-64.
 (SHI Jingjing, LIU Daoping, YU Shoujie, et al. Performance study on improved vacuum ice slurry making equipment[J]. Journal of Refrigeration, 2012, 33(1):60-64.)
- [7] 金从卓,赵莲晋,马腾跃,等.真空喷雾法制取冰浆的 理论分析研究[J]. 流体机械, 2011, 39(5): 61-65.
 (JIN Congzhuo, ZHAO Lianjin, MA Tengyue, et al. Theoretical analysis of ice slurry production by water spray evaporation method[J]. Fluid Machinery, 2011, 39(5): 61-65.)
- [8] 赵美, 于航. 冰浆贮存的均匀性研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(1): 98-102. (ZHAO Mei, YU Hang. Research on ice slurry storage homogeneity[J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(1): 98-102.)
- [9] 刘志强,王肖肖,王小倩,等.冰浆存储过程中冰晶粒 径演化的影响因素研究[J]. 热科学与技术, 2013, 12
 (4): 307-312. (LIU Zhiqiang, WANG Xiaoxiao, WANG Xiaoqian, et al. Analysis of influence factors of ice slurry in storage[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2013, 12(4): 307-312.)
- [10] Lachance W, Talley L D, Shatto D P, et al. Formation of hydrate slurries in a once-through operation [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(7): 4059-4066.
- [11] 宋力钊,刘圣春,饶志明. 氯化钠冰浆系统的试验研究
 [J]. 流体机械, 2013, 41(10): 65-68. (SONG Lizhao, LIU Shengchun, RAO Zhiming. Performance study on sodium chloride ice slurry system [J]. Fluid Machinery, 2013, 41(10): 65-68.)
- [12] Guilpart J, Stamatiou E, Delahaye A, et al. Comparison of the performance of different ice slurry types depending on the application temperature [J]. International Journal of Refrigeration, 2006, 29(5): 781-788.
- [13] Zhang P, Ma Z W, Wang R Z. An overview of phase change material slurries: MPCS and CHS[J]. Renewable and Sustainable Energy, 2010, 14(2): 598-614.
- [14] Matsumoto K, Matsumoto K. Development of W/O emulsion to form harmless ice slurry to human being[J]. International Journal of Refrigeration, 2009, 32(3): 411-420.
- [15] Rensing P J, Liberatore M W, Sum A K, et al. Viscosity and yield stresses of ice slurries formed in water-in-oil emulsions[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2011, 166(14/15): 859-866.
- [16] 张龙明,李璞,李娜,等. 混合量热法测定水合物浆体 蓄冷密度[J]. 制冷学报, 2014, 35(6): 47-52.

(下转第78页)

generation in vertical tube [J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(3): 43-46.)

- [17] Yang L, Du K. An optimizing method for preparing natural refrigerant: ammonia-water nanofluids[J]. Integrated Ferroelectrics, 2013, 147(1): 24-33.
- [18] Mingheng S, Yanbing Z, Zhongliang L. Investigation on boiling heat transfer enhancement and anti-scaling process by using solid particles [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2002, 32(3): 419-423.
- [19] Kim J, Kang Y T, Choi C K. Analysis of convective instability and heat transfer characteristics of nanofluids [J]. Physics of Fluids, 2004, 16(7): 2395-2401.
- [20] Yang L, Du K, Ding Y H, et al. Viscosity-prediction models of ammonia water nanofluids based on various dispersion types [J]. Powder Technology, 2012, 215: 210-

218.

通信作者简介

杜垲,男,教授,博士生导师,东南大学能源与环境学院,(025) 83793214,E-mail:du-kai@seu.edu.cn。研究方向:制冷空调新 技术、新型高效氨水吸收制冷系统、低位能源在制冷空调系统 中的应用等。

About the corresponding author

Du Kai, male, Ph. D. tutor/professor, School of Energy & Environment, Southeast University, +86 25-83793214, E-mail: dukai@ seu. edu. cn. Research fields: refrigeration and air conditioning technology, new-type and efficient of ammonia absorption refrigeration system, application of low-phase energy in refrigeration and air conditioning system.

(上接第70页)

(ZHANG Longming, LI Pu, LI Na, et al. Determination of hydrate slurry's cool-storage density with mixing calorimetry method[J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(6): 47-52.)

[17] 董福海, 樊栓狮, 梁德青. 混合量热法测定水合物分解 热[J]. 中国科学院研究生院学报, 2008, 25(6):732-737. (DONG Fuhai, FAN Shuanshi, LIANG Deqing. Determmination of dissociation heat of hydrate by mixing calorimetry[J]. Journal of Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2008, 25(6): 732-737.)

通信作者简介

孙志高,男,博士,教授,苏州科技大学环境科学与工程学院, (0512)63176109,E-mail:szg.yzu@163.com。研究方向:储能 与节能技术。

About the corresponding author

Sun Zhigao, male, Ph. D., professor, School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, + 86 512-63176109, E-mail: szg. yzu@163.com. Research fields: energy storage and energy conservation.