

文章编号:0253 – 4339(2017) 05 – 0046 – 05
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2017. 05. 046

新型石蜡乳液冰浆制备与性能实验研究

杨明明 孙志高 刘旻瑞 朱明贵 王晓春 李翠敏 李娟 黄海峰

(苏州科技大学环境科学与工程学院 苏州 215009)

摘 要 选用液体石蜡为油相,油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为乳化剂,利用高速搅拌和超声乳化的方法制备了一种新型液体石蜡乳液作为冰浆蓄冷介质。电导率测试表明:该乳液为 O/W 型,乳液的 D50 粒径为 1.56 μm。在乳液中添加乙醇和丁醇可有效抑制冰浆粘附聚甲基戊烯(PMP)、玻璃和不锈钢烧杯壁面。乳液在解除过冷后的初期,冰浆在不锈钢烧杯中形成速度最快,在 PMP 烧杯中形成速度最慢。在解除过冷相同时间内,添加乙醇的乳液体系蓄冰率(IPF)比添加丁醇的高,但随着结晶时间的增加,差值逐渐减小。解除过冷 3 h 后冰粒呈颗粒状,IPF 在 55% ~65% 之间,具有良好的流动分散性。
关键词 冰浆;载冷剂;过冷度;冻结点;乳液
中图分类号:TB61⁺2; TE626. 88 **文献标识码**: A

Experimental Study on Preparation and Properties of New Paraffin Emulsion for Ice Slurry

Yang Mingming Sun Zhigao Liu Minrui Zhu Minggui Wang Xiaochun
Li Cuimin Li Juan Huang Haifeng

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China)

Abstract A new kind of emulsion was prepared as a cold storage material for ice slurry using high-speed stirring and an ultra-sonication bath. Liquid paraffin and a compound of sodium oleate and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) were chosen as the oil phase and emulsifier, respectively. The experimental results for the electrical conductivity indicate that the emulsion is oil/wate (O/W) type. The D50 diameter of the emulsion is approximately 1.56 μm and its maximum diameter is 4.47 μm. Further, the use of ethyl alcohol and butyl alcohol is effective for preventing ice adhesion to the breaker wall with polymethylpentene (PMP), glass, and stainless steel. Early after supercooling dissolution, the highest and lowest ice formation rates occur in the stainless steel breaker and the PMP breaker, respectively. At the same time point after supercooling dissolution, the ice packing factor (IPF) of the system with added ethyl alcohol is higher than that having added butyl alcohol. The difference between the IPFs obtained by adding ethyl alcohol and butyl alcohol is reduced with increased ice formation time. The ice has a granular morphology and disperses well. The IPF is in the 55%-65% range at 3 hours after supercooling dissolution.

Keywords ice slurry; secondary refrigerant; degree of subcooling; freezing point; emulsion

冰浆是悬浮冰晶粒子和水的固液两相溶液,具有蓄冷密度大、流动性好、输运方便等特点,是优良的蓄冷剂和载冷剂^[1-4]。由于冰浆具有良好的流动和传热性能,广泛应用在蓄冷、空调、食品加工保存和矿井降温等领域^[4-7],可有效实现电力的“移峰填谷”,受到国内外学者的广泛关注^[6-13]。冰浆的有效制备是冰浆作为蓄冷剂和载冷剂应用的前提和基础,制备方法主要包括过冷法、机械刮削法、流化床法、真空法、直接接触法等^[12-20]。过冷法、流化床法和直接接触法具有换热效率高的优点,但也存在易冰堵的问题;

刮削法制冰效率高、无冰堵问题,但系统复杂、需要定期更换刮刀、能效低;而真空法对真空度和气密性要求较高,系统庞大^[14-19]。总体而言,过冷水制备冰浆具有系统简单、初投资低、换热效率高等优点,受到广泛重视。

冰浆制取过程中,冰浆的有效制取、含冰率的控制与黏附壁面的防止是冰浆制备过程的关键因素^[7-13]。S. Sonoda 等^[8]以煤油为油相,三元共聚嵌段硅油为乳化剂制备了乳液冰浆,研究水油比和乳化剂的添加量对蓄冰率和表观黏度的影响;A. N.

Leiper 等^[9]以氯化钠盐溶液制备了冰浆,结果表明浆体的比热容和焓值是温度与盐浓度的二元函数;K. Matsumoto 等^[10]以硅油为油相,硅烷偶联剂等含有极性官能团的添加剂制备了乳液冰浆,探讨了添加剂的类型对冰浆黏附壁面和冰粒重结晶的影响,其体系的蓄冰率可达到 86.5%,但存在乳液久置分层现象。

在水中添加适当的醇和无机盐是制取冰浆的有效方法。本文采用简单的搅拌,充分利用乳液有效保证油相和水相混合的优点,以液体石蜡为油相,油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵为乳化剂制备了乳液,乙醇和丁醇作为添加剂防止冰浆黏附壁面,探讨冰浆制备新途径,简化冰浆制取系统。

1 乳液制备

1.1 实验仪器及材料

乳液的制备仪器包括 KQ-100 数控超声波仪器(40 kHz,100 W)和 XFJ-300S 数显高速分散均质机(3 000 ~ 15 000 r/min)。乳液的粒径由英国马尔文公司的 HPP 5001 激光粒度分析仪测量(测量范围 0.6 ~ 6 000 nm);乳液的电导率采用美国 HACH 公司的 HQ40D 电导率仪测量(测量范围 0 ~ 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,温度范围 0 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$)。实验材料采用 CP512C 电子天平称量,精度为 $\pm 0.01\text{ g}$ 。实验用材料见表 1。

表 1 实验材料
Tab. 1 Experimental materials

材料	纯度	生产厂家
液体石蜡	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
油酸钠	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丁醇	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
蒸馏水	—	自制

1.2 乳液的制备与分析

称取一定量的水、液体石蜡、油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),将各组分放入玻璃烧杯中,其中水和液体石蜡质量比为 9:1,油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵的摩尔比为 1:1。25 $^{\circ}\text{C}$ 环境条件下用均质乳化机乳化,再放入超声波恒温水浴中震荡。通过调整各组分的量、乳化机的转速和乳化时间、超声波功率和水浴温度制备出性能稳定的乳液。对制成的、能长时间稳定的乳液进行粒径测量,利用激光粒

度仪分析乳液的粒径分布情况。

2 冰浆制备

图 1 为冰浆制备及冰浆蓄冰率测量实验装置,主要包括恒温空气浴、数显电动搅拌器、反应容器、真空保温瓶、数据采集器及计算机。恒温空气浴用于制备乳液冰浆过程的温度控制。反应容器材质分别选用聚甲基戊烯(PMP)、玻璃和不锈钢,反应容器尺寸均为内径 70 mm、高度 95 mm 的烧杯。

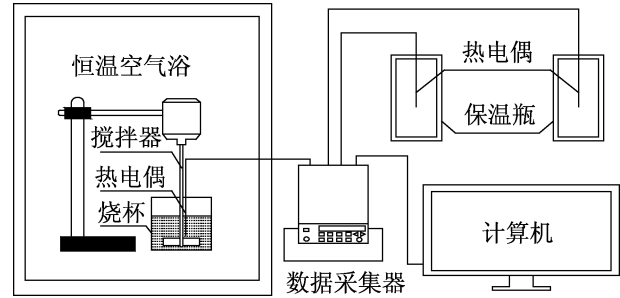


图 1 实验装置
Fig. 1 Experimental rig

将装有乳液的烧杯置于恒温空气浴中冷却结晶,烧杯中心处有搅拌器搅拌,保证乳液温度均匀一致,初始转速为 250 r/min,伴随着乳液的结晶,蓄冰率变大,黏度相应增大。在结晶 30 min 时转速设为 350 r/min,1 h 时设定转速为 500 r/min,1.5 h 设定转速为 750 r/min,直至由于阻力太大关闭搅拌器。T 型热电偶插于中心液面下方 3 cm 处,用于记录冰浆形成过程的温度变化。真空保温瓶用于存放乳液冰浆和热水,其材质为 304 不锈钢,内置 T 型热电偶,记录蓄冰率测量过程中的温度变化,蓄冰率采用混合量热法测定^[3,9]。实验用 T 型热电偶测量精度均为 I 级。数据采集器 Agilent34970A 用于记录实验过程中的温度。

3 实验结果与分析

3.1 乳液组成

作为动态冰蓄冷方式,因水的比热和相变潜热大,水相是乳液冰浆蓄冷能力的主要载体。通过改变油、水和乳化剂各组分间的添加量,实验表明在水和液体石蜡质量比为 9:1 的体系中,添加 1.5% 的油酸钠和 CTAB 混合而成表面活性剂制备的乳液具有长期的稳定性,久置未见分层和漂油现象,其中油酸钠和 CTAB 为等摩尔比。

3.2 乳液性质

一般来说,如果水是连续相,则乳液的电导率接

近水的电导率;反之,如果油相是连续相,则乳液的电导率相当低^[9,21]。在 21.6 °C 温度条件下,测得蒸馏水的电导率为 2.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$,与文献[21]的给定值相符。图 2 为乳液体系与水+乳化剂体系的电导率,乳化剂在两种体系水中浓度相等。

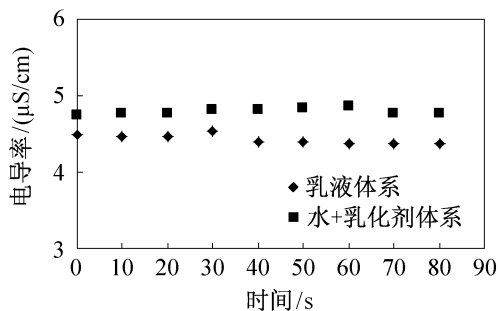


图 2 乳液电导率

Fig. 2 Electrical conductivity of the emulsion

从图 2 可以看出,乳液体系与水+乳化剂体系电导率相差较小,所以制备的乳液体系连续相是水,分散相是油,乳液为 O/W 型。

图 3 为乳液粒径概率分布图,乳液最大粒径约为 4.47 μm , D50 粒径为 1.56 μm 。粒径主要分布在 0.84 ~ 2.83 μm 范围内。

3.3 添加剂对乳液冰浆壁面黏附性的影响

具有极性官能团的添加剂能有效防止冰粒黏附壁面和重结晶现象。乙醇和丁醇作为碳原子数较少

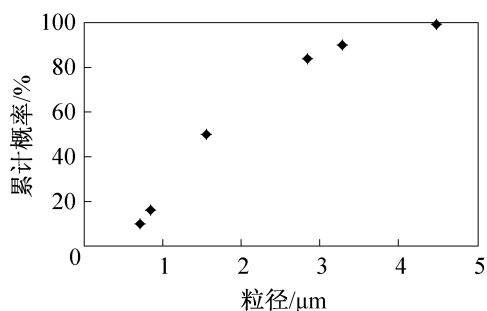
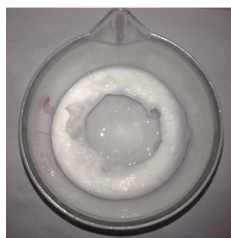


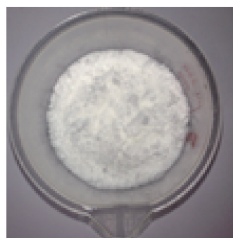
图 3 乳液粒径累积概率分布

Fig. 3 Cumulative distribution of particle size

的脂肪醇,其本身的碳氢链周围即有“冰山”结构,能容易自发地参与表面活性剂胶团中。图 4 为冰浆在 PMP 烧杯形成 3 h 后的状态,其中图 4(a)是不含添加剂乳液结晶情况,冰浆明显黏附壁面。图 4(b)和(c)分别为添加质量分数 2% 的乙醇和 2.5% 的丁醇乳液结晶状态,两者均未见冰浆黏附壁面现象。图 4 表明,极性有机物作为添加剂可以有效抑制乳液在结晶过程中黏附壁面的现象。乙醇和丁醇作为碳原子较少的一元醇,添加量较多时会使得乳液发生破乳^[9]。经实验反复测试,乙醇的添加量在 0.7% ~ 2.3%,丁醇添加量在 2.5% ~ 3.3% 时,乳液未发生破乳且在制备浆体过程中,冰粒呈乳白色、颗粒状、无黏附壁面现象。添加乙醇和丁醇的乳液在玻璃烧杯和不锈钢烧杯内的结晶效果与图 4(b)和(c)效果一致。



(a) 不含添加剂



(b) 添加质量分数为2%的乙醇



(c) 添加质量分数为2.5%的丁醇

图 4 乳液冰浆

Fig. 4 Ice slurry in the emulsion

3.4 乳液冰浆的形成特性

图 5 为乳液体系分别添加 2% 乙醇和 2.5% 丁醇在 -8.3 °C 空气浴中温度随时间变化曲线。添加乙醇的乳液体系结晶点为 -1.2 °C,过冷度为 0.5 °C;添加 2.5% 丁醇的乳液体系结晶点为 -1.5 °C,过冷度为 0.3 °C。

图 6 和图 7 分别为添加乙醇和丁醇时,容器的材质对冰浆蓄冰率的影响。相同时间内 PMP 烧杯内的 IPF 最低,不锈钢最高。这可能是由于不锈钢导热系

数大,而 PMP 塑料的导热系数小。在解除过冷后 3 h 后不锈钢烧杯内 IPF 在 65% 左右,容器内已无明显水分,冰粒不黏附壁面。

图 8 比较了 PMP 塑料烧杯内乳液添加乙醇和丁醇对 IPF 的影响。相同时间内,添加乙醇的体系 IPF 比添加丁醇的要高,但随着结晶时间的增长,差值逐渐减小。乙醇的导热比丁醇好,但随着结晶时间的延长,浆体内冰粒增多,冰的导热系数比水大,体系的热阻增大,添加剂的导热影响变小;在结晶 3 h 两种体

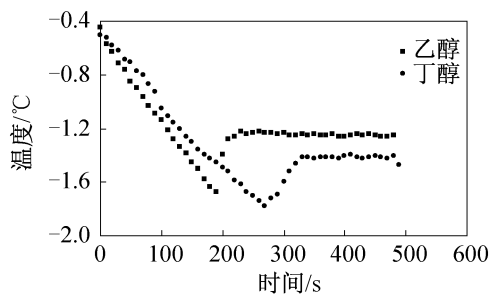


图 5 乳液温度随时间的变化

Fig. 5 The temperature of emulsion changes with time

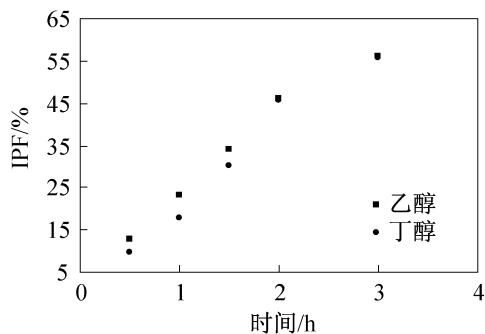


图 8 添加剂对蓄冰率的影响

Fig. 8 The effect of additives on IPF

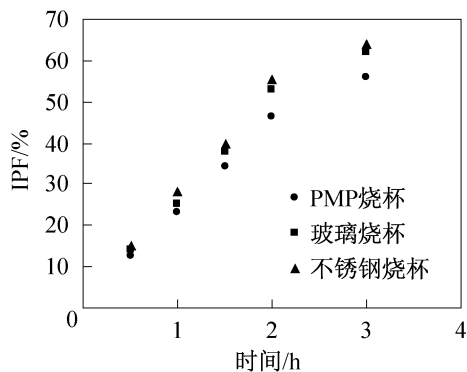


图 6 含乙醇体系的冰浆蓄冰

Fig. 6 IPF adding ethyl alcohol

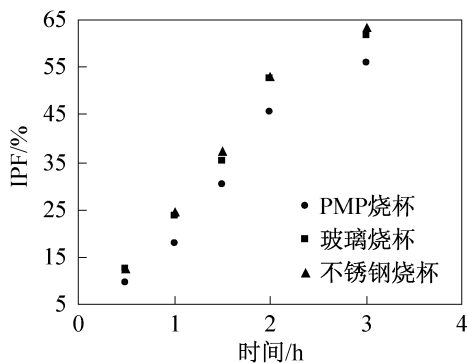


图 7 含丁醇体系的蓄冰率

Fig. 7 IPF adding butyl alcohol

系的 IPF 相近,均在 55% 左右。

4 结论

以油酸钠和 CTAB 为乳化剂,利用高速搅拌和超声乳化的方法制备了液体石蜡乳液,研究了容器的壁面材质和醇类添加剂对乳液结晶过程的影响,得到以下结论:

1) 在水和液体石蜡质量比为 9:1 体系中,添加 1.5% 油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵混合表面活性剂(其中油酸钠和十六烷基三甲基溴化铵为等摩尔比)制备的乳液为 O/W 型,乳液稳定性好,在常温下

久置不分层,D50 粒径为 $1.56\ \mu\text{m}$ 。

2) 添加 0.7% ~ 2.3% 的乙醇或 2.5% ~ 3.3% 的丁醇乳液中,乳液未发生破乳现象,结晶过程中冰粒不黏附壁面,呈乳白色、颗粒状;相同结晶时间在不锈钢容器内的 IPF 最高,PMP 最低。

3) 添加乙醇比添加丁醇制备的乳液冰浆的蓄冰率高,但随着结晶时间的延长,其差值越来越小。

本文受江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA480001),江苏省自然科学基金项目(BK2012602)和江苏省建筑智慧节能重点实验室(2014-07)资助。(The project was supported by Major Natural Science Foundation of Jiangsu Province Education Department(No. 16KJA480001), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2012602) and Jiangsu Key Laboratory of Intelligent Building Energy Efficiency(No. 2014-07).)

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] 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, et al. Numerical simulation of ice slurry flow in a vertical pipe[J]. Journal of Refrigeration, 2012, 33(2):42-46.)
- [3] 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. (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.)
- [4] KAUFFELD M, WANG M J, GOLDSTEIN V, et al. Ice slurry applications[J]. International Journal of Refrigeration.

- tion, 2010, 33(8):1491-1505.
- [5] 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.)
- [6] 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.)
- [7] 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.)
- [8] SONODA S, MATSUMOTO K. Continuous ice slurry formation by using W/O emulsion with higher water content[J]. International Journal of Refrigeration, 2008, 31(25):874-882.
- [9] LEIPER A N, ASH D D, MCBRYDE D J. Improving the thermal efficiency of ice slurry production through comminution[J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35(5):1931-1939.
- [10] 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.
- [11] BEDECARRATS J P, STRUB F, PEUVREL C. Thermal and hydrodynamic consideration of ice slurry in heat exchangers[J]. International Journal of Refrigeration, 2009, 32(12):1791-1800.
- [12] CARLETTI C, MONTANTE G, BLASIO C D, et al. Liquid mixing dynamics in slurry stirred tanks based on electrical resistance tomography[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 152:478-487.
- [13] MATSUMOTO K, INABA H, MURAHASHI K, et al. Investigation on controlling ice adhesion force to solid surface by using thin film made from silane-coupler[J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36(3):862-869.
- [14] 马军,赵红霞,周帅,等. 真空法制取冰浆的实验分析与研究[J]. 热科学与技术, 2015, 14(3):255-258. (MA Jun, ZHAO Hongxia, ZHOU Shuai, et al. Experimental study of ice slurry generation using vacuum method[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2015, 14(3):255-258.)
- [15] 陈泽全,刘曦,郑闽锋,等. 有关因素对冰浆制取过程中过冷度影响的实验研究[J]. 制冷, 2014, 33(1):1-6. (CHEN Zequan, LIU Xi, ZHENG Minfeng, et al. Experimental study on the influences of some factors on supercooling degree in icing process[J]. Refrigeration, 2014, 33(1):1-6.)
- [16] 王军,张定才,贾丰良. 过冷却水制冰蓄冷性能的实验研究[J]. 制冷学报, 2002, 23(3):45-47. (WANG Jun, ZHANG Dingcai, JIA Fengliang. Experimental investigation of ice storage system with supercooling water[J]. Journal of Refrigeration, 2002, 23(3):45-47.)
- [17] 余守杰,刘道平,张琳. 冰浆制备系统的研究及改进[J]. 低温与超导, 2010, 38(7):40-42. (YU Shoujie, LIU Daoping, ZHANG Lin. Research and amelioration of ice slurry making equipment[J]. Cryogenics and Superconductivity, 2010, 38(7):40-42.)
- [18] 刘良泉,刘志强,王小倩,等. 冰浆生成器中抑制冰黏附的研究[J]. 真空与低温, 2011, 17(3):140-144. (LIU Liangquan, LIU Zhiqiang, WANG Xiaoqian, et al. The study on prevention of ice adhesion in ice slurry generation[J]. Vacuum and Cryogenics, 2011, 17(3):140-144.)
- [19] BEDECARRATS J P, DAVID T, CASTAING J. Ice slurry production using supercooling phenomenon[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(1):196-204.
- [20] FRIESS Y, KOFFLER M, KAUFFELD M. Density modification of ice particles in ice slurry[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 62:97-105.
- [21] 梁文平. 乳状液科学与技术基础[M]. 北京:科学出版社, 2001. (LIANG Wenping. The base of science and technology of emulsion[M]. Beijing: Science Press, 2001.)

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, doctor, 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.