文章编号:0253-4339(2023) 06-0148-08 doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2023.06.148

复配表面活性剂 SDS+SDBS 强化 CO_2 水合物蓄冷性能研究

俞钱程 谢应明 王宁 翁盛乔 周琦 李嘉峻

(上海理工大学能源与动力工程学院 上海 200093)

摘 要 本文采用压缩式制冷循环,研究了不同质量浓度(0.4、0.5、0.6 g/L)的表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)溶液、不同质量浓度(0.2、0.3、0.4 g/L)的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDS)溶液及复配表面活性剂溶液(SDS+SDBS)中,CO₂水合物的 蓄冷特性。结果表明:与纯水体系相比,SDS、SDBS及SDS+SDBS对CO₂水合物蓄冷性能均有强化作用,且3种表面活性剂的最 佳质量浓度分别为0.5 g/L、0.3 g/L、0.5 g/L(SDS)+0.3 g/L(SDBS)。对比3种最佳质量浓度的表面活性剂发现,采用0.5 g/L (SDS)+0.3 g/L(SDBS)时蓄冷性能最优:预冷时间(21.51 min)和蓄冷时间(27.56 min)最短;潜热蓄冷量(1 308.27 kJ)、总蓄冷 量(2 967.35 kJ)、平均蓄冷速率(1.79 kW)和水合物生成质量(2.55 kg)均最大。说明复配表面活性剂对于CO₂水合物蓄冷性 能具有最显著的强化效果。

关键词 压缩式制冷循环;蓄冷;CO₂水合物;表面活性剂 中图分类号;TB61⁺5;TK02

文献标识码:A

Cold Thermal Energy Storage Characteristics of CO₂ Hydrate Enhanced by Compounding Surfactant SDS+SDBS

Yu Qiancheng Xie Yingming Wang Ning Weng Shengqiao Zhou Qi Li Jiajun

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

Abstract The cold thermal energy storage characteristics of CO_2 hydrates were studied in different mass concentrations of SDS surfactant (0.4 g/L, 0.5 g/L, and 0.6 g/L), SDBS surfactant (0.2 g/L, 0.3 g/L, and 0.4 g/L), and compound surfactants (SDS+SDBS) using a compression refrigeration system. Compared with a pure-water system, SDS, SDBS, and compound (SDS+SDBS) surfactants improve the CO_2 hydrate cold thermal energy storage performance, and the best concentrations of the surfactants were 0.5 g/L, 0.3 g/L, and 0.5 g/L(SDS)+0.3 g/L(SDS)+0.3 g/L(SDS), respectively. Comparing the cold thermal energy storage performance of SDS, SDBS, and compound (SDS+SDBS) surfactants, the compound surfactant 0.5 g/L(SDS)+0.3 g/L(SDS) had the best cold thermal energy storage performance: the precooling time (21.51 min) and cold thermal energy storage time (27.56 min) were the shortest. The latent heat storage capacity (1 308.27 kJ), total storage capacity (2 967.35 kJ), average charging rate (1.79 kW), and hydrate formation mass (2.55 kg) were the largest. The findings indicate that the compound surfactant had the most significant effect on the CO_2 hydrate cold thermal energy storage characteristics of this system.

Keywords vapor compression refrigeration cycle; cold thermal energy storage; CO2 hydrate; compound surfactants

水合物蓄冷技术是利用蓄冷介质在一定的温度、 压力条件下,与水发生水合反应形成水合物以存储冷 量的一种储能方式。其中 CO₂ 水合物作为新型蓄冷 介质,具有蓄冷效率高、化学稳定性强、环保高效且来 源广泛等优点。此外,CO₂ 水合物技术还被应用于海 水淡化^[1-2]、捕获封存与运输^[3]、置换并开采 CH₄ 水 合物^[4-5]等。 实际工程中, CO₂ 水合物的生成压力相对较高^[6-7],自然情况下生长速度缓慢,需高承压、高密封装置,通常此类装置的成本较高,因此要降低 CO₂ 水合物的生成压力、提高其生成速率^[8-9]。常见的促进手段有添加剂法,包括表面活性剂、热力学促进剂、纳米流体及离子液体^[10-11]等。为进一步强化 CO₂ 水合物的蓄冷特性,且考虑到单一添加剂大多存在有毒

收稿日期:2022-10-19;修回日期:2023-01-03

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).)

性、污染性、成本高、作用效果单一和影响程度有限等 缺点,因此本文通过配置不同质量浓度的复配(SDS+ SDBS)溶液作为添加剂来进行实验。张雪艳等^[12]采 用不同质量分数的石墨和氧化石墨烯分别与质量分 数为 0.05%的 SDS 复配,发现与纯 SDS 相比,复配体 系对生成 CO, 水合物更具有促进效果。F. S. Rajabi 等^[13]将 400 μL/L 的 SDS 与 0.15%的 Fe₂O₄ 纳米流 体复配,发现水合物生成的诱导时间较纯水降低 70.6%, 耗气量增加 160%, 表观速率常数增加 120.5%。闫朔等^[14]研究氧化石墨烯与 SDS 复配对 CO,水合物的生成特性,发现该复配体系可降低其平 衡压力、提高生成速率。Yu Yisong 等^[15]将质量分数 为 0.4% 的纳米石墨和质量分数为 0.04% 的 SDBS 进 行复配,发现诱导时间较纯水缩短 62.4%,且水合物 的储存量增加35.8%、生成率提高85.1%、水合转化 率提升 20%。余汇军等^[16]将 SDS 和 SDBS(1:2)进 行复配,实验发现,当采用质量浓度为 255 mg/L 的 SDS 和 SDBS 复合溶液时,CO₂ 水合物最易生成且相 平衡压力最低,促进效果较单一的 SDS 或 SDBS 溶液 更佳。张莉等^[17]考察改性明胶温度以及盐对改性明 胶/SDBS 体系的影响,发现温度对改性明胶/SDBS 体 系的影响显著,盐的加入使混合体系的表面张力明显 下降,盐的质量浓度越大,混合体系的表面张力明显 此外,强化措施还有物理法,包括搅拌法^[18]、撞击流 法、喷淋雾流法^[19-20]和流化床^[21]等。

1 实验装置与研究方法

1.1 实验装置与流程

实验装置如图1所示,主要部件为:压缩机、 水合物反应釜、水冷式气冷器、节流阀等,此外还 包括其他附属设备、数据采集系统、电器控制系 统等。



Fig.1 Experimental device

本实验采用纯度为 99%的 CO₂ 气体、纯度大于 99%的 SDS 和 SDBS 溶液,釜内水和水冷器的冷却水 均为自来水。实验步骤如下:1)使用自来水清洗釜 内约 3 次,待釜内无杂质后用水管漏斗向釜内充入 9 L水;2)抽真空约 10 min,待釜内压力稳定后关闭抽 真空的阀门和真空泵,防止气体回流;3)令恒温水浴 槽开机,调节釜内水温至 26 ℃;4)打开 CO₂ 气瓶的 阀门,充注 CO₂ 气体使釜内气体压力达到 3.5 MPa 为止;5)打开水冷器的水泵,使出口水流量保持在 150 mL/s;6)打开压缩机进行实验,当数据显示下层 温度降至 0 ℃时,关停压缩机,待釜内压力不再发生 变化时,关闭水冷器的水泵;7)配置不同质量浓度的 SDS、SDBS 及复配(SDS+SDBS)溶液,重复上述步骤 1)~6)即可。

1.2 实验数据处理

根据压缩式循环原理,本实验主要的蓄冷参数如 表1所示。

表1 蓄冷过程中的主要参数

Tab.1 Main parameters in cold thermal energy storage process

蓄冷参数	计算公式		
平均蓄冷速率/kW	$\bar{q} = \int_0^{\tau} q \mathrm{d}\tau / \tau$		
总蓄冷量/kW	$Q = \int_{0}^{\tau} q d\tau = Q_{w1} + Q_{hyd2} + Q_{w2} + Q_{r} + Q_{hyd1}$		
水的蓄冷量/kW	$Q_{w1} = m_w c_{p,w} (T_{2,w} - T_{1,w})$		

续表1

蓄冷参数	计算公式
水合物蓄冷量/kW	$Q_{\rm hyd2} = m_{\rm hyd} c_{\rm hyd} \Delta T_{\rm hyd}$
未反应水的蓄冷量/kW	$Q_{\rm w2} = (9 - m_{\rm w,hyd}) c_{p,\rm w} \Delta T$
釜体蓄冷量/kW	$Q_{\rm r} = m_{\rm r} c_{p,\rm r} (T_{2,\rm r} - T_{1,\rm r})$
潜热蓄冷量/kW	$Q_{\rm hyd1} = m_{\rm hyd} \Delta H$
水合物生成质量/kg	$m_{\rm hyd}$ = 1.318 $7m_{\rm w,hyd}$

2 不同质量浓度 SDS 对 CO₂ 水合物蓄 冷系统的强化

充注压力为 3.5 MPa 时,研究在质量浓度分别

为 0、0.4、0.5、0.6 g/L 的 SDS 溶液中 CO₂ 水合物的 生成及蓄冷特性。由表 2 可知,与纯水体系(0 g/L 的 SDS)相比,不同质量浓度的 SDS 溶液对 CO₂ 水合 物蓄冷系统均有强化作用。系统的蓄冷时间和预冷 时间均有一定程度地缩减;由于系统的总蓄冷量由潜 热蓄冷量和显热蓄冷量两部分构成,显热蓄冷量变化 较小且潜热蓄冷量增加,即总蓄冷量也相应增加;水 合物生成质量和潜热蓄冷量呈正比关系,因此水合物 生成质量均有不同程度的增加;系统的平均蓄冷速率 提升效果显著,当采用质量浓度为 0.5 g/L 的 SDS 时,系统的平均蓄冷速率最大。综上所述,当 SDS 质 量浓度为 0.5 g/L 时,各蓄冷参数指标达到最优值, 系统蓄冷能力达到最强。

表 2 不同质量浓度 SDS 溶液中系统的蓄冷情况 Tab.2 Cold thermal energy storage of system in SDS solution with different concentrations

SDS 溶液质量 浓度/(g/L)	预冷时间/min	蓄冷时间/min	显热蓄冷量/kJ	潜热蓄冷量/kJ	总蓄冷量/kJ	水合物生成 质量/kg	平均蓄冷 速率/kW
0	28.65	37.21	1 685.67	726.92	2 412. 59	1.38	1.08
0.4	26. 52	34.33	1 683.74	814.12	2 497.86	1.57	1.21
0.5	25.07	33.67	1 679. 52	942.35	2 621.87	1.83	1.30
0.6	26.13	33. 51	1 675.39	842.49	2 517.88	1.62	1.25

3 不同质量浓度 SDBS 对 CO_2 水合物 蓄冷系统的强化

充注压力为 3.5 MPa 时,研究质量浓度分别为 0、0.2、0.3、0.4 g/L 的 SDBS 溶液中 CO₂ 水合物的生成及蓄冷特性。由表 3 可知,与纯水体系(0 g/L 的 SDBS)相比,不同质量浓度的 SDBS 溶液对 CO₂ 水合物蓄冷系统均有强化作用。系统的蓄冷时间和预冷

时间均缩短;系统的总蓄冷量由潜热蓄冷量和显热蓄 冷量两部分构成,且总蓄冷量的变化主要是由潜热蓄 冷量引起的,随之增大而增大;水合物生成质量与潜 热蓄冷量存在一定正比关系,因此水合物生成质量均 有所增加;不同质量浓度的 SDBS 溶液中系统的蓄冷 性能均得到提升。综上所述,当 SDBS 质量浓度为 0.3 g/L 时,各蓄冷参数指标达到最优值,系统蓄冷 能力处于最佳。

表 3 不同质量浓度 SDBS 溶液中系统的蓄冷情况 Tab.3 Cold thermal energy storage of system in SDBS solution with different concentrations

SDBS 溶液质量	·····································	萝次叶问/:	日劫荖公昌小山	滋劫 芝 公昌/山	兰芝 次昌/山	水合物生成	平均蓄冷
浓度/(g/L)	顶径凹问/min	l/min 畜伶时间/min 显热畜伶重/kJ 溶热畜伶重/kJ 总畜伶重/kJ		芯台位里/KJ	质量/kg	速率/kW	
0	28.65	37.21	1 685.67	726.92	2 412. 59	1.38	1.08
0.2	26.03	33. 83	1 671.40	858.91	2 530. 31	1.65	1.25
0.3	24. 81	33. 13	1 662.25	1 011. 22	2 673.47	1.95	1.34
0.4	26.35	34.07	1 668.78	805.47	2 474. 25	1.50	1.21

4 不同质量浓度复配溶液对 CO₂ 水合物蓄冷系统的强化

4.1 CO₂ 水合物生成特性分析

液(SDS+SDBS)釜内中下层温度的变化如图2所示。在不同质量浓度的复配溶液中,釜内中下层 温度曲线均呈现分离现象,含有不同质量浓度的 复配溶液中,釜内中下层温度曲线出现分离的时 间点呈现出不同程度的前移,即复配添加剂的加 入使分离点前移加快,令整个生成周期更短。温度曲线分离的主要原因是复配添加剂的加入对水合物的生成过程起到了正向有效的推动作用。此外,由于本实验采用 SDS 与 SDBS 进行复配,从表

面张力来看, SDS 具有优良的降低液相表面张力 的能力, 而 SDBS 具有更高的降低表面张力的效 率, 二者复配能使水界面张力降至更低且降低时 需要的质量浓度更小。



图 2 不同质量浓度复配溶液中釜内中下层温度曲线



4.2 CO,水合物蓄冷速率分析

系统的平均蓄冷速率为总蓄冷量与蓄冷时间的 比值,该值可直接反映整个系统蓄冷速度的快慢。由 表4、图3可知,与纯水体系相比,复配系统的平均蓄 冷速率涨幅最大为 65.74%。当 SDS 的质量浓度为 0.5 g/L 且 SDBS 的质量浓度为 0.3 g/L 时,平均蓄冷 速率为 1.79 kW,该值为最大平均蓄冷速率,即此时 的蓄冷性能处于最佳状态。

表 4 不同质量浓度复配溶液中系统的蓄冷情况(3.5 MPa)

Tab.4 Cold thermal energy storage of system in compound solution with different concentrations (3.5 MPa)

实验组别	复配溶液质量浓度/(g/L)	预冷时间/min	蓄冷时间/min	平均蓄冷速率/kW
纯水	0	28.65	37. 21	1.08
A 组	0.4 SDS+0.2 SDBS	26.18	34.05	1.24
B 组	0. 5 SDS+0. 2 SDBS	23.62	33. 39	1.39
C 组	0. 6 SDS+0. 2 SDBS	24. 33	33. 45	1.37

第44卷第6期 2023年12月

续表4 蓄冷时间/min 平均蓄冷速率/kW 实验组别 复配溶液质量浓度/(g/L) 预冷时间/min D 组 0.4 SDS+0.3 SDBS 22.90 32.75 1.43 E组 0.5 SDS+0.3 SDBS 21.51 27.56 1.79 F组 22.52 0.6 SDS+0.3 SDBS 32.13 1.47 G 组 0.4 SDS+0.4 SDBS 24.80 33.71 1.33 H组 0.5 SDS+0.4 SDBS 23.43 33.11 1.40 I组 0.6 SDS+0.4 SDBS 26.32 34.12 1.25

由表4、图4可知,与纯水体系相比,不同实验组 别的复配溶液中,系统的蓄冷和预冷时间均呈现不同 程度的缩短,其预冷和蓄冷时间的趋势呈现出非规律 性。当 SDS 的质量浓度为 0.5 g/L 且 SDBS 的质量 浓度为 0.3 g/L 时,系统的预冷和蓄冷时间缩短至最 小。这是因为表面活性剂对水合物生成的促进效果 与基团结构相关,SDS 具有亲水基和疏水基的双亲结 构,对水相亲和的基团伸向水中,而不亲和水相的基 团伸向空气,在气液相交的界面处分别对两相亲和, 可增加气体溶解度,对水合物的生成有促进效果。此 外,SDBS 具有亲水亲油基团,此双亲基团可改变气相 和水相界面的特性,从而降低气液两相的界面能,促 进水合物生成及生长。



图 3 不同质量浓度复配溶液下系统的平均蓄冷速率 Fig.3 Average cooling storage rate of the system in compound solution with different mass concentrations



图 4 不同质量浓度复配溶液中蓄冷系统的蓄冷时间 Fig.4 Cooling storage time of the system in compound solution with different mass concentrations

4.3 CO₂ 水合物蓄冷量分析

表 5 所示为不同质量浓度复配溶液中系统的蓄 冷情况。由表 5 可知,与纯水体系相比,系统的潜热 蓄冷量在不同浓度的复配溶液中均呈现上涨的趋势, 且增幅依次为 22.80%、54.3%、47.24%、58.50%、 79.97%、62.15%、42.59%、53.79%、25.66%。此外, 发现显热蓄冷量的变化较小,且总蓄冷量是由潜热蓄 冷量和显热蓄冷量相加组成的,即总蓄冷量随着潜热 蓄冷量的增加而增加。进一步观察可知,水合物生成 质量与总蓄冷量具有趋势一致的相关性,即随着总蓄 冷量增大,水合物生成质量也相应增大。当 SDS 的 质量浓度为 0.5 g/L 且 SDBS 的质量浓度为 0.3 g/L

	表 5 不同]质量浓/	度复配溶液	友中系统的蓄冷	情况(3.5 MPa))
-		•				

Tab.5 Cold thermal energy storage	of system in compound sol	lution with different concentrations (3.5	5 MPa)
-----------------------------------	---------------------------	---	--------

实验组别	复配溶液质量浓度/ (g/L)	显热蓄冷量/kJ	潜热蓄冷量/kJ	总蓄冷量/kJ	水合物生成 质量/kg
纯水	0	1 685.67	726.92	2 412. 59	1.38
A 组	0. 4 SDS+0. 2 SDBS	1 648.68	892.64	2 541. 32	1.75
B 组	0. 5 SDS+0. 2 SDBS	1 671. 33	1 121.64	2 792.97	2. 17
C 组	0. 6 SDS+0. 2 SDBS	1 674. 12	1 070. 31	2 744. 43	2.07

续表5					
实验组别	复配溶液质量浓度/ (g/L)	显热蓄冷量/kJ	潜热蓄冷量/kJ	总蓄冷量/kJ	水合物生成 质量/kg
D 组	0.4 SDS+0.3 SDBS	1 667.02	1 152.16	2 819. 18	2. 22
E 组	0.5 SDS+0.3 SDBS	1 659.08	1 308.27	2 967.35	2.55
F组	0.6 SDS+0.3 SDBS	1 664.17	1 178.71	2 842. 88	2.28
G 组	0.4 SDS+0.4 SDBS	1 670. 52	1 036. 53	2 707.05	2.00
H组	0.5 SDS+0.4 SDBS	1 668.83	1 117.95	2 786. 78	2.17
I组	0.6 SDS+0.4 SDBS	1 653.22	913.48	2 566.70	1.79

时,系统的潜热蓄冷量(1 308.27 kJ)、总蓄冷量 (2967.35 kJ)均达到最大值,且 CO, 水合物生成质 量(2.55 kg)达到最高峰。

造成上述结果的原因主要为:表面活性剂 SDS 和 SDBS 均对水溶液起到降低表面张力的作用,使得 在固定空间内气液混合接触的更多,即更好地促进水 合物成核及继续生长。不过,当表面活性剂的质量浓 度高到一定程度时,其分子结构的排列趋于饱和状 态,就无法继续降低液相的表面张力反而会抑制水合 物的生长。

5 SDS、SDBS 与复配溶液的最佳质量浓 度对比

表 6 所示为初始温度为 26 ℃、充注压力为 3.5 MPa时,纯水、SDS(0.5 g/L)、SDBS(0.3 g/L)以及复 配溶液(0.3 g/L SDBS+0.5 g/L SDS)体系下系统的 蓄冷情况。选取以上3种溶液中的最佳反应结果与 纯水体系产生的结果进行对比,可知 SDBS 溶液对水 合物生成的促进作用略优于 SDS 溶液,复配溶液对 水合物生成的促进效果明显优于 SDS 及 SDBS 溶液。 当 SDS 的质量浓度为 0.5 g/L 且 SDBS 的质量浓度 为 0.3 g/L 时,系统的预冷时间(21.51 min)和蓄冷 时间(27.56 min)缩减至最短目系统的潜热蓄冷量 (1 308.27 kJ)、总蓄冷量(2 967.35 kJ)、平均蓄冷速 率(1.79 kW)和水合物生成质量(2.55 kg)均达到最 大值。此时,系统的蓄冷性能处于最佳状态,即 (0.5 g/L SDS+0.3 g/L SDBS)为最佳复配质量浓度。

SDS 与 SDBS 复配能促进 CO, 水合物生成, 主要 原因如下:1)CO,分子结构呈对称分布,而SDS和 SDBS 的分子结构是非对称的,这降低了气液间的表 面张力且增大了气液混合的接触面积,从而加大水合 物成核的概率:2)两种表面活性剂均具有较好的混 合性,使复配后水表面张力降得更低,有利于 CO,水 合物的成核成簇,以此来提高水合物的生成速率。

表 6 SDS、SDBS、	复配体系中系统	最佳蓄冷情况
---------------	---------	--------

Tab.6 Optimum cold thermal en	nergy storage performance	in SDS, SDBS and	compound system
-------------------------------	---------------------------	------------------	-----------------

实验组别	复配溶液质量 浓度/(g/L)	预冷 时间/min	蓄冷 时间/min	显热蓄 冷量/kJ	潜热蓄 冷量/kJ	总蓄 冷量/kJ	水合物生成 质量/kg	平均蓄冷 速率/kW
纯水	0	28.65	37.21	1 685.67	726. 92	2 412. 59	1.38	1.08
SDS	0. 5	25.07	33.67	1 679. 52	942.35	2 621. 87	1.83	1.30
SDBS	0.3	24. 81	33. 13	1 662.25	1 011. 22	2 673.47	1.95	1.34
复配溶液	0. 5 SDS+0. 3 SDBS	21.51	27.56	1 659.08	1 308.27	2 967.35	2.55	1.79

6 结论

本文研究了水冷压缩式蓄冷系统中,不同质量浓 度的 SDS、SDBS 及复配(SDS+SDBS) 溶液中 CO,水 合物的蓄冷特性,并对比3种溶液的最佳质量浓度, 得到如下结论:

1) 与纯水体系相比, 不同质量浓度的 SDS、SDBS

及复配(SDS+SDBS)溶液对 CO2 水合物蓄冷系统均 起到强化作用,且上述3种溶液的最佳浓度分别为: 0.5 g/L SDS 0.3 g/L SDBB 0.5 g/L SDS+0.3 g/L SDBS_

2) 对比 SDS、SDBS 以及复配溶液的最佳质量浓 度反应结果,发现 SDBS 溶液对 CO, 水合物生成的促 进作用略优于 SDS 溶液,复配溶液对 CO₂ 水合物生

Vol. 44, No. 6 December, 2023

成的促进效果明显优于 SDS 及 SDBS 溶液。当采用 复配溶液(0.5 g/L SDS+0.3 g/L SDBS)时,系统的预 冷时间和蓄冷时间缩减至最短,分别为 21.51 min、 27.56 min;系统的潜热蓄冷量、总蓄冷量、平均蓄冷 速率和水合物生成质量均达到最高值,依次为 1 308.27 kJ、2 967.35 kJ、1.79 kW、2.55 kg,即系统 的蓄冷性能达到最佳,说明复配溶液对于本系统的 CO,水合物蓄冷性能具有最明显的强化效果。

3) SDS 和 SDBS 均具有特殊的的双亲结构。SDS 具有降低液相表面张力的能力,而 SDBS 具有更高表 面张力降低的效率,二者复配使水界面张力降至更 低,减小 CO₂ 气体进入水相的阻力,有利于水合物的 成簇成核,对水合物的生成有促进效果。

符号说明

- *q*—— 蓄冷速率, kW
- τ ——系统的蓄冷时间,s
- m_w ——反应釜内水的质量,kg
- $c_{p,w}$ ——水的比定压热容, kJ/(kg·℃)
- $T_{1,w}$ ———CO₂ 水合物的相变温度, ℃
- $T_{2,w}$ ——反应釜内水的初始温度, ℃
- c_{hyd}-----CO₂ 水合物的比热容,kJ/(kg·℃)
- ΔT_{hyd} ——生成的水合物继续降温过程的温差, ℃
- m_{w,hyd}——反应釜内消耗水的质量,kg
- ΔT ——未参与反应的水从相变温度到 0 ℃的温差, ℃
 - m_r——釜体的质量,kg

— 154 —

- $c_{p,r}$ ——釜体的比定压热容,kJ/(kg·℃)
- $T_{1,r}$ ——釜体在蓄冷前的温度,℃
- $T_{2,r}$ ——釜体在蓄冷后的温度, ℃
- ΔH ——每千克 CO₂ 水合物的蓄冷量, kJ/kg

参考文献

- 杨亚彬,谢应明,庄雅琪,等.基于压缩式制冷循环的 海水淡化试验研究[J].流体机械,2018,46(5):68-72.(YANG Yabin, XIE Yingming, ZHUANG Yaqi, et al. Experimental research on seawater desalination in compression refrigeration cycle system [J]. Fluid Machinery, 2018, 46(5):68-72.)
- [2] 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.)
- [3] 宗杰,马庆兰,陈光进,等. 二氧化碳分离捕集研究进展[J].现代化工,2016,36(11):56-60. (ZONG Jie, MA Qinglan, CHEN Guangjin, et al. Progress of the separation and capture of CO₂ [J]. Modern Chemical

Industry, 2016, 36(11): 56-60.)

- [4] 张学民,李金平,吴青柏,等. CO₂ 置换开采冻土区天 然气水合物中 CH₄ 的可行性研究[J]. 化工进展, 2014,33(增刊1):133-140. (ZHANG Xuemin, LI Jinping, WU Qingbai, et al. Feasibility study on replacement of CH₄ gas from methane hydrate with CO₂ in frigid permafrost region [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(Suppl. 1):133-140.)
- [5] ENGLEZOS P. Extraction of methane hydrate energy by carbon dioxide injection-key challenges and a paradigm shift[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(9):2044-2048.
- [6] FAN Shuanshi, GUO Tianmin. Hydrate formation of CO₂rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1999, 44(4):829-832.
- [7] MOHAMMADI A H, ANDERSON R, TOHIDI B. Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling [J]. AIchE Journal, 2005, 51 (10): 2825-2833.
- [8] 王林军,邵磊,张学民,等.促进二氧化碳水合物快速 生成的方法与机理的研究进展[J].中国沼气,2012, 30(3):25-29,33.(WANG Linjun, SHAO Lei, ZHANG Xuemin, et al. Advances on methods promoting the rapid formation of carbon dioxide hydrate and mechanisms[J]. China Biogas, 2012, 30(3):25-29, 33.)
- [9] 孙志高,刘成刚,周波,等.四丁基溴化铵-二氧化碳-水体系半笼水合物相平衡数据的测定[J].化学工程,2011,39(12):52-54. (SUN Zhigao, LIU Chenggang,ZHOU Bo, et al. Phase equilibrium data measurement of semi-clathrate hydrates for tetra-n-butyl ammonium bromide-carbon dioxide-water[J]. Chemical Engineering,2011,39(12):52-54.)
- [10] 谢育博,杨亮,刘道平,等.表面活性剂促进气体水合物生成的研究[J].制冷学报,2016,37(3):35-41.
 (XIE Yubo, YANG Liang, LIU Daoping, et al. Research in surfactant effect on promoting gas hydrates formation [J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(3):35-41.)
- [11] 李超,陈奇良,高杲远,等.促进剂对气体水合物增长 期内生长速率的影响[J].制冷学报,2019,40(1): 58-64,120. (LI Chao, CHEN Qiliang, GAO Gaoyuan, et al. Effect of promoters on growth rate during the growth period of clathrate hydrate[J]. Journal of Refrigeration, 2019,40(1):58-64,120.)
- [12] 张雪艳,周诗岽,姬浩洋,等.氧化石墨烯/纳米石墨
 颗粒与 SDS 复配对 CO₂ 水合物生成特性的影响[J].
 低碳化学与化工,2021,46(2):53-58. (ZHANG
 Xueyan, ZHOU Shidong, JI Haoyang, et al. Effect of GO/

nano-graphite particles and SDS on the formation of CO_2 hydrate [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2021, 46(2):53–58.)

- [13] RAJABI F S, BONYADI M. A comparative study on the effects of Fe₃O₄ nanofluid, SDS and CTAB aqueous solutions on the CO₂ hydrate formation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 300: 112251.
- [14] 闫朔,黄俊尧,饶永超,等.氧化石墨烯与SDS复配对水合物生成特性影响[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(2):68-73.(YAN Shuo,HUANGJunyao,RAO Yongchao, et al. Effects of graphene oxide and SDS on hydrate formation characteristics[J]. Journal of Changzhou University (Natural Science Edition),2020,32(2):68-73.)
- [15] YU Yisong, XU Chungang, LI Xiaosen. Evaluation of CO₂ hydrate formation from mixture of graphite nanoparticle and sodium dodecyl benzene sulfonate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 64-69.
- [16] 余汇军, 王树立, 宋琦. 添加剂对二氧化碳水合物生成 特性的影响[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(5): 411-414. (YU Huijun, WANG Shuli, SONG Qi. Influence of additives on the generation characteristics of CO₂ hydrate
 [J]. Chemical Industry and Engineering, 2010, 27(5): 411-414.)
- [17] 张莉,刘峰.改性明胶-十二烷基苯磺酸钠复配体系的表面活性研究[J].中国新技术新产品,2020(18): 13-14. (ZHANG Li, LIU Feng. Surface activity of modified gelatin-sodium dodecyl benzene sulfonate complex system[J]. China New Technologies and New Products, 2020(18):13-14.)
- [18] JOSHI A, SANGWAI J S, DAS K, et al. Experimental

investigations on the phase equilibrium of semiclathrate hydrates of carbon dioxide in TBAB with small amount of surfactant [J]. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2013, 4(1): 1–8.

- [19] 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.)
- [20] LI Shengli, SUN Changyu, CHEN Guangjin, et al. Measurements of hydrate film fracture under conditions simulating the rise of hydrated gas bubbles in deep water [J]. Chemical Engineering Science, 2014, 116: 109-117.
- [21] ZHOU H, DE SERA I E E, INFANTE FERREIRA C A. Modelling and experimental validation of a fluidized bed based CO₂ hydrate cold storage system [J]. Applied Energy, 2015, 158: 433-445.

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.