

文章编号:0253 – 4339(2018) 06 – 0104 – 05
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2018. 06. 104

CO₂ 水合物蓄冷系统的循环特性实验研究

庄雅琪 谢应明 耿时江

(上海理工大学能源与动力工程学院 上海 200093)

摘 要 本文采用直接接触式蓄冷实验台,研究了初始充注压力为 3.5~4.0 MPa 时 CO₂ 水合物蓄冷系统的循环特性和蓄冷特性。通过实验数据绘制了不同初始充注压力下系统的循环 p - h 图和蓄冷速率图。分析发现:在初始充注压力为 3.5、3.6 MPa 时,系统循环在亚临界区;在初始充注压力为 3.7、3.8、3.9、4.0 MPa 时,系统循环进入跨临界区,在跨临界区的时间分别为 8、10、9、8 min,系统循环在跨临界区的时间比例依次为 38%、58%、60%、73%;初始充注压力越高,系统的蓄冷时间越短,系统蓄冷速率下降速度越快,蓄冷速率曲线越陡峭,蓄冷特性越好。

关键词 蓄冷槽;压缩式制冷循环;超临界状态;CO₂ 水合物

中图分类号:TB61⁺5; TK02 **文献标识码**: A

Experimental Study of Cycle Characteristics on CO₂ Hydrate Cool Storage System

Zhuang Yaqi Xie Yingming Geng Shijiang

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

Abstract The characteristics of system cycle and cool storage of CO₂ hydrate with an initial charge pressure of 3.5 – 4.0 MPa were investigated in the direct-contact type cool storage test bench. Based on the experimental data, the p - h diagram of the cycle and cool storage rate under different initial charge pressure were drawn. The experimental results indicate that the system cycle corresponds to a sub-critical cycle when the initial charge pressure is 3.5 MPa or 3.6 MPa. Additionally, the system cycle corresponds to a trans-critical cycle when the initial charge pressures are 3.7, 3.8, 3.9, and 4.0 MPa, and the time in the trans-critical cycle corresponds to 8, 10, 9, and 8 min, respectively, while the proportion of time that the system cycles through the trans-critical region corresponds to 38%, 58%, 60%, and 73% respectively. When the initial charge pressure is increased, the cool storage time is decreased, the decrease of cool storage rate is accelerated, and the cool storage performance is improved.

Keywords ice storage tank; compression refrigeration cycle; supercriticality; CO₂ hydrate

据统计,我国空调能耗占建筑总能耗的 60% 以上^[1],且负荷的峰谷时间与城市电网的峰谷时间吻合^[2],随着峰谷电价比的增大,蓄冷空调技术的推广有了更为有利的条件^[3]。与常规空调冷水机组相比,冰蓄冷制冷机组的蒸发温度和蒸发压力大大降低,性能系数 COP 也下降,耗电量却增加了 20%^[4],冰蓄冷的节能效果并不明显^[5]。对比直接接触式蓄冷系统和盘管式蓄冷系统的能效比和烟效率,发现直接接触式蓄冷系统具有明显的优势^[6]。目前,对于直接接触式蓄冷的研究主要包括直接接触式冰蓄冷和直接接触式水合物蓄冷。

J. J. Tomlinson 等^[7]指出同类型气体水合物蓄冷系统在节能方面优于冰蓄冷系统。郑克晴等^[8]基于单个上升气泡在制冰溶液中的特性,发现体积传热系数随进气质量流量的增加、进气温度的下降、喷嘴直径的减小而增加。李晓燕等^[9]建立了直接接触式蓄冷器的物理模型,采用热平衡法研究了直接接触式蓄冷器的蓄冷特性。章学来等^[10]设计了直接接触式蓄冷实验台,实验研究了系统蓄冷罐内的传热特性,发现充灌量会影响蓄冷罐内的温度分布。

国内外对直接接触式水合物蓄冷技术的研究较少^[11-14]。谢振兴等^[15]研制了一台蓄冷用 CO₂ 水合

物的压缩式循环实验装置,发现水合物在 CO₂ 气泡上升过程中生成,在气液界面处堆积。周兴法等^[16]研究了 CO₂ 水合物的蓄冷特性,发现水合物生长速率随着充注压力的升高而增大。上述研究主要对蓄冷过程中的温度变化进行探讨,未从制冷系统循环的角度进行分析。本文采用直接接触式 CO₂ 水合物反应釜,研究了初始充注压力为 3.5 ~ 4.0 MPa 时系统的循环特性和蓄冷特性。通过实验数据绘制了不同充注压力下的系统 p - h 图和蓄冷速率图,结合循环的 p - h 图分析了不同初始充注压力下系统的蓄冷速率。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。数据采集系统包括:温度测量(精度为 ± 0.15 °C)、压力测量(精度为 ± 0.1%)及质量流量测量(精度为 ± 0.1%)。实验台温度、压力及水质量流量计的数据采集采用 Agilent (安捷伦)34 970 A 数据采集仪,采集数据的时间间隔为 5 s; CO₂ 质量流量计配有专门的采集器,即 AEM290 智能流量积算仪。

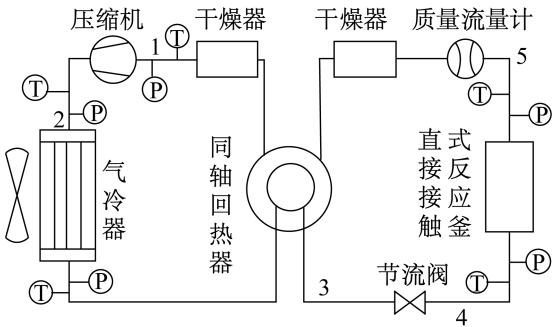


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

1.2 实验方法

实验流程为:1)先向反应釜内注入自来水,封闭抽真空后向反应釜充注 CO₂ 气体至设定压力;2)开启数据采集器并启动恒温槽;3)依次开启气冷器风机和压缩机,当釜内生成水合物之后,下层温度下降至 0 °C 时,迅速关闭压缩机,待釜内压力稳定后关闭冷却器,导出数据。实验工况如表 1 所示。

本装置用 CO₂ 水合物反应釜来替代 CO₂ 压缩式制冷循环的蒸发器,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。耿时江等^[17]已对反应釜内的蓄冷量进行了计算及分析,本文不再赘述。

系统蓄冷速率反映了系统瞬时蓄冷量的大小,蓄冷量为 CO₂ 在反应釜进出口焓差与 CO₂ 质量流量的乘积,即:

$$q = m_{\text{CO}_2}(h_1 - h_2)$$
 (1)

式中: q 为蓄冷速率,kW; m_{CO_2} 为 CO₂ 质量流量,kg/s; h_1 、 h_2 分别为 CO₂ 在反应釜出口、入口焓值,kJ/kg。

表 1 实验工况
Tab. 1 Test conditions

条件	参数
反应釜内水的质量/kg	9
初始水温/°C	26
CO ₂ 质量流量/(kg/s)	0.030 ~ 0.035
系统充注压力/MPa	3.5 ~ 4.0

2 实验结果与讨论

2.1 循环特性分析

根据采集的数据绘制系统在各初始充注压力下的 p - h 图,如图 2 所示,1-2-3-4-5 为 p - h 图上的整个循环过程。由图 2 可知,随系统初始充注压力的升高,系统运行时间缩短。初始充注压力为 3.5 MPa 和 3.6 MPa 时,系统循环为亚临界循环;初始充注压力升至 3.7 ~ 4.0 MPa 时,系统高压侧的 CO₂ 为超临界状态,系统循环在跨临界区的时间分别为 8、10、9、8 min,系统循环在跨临界区的时间比例依次增大,由于系统的蓄冷过程 CO₂ 量越来越少,高压侧压力降至 CO₂ 临界压力以下时,系统循环过程为亚临界循环。

4-5 过程为 CO₂ 在反应釜内的吸热过程,即蓄冷过程:CO₂ 经散流器进入水中,与水直接接触换热进行显热蓄冷;换热过程中,由于部分 CO₂ 溶解在水相中,当 CO₂ + H₂O 混合相温度降至 5 ~ 6 °C 时,生成大量疏松多孔的固态 CO₂ 水合物,从而进行潜热蓄冷。反应过程中消耗了大量的 CO₂,使 CO₂ 在 4 和 5 之间即反应釜前后有约 0.2 MPa 的压降。反应釜内水的初始温度为 26 °C,节流后两相 CO₂ 的温度由 1.2 °C 降至 -3.2 °C,反应釜内水温超过两相 CO₂ 的温度 20 °C 以上,可知水和 CO₂ 之间存在较大的传热温差,换热后使反应釜出口处的 CO₂ 有一定的过热度。

2.2 蓄冷速率分析

根据计算结果绘制不同初始充注压力下系统的蓄冷速率图,如图 3 所示。随初始充注压力的增大,系统在开始时刻的蓄冷速率依次增大,但都在蓄冷结束时刻降至一个较低的水平。原因是系统不断消耗 CO₂,CO₂ 质量流量减小,节流后的两相 CO₂ 干度较

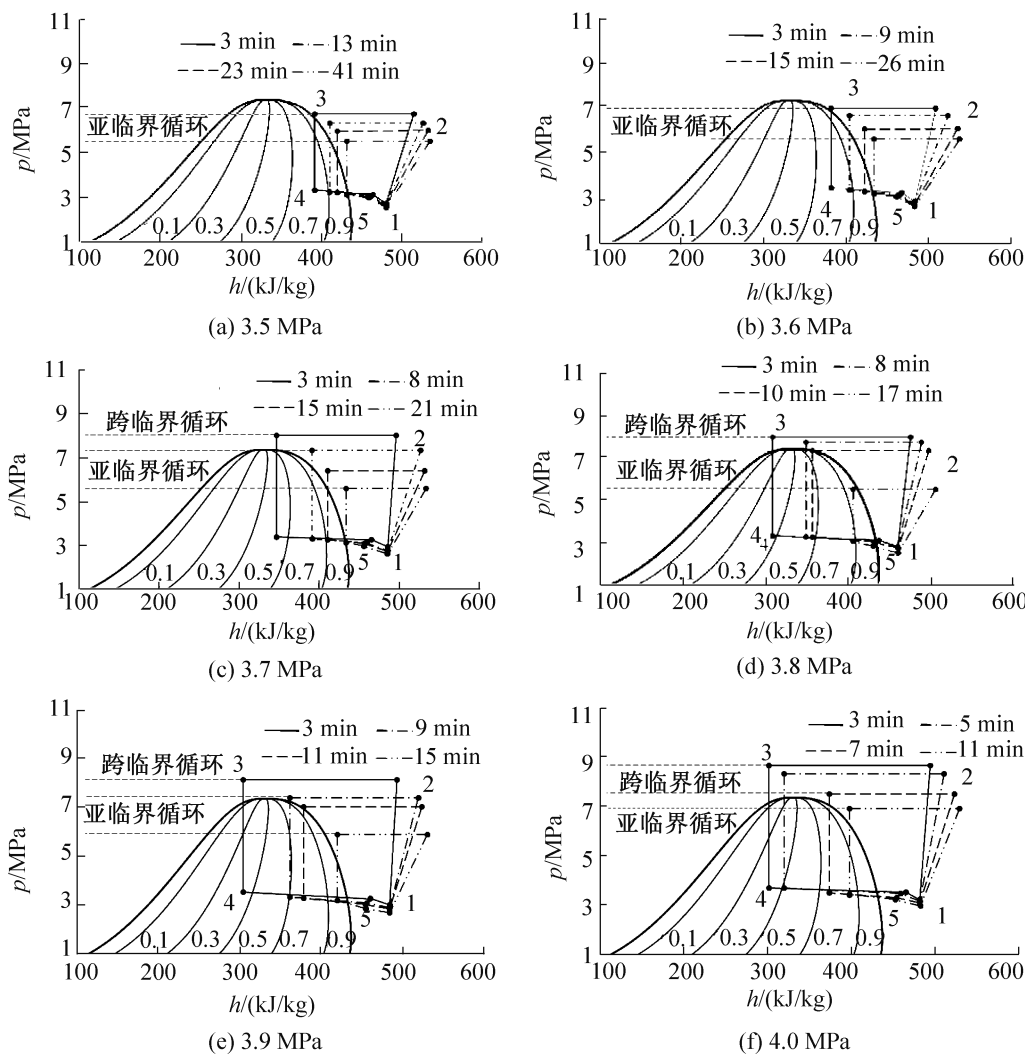


图 2 不同初始充注压力下系统 p - h 图
Fig.2 The p - h diagram of different initial charge pressure

大,所携带的制冷量小,使系统蓄冷速率较小。对比不同初始充注压力下的蓄冷速率可知,系统初始充注压力越大,系统蓄冷速率下降速度越快,蓄冷速率曲线越陡峭。

当初始充注压力为 3.5 MPa 和 3.6 MPa 时,系统蓄冷速率分别由 2.43 kW 降至 0.66 kW,由 3.29 kW 降至 1.11 kW,曲线较为平缓。当初始充注压力分别为 3.7、3.8、3.9、4.0 MPa 时,系统蓄冷速率依次由 4.30 降至 1.07 kW,由 5.41 降至 1.13 kW,由 6.33 降至 1.25 kW,由 6.92 降至 1.85 kW,蓄冷速率变化范围依次增大。观察图 3 中 3.7 MPa 曲线可知,7~8 min 时蓄冷速率下降最快,曲线斜率最大,原因是 8 min 时系统循环由跨临界循环变为亚临界循环,节流后的 CO_2 干度迅速增大,使蓄冷速率迅速下降。同理,观察 3.8、3.9、4.0 MPa 曲线可知,蓄冷速率分别在 8~9 min、7~8 min、7~8 min 时下降最快,曲线斜率最大。

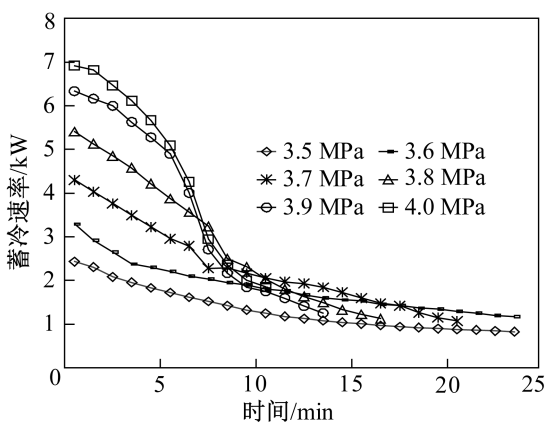


图 3 不同初始充注压力下蓄冷速率
Fig.3 The cool storage rate under different initial charge pressure

2.3 循环特性对蓄冷速率的影响

在系统的显热蓄冷阶段 CO_2 不断溶解在水中,在潜热蓄冷阶段 CO_2 参与水合反应,整个过程不断

消耗 CO₂, 使 CO₂ 质量流量不断减少, 系统高压侧压力下降, 进而使节流后的两相 CO₂ 干度不断增大, 系统蓄冷速率不断减小, 因此蓄冷过程中系统循环是非稳态的。

结合图 2 和图 3 分析可知: 当初始充注压力为 3.5 MPa 时, 3 min 时高压侧压力为 6.8 MPa, 回热器高压管路出口处的 CO₂ 为过热状态, 此状态下 CO₂ 进入膨胀阀节流后得到的两相 CO₂ 干度为 0.82, 所携带的制冷量小, 系统蓄冷速率为 2.08 kW。41 min 时系统高压侧压力降至 5.62 MPa, 节流后的 CO₂ 状态已经接近干饱和蒸气, 系统蓄冷速率为 0.66 kW。

当初始充注压力为 3.6 MPa 时, 3 min 时高压侧压力为 7.0 MPa, 回热器高压管路出口的 CO₂ 为过热状态, 系统蓄冷速率为 2.65 kW。因为系统的蓄冷过程不断消耗 CO₂, 26 min 时, 高压侧压力降至 5.6 MPa, 系统蓄冷速率为 1.11 kW。

当初始充注压力为 3.7 MPa 时, 3 min 时高压侧压力为 8.0 MPa, 高于 CO₂ 的临界压力, 此时 CO₂ 为超临界状态, 系统蓄冷速率为 3.76 kW。8 min 时系统高压侧压力降至接近 CO₂ 临界压力, 系统蓄冷速率为 2.28 kW。8 min 前系统为跨临界循环, 8 min 后系统为亚临界循环。

当初始充注压力为 3.8 MPa 时, 3 min 时高压侧压力为 8.2 MPa, 此时 CO₂ 为超临界状态, 系统蓄冷速率为 4.85 kW。10 min 时系统高压侧压力降至接近 CO₂ 临界压力, 系统蓄冷速率为 2.32 kW。10 min 前系统为跨临界循环, 10 min 后系统为亚临界循环。17 min 时, 高压侧压力降至 5.50 MPa, 系统蓄冷速率为 1.13 kW。

当初始充注压力为 3.9 MPa 时, 3 min 时高压侧压力为 8.3 MPa, 此时 CO₂ 为超临界状态, 系统蓄冷速率为 6.00 kW。9 min 时系统高压侧压力降至接近 CO₂ 的临界压力, 系统蓄冷速率为 2.17 kW。9 min 前系统为跨临界循环, 9 min 后系统为亚临界循环。15 min 时高压侧压力降至 5.80 MPa, 系统蓄冷速率为 2.17 kW。

当初始充注压力为 4.0 MPa 时, 3 min 时高压侧压力为 8.6 MPa, 此时 CO₂ 为超临界状态, 系统蓄冷速率为 6.47 kW。7 min 系统高压侧压力降至接近 CO₂ 临界压力, 系统蓄冷速率为 4.26 kW。7 min 前系统为跨临界循环, 7 min 后系统为亚临界循环。11 min 时高压侧压力降至 6.80 MPa, 系统蓄冷速率为 1.85 kW。

3 结论

本文通过 CO₂ 水合物的蓄冷实验研究了直接接

触式蓄冷系统的循环特性和蓄冷特性, 得到如下结论:

1) 初始充注压力为 3.5、3.6 MPa 时, 系统循环在亚临界区; 初始充注压力为 3.7、3.8、3.9、4.0 MPa 时, 系统循环进入跨临界区。

2) 蓄冷过程中, 由于不断的消耗 CO₂, CO₂ 质量流量不断减小, 使节流后的两相 CO₂ 干度不断增大, 系统蓄冷速率不断减小, 因此蓄冷过程中系统循环是非稳态的。

3) 系统初始充注压力越高, 系统蓄冷速率下降速度越快, 蓄冷速率曲线越陡峭。

参考文献

- [1] 赵春元. 浅谈空调能耗现状及节能措施[J]. 引文版: 工程技术, 2015(13): 153. (ZHAO Chunyuan. Discussion on the current situation of air conditioning energy consumption and energy-saving measures[J]. Engering Technology, 2015(13): 153.)
- [2] 章学来. 空调蓄冷蓄热技术[M]. 大连: 大连海事大学出版社, 2006. (ZHANG Xuelai. Cool storage and heat storage of air conditioning[M]. Dalian: Dalian Maritime University Press, 2006.)
- [3] 张永铨. 我国蓄冷技术的现状及发展[C]//中国制冷学会 2007 学术年会论文集. 杭州: 中国制冷学会, 2007: 785 - 789. (ZHANG Yongquan. The existing condition and development of the cool storage technic in China[C]// Proceedings of 2007 Academic Annual Meeting of Chinese Association of Refrigeration. Hangzhou: Chinese Association of Refrigeration, 2007: 785 - 761.)
- [4] 李金平, 王如竹, 郭开华, 等. 蓄冷空调技术及其发展方向探讨[J]. 能源技术, 2003, 24(3): 119 - 121. (LI Jinping, WANG Ruzhu, GUO Kaihua, et al. The discussion of the cool storage in air-conditioning systems[J]. Energy Technology, 2003, 24(3): 119 - 121.)
- [5] KIATSIRIROAT T, VITHAYASAI S, VORAYOS N, et al. Heat transfer prediction for a direct contact ice thermal energy storage[J]. Energy Conversion & Management, 2003, 44(4): 497 - 508.
- [6] 章学来, 李瑞阳, 束鹏程, 等. 直接接触式蓄冷循环的热力学研究[J]. 制冷, 2004, 23(1): 1 - 6. (ZHANG Xuelai, LI Ruiyang, SHU Pengcheng, et al. A thermodynamic research on direct contact thermal storage cycle[J]. Refrigeration, 2004, 23(1): 1 - 6.)
- [7] TOMLINSON J J, GEIST G A, OLSZEWSKI M, et al. A comparative analysis of cool storage systems based on ice and clathrates[C]// Proceedings of 19th IECEC, US, 1984: 1207 - 1212.
- [8] 郑克晴, 张学军, 田新建, 等. 直接接触式冰浆生成器

- 的单气泡传热特性[J]. 化工学报, 2010, 61(增刊 2): 58–61. (ZHENG Keqing, ZHANG Xuejun, TIAN Xinjian, et al. Heat transfer performance of a single air bubble in direct contact ice slurry generator[J]. CIESC Journal, 2010, 61(Suppl. 2): 58–61.)
- [9] 李晓燕, 刘家庆, 杜世强, 等. 直接接触式蓄冷器蓄冷特性研究[J]. 建筑热能通风空调, 2014, 33(4): 1–4. (LI Xiaoyan, LIU Jiaqing, DU Shiqiang, et al. Study on cool storage characteristic of direct-contact cool storage device[J]. Building Energy & Environment, 2014, 33(4): 1–4.)
- [10] 章学来, 李瑞阳, 郁鸿凌. 直接接触式蓄冷传热特性的试验研究[J]. 制冷学报, 2002, 23(2): 5–9. (ZHANG Xuelai, LI Ruiyang, YU Hongling. An experimental study of heat transfer characteristic on direct contact thermal storage system[J]. Journal of Refrigeration, 2002, 23(2): 5–9.)
- [11] MORI Y H. Recent advances in hydrate-based technologies for natural gas storage; a review[J]. 化工学报, 2003, 54(增刊 1): 1–17.
- [12] 魏晶晶, 谢应明, 刘道平. 水合物在蓄冷及制冷(热泵)领域的应用[J]. 制冷学报, 2009, 30(6): 36–43. (WEI Jingjing, XIE Yingming, LIU Daoping. Application of hydrate in thermal storage and refrigeration (heat pump) system[J]. Journal of Refrigeration, 2009, 30(6): 36–43.)
- [13] SUN Q B, KANG Y T. Review on CO₂ hydrate formation/dissociation and its cold energy application[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 62: 478–494.
- [14] 樊栓狮, 谢应明, 郭开华, 等. 蓄冷空调及气体水合物蓄冷技术[J]. 化工学报, 2003, 54(增刊 1): 131–135. (FAN Shuangshi, XIE Yingming, GUO Kaihua, et al. Advances of gas hydrate cool storage technologies used in air conditioning system[J]. CIESC Journal, 2003, 54(Suppl. 1): 131–135.)
- [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] 耿时江, 谢应明, 杨亚彬, 等. CO₂ 水合物蓄冷系统性能的实验研究[J]. 制冷技术, 2016, 36(6): 34–38. (GENG Shijiang, XIE Yingming, YANG Yabin, et al. Experimental research on CO₂ hydrate cool storage system[J]. Chinese Journal of Refrigeration Technology, 2016, 36(6): 34–38.)

通信作者简介

庄雅琪, 女, 硕士研究生, 上海理工大学能源与动力工程学院, 17621964162, E-mail: 961336900@qq.com。研究方向: 气体水合物应用技术。

About the corresponding author

Zhuang Yaqi, female, master degree candidate, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, +86 17621964162, E-mail: 961336900@qq.com. Research fields: gas hydrate application technology.