

多壁碳纳米管/水纳米流体的蓄冷特性研究

张桐^{1,2}, 陈华^{1,2*}, 邓杨冲^{1,2}

(1.天津商业大学 机械工程学院, 天津 300134; 2.天津市制冷技术重点实验室, 天津 300134)

摘要: **目的** 探究多壁碳纳米管的浓度、管径以及超声声强对纳米流体的蓄冷特性和换热性能的影响规律。**方法** 将 5~12 nm、10~20 nm、20~30 nm 3 种不同管径的多壁碳纳米管和质量分数为 0.05%~0.2%的多壁碳纳米管分别制备成不同的纳米流体样品,并搭建试验台对样品进行蓄冷实验。**结果** 在质量分数从 0.05%变为 0.2%时,纳米流体的平均过冷度减小了 0.7 °C,管径由 20~30 nm 变至 5~12 nm 时,平均过冷度下降了 64.3%;1 级超声声强使传热能力提高了 5.3%,而 4 级超声声强使传热能力提高了 7.8%。**结论** 研究表明,多壁碳纳米管浓度的增加及管径的减小,可使纳米流体的换热能力增大,过冷度减小,超声声强对多壁碳纳米管/水纳米流体有强化传热作用。

关键词: 纳米流体;相变蓄冷;多壁碳纳米管;超声;过冷度

中图分类号:TK02 文献标志码:A 文章编号:1001-3563(2024)01-0034-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.01.005

Cold Storage Characteristic of Multi-walled Carbon Nanotubes/Water Nanofluids

ZHANG Tong^{1,2}, CHEN Hua^{1,2*}, DENG Yangchong^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China

2. Tianjin Key Laboratory of Refrigeration Technology, Tianjin 300134, China;)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of the concentration, diameter and ultrasonic intensity of carbon nanotubes on the cold storage characteristics and heat transfer properties of nanofluids. In this paper, multi-walled carbon nanotubes with three different tube diameters of 5-12 nm, 10-20 nm and 20-30 nm and 0.05%-0.2% mass fraction were prepared as different nanofluid samples, and a test rig was set up to conduct cold storage experiments on the samples. When the mass fraction changed from 0.05% to 0.2%, the average supercooling degree of the nanofluid decreased by 0.7 °C. And when the tube diameter changed from 20-30 nm to 5-12 nm, the average supercooling degree decreased by 64.3%; the first-order ultrasonic intensity increased the heat transfer capacity by 5.3%, and the fourth-order ultrasonic intensity increased the heat transfer capacity by 7.8%. The results show that with the increase of carbon nanotubes mass fraction and the decrease of tube diameter, the heat transfer capacity of the nanofluid increase and the supercooling degree decrease. The ultrasonic intensity can enhance the heat transfer capacity of multi-walled carbon nanotubes/water nanofluids.

KEY WORDS: nanofluid; phase change cold storage; multi-walled carbon nanotubes; ultrasound; degree of supercooling

节能与环保是能源利用领域中一项很重要的课题,最近,一种新型的环保节能技术正在受到广泛关注,那就是利用相变材料的相变潜热来储存能量,实现蓄冷和蓄热^[1]。冰蓄冷是一种利用相变吸热来储存能量的技术,相较于传统的水蓄冷方式,冰蓄冷具有

更高的储能密度,即在相同冷量的情况下,所需的体积只有水蓄冷的几十分之一。然而,冰蓄冷也存在一些问题,首先,冰蓄冷的过冷度较大,导热系数较低,这会导致蒸发器出口温度低于常规系统,从而使得能效比降低 3%~4%;此外,冰蓄冷也不适用于小温差

传热^[2]。为了改善冰蓄冷导热系数低的问题, 通过将纳米粉体分散到传统的换热介质, 如水、醇或油中, 可以制备出导热性能更好的纳米流体^[3-4]。纳米流体的传热性能优越主要是因为纳米粒子显著增加了纳米流体的导热系数, 这种纳米流体可以在热传递过程中更高效地传递热量。研究人员在这方面开展了大量研究。武卫东等^[5]将高导热性的纳米材料添加到有机蓄冷材料中, 发现添加了 0.3% 的 MWNTs、0.4% 的 Al₂O₃ 以及 0.8% 的 Fe₂O₃ 后, 材料的热导率分别提高了 26.3%、13.1%、32.1%。Kumaresan 等^[6]对纳米流体相变材料 (NFPCM) 的固化行为进行了实验研究, 其中使用了水基碳纳米管纳米流体, 研究结果表明, 这种纳米流体显著降低了过冷度, 使蓄冷系统的节能效果提高了 6%~9%。Patel 等^[7]研究了将金纳米粒子 (Au) 和银纳米粒子 (Ag) 添加到水和甲苯中的导热性能, 研究结果表明, 添加 Au 纳米粒子和 Ag 纳米粒子的纳米流体的导热系数有所提高。南京理工大学热能工程实验室也开展了纳米流体的研究工作^[8-9], 制备了 CuO-H₂O 和 Cu-变压器油等纳米流体, 运用瞬态热线法测试了上述纳米流体的导热系数。

随着对强化传热技术的深入研究, 研究人员逐渐认识到传统导热流体的局限性, 例如水、油和乙二醇等, 由于其导热性能相对较低, 已经成为限制强化传热技术发展的主要难题, 尤其是在能源、化工、微电子和航空航天等领域。因此, 开发具有高导热系数和优异换热性能的高效传热流体已成为强化传热技术研究的焦点。其中碳纳米管由于具有高度的化学稳定性和优异的导热系数而被广泛应用, Choi 等^[10]测量了在室温下碳纳米管与油混合形成的纳米流体的热传导系数。他们发现, 当添加了体积分数为 1% 的碳纳米管时, 纳米流体的导热系数增加为原始流体 (油) 的 2.5 倍。Xie 等^[11]将碳纳米管分散到蒸馏水、乙二醇和癸烯等介质中进行了类似的实验, 他们观察到纳米流体的导热系数随着纳米粒子浓度的增加呈非线性增加的趋势, 并且纳米粒子的尺寸和形状也对导热系数产生影响。重庆大学刘玉东^[12]针对目前低温相变蓄冷材料结晶时存在的过冷度以及导热系数低的问题, 开发出了一种既能使液体的成核过冷度降低又能提高其导热系数的高温蓄冷材料。通过在 BaCl₂ 共晶盐水溶液中加入纳米 TiO₂ 粉体, 配制成 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米流体相变蓄冷材料, 并研究其热物性和蓄冷特性^[13]。发现其导热系数显著增加, 并且能大大降低流体的过冷度; 相变温度在 8.5 °C 左右, 相变潜热为 254.2~279.5 kJ/kg, 相当于冰蓄冷的 72%~80%; 经过 50 次的蓄冷实验后, 其相变潜热和相变温度基本都很稳定, 说明其蓄冷材料热稳定性很好。该技术已被实验小组运用于重庆啤酒有限公司的蓄冷装置中。

水是蓄冷系统的主要材料之一, 由于水具有较高的蓄冷密度、性能稳定、相变过程近似恒温, 水在结冰过程中随着冰越来越厚, 会越来越依赖导热, 并且由

于其自身具有较大的过冷度, 在实际应用中会受到很大的限制。本文以去离子水为基体, 多壁碳纳米管作为导热增强剂和成核剂, 制备不同规格的多壁碳纳米管/水纳米流体。开展在不同的碳纳米管浓度和直径下, 纳米流体复合相变材料的蓄冷特性实验研究, 分析碳纳米管的浓度和直径对纳米流体蓄冷特性的影响规律; 并探究超声空化对纳米流体蓄冷特性的影响规律, 分析不同的超声声强对纳米流体复合相变材料蓄冷特性的影响, 有助于了解多壁碳纳米管/水纳米流体的蓄冷特性, 为提高冰蓄冷的导热系数提供技术参考。

1 实验测试

1.1 多壁碳纳米管/水纳米流体的制备

制备纳米流体前, 根据测试数据精度和实验耗时等因素, 选择 5~12 nm、10~20 nm、20~30 nm 管径的多壁碳纳米管, 并计算碳纳米管、水、分散剂的比例和用量, 纳米流体总容积定为 150 mL, 用不同管径的碳纳米管按照 0%、0.05%、0.1%、0.15%、0.2% 5 组质量分数进行制备, 所制备纳米流体的样品各参数见表 1。

表 1 纳米流体制备参数
Tab.1 Nanofluid preparation parameters

质量分数/%	直径	多壁碳纳米管 质量/g	分散剂 质量/g
0.00	0.000	0.000	0.000
0.05	10~20	0.075	0.025
0.10	10~20	0.150	0.050
0.15	10~20	0.225	0.075
0.20	10~20	0.300	0.100
0.10	5~12	0.150	0.050
0.10	20~30	0.150	0.050

1.2 实验台及测点

图 1 为纳米流体蓄冷特性测试实验台。低温恒温水箱可供提供不同测试温度工况, 容器内为已经制备完成的水纳米流体, 溶液初始温度为 20 °C, 试管外的载冷介质为-8 °C 的乙二醇溶液, 铜-康铜热电偶用于采集容器内不同测点的温度, MX100 数据采集仪将热电偶采集到的数据储存、运算、模拟后显示于计算机中, 通过安装专门的软件, 可以对测试数据进行实时监控。为了研究不同超声声强对水纳米流体蓄冷性能的影响, 采用探头式超声波发生器, 使用变幅杆对液体进行搅拌产生超声震荡, 控制超声声强等级为 0~4 级, 控制超声定时为 180、300、500、900 s 4 种。通过高频的超声震荡产生空化气泡并爆裂来扩大溶液扰动, 各实验仪器的性能参数如表 2 所示。

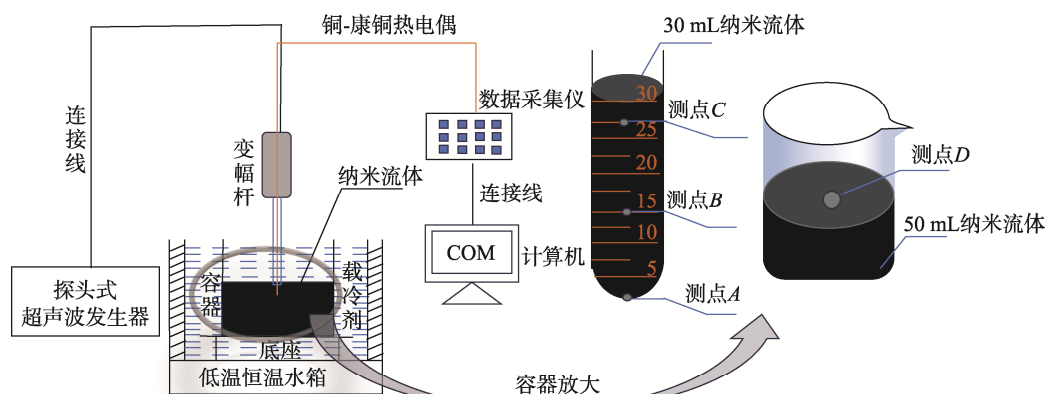


图 1 超声场下纳米流体实验系统

Fig.1 Experimental system of nanofluid under ultrasonic field

表 2 纳米流体蓄冷实验仪器参数

Tab.2 Parameters of experimental instrument for cold storage of nanofluid

仪器	型号	精度	测试范围
低温恒温水箱	XODC-1030A	$\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-10\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
超声波清洗槽	F-040SD	—	由常温至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$
铜-康铜热电偶		$\pm 0.50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-200\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$
探头式超声波发生器	YWK-XY-01	$\pm 5.00\text{ kHz}$	$70\sim 100\text{ W}$

各组不同浓度和管径的多壁碳纳米管/水纳米流体溶液均取 30 mL 进行测试。根据纳米流体在试管内的容积特征以及实际体积的大小,将 3 个热电偶温度测点分别布置在试管底部、试管中部、试管上部,从底端开始 3 个测点 ABC 之间各间隔 25 mm。测试不同等级超声声强对纳米流体蓄冷特性的影响,用烧杯取 50 mL 的溶液进行测试,考虑到纳米流体在烧杯内的容积特征为圆柱形,中心截面近似正方形,实际体积不大,并且超声探头占用了烧杯口的大部分面积。为方便布置热电偶,选取烧杯中心 D 处为唯一测点。

2 结果与分析

2.1 不同浓度多壁碳纳米管/水纳米流体蓄冷特性

图 2 为 10~20 nm 管径的多壁碳纳米管不同质量分数的过冷度曲线。从图 2 中可以看出,过冷度随着质量分数的增大而减小,在质量分数从 0.05%变为 0.2%时,纳米流体的平均过冷度减小了 $0.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,且在同一浓度下 A、B、C 3 个测点的过冷度分别为 1.1、4.9、 $6.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在高度方向上,由底部到顶部,过冷度逐渐增大,过冷度最大波动值为 $5.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明去离子水中各处过冷度的大小不均匀。但不同浓度的多壁碳纳米管在不同高度测点的过冷度差异不大,且质量分数为 0.2%的纳米流体比质量分数为 0.05%的纳米流

体的过冷度幅度大 3.9%,但继续提高多壁碳纳米管浓度对去离子水各处的过冷度不均匀性改变不明显。图 3 为不同浓度多壁碳纳米管的平均过冷速率变化曲线图。由图 3 可知,平均过冷速率随着多壁碳纳米管在纳米流体中浓度的增大而增大,平均增幅为 25%。这是由于水在过冷状态时,需要吸收冷量用于凝固,而多壁碳纳米管比表面积大,能为水分子提供更多成核位点,促进液态水在多壁碳纳米管表面生成冰晶,减小凝固驱动力。

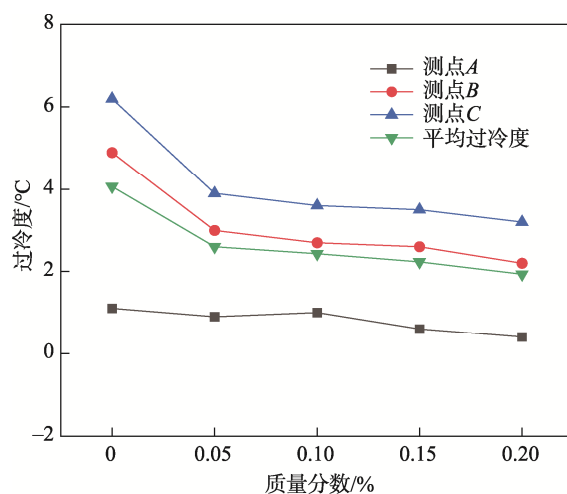


图 2 过冷度随质量分数的变化

Fig.2 Variation of subcooling degree with mass fraction

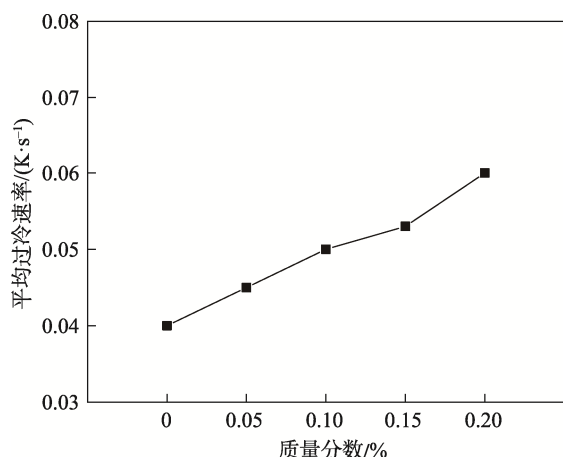


图 3 平均过冷速率随质量分数的变化
Fig.3 Variation of average subcooling rate with mass fraction

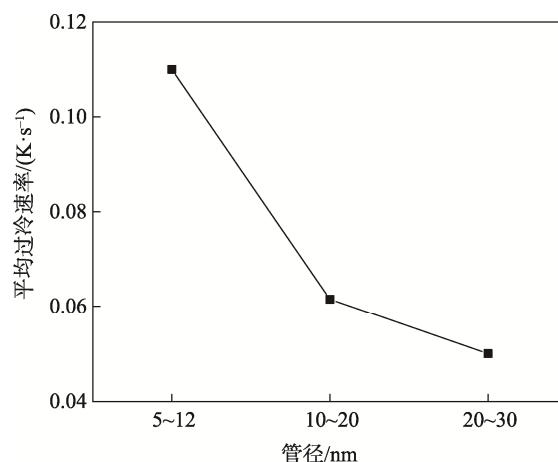


图 5 平均过冷速率随管径的变化
Fig.5 Variation of average subcooling rate with tube diameter

图 4 为质量分数为 0.1% 的多壁碳纳米管不同管径的过冷度曲线。由图 4 可以看出, 不同管径的多壁碳纳米管制成的纳米流体过冷度各不相同。管径为 5~12 nm 的纳米流体的平均过冷度为 1.5 °C, 管径为 10~20 nm 的纳米流体的平均过冷度为 2.4 °C, 管径为 20~30 nm 的纳米流体的平均过冷度为 4.2 °C。纳米流体的过冷度变化趋势是随着多壁碳纳米管管径的减小而降低, 当管径由 20~30 nm 变至 5~12 nm 时, 平均过冷度下降了 64.3%, 说明随着多壁碳纳米管管径的减小, 多壁碳纳米管成核位点减小, 成核驱动力降低, 过冷度降低, 进而纳米流体的换热能力增大, 但是管径不能过小, 因为纳米粒子粒径过小会引起严重的团聚效应^[14]。图 5 为不同管径多壁碳纳米管的平均过冷速率变化曲线。由图 5 可知, 随着多壁碳纳米管管径的减小, 过冷速率提升; 管径为 10~20 nm 的多壁碳纳米管的平均过冷速率比 20~30 nm 的提升 20%。

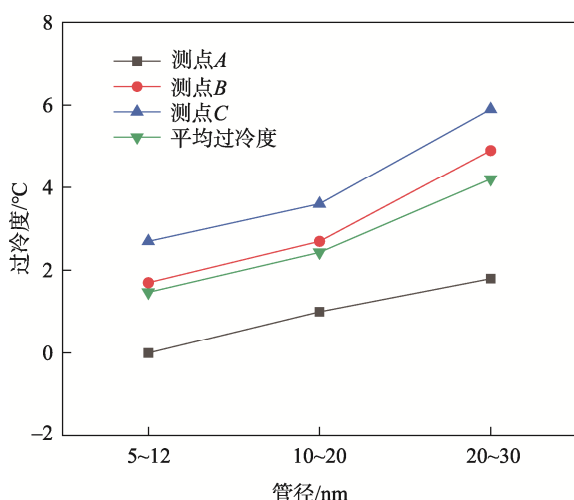


图 4 过冷度随管径的变化
Fig.4 Variation of subcooling degree with tube diameter

2.2 超声波声强对多壁碳纳米管/水纳米流体蓄冷特性影响

为了探究不同等级的超声波声强对多壁碳纳米管/水纳米流体蓄冷特性的影响规律, 对管径 10~20 nm、质量分数为 0.1% 的多壁碳纳米管/水纳米流体施加 1~4 级超声声强进行蓄冷实验, 得到的步冷曲线如图 6 所示。由于纳米流体的主要成分为水, 超声波的加入并不能显著改变去离子水的相变温度。从整体上看, 不同超声声强等级下的步冷曲线变化规律相似, 整个图线对应的纳米流体冻结的物理过程为流体温度降低、发生过冷、开始结冰、冰温度降低等 4 个。纳米流体在前 3 min 并未发生过冷, 属于流体降温阶段, 此时无超声、1 级声强、4 级声强的降温速率分别为 6.96、7.33、7.5 °C/min。在流体降温阶段, 由于超声声强产生的空化作用会破坏边界层, 引起流体的扰动和换热, 所以增大超声声强可以加强多壁碳纳米管/水纳米流体的传热。1 级超声声强使传热能力提高了 5.3%, 而 4 级超声声强使传热能力提高了 7.8%。随着超声声强等级的提升, 纳米流体在流体降温阶段的过冷度不断降低, 传热能力不断加强。在 10 min 左右时由于纳米流体发生了过冷现象, 因此在图中有一明显跳变^[15]。当多壁碳纳米管/水纳米流体完成相变过程, 进入冰温度降低过程时, 增大超声声强, 纳米流体的过冷度降低, 传热能力加强, 但增加的幅度减弱。

超声声强为 0~4 级下的多壁碳纳米管/水纳米流体的过冷度和过冷速率的变化情况如图 7~8 所示。由图 7 可知, 过冷度随超声声强等级的增大而减小, 超声声强等级从 1 级升至 4 级时, 纳米流体的过冷度分别为 3.1、1.6、1.4、1.1 °C。加了 4 级超声声强的纳米流体的过冷度降低程度是 1 级超声声强的 2.7 倍, 这是因为超声场带来的空化气泡在破裂时产生能量, 打破了多壁碳纳米管的过冷现象, 并且随着超声声强等级增大, 打破过冷的效果更好。由图 8 可知, 过冷

速率随着超声声强等级的增大而提高,但增大的量逐渐减小,增幅由 27.3%降为 0.3%。

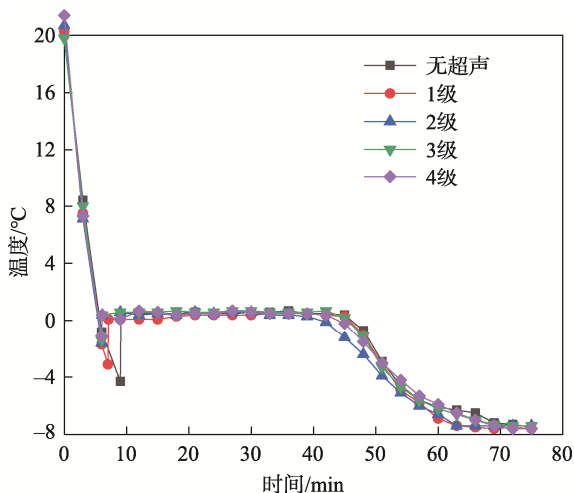


图6 不同超声强度等级下纳米流体的步冷曲线
Fig.6 Step cooling curves of nanofluid under different ultrasonic intensity levels

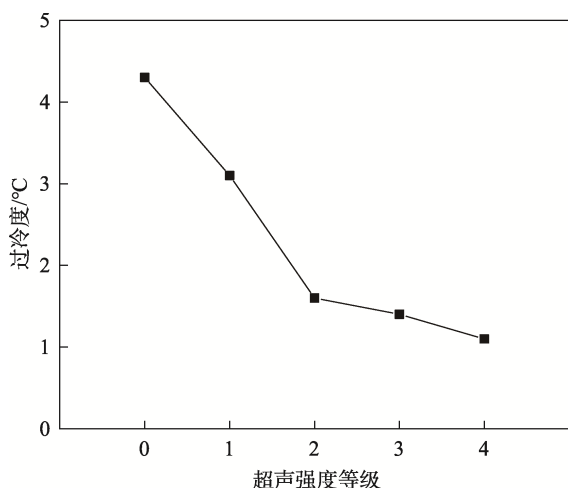


图7 过冷度随超声声强等级变化的规律
Fig.7 Variation law of supercooling degree with ultrasonic intensity level

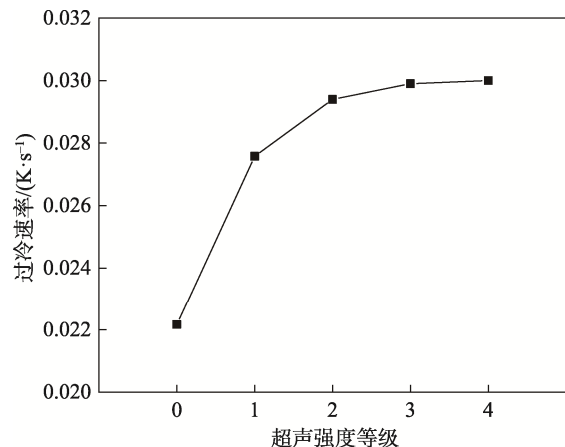


图8 过冷速率随超声声强等级变化的规律
Fig.8 Variation of supercooling rate with ultrasonic intensity level

3 结语

本文通过对制取的不同浓度和管径的多壁碳纳米管/水纳米流体进行蓄冷特性实验研究,并探究不同强度的超声波对多壁碳纳米管/水纳米流体蓄冷特性的影响规律,主要结论如下:

1) 多壁碳纳米管能增大去离子水的换热能力,随着多壁碳纳米管/水纳米流体浓度的增加,纳米流体的过冷度逐渐减小。质量分数由 0.05%增加到 0.2%时,平均过冷度减小了 0.7 °C。加入少量多壁碳纳米管可使去离子水各处的过冷度大小分布更加均匀,且 0.2%质量分数的纳米流体比 0.05%质量分数的纳米流体的过冷度幅度大 3.9%。

2) 随着多壁碳纳米管管径的减小,纳米流体的换热能力增大,过冷度减小,管径由 20~30 nm 变至 5~12 nm 时,平均过冷度下降了 64.3%。

3) 超声声强对多壁碳纳米管/水纳米流体有强化传热作用,1级超声声强使传热能力提高了 5.3%,而4级超声声强使传热能力提高了 7.8%;多壁碳纳米管/水纳米流体的过冷度随着超声声强等级的增大而减小,加了4级超声声强的纳米流体的过冷度降低程度是1级超声声强的2.7倍;随着超声声强等级的增加,纳米流体的过冷速率增大,但过冷速率增大的量逐渐减小。

参考文献:

- [1] 朱冬生,李新芳,汪南,等. 纳米流体相变蓄冷材料的基本特性与应用前景[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 87-91.
ZHU D S, LI X F, WANG N, et al. Fundamental Properties and Application Prospect of the Phase Change Nanofluid as a Cold Storage Material[J]. Materials Reports, 2007, 21(4): 87-91.
- [2] 唐瑞,桂树强,颜俊,等. 相变材料应用于空调蓄冷中的研究进展[J]. 建筑节能, 2020, 48(1): 57-61.
TANG R, GUI S Q, YAN J, et al. Research Progress of Phase Change Materials Applied In Air-Conditioning Cold Storage[J]. Building Energy Efficiency, 2020, 48(1): 57-61.
- [3] 陈萍,范彬彬,宋明纲,等. 取代基对 Ru-Schiff 碱配合物/Y 催化剂加氢性能的影响[J]. 石油化工, 2006, 35(8): 740-744.
CHEN P, FAN B B, SONG M G, et al. Effect of Substituents of Ru-Schiff Base/Y Catalysts on Hydrogenation Activity[J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(8): 740-744.
- [4] 朱冬生,吴淑英,李新芳,等. 纳米流体工质的基础研究及其蓄冷应用前景[J]. 化工进展, 2008, 27(6):

- 857-860.
- ZHU D S, WU S Y, LI X F, et al. Fundamental Investigation and Application Prospect of Cool Storage of Nanofluids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(6): 857-860.
- [5] 武卫东, 唐恒博, 苗朋柯, 等. 空调用纳米有机复合相变蓄冷材料制备与热物性[J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1208-1214.
- WU W D, TANG H B, MIAO P K, et al. Preparation and Thermal Properties of Nano-Organic Composite Phase Change Materials for Cool Storage in Air-Conditioning[J]. CIESC Journal, 2015, 66(3): 1208-1214.
- [6] KUMARESAN V, VELRAJ R, CHANDRASEKARAN P, et al. Role of PCM Based Nanofluids for Energy Efficient Thermal Storage in Electronic Cooling System[C]// 10th International Energy Conversion Engineering Conference. Atlanta, Georgia. Reston, Virginia: AIAA, 2012: 4237.
- [7] PATEL H, DAS S, SUNDARARAJAN T, et al. Thermal Conductivities of Naked and Monolayer Protected Metal Nanoparticle Based Nanofluids: Manifestation of Anomalous Enhancement and Chemical Effects[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(14): 2931-2933.
- [8] XUAN Y M, LI Q. Heat Transfer Enhancement of Nanofluids[J]. Int J Heat and Fluids Flow, 2000, 21(1): 58.
- [9] XUAN Y M, ROETZEL W. Conceptions for Heat Transfer Correlation of Nanofluids[J]. Int J Heat Mass Trans, 2000, 43(19): 3701.
- [10] CHOI S U S, ZHANG Z G, YU W, et al. Anomalous Thermal Conductivity Enhancement in Nanotube Suspensions[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(14): 2252.
- [11] XIE H Q, LEE H, YOUN W, et al. Nanofluids Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Enhanced Thermal Conductivities[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(8): 4967-4971.
- [12] 刘玉东. 纳米复合低温相变蓄冷材料的制备及热物性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- LIU Y D. Preparation and Thermophysical Properties of Nano-Composite Low Temperature Phase Change Cold Storage Materials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [13] 何钦波. 纳米流体相变蓄冷材料的热物性及小型蓄冷系统特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- HE Qin-bo. Study on Thermal and Physical Properties of Nanofluid Phase Change Cold Storage Materials and Characteristics of Small Scale Cold Storage System[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [14] 姜兆辉, 贾墨, 李志迎, 等. 聚合物基体中纳米无机粒子的团聚机理研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11): 147-151.
- JIANG Z H, JIA Z, LI Z Y, et al. Research Progress on Mechanism of Agglomeration for Inorganic Nanoparticles in Polymer Matrix[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11): 147-151.
- [15] 李长达, 张伟, 李亚, 等. 超声波强化传热的研究进展[J]. 煤气与热力, 2016, 36(2): 7-12.
- LI C D, ZHANG W, LI Y, et al. Research Progress in Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound[J]. Gas & Heat, 2016, 36(2): 7-12.