

文章编号: 0253-4339(2012)03-0001-05

doi: 10.3969/j.issn.0253-4339.2012.03.001

## CO<sub>2</sub>水合物浆在蓄冷空调中的应用前景

陈伟军 刘妮 肖晨 戴海凤

(上海理工大学能源与动力工程学院 上海 200093)

**摘要** CO<sub>2</sub>水合物浆作为新型两相载冷剂应用于蓄冷空调中,可以有效调节用电高峰,合理利用电能,拥有很好的应用前景。一般可以通过增压鼓泡的方法制得CO<sub>2</sub>水合物浆,制备方法简单节能,而且蓄冷特性出色,相变温度适宜。在此根据非牛顿流体的特点,综述了国内外关于CO<sub>2</sub>水合物浆流变方程的选择,列出了表观粘度和流变指数的计算方法,并指出CO<sub>2</sub>水合物浆具有优良的流动特性。

**关键词** 热工学;蓄冷;两相载冷剂;水合物浆;表观粘度

**中图分类号**: TQ025.3; TQ027.3<sup>+</sup>2; TU831.6; TB61<sup>+</sup>2

**文献标识码**: A

## Perspective of CO<sub>2</sub> Hydrate Slurry Application in Air Conditioning System with Cool Storage

Chen Weijun Liu Ni Xiao Chen Dai Haifeng

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

**Abstract** As a new type of two phase secondary refrigerant, CO<sub>2</sub> hydrate slurry has a good application prospect in air conditioning system with cool storage for its efficient and reasonable shift of power peak. Usually it is produced by pressurization and bubbling gas in a vessel which is simple and energy conservation. In addition, CO<sub>2</sub> hydrate slurry has a good performance in cool storage and phase change temperature. According to performance of non-Newtonian fluids, this work summarizes the rheology equation of CO<sub>2</sub> hydrate slurry, lists the calculation method of apparent viscosity and rheological index and points out the excellent flow characteristic of CO<sub>2</sub> hydrate slurry.

**Keywords** Pyrology; Cools storage; Two phase secondary refrigerant; Hydrate slurry; Apparent viscosity

蓄冷空调技术在夜间等用电低谷期将冷量存储在蓄冷介质中,待用电高峰时将冷量释放以达到减少电网高峰时段空调用电负荷及空调系统装机容量的目的,是对用电负荷进行削峰填谷最为经济和有效的方式之一。蓄冷空调使用的蓄冷介质包括两相蓄冷介质和单相蓄冷介质。最常见的单相蓄冷介质是水,而两相蓄冷介质主要有冰、共晶盐(优态盐)以及水合物。良好的蓄冷介质应该满足以下条件:1)较高的相变潜热。较高的相变潜热可以减少对材料的需求,降低成本;2)适当的相变温度。其相变温度应该在空调工况的范围内(5℃~12℃);3)化学性质稳定、环保。要求长期使用不会老化,并且ODP(Ozone Depletion Potential)为零和GWP(Global Warming Potentials)值尽量小;4)材料廉价,取材简便。

表1列出了各种蓄冷方式的比较。

表1 不同蓄冷方式的比较<sup>[1]</sup>

Tab.1 Comparison of different cool storage systems<sup>[1]</sup>

蓄冷介质	水	冰	共晶盐	气体水合物
蓄冷温度/℃	0~10	0	8~12	5~12
机组效率	1	0.6~0.7	0.92~0.95	0.89~1
换热性能	好	一般	差	较好
不冻液	不需	需要	不需	不需
投资比较	~0.6	1	1.3~2.0	1.2~1.5

这里介绍的CO<sub>2</sub>水合物浆是新一代两相蓄冷介质,它是CO<sub>2</sub>水合物固体小颗粒均匀分布在水中形成的固液悬浮液,这是CO<sub>2</sub>水合物浆不同于传统的两相蓄冷介质的地方,因此,可以称它为两相载冷剂。它具有较大的相变潜热(固体颗粒浓度为10.8%时,相变潜热为54kJ/kg)<sup>[2]</sup>、适宜的相变温度(0~10℃)以及良好的流动特性(表观粘度4.5~34.92mPa·s)<sup>[3]</sup>等优点,在蓄冷空调领域具有相当大的发展潜力。

基金项目:国家自然科学基金(50706028)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.50706028).)

收稿日期:2011年9月6日

# 1 CO<sub>2</sub>水合物技术研究背景

自19世纪初期Davy在实验室偶然发现氯气水合物以来，人类对水合物的认识已经由刚开始的好奇心驱使，到了全世界研究格局基本形成<sup>[4]</sup>。目前，世界各国纷纷对水合物展开研究，利用水合物技术发展起来的一系列高新技术有CO<sub>2</sub>海底封存<sup>[5]</sup>、天然气储运<sup>[6]</sup>、混合物分离与净化<sup>[7]</sup>、海水淡化<sup>[8]</sup>、食品浓缩<sup>[9]</sup>以及环境保护<sup>[10]</sup>等，美国<sup>[11]</sup>和日本<sup>[12]</sup>在气体水合物蓄冷方面也展开了研究。

1977年，Marchetti<sup>[13]</sup>提出将压缩的CO<sub>2</sub>气体直接注入深海，让其溶入未饱和的海水中，可以不致产生气泡而长久保存其中。随后两年，Hoffert<sup>[14]</sup>等人利用大气-表层海水-扩散的深海模式对全球碳循环进行分析，指出CO<sub>2</sub>海洋倾废是很好的CO<sub>2</sub>倾废办法，值得重视。其实，CO<sub>2</sub>海洋倾废之所以可行，不仅是因为CO<sub>2</sub>可以溶解在未饱和的海水中，更是因为在深海环境下生成了水合物<sup>[15]</sup>。从此，国内外对CO<sub>2</sub>水合物展开了积极的研究。近年来，CO<sub>2</sub>水合物浆的蓄冷特性及其应用受到了关注，法国和瑞士的研究人员对CO<sub>2</sub>水合物浆的制备方法、流动特性、固体颗粒浓度计算以及添加剂对浆体各方面影响等作了深入的研究。

## 2 CO<sub>2</sub>水合物浆

### 2.1 制备方法

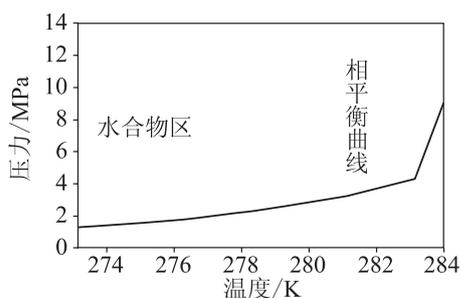


图1 CO<sub>2</sub>水合物相图

Fig.1 Phase diagram of carbon dioxide hydrate



图2 CO<sub>2</sub>水合物浆实物图<sup>[16]</sup>

Fig.2 Real figure of carbon dioxide hydrate slurry<sup>[16]</sup>

制备CO<sub>2</sub>水合物浆的方法与制备CO<sub>2</sub>水合物的方法类似，最大的区别就是制备CO<sub>2</sub>水合物浆时必须保证气体CO<sub>2</sub>与水充分混合溶解，一般采用缓慢注射气体的方法。当反应系统中的温压条件达到水合物生成所必需条件时，系统中就会生成大量的水合物小颗粒。图1所示的是CO<sub>2</sub>水合物生成的相平衡曲线，图2所示的是CO<sub>2</sub>水合物浆实物图。

CO<sub>2</sub>水合物浆的制备方法包括降温鼓泡法和增压鼓泡法。降温鼓泡法<sup>[17]</sup>是指先往实验装置中缓慢充注CO<sub>2</sub>气体到某一压力(如4MPa)，再把装置的温度降到对应压力的相平衡温度以下；增压鼓泡法<sup>[18]</sup>是指先把反应装置的温度降到某一值(如1℃)，再往体系中缓缓注入CO<sub>2</sub>气体，直到有大量的水合物生成。

图3是利用增压法制备CO<sub>2</sub>水合物浆过程中压力、温度、压差和固体分数变化曲线，其中，压差是指流体流过一定距离所产生的压力降。CO<sub>2</sub>水合物浆的生成包括增压、生长和稳定阶段。增压过程是不断往体系中充注CO<sub>2</sub>气体的过程，这个阶段压力急剧升高，温度有小幅度上升(CO<sub>2</sub>溶解于水中放热)，压差基本没有改变；生长阶段是水合物快速增长的阶段，由于水合物生成放出了大量的热，因此体系温度突然升高，而水合物的生成消耗了气体，体系中的压力有所下降，这个阶段中压差和水合物固体分数都有快速上升的趋势；稳定阶段体系中水合物颗粒处于稳定存在的状态，温度被冷却到初始值，压力、压差和固体分数保持不变。

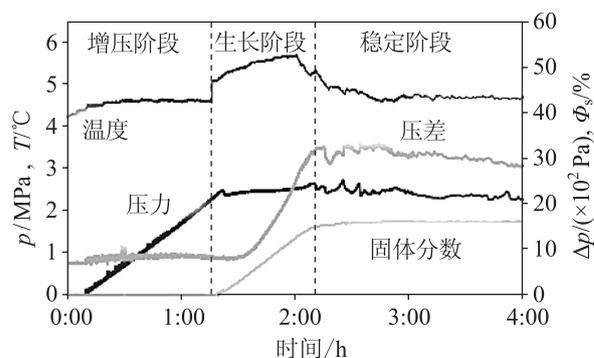


图3 CO<sub>2</sub>水合物浆各参数的变化<sup>[17]</sup>

Fig.3 Parameters variation of carbon dioxide slurry<sup>[17]</sup>

### 2.2 流动特性

#### 2.2.1 流变方程的选择

CO<sub>2</sub>水合物浆是一种固液悬浮液，因此属于非牛顿流体的一种。流体的流变方程可以由式(1)表示：

$$\tau_w - \tau_0 = \kappa \cdot \dot{\gamma}_w^n \quad (1)$$

式中： $\tau_w$ —剪切应力； $\tau_0$ —屈服应力； $\kappa$ —粘

度系数;  $\dot{\gamma}_w$ —剪切速率;  $n$ —流变指数。

根据流变指数 $n$ 和屈服应力 $\tau_0$ 的取值, 可将流体划分为5种情况: 当 $n=1, \tau_0=0$ 时, 流体为牛顿流体; 当 $n=1, \tau_0>0$ 时, 流体为宾汉流体; 当 $0<n<1$ 时, 流体为假塑性流体; 当 $n>1$ 时, 流体为膨胀性流体; 当 $n\neq 1, \tau_0\neq 0$ , 流体可称为HB流体。

国内外许多学者对非牛顿流体的流变方程展开过实验研究。V Ayel<sup>[19]</sup>总结了Jensen<sup>[20]</sup>和Christensen<sup>[21]</sup>等人的研究, 得出冰浆浓度在0.15%~15%时, 呈现出牛顿流体的性质, 而在大浓度时为非牛顿流体; Fukushima<sup>[22]</sup>等人对TBAB水合物浆进行了实验研究, 认为TBAB水合物浆为假塑性流体; Andersson<sup>[23]</sup>等人用宾汉流体的性质对甲烷水合物进行研究; Wang<sup>[24]</sup>等人认为CH<sub>3</sub>CClF水合物符合膨胀性流体特点; Delahaye<sup>[25]</sup>等人认为CO<sub>2</sub>水合物浆浓度在4%~10%时为膨胀性流体, 在10%时为宾汉流体, 在10%~20%时为假塑性流体。

### 2.2.2 表观粘度的测量与计算

流体表观粘度的测量与计算多是利用奥氏粘度计法(Ostwald Viscomter), 即通过测量流体在圆管中的流量和压降来计算表观粘度。式(1)中,

剪切应力 $\tau_w$ 可表示为:

$$\tau_w = \frac{D\Delta p}{4L} \quad (2)$$

剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 可表示为:

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{8u}{D} \right) \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad (3)$$

流变指数 $n$ 可以表示为:

$$n = \frac{d \ln(D\Delta p / 4L)}{d \ln(8u / D)} \quad (4)$$

表观粘度 $\mu_{app}$ 可表示为:

$$\mu_{app} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (5)$$

式中:  $D$ —圆管直径, m;  $\Delta p$ —压差, Pa;  $u$ —流速, m/s;  $L$ —差压传感器两测点间的距离, m;  $\mu_{app}$ —表观粘度, mPa·s。

因此, 式(1)中的各参数都可以通过在圆管中测得的流量 $Q$ 和压差 $\Delta p$ 来计算, 综合式(1)~(5),

就可以计算出流体的流变方程和表观粘度。

表2综述了国内外对非牛顿流体的流变方程以及表观粘度的研究。

### 2.3 CO<sub>2</sub>水合物浆的优点

CO<sub>2</sub>水合物浆作为新一代两相载冷剂, 具有优良的物理化学性质。

1) 具有较高的相变潜热。CO<sub>2</sub>水合物的相变潜热为374kJ/kg, 大于冰的333kJ/kg, 也大于TBAB水合物相变潜热(200kJ/kg)。因此, 在固体分数相同的情况下, CO<sub>2</sub>水合物浆具有较高的相变潜热。Osmann Sari<sup>[2]</sup>等人用差示扫描量热法(DSC)测量了CO<sub>2</sub>水合物浆在其浓度为10.8%时, 相变潜热为54kJ/kg。因此, 用较少载冷剂就可以满足相同的热负荷, 节省了对材料的需求。

2) 合适的相变温度。控制CO<sub>2</sub>水合物浆生成的压力, 可以调节相变温度在0~10℃范围内变化, 符合空调工况的温度要求。

3) 制备方式简便节能。制备CO<sub>2</sub>水合物浆可以往过冷水中注射气体CO<sub>2</sub>, 待达到水合物生成温压条件时, 以结晶的方式就可以生成水合物浆。而传统制备冰浆的方式需要以机械刮刀不断刮换热器表面, 这种方式能耗较大<sup>[26]</sup>。另外, 虽然纯水体系CO<sub>2</sub>水合物浆生成压力较高, 但是经研究发现, 加入添加剂以后, 体系的平衡压力将大幅度降低<sup>[27]</sup>, 从而也缓解了管道的承压需求。

4) 流动性良好。如上所述, Delahaye<sup>[25]</sup>等人测得当剪切速率为400/s时, CO<sub>2</sub>水合物浆的表观粘度为3.8~42.2mPa·s, 小于TBAB水合物浆的表观粘度。此外, Clarke<sup>[28]</sup>等人以机械搅拌和结晶的方式, 在水溶液中制得CO<sub>2</sub>水合物浆, 用聚焦光束反射法(FBRM)测量了CO<sub>2</sub>水合物浆的颗粒直径为4~6μm, 远小于其他两相载冷剂。

5) 历史水的“记忆效应”缩短了水合物生成所需的诱导时间。Vysniauskas和Bishnoi<sup>[29]</sup>通过实验研究发现, 利用水合物分解后的水再次生成水合物所需的诱导时间比初次使用的水所需的诱导时间短。CO<sub>2</sub>水合物浆作为两相载冷用于空调系统中,

表2 各种水合物浆的流变特性  
Tab.2 Rheological behaviors of hydrate slurries

研究者	研究流体	流变方程	表观粘度/(mPa·s)
Fukushima <sup>[22]</sup>	TBAB水合物浆	假塑性流体	50~148 ( $\dot{\gamma}_w=400/s$ )
Andersson <sup>[23]</sup>	甲烷水合物浆	宾汉流体	1~3.5
Wang <sup>[24]</sup>	CH <sub>3</sub> CClF水合物浆	膨胀性流体	1.1~1.7 ( $\dot{\gamma}_w=400/s$ )
Delahaye <sup>[25]</sup>	CO <sub>2</sub> 水合物浆	4%~10%膨胀性流体 10%宾汉流体 10%~20%假塑性流体	3.8~42.2 ( $\dot{\gamma}_w=400/s$ )

必须不断地蓄冷和释冷,因此可以缩短水合物生成的诱导时间。

6) 取材简单,环保。 $\text{CO}_2$ 是许多工业过程的中间产物,若直接排放,则必会对环境造成影响。 $\text{CO}_2$ 水合物浆利用工业过程的中间产物为原料,取材简单,节能环保;而TBAB水合物浆原料昂贵,且有剧毒性,阻碍了TBAB水合物浆的推广应用。

### 3 结论

综述了 $\text{CO}_2$ 水合物浆的制备方法、流变方程的选择以及表观粘度的测量和计算,并指出了 $\text{CO}_2$ 水合物浆在蓄冷空调应用中的巨大前景。依靠把 $\text{CO}_2$ 气体注射入过冷水中,通过结晶的方式就可以形成 $\text{CO}_2$ 水合物浆,增压法和降温法在本质上都是使反应体系的温压条件达到水合物生成区域,但有一点必须做到的是使气体 $\text{CO}_2$ 和过冷水充分混合溶解;流体的流变方程有许多的模型,Delahaye等人通过实验研究得出不同的浓度时, $\text{CO}_2$ 水合物浆服从的模型也会发生变化,但都在非牛顿流体的范畴;利用奥氏粘度计法计算流体表观粘度需要测出流体的流量 $Q$ 和压差 $\Delta p$ ,再利用公式就可以算出圆管中不同流量时流体的表观粘度。

虽然 $\text{CO}_2$ 水合物浆还处于起步阶段,有些难题尚待解决,但其在蓄冷空调技术中呈现出了良好的应用前景。

本文受上海市教委科研创新项目(12YZ106)、上海市研究生创新基金(JWCXSL1022)、上海市重点学科建设(S30503)项目资助。(The project was supported by the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (No.12YZ106), Graduate student innovation fund of Shanghai (No.JWCXSL1022) and Shanghai Leading Academic Discipline Project (No.S30503).)

### 参考文献

- [1] 方贵银. 蓄冷空调系统经济分析与比较[J]. 制冷, 2000, 19(4): 58-62. (Fang Guiyin. Economic Analysis and Comparison of Cold Storage Air Conditioning System[J]. Refrigeration, 2000, 19(4): 58-62.)
- [2] Osmann Sari, Jin Hu, Frederic Brun, et al. In situ study of the thermal properties of hydrate slurry by high pressure DSC[C]// The 22nd International Congress of Refrigeration, Beijing, 2007.
- [3] Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, Sandrine Marinhas, et al. Rheological study of  $\text{CO}_2$  hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63: 3551-3559.
- [4] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-2.
- [5] Saji A, Yoshida H, Sakai M, et al. Fixation of carbon dioxide by clathrate hydrate[J]. Energy Convers Manage, 1992, 33(5-8): 643-649.
- [6] Mori Y H. Recent advances in hydrate-based technologies for natural gas storage—a review[J]. J. Chem. Indus. Eng., 2003, 54(Suppl.): 1-17.
- [7] 樊栓狮, 郭天民. 笼形水合物研究进展[J]. 化工进展, 1999, 19(1): 5-7. (Fan Shuanshi, Guo Tianmin. Progress in Study of Clathrate Hydrates[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1999, 19(1): 5-7.)
- [8] Parker A. Potable water from sea-water[J]. Nature, 1942, 149: 184-186.
- [9] Purwanto YA, Oshita S, Seo Y, et al. Concentration of liquid foods by the use of gas hydrate[J]. J. Food Eng., 2001, 47(2): 133-138.
- [10] Schneider SH. The global warming debate: science or political[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(4): 432-435.
- [11] R A, McCormick. Use of clathrates for off-peak thermal Energy storage[C]// Proceedings of the 25th IECEC, New York, 1990: 300-305.
- [12] Yamamoto, Nagaaki Watanabe, Kenji Sakakihara, et al. Actual field test of a novel combined system of high efficiency heating and cooling heat pump and clathrate cool storage unit[C]// 8th IECEC Atlanta, Georgia, 1993: 933-938.
- [13] Marchetti C. On geoengineering and the  $\text{CO}_2$  problem[J]. Climatic Change, 1977, 1: 59-68.
- [14] Hoffert M I, Wey Y C, Callegari A J, et al. Atmospheric response to deep-sea injections of fossil fuel carbon dioxide[J]. Climatic Change, 1979, 2: 53-68.
- [15] 石谦, 郭卫东, 韩宇超, 等. 二氧化碳海洋倾废的研究进展[J]. 海洋通报, 2005, 24(2): 72-78. (Shi Qian, Guo Weidong, Han Yuchao, et al. Ocean Disposal of Carbon Dioxide[J]. Marine Science Bulletin, 2005, 24(2): 72-78.)
- [16] Hu Jin, Osmann Sari, et al. Experimental Study on Flow Behaviors Of  $\text{CO}_2$  Hydrate Slurry[J]. IR Proceedings Series Refrigeration Science and Technology, 2010, 5: 69-79.
- [17] Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, Sandrine Marinhas, et al. Rheological study of  $\text{CO}_2$  hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63: 3551-3559.
- [18] O Sari, J Hu, Sara Eiche, et al. Thermo Physical and Flow Properties of  $\text{CO}_2$  Hydrate Slurry[C]// 8th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Copenhagen, 2008.
- [19] V Ayel, O Lottin, H Peerhossaini, et al. Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art[J]. International Journal of Refrigeration, 2003, 1(26): 95-107.
- [20] Jensen E, et al. Pressure drop and heat transfers measurements with ice slurry[C]// 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on natural working fluids. West Lafayette, 2000: 521-529.
- [21] Christensen K, et al. Heat transfer measurement with ice slurry[C]// Proceedings of the IIR/IIR International (下转第8页)

## 4 结论

1) 分析了CO<sub>2</sub>双缸滚动活塞膨胀机中间通道对其效率及膨胀比的影响。2) 对CO<sub>2</sub>双缸滚动活塞膨胀机的中间通道进行了改进, 即同时减小中间通道的长度和直径。3) 实验中膨胀机的入口最优压力在26℃, 6.5MPa左右, 回收功率最高达到200W, 效率最高达到42.3%。4) 在各种实验工况下, 原膨胀机测得的膨胀比已经达到了2.2左右, 已经比较接近设计膨胀比2.5。5) 膨胀机的改进方向是减少膨胀机的内部泄漏及外部泄漏。

### 参考文献

- [1] Yang Junlan, Ma Yitai, Li Minxia, et al. Exergy Analysis of Trans-critical Carbon Dioxide Refrigeration Cycle with an Expander[J]. Energy, 2005, 30 (7) : 1162-1175.
- [2] Halozan H, Rieberer R. Heat Pump System with Ammonia as Referent[C]//The 7th HG Gustav Lorenzen Conference on Nature Working Fluids. Trondheim, Norway, 2006.
- [3] Quack H, Kraus W E, Nick J, et al. International of a Three-stage Expander into a CO<sub>2</sub> Refrigeration System[C] //The 6th HR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids. Glasgow, UK, 2004.
- [4] Lorentzen G.Revival of Carbon Dioxide as a Refrigerant [J]. Int. J Refrig., 1994, 17(5) : 292-301.
- [5] Zeng Xianyang, Ma Yitai, Liu Shengchun, et al. Testing

and Analyzing on P-V Diagram of CO<sub>2</sub> Rolling Piston Expander[C]// The 22nd International Congress of Refrigeration. Beijing, 2007.

- [6] Li Daqing, Groll Eckhard A. Trans-critical CO<sub>2</sub> Refrigeration Cycle with Ejector-expander Device[J]. Int. J Refrig., 2005, 28 (5) : 766-733.
- [7] 姜云涛. CO<sub>2</sub>跨临界水—水热泵及两级滚动活塞膨胀机的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [8] 王伟. CO<sub>2</sub>双缸滚动活塞膨胀机的结构改进和试验研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [9] 姜云涛, 马一太, 田华. CO<sub>2</sub>跨临界循环双缸滚动活塞膨胀机的设计与分析[J]. 天津大学学报, 2008, 41 (10) : 1209-1213. (Jiang Yuntao, Ma Yitai, Tian Hua. Design and Analysis of Trans-Critical CO<sub>2</sub> Cycle Based on Two-Cylinder Rolling Piston Expander[J]. JOURNAL OF TIANJIN UNIVERSITY, 2008,41 (10) : 1209-1213.)

### 作者简介

张美兰, 女(1985-), 硕士研究生, 天津大学中低温热能高效利用教育部重点实验室, 热能工程系, (022)27406040, E-mail: mlzhang@tju.edu.cn. 研究方向: CO<sub>2</sub>热泵系统。

### About the author

Zhang Meilan (1985-), female, master graduate, Thermal Energy Research Institute of Tianjin University, Key Laboratory of Medium-Low Temperature Energy Efficient Utilization of Ministry of Education, Department of Thermal Engineering, (022)27406040, E-mail:mlzhang@tju.edu.cn. Research fields: heat pump system of CO<sub>2</sub>.

(上接第4页)

Conference, IIR Commission B1, Heattransfer issues in natural refrigerants, College Park Meeting, 127-141.

- [22] Fukushima S, Takao Shingo, Ogoshi Hdiemasa, et al. Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate[R]. NKK Technical Report, 1999, 166: 65-70.
- [23] Andersson V, J Steinar Gudmundsson. Flow properties of hydrate-in-water slurries[J]. Ann. N. Y. Acad.Sci., 2000, 9(12): 322-329.
- [24] Wang Wuchang, Shuanshi Fan, Deqing Liang, et al. Experimental study on flow characters of CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>F hydrate slurry[J]International Journal of Refrigeration, 2008,31 (3): 371-378.
- [25] Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, Salem Jerbi, et al. Rheological properties of CO<sub>2</sub> hydrate slurry flow in the presence of additives[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50 (13) : 8344-8353.
- [26] 张海潮, 肖睿, 宋文吉, 等. 动态冰浆制造系统的温度与制冰特性研究[C]// 中国制冷学会2009年学术年会, 天津, 2009.
- [27] 刘妮, 刘道平, 谢应明. 水合物法高效储存二氧化碳气体的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29 (14) :

36-40. (Liu Ni, Liu Daoping, Xie Yingming. Experimental study on CO<sub>2</sub> storage by hydrate crystallization[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29 (14) : 36-40.)

- [28] Clarke, M A, Bishnoi. Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO<sub>2</sub> gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis[J]. Chem. Eng. Sci., 2004 (59) : 2983-2993.
- [29] Vysniauskas A, Bishnoi P R. A kinetic study of methane hydrate formation[J]. Chem. Eng. Sci., 1983, 38 (7) : 1061-1072.

### 通讯作者简介

刘妮, 女(1974-), 博士, 副教授, 上海理工大学能源与动力工程学院, (021)55277261, E-mail: ni-liu@hotmail.com. 研究方向: 二氧化碳气体排放控制及水合物蓄能技术应用研究。

### About the corresponding author

Liu Ni (1974-), female, Ph.D/associate professor, School of energy and power engineering, University of Shanghai for Science and Technology, (021)55277261, E-mail: ni-liu@hotmail.com. Research fields: Control of CO<sub>2</sub> emission and cool storage technology by gas hydrate.