

研究论文

纳米石墨冷冻油对 R600a 冰箱的性能影响

娄江峰¹, 张华¹, 王瑞祥²

(¹上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093; ²北京建筑大学环境与能源工程学院, 北京 100044)

摘要: 采用硅烷偶联剂 KH570 对纳米石墨进行表面改性, 配制了稳定性良好的纳米石墨冷冻油。依据国家标准搭建了冰箱性能测试实验台, 对采用 0、0.05 和 0.1%(质量分数) 纳米石墨冷冻油的冰箱性能进行全面测量和分析。实验结果表明: 加入纳米石墨冷冻油后, 冰箱可以稳定安全运行, 且冷却速度、压缩机吸排气压力、冷藏和冷冻温度均有一定降低。其中采用 0.1% 纳米冷冻油时, 冰箱耗电量降低 4.55%, 冷冻能力也有所提升, 且运行 15 d 内可维持节能效果。

关键词: 纳米冷冻油; 分散; 纳米粒子; 表面活性剂; 降温时间; 耗电量

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.02.021

中图分类号: TB 61⁺2; TB 383

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 02—0516—06

Performance evaluation of graphite nanolubricant in domestic refrigerator employing R600a refrigerant

LOU Jiangfeng¹, ZHANG Hua¹, WANG Ruixiang²

(¹School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; ²School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: Nanolubricants with good stability were prepared by modifying graphite nanoparticles with silane coupling agent KH570. A refrigerant test system was built based on the National Standard of China to test and evaluate the performance of a domestic refrigerator using nanolubricants with mass fractions of 0, 0.05 and 0.1%. The results show that graphite nanolubricants work normally and safely in the refrigerator. The pull down time, compartment temperatures for storage of fresh food and frozen food, suction pressure, and discharge pressure were reduced to a certain extent. In addition, power consumption of the refrigerator was decreased by 4.55% using graphite nanolubricant with a mass fraction of 0.1%, while freeze capacity was also improved. The effect of energy saving was maintained in an operation for 15 d.

Key words: nanolubricant; dispersion; nanoparticles; surfactants; pull down time; power consumption

引 言

将纳米粒子分散到冷冻油或制冷剂中制备稳定性良好的纳米流体, 是纳米材料应用于制冷机以提高系统效率和可靠性的途径之一。选择合适的纳

米粒子, 对其进行表面改性, 可以稳定地分散在冷冻油中^[1]。同时将纳米冷冻油应用于制冷压缩机中可提高家用冰箱^[2-3]、家用空调^[4]的能效和制冷量, 减小制冷系统的不可逆损失^[5]以及提高蒸汽压缩式制冷系统的性能系数^[6]。在小型制冷装置中, 冷冻

2013-05-06 收到初稿, 2013-06-17 收到修改稿。

联系人: 张华。第一作者: 娄江峰 (1985—), 男, 博士研究生。

基金项目: 上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1101); 上海市重点学科建设项目(S30503)。

Received date: 2013-05-06.

Corresponding author: Prof. ZHANG Hua, Zhanghua3000@163.com

Foundation item: supported by the Innovation Fund Project For Graduate Student of Shanghai (JWCXL1201) and Shanghai Leading Academic Discipline Project (S30503).

油起着压缩机内部润滑、密封和传热的作用, 且部分与制冷剂一起循环。

纳米粒子的添加会改变冷冻油的黏度和密度^[7-8], 提高冷冻油/制冷剂的传热性能^[9-11]。Lee 等^[12-13]发现添加纳米富勒烯的冷冻油在压缩机轴承上的摩擦系数明显降低, 提高了压缩机的能效和可靠性。Kedzierski 等^[14]研究了纳米 GuO 冷冻油/R134a 混合物的池沸腾换热特性, 发现当油的质量分数为 0.5% 时, 添加纳米粒子的含油 R134a 传热强化率达 50%~275%。此外, 在矿物冷冻油中添加纳米粒子, 可以改善其与 HFC 制冷剂的相溶性, 使含油制冷剂饱和和蒸气压降低^[15]。而添加纳米 TiO_2 , 可以改善 HFC 类制冷剂与制冷系统材料的相容性以及矿物油的相溶性^[16]。这些研究都佐证了纳米冷冻油在制冷系统中应用的可行性。

冰箱运行时, 一部分冷冻油会随制冷剂一起循环且始终处于液态, 因此稳定性良好的纳米冷冻油可防止纳米粒子在冰箱各部件的沉淀, 以提高系统的稳定性。相比于金属氧化物和其他非金属纳米材料, 纳米石墨抗磨减摩性能优越^[17], 其热导率远高于冷冻油和制冷剂达 $110 \sim 190 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[18], 同时价格便宜, 易于获得。因此, 纳米石墨冷冻油具有改善压缩机运行可靠性, 强化含油制冷剂在蒸发器和冷凝器内换热的潜力, 需要通过实验验证。

本文在配制了稳定性良好的纳米石墨冷冻油的基础上, 将其加入压缩机中同时不改变冰箱其他部件, 对采用 3 种质量分数的纳米冷冻油的冰箱进行了冷却速度、耗电量和冷冻能力实验, 为纳米冷冻油在制冷系统中的应用提供必要的数据基础。

1 纳米冷冻油的制备和稳定性

纳米冷冻油的制备采用两步法, 首先采用表面活性剂对纳米石墨进行表面改性, 然后将其加入冷冻油中进行磁力搅拌和超声分散等步骤使其稳定分散。冷冻油和纳米材料分别是 SUNISO 3GS 和北京德科岛金科技有限公司生产的纳米石墨粉体, 其粒径为 35 nm, 纯度为 99.9%。

纳米冷冻油的制备步骤为: 将 2 g 表面活性剂和 0.2 g 纳米石墨加入 40 g 无水乙醇中, 超声分散 12 h, 然后抽滤, 期间用无水乙醇清洗滤饼; 将滤饼放入真空干燥箱中, 在 80℃ 下真空干燥 4 h, 粉碎滤饼即得到表面改性纳米石墨粉体; 称取一定

量的改性纳米石墨粉体, 加入冷冻油中, 50℃ 下磁力搅拌 0.5 h 后, 超声分散 6 h, 即得到纳米冷冻油。

图 1 是采用 4 种表面活性剂改性纳米石墨后配制的纳米冷冻油, 改性纳米石墨的质量分数为 0.1%, 在制备初和 60 d 后的沉降观测照片。表面活性剂从左起分别为硅烷偶联剂 KH570、十八醇、油酸乙酯、三油酸甘油酯。从图中看出, 采用 KH570 改性纳米石墨, 在冷冻油中分散稳定性良好且能保持长时间稳定。最终选定质量分数为 0.05% 和 0.1% 的纳米石墨冷冻油, 用于冰箱性能实验。

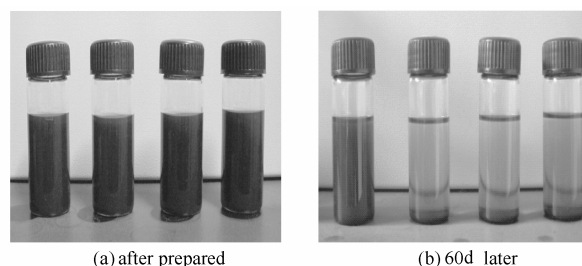


图 1 不同制备方案的纳米石墨冷冻油沉降照片

Fig.1 Sedimentation of graphite nanolubricants prepared in different means

2 实验装置和实验过程

冰箱性能测试系统按照国家标准 GB/T 8059.1-4—1995 搭建, 由测试环境室、温湿度控制系统、电控及数据采集测量系统构成。由 PID 控制器、PLC 控制器、温湿度传感器组成的控制系统, 调节加热器、制冷系统、加湿器和循环风机控制环境室内温湿度以实现设定工况。其中, 实验系统的环境室温度和湿度 24 h 内波动为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 和 $\pm 2\%$, 如图 2

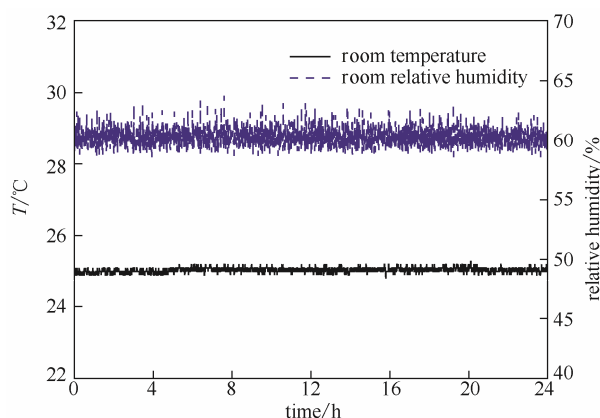


图 2 实验室内温度与相对湿度波动

Fig.2 Fluctuation of temperature and relative humidity in test room

所示。

实验冰箱为海尔 BCD-206TAS 双门冰箱，总容积 206 L，制冷剂为 R600a，充灌量为 44 g。冰箱的冷藏室、冷冻室、蒸发盘管、冷凝盘管和压缩机等部件均布有热电偶，压缩机进排气处安装压力传感器，具体细节如图 3 所示。其中冷冻室温度是在负载 M 包（中心装有热电偶，质量为 500 g，冻结点为 -5°C 的实验包）中测得。实验测试元件的性能参数列于表 1。

表 1 测试部件性能参数

Table 1 Parameter of measurement equipment

Device	Model	Accuracy	Range
thermocouple	CHINO type T	$\pm 0.15^{\circ}\text{C}$	$-50\sim 100^{\circ}\text{C}$
pressure sensor	TM NS-II	$\pm 0.25\%$	$0\sim 0.4\text{ MPa}, 0\sim 2\text{ MPa}$
digital Watt	YOKOGAWA WT230	$\pm 0.1\%$	$>5\text{ mA}$

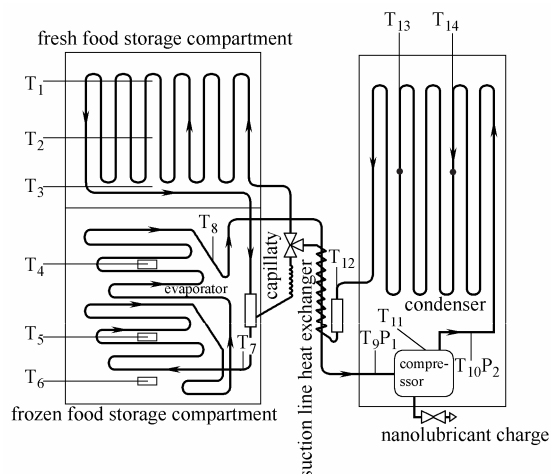


图 3 冰箱实验测点布置

Fig.3 Schematic diagram of experimental refrigerator

实验主要测试了冰箱的降温速度、耗电量、压缩机性能和冷冻能力等。实验过程中，需要精确控制制冷剂的充灌量，更换纳米冷冻油时采用高压氮气冲洗冰箱管路以减少因冷冻油残留带来的影响。冰箱电流和各个测点的温度每 30 s 记录一次，压缩机吸排气压力每 5 s 采集一次，冰箱性能参数采用 5 次实验取平均值的形式以减小误差。实验顺序为：首先进行纯冷冻油 R600a 冰箱的性能实验，周期为 20 d，先进行 3 次 32°C 工况降温实验，然后冰箱在 25°C 工况下稳定运行 15 d，期间进行 3 次冷冻性能实验；然后进行不同纳米冷冻油的冰箱性能实验，按质量分数由低到高的顺序进行，每组实验的周期为 20 d。

3 实验结果与分析

3.1 冷却速度对比

依据国家标准，冷却速度为环境温度在 32°C 时，冰箱在空载的情况下连续运行，冷藏室和冷冻室内空气的瞬时温度从 32°C 达到 5°C 和 -18°C 所需的时间。图 4 是冰箱冷冻室内 3 个温度点随时间变化的平均温度曲线，从图中可以看出，使用纳米石墨质量分数为 0、0.05% 和 0.1% 的冷冻油的冰箱冷冻室降温时间分别为 92、81 和 78 min。采用 0.05% 和 0.1% 的纳米冷冻油使降温时间分别降低了 11.96% 和 15.21%，且在相同时间内冷冻室的温度更低。

冰箱冷藏室的降温速度也表现出相同的趋势，如图 5 所示，采用 3 种不同浓度纳米冷冻油的冰箱冷藏室降温时间分别为 212、191 和 185 min。相对

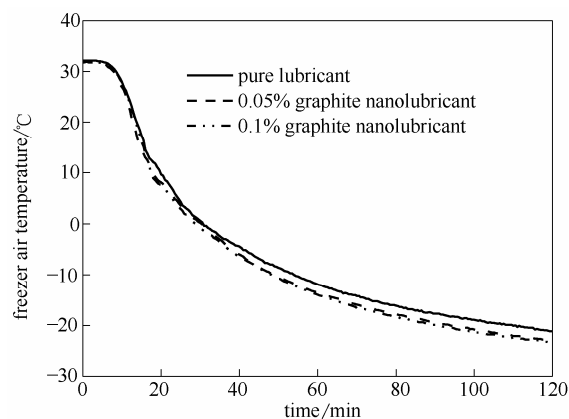


图 4 冷冻室降温时间对比

Fig.4 Comparison on pull down time of frozen food storage compartment

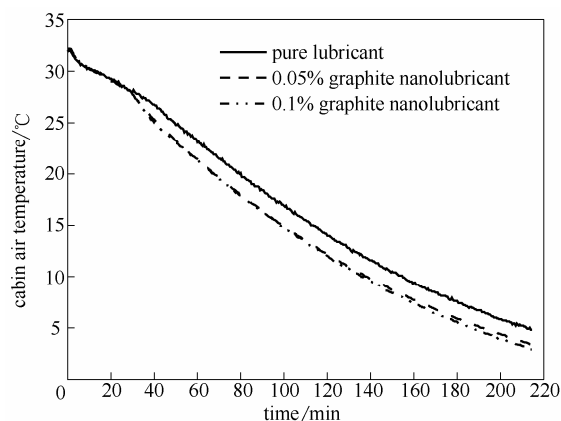


图 5 冷藏室温度降温对比

Fig.5 Comparison on pull down time of fresh food storage compartment

于纯冷冻油, 采用 0.05% 和 0.1% 的纳米冷冻油使降温时间分别降低了 9.91% 和 12.74%。在 212 min 内, 3 次实验中冷藏室的温度分别达到 5℃、3.6℃ 和 3.1℃, 同时 3 次实验对应的耗电量为 0.283、0.285 和 0.286 kW·h。由此可知, 在相同时间内, 耗电量相近的情况下, 冰箱的冷冻和冷藏温度随着冷冻油中纳米石墨含量的增加而降低。

3.2 冰箱性能参数对比

在环境温度为 25℃, 湿度 60% 工况下, 对采用质量分数为 0、0.05% 和 0.1% 的纳米冷冻油的冰箱稳定运行的性能参数进行了监测。压缩机排气温度是冰箱稳定运行的一个重要参数, 会影响压缩机部件和冷冻油的稳定性和可靠性。图 6 是排气温度在一个启停周期内的变化曲线, 从图中可以看出, 添加纳米石墨后压缩机的最大排气温度分别降低了 2.78℃ 和 2.24℃, 而使用 0.05% 和 0.1% 的纳米冷冻油时排气温度降低的幅度大致相同。

图 7、图 8 分别示出了压缩机排气和吸气压力在采用不同浓度纳米冷冻油时的变化, 由图可见, 压缩机的排气和吸气压力均随着纳米冷冻油浓度的提高而降低, 且排气压力的降低幅度更大。使用 0.05% 和 0.1% 的纳米冷冻油后, 排气压力分别降低 11.5% 和 12.4%, 同时最低吸气压力分别降低了 4.1%

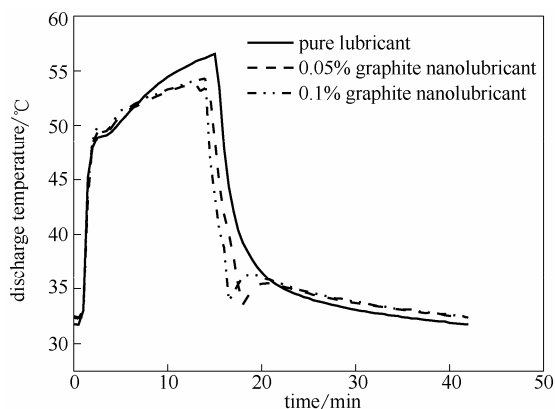


图 6 压缩机排气温度对比

Fig.6 Comparison on discharge temperature of compressor

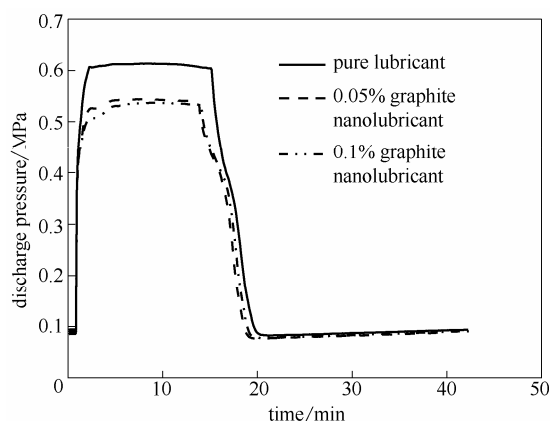


图 7 压缩机排气压力对比

Fig.7 Comparison on discharge pressure of compressor

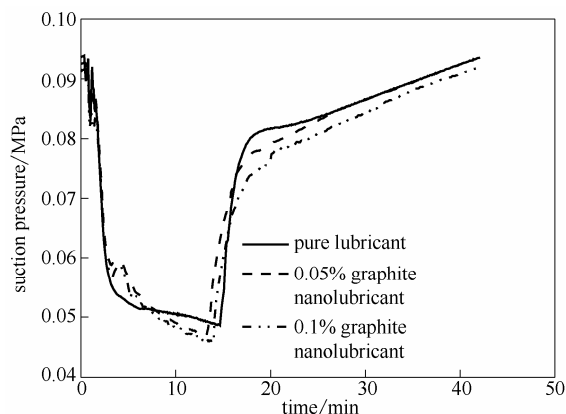


图 8 压缩机吸气压力对比

Fig.8 Comparison on suction pressure of compressor

表 2 采用不同浓度纳米冷冻油的冰箱稳定运行参数对比

Table 2 Comparison on operation parameters of refrigerator using nanolubricants with different mass fraction

Mass fraction /%	On-time rate /%	Suction pressure /kPa	Discharge pressure /kPa	Compressor temperature /℃	Chill temperature /℃	Freezer temperature /℃	Evaporator temperature /℃	Condenser temperature /℃	Room temperature /℃
0	33.72	50.9	610.7	44.23	4.71	-18.12	-24.69	41.82	25.09
0.05	31.76	49.9	540.2	43.82	4.64	-18.34	-25.52	38.71	24.92
0.1	31.39	49.2	535.1	43.97	4.55	-18.92	-26.17	38.19	25.14

一方面改善了冷冻油的抗磨减摩性能使活塞的摩擦副减小且不易磨损,改善了冷冻油的传热性能使压缩机的机壳温度降低,有利于降低冰箱的能耗^[20],延长压缩机的使用寿命和可靠性;另一方面,低含量的纳米材料能明显提高含油制冷剂的流动沸腾换热性能^[21],一部分纳米冷冻油和制冷剂一起循环,提高了含油制冷剂的蒸发、冷凝换热性能,从而提高冰箱系统的整体性能系数。此外,纳米石墨对冷冻油润滑与传热性能的影响程度和机理,将在后续的研究中展开。

在 25℃ 工况下,对 0、0.05% 和 0.1% 的纳米冷冻油在冰箱中使用时的耗电量进行了测量,分别测量了冰箱稳定后第 1、5、10 和 15 d 的耗电量如图 9 所示。耗电量由功率计采集,为 24 h 且包含完整控制周期和化霜周期的数值。采用 0.05% 和 0.1% 纳米冷冻油后,冰箱耗电量明显降低,平均值分别减少 3.54% 和 4.55%,并且随着纳米石墨含量的增加,冰箱的节能效果略有增强。运行 15 d 后,采用纳米冷冻油的冰箱稳定安全运行,且节能效果依然明显。

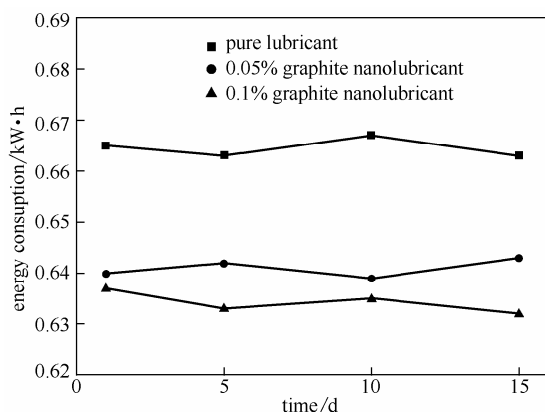


图 9 采用不同浓度纳米冷冻油的冰箱耗电量对比

Fig.9 Comparison on power consumption of refrigerator using nanolubricants with different mass fraction

3.3 冷冻性能对比

在 25℃ 和 60% 湿度的工况下,冰箱稳定运行时,在冷冻室内装入负载 M 包,测量其从 25℃ 降到 -18℃ 的所需时间。冰箱冷冻室装入 9 个 M 包,其平均温度的变化曲线如图 10 所示。由图可知,采用纳米冷冻油的冰箱冷冻速度更快,冷冻能力更强,冷冻温度更低。在加入 M 包 22 h 后,温度分别达到 -18、-18.3 和 -18.5℃,而耗电量分别为 0.978、0.950 和 0.939 kW·h。说明纳米石墨冷冻油使冰箱冷冻速度加快,能效也得到一定的提高。

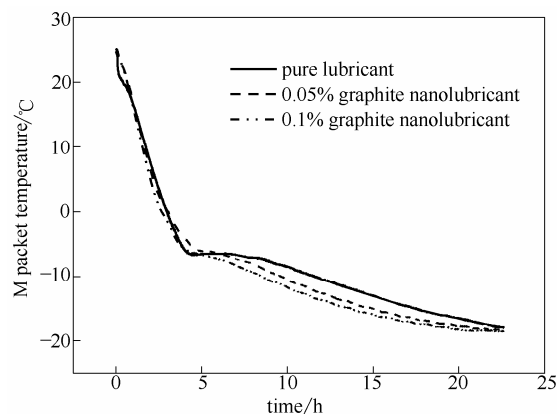


图 10 冷冻室 M 包降温速度对比

Fig.10 Comparison on pull down velocity of M packet in frozen food storage compartment

4 结 论

采用表面改性的方法制备了稳定性良好的纳米石墨冷冻油,并将其应用于 R600a 冰箱中进行了全面的实验研究,得到如下结论。

(1) 采用硅烷偶联剂 KH570 表面改性的纳米石墨可以长期稳定分散在矿物冷冻油中。

(2) 采用纳米冷冻油后,冰箱冷却速度明显加快,压缩机吸排气压力有所降低,冷藏、冷冻温度和冷冻能力等参数均得到一定优化。

(3) 采用纳米石墨冷冻油的冰箱在 15 d 内稳定安全运行,且采用 0.1% 纳米石墨冷冻油时平均耗电量降低 4.55%。

References

- [1] Wang Ruixiang(王瑞祥), Wu Qingping(吴清平), Xie Guozhen(谢国珍), Wu Yezheng(吴业正). Dispersion stability of nano-NiFe₂O₄ powders in refrigeration lubricant oil [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61**(S2):001-008
- [2] Bi Shengshan, Shi Lin, Zhang Lili. Application of nanoparticles in domestic refrigerators [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, **28**(13/14):1834-1843
- [3] Bi Shengshan, Guo Kai, Liu Zhigang, Wu Jiangtao. Performance of a domestic refrigerator using TiO₂-R600a nano-refrigerant as working fluid [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, **52**(1): 733-737
- [4] Wang Ruixiang, Wu Qingping, Wu Yezheng. Use of nanoparticles to make mineral oil lubricants feasible for use in a residential air conditioner employing hydro-fluorocarbons refrigerants [J]. *Energy and Buildings*, 2010, **42**(11): 2111-2117
- [5] Venkataramana Murthy V Padmanabhan, Senthilkumar Palanisamy. The use of TiO₂ nanoparticles to reduce refrigerator IR-reversibility [J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, **52**(1):122-132
- [6] Sabareesh R K, Gobinath N, Sajith V, Das S, Sobhan C B. Application of TiO₂ nanoparticles as a lubricant-additive for vapor compression refrigeration systems — an experimental investigation

- [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2012, **35**(7):1989-1996
- [7] Kedzierski M A. Viscosity and density of CuO nanolubricant [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2012, **35**(7):1997-2002
- [8] Kole M, Dey T K. Enhanced thermophysical properties of copper nanoparticles dispersed in gear oil [J]. *Applied Thermo Engineering*, 2013, **56**(1/2): 45-53
- [9] Peng Hao, Ding Guoliang, Hu Haitao, Jiang Weiting, Zhuang Dawei, Wang Kaijiang. Nucleate pool boiling heat transfer characteristics of refrigerant/oil mixture with diamond nanoparticles [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010, **33**(2):347-358
- [10] Bi Shengshan(毕胜山), Shi Lin(史琳). Flow boiling heat transfer of TiO_2 and HFC134a mixture in a horizontal tube [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, **59** (S2): 104-108
- [11] Sun Bin(孙斌), Qian Zheng(钱铮). Boiling heat transfer characteristics of nano-refrigerant CuO/R141b flowing in smooth tube [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2012, **63**(3):733-739
- [12] Lee Kwangho, Hwang Yujin, Cheong Seongir, Kwon Laeun, Kim Sungchoon, Lee Jaekeun. Performance evaluation of nano-lubricants of fullerene nanoparticles in refrigeration mineral oil [J]. *Current Applied Physics*, 2009, **9**(1):128-131
- [13] Lee Jaekeun, Cho Sangwon, Hwang Yujin, Lee Changgun, Kim Soo H. Enhancement of lubrication properties of nano-oil by controlling the amount of fullerene nanoparticle additives [J]. *Tribology Letters*, 2007, **28**(2): 203-208
- [14] Kedzierskia M A, Gong M. Effect of CuO nanolubricant on R134a pool boiling heat transfer [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2009, **32**(5): 791-799
- [15] Zou Debao(邹德宝), Wang Ruixiang(王瑞祥), Li Shuqin(李淑琴), et al. Impact of nanoparticles ($n\text{-TiO}_2$ (r)) on the performance of a refrigerating system using HFC/mineral oil as working fluids [J]. *Journal of Engineering Thermophysics* (工程热物理学报), 2006, **27** (s1): 37 - 40
- [16] Bi Shenshan(毕胜山), Shi Lin(史琳), Yong Hanlin(雍翰林), Wang Ruixiang(王瑞祥). Investigation on materials compatibility using nanoparticles additive in refrigerating system [J]. *Journal of Refrigeration* (制冷学报), 2006, **27**(6):1-4
- [17] Lee Chang-Gun, Hwang Yu-Jin, Choi Young-Min, Lee Jae-Keun, Choi Cheol, Oh Je-Myung. A study on the tribological characteristics of graphite nano lubricants [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2009, **10**(1): 85-90
- [18] Cheng Lixin, Liu Lei. Boiling and two-phase flow phenomena of refrigerant-based nanofluids: fundamentals, applications and challenges [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2013, **36**(2): 421-446
- [19] Yong Hanlin(雍翰林), Bi Shengshan(毕胜山), Shi Lin(史琳). Experiment research on the different TiO_2 nanoparticles concentrations for HFC134a/mineral oil refrigerator [J]. *Journal of Engineering Thermophysics* (工程热物理学报), 2008, **29**(1):25-27
- [20] Clito F Afonso. Household refrigerators: forced air ventilation in the compressor and its positive environmental impact [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2013, **36**(3): 904-912
- [21] Henderson Kristen, Park Young-Gil, Liu Liping, Jacobi Anthony M. Flow-boiling heat transfer of R-134a-based nanofluids in a horizontal tube [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, **53**(5/6):944-951