



بررسی ترمودینامیکی هیدرات های گازی تشکیل شده در حضور گازهای تبریدی

ابوالفضل محمدی^{۱*}، امین جودت^۲، مجتبی نجفیان^۳

۱- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه بجنورد، بجنورد

۲- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه بجنورد، بجنورد

۳- رئیس اداره پژوهش، دانشگاه جامع علمی کاربردی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

* mohammadi.a@ub.ac.ir

چکیده

هیدرات های گازی تکنولوژی جدیدی برای ذخیره سازی سرما هستند. این ترکیبات میزان ذخیره سازی بالایی داشته و دمای تغییر فازشان نسبت به آب بالاتر است پایداری سیکل حرارتی و خواص انتقال حرارتی هیدرات های گازی در مقایسه با نمک های اوتکتیک بهتر بوده که باعث می شود استفاده از این ترکیبات به عنوان ابزاری برای ذخیره سازی سرما در سیستم های تهویه مطبوع توجیه قابل توجهی داشته باشد. در کار حاضر هیدرات های تشکیل شده در حضور گازهای تبریدی به عنوان ابزاری مناسب برای ذخیره سازی سرما معرفی می شود. داده های تعادلی بهترین گازهای تبریدی اندازه گیری شده توسط محققین در این تحقیق آورده شده است و فشار تعادلی هیدرات تشکیل شده در حضور گازهای تبریدی مختلف بررسی و مقایسه شده اند. همچنین روش های مختلف سرمایش پایه هیدرات توسعه داده شده توسط پژوهشگران مختلف بررسی می شود و نقاط ضعف و قوت هر یک از این روش های سرمایش توضیح داده شد.

کلیدواژگان: ذخیره سازی سرما، تهویه مطبوع، هیدرات، گازهای تبریدی

Thermodynamic Study of Refrigerant Hydrate Formation

Abolfazl Mohammadi^{1*}, Amin Jodat², Mojtaba Najafian³

1- Department of Chemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran.

2- Department of Mechanical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran.

3- Mechanical Engineering, Applied Science University of North Khorasan, Bojnord, Iran

* mohammadi.a@ub.ac.ir

Received: 13 February 2019 Accepted: 6 July 2019

Abstract

Clathrate hydrate is a new technology to store the cold energy in air conditioning systems. These compounds offer a high cold storage density. The phase change temperature of clathrate hydrates is more than water. On the other hand, these compounds offer better heat transfer properties and improved cyclic stability, compared to eutectic salts. These appropriate properties of clathrate hydrates made these compounds as promising potential for cold storage air conditioning systems. In this study, we investigated the refrigerant hydrate formation as a potential to store the cold energy. The equilibrium data reported by researchers are collected and the effect of various additives on their phase equilibria are investigated. A comparison between the dissociation pressure of hydrate formed in presence of some refrigerant are undertaken. Finally, the various methods of hydrate-based refrigeration systems reported in literature are collected along with their advantages and drawbacks.

Keywords: Cold storage; Air conditioning; Hydrates; Refrigerants.

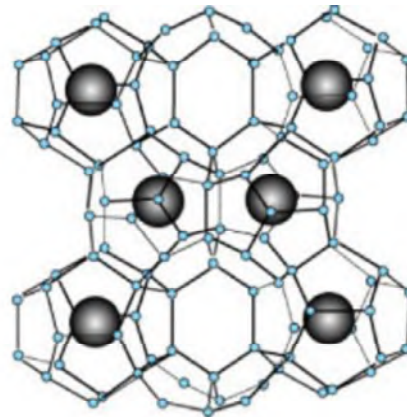


۱- مقدمه

سیستم‌های تهویه مطبوع تجهیز شده به ذخیره سازهای سرما با جا به جایی پیک مصرف برق، قادرند فشار اعمال شده به شبکه تأمین و توزیع برق را در ساعات اوج مصرف برق و به ویژه در فصل تابستان تعدیل کنند.

آب و یخ به خاطر قیمت مناسب و امنیت بالا مرسوم‌ترین ابزارهای ذخیره ساز سرما هستند. با این وجود میزان ذخیره سازی سرما در آب کم بوده که باعث می‌شود برای تأمین سرمای مورد نیاز، به حجم زیادی از آب احتیاج داشته باشیم. یخ در صفر درجه سانتی‌گراد تشکیل و ذوب می‌شود، در نتیجه چیلرهای موجود در سیستم‌های تهویه مطبوع برای تولید یخ باید در دماهای تبخیر پایین‌تری کار کنند که باعث کاهش ضریب عملکرد آن‌ها خواهد شد.

هیدرات‌های گازی (هیدرات‌های کلاتریت) ترکیبات کریستالی پایداری هستند که از تماس مولکول‌های آب با برخی از مولکول‌های گازی با اندازه‌ی مناسب و تحت شرایط ترمودینامیکی مناسب (دماهای پایین و فشارهای بالا) تشکیل می‌شوند [۱، ۲]. مولکول‌های آب به خاطر داشتن پیوند هیدروژنی، شبکه‌های مجازی تشکیل داده که برخی از مولکول‌های گازی مانند متان، اتان، پروپان، نیتروژن، کربن دی‌اکسید و ... می‌توانند در این شبکه‌ها به دام افتاده و هیدرات‌های گازی تشکیل دهند [۱، ۲]. نمونه‌ای از حفرات ناشی از پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و همچنین نمونه‌ای از مولکول‌های گازی به دام افتاده درون حفرات هیدرات‌های گازی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ نمایی از به دام افتادن مولکول‌های گازی درون حفرات هیدرات [۲]

هیدرات‌های گازی با داشتن انتالپی تغییر فاز نزدیک به یخ و دمای تغییر فاز بین ۵ تا ۱۲ درجه سانتیگراد، تطابق بسیار خوبی با شرایط عملیاتی سیستم‌های تهویه مطبوع مرسوم دارند. بعلاوه هیدرات‌های گازی قابلیت ذخیره و تخلیه انرژی با تماس مستقیم را داشته که باعث می‌شود بازدهی انتقال حرارتی در ذخیره ساز سرما به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کند. خواص مولکولی برخی از گازهای تشکیل دهنده‌ی هیدرات در جدول ۱ آورده شده است [۳].

به طور معمول مطالعات انجام شده در حوزه‌ی هیدرات‌های گازی توسط محققین به ویژگی‌های زیر معطوف شده است:

- شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های گازی به منظور تطابق با شرایط سیستم‌های ذخیره ساز سرما
- انتالپی تغییر فاز این ترکیبات به منظور افزایش میزان ذخیره سازی سرما

- شاخصه‌های سینتیکی تشکیل هیدرات مانند سرعت رشد و زمان القا برای پیش بینی سرعت ذخیره سازی سرما

جدول ۱ ویژگی‌های برخی مولکول‌های میهمان تشکیل دهنده هیدرات [۳]

گاز	ساختار هیدرات	فشار تعادلی تشکیل هیدرات (bar) در ۲۷۳K	دمای ذوب (K)	دمای جوش (K)
CH ₃ F	SI	۲	۱۳۱	۱۹۵
CH ₂ F ₂	SI	۲	۱۳۷	۲۲۱
CHF ₃	SI	۳	۱۱۸	۱۹۱
CF ₄	SI	۴۲	۸۹	۱۴۵
CH ₄	SI	۲۵	۹۱	۱۱۲
C ₂ H ₆	SI	۵	۹۰	۱۸۵
C ₃ H ₈	SII	۲	۸۵	۲۳۱
CO ₂	SI	۱۲	۱۹۵	-
H ₂ S	SI	۱	۱۸۸	۲۱۳
O ₂	SII	۱۱۹	۵۵	۹۰
N ₂	SII	۱۵۹	۶۳	۷۷
Ar	SII	۱۰۵	۸۴	۸۷
Kr	SII	۱۵	۱۱۶	۱۲۰
Xe	SI	۲	۱۶۱	۱۶۵

۲- هیدرات‌های گازی تبریدی

بیشتر گازهای تبریدی قابلیت تشکیل هیرات‌های گازی را دارند. هیدرات‌های HFC به طور گسترده‌ای از سال ۱۹۹۴ مورد مطالعه قرار گرفت [۴]. هاشیموتو و همکارانش داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات HFC-134a و HFC-125 را اندازه‌گیری کردند [۵]. آنها نشان دادند که HFC-134a کمترین فشار تعادلی تشکیل هیدرات را دارد. انتالپی تجزیه‌ی سه نوع هیدرات HFC در نزدیکی نقطه‌ی ذوب حدود ۱۴۰ kJ/mol بود. با این وجود استفاده از CFC و HCFC‌ها به علت داشتن پتانسیل تخریب لایه اوزون به تدریج ممنوع شده است. ویژگی‌های دیگر برخی از هیدرات‌های گازی تبریدی در جدول ۲ آورده شده است.

گاهی هیدرات‌های کلاتریت تک‌گازی نمی‌توانند همه‌ی شرایط لازم برای استفاده به عنوان ذخیره ساز سرما در سیستم‌های تهویه مطبوع را فراهم کنند. به همین دلیل از هیدرات‌های مخلوط‌گازی (هیدرات‌های چندگانه) برای ارضای شرایط لازم ذخیره سازی انرژی استفاده می‌شود [۸-۶].

فشار تعادلی هیدرات‌های چندگانه، به نسبت اجزای استفاده شده در مخلوط‌گازی بستگی دارد. پژوهش‌های آکیا^۱ و همکارانش نشان داد دما و فشار بحرانی تجزیه‌ی هیدرات برای مخلوط‌گازی HFC-32 و HFC-125 با درصد‌های جرمی ۰، ۵۲/۴۹ و ۱۰۰ درصد از HFC-32 به ترتیب ۲۸۴/۳۹ کلوین - ۹/۴۴ بار، ۲۹۱/۵۵ کلوین - ۱۴/۲۹ بار و ۲۹۴/۰۹ کلوین - ۱۴/۸۴ بار بوده و مقدار انتالپی این مخلوط‌ها به ترتیب ۱۳۵، ۷۸/۵ و ۷۱/۶ کیلوژول بر مول است [۹]. کوبایاشی^۲ و همکارانش داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات را برای سیستم‌های یک، دو و سه‌گازی شامل گازهای HFC-32، HFC-125 و HFC-134a اندازه

^۱Kobayashi

^۱Clathrate Hydrates
^۲Akia

گیری کردند [۱۰]. نتایج آزمایش آنها نشان داد مقدار ضریب عملکرد (COP) هیدرات مخلوط گازی بیشتر از ضریب عملکرد HFC-22 بوده و باعث کاهش مصرف انرژی به میزان حدود ۱۵٪ شد.

جدول ۲ خواص گازهای تیریدی تشکیل دهنده ی هیدرات

مرجع	GWP#	ODP@	حلالیت در آب در دمای ۲۵ °C (mg/kg)	انتالپی تشکیل (kJ/kg)	فشار بحرانی (bar)	دمای بحرانی (°C)	فرمول مولکولی	گاز
[۱۱]	۷۰۰	۰/۰۸۶	۵۰۹	۳۴۴	۴۲/۵	۲۰۴/۱۵	CH3CCI2F	HFC-141b
	۲۴۰۰	۰/۰۴۳	۱۴۰	۳۴۹	۲۲۸	۱۳۶/۴۵	CH3CCIF2	HFC-142b
[۱۰-۱۴, ۴]	۱۳۰۰	.	۱۵۰	۳۵۸	۴۰/۵۹	۱۰۱/۰۶	CH2FCF3	HFC-134a
[۱۵, ۱۴]	۳۸۰۰	.	-	۳۸۳/۹	۳۷/۷۶	۷۲/۸۹	CH3CF3	HFC-143a
[۱۴-۱۷, ۱۰, ۴]	۳۴۰۰	.	۹۰	۳۶۲	۳۶/۳۱	۶۶/۲۵	CHF2CF3	HFC-125
[۱۳-۱۷, ۱۱]	۱۲۰	.	۲۸۰	۳۸۳	۴۵/۱۷	۱۱۳/۲۶	CH3CHF2	HFC-152a
[۱۸, ۱۴]	۳۲۲۰	.	۲۶۰	۱۳۲/۶	۲۹/۸۰	۱۰۲/۸۰	CF3CHF2	HFC-227ea
[۲۰, ۱۹]	۶۳۰۰	.	-	-	۳۲/۰۰	۱۲۴/۹۲	CF3CH2CF3	HFC-236fa
[۱۹, ۱۸]	۷۱۰	.	-	-	۳۵/۰۱	۱۳۹/۲۹	CF2CHF2	HFC-236ea
[۲۰-۲۲]	۸۲۰	.	-	-	۳۶/۵۱	۱۵۴/۳۵	CF3CH2CHF2	HFC-245fa
[۲۳]	۸۴۰	.	۱۷۰۰	-	۳۴/۸۹	۲۰۴/۵۵	CF3CH2CF2CH3	HFC-365mfc
[۱۷, ۱۴, ۱۰, ۴]	۶۷۵	.	۳/۴	۳۹۰/۵	۵۷/۷۷	۷۸/۱۱	CH2F2	HFC-32
[۲۵, ۲۴]	۱۱۷۰۰	.	۱۰۰	۲۴۰	۴۸/۱۵	۲۵/۸۵	CHF3	HFC-23

@ پتانسیل تخریب لایه ی ازن

پتانسیل گرمایش زمین

در سال های اخیر نشان می دهد مخلوط های گازی HFC-134a/HFC-141b [۲۷] HFC-32/HFC143a/HHC-134a [۲۸] HFC-134a-سیکلوپنتان [۲۹] پتانسیل استفاده در کاربردهای ذخیره سازی سرما را دارند. خواص هیدرات های تشکیل شده از مخلوط برخی از گازهای تیریدی در جدول ۳ آورده شده است.

لیم و همکارانش هیدرات های تشکیل شده از مخلوط گازی هیدروکربن- گاز تیریدی را بررسی کردند [۲۶]. آنها نشان دادند در دمای K ۲۷۳/۱۵ با افزایش غلظت پروپان در مخلوط گازی پروپان - HFC-227ea فشار فشار تعادلی تشکیل هیدرات مخلوط گازی از ۱/۹۵ bar تا ۴/۷۶ bar افزایش می یابد. در حالی که در دمای ۲۸۳/۱۵ کلون، فشار تعادلی تشکیل هیدرات از ۲/۸ bar تا ۶/۳۲ bar افزایش خواهد یافت. علاوه بر این تحقیقات پژوهشگران

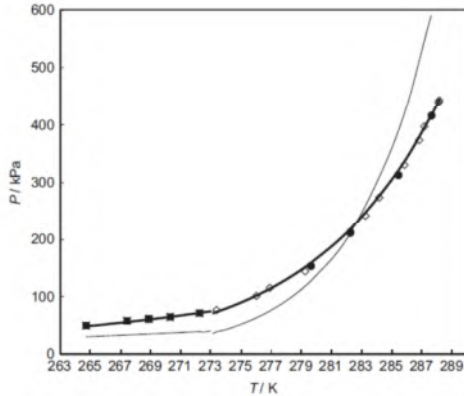
جدول ۳ ویژگی های مخلوط گازهای تیریدی [۳۰, ۳]

HFC	اجزای مخلوط	نسبت های مولی	دمای بحرانی (K)	فشار بحرانی (bar)	ODP	GWP
R410a	R22/152a/124	۵۳/۱۳/۳۴	۱۰۷/۳	۴۶/۱	.	۱۰۱۸
R410b	R22/152a/124	۶۱/۱۱/۲۸	۷۲/۵	۴۹/۵	.	۱۲۲۱
R404a	R125/143a/134a	۴۴/۵۲/۴	۷۲/۱	۳۷/۴	.	۳۹۲۲
R407a	R32/125/134a	۲۰/۴۰/۴۰	۷۵/۷	۴۲/۴	.	۲۱۰۷
R407b	R32/125/134a	۱۰/۷۰/۲۰	۷۴/۴	۴۰/۸	.	۲۸۰۴
R407c	R32/125/134a	۲۳/۲۵/۵۲	۸۶/۷	۴۶/۲	.	۱۷۷۴
R408a	R125/143a/22	۷/۴۶/۴۷	۸۳/۸	۴۴/۲	.	۳۰۳۶
R507a	R125/143a	۵۰/۵۰	۷۰/۹	۳۷/۹	.	۳۹۸۵

.Lim

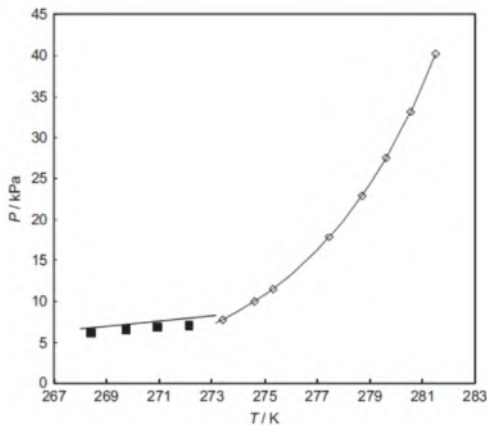


فشار تعادلی تشکیل هیدرات R-32 در بازه‌ی دمایی ۲۷۵ تا ۲۸۵ کلوین، حدود ۲۰۰ تا ۸۰۰ کیلوپاسکال بوده که فشارهای نسبتاً مناسبی برای تشکیل هیدرات می‌باشند. ولی این فشارهای تعادلی، نسبت به هیدرات R-۱۳۴F بالاتر می‌باشد.



شکل ۴ نمودار فازی تشکیل هیدرات گاز تبریدی R-152a [۳۱-۳۳]

فشارهای تعادلی تشکیل هیدرات R-152a در بازه‌ی دمایی ۲۵۷ تا ۲۸۵ کلوین حدود ۱۰۰ تا ۳۰۰ کیلوپاسکال بوده که فشارهای مناسبی برای تشکیل هیدرات در سیستم های تهویه مطبوع است.



شکل ۵ نمودار فازی تشکیل هیدرات گاز تبریدی R-141b [۳۲، ۳۱]

در بین گازهای بررسی شده گاز تبریدی R-141b دارای کمترین فشار تعادلی تشکیل هیدرات بوده و تجزیه‌ی این نوع هیدرات در دماهای زیر ۲۸۵ کلوین مستلزم آوردن فشار به زیر فشار اتمسفریک می‌باشد.

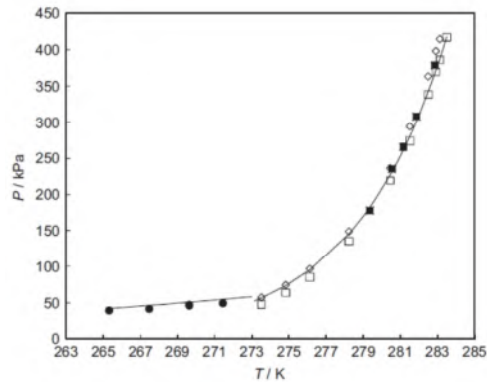
۴- هیدرات های گازی ابزاری برای ذخیره سازی سرما

سیستم های پایه هیدرات ذخیره ساز سرما به دو نوع تماس مستقیم و تماس غیر مستقیم تقسیم می‌شوند. در سیستم های ذخیره ساز سرمای تماس مستقیم، مبدل حرارتی واسطه وجود ندارد. بنابراین این نوع از سیستم های ذخیره ساز سرما بازدهی حرارتی بالایی دارند. اما این نوع سیستم ها دارای

۳- ترمودینامیک تشکیل هیدرات گازهای تبریدی

جهت استفاده از هیدرات گازهای تبریدی به عنوان ابزاری برای ذخیره سازی سرما باید شرایط ترمودینامیکی تشکیل این نوع هیدرات ها به گونه ای باشد که با شرایط عملیاتی سیستم های تهویه مطبوع سازگاری داشته باشد. به همین دلیل بررسی شرایط ترمودینامیکی تشکیل این نوع از هیدرات ها بسیار مهم است.

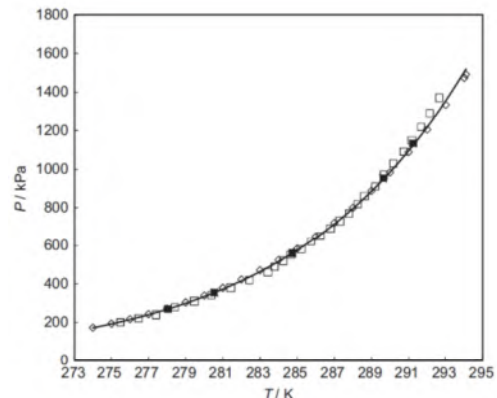
شکل ۲ نمودار تعادلی تشکیل هیدرات مبرد R-134a را نشان می‌دهد [۳۱-۳۴].



شکل ۲ نمودار فازی تشکیل هیدرات گاز تبریدی R-134a [۳۱-۳۴]

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است استفاده فشارهای تعادلی تشکیل هیدرات مبرد R-134a در دماهای ۲۷۳ - ۲۷۹ کلوین حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ کیلوپاسکال بوده که فشارهای بسیار مناسبی برای تشکیل هیدرات می‌باشند. با افزایش دما فشار تعادلی نیز افزایش یافته و در دمای ۲۸۳ کلوین به حدود ۴۰۰ کیلوپاسکال میرسد. با توجه به اینکه دمای چیلرهای سیستم های تهویه مطبوع مرسوم در حدود ۵ درجه سانتی گراد هستند، با تامین فشار حدود ۱۵۰ کیلوپاسکال می‌توان هیدرات R-134a را تشکیل داد و در سیستم های تهویه مطبوع استفاده کرد.

نمودارهای فازی سه مبرد R-32، R-152a و R-141b در شکل های ۳ تا ۵ رسم شده است. همانطور که در این شکل ها نشان داده شده است، فشار تعادلی این نوع گاز تبریدی نیز پایین می‌باشد.

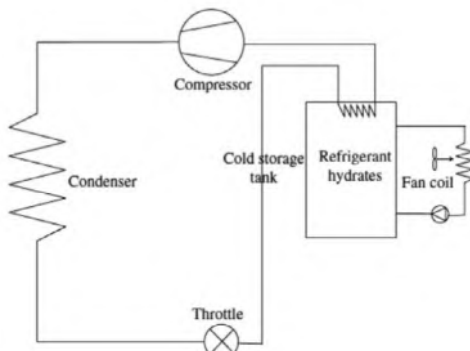


شکل ۳ نمودار فازی تشکیل هیدرات گاز تبریدی R-32 [۳۵، ۳۳، ۳۱]

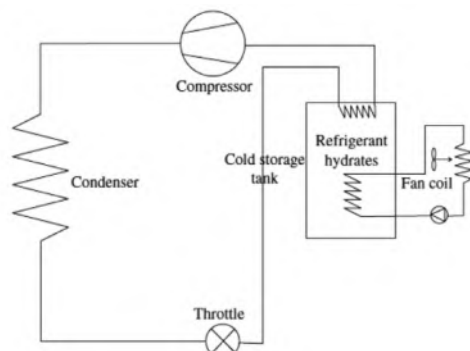
Indirect contact

Hydrate based cold storage systems
Direct contact





شکل ۸ شماتیک سیکل سیستم های سرمایشی پایه هیدرات: روش ذخیره غیر مستقیم / تخلیه مستقیم [۳۰]

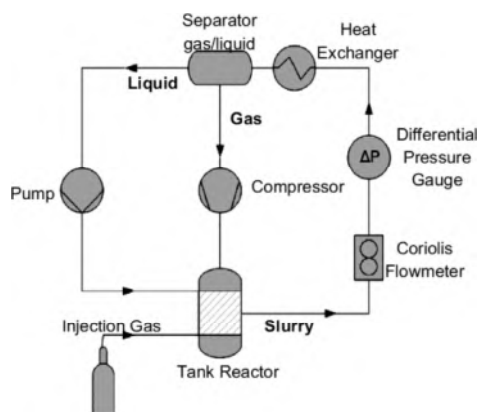


شکل ۹ شماتیک سیکل سیستم های سرمایشی پایه هیدرات: روش ذخیره غیر مستقیم / تخلیه غیر مستقیم [۳۰]

مزیت های و معایب هریک از چهارنوع سیستم سرمایشی پایه هیدرات در جدول ۴ آورده شده است.

۵- دوغاب هیدرات های گازی ابزاری برای سرمایش ثانویه

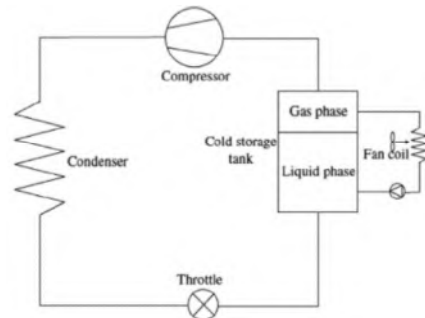
شماتیکی از سیستم های سرمایش ثانویه توسط هیدرات های گازی در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



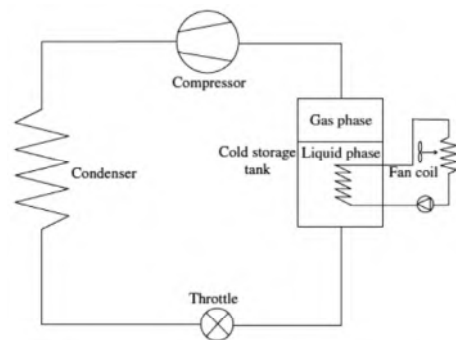
شکل ۱۰ شماتیک سیکل سیستم های سرمایشی پایه هیدرات ثانویه

مشکلاتی مانند برگشت روغن از کمپرسور می باشند. در مقابل اگرچه سیستم های تماس غیر مستقیم ذخیره ساز سرما با داشتن مبدل های حرارتی واسطه، هزینه های تاسیساتی بالایی دارند، اما این نوع سیستم ها قادرند در شرایط عملیاتی مختلفی کار کنند و پتانسیل بالاتری برای ذخیره سازی سرما در مقیاس بزرگ دارند.

با توجه به اینکه سیکل سیستم های سرمایشی پایه هیدرات دارای دو مرحله ذخیره سازی و تخلیهی سرما هستند، می توان در حالت کلی این سیکل های سرمایشی را به چهار نوع (۱) ذخیره مستقیم / تخلیه مستقیم [۳۶-۴۱] (۲) ذخیره مستقیم / تخلیه غیر مستقیم [۴۰، ۴۱] (۳) ذخیره غیر مستقیم / تخلیه مستقیم (۴) ذخیره غیر مستقیم / تخلیه غیر مستقیم [۴۲، ۴۳] تقسیم کرد. در ذخیره سازی و تخلیهی مستقیم، خنک کننده (یا شونده) و مادهی ذخیره ساز سرما (هیدرات گازی) در تماس مستقیم هستند. اما در ذخیره و تخلیهی غیر مستقیم سرما، مادهی خنک کننده (یا شونده) و هیدرات گازی به صورت مستقیم در تماس نبوده و از طریق یک واسطه (مبدل حرارتی) در تماس می باشند [۴۴]. شماتیک این چهار روش در شکل های ۶-۹ نشان داده شده است.



شکل ۶ شماتیک سیکل سیستم های سرمایشی پایه هیدرات: روش ذخیره مستقیم / تخلیه مستقیم [۳۰]



شکل ۷ شماتیک سیکل سیستم های سرمایشی پایه هیدرات: روش ذخیره مستقیم / تخلیه غیر مستقیم [۳۰]

Hydrate-based refrigeration systems



جدول ۴ مزایا و معایب انواع سیستم های سرمایشی پایه هیدرات [۳، ۸-۶، ۲۸]

معایب	مزایا	نوع فرآیند
نیاز به کمپرسور بدون روغن با قیمت بالا، سرمایه گذاری بالا، نیازمند به جداساز آب	عدم نیاز به تبخیر کننده و مبدل حرارتی، انتقال حرارت مؤثر، سرعت بالای تشکیل هیدرات، برگشت گازهای تبریدی با دمای بالا به داخل کمپرسور، عدم نیاز به تجهیزات یخ زدایی، مصرف پایین انرژی	ذخیره سرما، تماس مستقیم
مبدل حرارتی تبخیر کنند لازم است، بازدهی حرارتی نسبتاً پایین در طول تشکیل هیدرات اطراف کویل، نیازمند به همزن، دمای پایین تبخیر کننده و ضریب عملکرد پایین کمپرسور، مصرف بالای انرژی، نیازمند به تجهیزات یخ زدایی	می توان از کمپرسورهای معمولی استفاده کرد. قابلیت استفاده ی سیکل های تبری مرسوم، هزینه های پایین	ذخیره سرما، تماس غیر مستقیم
نیاز به پمپ های گرانیقیمت برای میعان سرما ساز جهت جلوگیری از پدیده کاپوتاسیون	عدم نیاز به مبدل حرارتی، اختلاف دمایی پایین بین سیرکولاتور و ماده ی ذخیره ساز سرما (هیدرات)، مصرف پایین انرژی	تخلیه سرما، تماس مستقیم
امکان ایجاد نشتی در اتصالات، نیازمند به مبدل حرارتی، اختلاف دمایی بالا بین سیرکولاتور و ماده ی ذخیره ساز سرما (هیدرات)، مصرف بالای انرژی	کاربرد پمپ های معمولی	تخلیه سرما، تماس غیر مستقیم

[6] X. Wang, M. Dennis, An experimental study on the formation behavior of single and binary hydrates of TBAB, TBAF and TBPB for cold storage air conditioning applications, *Chemical Engineering Science* 137 (2015) 938-946.

[7] X. Wang, M. Dennis, Characterisation of thermal properties and charging performance of semi-clathrate hydrates for cold storage applications, *Applied energy* 167 (2016) 59-69.

[8] X. Wang, M. Dennis, Phase equilibrium and formation behaviour of CO₂-TBAB semi-clathrate hydrate at low pressures for cold storage air conditioning applications, *Chemical Engineering Science* 155 (2016) 294-305.

[9] T. Akiya, T. Shimazaki, M. Oowa, M. Nakaiwa, T. Nakane, T. Hakuta, M. Matsuo, Y. Yoshida, Phase equilibria of some alternative refrigerants hydrates and their mixtures using for cool storage materials, *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety, IEEE, 1997, pp. 1652-1655.*

[10] M. Kobayashi, H. Nishiumi, Vapor-liquid equilibria for the pure, binary and ternary systems containing HFC32, HFC125 and HFC134a, *Fluid phase equilibria* 144 (1998) 191-202.

[11] C. Jingui, F. Shuanshi, L. Deqing, Progress of cool storage technology with gas hydrate, *Chemical Industry and Engineering Progress* 22 (2003) 942-946.

[12] L.G.X.Y.L. Daoping, New Type Gas Hydrate Cool-storage Media [J], *Journal of Refrigeration* 3 (2008) 004.

[13] J.S. Lim, J.-Y. Park, B.-G. Lee, Y.-W. Lee, Phase equilibria of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), and + 1,1-difluoroethane (HFC-152a) at 273.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K, *Fluid Phase Equilibria* 193 (2002) 29-39.

[14] J.Y. Park, J.S. Lim, B.G. Lee, High pressure vapor-liquid equilibria of binary mixtures composed of HFC-32, 125, 134a, 143a, 152a, 227ea and R600a (isobutane), *Fluid phase equilibria* 194 (2002) 981-993.

[15] J. Lim, J.-Y. Park, B.-G. Lee, Vapor-liquid equilibria of CFC alternative refrigerant mixtures: trifluoromethane (HFC-23)+ difluoromethane (HFC-32), trifluoromethane (HFC-23)+ pentafluoroethane (HFC-125), and pentafluoroethane (HFC-125)+ 1, 1-difluoroethane (HFC-152a), *International journal of thermophysics* 21 (2000) 1339-1349.

[16] G. Li, Y. Hwang, R. Radermacher, Review of cold storage materials for air conditioning application, *International journal of refrigeration* 35 (2012) 2053-2077.

[17] N. Liu, X. Wang, J. Li, Experimental investigation on heat transfer of R152a during condensation in a circular microchannel, *Kung Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/J. Eng. Thermophys* 34 (2013) 517-521.

[18] Y. Uchida, M. Yasumoto, Y. Yamada, K. Ochi, T. Furuya, K. Otake, Critical Properties of Four HFE + HFC Binary Systems: Trifluoromethoxyethane (HFE-143m) + Pentafluoroethane (HFC-125), + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea), and + 1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane (HFC-236ea), *Journal of Chemical & Engineering Data* 49 (2004) 1615-1621.

در این نوع سیستم های سرمایشی از سرماسازهای دوفازی (جامد-مایع) که به دوغاب های تغییر فاز دهنده (PCS) معروف هستند استفاده می شود.

دوغاب های تغییر فاز دهنده از ذرات جامد معلق در محلول آبی تشکیل شده اند [۴۶، ۴۵]. دوغاب های تغییر فاز دهنده باید ویژگی های زیر را برای استفاده در سیستم های سرمایشی ثانویه داشته باشند. (۱) خواص رئولوژیک این نوع دوغاب ها مناسب باشند تا بتوانند به راحتی درون لوله ها جریان یابند. (۲) قابلیت تشکیل هیدرات در دما و فشارهای مناسب سیستم های تهویه مطبوع را داشته باشند. (۳) انتلیپی تغییر فاز بالایی داشته باشند [۸].

۶- نتیجه گیری

هیدرات های گازی تشکیل شده در حضور گازهای تبریدی به عنوان ابزاری برای ذخیره سازی سرما در سیستم های تهویه مطبوع معرفی شدند. این نوع از هیدرات ها دارای دمای تغییر فاز مناسب بوده و انتالپی تشکیل و تجزیه آنها نزدیک به انتالپی انجماد یخ می باشد، که پتانسیل استفاده از این نوع از هیدرات ها را در سیستم های تهویه مطبوع افزایش می دهد. انواع سیستم های تهویه مطبوع بر پایه هیدرات های گازی معرفی و مزایا و معایب هر کدام بررسی شد. سیستم های ذخیره مستقیم / تخلیه مستقیم سرما با داشتن مزیت هایی مانند بازدهی بالای حرارتی، کاهش مصرف انرژی، سرعت بالای رشد هیدرات و عدم نیاز به مبدل حرارتی تبخیر کننده و معایبی مانند هزینه بالای کمپرسور بدون روغن، گزینه مناسبی برای استفاده در سیستم های تهویه مطبوع است.

۷- مراجع

- [1] D. Sloan, *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*, Gulf Professional Publishing, Boston, 2011, pp. 1-11.
- [2] J.E.D. Sloan, K.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed. ed., CRC Press, Taylor & Francis Group 2008.
- [3] X. Wang, M. Dennis, L. Hou, Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36 (2014) 34-51.
- [4] Y. Higashi, Critical parameters for HFC134a, HFC32 and HFC125, *International Journal of Refrigeration* 17 (1994) 524-531.
- [5] S. Hashimoto, T. Makino, Y. Inoue, K. Ohgaki, Three-Phase Equilibrium Relations and Hydrate Dissociation Enthalpies for Hydrofluorocarbon Hydrate Systems: HFC-134a, -125, and -143a Hydrates, *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010) 4951-4955.



- [41] T. Tani, M. Minemoto, K. Nakazawa, Y. Ando, Study on a cool storage system using HCFC (Hydro - Chloro - Fluoro - Carbon) - 141B (CCl₂FCH₃)(1, 1 - dichloro - 1 - fluoro - ethane) clathrate, The Canadian Journal of Chemical Engineering 75 (1997) 353-361.
- [42] Y. Bi, T. Guo, T. Zhu, L. Zhang, L. Chen, Influences of additives on the gas hydrate cool storage process in a new gas hydrate cool storage system, Energy conversion and management 47 (2006) 2974-2982.
- [43] Y. Bi, T. Guo, L. Zhang, H. Zhang, L. Chen, Experimental study on cool release process of gas-hydrate with additives, Energy and Buildings 41 (2009) 120-124.
- [44] X. Yingming, L. Deqing, G. Kaihua, Advance of gas hydrate cool storage technology, Heat. Vent. Air Cond 34 (2004) 25-28.
- [45] S. Jerbi, A. Delahaye, J. Oignet, L. Fourmaison, P. Haberschill, Rheological properties of CO₂ hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop, International Journal of Refrigeration 36 (2013) 1294-1301.
- [46] Z. Youssef, A. Delahaye, L. Huang, F. Trinquet, L. Fourmaison, C. Pollerberg, C. Doetsch, State of the art on phase change material slurries, Energy Conversion and Management 65 (2013) 120-132.
- [19] T. Gierczak, R.K. Talukdar, J.B. Burkholder, R. Portmann, J. Daniel, S. Solomon, A. Ravishankara, Atmospheric fate and greenhouse warming potentials of HFC 236fa and HFC 236ea, Journal of Geophysical Research: Atmospheres 101 (1996) 12905-12911.
- [20] H. Lin, Y.-Y. Duan, Z.-W. Wang, Surface tension measurements of 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoropropane (HFC-236fa) from 254 to 333 K, Fluid phase equilibria 214 (2003) 79-86.
- [21] L. Zipfel, W. Krucke, K. Borner, P. Barthtlemey, P. Dournel, HFC-365mfc and HFC-245fa progress in application of new HFC blowing agents, Journal of cellular plastics 34 (1998) 511-525.
- [22] N. Li, X. Zhang, H. Bai, X.-j. LI, X.-r. ZHANG, Y.-x. MA, J.-f. WANG, D.-q. CANG, The study on thermal performance of power generation system using organic Rankine cycle and reheating cycle system [J], Industrial Heating 2 (2012) 017.
- [23] S. Bobbo, M. Scattolini, L. Fedele, R. Camporese, Compressed liquid densities and saturated liquid densities of HFC-365mfc, Fluid phase equilibria 222 (2004) 291-296.
- [24] J.-Y. Park, J. Lim, B.-G. Lee, Y.-W. Lee, Phase Equilibria of CFC Alternative Refrigerant Mixtures: 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Heptafluoropropane (HFC-227ea)+ Difluoromethane (HFC-32),+ 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), and+ 1, 1-Difluoroethane (HFC-152a), International journal of thermophysics 22 (2001) 901-917.
- [25] M. Lissal, V. Vacek, Effective potentials for liquid simulation of the alternative refrigerants HFC-32: CH₂F₂ and HFC-23: CHF₃, Fluid phase equilibria 118 (1996) 61-76.
- [26] J.S. Lim, G. Seong, H.-K. Roh, B.G. Lee, Vapor- Liquid Equilibria for Propane (R-290)+ 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) at Various Temperatures, Journal of Chemical & Engineering Data 52 (2007) 2250-2256.
- [27] K. Guo, B. Shu, Y. Zhang, Y. Zhao, Phase-equilibrium property of HFC134a/HCFC141b mixed gas hydrate, J Eng Thermophys 19 (1998) 480-483.
- [28] H. Wang, J. Sun, L. Fu, C. LU, Performance of HFC32/HFC143a/HFC134a as a Substitute for HCFC22 in Air-Conditioning & Direct Cool Storage Cycle, JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS 21 (2000) 155-159.
- [29] D. Liang, The Thermodynamic Study on the Phase Equilibrium of New-type Cool Storage Media, Refrigerant Gas Hydrates, Shanghai: Shanghai Jiaotong University 87 (2001).
- [30] H. Hashemi, S. Babae, A.H. Mohammadi, P. Naidoo, D. Ramjugernath, State of the art and kinetics of refrigerant hydrate formation, International Journal of Refrigeration 98 (2019) 410-427.
- [31] D. Liang, R. Wang, K. Guo, S. Fan, Prediction of refrigerant gas hydrates formation conditions, Journal of Thermal Science 10 (2001) 64-68.
- [32] D. Liang, K. Guo, R. Wang, S. Fan, Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1, 1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1, 1-difluoroethane (HFC-152a), Fluid Phase Equilibria 187 (2001) 61-70.
- [33] A.H. Mohammadi, D. Richon, Pressure-temperature phase diagrams of clathrate hydrates of HFC-134a, HFC-152a and HFC-32, AIChE Annual Meeting, 2010.
- [34] T. Akiya, T. Shimazaki, M. Oowa, M. Matsuo, Y. Yoshida, Formation conditions of clathrates between HFC alternative refrigerants and water, International journal of thermophysics 20 (1999) 1753-1763.
- [35] S. Hashimoto, H. Miyauchi, Y. Inoue, K. Ohgaki, Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on difluoromethane (HFC-32)+ water binary system, Journal of Chemical & Engineering Data 55 (2010) 2764-2768.
- [36] J.J. Carbajo, A direct-contact-charged direct-contact-discharged cool storage system using gas hydrate, ASHRAE Trans.:(United States) 91 (1985).
- [37] M. Najafi, Cooling and heating with clathrate thermal energy storage system, University of Alabama, 1989.
- [38] W. Schaetzle, M. Gadalla, H. Najafi, Experimental results of cooling cycles with clathrate energy storage, 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1987, pp. 9375.
- [39] M. Ternes, Characterization of refrigerant-12 gas hydrate formation for heat pump cool storage applications, Am. Soc. Mech. Eng.:(Pap.):(United States) 84 (1984).
- [40] J. Carbajo, Mixed clathrates for cool storage applications, NASA STI/Recon Technical Report N 86 (1985).

