

煤气化细渣制备乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体

丁子涵¹,高春雷²,侯竣升¹,吴俊杰¹,黄磊¹,张浩³,田佰起³,郝南京¹

(1. 西安交通大学 化学工程与技术学院,陕西 西安 710049;2. 兖矿能源集团股份有限公司,山东 邹城 273500;
3. 陕西未来能源化工有限公司,陕西 榆林 719054)

摘要: 煤气化技术是煤炭清洁高效利用的关键技术之一,煤气化细渣作为煤气化过程中产生的典型固体废物,其合理处置被认为是煤化工绿色发展的一大挑战. 鉴于当前煤气化细渣的高值化利用策略主要聚焦于残碳及硅、铝成分的回收,而钙组分往往被忽略,未能充分利用其潜在价值. 为了实现煤气化渣中钙组分的资源化、高值化利用,以煤气化细渣为钙源,开发了一种利用煤气化细渣合成乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的方法. 探讨了不同前驱体盐浓度对合成纳米流体的影响,成功制备了粒径可控的 CaCO_3 纳米流体. 利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)等设备,对制备的纳米流体中 CaCO_3 纳米颗粒的形貌和晶体组成进行了表征. 此外,基于微通道流动沸腾测试平台,对合成的纳米流体的传热性能进行了评估. 试验结果表明:相较于基础流体,合成的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的换热系数(h)最高可提升 19.7%,同时使硅片的表面温度降低了 17.6 °C. 这项研究不仅为煤气化细渣的高值化利用开辟了新途径,而且为乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体在电子器件相变冷却中的应用提供了重要参考和指导.

关键词: 煤气化细渣;纳米流体;临界热通量;传热系数;相变冷却

中图分类号: TQ 536.4;TD 98 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0485-09

Preparation of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids from coal gasification fine slag

DING Zihan¹,GAO Chunlei², HOU Junsheng¹, WU Junjie¹, HUANG Lei¹,
ZHANG Hao³, TIAN Baiqi³, HAO Nanjing¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China;
2. Yankuang Energy Group Co., Ltd., Zoucheng, Shandong 273500, China;
3. Shaanxi Future Energy and Chemicals Co., Ltd., Yulin, Shaanxi 719054, China)

Abstract: Gasification technology is one of the key technologies for the clean and efficient utilization of coal. Gasification fine slag, as a typical solid waste produced during the gasification process, its rational disposal is considered a significant challenge for the green development of coal chemical industry. Current high-value utilization strategies for gasification fine slag predominantly focus on recovering residual carbon and silicon-aluminum components, while neglecting the untapped potential of calcium constituents. To achieve the resourceful and high-val-

收稿日期: 2024-12-16 修回日期: 2025-03-11 DOI: 10.13247/j.cnki.jcmt.20240600

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3904301)

通信作者: 郝南京(1987—),男,河南省永城市人,教授,博士生导师,工学博士,从事煤化工、精细化工等涉及微纳尺度传热传质过程强化方面的研究.

E-mail: nanjing.hao@xjtu.edu.cn Tel: 19829629727

引用格式: 丁子涵,高春雷,侯竣升,等. 煤气化细渣制备乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体[J]. 中国矿业大学学报,2025,54(3):485-493.

DING Zihan, GAO Chunlei, HOU Junsheng, et al. Preparation of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids from coal gasification fine slag[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 485-493.

ue utilization of the calcium component in gasification slag, an innovative method for synthesizing ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids using gasification fine slag as a calcium source has been developed. The influence of different precursor salt concentrations on the synthesis of nanofluids was investigated, successfully preparing ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids with controllable particle size. Comprehensive characterization through X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (SEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) elucidated the morphological features and crystalline structure of synthesized CaCO_3 nanoparticles. Moreover, based on a microchannel flow boiling test platform, the heat transfer performance of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids was evaluated. The synthesized nanofluid achieved up to 19.7% improvement in heat transfer coefficient (h) compared to base fluid, accompanied by a notable 17.6 °C reduction in silicon wafer surface temperature. This study not only establishes novel pathways for the valorization of gasification fine slag but also delivers critical guidance for the application of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids in phase change cooling of electronic devices.

Key words: coal gasification fine slag; nanofluid; critical heat flux; heat transfer coefficient; phase change cooling

煤气化是实现煤炭清洁高效利用的关键技术,对于推动煤化工行业的可持续发展具有重要作用^[1].煤气化细渣(CGFS)是煤气化过程中产生的典型副产物,具有含碳量高、比表面积大、孔隙结构发达的特性^[2].为了避免煤气化细渣简单露天堆放或填埋对生态环境造成污染,并减少对土地资源的浪费,煤气化细渣的资源化利用引起了人们的广泛关注^[3-4].除通过掺烧、建筑建材制造等利用方式实现煤气化粗/细渣大规模消纳外,国内外大量研究还致力于探索更高值化的煤气化粗/细渣利用策略^[5].

煤气化细渣的主要成分包括 C, Si, Al, Fe 和 Ca^[6],其高值化利用研究主要集中在残碳回收、硅、铝、铁等有价元素提取以及功能微纳材料制备等方面^[7-9].文献[10]采用 HF 和 HCl 连续酸浸的方法去除了煤气化细渣中的灰分,从而实现了残碳高效富集,最后通过 KOH 活化制备得到多孔碳材料.文献[11]通过提取煤气化细渣中的铝、硅元素制备了具有超低二氧化硅含量和多级多孔结构的 ZSM-5 分子筛.简单酸浸法可去除煤气化细渣中 Fe_2O_3 , CaO 等杂质成分,同时部分 Al_2O_3 的溶解增加了煤气化渣中硅、铝摩尔比,可避免高铝含量导致沸石生长速率降低的问题.目前,煤气化细渣的利用策略主要集中在回收其中的残碳和硅、铝成分方面,而钙组分往往被视为杂质未得到充分利用,其潜在价值被忽视.然而, CaCO_3 纳米颗粒因其独特的物理和化学性质,已在造纸、制药和生物医学等领域展现出重要的应用价值^[12].若能

在煤气化细渣回收利用过程中,将产生的含钙废液转化为 CaCO_3 纳米颗粒,这不仅能够有效避免对环境的二次污染,还将为实现煤气化细渣的全组分资源化利用开辟一条新途径,从而显著提升煤气化细渣资源化利用的经济效益.

关于 CaCO_3 纳米颗粒的合成,有研究表明合成过程中所使用的溶剂特性对过饱和度、成核动力学、晶体生长、溶解度等方面都有着重要影响^[13].为了实现对 CaCO_3 纳米颗粒尺寸的控制,部分研究者们通过在不同溶剂中进行 CaCO_3 的结晶来实现^[14-15].这种方法通过替代溶剂来降低体系中盐的溶解度,其中乙二醇(EG)被认为是最合适的有机溶剂之一.通过添加黏度较高的乙二醇,使反应体系中的 Ca^{2+} , CO_3^{2-} 的扩散速率降低,从而显著影响 CaCO_3 的结晶过程^[16].这种影响使成核以及 CaCO_3 多晶生长的速度可控,进而实现合成颗粒的尺寸减小.合成的 CaCO_3 纳米颗粒与溶剂分离后,可广泛应用于生物医学、制药、食品生产等领域^[17].

纳米流体是在传统液体工质中添加一定比例的纳米颗粒制备而成的新型传热流体^[18],已经在高热通量电子器件热管理中展现出巨大的应用潜力^[19].在众多传统液体工质中,乙二醇因其低凝固点、高沸点、优异的稳定性以及良好的热物理性能而备受青睐^[20].结合 CaCO_3 纳米颗粒的惰性和天然环保特性,以及乙二醇/水混合物相较于纯乙二醇具有更高的热导率、更低的黏度和成本,乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体无疑具有显著优势.原位

合成乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体,可充分利用乙二醇溶剂,有效降低合成成本。

本研究以煤气化细渣回收过程中产生的废液作为钙源,将乙二醇/水作为溶剂,成功制备了乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体,并研究了不同钙前驱体质量分数对 CaCO_3 纳米颗粒尺寸形貌的调控规律。基于流动沸腾传热平台测试了乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的沸腾传热性能,系统研究了流速、纳米颗粒质量分数对传热性能的影响,并进一步分析了纳米流体对传热性能的增强机制。

1 试验方案

1.1 材料与试剂

本文中使用的煤气化细渣原料采集于陕西未来能源化工有限公司金鸡滩煤矿分公司,煤气化细渣于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h,通过扫描电子显微镜(SEM)对其拍摄的图片如图 1 所示。由图可见,煤气化细渣表面附有大量小球形颗粒和细絮凝体,

粒径分布复杂。松散的絮状颗粒主要是未燃烧的碳,球形颗粒则主要为无机灰分^[21]。煤气化细渣样品的 X 射线荧光光谱(XRF)分析结果见表 1。根据表 1 数据可知,煤气化细渣样品中残余碳质量分数(烧失量)为 29.3%。灰分中主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,这两者在煤气化细渣的灰分中占比超过 60%。此外,煤气化细渣中还包含一定量的金属氧化物,其中 CaO 的质量分数占灰分总质量分数的 10.47%。

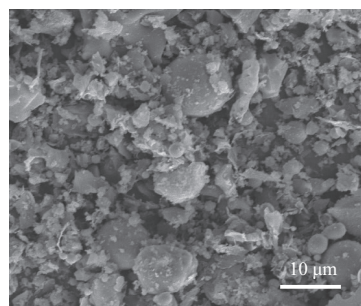


图 1 煤气化细渣的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of coal gasification fine slag

表 1 煤气化细渣的 XRF 结果

Table 1 XRF analysis results of coal gasification fine slag

组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	其他	残余碳
质量分数/%	44.38	20.98	12.74	10.47	1.27	3.07	2.36	1.30	3.43	29.30

试验所使用的氢氧化钠(NaOH ,质量分数 $\geq 99\%$)、碳酸钠(Na_2CO_3 ,质量分数 $\geq 99\%$)均购自陕西延长石油有限公司;盐酸(HCl ,质量分数为 37%,分析纯)购自上海阿拉丁生化科技制药有限公司;乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$,质量分数 $\geq 99.5\%$,分析纯)购自西安凯诺科化工有限公司。

1.2 乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的制备

试验流程如图 2 所示。取 5 g 煤气化细渣样品置于烧杯中,后加入浓度为 5 mol/L 的 HCl 溶液 20 mL,密封后,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 600 r/min 的转速恒温磁力搅拌 30 min。反应完成后立即抽滤,并用 20 mL 去离子水冲洗滤饼上的残留溶液。滤饼中富含 Si, C 元素,被进一步用于提取水玻璃、多孔碳等材料。所得滤液置于烧杯中以 600 r/min 的转速磁力搅拌,滴加浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液直至烧杯中的溶液 pH 值为 10,此时出现大量沉淀。将所得固液混合物抽滤,最终得到澄清透明的含 Ca^{2+} 滤液。滤饼中富含 Fe, Al 组分,被进一步回收利用制备氯化铝等材料。取一定体积含 Ca^{2+} 的滤液与 100 mL 乙二醇充分混合,然后缓慢滴加浓度为 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液,使 Na_2CO_3 溶液与含 Ca^{2+} 的滤液总体积为 100 mL。然后,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下以

600 r/min 的转速恒温磁力搅拌 30 min 后,静置陈化 6 h,最终制备得到乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体。

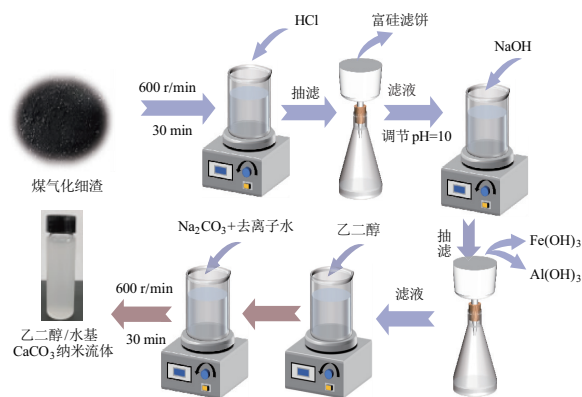


图 2 煤气化细渣合成乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的流程

Fig. 2 Schematic of the process of synthesizing ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluid from coal gasification fine slag

在本研究中,通过利用煤气化细渣提取 Si, Al 过程中所得到的含 Ca^{2+} 废液合成 CaCO_3 纳米流体,提出了一种煤气化细渣的全组分资源化利用策略。这一策略不仅有效降低了煤气化细渣资源利用过程中对环境的二次污染风险,还提高了煤气化细渣资源的综合利用率,展现出显著的经济

和环境效益。

1.3 材料测试与表征

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Spectrum 2 型, PerkinElmer 公司, 美国) 分析样品表面官能团。利用 X 射线衍射仪 (XRD, Smartlab SE 型, Rigaku 公司, 日本) 分析物相组成。利用场发射扫描电子显微镜 (MAIA3 LMH 型, TESCAN 公司, 捷克) 分析样品形貌。利用 X 射线荧光光谱仪 (S2RANGER LE 型, Brook AXS 公司, 德国) 进行煤气化细渣样品的化学组分分析。使用电感耦合等离子体发射质谱仪 ICP-OES/MS (Agilent 5110-OES 型, 美国) 进行滤液中的 Ca^{2+} 含量分析。利用台式酸度计 (FE28-Standard 型, Mettler Toledo 公司, 瑞士) 测定溶液 pH 值。

1.4 流动沸腾传热测试平台

为了将制备的纳米流体应用于芯片的相变冷却, 构建了流动沸腾传热测试平台, 如图 3 所示。沸腾传热测试平台可分为流体循环段、测试段和数据采集段 3 个部分。在流体循环段, 纳米流体经过温度控制后从储液罐流向测试段, 进口温度控制在 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。纳米流体与测试段中的硅片进行热交换, 然后从出口流出并返回储液罐。使用齿轮式流量计测量体积流量, 在流量计上游安装了孔径为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的过滤器, 以防止硅片碎片污染测试部分。

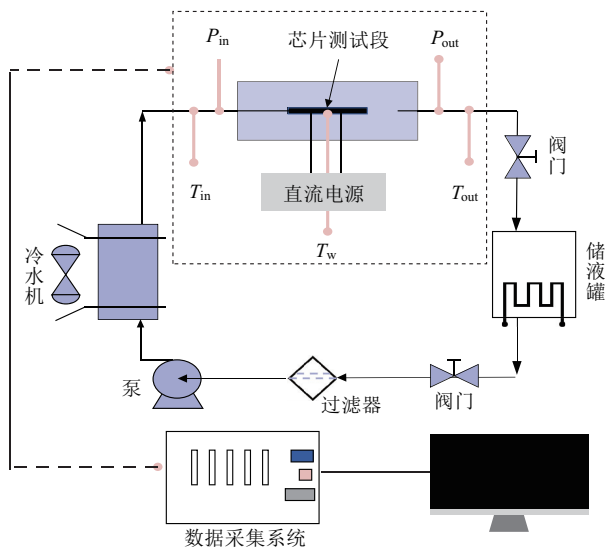


图 3 流动沸腾试验系统示意

Fig. 3 Schematic of flow boiling experimental system

测试段组成如图 4 所示, 纳米流体直接与硅片 (P 掺杂 N 型) 表面进行热交换, 换热面积为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 。硅片由直流电源 (HCP1023H 型, 中国恒惠) 通过铜探针加热。将微通道板与透明盖板连接形成微通道。为了防止微通道泄漏, 在微通道

的外部安装了密封圈。硅片的底部用绝热黏合剂密封, 以最大限度地减少热量损失。在数据采集段, 通过数据采集系统 (cDAQ-9174 型) 收集进口温度 (T_{in})、出口温度 (T_{out})、进口压力 (P_{in})、出口压力 (P_{out})、以及硅片温度 (T_w) 等数据并传输至计算机, 用于分析纳米流体的传热性能。

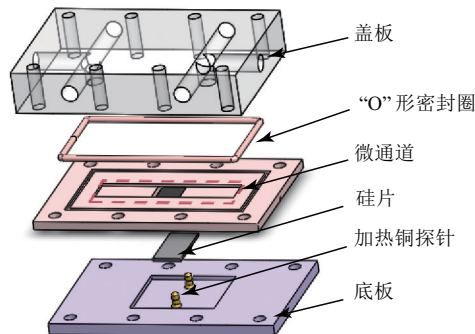


图 4 测试段示意

Fig. 4 Schematic of test section

1.5 传热试验

使用制备的颗粒质量分数为 0.02% 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体进行流动沸腾传热试验, 乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的质量分数由含 Ca^{2+} 滤液的 ICP-OES/MS 测试结果计算得到, 纳米流体中乙二醇和水的体积比为 $1:1$ 。为了进一步探究不同纳米颗粒质量分数对流动沸腾传热性能的影响, 使用乙二醇和水 (体积比为 $1:1$) 组成的基础工质将质量分数为 0.02% 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体稀释至其质量分数为 0.01% 。

乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体质量分数计算公式如式 (1), (2) 所示:

$$\rho_{\text{Ca}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}} V_L M_{\text{Ca}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Ca}} V_n}, \quad (1)$$

$$\omega = \frac{\rho_{\text{Ca}_2\text{CO}_3}}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_{\text{EG}})/2 + \rho_{\text{Ca}_2\text{CO}_3}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: $\rho_{\text{Ca}_2\text{CO}_3}$ 为纳米流体中 Ca_2CO_3 的质量浓度, g/L ; $C_{\text{Ca}^{2+}}$ 为滤液中 Ca^{2+} 的质量浓度, g/L ; V_L 和 V_n 分别为加入滤液的体积和制备得到纳米流体的总体积, L ; $M_{\text{Ca}_2\text{CO}_3}$ 和 M_{Ca} 分别为 CaCO_3 和 Ca 的相对分子/原子质量; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 ρ_{EG} 分别为水和乙二醇的密度, g/L 。

通过对比颗粒质量分数分别为 0.01% 和 0.02% 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体以及基础工质 (乙二醇与水的体积比为 $1:1$) 的流动沸腾试验结果, 研究了纳米流体在相变传热方面的强化效果; 此外, 还在不同的流体流速条件下 (流速分别为 $0.1, 0.2, 0.3\text{ m/s}$) 进一步分析了纳米流体对

流动沸腾传热性能的影响。

热通量(q)和换热系数(h)的计算公式如式(3)、(4)所示:

$$q = UI, \quad (3)$$

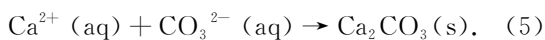
$$h = q / (T_w - T_{in}), \quad (4)$$

式中: U 和 I 分别为直流电源施加于硅片上的电压和电流。

2 试验结果与讨论

2.1 前驱体质量分数对乙二醇/水基 CaCO₃ 纳米流体的影响

沉淀法被认为是制备纳米/微米级 CaCO₃ 最常用的方法之一,其中钙盐和碳酸盐混合引发沉淀/结晶过程^[22]。本研究利用 Na₂CO₃ 和煤气化细渣提取硅、铝元素过程中产生的含 Ca²⁺ 滤液,在乙二醇和水的混合溶液中反应来制备 CaCO₃ 纳米颗粒。CaCO₃ 的沉淀过程是 Ca²⁺ 和 CO₃²⁻ 反应的过程,如式(5)所示。在这个体系中,所得 CaCO₃ 沉淀的粒径分布及形态受组成离子(Ca²⁺, CO₃²⁻)初始过饱和度的影响。通过向溶剂中添加乙二醇,能有效降低 CaCO₃ 的溶解度^[16],从而合成更小尺寸的 CaCO₃ 纳米颗粒。同时,乙二醇分子中的极性醇基团与 Ca²⁺ 强烈结合导致反应溶液中 Ca²⁺ 局部过饱和度增加,在这些结合离子附近发生成核的速度比在溶液的其它部分更快^[23]。



在不同的前驱体(CaCl₂, Na₂CO₃)初始质量分数下,制备得到了不同质量分数的乙二醇/水基 CaCO₃ 纳米流体。利用 SEM 对合成的纳米流体中 CaCO₃ 纳米颗粒的形貌进行了分析(见图 5)。由图 5 可见,前驱体质量分数与合成的 CaCO₃ 纳米颗粒尺寸呈正相关关系。同时,在较低浓度条件下,纳米颗粒尺寸分布较均匀,主要形成了各向同性的类球形颗粒;而随着浓度的增加,纳米颗粒的尺寸差异变得更加显著,图中可见一些各向异性的立方体大颗粒。这些现象可以归因于乙二醇分子中的极性醇基团仅可提供有限的成核位点,当所有的成核位点被晶核占据后,剩余的 Ca²⁺ 在能量上更倾向于与已有的晶核结合,而非形成新的晶核。因此,在较低的盐浓度下,形成的纳米颗粒尺寸相对较小。当合成的纳米颗粒质量分数为 0.02% 时,成功制备得到了具有良好颗粒粒径分布的乙二醇/水基 CaCO₃ 纳米流体,并将其用于后续流动沸腾传热性能测试。

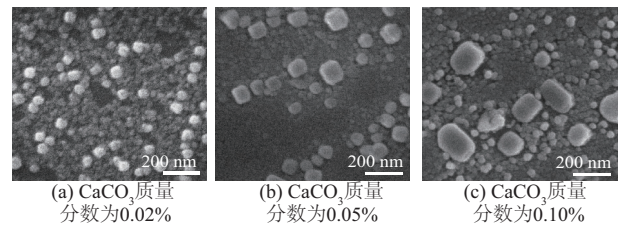


图 5 不同颗粒质量分数的乙二醇/水基 CaCO₃ 纳米流体的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of ethylene glycol/water-based CaCO₃ nanofluids with different particle mass fraction

2.2 乙二醇/水基 CaCO₃ 纳米流体的表征

图 6 为颗粒质量分数为 0.02% 的 CaCO₃ 纳米流体中纳米颗粒的 XRD 图谱,图中出现了方解石和球霏石的强衍射峰。在水相与乙二醇相完全互溶的环境下,乙二醇的存在改变了溶液的过饱和度,进而降低了 CaCO₃ 的溶解度,促进了 CaCO₃ 多晶型的形成^[24]。通过 XRD 结果进行的半定量物相分析表明,样品中方解石的含量质量分数为 49.1%,球霏石的含量质量分数为 50.9%。一般来说, CaCO₃ 的结晶过程可以分为 2 个主要阶段:成核和生长。晶体的生长是一个较为复杂的阶段, CaCO₃ 晶体生长的初始阶段涉及无定形碳酸钙(ACC)的形成,这是一种在热力学上不稳定的形态。在较低温度(25 °C)下,无定形碳酸钙会进一步转化为更稳定的 CaCO₃ 多晶型物,包括亚稳态的球霏石和热力学稳定的方解石。随后,球霏石可以通过溶解和再结晶的机制逐步转变为方解石^[25]。而乙二醇的存在影响了球霏石向方解石的转化,在乙二醇的作用下,亚稳态的球霏石稳定性得到增强^[26]。因此,在含有体积分数为 50% 乙二醇的乙二醇/水混合体系中合成的 CaCO₃ 纳米颗粒呈现出方解石和球霏石 2 种晶相。

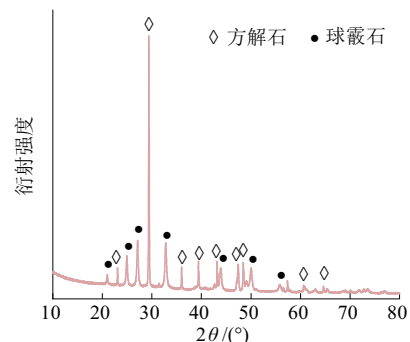
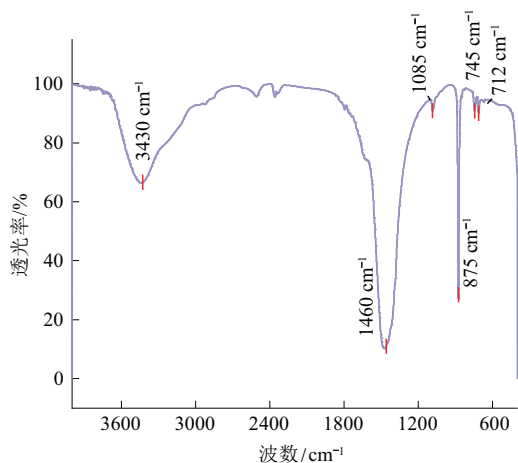


图 6 CaCO₃ 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of CaCO₃ nanoparticles

为进一步证实纳米流体中 CaCO₃ 纳米颗粒的晶体类型,对样品进行了 FTIR 表征,结果如图 7 所示。

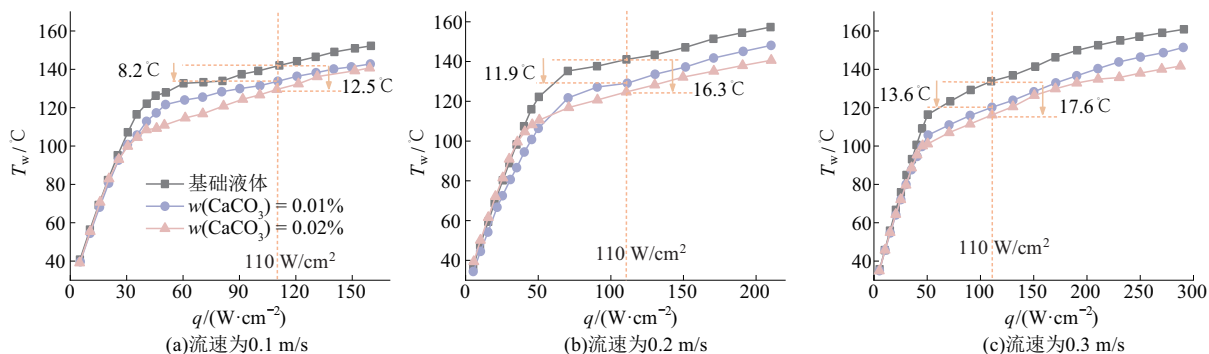
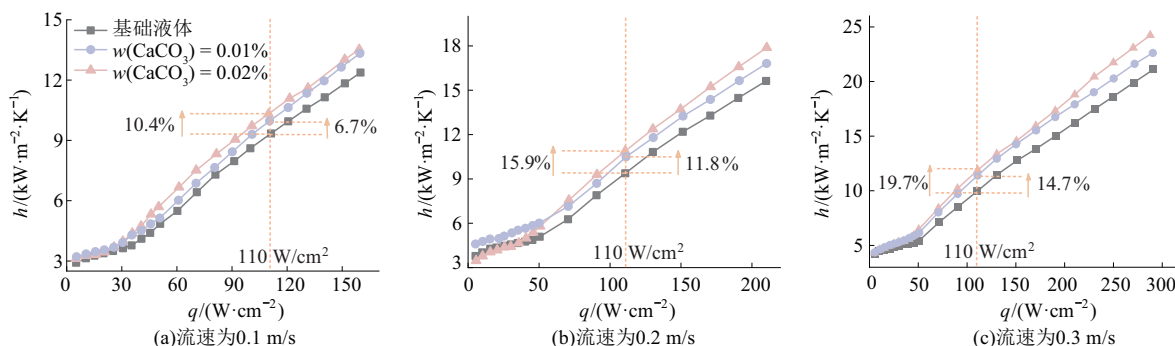
图 7 CaCO_3 纳米颗粒的 FTIR 谱图Fig. 7 Infrared spectrum of CaCO_3 nanoparticles

由 FTIR 图谱可见,在波数为 1 460,1 085, 875,745 及 712 cm^{-1} 等处出现了特征吸收峰,其中在 1 460 cm^{-1} 处的强吸收峰是由 C—O 键的反对称伸缩振动引起的;在 875 和 712 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C—O 键的弯曲振动引起的,证明了纳米颗粒中方解石的存在^[27];在 1 085 和 745 cm^{-1} 处的吸收峰分别为球霏石型碳酸钙中 C—O 键的对称伸缩振动和面内弯曲振动吸收峰,证明了球霏

石的存在^[28].此外,图中 3 430 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 H—O 键的伸缩振动吸收峰,表明 CaCO_3 样品中含有水分.这些结果与 XRD 结果相符,进一步证实了 CaCO_3 纳米流体中球霏石和方解石的存在.

2.3 纳米流体的沸腾传热性能

乙二醇/水混合物的作用不仅体现在纳米颗粒的成核生长阶段,在作为传热工质方面同样有其独特优势.相较于纯乙二醇,乙二醇/水混合物不仅具有更高的热性能和更低的黏度,还能够降低使用成本.此外,纳米颗粒在乙二醇/水混合物中也展现出更佳的分散性^[20].为了进一步探究颗粒浓度对乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体流动沸腾传热性能的影响,试验使用了纳米颗粒质量分数分别为 0.01% 和 0.02% 的纳米流体,并以乙二醇/水(二者体积比为 1:1)作为基础流体进行了流动沸腾传热测试.同时,考虑到流速是影响纳米流体流动沸腾传热性能的一个关键操作参数,分别对纳米流体和基础流体在流速分别为 0.1,0.2,0.3 m/s 时的换热系数 h 和芯片表面温度 T_w 随热通量 q 的变化情况进行了详细研究,结果如图 8 和图 9 所示.

图 8 不同颗粒质量分数的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的沸腾曲线Fig. 8 Boiling curves of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids with different particle mass fraction图 9 不同颗粒质量分数的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的传热系数Fig. 9 Heat transfer coefficient of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids with different particle mass fraction

由图 8,9 可见,与乙二醇/水基础流体相比,不同颗粒质量分数的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体

的传热性能均得到有效提高.为了探究颗粒质量分数对纳米流体传热性能的影响机制,利用 SEM

对经长时间(约 6 h)测试后的硅片表面进行了分析,结果如图 10 所示.由图 10 可见,乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体在长时间沸腾过程中,在硅片表面形成了棒状或花状结构沉积.与 CaCO_3 质量分数为 0.01% 的纳米流体相比, CaCO_3 质量分数为 0.02% 的纳米流体在表面形成了更密集的花状微纳复合结构.图 10a2,10b2 分别展示了图 10a1 和 10b1 中部分区域的表面粗糙度.结果表明,纳米流体中颗粒质量分数的提高导致沉积表面的粗糙度显著增加.这种粗糙的表面结构能够提供更多的气泡成核位点^[29].同时,表面结构从微米级结构演变成微纳复合结构,表面润湿性明显增强,显著提高了气泡从加热表面脱离的频率.另外,颗粒在流体中的布朗运动还有助于打破流体热边界层^[30].在上述协同强化作用下,高质量分数的纳米流体传热性能更好^[31].在相同的热通量下,质量分数更高的纳米流体表现出更高的换热系数和更低的壁面温度.具体而言,当流速和热通量分别为 0.3 m/s 和 110 W/cm² 时,质量分数分别为 0.01% 和 0.02% 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体与基础流体相比,换热系数分别提高了 14.7% 和 19.7%,硅片的表面温度分别降低了 13.6 °C 和 17.6 °C.

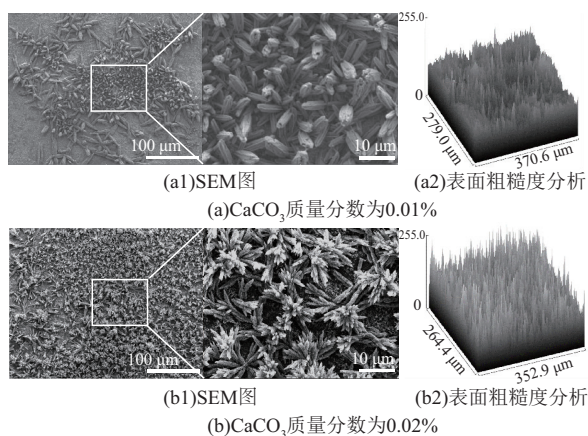


图 10 不同颗粒质量分数纳米流体测试后的硅片表面沉积 SEM 图

Fig. 10 SEM images of surface deposition of silicon wafers after testing with different particle mass fraction of nanofluids

在比较不同流速下纳米流体的传热性能时,研究结果显示,随着流速的提高,纳米流体的传热性能得到相应增强.具体来说,当流速从 0.1 m/s 增加到 0.3 m/s 时,颗粒质量分数为 0.01% 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体相比于基础流体,在各热通量下换热系数(h)的平均增幅从 7.6% 提升到了 9.4%.这一现象可以归因于流速的提高增强了

强制对流,使纳米流体以更快的速度带走加热表面的热量,并且加快了气泡脱离加热表面的频率.此外,高流速还促进了纳米流体中纳米颗粒间的扰动,这种扰动进一步增强了流体的传热性能^[32].

不同流速和颗粒质量分数下流体的压降如图 11 所示.由图 11 可见,在不同流速下,不同颗粒质量分数的纳米流体与乙二醇/水基础流体的压降基本一致.在较低的质量分数下,纳米流体的黏度基本不变,因此基本没有额外压降产生.

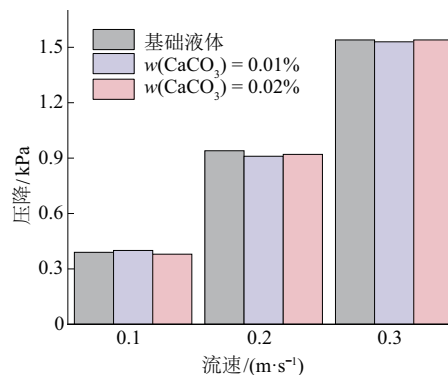


图 11 不同颗粒质量分数的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体在不同流速下的压降

Fig. 11 Pressure drops of ethylene glycol/water-based CaCO_3 nanofluids with different particle mass fraction under different flow rates

3 结 论

1) 本研究探讨了不同前驱体盐浓度对合成纳米流体中颗粒尺寸的影响,最终成功制备得到了纳米颗粒平均尺寸小于 100 nm 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体.由于液体工质中乙二醇的存在,合成的纳米流体中 CaCO_3 纳米颗粒呈现出方解石和球霏石 2 种晶相.

2) 与乙二醇/水基础流体相比,不同颗粒质量分数的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的传热性能均得到了显著提升.较高颗粒质量分数的纳米流体在芯片表面生成的微纳复合结构能够提供更多的气泡成核位点和更强的润湿性,从而提高流体的换热系数,降低壁温.在流速为 0.3 m/s、热通量为 110 W/cm² 时,与基础流体相比,颗粒质量分数为 0.02% 的纳米流体的换热系数提高了 19.7%,同时硅片的表面温度降低了 17.6 °C.

3) 随着流速的提高,纳米流体的传热性能得到相应提升.具体而言,当流速从 0.1 m/s 增加到 0.3 m/s 时,颗粒质量分数为 0.01% 的乙二醇/水基 CaCO_3 纳米流体的换热系数相较于基础流体,平均增幅从 7.6% 提升到了 9.4%.流速的增加不

仅加强了流体的强制对流效应,还加快了气泡脱离加热表面的频率。此外,流速的提高也增加了纳米流体中颗粒的扰动,这种扰动有助于进一步增强纳米流体的传热性能。

参考文献:

- [1] YUAN N, ZHAO A J, HU Z K, et al. Preparation and application of porous materials from coal gasification slag for wastewater treatment: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132227.
- [2] LYU B, DENG X W, JIAO F S, et al. Enrichment and utilization of residual carbon from coal gasification slag: A review [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 171: 859-873.
- [3] 石旭, 初 莱, 董建飞, 等. 气流床气化细渣中碳-灰的结合形态及其解离特性[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(3): 576-584.
- SHI Xu, CHU Mo, DONG Jianfei, et al. Combined morphology and dissociation characteristics of carbon-ash in fine slag of entrained flow gasification[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(3): 576-584.
- [4] 史兆臣, 戴高峰, 王学斌, 等. 煤气化细渣的资源化综合利用技术研究进展[J]. *华电技术*, 2020, 42(7): 63-73.
- SHI Zhaochen, DAI Gaofeng, WANG Xuebin, et al. Review on the comprehensive resources utilization technology of coal gasification fine slag [J]. *Huadian Technology*, 2020, 42(7): 63-73.
- [5] 丁子涵, 马 丽, 吴俊杰, 等. 煤气化渣制备功能微纳材料研究进展[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(9): 1671-1684.
- DING Zihan, MA Li, WU Junjie, et al. Research progress on the preparation of functional micro/nano materials from coal gasification slag [J]. *Chinese Journal of Engineering Science*, 2024, 46(9): 1671-1684.
- [6] SHI D, ZHANG J B, HOU X J, et al. Occurrence mode and molecular structure model of unburned carbon in coal gasification fine slags [J]. *Fuel*, 2022, 323: 124364.
- [7] TANG B, SUN Z J, MEN X Y, et al. Synthesis of porous carbon/zeolite composites by low-temperature acid-alkaline leaching from coal gasification fine slag for adsorption of dye wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112819.
- [8] TIAN X D, CHEN Z C, HOU J, et al. Electrochemical properties of porous carbon derived from coal gasification fine ash via low-temperature alkaline fusion and KOH activation [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 75: 109557.
- [9] YANG B G, LI Y L, HAN F L, et al. Novel composite in situ obtained from coal gasification coarse slag and its mechanism of removing phosphate [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(3): 104512.
- [10] TIAN X D, CHEN Z C, HOU J, et al. Sustainable utilization method of using coal gasification fine ash to prepare activated carbon for supercapacitor [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132524.
- [11] YUAN N, TAN K Q, ZHANG X L, et al. Synthesis and adsorption performance of ultra-low silica-to-alumina ratio and hierarchical porous ZSM-5 zeolites prepared from coal gasification fine slag [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 134839.
- [12] FADIA P, TYAGI S, BHAGAT S, et al. Calcium carbonate nano- and microparticles: Synthesis methods and biological applications [J]. *3 Biotech*, 2021, 11(11): 457.
- [13] SVENSKAYA Y I, FATTAH H, INOZEMTSEVA O A, et al. Key parameters for size- and shape-controlled synthesis of vaterite particles [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(1): 331-337.
- [14] ZHANG L, YUE L H, WANG F, et al. Divisive effect of alcohol-water mixed solvents on growth morphology of calcium carbonate crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(34): 10668-10674.
- [15] HU Y D, ZHOU Y H, XU X R, et al. Phase-controlled crystallization of amorphous calcium carbonate in ethanol-water binary solvents [J]. *Crystal Research and Technology*, 2015, 50(4): 312-318.
- [16] PARAKHONSKIY B V, HAASE A, ANTOLINI R. Sub-micrometer vaterite containers: Synthesis, substance loading, and release [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(5): 1195-1197.
- [17] 陈传杰, 魏李庚, 吴 月, 等. 醇钙法和醇-水二元溶剂法制备亚稳态球霏石相 CaCO_3 [J]. *无机材料学报*, 2019, 34(7): 755-760.
- CHEN Chuanjie, WEI Ligeng, WU Yue, et al. Synthesis of metastable vaterite phase of CaCO_3 via ethanol-calcium method and ethanol-water binary solvent method [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(7): 755-760.
- [18] 陈真真, 陈洪强, 黄 磊, 等. 二氧化硅纳米流体强化对流换热研究进展[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 812-825.

- CHEN Zhenzhen, CHEN Hongqiang, HUANG Lei, et al. Research progress on silica nanofluids for convective heat transfer enhancement [J]. Chinese Journal of Engineering Science, 2022, 44(4): 812-825.
- [19] 吴俊杰, 侯峻升, 马丽, 等. 纳米流体电池热管理研究进展 [J]. 工程科学学报, 2024, 46(8): 1498-1508.
- WU Junjie, HOU Junsheng, MA Li, et al. Research progress on nanofluids for battery thermal management [J]. Chinese Journal of Engineering Science, 2024, 46(8): 1498-1508.
- [20] MURSHED S M S, DE CASTRO C A N. Conduction and convection heat transfer characteristics of ethylene glycol based nanofluids: A review [J]. Applied Energy, 2016, 184: 681-695.
- [21] SHI D, ZHANG J B, HOU X J, et al. Occurrence mode and molecular structure model of unburned carbon in coal gasification fine slags [J]. Fuel, 2022, 323: 124364.
- [22] NIU Y Q, LIU J H, AYMONIER C, et al. Calcium carbonate: Controlled synthesis, surface functionalization, and nanostructured materials [J]. Chemical Society Review, 2022, 51(18): 7883-7943.
- [23] PERSANO F, NOBILE C, PICCIRILLO C, et al. Monodisperse and nanometric-sized calcium carbonate particles synthesis optimization [J]. Nanomaterials, 2022, 12(9): 1494.
- [24] FLATEN E M, SEIERSTEN M, ANDREASSEN J P. Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(13): 3533-3538.
- [25] KONOPACKA-LYSKAWA D, KOŚCIELSKA B, KARCZEWSKI J. Controlling the size and morphology of precipitated calcite particles by the selection of solvent composition [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 478: 102-110.
- [26] ORAL C, KAPUSUZ Y D, ERCAN B. Enhanced vaterite and aragonite crystallization at controlled ethylene glycol concentrations [J]. Sakarya University Journal of Science, 2019, 23(2): 129-138.
- [27] WON Y H, JANG H S, CHUNG D W, et al. Multifunctional calcium carbonate microparticles: Synthesis and biological applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(36): 7728-7733.
- [28] 吕凤娇, 郭悦, 徐露, 等. 球霰石碳酸钙制备工艺优化及几丁质酶对碳酸钙的影响 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(17): 153-160.
- LYU Fengjiao, GUO Yue, XU Lu, et al. Optimization of preparation process of vaterite calcium carbonate and effect of chitinase on calcium carbonate [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(17): 153-160.
- [29] DONG L N, QUAN X J, CHENG P. An experimental investigation of enhanced pool boiling heat transfer from surfaces with micro/nano-structures [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 71: 189-196.
- [30] HOU J S, WU J J, CHEN H Q, et al. Microfluidic controllable synthesis and size-dependent flow boiling heat transfer of silica nanofluids [J]. Materials Today Nano, 2023, 24: 100419.
- [31] XU L, XU J. Nanofluid stabilizes and enhances convective boiling heat transfer in a single microchannel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55(21): 5673-5686.
- [32] SAJID M U, ALI H M. Recent advances in application of nanofluids in heat transfer devices: A critical review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 103: 556-592.

(责任编辑 沈春妮 全腾)