

超声波对海水流化冰制取过程的影响

王振, 李保国, 罗权权
(上海理工大学, 上海 200093)

摘要: **目的** 研究超声波对海水流化冰制取过程中的作用效果和作用机理, 并验证超声波应用于海水流化冰机制取过程的可行性。**方法** 对不同功率/频率参数超声波作用特定盐浓度的海水溶液制取海水流化冰进行实验, 并观测其制取过程和效果。**结果** 将特定参数(功率/频率)超声波作用于海水中可加速海水结晶, 过冷度减少了 8.4 °C, 节能 33.3%, 缩短制备过程时间 90.0 s, 细化晶体粒径至 20.0 μm, 在实验工况为 33.0 kHz, 50.0 W 时, 海水流化冰的制取效果最佳。**结论** 在适当条件下, 超声波具有促进海水流化冰制取过程的效果。

关键词: 冰鲜; 超声波; 海水流化冰; 过冷; 节能

中图分类号: TS254.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)17-0065-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.009

Effect of Ultrasonic Wave on the Making Process of Sea-slurry Ice

WANG Zhen, LI Bao-guo, LUO Quan-quan

(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect and mechanism of ultrasonic wave on the making process of sea-slurry ice, and verify the feasibility of applying ultrasonic wave to the making process of sea-slurry ice. Experiments were carried out on the preparation of sea-slurry ice from seawater solution with specific salt concentration by ultrasonic wave with different power/frequency parameters. Applying specific parameters (power/frequency) to the seawater could accelerate the seawater crystallization, reduce the supercooling degree of 8.4 °C, save the energy by 33.3%, shorten the preparation process time by 90.0 s, and refine the crystal size to 20.0 μm. In the experimental conditions of 33.0 kHz and 50.0 W, the effect of making sea-slurry ice was the best. The ultrasonic wave under appropriate conditions has the effect of promoting the making process of sea-slurry ice.

KEY WORDS: chilled; ultrasonic wave; sea-slurry ice; supercooling; energy saving

近年来,随着近海渔业资源逐年递减,捕鱼区向远海推移,远洋生产渔船数量增加,渔船出海作业周期延长。同时,随着全国人民整体生活水平的提高,对高品质海产品需求量增大,海产品冷链终端不断向内陆地区延伸。由于海产品自身具有肌肉组织脆弱、含水量高、自溶速度快等特性^[1],导致其比一般的动物性肉组织更易腐败^[1-2],因此,对海产品保鲜技术的要求越来越高。

海产品保鲜是一种通过特定的包装/包裹方式以及低温设备等对海产品进行品质控制的技术手段,其中冷库与冰鲜组合是使用频次最高、最可靠的方式之一^[3]。采用冷库方式可长期冻藏海产品,但能耗高,无法满足海产品的初加工与速冷需求^[2,4]。冰鲜方式所用的传统冰型主要有块冰、片冰、平板冰、管冰等^[1-3],其主要特点是工艺与相关配套设备成熟可靠、成本少,但冰体边缘相对尖锐,颗粒

收稿日期: 2020-05-11

作者简介: 王振(1992—),男,上海理工大学博士,主要研究方向为制冷与低温工程。

通信作者: 李保国(1961—),男,上海理工大学教授,主要研究方向为制冷与低温工程。

直径大,易在使用时造成海产品表面二次破坏并引发损伤处滋生细菌等^[4]。冰鲜方式所用最新冰型——海水流化冰正逐步试用于海产品保鲜领域。海水流化冰可以流动,是海水与细小冰晶颗粒混合的两相溶液,是极佳的换热介质^[1,5],在海产品保鲜过程中,海水流化冰可以完全浸没式的冰鲜海产品,是传统冰鲜速度的5倍以上^[1],也可以在前处理与冷库贮藏过程中作为一种包装介质完全的包裹于海产品表面及存在的间隙中,同时可以通过管道/槽道将其输送至任何条件适宜的冰鲜场所^[4,6],因此,采用海水流化冰与冷库的结合可更加有效地保护海产品的完整性,提高海产品的保鲜品质。

海水流化冰的制取方法通常有刮削法、直接接触法、真空法与过冷法等4种,其中螺旋式过冷法海水流化冰制冰机较为优异可靠^[1,6]。海水流化冰在制取的过程中,海水由于缺乏凝结核,在到达冰点后,仍需降温 $5.0\sim 11.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才能结冰,即过冷过程^[2,6-7]。从热力学和动力学的角度来解释,其结晶主要包括过饱和、成核、生长、聚集等4个过程^[6-8],而在过饱和过程中,海水温度等于凝固点温度,结晶速度等于融化速度^[1,8-10]。海水温度必须低于凝固温度,形成冰晶的相变驱动力,才能自发促进晶体的成核与生长^[1,6,10]。海水结晶形成流化冰属于非均质成核,晶核与成核剂间接触角的余弦值越趋近于1,形成晶核所需的成核功就越趋近于0,即过冷度越小、越容易形成冰核^[11-13]。此外,海水流化冰在制取时,蒸发温度每下降 $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,制冷系数值下降 $3.0\%\sim 4.0\%$,制冷量下降 $5.0\%\sim 6.0\%$,增大能耗^[6,14-15]。研究表明,在过冷液体中添加成核剂,可以有效缩短成冰时间、减小过冷度^[2,8]。但海水流化冰的应用领域是海产品保鲜,会直接与海产品接触,现有成核剂如: TiO_2 、 SiO_2 、玉米粉与壳聚糖等均不适用^[2,16];在水、蔗糖溶液等多种液体结晶过程的实验中应用低频高功率超声波可增加过冷液体的成核速率、降低过冷度^[17-20],超声波的空化效应可以有效迫使冰晶分裂,其中尺寸达到一定限值的冰晶可以作为新的晶核再次结晶^[20],同时空化效应对制冰剂与海水的流态会产生显著影响,使其产生大量的湍流,强化了二者之间的换热^[1,6],但至今为止超声影响溶液结晶的作用机理尚不明确,存在争议^[1,6],因此,文中在上述研究的基础上,通过超声波作用海水流化冰的制取过程,探究其作用效果与作用机理,并验证超声波应用于海水流化冰机制取过程的可行性。

1 实验

1.1 装置

为实现超声波对海水流化冰制取过程中产生的各项效果进行观测,文中在螺旋式过冷法制冰机(如

图1所示,海水从注入入口泵入,在螺旋筒内被降温至过冷态,在达到成核所需温度时,海水流化冰在螺旋装置的扰动下生成,之后在螺旋输送装置中进入出口流出)的基础上模拟搭建了如图2所示的实验台,主要由6部分组成:恒温水浴系统由中安冷链设备有限公司提供,控温范围为 $-40.0\sim 35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,控温精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,泵送流量为 12.0 L/min ,内置低温载冷剂(99.9%乙醇溶液)构成闭环制冷回路;超声波发生系统,每组超声波振板由12个超声波振子矩阵排布构成,布置于恒温流动水浴系统的下方,声波竖直向上发射,其终端连接在超声波发生器上,每组振子额定功率 50.0 W ,额定频率分别为 $40.0, 33.0, 28.0, 25.0\text{ kHz}$,超声波发生器电功率 $0\sim 600.0\text{ W}$ 可调;样品容器直径为 15.0 mm 、壁厚为 1.0 mm 、高度为 180.0 mm 、容量为 18.0 mL 的玻璃试管;样品容器固定系统由可夹持的固定支架与折臂系统组成,夹持支架用于固定待测样品容器,并通过折臂系统的调节将待测样品容器竖直固定在恒温水浴箱的中央,距离底部超声波振板上表面 5 cm ;温度检测系统通过布置于待测装置中的5组T型热电偶进行温度采集,测温精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,范围 $-200\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$,安捷伦34970A温度采集仪用于收集T型热电偶的测温数据,精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,采集间隔 10 s ,通过GPIB数据线与计算机相连接;显微成像系统由日本超景深三维显微镜VHX-5000(物镜 $500.0\sim 5000.0$)、高速摄像机以及计算机组成。

1.2 方法

对超声波可能影响海水结晶过程的因素进行如下实验研究。

1)控制超声波功率(600.0 W)不变,分别实验并观测不同频率($40.0, 33.0, 28.0, 25.0\text{ kHz}$)下超声波作用海水溶液的成核结晶过程(模拟海水流化冰制取过程)。

2)控制超声波频率不变,分别观测不同功率($0, 240.0, 360.0, 480.0, 600.0\text{ W}$)下超声波作用海水溶液的成核结晶过程。海水溶液是海水流化冰制取的

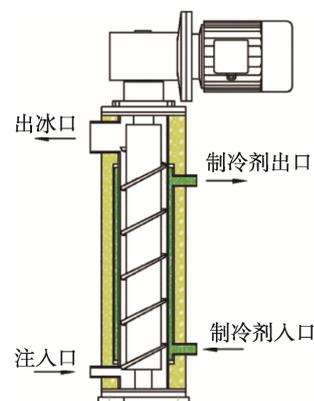
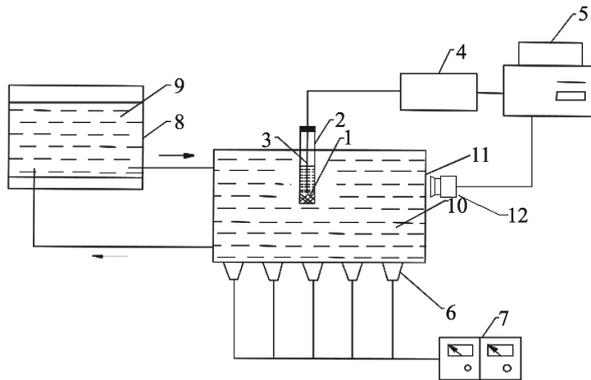


图1 螺旋式过冷法制冰机
Fig.1 Spiral supercooling ice machine



1.海水 2.试管 3.测温探头 4.数据采集仪 5.计算机 6.超声波
振子 7.超声波发生器 8.低温系统 9.低温制冷剂
10.低温溶液 11.恒温水浴槽 12.高速相机

图 2 超声波作用海水结晶实验台

Fig.2 Experiment platform for ultrasonic wave applied to seawater crystallization

原材料,实验工况下采用 35.0 g 的海盐颗粒完全溶解于 1000.0 g 的去离子水中制取,控制溶液温度为 17.6 °C,随后,使用移液器将海水溶液移入待测的玻璃试管组中,每只试管控制容量为 8.0 mL,盖上软木塞静置 2.0 h 待用。开始实验时,超声波发生器保持开启并按工况要求完成调节,恒温水浴箱保持开启,控温至-13.0 °C,温度检测设备、电脑以及高速相机开启并调整至正常工作状态待用。每组实验重复 3 次,每改变一次实验条件,超声波发生器均要重新开机并调节至预设工作状态。在以上实验结束后,再重复一组上述实验并对每次试验中的海水流化冰晶体颗粒进行显微观测(待海水在结晶过程中的温度保持在-1.9 °C,30 s 时,使用超景深三维显微镜对其晶粒直径进行观测并记录结果)。

2 实验结果与讨论

2.1 超声波对海水流化冰制取过程温度变化的影响

不同功率超声波在实验工况下作用海水流化冰制取过程中的温度变化见图 3。在无超声波实验工况时,在时间在 40.0 ~ 220.0 s 时温度出现 V 型变化,最低温度小于-10.0 °C,最高温度大于 0 °C,在之后的 220.0 ~ 370.0 s 之间温度保持为-1.9 °C,即海水开始结晶,为海水与冰晶的两相溶液——海水流化冰,冰点温度为-1.9 °C,过冷度为 8.4 °C,上述温度变化趋势与实际海水流化冰温度变化趋势相同。在不同功率超声波实验工况时,海水流化冰制取过程的温度变化整体平缓,V 型变化趋势消失。在 0 ~ 130.0 s 之间最低温度均大于-1.9 °C,在 130.0 ~ 210.0 s 之间不同实验工况下的温度保持为-1.9 °C,即海水流化冰开始生成,冰点温度为-1.9 °C,过冷度降低显著,对应实

验工况依次为 600.0, 480.0, 360.0, 240.0 W,即在额定功率时超声波的空化效应最强,对过冷度的影响最显著;在 0 ~ 70.0 s 之间不同实验工况下的温降速度几乎相同,在 70.0 ~ 210.0 s 之间不同实验工况下的温度变化趋于稳定,依次顺序对应的工况为 240.0, 360.0, 480.0, 600.0 W,即在其他变量相同时,功率越大热效应越明显。综上,在考虑过冷度降低优先的条件下,功率为 600.0 W (额定功率)的实验工况对结果有利,在考虑降温速度优先的条件下,功率 240.0 W 的实验工况对结果有利,综合节能效果与稳定性前者更优。

不同频率超声波在实验工况下作用海水流化冰制取过程的温度变化见图 4。海水流化冰制取过程的温度变化整体平缓,在 0 ~ 130.0 s 之间最低温度均大于-1.9 °C,在 130.0 ~ 210.0 s 之间不同实验工况下的温度保持为-1.9 °C,即海水开始结晶(溶液出现白浊,且温度保持不变),为海水与冰晶的两相溶液——海水流化冰,冰点温度为-1.9 °C,过冷度降低显著,对应实验工况依次为 33.0, 40.0, 28.0, 25.0 kHz。该结果表明实验工况为 33.0 kHz 时超声波对海水溶液过冷度影响最显著,空化效应最强。在 0 ~ 70.0 s 之间不同实验工况下的温降速度依次为 25.0, 40.0, 28.0, 33.0 kHz,后面三者几乎相同;在 70.0 ~ 210.0 s 之间不同实验工况下的温度变化趋于稳定,其对应的实验工况依次为 25.0, 28.0, 33.0, 40.0 kHz,后面三者几乎相同,即在其他变量相同时频率越大热效应越明显,空化效应与热效应达到平衡所需的时间越长,因此在有超声波作用海水流化冰制取时,实验工况为 33.0 kHz 超声波作用海水过冷度效果最好,流化冰制冰机的蒸发温度可由原先的-13.0 °C 以下调节为-3.0 °C 左右,整体上制冷温度至少提高了 8.4 °C,节约能耗 33.3% $(q_m C_p(t_{c1}-t_{r1})-q_m C_p(t_{c2}-t_{r2}))/q_m C_p(t_{c1}-$

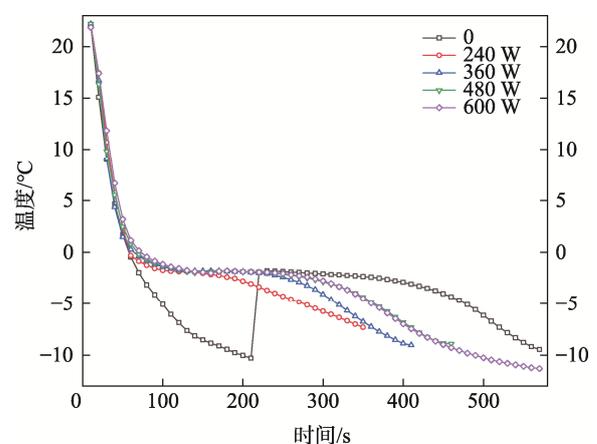


图 3 不同功率超声波实验工况下海水流化冰制取过程的温度变化

Fig.3 Temperature changes during the making process of sea-slurry ice under the ultrasonic experiment conditions with different power

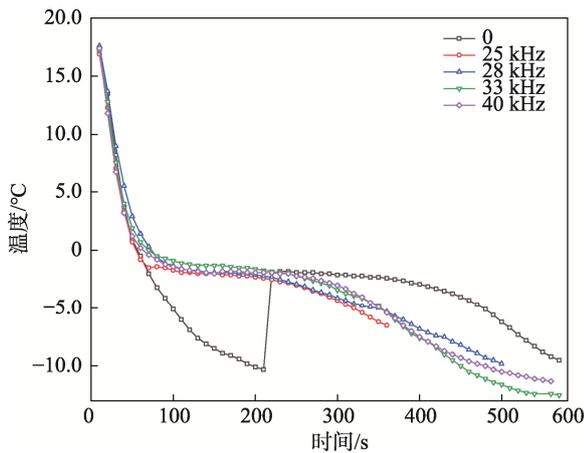


图4 不同频率超声波实验工况下海水流化冰制取过程的温度变化

Fig.4 Temperature changes during the making process of sea-slurry ice under the ultrasonic experiment conditions with different frequency

$t_{r1}) \times 100\%$, 通过计算不同工况下所需制冷量的差值, 得到的百分比值)。同时验证了应用低频高功率超声波可增加过冷液体的成核速率、降低过冷度这一结论。

2.2 超声波对海水流化冰制取过程中结晶起始时间的影响

不同功率超声波在实验工况下作用海水结晶起始时间变化见图5。无超声波实验工况下海水结晶起始时间远大于有超声波实验工况, 前者的结晶起始时间为220.0 s, 后者的平均结晶起始时间为120.0 s, 整体时间缩短了100.0 s。此外, 海水结晶起始时间随超声波功率的减小而减小, 在功率240 W时空化效应与热效应均是最弱, 即二者达到平衡时所需的时间最短, 海水结晶起始时间最快。

不同频率超声波在实验工况下作用海水结晶起始时间变化见图6。无超声波实验工况下海水平均结

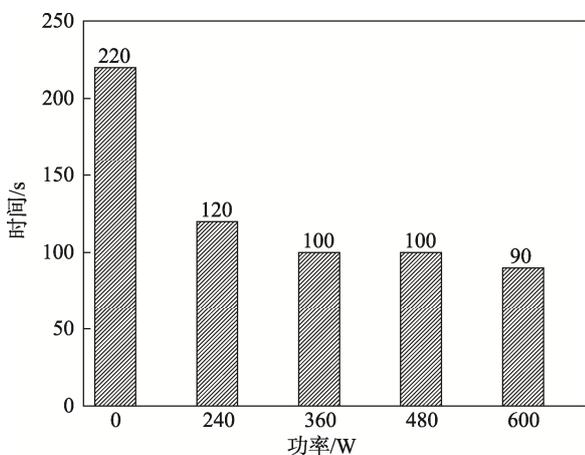


图5 不同功率超声波实验工况下海水结晶起始时间变化 Fig.5 Variation of the start time of seawater crystallization under the ultrasonic experiment conditions with different power

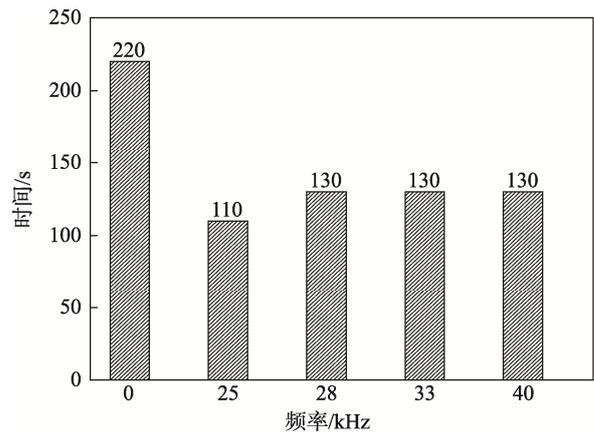


图6 不同频率超声波实验工况下海水结晶起始时间变化 Fig.6 Variation of the start time of seawater crystallization under the ultrasonic experiment conditions with different frequency

晶起始时间为220.0 s, 有超声波实验工况下海水平均结晶起始时间为125.0 s, 整体时间缩短了95.0 s。此外, 海水结晶起始时间随超声波频率增大而增大。在25.0 kHz实验工况时海水结晶起始时间最小, 在28.0, 33.0, 40.0 kHz实验工况时, 海水结晶起始时间相当, 均提前了90.0 s, 该项结果表明超声的空化效应与热效应在小频率时率先达到平衡, 随着频率的增大热效应与空化效应均增大, 达到平衡的时间均延长, 从而导致海水结晶起始时间延长, 但上述分析并不能完全解释上述现象, 再次说明了超声机理尚不明确。

2.3 超声波对海水流化冰晶体粒径的影响

无超声波实验工况下制取的海水流化冰晶体见图7, 晶体粒径最大为65.0 μm, 最小为35.0 μm, 平均粒径为50.0 μm, 且晶体分布不均。有超声波实验工况下制取的海水流化冰晶体见图8, 由于观测到的海水流化冰晶体粒径相当, 变化小且分布较为均匀, 特选取其中任意一幅观测图像作为代表, 晶体粒径最大30.0 μm, 最小10.0 μm, 平均粒径20.0 μm, 其中10.0 μm粒径的晶体颗粒分布均匀且占比最高, 该现



图7 无超声波实验工况下制取海水流化冰晶体 Fig.7 Sea-slurry ice crystals prepared under experiment conditions without aultrasonic wave

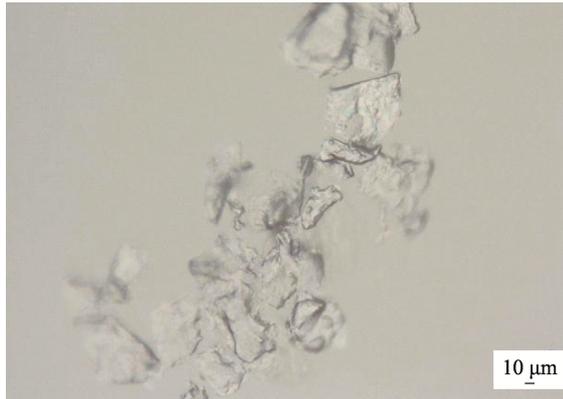


图 8 有超声波实验工况下制取海水流化冰晶体
Fig.8 Sea-slurry ice crystals prepared under experiment conditions with ultrasonic wave

象验证了超声波的空化效应可以有效迫使冰晶分裂, 生成更小的冰晶颗粒。

3 结语

通过超声波对海水流化冰制取过程的实验结果的讨论与分析得到, 超声波在海水溶液中可引起海水溶液过冷度减小、降温加快、晶粒变小等现象。

在有超声波实验工况为 33.0 kHz 时, 海水流化冰制取过程中的过冷度可完全得到消除 (9.0 °C), 整体制取时间缩短了 90.0 s, 速度提高了 1.4 倍, 降温过程接近理想状态。

在有超声波工况下制取的海水流化冰晶体平均粒径为 20.0 μm, 其中 10.0 μm 粒径的晶体颗粒分布均匀且占比最高。相对于无超声波工况, 冰晶粒径平均缩小了 30.0 μm, 即在该条件下, 海水流化冰机在制取海水流化冰时, 其制取的冰晶粒径为原先的 1/5, 冰晶颗粒更加细小绵柔, 对所要保鲜的水产品表面损伤更小, 有效换热面积更大, 同时具有预防冰堵的效果。

应用超声波作用海水流化冰制取过程在实际生产活动中能实现节能高效地制取海水流化冰, 提高海产品保鲜品质并为冷链物流海产品等环节提供参考和借鉴。

参考文献:

[1] 王振. 渔船用海水流化冰制备过程研究与设备优化[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2017: 1—72.
WANG Zhen. Research on Preparation Process and Equipment Optimization of Sea-slurry Ice for Fishing Vessels[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2017: 1—72.

[2] 张柔佳. 成核剂对渔船用海水流化冰制备过程的节能研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2015: 1—67.
ZHANG Rou-jia. Energy-saving Study of Nucleating

Agent on Preparation Process of sea-slurry Ice for Fishing Vessels[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2015: 1—67.

[3] 马千里. 不确定条件下港口冷链基础设施规模优化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 1—118.
MA Qian-li. Research on the Optimization of Port Cold Chain Infrastructure Scale Under Uncertain Conditions[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019: 1—118.

[4] 蓝蔚青, 胡潇予, 阮东娜. 流化冰处理对南美白对虾冰藏期间品质与水分迁移变化的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 256—263.
LAN Wei-qing, HU Xiao-yu, RUAN Dong-na. Effects of Slurry Ice Treatment on the Quality and Moisture Migration of *Penaeus Vannamei* During Ice Storage[J]. Food Science, 2019, 40(9): 256—263.

[5] LIANG K F, GAO C Y, RUAN C L, et al. Experimental Study on the Characteristics of Jet and Drop Formation Related to a Fluidization Method for Ice Slurry Production[J]. Advanced Materials Research, 2014, 64: 860—863.

[6] 王欢. 流化冰制取特性研究与船舶柴油机余热回收流化冰制取系统设计[D]. 天津: 天津大学, 2017: 1—67.
WANG Huan. Research on Characteristics of Slurry Ice Reproduction and Design of Slurry Ice Preparation System for Waste Heat Recovery of Marine Diesel Engine[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017: 1—67.

[7] 余德洋. 超声波强化溶液冻结的机理研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2012: 1—83.
YU De-yang. Research on the Mechanism of Ultrasonically Strengthened Solution Freezing[D]. Shanghai: Shanghai University of Science and Technology, 2012: 1—83.

[8] WANG J, BATTAGLIA F, WANG S, et al. Flow and Heat Transfer Characteristics of Ice Slurry in Typical Components of Cooling Systems: A review[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141: 922—939.

[9] GAO W, FENG X. Synthesis of The Fluid Machinery Network in a Circulating Water System[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(3): 114—124.

[10] AKHTAR S, ALI H, PARK C W. Thermo-fluidic Characteristics of Two-phase Ice Slurry Flows Based on Comparative Numerical Methods[J]. Processes, 2019, 7(12): 898.

[11] ONOKOKO L, PORIER M, GALANIS N, et al. Experimental and Numerical Investigation of Isothermal Ice Slurry Flow[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2018, 126: 82—95.

[12] JAY O, MORRIS N B. Does Cold Water or Ice Slurry

- Ingestion During Exercise Elicit a Net Body Cooling Effect in the Heat[J]. *Sports Medicine*, 2018, 48(11): 17—29.
- [13] JASON N, WINGO J E, BISHOP P A, et al. Ice Slurry Ingestion and Physiological Strain During Exercise in Non-compensable Heat Stress[J]. *Aerospace Medicine & Human Performance*, 2018, 89(5): 434—441.
- [14] CUI P, ZHANG A M, WANG S, et al. Ice Breaking by a Collapsing Bubble[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018, 841: 287—309.
- [15] LONG Y, WANG S, WANG J, et al. Numerical and Analytical Investigations of Heat Transfer for a Finned Tube Heat Exchanger with Ice Slurry as Cooling Medium[J]. *Science & Technology for the Built Environment*, 2017, 23(3): 478—489.
- [16] 张正飞, 秦紫依, 李勇. 相变材料的过冷现象及其抑制方法的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 2019, 33(21): 3613—3619.
ZHANG Zheng-fei, QIN Zi-yi, LI Yong. Research Progress on Supercooling of Phase Change Materials and Their Suppression Methods[J]. *Materials Herald*, 2019, 21: 48—57.
- [17] 王光龙, 张保. 超声对硫酸钙结晶过程影响的研究[J]. *应用声学*, 2003, 22(4): 21—22.
WANG Guang-long, ZHANG Bao. The Effect of Ultrasonic Wave on Calcium Sulfate Crystallization[J]. *Applied Acoustics*, 2008, 22(4): 21—22.
- [18] 李杰, 陈伟庆, 刘青. 超声处理对饱和 NH_4Cl 水溶液结晶过程的影响[J]. *安徽工业大学学报*, 2008, 25(3): 255—258.
LI Jie, CHEN Wei-qing, LIU Qing. Effect of Ultrasonic Treatment on Crystallization Process of Saturated NH_4Cl Aqueous Solution[J]. *Journal of Anhui University of Technology*, 2008, 25(3): 255—258.
- [19] 宋国胜, 胡松青, 李琳. 功率超声在结晶过程中应用的进展[J]. *应用声学*, 2008, 27(1): 74—79.
SONG Guo-sheng, HU Song-qing, LI Lin. Application Progress of Power Ultrasound in Crystallization Process[J]. *Applied Acoustics*, 2008, 27(1): 74—79.
- [20] ZHANG X, INADA T, YABE A, et al. Active Control of Phase Change From Supercooled Water to Ice by Ultrasonic Vibration 2. Generation of Ice Slurries and Effect of Bubble Nuclei[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44(23): 4533—4539.