

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.014

气相异辛醇影响溴化锂溶液传质特性研究

王刚^{1,2},董佩文¹,刘芳¹,曾敏²,张群力¹,段之殷¹,解国珍¹

(1. 北京建筑大学 环境与能源工程学院,北京 100044;
2. 西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室,西安 710049)

摘要:通过溴化锂溶液传质性能测试装置,研究了气相异辛醇添加量对溴化锂溶液表面张力的影响,以及在降膜吸收的过程中气相异辛醇的添加量和溶液的流量对传质系数的影响。结果表明:气相异辛醇的添加对溴化锂溶液的表面张力和传质系数均有明显影响,表面张力随异辛醇添加量的增加而减小,传质系数的变化规律与其相反。气相异辛醇分子在溶液表面的吸附作用降低了溶液表面张力梯度,从而引起的 Marangoni 效应,是对流传质强化比增大的重要原因。

关键词:气相异辛醇;溴化锂溶液;表面张力;传质

中图分类号: TB61 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2020)12-0075-05

Study on Effect of Gas-phase 2EH (2-ethyl-1-hexanol) on Mass Transfer Characteristics of Lithium Bromide Solution

WANG Gang^{1,2}, DONG Pei-wen¹, LIU Fang¹, ZENG Min²,
ZHANG Qun-li¹, DUAN Zhi-yin¹, XIE Guo-zhen¹

(1. School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
2. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Effect of gas-phase 2EH (2-ethyl-1-hexanol) additive amount on surface tension of LiBr (lithium bromide solution) and influences of gas-phase 2EH additive amount and solution flow rate on mass transfer coefficient during falling film absorption process were studied by setting up a test device for mass transfer performance of LiBr. The experimental results show that addition of gas-phase 2EH has a significant effect on surface tension and mass transfer coefficient of LiBr. Surface tension drops with increase of additive amount of gas-phase 2EH, but mass transfer coefficient augments with increase of additive amount of gas-phase 2EH. Adsorption of gas-phase 2EH molecules on solution surface reduces solution surface tension gradient and causes the Marangoni effect, which is an important reason for increase of convective mass transfer enhancement ratio.

Key words: gas-phase 2EH (2-ethyl-1-hexanol); lithium bromide solution; surface tension; mass transfer

环境与能源已成为制约人类发展的两个关键问题^[1-2]。如何解决化学物质对臭氧层的损坏、降低CO₂等温室气体产生的温室效应以及废气产生的雾霾、提高清洁能源利用比例和低品位能源的高效

利用等,是持续推进节能减排和生态文明建设过程中必须解决的实际问题。近年来,溴化锂吸收式热泵技术^[3-4]在工业余热回收和热电联产供热领域中对低品位能源的高效利用和节能减排发挥了重要作

收稿日期:2020-09-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51908020);北京建筑大学市属高校基本科研业务费专项资金资助项目(X18105)

作者简介:王刚(1985-),男,辽宁凌源人,博士,讲师

用。为提升溴化锂吸收式机组运行效率,在溴化锂二元溶液中添加不同相态的添加剂^[5-7]已被证实是强化溴化锂溶液吸收过程中热质传递特性的技术路线之一。气相添加剂作为三种相态添加剂之一,添加到基液^[8-11]也已被证实对基液的物性及传质特性有明显影响。KULANKARA 等^[12]发现气相添加剂比液相添加剂对强化溴化锂溶液的吸收有更好的效果,但测试方法有限。孔伟伟等^[13]总结了添加剂强化溴化锂溶液的吸收特性,发现气相添加剂对溴化锂溶液的强化效果优于氨水的。程文龙等^[14]采用吊板法和可视化法,在静态池吸收过程中研究了添加正辛醇和异辛醇对溴化锂溶液传质的强化效果,认为气液界面对液相或气相添加剂的吸附作用导致溶液表面张力分布不均匀,从而引发了剧烈的 Marangoni 对流,强化了传热传质。高洪涛等^[15]研究了异辛醇、正庚醇和正己醇等气相添加剂对吸收速度的影响,结果表明:气相添加剂可以有效提高溶液吸收水蒸气的速度。以溴化锂溶液为基液的研究也备受学者们的关注。高洪涛等^[16-17]通过添加 15 种醇类物质,分别通过试验和分子动力学模拟的方法,研究了在静态池中溴化锂溶液吸收水蒸气的效果以及模拟了平衡态和非平衡态下溴化锂溶液的气液界面的微观结构、密度分布和表面张力等,结果表明:正辛醇和异辛醇以气相作用于溴化锂溶液表面时,强化效果显著,溴化锂在气液界面处解吸,部分水蒸气分子快速吸附在气液界面;冯瑞军^[18]通过静态池试验研究了添加氨气对溴化锂溶液热物理特性的影响,结果表明:氨气的添加使相平衡压力增加 25 倍,气相比容下降。

综合上述的研究结果发现,在基液中添加气相添加剂对基液的传质特性影响明显,但研究均在静态下展开,气相添加剂添加量和溶液流动对基液吸收水蒸气的影响规律尚不清晰。本文通过搭建的多相溴化锂溶液传质性能测试试验台以及全自动表面/界面张力仪,研究气相添加剂的添加量对溴化锂溶液表面张力和传质系数的影响,以及溶液的浓度和流量对传质系数的影响。

1 试验条件与仪器装置

1.1 试验材料与方法

溴化锂晶体(LiBr)纯度 99.9%;溶剂为去离子水;添加剂为纯度 99.6%的异辛醇(C₈H₁₈O)。试验中,分别配置了浓度 30%、40%和 58%的溴化锂溶液,添加剂质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.5%、

1%和 1.5%。在表面张力测试过程中,直接将添加剂与溶液混合;在降膜吸收过程中,采用低压蒸发表将气相异辛醇混合到水蒸气中,选取浓度为 58%的溴化锂溶液为研究对象,溶液流量控制分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 L/min。

1.2 试验装置及原理

通过 A801 型全自动表面/界面张力仪和溴化锂溶液传质性能测试试验台分别测试溶液的表面张力和传质特性。表面张力采用吊板法测量,其原理见文献[19]。

图 1 为溴化锂溶液传质性能测试原理示意图,试验台主要由热质交换测试系统(1、7~8)、水蒸气和溶液控制系统(2~5、11~13)、冷却水循环系统(6、9~10)、真空系统以及控制测量系统等组成。试验中,浓溶液储液罐 2 中的浓溶液由溶液泵 11 送入恒温稳压器 3 进行精确调节溶液温度后,送入斜板式吸收器 1 的溢流槽 7(溢流稳压设计保证溶液压头稳定)溢流到降膜斜板 8 上(降膜斜板由长 480 mm、宽 92 mm、厚 3 mm,倾斜角 37°,中间均匀隔开的不锈钢板组成),吸收水蒸气发生器 5 生成的水蒸气,吸收器出来的稀溶液由稀溶液泵 12 送入稀溶液储液罐 4,稀溶液再由稀溶液泵 13 送入浓溶液储液罐 2 进行加热再生,继续往复循环。图 2 为溴化锂溶液传质性能测试试验台。

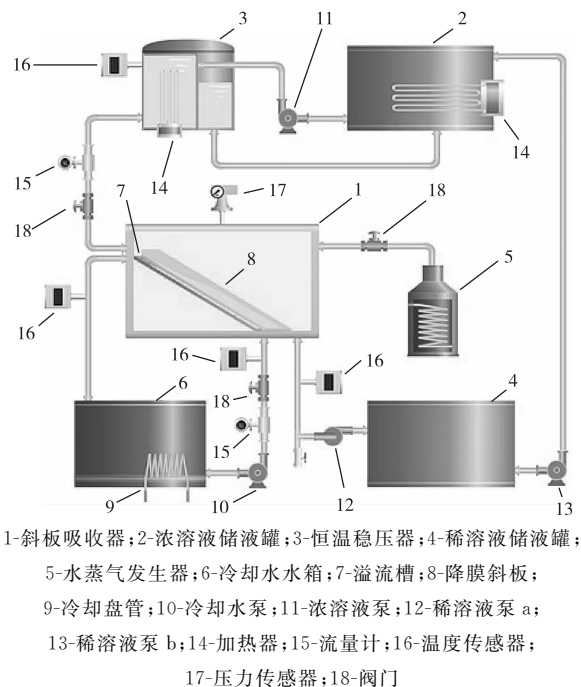


图 1 溴化锂溶液传质性能测试原理示意图
Fig. 1 Schematic diagram of mass transfer performance test of LiBr solution

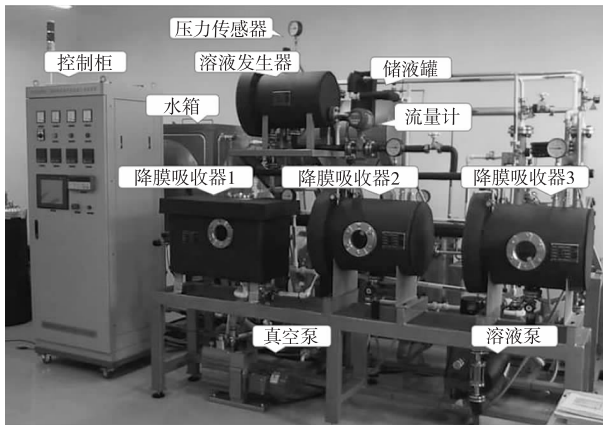


图 2 溴化锂溶液传质性能测试试验台

Fig. 2 Test stand for mass transfer performance test of LiBr solution

2 数据处理与不确定性分析

溶液表面张力利用全自动表面张力仪直接测量,相同操作条件下进行 5 次测量,其不确定度由公式(1)确定。

$$\sigma_s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

式中, σ_s 是表面张力的不确定度; n 是测量次数; x_i 是每次测量值; \bar{x} 是测量值的算数平均值。

传质系数是吸收量、溶液浓度和传热面积的函数,由此,传质系数和其不确定度由公式(3)和(4)确定。

$$h = \frac{M}{A \cdot \rho \cdot \Delta C \cdot \Delta t} \quad (3)$$

$$\sigma_h = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \sigma_{x_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中, h 是传质系数(m/s); ρ 是溶液的密度(kg/m^3); M 是水蒸气吸收量(kg); A 是传质面积(m^2); ΔC 是吸收前后浓度差(%); Δt 是时间间隔(s); σ_h 是传质系数的不确定度; n 是测量次数; x 是直接测量值的量; σ_x 是直接测量值的不确定度。

试验测得的表面张力和传质系数最大的相对偏差分别为 9.65%和 14.25%,因此,试验数据具有良好的准确性。

3 试验结果与分析

3.1 添加剂对表面张力的影响

表面张力作为气液界面的重要物性参数,是影响溶液吸收特性的重要因素之一。本文对以往自然

蒸发的方式^[14]进行改进。首先,将一定容积,浓度分别为 30%、40%和 58%的溴化锂溶液分别装入密封容器中,计算容器剩余体积,对容器进行抽真空,测试容器内压力和环境温度;其次,通过注射器将气相异辛醇添加到溴化锂溶液中,充分摇匀,将混合后的溴化锂溶液放置恒温恒湿箱(设定温度与首次测试温度维持一致)保持 24 h 以上,测试容器内压力,确定气相添加剂的添加量;最后,将部分溴化锂溶液取出,在常温和常压下,通过表面张力仪快速测试异辛醇不同添加量的溴化锂溶液的表面张力。如图 3 所示,添加异辛醇后,溶液的表面张力明显下降。在相同异辛醇的添加量下,溴化锂溶液的表面张力随浓度的增加而升高;溶液的表面张力随异辛醇添加量的增加先快速下降再趋于平缓,其转折点在添加量为 0.5%的前后,当溶液浓度为 58%,异辛醇添加量在 0.1%~1.5%时,溶液表面张力的降幅为 44.39%~57.42%。其原因是,溴化锂溶液中的水分子与锂离子、溴离子之间的水合力强于水分子与气液界面处的异辛醇分子之间的结合力,锂离子、溴离子替代异辛醇分子与水分子相结合,使得释放出来的异辛醇分子不能溶解在溶液中,而是附着在气液界面,使溶液的表面张力下降。

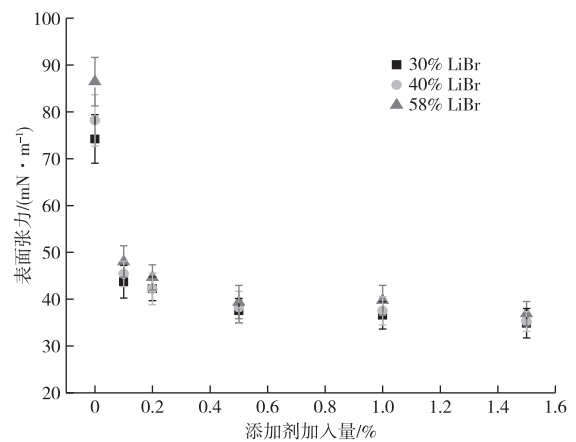


图 3 表面张力随添加剂添加量的变化

Fig. 3 Change of surface tension with additive amount

3.2 气相添加剂对传质系数的影响

以浓度 58%的溴化锂溶液为基液,将质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.5%、1%和 1.5%的异辛醇溶液放置低压水蒸气发生器内,在低温低压下蒸发后与水蒸气共同进入斜板降膜吸收器,在 1.2 kPa 的压力下测试降膜吸收过程中的传质系数。如图 4 所示,添加气相异辛醇明显提升了溴化锂溶液的传

质系数,当溴化锂溶液流量为 1.0 L/min、异辛醇添加量在 0.1%~1.5%时,溴化锂溶液传质系数增长率为 37.04%~88.23%,继续增加异辛醇的添加量,溶液的传质系数依然可以增大。如图 5 所示,溴化锂溶液传质系数随溶液流量的增加而增大。当溴化锂溶液流量小于 0.6 L/min 时,传质系数增幅较大,当溴化锂溶液流量大于 0.6 L/min 时,传质系数增幅趋于平缓。当异辛醇的添加量为 1.5%、溴化锂溶液流量在 0.2~1.2 L/min 时,溴化锂溶液传质系数增长率为 81.72%~192.19%。

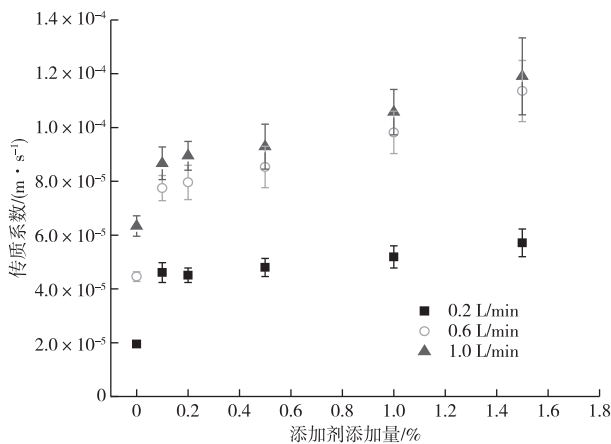


图 4 传质系数随添加剂添加量的变化

Fig. 4 Change of mass transfer coefficient with additive amount

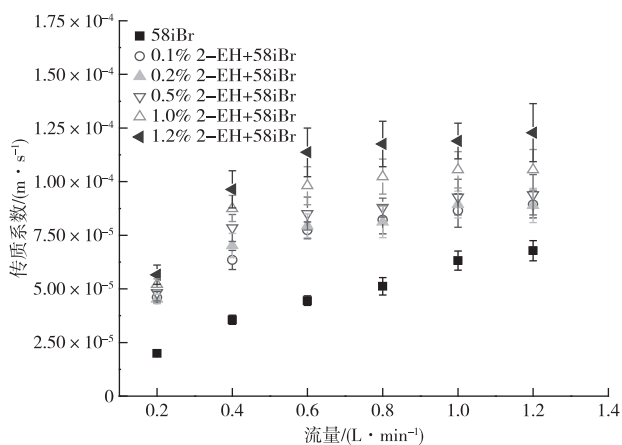


图 5 传质系数随溶液流量的变化

Fig. 5 Change of mass transfer coefficient with solution flow

在 3.1 节中已得到气相异辛醇添加到溴化锂溶液中,减小溶液表面张力的结论,在降膜吸收过程中,气相添加剂能够减弱降膜表面的表面张力梯度,即存在垂直于界面的流动,气相异辛醇可以引起的 Marangoni 对流传质强化比增大。因此,增强了气

液界面的传质效果。

4 结论

搭建了溴化锂溶液传质性能测试试验台,并采用表面张力仪,得到了气相异辛醇对溴化锂溶液表面张力和斜板降膜吸收过程中传质系数的影响,并得到如下结论:

1) 溶液的表面张力随气相异辛醇添加量的增加先快速下降再趋于平缓,随溴化锂溶液的浓度增加而升高。

2) 添加气相异辛醇明显提升了溴化锂溶液的传质系数。当溴化锂溶液流量为 1.0 L/min、异辛醇添加量在 0.1%~1.5%时,溴化锂溶液传质系数增长率为 37.04%~88.23%。

3) 溴化锂溶液传质系数随溶液流量的增加而增大。当异辛醇的添加量为 1.5%、溴化锂溶液流量在 0.2~1.2 L/min 时,溴化锂溶液传质系数增长率为 81.72%~192.19%。

4) 添加剂分子附着在气液界面,减小溶液的表面张力,从而使溶液降膜过程中表面张力梯度降低,引起的 Marangoni 对流传质强化比增大。

参考文献

- [1] LIU X Y, NGUYEN M Q, CHU J C, et al. A novel waste heat recovery system combining steam Rankine cycle and organic Rankine cycle for marine engine[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 265: 121502. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2020. 121502.
- [2] 解国珍,王亮亮. 纳米微粒及其分散剂对溴化锂溶液表面张力和沸腾温度的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4315-4320.
XIE G Z, WANG L L. Effect of nano-particles and relevant dispersants on surface tension and boiling temperature of LiBr aqueous solution[J]. CIESC Journal, 2014, 65(11): 4315-4320.
- [3] 郝兆龙,马学虎,兰忠,等. 高温吸收式热变换器热力学性能试验研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(6): 911-916.
HAO Z L, MA X H, LAN Z, et al. Experimental study of thermodynamic performance of high temperature absorption heat transformer[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2012, 26(6): 911-916.
- [4] SCHWEIGLER C, HELM M, ECKERT T. Flexible heat pump or chiller with hybrid water/LiBr absorption/compression cycle[J]. International Journal

- of Refrigeration, 2019, 105: 178-187.
- [5] KIM K J, BERMAN N S, WOOD B D. Surface tension of aqueous lithium bromide + 2-ethyl-1-hexanol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1994, 39(1): 122-124.
- [6] YUAN Z, HEROLD K E. Surface tension of pure water and aqueous lithium bromide with 2-ethyl-hexanol[J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21(8): 881-897.
- [7] 李云翔. 液相添加剂对纳米 LiBr 溶液表面张力和沸腾温度的影响及其机理分析[D]. 北京: 北京建筑大学, 2014.
- LI Y X. Effect of liquid additives on the surface tension and the boiling temperature of LiBr aqueous solution added nano-particles[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2014.
- [8] KIM H, JEONG J, KANG Y T. Heat and mass transfer enhancement for falling film absorption process by SiO₂ binary nanofluids[J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35(3): 645-651.
- [9] ZHOU X, YUAN Z, HEROLD K E. Phase distribution of the surfactant 2-ethyl-hexanol in aqueous lithium bromide[J]. HVAC & R Research, 2002, 8(4): 371-381.
- [10] SETTERWALL F, YAO W, JI W, et al. Heat transfer additives in absorption heat pumps[C]//Proceeding of the International Absorption Heat Pump Conference, Tokyo, 1991: 73-78.
- [11] JI W, BJURSTROEM H, SETTERWALL F. A study of the mechanism for the effect of heat transfer additives in an absorption system[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1993, 160(1): 127-140.
- [12] KULANKARA S, HEROLD K E. Surface tension of aqueous lithium bromide with heat/mass transfer enhancement additives: The effect of additive vapor transport[J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(3): 383-389.
- [13] 孔伟伟, 王倩, 王悦, 等. 添加剂和纳米粒子强化溴化锂水溶液/氨水吸收特性研究进展[J]. 制冷与空调, 2013, 13(3): 9-20, 25.
- KONG W W, WANG Q, WANG Y, et al. Research progress of absorption characteristics of LiBr/NH₃-H₂O with additives and nano-particles[J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2013, 13(3): 9-20, 25.
- [14] 程文龙, 陈则韶. 添加剂对 LiBr 溶液吸收蒸汽过程中的强化机理[J]. 化学物理学报, 2004, 17(2): 179-185.
- CHENG W L, CHEN Z S. Study on enhancement mechanism of additive on the absorption of water vapor by aqueous LiBr[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2004, 17(2): 179-185.
- [15] 高洪涛, 飞原英治. 气相界面活性剂对溴化锂水溶液吸收水蒸气的影响[J]. 工程热物理学报, 2005, 26(3): 391-393.
- GAO H T, HIHARA E J. Effects of surfactant vapor on absorption of water vapor into LiBr aqueous solution[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2005, 26(3): 391-393.
- [16] 高洪涛. 添加剂不同气相添加方式对溴化锂水溶液吸收水蒸气的影响[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(4): 549-552.
- GAO H T. Effects of additive vapor on absorption of water vapor into aqueous lithium bromide by different adding methods [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(4): 549-552.
- [17] 朱蓓蓓, 高洪涛. 含醇溴化锂水溶液汽液界面的分子模拟[J]. 大连海事大学学报, 2008, 34(3): 29-33.
- ZHU B B, GAO H T. Molecular modeling at liquid-vapor interface of lithium bromide aqueous solutions with alcohols surfactants [J]. Journal of Dalian Maritime University, 2008, 34(3): 29-33.
- [18] 冯瑞军. 添加氨的溴化锂溶液的热物理特性研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2011.
- FENG R J. Study on thermophysical properties of adding ammonia into aqueous lithium bromide [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2011.
- [19] 李云翔, 解国珍, 安龙, 等. 液相添加剂对纳米溴化锂溶液表面张力和沸腾温度的影响[J]. 制冷与空调(四川), 2014, 28(5): 509-512.
- LI Y X, XIE G Z, AN L, et al. Influence of liquid additives on the surface tension and the boiling temperature of a nano-LiBr aqueous solution[J]. Refrigeration and Air Conditioning, 2014, 28(5): 509-512.