文章编号: 1674-5566(2010)04-0560-07

LCI溶液一空气吸收物系相平衡线的绘制及应用

张青,柳建华,邬志敏,张良,高文忠

(1上海理工大学制冷研究所,上海 200093;
2上海海洋大学食品学院,上海 201306)

摘要:以液体除湿空调系统中使用的吸湿性 LCG 盐溶液和待处理空气组成的吸收体系为研究对象,分析等 温及绝热吸收过程中吸收系统的相平衡关系并绘制相平衡线,以便作为设计填料吸收塔的基础。结果表明等 温吸收相平衡线仅受进塔溶液温度的影响,绝热过程受浓度的影响更大。绝热吸收过程中水蒸气的凝结潜热 和溶液的微分溶解热等热效应导致气液传质势差迅速降低,因而无须使用过高的填料高度。在利用绝热吸收 相平衡线确定所需吸收溶液流量时,仅由全塔物料衡算得出的溶液流量偏小,应同时考虑热平衡关系才可得 出较为合理的溶液流量。

关键词:液体除湿空调;填料塔;相平衡线;等温吸收;绝热吸收 中图分类号:TK 5 文献标识码:A

Determination and application of phase equilibrium curves of aqueous LiCl solution and air

ZHANG Q ing^{1, 2}, LIU Jian-hua¹, WU Zh im ing¹, ZHANG Liang¹, GAO W en zhong¹

(1 Institute of Refrigeration Technology University of Shanghai for Science and Technology Shanghai 200093, China:
2. College of Food Science and Technology Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The phase equilibrium curves of aqueous LiCl solution and air under isothermal and adiabatic absorption processes were plotted respectively to design the absorption towers which are used in liquid desiccant air conditioning systems. The researches showed that the former curves were influenced by the temperature of the solution while the latter were influenced mainly by the concentration of the solution. The latter curves also showed that the latent heat of condensation of water vapor and the differential enthalpy of dilution of the solution caused the absorption system to reach the heat and mass balance situation much faster than isothermal process which meant that lower height tower could be adopted for adiabatic processes. The required solution's volumetric flux was calculated using the phase equilibrium curves and the results showed that the mass and heat balance relations should be considered simultaneously to get reasonable results while only mass balance relations were used in traditional calculating methods

Key words. Liquid desiccant air-conditioning packing tower phase equilibrium curves isothermal absorption processes adiabatic absorption processes

(通讯作者: 柳建华, E mail wn wn[@] 163, cm (C) 1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House, All rights reserved. http://www.cnki.ne

收稿日期: 2009-11-25

基金项目:国家"八六三"高技术研究发展计划(2007AA05Z211);上海市重点学科建设项目(S30503)

作者简介:张 青(1973-),女,硕士,高级工程师,主要从事制冷及低温工程方面的研究。Email zhange@ shou edu cn

在液体除湿空调系统的除湿器中,待处理空 气中的水蒸气被溶液吸收,达到对空气除湿的目 的,是系统中最重要的热质传递场所之一。由于 逆流式填料塔结构简单,具有比较好的热质传递 性能,故除湿器多采用逆流填料塔结构^[1-5]。目 前在确定逆流填料塔式除湿器的填料高度、除湿 溶液流量等技术参数时,多由热能、质量守恒基 本方程推导而来,数学模型的建立和求解均比较 复杂,需要大量的数学公式推导^[6-7]或计算机计 算^[8-10]。

与此同时,化工行业中关于填料吸收塔的设 计方法已经较为成熟,可作为借鉴。设计填料吸 收塔时,通常利用相平衡线图表示溶质在溶液中 的溶解度与其在气相中的分压之间的关系,进而 利用该图判断吸收过程进行的方向、确定过程进 行的极限、确定适宜的溶液流量以及计算吸收过 程的推动力等,可以说相平衡线图是设计填料吸 收塔的基础。但目前尚未见针对除湿溶液相平 衡线图的研究,因此,本文以液体除湿空调系统 常用的 LCI溶液为例,在分析 LCI溶液一空气吸 收物系特点的基础上,绘制其等温和绝热吸收过 程的相平衡线,并初步探讨其应用,以便为液体 除湿填料塔的设计提供一种不同的思路及方法。

1 等温吸收过程相平衡线

液体除湿空调系统中采用的除湿器分为内 冷型和绝热型两种。内冷型除湿器的结构形式 多种多样,利用空气、水等冷却介质带走吸收过 程产生的热量,理论上可实现等温甚至降温吸收 过程。但在液体除湿系统的实际运行条件下,降 温过程难以实现,理想的状况即是实现等温吸 收,即吸收过程中溶液的温度保持不变,仅浓度 逐步降低。绝热型吸收器多为结构更为简单的 逆流塔形式,如果除湿溶液的流量足够大,也可 实现近似的等温吸收过程,因此需要了解等温吸 收过程相平衡关系。

在 LCI溶液-空气吸收体系中,将溶液表面 空气层中的水蒸气和干空气分别作为溶质和惰 性组分,将溶液中的水看作溶质,LCI盐作为溶 剂(这一点与传统意义上的溶质与溶剂的概念不 同)。横坐标为溶质(水)在溶液中的摩尔分数 x 或摩尔比 X (视设计方便选用),由溶液浓度[€]决 定_iCx和,X的计算公式分别为(1),(2); Electronic Pu

$$x = \frac{(1-\xi) M_{w}}{(1-\xi) M_{w} + \xi M_{salt}}$$
(1)

$$X = \frac{(1-\xi)/M_{w}}{\xi/M_{sult}}$$
(2)

式中: x为水在 LCI盐溶液中的摩尔分数; X为 溶液中水与 LCI盐的摩尔比; ^{ξ}为 LCI盐在溶液 中的质量分数; M_w 为水的摩尔质量 (18.016 kg/ kmol); M_{salt}为 LCI盐的摩尔质量 (42.394 kg/ kmol)。

纵坐标为溶液表面空气层中水蒸气的摩尔 分数 y或摩尔比 Y。先根据(3)由浓度^{\$}和溶液 温度 t得到溶液表面水蒸气分压力 P., 再由(4) 计算溶液表面空气层中的绝对含湿量 dem,最后 由(5)或(6)求出 y或 Y.这样可在相平衡线上确 定其状态点。之后溶液温度 t保持不变、逐步降 低溶液 ^{\$}继续计算,即可得到该温度下的等温吸 收相平衡线。计算 P。的理论或实验公式很 多[11-14],结果虽不尽相同,但差别不大,为便于 进行编程计算,本文选择文献 [14] 提供的公式。 $P_s = 10^3 \times [4.58208 - 0.159174 t + 0.0072594 t]$ $+(-18\ 3816+0\ 5661\ -0\ 019314\)$. ξ + 21. 312-0.666 t +0.01332 + +(3) 式中:P。为溶液表面空气层水蒸气分压力(Pa); t 为溶液温度 (℃); [€]为 L℃ l盐在溶液中的质量 分数。

$$\mathbf{d}_{equ} = 0.662 \times \frac{\mathbf{P}_{s}}{\mathbf{B} - \mathbf{P}_{s}}$$
(4)

式中: d_{epu} 为溶液表面饱和空气层中,空气的绝对 含湿量(kg/kg_{la}); P_s 为溶液表面空气层水蒸气分 压力(Pa); B为大气压力($101\ 325\ Pa$)。

$$y = \frac{d_{equ} M_w}{d_{equ} M_w + 1 M_{da}}$$
(5)

$$y = \frac{d_{equ} / M_w}{1 / M_{da}} \tag{6}$$

式中: y为溶液表面空气层中水蒸气的摩尔分数; Y为溶液表面空气层中水蒸气与干空气的摩尔 比; d_{equ} 为溶液表面饱和空气层中,空气的绝对含 湿量 (kg/k_{gla}); M_w 为水的摩尔质量 (18 016 kg / km ol); M_{da} 为干空气的摩尔质量 (28 966 kg / km ol)。

液体除湿空调系统实际运行中,可能出现的 进塔溶液浓度[€],和进塔溶液温度 t,的范围有限, 故仅需绘制常见进塔溶液状态下的相平衡线,见 图,1。该图适用于进塔溶液温度为 29~32℃,进 塔溶液浓度 ξ≪0.42(即 x≥0.765或 X≥3.25) 且出塔溶液浓度 ξ≥0.35(即 x_b≪0.814或 X_b≪

4.37)的情况。由图可见等温吸收相平衡线仅受进塔溶液温度的影响。



图 1 等温吸收相平衡线

Fig 1 Phase equilibrium curves for isothermal absorption processes

2 绝热吸收过程的相平衡线

2.1 绝热吸收过程热效应分析

如上所述,内冷型除湿器中有除湿溶液、空 气、冷却介质3种流体,结构比较复杂,另外,其 外形尺寸通常较小,难以实现较大的空气流通 量;而塔式除湿器中要实现近似等温吸收过程需 采用大功率溶液泵,功耗较大,不利于节能。鉴 于实际吸收过程多为绝热过程,故有必要掌握绝 热吸收过程的相平衡关系,以便能够采用结构相 对简单的塔式除湿器并尽可能降低溶液泵耗功。

绝热吸收过程中,溶液和空气间的热质传 递、塔身与环境之间的传热均会影响溶液状态, 使溶液温度不断升高、浓度不断降低,导致其表 面空气层中的水蒸气分压力不断增加。尽管液 温的上升会减小液体粘度,增大其扩散系数,有 助于提高液相的传质系数,但会导致溶液表面饱 和水蒸气分压力增大,相平衡线向上移动,对传 质的不利影响更为显著。导致溶液状态发生变 化的热效应包括:

(1)空气中的水蒸气被溶液吸收并凝结成水 时释放的凝结潜热,该热量是吸收过程中最主要 的热效应。每千摩尔水蒸气的凝结潜热 R 按公 式 (7)计算^[11]:

 $R = M_{w} \times (2500 - 2.35 \times t)$

kmol); M_w为水的摩尔质量 (18 016 g / kmol); t 为溶液温度 (℃)。

(2)水进入溶液后,溶液被稀释时产生积分溶解热和微分溶解热。由于溶液吸收水蒸气的量很少,浓度变化很小,故只需考虑微分溶解热^[15]。每千摩尔水的微分溶解热Φ的计算公式见(8)^[13]:

$$\Phi =_{\mathbf{M}_{w}} \times \left\{ \begin{array}{c} 169. \ 105 + 457. \ 85 \times \frac{\mathbf{t} + 273. \ 15}{647. \ 27} \\ \left\{ 1 + \left[\frac{\mathbf{\xi}}{0. \ 845 \times (0. \ 6 - \mathbf{\xi})} \right]^{-1.965} \right\}^{-2.265} \end{array} \right\} \times$$
(8)

式中: Φ 为 1 kmol水进入溶液时释放的微分溶 解热 (kJ /kmol); M_w 为水的摩尔质量 (18 016 kg / kmol); t 为溶液温度 ([℃]); ^ξ为 LCl盐在溶液 中的质量分数。

(³)空气与溶液之间的温差导致的对流换 热。依据能量守恒方程列出的数学模型中通常 考虑该部分热量,但这样会大大增加计算的复杂 性,且二者温差通常不大,故化工填料塔设计相 关文献中不考虑该部分热量^[16]。

(4)塔身与环境之间的温差导致的对流换 热。但该温差较小,且塔外部为自然对流,故这 部分散热量可忽略不计。

(5)溶剂的汽化吸热。但在液体除湿空调的运行条件下,LCI盐不分解,不挥发,因此这部分 热量可完全忽略不计。

2.2 绝热吸收相平衡线

式中引码4为012kmol水蒸气的凝结潜热eckJnc Publish 文献[16]推荐的绝热吸收平衡曲线绘制方nki.m

(7)

563

法为:将液相摩尔分数的变化范围分成若干小 段,每段摩尔分数变化量为 Δx 按照公式 (9)对 第 n小段作热量衡算,可得到第 n⁺¹小段的溶 液温度:

$$\mathbf{t}_{\mathbf{t}_{n+1}} = \mathbf{t}_{n} + \frac{\mathbf{R} + \Phi}{\mathbf{C}_{ps}} \times \Delta_{\mathbf{X}} \tag{9}$$

式中: $t_{,}$ 为溶液温度 (\mathbb{C}); R为 1 kmol水蒸气的 凝结潜热 (kJ / kmol); Φ 为 1 kmol水进入溶液时 释放的微分溶解热 (kJ / kmol); $C_{p_{,}}$ 为 LiCl盐溶液 的摩尔比热容 [kJ / (kmol K)]; Δx 为每小段摩 尔分数的变化量。

其中溶液的摩尔比热容 C_p,随溶液的温度和浓度而变,计算公式为 (10)^[13]:

式中: $C_{p,s}$ 为 LC1盐溶液的摩尔比热容 [kJ / (kmol K)]; θ 为为简化公式形式而采取的定义 式, $\theta = (t_{k} + 273, 15) / 228 - 1; \xi$ 为 LCL盐在溶液中 的质量分数; M_{salt} 为 LCL盐的摩尔质量 (42, 394 kg/kmol); M_{w} 为水的摩尔质量 (18, 016 kg/kmol)。 由于塔顶 x_i 和 t_i 已知,取定液相摩尔分数 增量 $\Delta x = h + dx$ (9)、(10)可得液相摩尔分数为 $x_i + \Delta x$ 时所对应的温度 t_i 进而利用公式(3)、 (4)、(5)或(6)得到与之对应的 y或 Y_i 再将浓度 增加 Δx 继续计算。为绘图结果准确起见, Δx 应 尽量小,为此编制了专用计算程序,并将结果绘 制成曲线。图 2为 $\xi_i = 0.42$ 、 $t_i = 29 \sim 32$ °C时的 绝热吸收相平衡曲线,计算时取 Δx 为 0.000 1。

图 ²显示不同进塔温度下的绝热吸收相平 衡线非常接近,表明进塔溶液的温度对绝热吸收 相平衡关系的影响很小,起主导作用的是热效应 对相平衡关系的影响。另外对比图 1,²可见:在 溶液浓度变化幅度相等的情况下,热效应使溶液 温度迅速上升,y或 Y的增长速度远远高于等温 吸收过程,这将导致气液之间的传质势差迅速降 低,使塔内很快趋近于气液平衡的状态。上述分 析显示对绝热吸收过程而言,过高的填料高度是 不必要的。

需要指出的是:与等温吸收过程相平衡线不同,上图只能用于 ^{\$},=0.42的情况,其它浓度需 代入程序重新计算、另行绘制,图 3为几种常见 ^{\$}, 下的绝热吸收相平衡线(t,=30℃)。对比图 2、 3可见溶液浓度对相平衡关系的影响远大于溶液 温度的影响。







利用绝热吸收相平衡线确定适宜 3 的液气质量流量比

适宜的液气质量流量比有助于保证气液介 质的实际接触面积,过低或过高均会导致二者之 间的实际接触面积下降,从而对热质传递过程产 生不利影响。设计填料塔时,由气体流量确定塔 的截面尺寸后,即可根据相平衡线及塔的吸收任 务计算吸收溶液用量,进而确定适宜的液气质量 流量比。由于绝热吸收过程较等温吸收过程更 易实现,且绝热过程属于较不利的吸收过程,其 计算结果可应用于等温过程,故本文以绝热吸收 过程为例进行计算,设计条件及要求见表 1。首 先利用经济气相负荷法确定塔的截面积为 0.5 m^2 。

Tab Decigit conditione and requiremente for the about bing ton	Tab. 1	Design conditions and	requirem ents for	the absorbing t	iower
--	--------	-----------------------	-------------------	-----------------	-------

		除湿塔的设计工况			除湿塔的设计要求
进塔空气体积流量	进塔空气干球温度	进塔空气相对湿度	进塔溶液温度	进塔溶液质量分数	出塔空气绝对含湿量
$V_a (m^3 / h)$	t _{ab} (℃)	RH _b ([%])	t _{s t} (℃)	ξ _t	$d_t (kg/kg_{da})$
3 000	35	65	30	0.40	0. 008

3.1 原有计算方法及其存在的问题

文献 [16] 中,利用相平衡曲线确定吸收溶液 用量的方法为:由吸收任务和全塔物料衡算公式 (11)确定溶质(LiCl盐)的最小摩尔流量,由 (12)转换为溶液的体积流量,放大1.1~2.0倍 即为所需流量。

 $G_{da}(Y_{b}-Y_{t}) = G_{salt}(X_{b}-X_{t})$ (11)式中: G_{ts} 为干空气的摩尔流量 (km ol/s); Y_b 为塔 底部溶液表面空气层中水蒸气与干空气的摩尔 比;Y,为塔顶部溶液表面空气层中水蒸气与干空 气的摩尔比; G_{sub} 为 LC l盐的摩尔流量 (km ol/s); X_b为塔底部溶液中水与 LiCl盐的摩尔比; X_b为 塔顶部溶液中水与 LCI盐的摩尔比。

$$V_{s} = 3600 \times \frac{G_{salt} M_{salt}}{\rho_{s} \xi_{t}}$$
(12)

式中: V_s 为 LCL盐溶液的体积流量 (m³/h); G_{sub} 为LCL盐的摩尔流量 (kmol/s); M_{su}为LCL盐的 摩尔质量 (42.394 kg/kmol); P. 为溶液的密度 (kg/m³);[§],为塔顶部溶液中,LCI盐在溶液中的 质量分数。

由表 1条件确定相关参数为: Ga为 0.031 74 kmol/s Y 为 0. 037 91; Y 为 0. 012 86; X 为 Outral Electronic Publishing House. All alance regulation de la contra de la co

3. 530; ρ 为 1 250 kg/m³。

塔底传质推动力为 0时,即塔底溶液表面水 蒸气分压力与进塔空气水蒸气分压力相等时的 溶液流量为最小溶液流量,见图 4中相平衡线 OE 与操作线 AC的交点 C 此时 X_{h max} =4.164, 代入 (11)、(12)得 G_{sat1 min}、V_{s min}分别为 1.254×10⁻³ kmol/s和 0.40 m³/h 放大 1.1~2.0倍后即为 0.44~0.80 m³/h 图 4中的 AB线即为 V =0.80 m^{3}/h 时的操作线。



图 4 利用物料衡算关系确定吸收溶液用量 Fig 4 Determination of V_s using mass

http://www.cnki.ne

但由 (11)可知此时 X_b =3.847,此时溶液温度已 高达 40.8℃,远高于进口空气温度,这在实际运 行中是不可能的,表明该方法得出的吸收溶液用 量过小。分析产生以上偏差的原因是:虽然已采 用绝热吸收相平衡线,但该方法就其本身而言是 为等温吸收过程而设计的,导致计算出的吸收溶 液用量偏低。容易理解,如采用等温吸收相平衡 线计算出的溶液用量将会更低。

3.2 对原有方法的改进

为解决上述问题,对原有计算方法进行了改进:除考虑全塔物料衡算之外,再假设出塔溶液与进塔空气之间达到热平衡状态,即塔底处气液温度相等,为此将溶液的温度同时标注在绝热吸收相平衡线中,如图 5。可见在绝热吸收过程中,溶液温度达到 35 °C 时的 X_b 为 3 669,再代入公式 (11)、(12)计算得 G_{salt} 和 V_s 分别为 5.720×10⁻³ km ol/s和 1.75 m³/b 经计算得适宜的液气质量流量比为 1.6。



heat balance equations

3.3 对改进计算方法的初步验证

上述理论计算值与文献 [17]推荐的液气质 量流量比 1.8比较接近,但文献中采用 LBr盐溶 液作为除湿剂,而同样条件下,LBr盐溶液的表 面水蒸气分压力高于 LCI盐溶液,这也意味着前 者需要更大的液体流量。为进一步验证理论计 算方法的准确性,在 LCI液体除湿空调实验台上 进行了初步的实验研究,实验台的结构与运行原 理见文献 [18],整体运行性能见文献 [19],图 6 为其示意图。







实验中,进塔气液参数与表 1所示设计工况 基本相同,改变溶液的体积流量,测试不同液气 质量流量比下的除湿量,见图 7。结果显示最佳 液气质量流量比为 1.5左右。该值略小于上述 理论计算值,经分析是由于除湿塔中部设置了冷 却水盘管,可以带走热质交换过程中产生的部分 热量,从而降低了对除湿溶液质量流量的要求, 这也初步验证了上述计算方法的准确性。



参考文献:

- Spedding P L Jones M T. Mass transfer coefficients in a packed tower Height end and solute concentration effects [J]. Chemical Engineering Journal 1986, 33 (1): 1-17.
- [2] Gandhidasan P. Rifat U.U. Kettleborough C.F. Analysis of heat and mass transfer between a desiccantair system in a packed tower [J]. ASME Journal of Solar Energy Engineering 1987, 109 (5): 89-93.

Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

19卷

- [3] Alfarayedhi A A. Gandhidasan P. Almutairi M A. Evaluation of heat and mass transfer coefficients in gauze type structured packing air dehumidifier operating with liquid desiccant[J]. International Journal of Refrigeration. 2002, 25 (3): 330-339.
- [4] Giovanni A L Gasparella A. Experimental analysis on chemical dehumidification of air by liquid desiccant and desiccant regeneration in a packed tower[J]. Journal of Solar Energy Engineering 2004, 126(1): 587-592.
- [5] 柳建华,邬志敏,丁育红,等.液体除湿空调系统的除湿器性能试验[J].流体机械,2005,33(12):61-64.
- [6] 路则锋,陈沛霖.逆流填料式液体除湿系统传热传质过程的分析解法及应用[J].太阳能学报,2000,21(4): 439-446.
- [7] 陈晓阳,刘晓华,李震,等,溶液除湿 年生设备热质交换 过程解析解法及其应用 [J].太阳能学报,2004,25(4): 509-514.
- [8] Khan A Y. BallH D. Development of a generalized model for performance evaluation of packed-type liquid sorbet dehum idifiers and regenerators [J]. ASHRAE Transactions 1992, 98(1): 525-533.
- [9] Khan A Y. Martinez J L Modeling and Parametric Analysis of Heat and Mass Transfer Performance of a Hybrid Liquid Desiccant Absorber [J]. Energy Conversion and Management 1998, 39(10): 1095-1112.

- [10] 殷勇高,张小松.基于热质传递解耦特性的溶液除湿过程 传热传质系数(I)模型与 Le+D分离测量法[J].化工学 报,2008,59(1):6-11.
- [11] 赵荣义,范存养,薛殿华,等,空气调节 [M].4版.北京: 建筑工业出版社,2006.104.
- [12] 孙健,宫小龙. 除湿溶液蒸汽压的研究 [J]. 制冷学报, 2004, (1): 27-30.
- [13] Conde M R. Properties of aqueous solutions of lithium and caleium chlorides, formulations for use in air conditioning equipment design [J]. International Journal of Thermal Sciences 2004, 43(4): 367-382.
- [14] Gandhidasan P. A simplified model for air hum idification with liquid desiccant[J]. Solar Energy 2004, 76(4): 409-416.
- [15] 任凌波,金志浩.实用精细化工过程与装备[M].北京:化 学工业出版社,2007.228.
- [16] 邹华生, 钟理, 伍钦, 等. 传热传质过程设备设计 [M]. 广 州:华南理工大学出版社, 2007. 128-139.
- [17] Stevens D I Braun JE. Klein S A. An effectiveness model of liquid-desiccant system heat /mass exchangers [J]. Solar Energy, 1989, 42(6): 449-455.
- [18] 李村男.低品位热源驱动的液体除湿空调实验装置研制[D].上海:上海理工大学,2007.
- [19] 张青,柳建华,邬志敏,等.液体除湿空调实验台的性能分析及实验研究[J].太阳能学报,2009,30(3):294-298.