

单蜂窝槽内溶液结晶热质传递的研究

梁胤轲¹ 王刚¹ 梁玉莹¹ 赵泳涵¹ 崔竞月²

(1 北京建筑大学环境与能源工程学院 北京 100044; 2 北京优奈特能源工程技术有限公司 北京 100023)

摘要 溶液结晶蓄能是热化学蓄能的一种类型,是实现太阳能、工业余热与需求侧匹配的关键技术。本文以溴化锂溶液为研究工质,搭建蜂窝结构溶液结晶蓄能实验系统,建立其热质传递数学模型,实验研究溶液结晶蓄能的演化规律,数值研究热源温度和溶液初始质量分数对热质传递特性的影响,并引入传质Péclet数表征界面蒸发与内部扩散的内在机制。结果表明:单蜂窝槽内溶液结晶过程可分为溶液浓缩、晶-液共存和晶体脱水3个阶段;热源温度由120℃升至140℃时,传热通量和传质通量的峰值分别由 $2.465 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 增至 $3.512 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 、由 $1.680 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 增至 $2.572 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;溶液初始质量分数由53%增至57%时,传质通量提高,但受黏度升高导致液相扩散受限,使传质系数下降;当传质Péclet数大于1,即界面蒸发强于液相内部扩散补偿时,溴化锂易在气液界面富集并诱发优先结晶。本研究可为蜂窝式溶液结晶蓄能单元的传热传质优化提供理论依据。

关键词 蜂窝槽;溴化锂;溶液结晶;蓄能

中图分类号: TK02;TK115

文献标识码: A

Heat and Mass Transfer during Solution Crystallization in a Single Honeycomb Cell

Liang Yinke¹ Wang Gang¹ Liang Yuying¹ Zhao Yonghan¹ Cui Jingyue²

(1. School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Beijing United Gas Engineering & Technology Company, Beijing 100023, China)

Abstract Solution crystallization energy storage can enhance the thermochemical storage density by coupling the solution concentration with solid-liquid phase change. In this study, a honeycomb LiBr-H₂O crystallization energy storage system was developed, and a single-cell heat- and mass-transfer model was developed. The experiments were used to study the crystallization evolution, while the simulations examined the effects of heat-source temperature and initial solution mass fraction. A mass-transfer Péclet number was introduced to quantify the competition between the interfacial evaporation and internal diffusion. The crystallization process comprised three stages, i. e., solution concentration, crystal-liquid coexistence, and crystal dehydration. Increasing the heat-source temperature from 120℃ to 140℃ raised the peak heat flux from $2.465 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ to $3.512 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ and the peak mass-transfer flux from $1.680 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ to $2.572 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Increasing the initial solution mass fraction from 53% to 57% enhanced the mass-transfer flux but reduced the mass-transfer coefficient because higher viscosity limited the liquid-phase diffusion. When the mass-transfer Péclet number exceeded 1, the interfacial evaporation dominated the internal diffusion compensation, promoting LiBr enrichment near the gas-liquid interface and preferential crystallization. These results provide a basis for optimizing the heat and mass transfer in the energy storage units of honeycomb solution crystallization.

Keywords honeycomb cell; lithium bromide; solution crystallization; energy storage

太阳能和工业余热等可再生能源是未来建筑用能的重要能源,但其作为供给侧与建筑本体的需求侧间存在时间、空间和能量强度不匹配的问题^[1]。蓄能技术是解决供需不平衡问题的关键技术^[2],主要包括显热、潜热和热化学等3类蓄能方式^[3]。常规热化

学蓄能具有热损失小、蓄能密度高及蓄热周期长的优点,但其蓄能密度提升受系统工质循环质量分数的限制。溶液结晶蓄能技术基于热化学蓄能原理,引入固-液相变过程,显著提升溶液质量分数梯度及系统蓄能密度^[4],并利用晶体所储存的热化学势能实



现长周期能量存储^[5],因此,溶液结晶蓄能有望成为长周期、高密度的蓄能技术。

K. H. Choi等^[6]提出并验证了通过溶液相变实现热化学势能存储的概念。溶液结晶蓄能相关研究主要包括:热力学特性、系统性能、溶液工质对及结晶行为^[7]。Li Gang等^[8]采用能量效率和焓效率实验评估了短周期溶液结晶蓄能循环在实际应用中的潜力。Liu Hui等^[9]建立长期储能供热系统,表明溶液结晶过程显著提高系统蓄能密度,但系统发生温度较高。K. E. N'tsoukpoe等^[10]建立了溴化锂溶液吸收型热蓄能系统动态模型,表明67%结晶率显著提高蓄能密度。同时,氯化钙($\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$)^[11]、氯化锂($\text{LiCl-H}_2\text{O}$)^[12]、溴化锂($\text{LiBr-H}_2\text{O}$)^[13]等可作为溶液结晶蓄能的工质对,其中,溴化锂溶液以其蓄能性能、经济性和工程适配性等优点被公认是当前溶液结晶蓄能的最佳工质对^[14]。溶液结晶蓄能过程中,伴随着溶液浓缩、晶体成核、晶体生长和结晶等过程,I. A. Løge等^[15]研究指出,过饱和度升高会促使结晶过程由晶体生长主导转向成核主导,并改变晶体沉积形态。但晶体的析出和沉积会造成传质受阻、循环通道堵塞及系统运行不稳定等严重问题,已有的主动结晶管理措施虽可维持系统运行,但通常存在结构复杂和附加能耗较高等问题^[16]。Wang Gang等^[17-18]提出一种蜂窝槽内溶液结晶蓄能的新方法,研究了溴化锂溶液结晶过程的蓄能特性,结果表明更高的热源温度可以提高蓄能速率及效率,溶液初始质量分数对性能的影响呈非线性。蜂窝槽结构可将结晶过程限制在独立单元内,促进溶液完全结晶,从而降低晶体堵塞风险、提高蓄能密度;同时,晶体在蜂窝单元内分散析出,可减弱晶体大尺度团聚并增大释能过程中的传质接触界面,进而改善晶体溶解与溶液再生特性。溶液结晶蓄能在热力循环、系统性能、工质对优化和结晶行为等方面得到验证,且蜂窝槽内溶液结晶蓄能在系统循环特性方面得到了相关研究,并验证该结构具有较好的稳定性和较高的蓄能密度。然而,对蜂窝槽内溶液结晶过程的热质传递机制和气液界面蒸发浓缩与液相本体扩散的内在关系的认识尚不充分。

本文以溴化锂溶液为研究工质,搭建蜂窝槽内溶液结晶蓄能实验系统,实验研究溶液结晶蓄能的演化规律,建立单蜂窝槽内溶液结晶蓄能热质传递模型,研究控制参数对热质传递的影响。采用Péclet数表征蜂窝槽内气液界面蒸发作用与液相内部扩散补偿能力的内在关系。本研究将为蜂窝结构溶液结

晶蓄能单元的开发提供理论支撑。

1 实验系统

1.1 实验台介绍

本文搭建了蜂窝结构溶液结晶蓄能实验系统,如图1所示。溶液结晶蓄能过程中,被加热的溶液达到过饱和并析出晶体,同时发生水蒸气蒸发和冷凝,从而实现热能的存储与转移。系统主要由蜂窝结构溶液结晶测试单元、热源系统、冷凝系统、真空系统和数据采集系统组成。溶液结晶测试单元主要由蜂窝槽和底部换热流道组成,材质为不锈钢,整体尺寸为 $150\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,单蜂窝槽孔径为 10 mm ,边长为 6 mm ,高度为 20 mm ,如图2所示。主要测量仪器及其测量范围如表1所示。

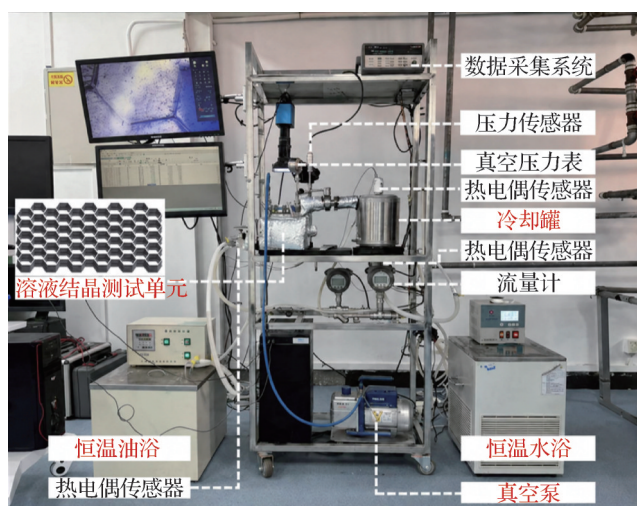


图1 蜂窝结构溶液结晶蓄能实验系统
Fig.1 Experimental system for solution crystallization energy storage with honeycomb structure

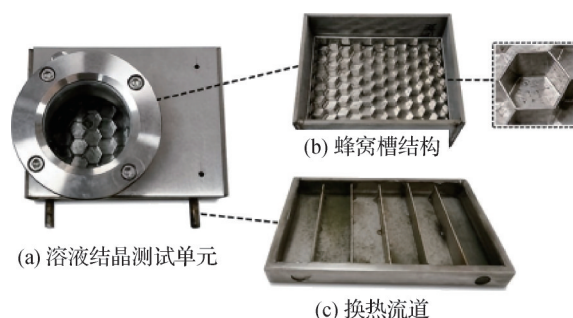


图2 溶液结晶测试单元结构
Fig.2 Structure of the solution crystallization test unit

1.2 实验参数和不确定度分析

实验仪器的直接测量不确定度及采用合成标准不确定度方法计算得到的间接测量不确定度^[18]如表2所示。

表1 实验设备参数

Tab.1 Specifications of the experimental equipment

装置	型号	测量范围/性能参数
涡轮流量计	BPMLWGY-10DLESNH	测量范围:0.2~1.2 m ³ /h 精度:1.0%
真空计	SU02000310	测量范围:-0.1~0.9 MPa 精度:2.5%
电动微型隔膜泵	12V30W	扬程:40 m 流量:2.8 L/min
真空温度传感器	T型	测量范围:-40~150 ℃ 精度:±0.5 ℃
压力变送器	NEXONPA2000	测量范围:0~100 kPa 精度:±0.25%FS
结晶测试单元热电偶	OMEGA5TC-TT-T-30-72	测量范围:-267~260 ℃ 精度:±1 ℃

表2 不确定度

Tab.2 Measurement uncertainties

参数	直接测量不确定度	间接测量不确定度
温度	0.5 ℃	—
流量	0.005 L/min	—
压力	0.25%FS	—
密度	5×10 ⁻⁵ g/cm ³	—
传热系数	—	1.64%
传质系数	—	1.59%

2 单蜂窝槽内溶液结晶蓄能模型建立

2.1 物理模型

基于上述实验系统,本文建立单蜂窝槽内溶液结晶热质传递物理模型,如图3所示。模型对象为单个蜂窝槽结构,孔径为10 mm,边长为6 mm,高度为20 mm,槽体材料为不锈钢,内部充注溴化锂溶液。加热过程中,槽底热源使溶液内部形成温度梯度,并诱发自然对流。气液界面水分持续蒸发,使界面附近溶液质量分数逐渐升高,推动溴化锂在液相内部发生迁移和重新分布。当局部溶液质量分数超过当前温度下的饱和质量分数时,溴化锂晶体开始析出。随着结晶区域逐步扩展,晶体生成会改变槽内液相流动空间、传热路径和溶质迁移条件,使蒸发浓缩、热量传递、溶质扩散和晶体析出过程相互耦合。

2.2 控制方程和边界条件

基于物理模型,为便于计算,提出如下假设:

1)单蜂窝槽与周围蜂窝直接接触,单蜂窝槽壁面视

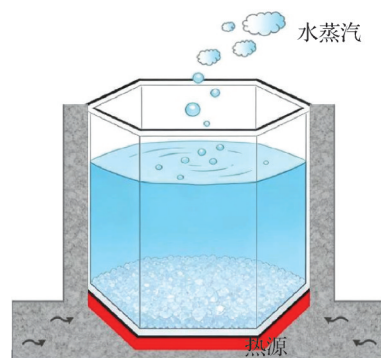


图3 物理模型

Fig.3 Physical model

为绝热壁面;2)槽内溴化锂溶液视为不可压缩连续介质;3)界面处于平衡状态,且其热质传递过程满足守恒定律;4)气液界面处仅考虑水分蒸发,溴化锂不随水蒸气逸出;5)晶体生成由局部过饱和状态决定,考虑晶体生成量变化;6)溶液及晶体的物性参数为温度和质量分数的函数,为简化计算,文中根据定性温度取物性参数为常数。

在三维直角坐标系下,单蜂窝槽内溶液结晶蓄能过程的热质传递控制方程如下。

连续性方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

式中: $\mathbf{u}$ 为速度矢量,m/s。

动量守恒方程^[19]:

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} + \mathbf{S}_m \quad (2)$$

式中: ρ 为密度,kg/m³;t为时间,s;p为压强,Pa; μ 为动力黏度,Pa·s; $\mathbf{F}$ 为体积力,N/m³;S_m为糊状区 Darcy 阻力源项矢量,N/m³。

加热形成的温度梯度所引起热浮力作用显著强于溶液质量分数变化引起的溶质浮力作用,因此忽略质量分数变化引起的溶质浮力:

$$F_z = \rho g \beta_T (T - T_0) \quad (3)$$

式中:g为重力加速度,m/s²;β_T为溶液的热膨胀系数,1/K;T为局部流体温度,K;T₀为系统的初始温度,K。

糊状区阻力采用 Carman-Kozeny 渗透率模型计算^[19]:

$$S_m = -A_m \frac{(1 - \gamma)^2}{\gamma^3 + \varepsilon} \mathbf{u} \quad (4)$$

式中:γ为无量纲的液相体积分数;A_m为糊状区常数,通常取10⁵~10⁷ kg/(m³·s);ε为防止分母为零的微小数值常数,取0.001。

$$\gamma = 1 - m/m_{\max} \quad (5)$$

式中:m为单位体积内已生成的溴化锂晶体的质量,kg/m³;m_{max}为完全结晶状态下单位体积内的最大晶体

生成量, kg/m^3 。

能量守恒方程^[20]:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \Delta H_{\text{cry}} R_{\text{LiBr},s} \quad (6)$$

式中: c_p 为比定压热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; λ 为热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; ΔH_{cry} 为溴化锂结晶潜热, J/mol ; $R_{\text{LiBr},s}$ 为结晶反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

组分守恒方程^[21]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \mathbf{u} - D \nabla c) = -R_{\text{LiBr},s} \quad (7)$$

式中: c 为溴化锂物质的量浓度, mol/m^3 ; D 为分子扩散系数, m^2/s 。

结晶反应速率方程^[22-23]:

$$R_{\text{LiBr},s} = \begin{cases} k(c - c_{\text{sat}})^n, & c > c_{\text{sat}} \\ 0, & c \leq c_{\text{sat}} \end{cases} \quad (8)$$

式中: k 为结晶速率常数, $(\text{mol/m}^3)^{1-n} \text{s}^{-1}$; c_{sat} 为当前温度下的饱和物质的量浓度, mol/m^3 ; n 为无量纲的结晶反应级数。本文采用一阶反应形式, 取结晶速率常数 $k=1 \text{ s}^{-1}$ 、结晶反应级数 $n=1$ ^[22-23]。

为保障多物理场强耦合数值求解的连续性与收敛性, 引入带有数值惯性与阻尼项的常微分方程计算固相质量累积^[24]:

$$e_a \frac{\partial^2 m}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial m}{\partial t} = M_{\text{LiBr}} R_{\text{LiBr},s} \quad (9)$$

式中: e_a 惯性项系数, 本文取 10^{-3} s ; d_a 为阻尼系数, 本文取 1; M_{LiBr} 为溴化锂的摩尔质量, kg/mol 。

计算模型的边界条件设置如下: 1) 固体壁面均采用无滑移速度边界条件, $\mathbf{u} = 0$; 2) 槽体对外绝热, 壁面设定为绝热边界条件, $-\lambda \nabla T \cdot \mathbf{n} = 0$; 3) 槽体壁面与气液界面均为不透溶质边界, 设置为无通量边界条件, $-D \nabla c \cdot \mathbf{n} = 0$ 。初始条件设置如下: 1) 初始时刻 ($t=0$) 系统处于平衡静止状态; 2) 初始温度 $T_0 = 293.15 \text{ K}$, 全域均匀; 3) 溴化锂溶液初始质量分数 w_0 根据模拟工况设定, 全域均匀分布; 4) 流体初始速度 $u_0 = 0 \text{ m/s}$ 。

2.3 参数定义

为分析单蜂窝槽内溶液结晶过程的热质传递特性, 定义以下参数。

传热通量^[25]:

$$q(t) = |Q_h(t)|/A_h \quad (10)$$

式中: $Q_h(t)$ 为加热边界法向总能流, W ; A_h 为加热边界面积, m^2 ;

传热系数^[25]:

$$h(t) = \frac{q(t)}{T_h - \bar{T}_m(t)} \quad (11)$$

式中: T_h 为边界温度, K ; $\bar{T}_m(t)$ 为槽内平均温度, K 。

传质通量^[25]:

$$J(t) = |\dot{n}_i(t)|/A_i \quad (12)$$

式中: $\dot{n}_i(t)$ 为气液界面液相侧法向溶质传递量, mol/s ; A_i 为气液边界面积, m^2 。

传质系数^[25]:

$$k_m(t) = \frac{J(t)}{c_i(t) - \bar{c}_i(t)} \quad (13)$$

式中: $c_i(t)$ 为气液界面液相侧溶质物质的量浓度, mol/m^3 ; $\bar{c}_i(t)$ 为槽内液相平均溶质物质的量浓度, mol/m^3 。

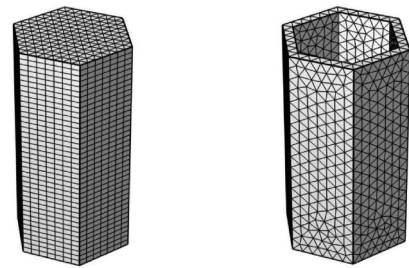
传质 Péclet 数 (Pe_m)^[26]:

$$Pe_m = u_c L_c / D_m \quad (14)$$

式中: u_c 为气液界面水分蒸发引起的界面退移速度, m/s ; L_c 为蜂窝槽气液界面至槽底的高度, m ; D_m 为溶液结晶过程中扩散系数的平均值, m^2/s 。

2.4 网格划分及无关性验证

蜂窝槽内溶液区域采用自由三角形网格与扫掠网格组合离散, 如图 4 所示, 横截面采用自由三角形网格以适应蜂窝边界和局部细节, 厚度及高度方向采用扫掠网格进行分层, 以捕捉温度、速度和质量分数在竖直方向上的梯度变化。外部溶液槽区域采用自由四面体网格离散, 以保证复杂三维区域内网格质量和整体连续性。



(a) 蜂窝槽内网格图 (b) 蜂窝槽外网格图

图 4 蜂窝槽内外区域网格划分

Fig.4 Mesh discretization inside and outside the honeycomb cell

以热源温度 140°C 、溶液初始质量分数 55% 工况为例, 开展网格无关性验证, 如图 5 所示。综合计算精度与效率, 后续模拟采用 17 407 个网格单元的“更细”等级网格。模型采用 COMSOL Multiphysics 求解, 时间范围为 0~90 min, 输出时间序列为 range (0, 1, 90), 最大步长为 1 min。

2.5 数学模型的准确性验证

选取溴化锂溶液初始质量分数为 55%、热源温度为 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 工况, 将实验获得的阶段平均传热系数

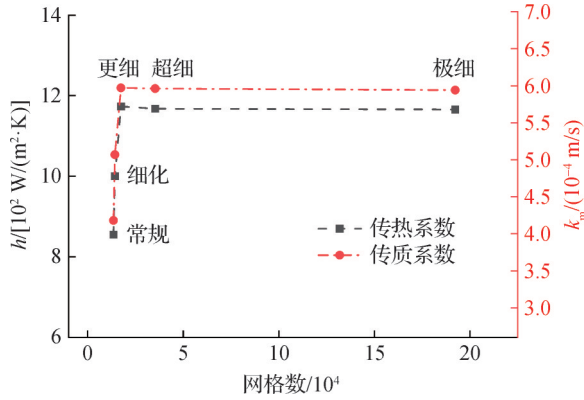


图5 不同网格数量下传热系数和传质系数变化

Fig.5 Variations in the heat and mass transfer coefficients with mesh number

和平均传质系数与模拟结果进行对比。由图6可知,模拟值与实验值的相对误差均小于5%,表明该模型能够准确描述蜂窝槽内溶液结晶过程的传热传质特性。

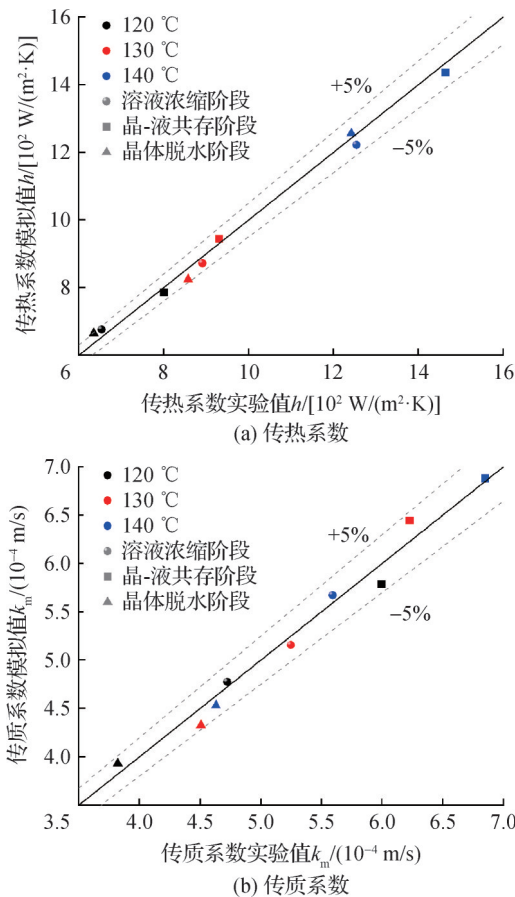


图6 模型准确性验证

Fig.6 Validation of the numerical model

3 结果与讨论

本文以热源温度 140 °C、溶液初始质量分数 55%

为实验工况,分析单蜂窝槽内溴化锂溶液由蒸发浓缩至结晶脱水的演化过程。在此基础上,采用数值模型研究热源温度为 120~140 °C、溶液初始质量分数为 53%~57% 条件下单蜂窝槽内热质传递特性的变化规律。

3.1 单蜂窝槽内溶液结晶过程的演化规律

根据晶体生成情况及热质传递主导机制,可将槽内结晶过程划分为溶液浓缩、晶-液共存和晶体脱水 3 个阶段,如图 7 所示。溶液浓缩阶段,如图 7(a)和(b)所示,槽内自然对流逐渐建立,底部热量向槽内传递,同时气液界面附近溶质逐渐富集。进入晶-液共存阶段后,如图 7(c)和(d)所示,气液界面附近首先出现局部过饱和并析出溴化锂晶体,随后结晶区域逐渐扩展,液相流动空间减小,对流强度和溶质迁移能力下降。晶体脱水阶段,如图 7(e)和(f)所示,槽内液相区域进一步缩小,传热过程逐渐转向以导热为主,溶质输运主要受分子扩散控制。

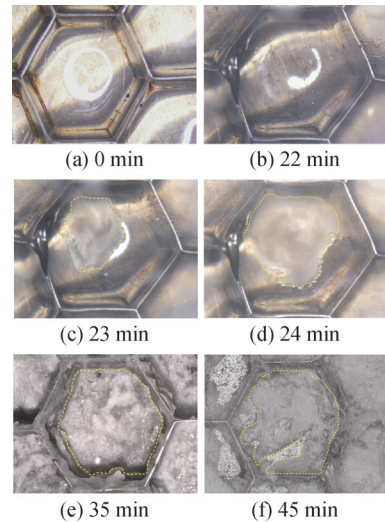


图7 溶液结晶演化规律

Fig.7 Image sequence of solution crystallization evolution

3.2 热源温度对热质传递特性的影响

传热特性参数的峰值反映了槽内传热过程由对流强化向结晶受限转变的特征,如图 8 所示。由图 8(a)和(b)可知,当热源温度由 120 °C 升至 140 °C,传热通量峰值由 $2.465 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 增至 $3.512 \times 10^4 \text{ W/m}^2$,传热系数峰值由 $8.860 \times 10^2 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ 增至 $1.581 \times 10^3 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$,峰值时刻由 40 min 提前至 24 min。由图 8(c)和(d)可知,各阶段平均传热通量和平均传热系数均随热源温度的升高而增大。140 °C 工况下 3 个阶段的平均传热通量较 120 °C 工况分别提高 56.1%、53.4% 和 67.5%,平均传热系数分别提高 81.2%、82.9% 和 88.7%。热源温度升高增大了槽内温度梯

度和密度差,提高了底部受热液体的浮升力,增强了自然对流循环。强化后的自然对流削弱了槽底热边界层,降低了导热热阻,因此传热通量和传热系数均明显提高,峰值出现时间也相应提前。峰值后,随着晶体析出和结晶区域扩展,液相流动空间减小,自然对流受限,传热阻力增大,使传热通量和传热系数逐渐下降。在晶-液共存和晶体脱水阶段,较高热源温度增大了加热边界与结晶区域之间的温度梯度,增强了导热驱动力。同时,晶体体积分数增加后,固液混合糊状区内传热过程逐渐转为以晶体骨架导热为主,从而使高温工况下的传热通量和传热系数仍保持较高水平^[19]。

传质特性参数峰值反映了界面蒸发浓缩作用与液相侧传质阻力作用之间的相对强弱,如图9所示。由图9(a)和(b)可知,当热源温度由120℃升至140℃时,传质通量峰值由 $1.680 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 增至 $2.572 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,传质系数峰值由 $6.365 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 增至 $8.120 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 。峰值时刻分别由39 min和40 min提前至23 min和25 min。由图9(c)和(d)可知,各阶段平均传质通量和平均传质系数均随热源温度的升高而增大。140℃工况下3个阶段的平均传质通量较120℃工况分别提高24.5%、42.2%和41.2%,平均传质系数分别提高17.1%、18.3%和17.8%。热源温度升高,气液界面温度随之提高,界面处饱和蒸气压和液相两侧蒸气分压差增大,增强界面水分蒸发驱动力。水分蒸发加快使界面液相侧溴化锂质量分数升高,界面与主体液相之间的质量分数梯度增大,从而增强液相内部的扩散传质。当界面浓缩速率超过内部扩散补偿能力时,界面附近逐渐形成局部过饱和。同时,较高热源温度增强槽内自然对流,削弱液相侧质量分数边界层,降低传质阻力,因此传质通量和传质系数均明显提高,传质峰值出现时间相应提前。峰值后,晶体析出占据液相流动空间,削弱自然对流和溶质扩散能力,使液相侧传质阻力增大,导致传质通量和传质系数逐渐下降,但较高热源温度仍可维持较强的界面蒸发浓缩作用,使界面与主体液相之间保持较大的质量分数梯度,故晶-液共存阶段的传质通量和传质系数仍处于较高水平。

3.3 溶液初始质量分数对热质传递特性的影响

溶液初始质量分数对传热特性的影响如图10所示。由图10(a)和(b)可知,当溶液初始质量分数由53%提高至57%时,传热通量峰值由 $3.369 \times 10^4 \text{ W}/\text{m}^2$ 增至 $3.595 \times 10^4 \text{ W}/\text{m}^2$,传热系数峰值由 $1.560 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 增至 $1.618 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,峰值时刻由27 min和29 min提前至20 min和22 min。由图10(c)和

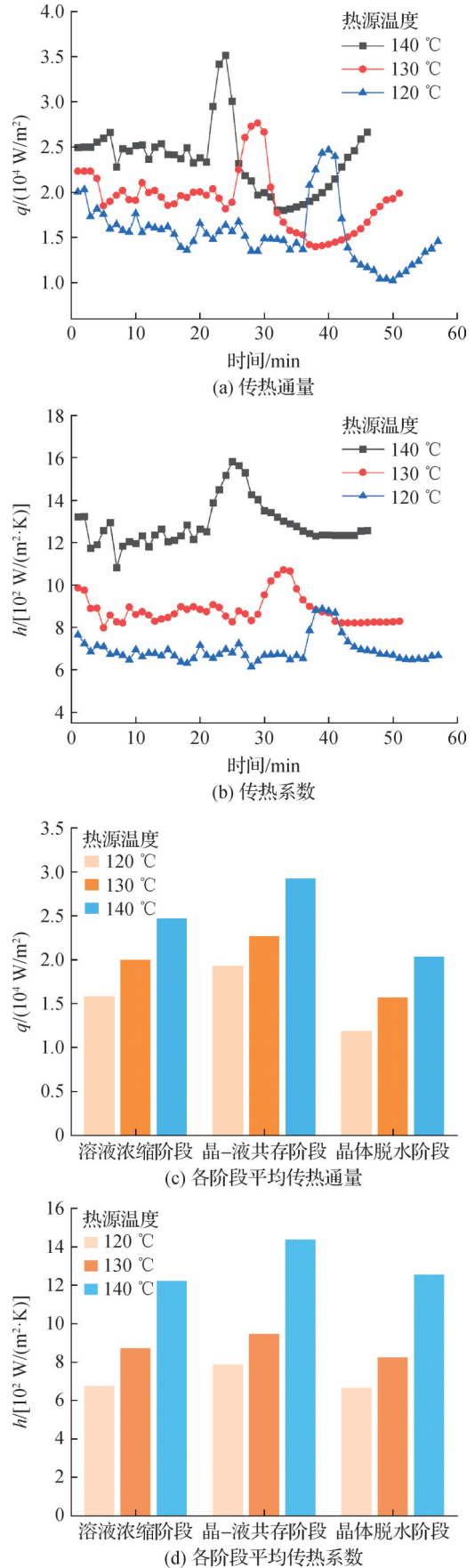


图8 热源温度对传热特性的影响

Fig.8 Effects of heat-source temperature on heat transfer characteristics

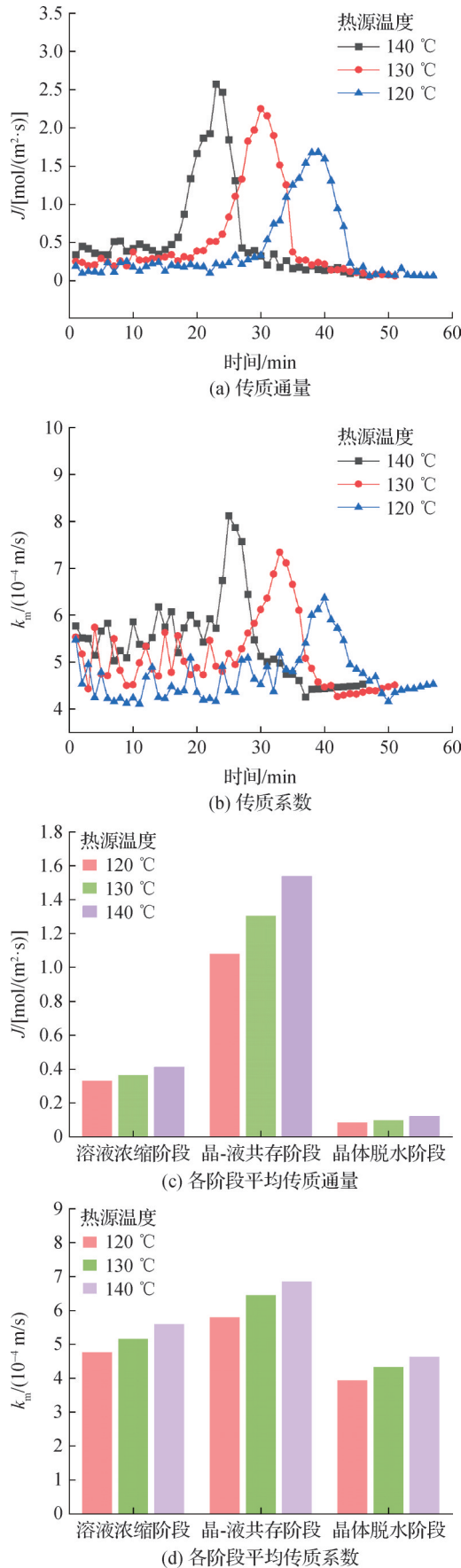


图9 热源温度对传质特性的影响

Fig.9 Effects of heat-source temprature on mass transfer characteristics

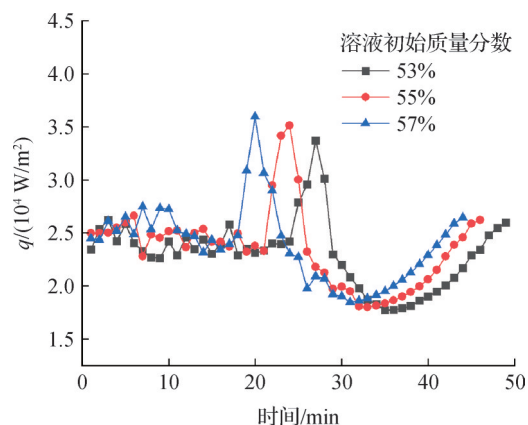
(d)可知,各阶段平均传热通量和平均传热系数也随溶液初始质量分数的升高而小幅增大。溶液初始质量分数升高后,溶液黏度增大,液相流动性降低,界面附近质量分数边界层难以被自然对流有效削弱。同时,溶液初始质量分数越高,与当前温度下溶液饱和和质量分数之间的差值越小,更容易达到饱和或过饱和状态,因此晶体析出更快发生。晶体析出后占据了液相流动空间,进一步削弱自然对流,使传热过程更早受到结晶行为的限制,表现为传热通量和传热系数峰值提前。较高初始质量分数下溶液中溴化锂含量较高,结晶过程中释放的潜热相应增加,对蜂窝槽内局部热量分布产生影响,从而使传热通量和传热系数出现小幅提高。

溶液初始质量分数对传质特性的影响如图11所示。由图11(a)和(b)可知,随着溶液初始质量分数由53%提高至57%,传质通量峰值由 $2.301 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 增至 $2.812 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,传质系数峰值由 $8.878 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 降至 $7.446 \times 10^{-4} \text{ m/s}$,峰值时刻由24 min和27 min提前至21 min和23 min。由图11(c)和(d)可知,随着溶液初始质量分数由53%提高至57%,3个阶段的平均传质通量均有所提高,平均传质系数则呈下降趋势。57%工况下,3个阶段的平均传质通量较53%工况分别提高120.0%、23.1%和66.7%,平均传质系数分别降低12.2%、18.9%和10.5%。较高的溶液初始质量分数更接近该温度下饱和状态,易达到饱和或过饱和状态。同时,高质量分数溶液黏度增大、有效扩散能力降低,使液相内部对界面浓缩的扩散补偿作用减弱。因此,界面蒸发引起的溶质富集作用更易强于内部扩散补偿作用,促使溴化锂在气液界面附近更快富集并提前析出晶体,且气液界面与主体液相之间形成较大的质量分数差,增加了实际传质通量。黏度升高和扩散能力降低增加了液相侧传质阻力,使单位质量分数差下的等效传质能力下降,最终表现为传质通量升高而传质系数降低^[27]。

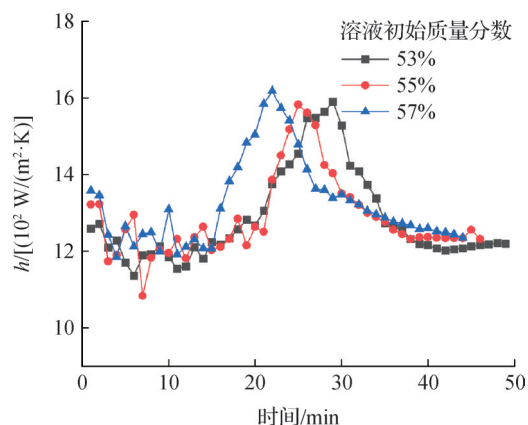
3.4 传质Péclet数对界面结晶行为的表征

在晶-液共存阶段初期,溴化锂晶体首先出现在蜂窝槽内气液界面附近。为解释该现象,本文引入传质Péclet数表征蜂窝槽内界面蒸发浓缩作用与液相内部扩散补偿作用之间的相对强弱。

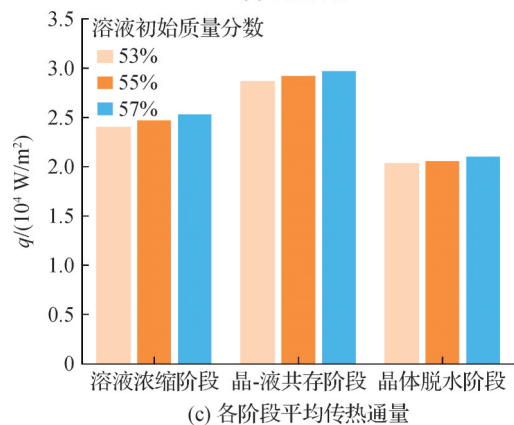
由图12可知,蒸发浓缩初期传质Péclet数 <1 ,此时液相内部扩散速率强于气液界面的蒸发速率,界面不易形成溶质富集。随着蒸发浓缩过程推进,气液界面水分持续逸出,同时,溶液质量分数升高使溶质扩散能力下降,传质Péclet数随之增大,当传质Péclet数 >1 时,界面蒸发浓缩作用强于液相内部扩散



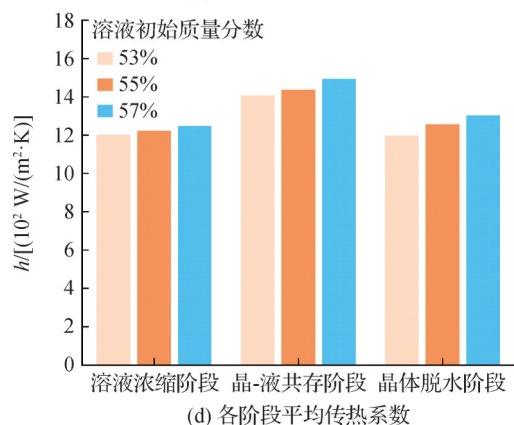
(a) 传热通量



(b) 传热系数



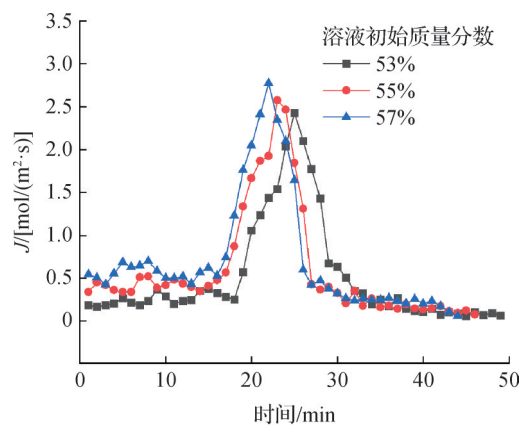
(c) 各阶段平均传热通量



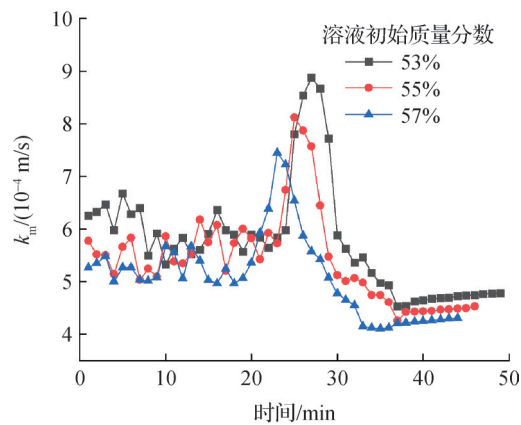
(d) 各阶段平均传热系数

图 10 溶液初始质量分数对传热特性的影响

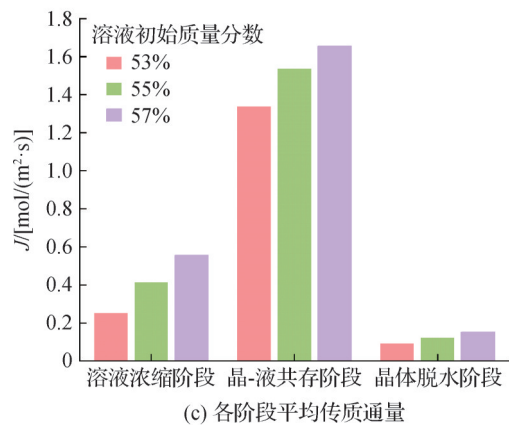
Fig.10 Effects of the initial solution mass fraction on heat transfer characteristics



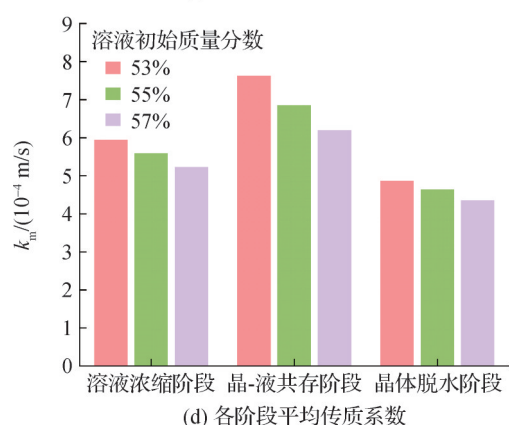
(a) 传质通量



(b) 传质系数



(c) 各阶段平均传质通量



(d) 各阶段平均传质系数

图 11 溶液初始质量分数对传质特性的影响

Fig.11 Effects of the initial solution mass fraction on mass transfer characteristics

作用,此时溴化锂易在蜂窝槽内气液界面附近持续富集并达到过饱和状态,触发晶体成核与生长,并逐渐形成连续的结晶区域。通过传质 Péclet 数判断晶体形成物质传递主导因素可合理阐释实验中蜂窝槽内气液界面结晶膜优先生长的行为。

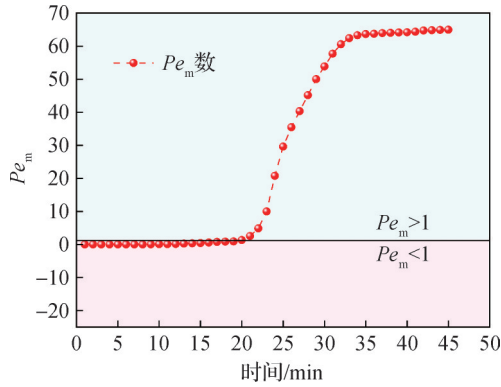


图 12 气液界面的传质 Péclet 数变化

Fig.12 Variation of the mass-transfer Péclet number at the gas-liquid interface

4 结论

为研究单蜂窝槽内溶液结晶蓄能过程的结晶演化及热质传递特性,本文搭建了蜂窝槽内溶液结晶蓄能实验台,建立了单蜂窝槽内溶液结晶蓄能热质传递模型,研究了溶液结晶过程的演化规律及热源温度和溶液初始质量分数对传热传质特性的影响。得到结论如下:

1)单蜂窝槽内溴化锂溶液结晶过程可分为溶液浓缩、晶-液共存和晶体脱水 3 个阶段。溶液浓缩阶段以自然对流强化传热传质为主;进入晶-液共存阶段后,气液界面附近首先发生局部富集并析出晶体;随着结晶区域扩展,液相流动空间减小,传递机制逐渐转向以导热和分子扩散为主。

2)提高热源温度能够增强槽内温度梯度、浮升驱动力和界面蒸发速率,从而提高传热和传质强度,并使传热传质特性参数峰值提前出现。当热源温度由 120 °C 升至 140 °C 时,传热通量峰值由 $2.465 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 增至 $3.512 \times 10^4 \text{ W/m}^2$;传质通量峰值由 $1.680 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 增至 $2.572 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

3)提高溶液初始质量分数会缩短达到局部过饱和和所需的蒸发浓缩时间,使结晶行为更早影响槽内传热传质过程;但黏度增大和扩散能力降低使传质系数呈下降趋势。当溶液初始质量分数由 53% 提高至 57% 时,传质通量峰值由 $2.301 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 增至 $2.812 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,传质系数峰值由 $8.878 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 降至 $7.446 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 。

4)传质 Péclet 数能够表征蜂窝槽内气液界面蒸发浓缩作用与液相内部扩散补偿作用的相对强弱。当传质 Péclet 数 >1 时,界面蒸发浓缩作用占优,溴化锂更易在气液界面附近持续富集并达到局部过饱和,从而诱发界面优先结晶。

本研究揭示了单蜂窝槽内溶液结晶蓄能过程的热质传递演化规律,可为蜂窝式溶液结晶蓄能单元的结构设计和运行参数优化提供参考。后续将进一步研究质量分数变化引起的物性变化及热-溶质浮力耦合作用对溶液结晶蓄能传热传质过程的影响,并拓展至多蜂窝单元尺度,分析相邻单元间的热质耦合及结晶分布特征。

参考文献

- [1] Tzinnis E, Baldini L. Combining sorption storage and electric heat pumps to foster integration of solar in buildings[J]. Applied Energy, 2021, 301: 117455.
- [2] 丁志雄, 隋云任, 吴伟. 吸收式储能研究进展[J]. 制冷学报, 2025, 46(3): 11-23. (Ding Zhixiong, Sui Yunren, Wu Wei. Research progress in absorption thermal energy storage[J]. Journal of Refrigeration, 2025, 46(3): 11-23.)
- [3] 姜竹, 邹博杨, 丛琳, 等. 储热技术研究进展与展望[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2746-2771. (Jiang Zhu, Zou Boyang, Cong Lin, et al. Recent progress and outlook of thermal energy storage technologies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2746-2771.)
- [4] Mehari A, Xu Z Y, Wang R Z. Multi-functional three-phase sorption solar thermal energy storage cycles for cooling, heating, and heat transformer[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 189: 116765.
- [5] Zhang Chenghu, Shi Xilong, Liu Xingjiang, et al. Investigation on the operating characteristics of a three-phase crystalline energy storage and heating system based on lithium bromide [J]. Energy and Buildings, 2024, 311: 114139.
- [6] Choi K H, Kimura K. Experiments of a dryness storage tank in a solar heated dehumidifying/drying system of open cycle absorption type[M]//Clean and Safe Energy Forever. Amsterdam: Elsevier, 1990: 860-864.
- [7] Ding Zhixiong, Wu Wei. A hybrid compression-assisted absorption thermal battery with high energy storage density/efficiency and low charging temperature[J]. Applied Energy, 2021, 282: 116068.
- [8] Li Gang, Qian Suxin, Lee H, et al. Experimental investigation of energy and exergy performance of short term adsorption heat storage for residential application[J]. Energy, 2014, 65: 675-691.

- [9] Liu Hui, N'Tsoukpoe K E, Le Pierres N, et al. Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(6): 2427–2436.
- [10] N'Tsoukpoe K E, Perier-Muzet M, Le Pierrès N, et al. Thermodynamic study of a LiBr – H₂O absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution[J]. *Solar Energy*, 2014, 104: 2–15.
- [11] Jacob R, Sergeev D, Yazhenskikh E, et al. Evaluation of the calcium chloride-calcium fluoride system for high temperature thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108521.
- [12] Kang Zeyang, Shi Yaohui, Liu Hui, et al. Thermodynamic optimization of lithium chloride-potassium chloride-zinc chloride and lithium chloride-potassium chloride-magnesium chloride for thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 53: 105028.
- [13] You Dongchuan, Metghalchi H. Analysis of aqueous lithium bromide absorption refrigeration systems [J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2022, 144(1): 012105.
- [14] 余楠, 王如竹, 陆紫生, 等. 三相吸收跨季节储能循环的理论分析[J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(3): 423–427. (Yu Nan, Wang Ruzhu, Lu Zisheng, et al. Theoretical analysis of a three-phase absorption cycle for seasonal heat storage [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2014, 35(3): 423–427.)
- [15] Løge I A, Anabaraonye B U, Bovet N, et al. Crystal nucleation and growth: supersaturation and crystal resilience determine stickability [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(4): 2619–2627.
- [16] You Jinfang, Gao Jintong, Wang Ruzhu, et al. High-density and anti-clogging three-phase absorption heat storage with crystallization management [J]. *Applied Energy*, 2024, 376: 124240.
- [17] Wang Gang, Zhao Yonghan, Li Wei, et al. A honeycomb bed-enabled LiBr-H₂O crystallisation for high-density and high-efficiency thermal energy storage charging process [J]. *Journal of Energy Storage*, 2026, 166: 122320.
- [18] 赵泳涵, 王刚, 陈泽华, 等. 溴化锂热化学蓄能特性的实验研究 [J/OL]. *制冷学报*, 1–12 [2026–03–26]. <https://www.zhilengxuebao.com/zh/article/doi/10.12465/issn.0253-4339.20250818001/>. (Zhao Yonghan, Wang Gang, Chen Zehua, et al. Experimental investigation on the thermochemical energy storage characteristics of lithium bromide [J/OL]. *Journal of Refrigeration*, 1–12 [2026–03–26]. <https://www.zhilengxuebao.com/zh/article/doi/10.12465/issn.0253-4339.20250818001/>.)
- [19] Ye Weibiao, Arici M. Exploring mushy zone constant in enthalpy-porosity methodology for accurate modeling convection-diffusion solid-liquid phase change of calcium chloride hexahydrate [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2024, 152: 107294.
- [20] Descher S, Wunsch O. Simulation framework for crystallization in melt flows of semi-crystalline polymers based on phenomenological models [J]. *Archive of Applied Mechanics*, 2022, 92(6): 1859–1878.
- [21] Havestini R A, Ormiston S J. An elliptic numerical analysis of water vapour absorption into a falling film in vertical parallel plate channels [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 150: 119266.
- [22] Fytopoulos A A, Kavousanakis M E, Van Gerven T, et al. Crystal growth, dissolution, and agglomeration kinetics of sodium chlorate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(19): 7367–7384.
- [23] Kim D, Mahabadi N, Jang J, et al. Assessing the kinetics and pore-scale characteristics of biological calcium carbonate precipitation in porous media using a microfluidic chip experiment [J]. *Water Resources Research*, 2020, 56(2): e2019WR025420.
- [24] Burgisser A, Collombet M, Narbona-Reina G, et al. Two-phase magma flow with phase exchange: Part II. 1.5D numerical simulations of a volcanic conduit [J]. *Studies in Applied Mathematics*, 2024, 153(3): e12747.
- [25] Wang Gang, Li Jitong, Yan Gang, et al. Numerical investigation on heat and mass transfer characteristics of inclined plate falling film absorption with nano-lithium bromide solution [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 239: 122124.
- [26] Jannesarahmadi S, Aminzadeh M, Helmig R, et al. Quantifying salt crystallization impact on evaporation dynamics from porous surfaces [J]. *Geophysical Research Letters*, 2024, 51(22): e2024GL111080.
- [27] Wen Tao, Lu Lin. A review of correlations and enhancement approaches for heat and mass transfer in liquid desiccant dehumidification system [J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 757–784.

通信作者简介

王刚,男,副教授,北京建筑大学环境与能源工程学院,E-mail:wanggang@bucea.edu.cn。研究方向:吸收式热泵及热化学蓄能技术。

About the corresponding author

Wang Gang, male, associate professor, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, E-mail: wanggang@bucea.edu.cn. Research fields: absorption heat pumps and thermochemical energy storage technology.