

文章编号:0253-4339(2014)02-0044-05

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2014.02.044

## 纳米溴化锂溶液稳定性及其沸腾温度研究

王亮亮 解国珍

(北京建筑大学 北京 100044)

**摘要** 对既有溴化锂溶液、纳米微粒及其相应分散剂配制的纳米溶液,对比测试其与纯溴化锂溶液的表面张力和沸腾温度,探讨了该纳米溶液的热物性及稳定性。实验发现,添加纳米微粒溶液的表面张力明显降低,经过温度工艺处理后,发现溶液中纳米微粒的颗粒度降低,纳米微粒在溴化锂溶液中几乎完全溶解,纳米溶液显现出很好的稳定性,其表面张力和沸腾温度均比纯溴化锂溶液有所降低。研究表明,最佳组份配制的纳米溶液与纳米微粒和相关分散剂有关,经过严格温度处理工艺流程,可获得稳定性、热物性良好的纳米溴化锂溶液,有利于在工程中应用。

**关键词** 纳米溴化锂溶液;对比分析法;稳定性;沸腾温度

**中图分类号**:TB383;TB61<sup>+2</sup>

**文献标识码**:A

## Study on Stability and Boiling Temperature of Nano-LiBr Aqueous Solution

Wang Liangliang Xie Guozhen

(School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China)

**Abstract** The stability and thermal-physics properties of the nano-fluid, which is made of lithium bromide (LiBr) aqueous solution, nano-particles and relevant dispersants, were researched through a contrastive experimental method that surface tension and boiling temperature of nano-fluid and pure LiBr aqueous solution were tested respectively. It was discovered experimentally that the surface tension of solution added nano-particles reduces significantly and granularity of the nano-fluid decreases obviously through temperature processing. The nano-particles almost completely dissolves into LiBr aqueous solution, and the solution shows better stability and both its surface tension and boiling temperature both have a decrease compared with pure LiBr aqueous solution. The study shows that best composition of nano-fluids is related to the types and contents of nano-particles and relevant dispersants. Through strict temperature processing, the nano-fluid has a better engineering application than the pure LiBr solution because of its good stability and better thermal-physics properties.

**Keywords** nano-LiBr aqueous solution; comparative analysis approach; stability; boiling temperature

溴化锂吸收式制冷机组(简称溴冷机)以环保、能源利用范围广等优点,近些年发展迅速<sup>[1]</sup>,尤其在热源充裕和电力比较紧缺的地区,这种机型有着非常重要的现实意义。为提高溴冷机的热效率,并使其可更高效地利用低品位热源(废气、余热),研究人员从高效换热器<sup>[1-2]</sup>和改进系统循环流程<sup>[3-6]</sup>方面开展了大量的工作。也有学者从改善机组使用溴化锂溶液的特性入手,尝试在溴化锂溶液中加入醇类等表面活性剂,降低溶液表面张力,强化溶液的吸收过程<sup>[7-8]</sup>;解国珍等<sup>[9]</sup>发现在溴化锂溶液中加入纳米微粒及相应分散剂后可改善溶液的传热传质性能。

虽已有实验进行过添加纳米微粒的相应分散剂

耐高温性和封闭条件下溶液的相变温度研究<sup>[10-11]</sup>,但是,因在溴冷机组中工作的溴化锂溶液浓度会有循环变化的特性,故研究添加纳米微粒的溴化锂溶液在不同浓度下的稳定性、沸腾温度及其溶液表面张力的关系尤为重要。研究在已有溴化锂溶液、纳米微粒、相应分散剂的配比基础上,多次对比测试纯溴化锂溶液和添加纳米微粒后溴化锂溶液的表面张力和沸腾温度,探讨了该配方纳米溴化锂溶液在不同浓度下的热物性及其稳定性。

### 1 多组分混合液沸腾理论

LiBr 溶液属于双组分混合液,它的沸腾机理和沸

腾温度受到溶液表面张力的影响。汽液相平衡是研究多组分混合液沸腾的基础,对于本实验的 LiBr 溶液,它是由溴化锂和水组成的二元混合溶液, LiBr 为该二元溶液的非挥发组分。由于溴化锂组分的加入,使水沸腾所需能量(相变活化能值)或过热度较纯水溶液会有明显增加。且溴化锂的组分越大,水从溴化锂溶液中沸腾所需的过热度就越大。

在对二元溴化锂溶液添加纳米微粒及其分散剂后,形成多组分固液相溶液。由于纳米微粒的微观特性(小尺寸效应和表面效应)及分散剂的性质,会使该溶液沸腾时的液体表面张力发生变化,并能影响溶液的汽化成核机理,引起溶液沸腾活化能值的改变,导致沸腾温度发生偏移。

多组分混合液在加热面上汽泡核化并使其维持所需的过热度与表面张力有关,也与其组成有关。多组分混合液在加热面上维持一个半径为  $r$  的平衡汽泡所需的过热度为<sup>[12]</sup>:

$$\Delta T_s = 2\sigma / \left( \frac{dp_s}{dT} r \right) \quad (1)$$

式中: $\Delta T_s$  为混合液体沸腾过热度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\sigma$  为溶液表面张力,  $\text{mN/m}$ ;  $p_s$  为液体饱和压力,  $\text{Pa}$ ;  $r$  为汽泡形成时的汽泡半径,  $\text{m}$ 。

从式(1)可以看出,对于同一种溶液,其沸腾所需过热度与溶液的表面张力有直接关系。若表面张力  $\sigma$  越大,则形成相同半径  $r$  所需的过热度会越大,溶液的沸腾温度会越高。表面张力是液体分子之间相互内聚力作用的流体动力学的表征,在研究多组分

固液相溶液时,纳米微粒的微观效应与其分散剂的相互作用,直接影响到溴化锂二元溶液的表面张力,进而影响到多组分固液相溶液的沸腾温度和过热度。

## 2 实验研究

### 2.1 实验材料

研究选用浓度为 99.9% 的分析纯溴化锂作为基本溶质。以纳米微粒 M 作为固体添加剂,其纯度为 99%, 平均粒径 30 nm, 比表面积  $\geq 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相应配合分散剂。通过与纯水(蒸馏水)混合,经过一套严格的制备工艺,最终制备成纳米溴化锂溶液。

### 2.2 实验设备

实验设备由 DF200A 电子分析天平、WBA-505 浓度分析仪、超声波振荡器、科诺 A801 表面张力仪(吊片法<sup>[13]</sup>)、MAGA SPEED30K 高速摄像机、搅拌器、热电偶、油浴器等组成。溶液沸腾实验设备功能由恒温系统、试样放置系统、数据采集和处理系统和摄像处理系统构成。溶液表面张力在大气压力和室温下进行对比测试。高速摄像机对溶液汽泡生成过程和几何参数进行对比性拍摄。溶液沸腾性能对比实验测试原理见图 1。实验时,电加热器对玻璃烧杯中的浴油进行加热升温,搅拌装置完成浴油温度均匀性,试管内放置各种不同比例的纳米溴化锂溶液试样,热电偶及其数据采集仪进行温度测试和数据处理,科诺 A801 表面张力仪完成各种试样的表面张力测试。实验所选用主要仪器设备性能参数和技术数据见表 1。

表 1 溶液沸腾实验主要实验仪器设备参数

Tab. 1 Technical parameters of apparatus used for measuring boiling test

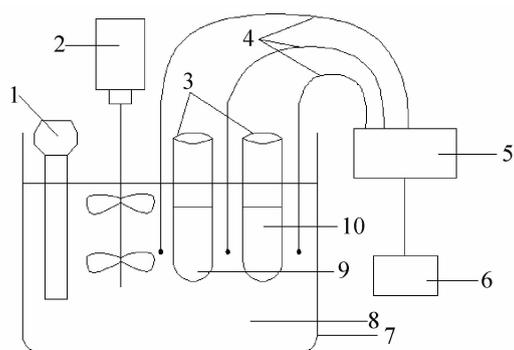
名称	数量	技术参数	单位	精度
DF200A 电子分析天平	1	质量	mg	0.1 mg
科诺 A801 表面张力仪	1	表面张力	mN/m	0.004 mN/m
热电偶	3	温度	$^{\circ}\text{C}$	0.1 $^{\circ}\text{C}$
实验台恒温精度		温度	$^{\circ}\text{C}$	$\pm 0.2$

## 3 实验与结果分析

实验时,将纯 LiBr 溶液称为 A 溶液,添加纳米微粒及其分散剂的溴化锂溶液称为 B 溶液。在两支试管中分别放入相同体积的 A 溶液、B 溶液,同时放入恒温容器内逐步加热,并观察和用高速摄像机拍摄两种液体沸腾时汽泡形成的动态图形,动态记录溶液的温度变化。恒温器内油浴温度偏差在  $\pm 0.2$   $^{\circ}\text{C}$ , 每个

温度测试点安装 3 个热电偶测试溶液加热温度,并取平均作为其测试值。

为了寻找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,分别对不同浓度的 A 溶液和 B 溶液进行表面张力和沸腾温度测试,测量结果如图 2、图 3 所示。因应用在机组中的纳米溴化锂溶液会有一定的浓度变化范围,所以观察配置好的 B 溶液在不同浓度下的稳定性十分重要,观察结果如图



1 电加热器 2 搅拌装置 3 试管 4 热电偶 5 数据采集仪  
6 计算机 7 油浴容器 8 油浴 9 纯溴化锂溶液  
10 纳米溴化锂溶液

图1 溶液沸腾特性测试原理示意图

Fig. 1 Testing principle diagram of nano-solution boiling characteristics

5 所示。

### 3.1 纳米溴化锂溶液表面张力与沸腾温度关系

图2的实验曲线反映了A、B两种溴化锂溶液随浓度变化时的表面张力。由图2可以看出,随着溶液浓度的增加,A溶液的表面张力逐渐升高,基本随浓度呈线性关系变化。B溶液的表面张力明显低于A溶液的表面张力值,但未呈现出随浓度的线性关系变化,而是随浓度先升高后降低。当溶液浓度由48.5%增大到60.3%时,在溴化锂溶液中添加纳米微粒及其分散剂之后,其表面张力值较纯溴化锂溶液降低范围为19.8%~27.4%。其中溶液浓度为58%时,表面张力减小的幅度最小,仅降低了17.521mN/m,相对值19.8%。

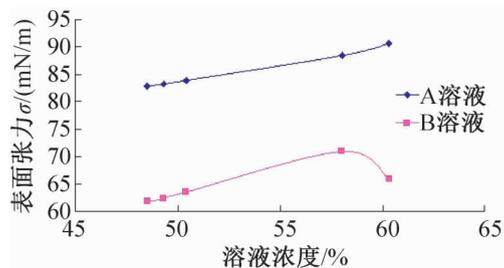


图2 A、B两种溴化锂溶液随浓度变化时的表面张力  
Fig. 2 Surface tension test of LiBr nano-solution A and B with changing concentration

上面实验结果说明,在溴化锂溶液中加入纳米微粒及其分散剂之后,一方面,纳米微粒的加入增强了体系的布朗运动,增加了分子间的碰撞次数,降低了溶液内部的凝聚力,从而可以降低溶液的表面张力。另一方面,所加入的分散剂分子中含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链,而憎水部分企图离开水而移

向表面使增加单位表面积所需的功较之纯溴化锂溶液要小,此因素也可使溶液的表面张力降低。通常溴化锂溶液的表面张力随浓度呈线性增大趋势,出现58%B溶液的表面张力大于60.3%B溶液表面张力的主要原因是因为对B溶液进行温度处理后,B溶液的纳米微粒颗粒度明显降低,溶液的内部组成发生明显变化,进而使溶液的特性发现变化。详细分析见图5。

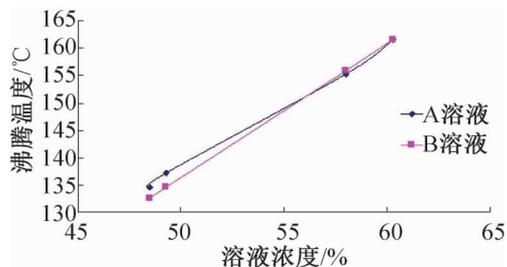


图3 A、B两种溴化锂溶液随浓度变化时的沸腾温度  
Fig. 3 Boiling temperature test of LiBr nano-solution A and B with changing concentration

从图3可以看出,A溶液和B溶液的沸腾温度基本都随浓度呈线性增加的趋势,且两种溶液的沸腾温度非常接近。其中溶液浓度为58%时,溴化锂溶液中添加纳米微粒后,沸腾温度较纯溶液增加了0.6℃;溶液浓度为60.3%时,沸腾温度未发生改变;当溶液浓度降低至48.5%和49.3%时,沸腾温度较纯溶液分别下降2.0℃和2.6℃,相对降低1.5%和1.9%。

由多组分溶液沸腾理论可知,溶液表面张力越小,汽泡核化时所需的沸腾活化能值越小,沸腾温度也就越小,故溶液表面张力的降低可为减小其沸腾温度的正效应因素。同时因加入纳米微粒的平均粒径为30 nm,虽然分散剂对纳米微粒表面进行了修饰,但经修饰过后的纳米微粒尺寸仍然远小于加热表面的凹坑尺寸,依然会出现填充凹坑的现象,如图4所示。而这些凹坑本来可能是沸腾成核的有效核化点,这样会使加热表面凹坑的尺寸变小,改变加热表面的几何特性,使沸腾成核所需过热度增大。另一方面,这种填充使得凹坑中存储的气体或蒸汽被赶出,使得沸腾成核变得更为困难,从而进一步对汽泡在加热面上的成长产生阻滞作用,使溶液沸腾温度增大,成为降低溶液沸腾温度的负效应。所以,纳米溴化锂溶液沸腾温度的升高或降低取决于纳米微粒使表面张力降低的正效应和纳米微粒使溶液加热表面凹坑尺寸变小的负效应的耦合结果。从而出现纳米溴化锂溶液表面张力明显降低时,其沸腾温度仍然

变化很小的现象。如图 5 所示,纳米溴化锂溶液 B 经过温度处理工艺后使纳米微粒基本全部溶解在溶液中,导致由于纳米微粒沉积造成沸腾温度升高的负效应有所减弱,所以低浓度时溶液的沸腾温度较纯溶液稍有降低。

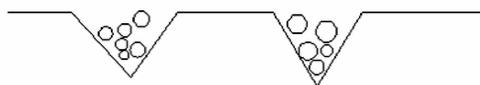


图 4 纳米溴化锂溶液中纳米微粒在加热表面凹坑中沉积现象

Fig. 4 Deposition on the heating surface pits of nano-particles in LiBr nano-solution

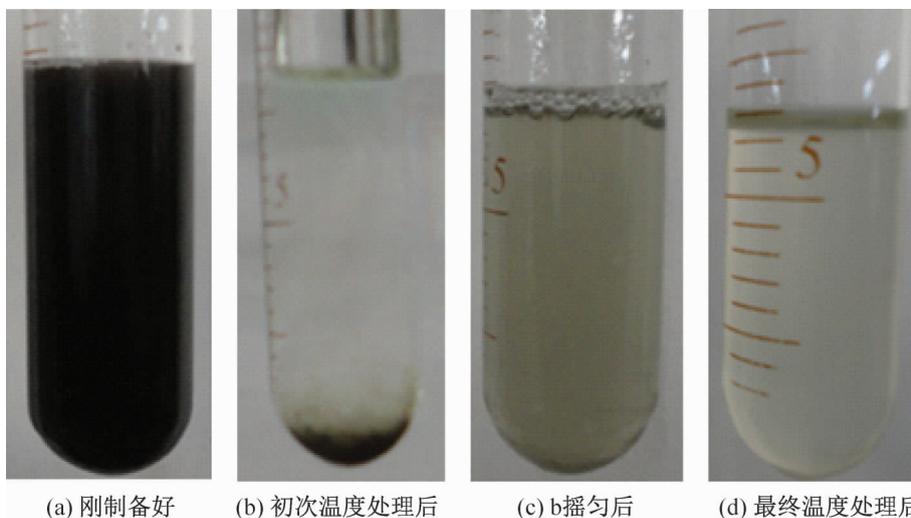


图 5 纳米溴化锂溶液 B 经过温度处理后不同时间阶段的稳定性实验

Fig. 5 Stability testing of LiBr nano-solution B at different time stages after temperature processing

## 4 结论

通过不同浓度纯溴化锂溶液和纳米溴化锂溶液的表面张力和沸腾温度实验研究,发现在溴化锂溶液中加入纳米微粒及其分散剂后,其表面张力较纯溴化锂溶液明显减小,其沸腾温度的高低取决于溶液表面张力降低的正效应和纳米微粒填充凹坑的负效应综合因素耦合的结果。

首次将配置好的纳米溴化锂溶液,经过温度处理工艺可得到稳定性良好、表面张力明显减小、沸腾温度有所降低的纳米溴化锂溶液。降低溶液表面张力意味着强化传质和增强吸收效果。研究结果对制冷空调领域的工程热物理学具有一定理论价值。所获得的具有良好稳定性和传热传质性能纳米溴化锂溶液,具有工程应用前景。良好稳定性和热物理特性的纳米溴化锂溶液的微观作用机理有待进一步研究。

## 3.2 纳米溴化锂溶液的稳定性

从图 5 可以看出,刚制备好的纳米溴化锂溶液 B 具有很好的分散稳定性(如图 5(a)所示)。经过初次温度处理工艺后的溶液 B 的纳米微粒颗粒度明显降低(如图 5(b)所示)。经过最终温度处理工艺后,纳米微粒基本全部溶解在溴化锂溶液 B 中,溶液展现出极佳的稳定性(如图 5(d)所示)。当纳米溴化锂溶液经过温度处理使纳米微粒在溶液中溶解时,纳米溴化锂溶液 B 的内部组成与刚配置好的溶液相比发生明显变化,从而使其表面张力等特性较纯溴化锂溶液再次发生变化。这个新发现,对纳米溴化锂溶液稳定地应用在溴化锂吸收式制冷机组中具有重要的工程应用价值。

降低纳米溴化锂溶液的沸腾温度说明所消耗热源的可以降低,有利于提高溴化锂吸收式制冷机组的效率和更有效地利用余热、废热能源。

致谢:感谢北京供热、供燃气、通风及空调工程重点实验室提供设备和场地。

本文受北京市自然科学基金项目(3112009)资助。(The project was supported by Beijing Municipal Natural Science Foundation(No. 3112009).)

### 参考文献

[1] 陈亚平,张宝怀,施明恒. 三效溴化锂制冷机研发的新思路——换热器板壳化[J]. 流体机械,2002,30(12):30,58-60. (Chen Yaping, Zhang Baohuai, Shi Mingheng. Promising Approach for Development of Triple-effective Li-Br Absorption Chillers with Plate-shell Heat Exchangers [J]. Fluid Machinery, 2002,30(12): 30,58-60.)

[2] 程卓明,李美玲,崔晓钰,等. 基于全板翅换热器溴化锂吸收式制冷机结构与性能研究[J]. 制冷学报, 2003, 24(1):28-31. (Cheng Zhuoming, Li Meiling, Cui Xiaoyu, et al. Structure and performance study of LiBr absorption chiller based on whole-plate-fin heat-exchanger[J]. Journal of Refrigeration, 2003, 24(1):28-31.)

[3] 谷雅秀,吴裕远,柯欣. 无泵溴化锂吸收式制冷机二次发生器的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(1):62-66. (Gu Yaxiu, Wu Yuyuan, Ke Xin. Experimental Research on Second Generator in Pump-Free Lithium Bromide Absorption Chiller System[J]. Journal of Xi'an Jiao Tong University, 2006, 40(1):62-66.)

[4] 胡慧莉,石程名,岑瑞津,等. 吸收式制冷机的新型节能循环设计研究[J]. 制冷与空调, 2007, 7(1):46-49. (Hu Huili, Shi Chengming, Cen Ruijin, et al. The study of new-style energy-saving circulation of absorption refrigeration system [J]. Refrigeration and Air-Conditioning, 2007, 7(1):46-49.)

[5] 解国珍,法晓明. 溴化锂吸收式制冷机亚稳平衡增压吸收试验和机理[J]. 化工学报, 2010, 61(S2):164-167. (Xie Guozhen, Fa Xiaoming. A novel lithium bromide absorption chiller with enhanced absorption pressure[J]. CIESC Journal, 2010, 61(S2):162-167.)

[6] TALBI M M, AGNEW B. Energy analysis: an absorption refrigerator using lithium bromide and water as the working fluids[J]. Applied Thermal Engineering, 2000, 20(7):619-630.

[7] 程文龙,陈则韶. 关于添加剂蒸汽对溴化锂溶液吸收促进作用的实验研究[J]. 流体机械, 2002, 30(12):40-43. (Cheng Wenlong, Chen Zeshao. Experimental Study of Steam Absorption into Aqueous Lithium Bromide with Vapor of Additive[J]. Fluid Machinery, 2002, 30(12):40-43.)

[8] Gao Hong-Tao. Effect of Compound Surfactants on Surface Tension of LiBr Aqueous Solution and its Absorption of Water Vapor [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(3):385-387.

[9] 解国珍,李国栋,法晓明,等. 纳米微粒对溴化锂溶液发生温度的影响研究[J]. 制冷与空调, 2008, 8:80-82. (Xie Guozhen, Li Guodong, Fa Xiaoming, et al. Influence of nano-particles on generating temperature of LiBr Solution[J]. Refrigeration and Air-Conditioning, 2008, 8:80-82.)

[10] 解国珍,张新兴,王刚. 添加纳米微粒的溴化锂溶液稳定性和烧结特性的试验研究[J]. 制冷学报, 2012, 33

(6):7-11. (Xie Guozhen, Zhang Xinxing Wang Gang. An Investigation on Stability and Sintering Property of LiBr Aqueous Solution Added Nano-particles and Relevant Dispersants [J]. Journal of Refrigeration, 2012, 33(6):7-11.)

[11] 王莉. 添加纳米微粒及其相应分散剂的溴化锂溶液发生温度和耐高温性能的研究[C]//2011 中国制冷学会学术年会论文集. 南京, 2011.

[12] 施明恒,甘永平,马重芳. 沸腾和凝结[M]. 北京:高等教育出版社,1995:230-235.

[13] 李艳红,王升宝,常丽萍. 表面张力测定方法的研究进展[J]. 日用化学工业, 2007, 37(2):102-106. (Li Yanhong, Wang Shengbao, Chang Liping. Research progress on methods for measurement of surface (interfacial) tension[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2007, 37(2):102-106.)

#### 通信作者简介

解国珍,男(1954-),教授,北京建筑大学环境与能源工程学院,北京市供热、供燃气、通风空调工程重点实验室,(010)68331450, E-mail:xieguozhen@bucea.edu.cn. 研究方向:制冷与空调设备关键节能新技术研究;纳米微粒对空调制冷系统流体特性影响研究;制冷与空调系统热物理过程;制冷与空调系统仿真技术。现在进行的项目有:国家自然科学基金——添加剂对溴化锂溶液表面张力与传递性能的复合效应及其耦合机理研究,北京市自然科学基金——多项添加剂对溴化锂溶液表面张力和沸腾温度的影响及其耦合机理,等等。

#### About the corresponding author

Xie Guozhen(1954-), male, Ph. D. Professor, Beijing Key Laboratory of Heating, Gas, Ventilation and Air-conditioning Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, (010)68331450, E-mail:xieguozhen@bucea.edu.cn. Research fields: researching on key novel energy saving technology of refrigerating and air-condition facility; influence of nano-particles on the thermal-physical properties of flowing working medium used in refrigerating systems; The thermal-physical process of a refrigeration cycle or a air-conditioning system; Simulation of a refrigeration cycle or a air-conditioning system. The author takes on project supported by the National Natural Science Foundation of China: Compositive effects of multi-additives on the surface tension and transition properties of Lithium/water solution as well as coupling mechanism, and Beijing Natural Science Foundation: Coupling mechanism on the boiling temperature and surface tension of LiBr water solution with multiple additives, and so on.