

Интегральные энтальпии и энтропии водного раствора бромида лития

Канд. хим. наук С. В. КАРАВАН, канд. техн. наук О. А. ПИНЧУК

oapinchuk@yandex.ru

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Для теплотехнических расчетов абсорбционных термотрансформаторов важнейшее значение имеет точно определенные основные термодинамические функции используемых растворов. Оценка правильности расчетов их затруднена из-за использования авторами разных начал отсчета функций. Предложена методика приведения к единому началу отсчета основных термодинамических функций растворов и проверки значений удельных интегральных энтальпий и энтропий водных растворов бромида лития, полученных разными авторами.

Ключевые слова: абсорбционные термотрансформаторы, рабочие растворы, энтальпийная и энтропийная диаграммы, раствор бромистого лития.

Integral enthalpies and entropies of a lithium bromide water solution

Ph. D. S. V. KARAVAN, Ph. D. O. A. PINCHUK

oapinchuk@yandex.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

Of crucial importance for thermal engineering calculations of absorption heat transformers is the precision in defining major thermodynamic potentials of the solutions used. It is difficult to assess the accuracy of such calculations because authors use different potential reference points. The technique is proposed to attain unification of references while calculating major thermodynamic potentials of solutions and verify the values of specific integral enthalpies and entropies of lithium bromide water solutions obtained by different authors.

Keywords: absorption heat transformers, process solutions, enthalpy and entropy charts, lithium bromide solution.

В водно-солевых абсорбционных термотрансформаторах (АТТ) практически применяется только водный раствор бромида лития. Для усовершенствования и расширения области применения таких АТТ необходимы надежные данные о термодинамических свойствах раствора бромида лития в максимально широком диапазоне температур и концентраций.

При использовании и проверке данных разных авторов часто возникают проблемы, связанные с произвольным выбором начала отсчета значений термодинамических функций. Если такие свойства водных растворов, как давления насыщенных паров воды и плотность растворов легко сопоставляются по абсолютным

значениям, то в случае интегральных энтальпий и энтропий растворов — ситуация сложнее. Как известно, абсолютные значения для энтальпий и энергий Гиббса не известны даже для индивидуальных веществ, ни при каких условиях. Поэтому расчет этих величин проводится от условно принятых значений этих функций в качестве начала отсчета [1]. В случае энтропий существует абсолютная шкала энтропий индивидуальных веществ, поэтому энтропии растворов следует рассчитывать в абсолютной шкале энтропий. Так в работах [1–4] представлены термодинамические расчеты энтропии в абсолютной шкале, проведенные разными методами.

Цель настоящей работы заключалась не только в сопоставлении результатов расчетов интегральных энтальпий и энтропий образования водного раствора соли на примере водного раствора бромида лития, полученных разными авторами, но и в переводе их в систему отсчета более удобную для теплотехнических расчетов АТТ. Расчеты проводились для удельных величин всех термодинамических функций.

В случае интегральных энтальпий растворов, в качестве начала отсчета обычно принимают такие большие положительные значения интегральных энтальпий чистых компонентов при нормальных условиях, при которых все значения интегральных энтальпий растворов жидкой фазы будут находиться в положительной области, например для двух компонентной системы H_2O – LiBr при нормальных условиях (давление $1,013 \cdot 10^5$ Па и температура 273,15 К):

$$i_{01} = i_{02} = 400 \text{ кДж/кг}, \quad (1)$$

где i — интегральная энтальпия; нижними индексами обозначены индивидуальные вещества: индекс «01» — H_2O (ж), а индексом «02» — LiBr (кр).

В рассчитанной ранее в работе [3] энтальпийной диаграмме системы H_2O – LiBr , описывающей ее состояние в интервале температур от -100 °С до 130 °С, при-

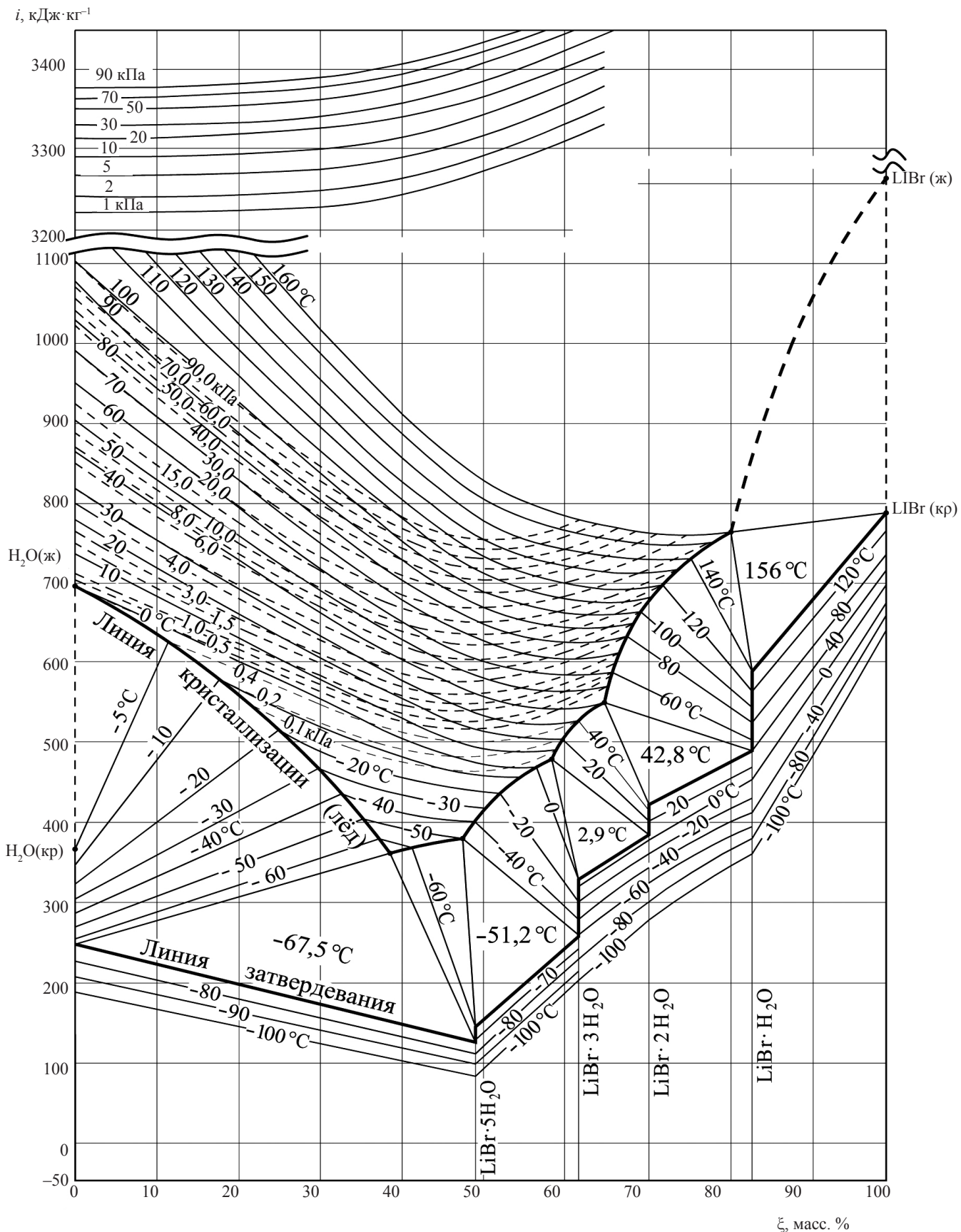


Рис. 1. Диаграмма энтальпия — температура — концентрация системы $H_2O-LiBr$

веденной на рис. 1, в качестве начала отсчета при нормальных условиях были приняты следующие значения энтальпий компонентов

$$i_{01} = i_{02} = 700 \text{ кДж/кг.} \tag{2}$$

Расчет интегральных энтальпий системы $H_2O-LiBr$ проводился на основании данных [4–9]. В работе [3] были выбраны такие большие значения энтальпий индивидуальных веществ в качестве начала отсчета для расположения в положительной области энтальпий не толь-

ко значений энтальпии жидкой фазы системы, но и соответствующих данных в гетерогенных областях и в твердой фазе.

В работе [10] проведен анализ имеющихся в настоящее время литературных данных о свойствах водных растворов бромида лития в диапазоне температур от 0 до 190 °С и проведены расчеты интегральных энтропий и энтальпий растворов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$.

Расчеты основаны на использовании эмпирических величин наклонов и точек пересечения линий $\lg(1/T)$ с осью обратных температур на диаграммах Дюринга, данных по удельной теплоемкости для концентрации 50% [4] и данных по плотности растворов для диапазона концентраций 0–75% и диапазона температур 0–190 °С. Поскольку объем экспериментальных данных выше 130 °С крайне ограничен, авторы [10] провели экстраполяцию различных свойств растворов до 190 °С. Авторы привели значения интегральных энтропий и энтальпий растворов бромида лития, приняв соответствующие значения функций для индивидуальных веществ, при нормальных условиях равными нулю

$$i_{01} = i_{02} = 0 \text{ и } s_{01} = s_{02} = 0. \quad (3)$$

При таком начале отсчета часть значений, как интегральных энтальпий, так и энтропий оказались в отрицательной области, а часть — в положительной, что затрудняет не только теплотехнические расчеты, но и сопоставление имеющихся данных разных авторов. Поэтому для сравнения данных, представленных в графическом виде на рис., и данных работы [10] был проведен перевод их на единую систему отсчета. Поскольку для теплотехнических расчетов АТТ необходимы данные только для жидкой и паровой фаз, то для сравнения в качестве начала отсчета для интегральных энтальпий растворов выберем наиболее часто применяемое условие (1). Значения интегральных энтропий растворов, приведенные в [10] были переведены в абсолютную шкалу энтропий, как в [1, 2, 4].

В качестве базовых изотерм i (ξ) от которых производятся дальнейшие расчеты, надежнее выбирать изотермы при стандартных условиях (давление $1,013 \cdot 10^5$ Па, температура 298,15 К), так как в физико-химических справочных изданиях для этих условий имеются наиболее достоверные и многократно проверенные соответствующие данные как для индивидуальных веществ, так и для многих растворов, полученные путем калориметрических исследований. Такой расчет на примере жидкой фазы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ приведен ниже.

Интегральные энтальпии и энтропии образования растворов для концентрации $\xi = \text{const}$ при стандартных условиях рассчитаны по следующим уравнениям, допуская, что $\partial V / \partial T = 0$ (V — объем раствора, T — температура, К):

$$i^{298,15} = (1 - \xi) i_{01}^{298,15} + \xi i_{02}^{298,15} + \Delta_s h^{298,15}, \quad (4)$$

$$s^{298,15} = (1 - \xi) s_{01}^{298,15} + \xi s_{02}^{298,15} + \Delta_s s^{298,15}, \quad (5)$$

где $\Delta_s h$ и $\Delta_s s$ — интегральные энтальпия и энтропия растворения соли в воде; i_{01} , i_{02} и s_{01} , s_{02} — интегральные энтальпии и энтропии индивидуальных веществ: воды (ж)

и соли (кр), соответственно; ξ — массовая доля бромида лития в растворе.

В физико-химических справочных изданиях, например в [6, 7, 9], обычно приводятся данные в расчете на моль вещества или раствора, поэтому значения величин $\Delta_s h^{298,15}$ рассчитаны на кг раствора из данных [7], которые практически совпадают с данными, приведенными в [9]. Энтропии растворения бромида лития $\Delta_s s^{298,15}$ для разных концентраций растворов рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_s s^{298,15} = (\Delta_s h^{298,15} - \Delta_s g^{298,15}) / 298,15, \quad (6)$$

где $\Delta_s g^{298,15}$ — интегральные энергии Гиббса растворения бромида лития в воде, которые были рассчитаны в [2] из фазового равновесия $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{насыщенный раствор}$.

Так как относительная погрешность калориметрических измерений теплоемкостей растворов, как минимум, на порядок меньше погрешности измерения интегральных энтальпий (теплот) растворения соли в воде, то наиболее достоверные значения интегральных энтальпий и энтропий растворов могут быть получены для $\xi = \text{const}$, если известна теплоемкость раствора, рассчитывались по уравнениям:

$$i^T = i^{298,15} + \int_{298,15}^T c_p dT, \quad (7)$$

$$s^T = s^{298,15} + \int_{298,15}^T (c_p / T) dT. \quad (8)$$

Если интегральные энтальпии и энтропии растворов рассчитаны в какой-то другой произвольной системе отсчета, то перевод функций в более удобную систему отсчета для $\xi = \text{const}$ может быть произведен по следующим уравнениям:

$$i^T = i^{298,15} + (i^T - i^{298,15*}); \quad (9)$$

$$s^T = s^{298,15} + (s^T - s^{298,15*}), \quad (10)$$

где верхним индексом(*) — отмечены значения указанных функций в первоначальной системе отсчета.

Как следует из уравнений (7) и (8), при расчете на одну и ту же массу раствора для $\xi = \text{const}$ в новой системе отсчета, разница в значениях указанных функций при разных температурах в разных системах отсчета будет одинаковой и определяется только изменением теплоемкости раствора в указанном температурном интервале.

Результаты расчетов от выбранных начал отсчета функций (для интегральных энтальпий — условие (1), а для соответствующих энтропий — абсолютная шкала) показаны на рис. 2 и 3. На диаграммах сопоставлены рассчитанные значения интегральных энтальпий и энтропий водных растворов бромида лития разных авторов: сплошные линии — пересчет данных [3], а пунктирные линии — пересчет данных [10].

Как видно из рис. 2, на изотермах i (ξ), расхождения в значениях энтальпий наблюдаются в основном только в области концентраций от 10% до 30% LiBr в растворах и небольшие различия в области рабочих концентраций раствора в АТТ (60 ± 10 %).

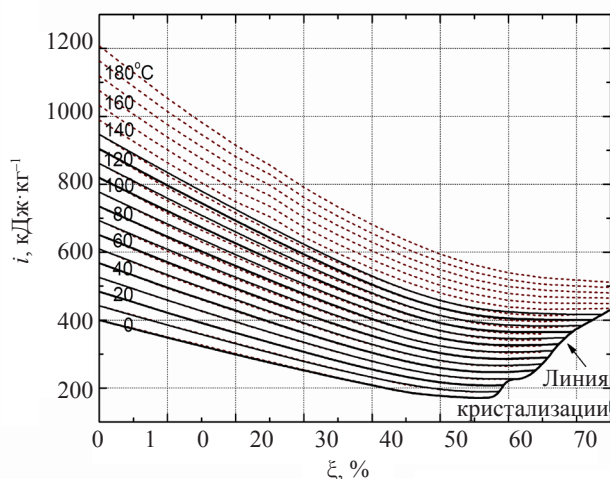


Рис. 2. Диаграмма энтальпия — температура — концентрация системы H_2O –LiBr (жидкая фаза). Сплошные линии — пересчет данных [3], а пунктирные линии — пересчет данных [10]

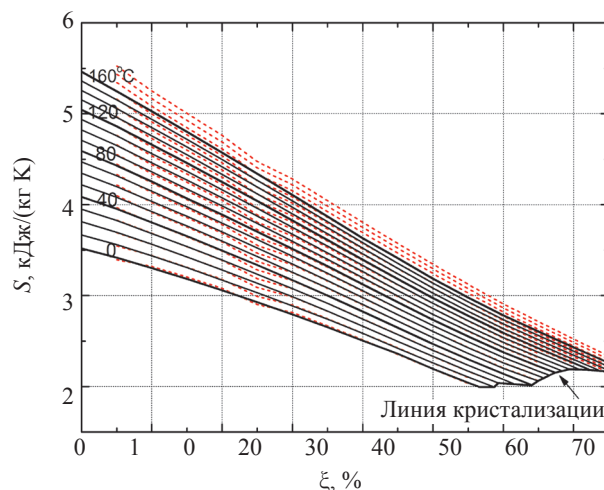


Рис. 3. Диаграмма энтропия — температура — концентрация системы H_2O –LiBr (жидкая фаза). Сплошные линии — пересчет данных [3], а пунктирные линии — пересчет данных [10]

На рис. 3. представлена энтропийная диаграмма жидкой фазы системы H_2O –LiBr, из которой следует, что различия в значениях интегральных энтропий растворов — значительно больше. Минимумы на зависимостях $s(\xi)$ в области концентраций $(25 \pm 10)\%$ (пунктирные линии — значения s рассчитаны из [10]) отсутствуют в работах: [5] — сплошные линии, а также в [3–5].

Причина расхождения данных в работах, возможно, связана с ошибкой авторов [10] в расчетах, и /или с разной точностью определения теплоемкостей растворов. Как следует из рис. 2 и 3, в области больших концентраций бромида лития, применяемых в АТТ, сходимость данных вполне удовлетворительная для теплотехнических расчетов (относительная погрешность рассчитанных величин, как энтальпий, так и энтропий растворов от среднего значения не превышает $\pm 2\%$). Отметим, что авторами [10] при расчетах энтальпий и энтропий растворов для концентрации 50% LiBr была учтена экспериментально измеренная теплоемкость растворов при разных температурах (использовались данные [4]), что дало возможность в значительной степени учесть разницу между энтальпиями разбавления раствора, которые можно рассчитать из давлений насыщенных паров воды над растворами и энтальпиями растворения соли в воде (смешения компонентов). Этим объясняется сравнительно небольшие различия в значениях термодинамических функций в области рабочих концентраций бромида лития в АТТ. В области разбавленных растворов теплоемкость раствора бромида лития и температурный коэффициент теплоемкости растворов значительно отличаются от соответствующих значений для 50% раствора LiBr, что не учтено в работе [10]. Поэтому расхождения в значениях термодинамических функций в области разбавленных растворов LiBr — наибольшие.

Таким образом, предложенная методика приведения к единому началу отсчета основных термодинамических функций растворов и сравнения их значений, полученных разными авторами, позволяет оценить правильность значений интегральных энтальпий и энтропий образования водных растворов соли, рассчитанных разными методами.

Список литературы

1. Бошнякович Ф. Техническая термодинамика. Ч. 2. — М.-Л.: 1956.
2. Вербя О. Н., Груздев В. А., Захаренко Л. Г., Псахис Б. И. Термодинамические свойства и диаграммы водных растворов бромистого лития. // Холодильная техника. 1986. № 3.
3. Караван С. В., Орехов И. И., Филиппов В. К. Энтропийная диаграмма водного раствора бромистого лития // Холодильная техника, 1984. № 2.
4. Орехов И. И., Тимофеевский Л. С., Караван С. В. Абсорбционные преобразователи теплоты. — Л.: Химия, 1989.
5. Термические константы веществ./Под ред. Глушко В. П. — М.: 1962–1982. Вып. 1-Х.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ./Под ред. Глушко В. П. — М.: 1979–1981. Т. 1–4.
7. Chua H. T., Toh H. K., Malek A., Ng K. C., Srinivasan K. Improved thermodynamic property fields of LiBr — H_2O solution. // International journal of refrigeration. 2000. 23.
8. Kessis J. J. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 1.
9. Löwer H. Thermodynamische Eigenschaften und Wärme —Diagramm der binären Systems Lithiumbromid-Wasser. // Kältetechnik. 1961. № 5.
10. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. U. S. NSRDS — NBS.
11. Караван С. В., Дзино А. А., Малышев А. А., Караван Д. В. Энтальпийная диаграмма водного раствора бромида лития // Вестник Международной академии холода. 2012. № 3. С. 36–38.
12. Бараненко А. В., Шевченко А. Л., Орехов И. И. Влияние поверхностно-активных веществ на тепломассообмен при пленочной абсорбции пара // Холодильная техника. 1990. № 3.
13. Малышев Л. А., Малинина О. С., Тимофеевский Л. С. Оценка влияния теплообменников растворов на эффективность абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 24–27.

References

1. Boshnjakovich F. *Tehnicheskaja termodinamika*. Ch. 2, Moscow, 1956.
2. Verba O. N., Gruzdev V. A., Zaharenko L. G., Psahis B. I. *Holodil'naja tehnika*. 1986. No 3.
3. Karavan S. V., Orehov I. I., Filippov V. K. *Holodil'naja tehnika*, 1984. No 2.
4. Orehov I. I., Timofeevskij L. S., Karavan S. V. *Absorbcionnye preobrazovateli teploty*. — Leningrad: Himija, 1989.
5. *Termicheskie konstanty veshhestv*. /Pod red. Glushko V. P. Moscow, 1962–1982. Vol. 1-X.
6. *Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv*. /Pod red. Glushko V. P. — Moscow, 1979–1981. T. 1–4.
7. Chua H. T., Toh H. K., Malek A., Ng K. C., Srinivasan K. Improved thermodynamic property fields of LiBr — H₂O solution. *International journal of refrigeration*. 2000. 23.
8. Kessis J. J. *Bull. Soc. Chim. France*. 1965. No 1.
9. Löwer H. Thermodynamische Eigenschaften und Wärme –Diagramm der binären Systems Lithiumbromid-Wässer. *Kältetechnik*. 1961. No 5.
10. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. U. S. NSRDS — NBS.
11. Karavan S. V., Dzino A. A., Malyshev A. A., Karavan D. V. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2012. No 3. pp. 36–38.
12. Baranenko A. V., Shevchenko A. L., Orehov I. I. *Holodil'naja tehnika*. 1990. №3.
13. Malyshev L. A., Malinina O. S., Timofeevskij L. S. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2008. No 2. pp. 24–27.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Научный Совет РАН по проблеме «Теплофизика и теплоэнергетика»
 ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
 информационных технологий, механики и оптики»
 Институт холода и биотехнологий
 Международная академия холода
 Международная академия наук высшей школы
 Рабочая группа НС РАН «Свойства хладагентов и теплоносителей»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНИКЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР»

Техническая и информационная поддержка:
 журналы «Вестник МАХ», «Холодильная техника»,
 «Холодильный бизнес», «Империя холода»

Генеральные спонсоры:
 ООО «А и Т»,
 ЗАО «Инженерные системы охлаждения»

**Конференция состоится
 29 января 2014 г.**

в Институте холода и биотехнологий СПбНИУ ИТМО
 по адресу: Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9 (ст. метро «Достоевская», «Владимирская», «Звенигородская»)

Заявки на участие в конференции просьба подавать до 20 января 2014 г. на имя Лаптева Ю. А.
 Тел./Факс: (812) 571-69-12, 315-37-78, 571-56-89 (с пометкой "Хладагенты")

E-mail: max_iar@gunipt.spb.ru; laptev_yua@mail.ru

Организационный взнос не взимается

ТЕМЫ, ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ:

- индустрия холода и энергетическая безопасность страны, поиски инновационных решений;
- холодильные агенты после 2020 г.;
- новое поколение хладагентов;
- теплофизические свойства рабочих веществ и процессы тепло- и массообмена в аппаратах холодильных установок, методы их оценки;
- экологически безопасные тепло- и хладоносители;
- энергетические и экологические приоритеты современной техники низких температур;
- сжиженный природный газ;
- бинарный лед, перспективы использования;
- технические и климатические факторы, их влияние на состояние и перспективы развития индустрии тепловых насосов в РФ;
- термоакустические технологии получения холода;
- системы ко- и тригенерации для тепло- и хладо-снабжения;
- наножидкости в холодильной технике;
- «солнечное» охлаждение;
- термоэлектричество и магнито-калорический эффект в технологиях производства холода;
- глобальное потепление и проблемы инженерного мерзлотоведения

Предлагаемая тематика по желанию участников может быть дополнена

Подробная информация на сайте:
<http://ihbt.edu.ru>,
www.maxiar.spb.ru