

УДК 621.575

# Энталпийная диаграмма водного раствора бромида лития

Канд. хим. наук С. В. КАРАВАН, канд. техн. наук А. А. ДЗИНО, д. в. КАРАВАН

канд. техн. наук А. А. МАЛЫШЕВ

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**For most widely applied in absorbing transformers of warmth of absorbent – water solution of bromide of lithium are calculated: the chart pressure-temperature-concentration and the entalpiyny chart in the range of temperatures from the evtektichesky –67,5 °C to 190 °C. In the range of temperatures 0–130 °C calculations are based on experimental data of different authors. At temperatures above 130 °C and in the field of negative temperatures very limited experimental data are used, and generally – results are received by an extrapolation method.**

**Keywords:** lithium bromide, water solution, pressure of saturated steam of water, entalpiya of solutions.

**Ключевые слова:** бромид лития, водный раствор, давления насыщенных паров воды, энталпии растворов.

В настоящее время в водно-солевых абсорбционных трансформаторах теплоты (ATT) применяется в качестве абсорбента практически только водный раствор бромида лития. Главное отличие этого раствора от других водных растворов солей, многие из которых являются хорошими абсорбентами паров воды, — очень маленькая вязкость растворов бромида лития в области больших концентраций соли в широком интервале температур. Маленькая вязкость жидкой фазы — это необходимое условие для благоприятных процессов тепло- и массообмена в ATT. Хотя система  $H_2O-LiBr$  относится к числу наиболее изученных, однако уточнение термодинамических данных продолжается, так как во многих случаях в литературе приводятся спорные данные. В настоящее время опубликовано около десятка энталпийных диаграмм данного раствора.

Энталпийная диаграмма водного раствора соли, пригодная для теплотехнических расчетов представляет собой зависимости удельной интегральной энталпии образования растворов  $i$  ( $\text{кДж}/\text{кг}$ ) из компонентов от концентрации соли  $\xi$  (масс. %) и температуры  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Следует отметить, что калориметрические данные в литературе очень ограничены и в основном имеют сведения о давлениях насыщенного пара воды над растворами при разных концентрациях и температурах. Поэтому, часто для расчета энталпий образования раствора из компонентов проводятся расчеты энталпийной диаграммы на основании только энталпий разбавления растворов, которые рассчитываются из давлений насыщенных паров воды над растворами, вместо энталпий растворения соли. Энталпия растворения соли определяется или экспериментально, или рассчитывается как сумма энталпии разбавления раствора и энталпии растворения соли с образованием бесконечно разбавленного раствора [1], второе слагаемое часто не учитывают.

В работе [2] проведен анализ результатов разных авторов о свойствах раствора  $H_2O-LiBr$  в ин-

тервале температур от 0 до 190  $^{\circ}\text{C}$ , опубликованных до 2000 г. В данной работе рассчитаны энталпийная и энтропийная диаграммы раствора  $H_2O-LiBr$ , расчет энталпий и энтропий растворов проводился от условного нуля для этих функций при нормальных условиях. Поэтому часть значений функций оказалась в положительной области, а часть — в отрицательной. Не акцентируя на способе расчета термодинамических функций, отметим главное — был проведен расчет энталпий и энтропий растворов из данных о давлениях насыщенных паров воды, плотности растворов при разных температурах и концентрациях, а также теплоемкости только 50 масс. % раствора бромида лития при разных температурах. В результате — получена сходимость значений функций с соответствующими значениями, полученными из калориметрических данных [1, 3], допустимая для теплотехнических расчетов, в области концентраций близких к 50% раствору. В то время как в области концентраций ~25% раствора, где теплоемкости и их температурные коэффициенты значительно отличаются от соответствующих значений для 50% раствора бромида лития, расхождения данных — значительные.

В опубликованной ранее [1] энталпийной диаграмме удельные интегральные энталпии рассчитаны для всех фаз, существующих в системе  $H_2O-LiBr$  в интервале температур от –100 до 160  $^{\circ}\text{C}$ . В настоящей работе приведена рассчитанная энталпийная диаграмма только для жидкой фазы системы  $H_2O-LiBr$  с учетом новых данных появившихся в литературе. Поэтому область температур расширена от отрицательных до 190  $^{\circ}\text{C}$  и изменено начало отсчета энталпий. Расчет энталпий проводился, допуская, что

$$\partial V / \partial T = 0$$

где  $V$  — объем;

$T$  — температура, К.

В технической литературе в качестве начала отсчета энталпий принимают определенные зна-

чения энталпий чистых компонентов  $i_{0j}$  при нормальных условиях (273,15 К и 101,3 кПа). Например, для бинарной системы соль–вода принимают как в работе [2]

$$i_{01} = i_{02} = 0 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}; \quad (1)$$

или чаще принимается

$$i_{01} = i_{02} = 400 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (2)$$

где нижними индексами «01» и «02» — отмечены вода и соль, соответственно.

Выбирают также другие значение энталпий чистых компонентов  $i_{0j}$  в зависимости от природы системы, чтобы изотермы  $i(\xi)$  находились в положительной области энталпий для удобства расчетов циклов. В случае системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$  в данной работе выбрано условие (2), чтобы все изотермы жидкой фазы  $i(\xi)$  находились только в положительной области значений энталпий.

Для расчета энталпийной диаграммы жидкой фазы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$  использовался известный

способ [4, 5] по экспериментальным данным разных авторов: зависимостям энталпий растворения от концентрации соли при одной температуре и изобарным теплоемкостям растворов при разных температурах. Каждая изотерма  $i(\xi)$  ограничена точкой, которая соответствует концентрации насыщенного раствора при данной температуре. Соединение этих точек дает линию кристаллизации, т. е. определяет область существования раствора.

В справочных изданиях обычно приводятся многократно проверенные значения энталпий растворения солей при стандартных условиях ( $1,013 \cdot 10^5$  Па и 298,15 К) в широком интервале концентраций вплоть до насыщенных растворов для многих водно-солевых систем, причем в расчете на моль соли. Поэтому величины энталпий растворения при этих условиях для данной системы пересчитаны на кг раствора [6]. Значения изобарных теплоемкостей чистых компонентов взяты из [7, 8]. При расчете изотерм в области положительных температур использованы данные тепло-

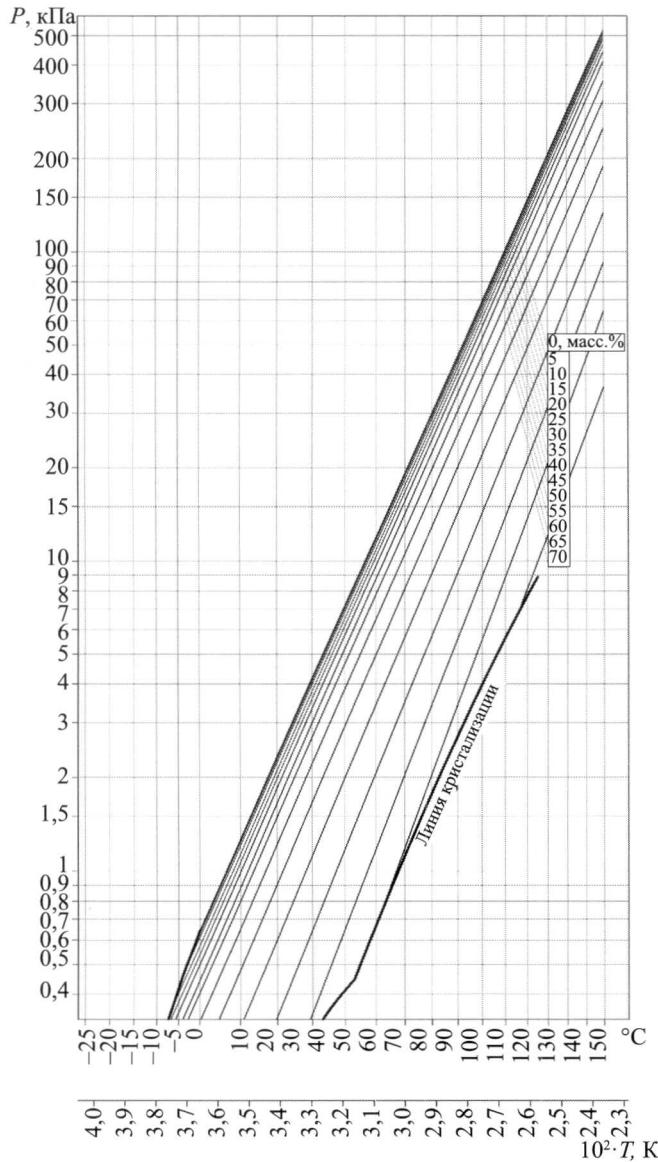


Рис. 1. Диаграмма давление–температура–концентрация системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$  (область положительных температур)

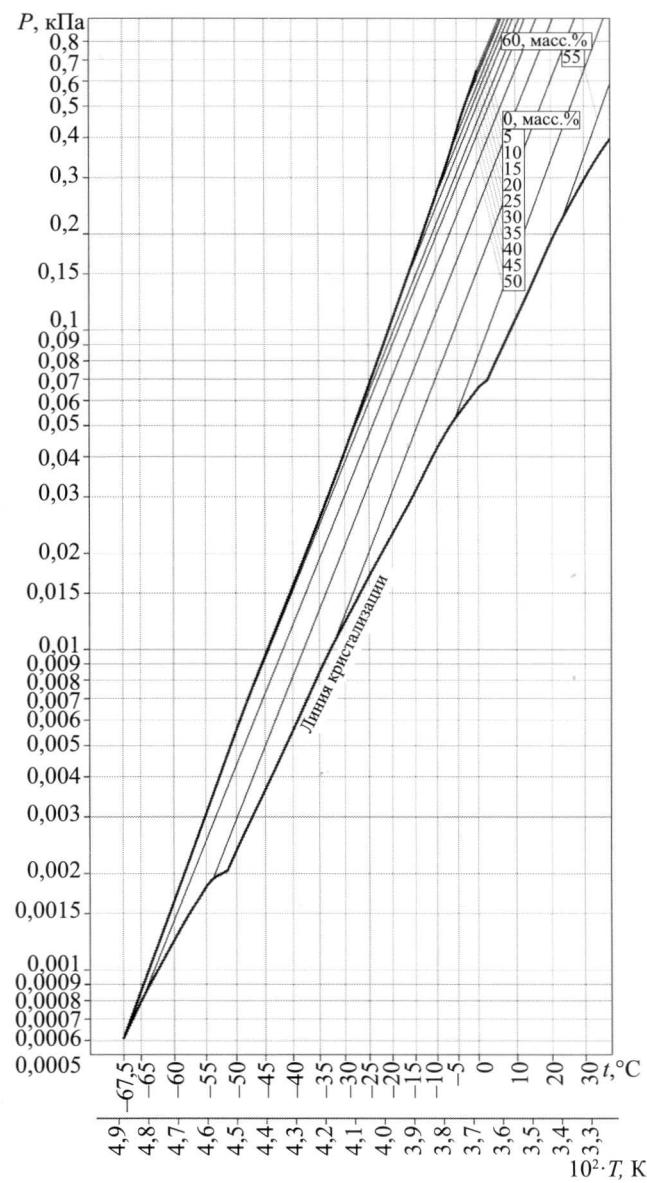


Рис. 2. Диаграмма давление–температура–концентрация системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$  (область отрицательных температур)

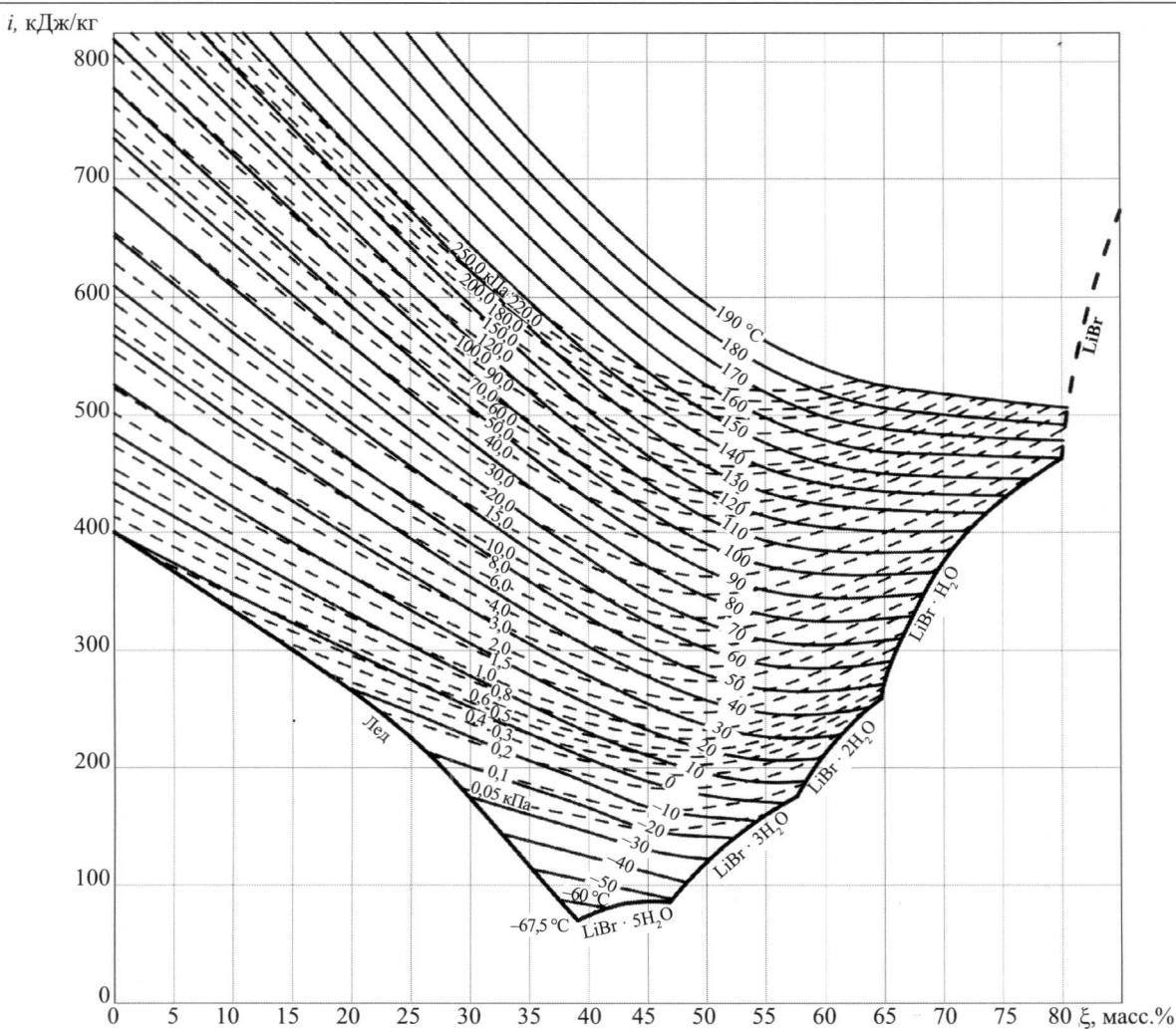


Рис. 3. Энталпийная диаграмма жидкой фазы системы  $H_2O-LiBr$

емкостей растворов из [2, 9, 10]. Значения энталпий образования растворов в отрицательной области температур получены, используя значения теплоемкостей, рассчитанных путем экстраполяции соответствующих значений из положительной области температур.

Для удобства теплотехнических расчетов на сетку изотерм  $i$  ( $\xi$ ) нанесена сетка линий кипения раствора ( $p = \text{const}$ ), использованы данные [7–10]. Для этого была рассчитана диаграмма  $\lg p - 1/T$  (рис. 1, 2), показан на рис. 3.

Значения энталпий растворов в области отрицательных температур и при температурах выше  $130^{\circ}\text{C}$  получены в первом приближении для оценки процессов в различного типа АТТ, где могут быть применены такие температуры.

Полученные данные позволяют более корректно рассчитать процессы, происходящие в испарителе с отрицательными температурами.

### Список литературы

1. Орехов И. И., Тимофеевский Л. С., Караван С. В. Абсорбционные преобразователи теплоты. — Л.: Химия, 1989.
2. 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. Vol. 23.

3. Löwer H. Thermodynamische Eigenschaften und Wärme-Diagramm der binären Systems Lithiumbromid-Wässer // Kältetechnik. 1961. № 5.

4. Бошнякович Ф. Техническая термодинамика. Ч. 2. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1956.

5. Бадылькес И. С., Данилов Р. Л. Абсорбционные холодильные машины. — М.: Пиц. пром-ть, 1966.

6. Термические константы веществ. Справочник./Под ред. Глушко В. П. — М.: 1962–1982. Вып. I–X.

7. Ривкин С. Л., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1980.

8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ./Под ред. Глушко В. П. — М.: 1979–1981. Т. 1–4.

9. Верба О. Н., Груздев В. А., Захаренко Л. Г., Псахис Б. И. Термодинамические свойства и диаграммы водных растворов бромистого лития // Холодильная техника. 1986. № 3.

10. Löwer H. Thermodynamische und physikalische Eigenschaften der wässrigen Lithiumbromid-Lösung // Kältetechnik. 1960.

7. Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Цилиндрические вертикальные коаксиальные слои хладагентов в контексте измерения коэффициентов теплопроводности // Вестник МАХ. 2010. № 3.
8. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. — М.: Изд-во МГУ, 1970.
9. Справочник по теплопроводности газов и жидкостей/Н. Б. Варгафтик, Л. П. Филиппов, А. А. Тарзиманов, Е. Е. Тоцкий. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
10. Geller V. Z., Paulaitis M. E. Thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32) in the supercritical region // Prepr. 12<sup>th</sup> symposium on thermophysical properties. Boulder, USA, 1994.
11. Теплофизические свойства фреонов. Т 1. Фреоны метанового ряда: Справочные данные/В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. К. Петров и др. — М.: Изд-во стандартов, 1980.
12. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A., Asambaev A. G. Thermal conductivity of refrigerants R123, R134a and R125 at low temperatures // Int. J. Thermophysics. — 1994. Vol. 15. № 2.
13. Tillner-Roth R., Krauss R. Extended thermophysical properties of R134a // Tables and diagrams for the refrigeration industry. — Paris: IIR, 1995.
14. Железный В. П., Лясома Л. Д., Потапов М. Д. Поверхностное натяжение, вязкость и теплопроводность хладагента R134a на линии кипения и в жидкой фазе // Холодильная техника. 1991. № 7.
15. Gross U., Song Y. W., Hahne E. Thermal conductivity of the new refrigerants R134a, R152a, and R123 measured by the transient hot-wire method // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13. № 6.
16. Gurova A. N., Mardolcar U. V., Nieto de Castro C. A. The thermal conductivity of liquid 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC 134a) // Int. J. Thermophysics. 1997. Vol. 18. № 5.
17. Laesecke A., Perkins R. A., Nieto de Castro C. A. Thermal conductivity of R134a // Fluid phase equilibria. 1992. Vol. 80.
18. Thermodynamic and transport properties of some alternative ozone safe refrigerants for industrial refrigeration equipment: studies in Belarus and Ukraine/A. J. Grebenkov, V. P. Zhelezny, P. M. Klepatsky, O. V. Beljajeva, Yu. A. Chernjak, Yu. G. Kotelevsky, B. D. Timofeev // Int. J. Thermophysics. 1996. Vol. 17. № 3.