



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών  
Τομέας Θερμότητας

## **Διπλωματική Εργασία**

**“Θερμοδυναμικές ιδιότητες βασικών υγρών αφυγραντικών υλικών  
(Thermodynamic properties of liquid desiccants)”**

Φοιτητής: Μανδηλαράς Γεράσιμος

Αριθμός μητρώου: 02106659

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ε. Κορωνάκη, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2011**

<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b>	<b>Σελ.</b>
<b>1. Πρόλογος</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Αρχές και χαρακτηριστικά της αφύγρανσης</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Υγρά αφυγραντικά υλικά και πληρωτικά υλικά</b> .....	<b>6</b>
3.1 Υγρά αφυγραντικά υλικά.....	6
3.2 Επιλογή πληρωτικών υλικών.....	7
<b>4. Θερμοδυναμικές ιδιότητες απλών αφυγραντικών υλικών</b> .....	<b>9</b>
<b>4.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου ασβεστίου</b> .....	<b>9</b>
4.1.1 Όριο διαλυτότητας.....	10
4.1.2 Τάση ατμών.....	13
4.1.3 Πυκνότητα διαλύματος.....	22
4.1.4 Τάση επιφάνειας.....	27
4.1.5 Δυναμική Συνεκτικότητα.....	29
4.1.6 Θερμική αγωγιμότητα.....	35
4.1.7 Ειδική θερμοχωρητικότητα.....	41
4.1.8 Διαφορική ενθαλπία Διάλυσης.....	46
4.1.9 Ειδική ενθαλπία.....	50
4.1.10 Διάγραμμα Duhring.....	53
<b>4.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου</b> .....	<b>55</b>
4.2.1 Τάση ατμών.....	55
4.2.2 Θερμοχωρητικότητα.....	59
4.2.3 Ενθαλπία.....	63
4.2.4 Εντροπία.....	65
4.2.5 Θερμική αγωγιμότητα.....	68
4.2.6 Πυκνότητα διαλύματος.....	70
4.2.7 Συνεκτικότητα.....	71
<b>4.3 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων ιωδιούχου λιθίου</b> .....	<b>72</b>
4.3.1 Διάγραμμα Duhring.....	73
4.3.2 Ειδική Ενθαλπία.....	74
<b>4.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων αιθυλενογλυκόλης και προπυλενογλυκόλης</b> .....	<b>77</b>
4.4.1 Πυκνότητα διαλύματος.....	79
4.4.2 Θερμική αγωγιμότητα.....	81
4.4.3 Ειδική θερμοχωρητικότητα.....	83
4.4.4 Δυναμική Συνεκτικότητα.....	85
4.4.5 Αριθμός Prandtl.....	87
4.4.6 Συντελεστής θερμικής διαστολής.....	88
<b>4.5 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων τριαιθυλενογλυκόλης</b> .....	<b>90</b>

4.5.1	Τάση ατμών.....	91
4.5.2	Ειδικό Βάρος.....	93
4.5.3	Συνεκτικότητα.....	94
4.5.4	Ειδική θερμοχωρητικότητα.....	95
4.5.5	Θερμική αγωγιμότητα.....	96
4.5.6	Διάγραμμα Duhring.....	97
<b>5.</b>	<b>Θερμοδυναμικές ιδιότητες μειγμάτων αφυγραντικών υλικών.....</b>	<b>98</b>
<b>5.1</b>	<b>Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου.....</b>	<b>98</b>
5.1.1	Πυκνότητα διαλύματος.....	99
5.1.2	Συνεκτικότητα.....	101
5.1.3	Τάση επιφάνειας.....	103
5.1.4	Όριο διαλυτότητας.....	104
5.1.5	Τάση ατμών.....	105
5.1.6	Ειδική θερμοχωρητικότητα.....	110
5.1.7	Θερμότητα αναμείξεως.....	112
<b>5.2</b>	<b>Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-1,3-προπανοδιόλης.....</b>	<b>114</b>
5.2.1	Όριο διαλυτότητας.....	114
5.2.2	Τάση ατμών.....	116
5.2.3	Πυκνότητα διαλύματος.....	117
5.2.4	Συνεκτικότητα.....	119
<b>5.3</b>	<b>Θερμοδυναμικές ιδιότητες μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδάργυρου.....</b>	<b>120</b>
5.3.1	Ειδική θερμοχωρητικότητα.....	121
5.3.2	Θερμότητα αναμείξεως.....	123
5.3.3	Όριο διαλυτότητας.....	124
5.3.4	Τάση ατμών.....	125
<b>5.4</b>	<b>Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου- βρωμιούχου ασβεστίου.....</b>	<b>127</b>
5.4.1	Όριο διαλυτότητας.....	127
5.4.2	Τάση ατμών.....	129
5.4.3	Ειδική θερμοχωρητικότητα.....	130
5.4.4	Θερμότητα αναμείξεως.....	132
<b>6.</b>	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>134</b>
<b>7.</b>	<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>135</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α:</b>	<b>Ονοματολογία συμβόλων.....</b>	<b>136</b>

## 1. Πρόλογος

Καθώς το ενεργειακό πρόβλημα αναδεικνύεται σε ένα θέμα που δημιουργεί αυξανόμενη ανησυχία παγκόσμια, σε συνδυασμό με την απειλή για το περιβάλλον που τίθεται από τα συμβατικά ψυκτικά μέσα, η ανάγκη να καταλήξουμε σε νεότευκτα συστήματα κλιματισμού εξοικονόμησης ενέργειας καθώς και φιλικών προς το περιβάλλον, έχει γίνει πιο επιτακτική από ποτέ. Τα συστήματα αφύγρανσης με υγρά αφυγραντικά υλικά καθοδηγούμενα από χαμηλού βαθμού πηγές θερμότητας μπορούν να καλύψουν ικανοποιητικά αυτές τις ανάγκες. Παράλληλα, τα συστήματα αυτά παρέχουν ένα ιδανικό πεδίο για την αξιοποίηση της απορριπτόμενης θερμότητας που αποβάλλεται από τοπικά εργοστάσια, ενώ και η χρησιμοποίηση υδατικών διαλυμάτων αλάτων ως απορροφητικών δεν προκαλεί καμία ζημία στο περιβάλλον. Το παλαιότερο σύστημα αφύγρανσης προτάθηκε και δοκιμάστηκε πειραματικά από το Lof που χρησιμοποίησε την τριαιθυλενογλυκόλη (TEG) ως αφυγραντικό υλικό.

Η αφύγρανση εδώ και καιρό έχει υιοθετηθεί για βιομηχανικούς και γεωργικούς σκοπούς, όπως ο έλεγχος της υγρασίας σε εργοστάσια υφασμάτων και το στέγνωμα της σοδειάς μετά τη συγκομιδή της σε χαμηλές θερμοκρασίες, και λαμβάνει τώρα έναν όλο και πιο σημαντικό ρόλο στον τομέα του κλιματισμού. Ο οικονομικός και αποτελεσματικός έλεγχος της υγρασίας σε χαμηλές και μέτριες θερμοκρασίες με τη μέθοδο της αφύγρανσης υποσκελίζει τη συμβατική μέθοδο του ελέγχου της υγρασίας, η οποία γίνεται γενικά μειώνοντας τη θερμοκρασία του αέρα περίπου στη θερμοκρασία ξηρής σφαίρας. Ως αποτέλεσμα, ο ξηρός αέρας από μια τέτοια προσέγγιση είναι πιο δροσερός από αυτόν που απαιτείται σε έναν εσωτερικό χώρο για την επίτευξη θερμικής άνεσης, κάτι το οποίο με τη σειρά του προκαλεί απώλεια ενέργειας μέσω της αναθέρμανσης που επιβάλλεται. Εν τω μεταξύ, το συμπυκνωμένο νερό παρέχει πρόσφορο έδαφος για την ανάπτυξη εσωτερικών βακτηρίων. Με την αφύγρανση όμως με χρήση desiccant αποφεύγονται τα παραπάνω προβλήματα στο χειρισμό της υγρασίας του αέρα, δεδομένου ότι κάνει πλήρη χρήση της διαφοράς της τάσης ατμών μεταξύ των επιφανειών για την πραγματοποίηση της μεταφοράς της υγρασίας μεταξύ του αέρα και του υγρού αφυγραντικού υλικού.

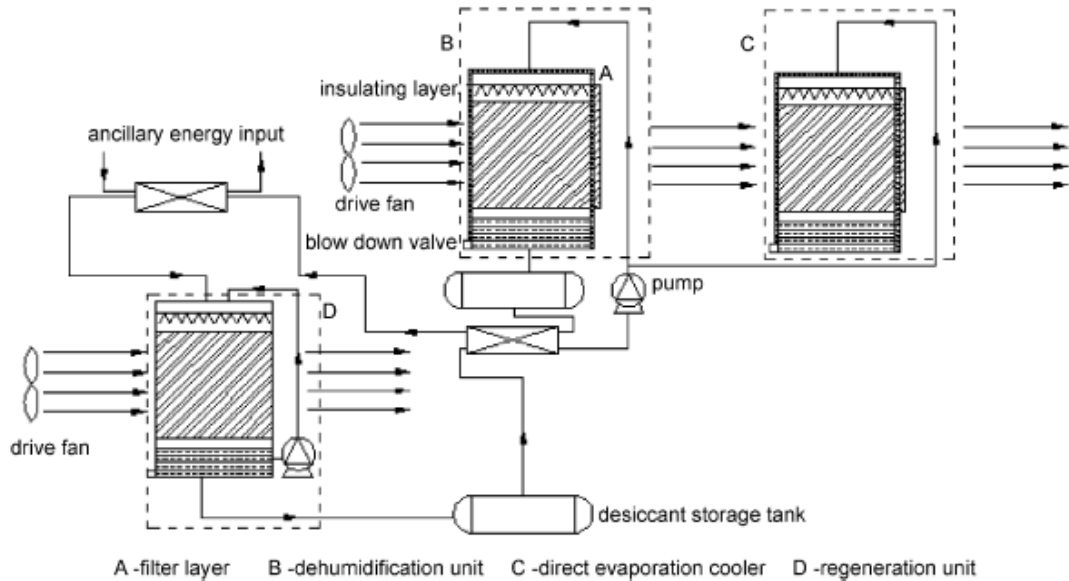
## 2. Αρχές και χαρακτηριστικά της αφύγρανσης

Η εικόνα 1 παρουσιάζει το σχηματικό διάγραμμα ενός βασικού συστήματος αφύγρανσης και κλιματισμού με υγρό desiccant, το οποίο αποτελείται συνήθως από τέσσερις μεγάλες μονάδες, δηλαδή τη μονάδα αφύγρανσης, τη μονάδα αναγέννησης, τη μονάδα αποθήκευσης του υγρού-αφυγραντικού, καθώς και τη μονάδα που χειρίζεται την αισθητή θερμότητα. Το έργο της μονάδας αφύγρανσης είναι να αφαιρεθεί η υγρασία του αέρα εισαγωγής φέρνοντας τον σε επαφή με το υγρό αφυγραντικό υλικό που ψεκάζεται. Η μονάδα αναγέννησης χρησιμοποιείται για να αναζωογονηθεί το αραιωμένο διάλυμα που ρέει από τη μονάδα αφύγρανσης σε μία αποδεκτή συγκέντρωση (κοντά στην αρχική συγκέντρωση του αφυγραντικού). Έτσι, η συνεχής λειτουργία του κύκλου μπορεί να διατηρηθεί. Η μονάδα αποθήκευσης του υγρού-αφυγραντικού χρησιμοποιείται με σκοπό την υλοποίηση της αποθήκευσης ενέργειας αποθηκεύοντας ισχυρά διαλύματα. Η μονάδα που χειρίζεται την αισθητή θερμότητα αφαιρεί το αισθητό θερμικό φορτίο του αέρα που απορρέει από τη μονάδα αφύγρανσης σύμφωνα με τα πρότυπα για εσωτερική θερμική άνεση. Τα άλλα τέτοιου είδους συστήματα μπορούν να γίνουν μέσω διαφορετικών ρυθμίσεων, αντικαταστάσεων και προσθηκών των στοιχείων στα οποία βασίζεται αυτό το σύστημα.

Είναι προφανές ότι η διαμόρφωση της μονάδας αφύγρανσης είναι παρόμοια με εκείνη της μονάδας ψύξης, με τη διαφορά ότι η πρώτη έχει ένα πρόσθετο στρώμα μόνωσης και ένα στρώμα φίλτρου, τα οποία χρησιμοποιούνται ξεχωριστά για την αποφυγή περιβαλλοντικών θερμικών επιπτώσεων στην αφύγρανση και για την αφαίρεση των σταγονιδίων του υγρού αφυγραντικού που βρίσκονται στον αέρα που επεξεργάζεται. Και οι δύο μονάδες χρησιμοποιούν τα ίδια πληρωτικά υλικά, αλλά οι διαδικασίες είναι εντελώς αντίθετες. Στη μονάδα ψύξης, η τάση ατμών επιφανείας των αραιωμένων θερμών υγρών αφυγραντικών υλικών είναι υψηλότερη από αυτήν του εισαγόμενου αέρα του περιβάλλοντος, έτσι ώστε η κατεύθυνση μεταφοράς της μάζας (νερού) είναι από το ψεκαζόμενο υγρό στρώμα στον αέρα. Το αδύναμο διάλυμα είναι συγκεντρωμένο κοντά στην αρχική συγκέντρωση του διαλύματος αφυγραντικού που αντλείται στον αφυγραντήρα. Η διαφορά της τάσης ατμού επιφανείας μεταξύ του στρώματος υγρού αφυγραντικού και του αέρα είναι που ενεργεί ως κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας. Ως εκ τούτου, το αραιωμένο διάλυμα που απορρέει από τη μονάδα αφύγρανσης χρειάζεται προθέρμανση για να αυξήσει την τάση ατμών του και να βελτιώσει την αποδοτικότητα ψύξης. Η χαμηλού βαθμού ενέργεια εξυπηρετεί το παρόν ως πηγή προθέρμανσης για τα αδύναμα αφυγραντικά υλικά καθώς και ως κινητήρια δύναμη για ολόκληρο το σύστημα. Ο βοηθητικός εναλλάκτης θερμότητας είναι απαραίτητος εδώ σε περίπτωση που η χαμηλού βαθμού ενέργεια είναι αδύναμη ή ανύπαρκτη. Ομοίως, το εισαγόμενο υγρό αφυγραντικό υλικό πρέπει να προψύχεται για να μικρύνει η τάση ατμών επιφανείας του, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερη αποδοτικότητα αφύγρανσης. Ο εναλλάκτης θερμότητας μεταξύ του αδύναμου διαλύματος που εκρέει από τη μονάδα αφύγρανσης και του ισχυρού διαλύματος που ρέει σ' αυτή μπορεί αποτελεσματικά να προθερμάνει το πρώτο και να προψύξει το τελευταίο. Εκτός αυτού, προκειμένου να διατηρηθεί η χαμηλή τάση επιφανείας του διαλύματος αφυγραντικού λαμβάνονται μέθοδοι, όπως η προσθήκη μονωτικού στρώματος για να εμποδίσει την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος που προκαλείται από τη μεταφορά θερμότητας. Η δεξαμενή αποθήκευσης του αφυγραντικού υλικού χρησιμοποιείται με σκοπό την αποθήκευση της ενέργειας μέσω της αποθήκευσης του αναγεννημένου ισχυρού διαλύματος. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι η δεξαμενή αποθήκευσης είναι συνήθως εξοπλισμένη με έναν βοηθητικό προθερμαντήρα για την αποφυγή κρυστάλλωσης, η οποία θα επηρεάσει την ομαλή λειτουργία του συστήματος φράζοντας το σωλήνα. Είναι αυτονόητο ότι η κύρια κατανάλωση ενέργειας εμφανίζεται κατά τη διαδικασία της

αναγέννησης, η οποία μπορεί να ολοκληρωθεί από χαμηλού βαθμού ενέργεια, έτσι ώστε η εφαρμογή των ελκυστικών, αλλά όχι άμεσα διαθέσιμων πόρων θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας επεκταθεί ευρέως. Επιπλέον, οι δυνατότητες τους ενισχύονται από την αποθήκευση της ενέργειας.

Η σύγκριση μεταξύ του συστήματος αφύγρανση υγρών αφυγραντικών υλικών και συμβατικών κεντρικών συστημάτων κλιματισμού παρατίθενται στον Πίνακα 1, όπου CACS (conventional central air-conditioning systems) σημαίνει κεντρικό σύστημα κλιματισμού, ενώ LDDS(liquid-desiccant dehumidification system) σημαίνει σύστημα αφύγρανσης με χρήση υγρών αφυγραντικών υλικών.



Εικόνα 1: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος αφύγρανσης και κλιματισμού με υγρό desiccant

	CACS	LDDS
Κόστος λειτουργίας	Υψηλό	Εξοικονομεί περίπου 40% του κόστους
Κινητήριος πηγή ενέργειας	Ηλεκτρισμός, φυσικό αέριο, ατμός	Χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις
Έλεγχος υγρασίας	Μέση	Ακριβής
Ποιότητα εσωτερικού αέρα	Μέση	Καλή
Εγκατάσταση συστήματος	Μέση	Ελαφρώς πολύπλοκη
Χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας	Κακή	Καλή

Πίνακας 1: Σύγκριση συστημάτων κλιματισμού

### 3. Υγρά αφυγραντικά υλικά και πληρωτικά υλικά

#### 3.1 Υγρά αφυγραντικά υλικά

Η επιλογή του υγρού αφυγραντικού είναι αποφασιστικής σημασίας για τις συνολικές επιδόσεις του συστήματος αφύγρανσης, και θα ασκήσει άμεση επιρροή στη μάζα αφύγρανσης. Η επιλογή του εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το σημείο βρασμού, η πυκνότητα της ενέργειας αποθήκευσης, η θερμοκρασία αναγέννησης, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες, η διαθεσιμότητα, το κόστος, κλπ. Μεταξύ των πιο πάνω

παραμέτρων, η τάση ατμών είναι μια από τις σημαντικότερες και έχει ερευνηθεί εκτενώς και λεπτομερώς. Το βρωμιούχο λίθιο, το χλωριούχο λίθιο, η τριαιθυλενογλυκόλη είναι από τα πιο ευρέως διαδεδομένα ξηραντικά, με την τάση ατμών τους σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή συγκέντρωση να είναι χαμηλότερη από αυτή του υγρού αέρα που επεξεργαζόμαστε. Προσπάθειες έχουν γίνει από πολλούς ερευνητές (όπως Patil, Ahmed, Uemura κλπ.) για την παροχή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων απλών αφυγραντικών υλικών.

Έρευνες και πειράματα διαπίστωσαν ότι το χλωριούχο ασβέστιο είναι το φθηνότερο και πιο άμεσα διαθέσιμο desiccant, αλλά η τάση ατμών του σε μια δεδομένη θερμοκρασία είναι σχετικά υψηλή και οι ασταθείς συνθήκες του ανάλογα με τις συνθήκες εισόδου του αέρα και τη συγκέντρωση του αποξηραντικού στο διάλυμα περιορίζουν την ευρύτερη χρήση του.

Το χλωριούχο λιθίο είναι το πιο σταθερό αφυγραντικό υλικό με επωφελώς χαμηλή τάση ατμών, αλλά το κόστος του είναι ελαφρώς μεγαλύτερο σε σύγκριση με άλλα αφυγραντικά. Το κόστος και η τάση ατμών του βρωμιούχου λιθίου είναι ενδιάμεσα, ενώ η τριαιθυλενογλυκόλη είναι η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε ως υγρό αποξηραντικό σε συστήματα αφύγρανσης, αλλά οι ένυδρες ουσίες που προκαλούνται από την υψηλή συνεκτικότητα της καθιστούν τη λειτουργία του συστήματος ασταθή. Εκτός αυτού, η τριαιθυλενογλυκόλη έχει πολύ χαμηλή τάση ατμών, η οποία προκαλεί σε κάποιες περιπτώσεις την εξάτμιση τους στον αέρα που ρέει στη κλιματιζόμενη περιοχή. Λόγω της διαφοράς της καθαρότητας του μετάλλου-αλατιού, η τάση ατμών του υγρού ξηραντικού συχνά ποικίλλει. Οι πειραματικές μετρήσεις είναι μια σημαντική μέθοδος, αλλά όχι μια καθολική μέθοδος, λόγω της ανάγκης στήριξης της από μεγάλα κεφάλαια. Το χλωριούχο λιθίο και το χλωριούχο ασβέστιο είναι τα κύρια ξηραντικά που ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται για να δημιουργηθεί οικονομικά αποδοτικό μίγμα σε διαφορετικούς συνδυασμούς βάρους στη βιβλιογραφία. Διάφοροι ερευνητές όπως θα αναφερθεί και αναλυτικά παρακάτω έχουν μελετήσει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των απλών αφυγραντικών υλικών (Conde, McNeely, Kaita, Ertas and Kiris κ.α).

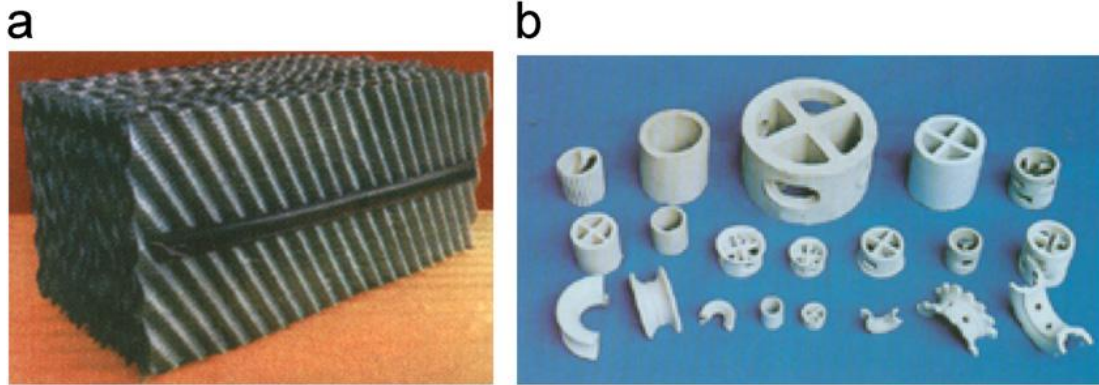
Πολλοί ερευνητές όμως ήταν και αυτοί που έδωσαν την προσοχή τους στη διαμόρφωση μειγμάτων αποξηραντικών υλικών με χαμηλότερη τάση ατμών και κόστος. Μέχρι τώρα, οι άνθρωποι εξακολουθούν να αναζητούν ένα βέλτιστο μείγμα ξηραντικών μέσων με κατάλληλη αναλογία για σχετικά χαμηλότερη τάση ατμών και χαμηλότερο κόστος.

Οι επιπτώσεις της διάβρωσης στα λειτουργικά στοιχεία των συστημάτων θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη, με τις κλασικές αντιδιαβρωτικές μεθόδους που αναφέρονται στην ανοιχτή βιβλιογραφία να περιλαμβάνουν την προσθήκη πρόσθετων στον υγρό αποξηραντικό, ή επιλέγοντας τμήματα που είναι κατασκευασμένα από συνθετικό πλαστικό για το σύστημα, το οποίο μπορεί ταυτόχρονα να χαμηλώσει το κόστος σε σύγκριση με τα μεταλλικά μέρη.

### 3.2 Επιλογή πληρωτικών υλικών

Η αφύγρανση του αέρα συνήθως πραγματοποιείται με ψέκασμα του υγρού αφυγραντικού υλικού από την κορυφή των πληρωτικών υλικών και φέρνοντάς το σε επαφή με τον εισαγόμενο αέρα. Πληρωτικά υλικά είναι το μέρος όπου λαμβάνει χώρα η μεταφορά μάζας μεταξύ του στρώματος του υγρού αποξηραντικού που πέφτει και του αέρα εισόδου. Ως εκ τούτου, η επιλογή των πληρωτικών υλικών θα ασκεί αναμφισβήτητα επιρροή στην απόδοση της μονάδας αφύγρανσης.

Τα πληρωτικά υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τυχαία τοποθετημένα πληρωτικά υλικά και διατεταγμένα υλικά. Τα πρώτα είναι υλικά χωρίς σταθερά γεωμετρικά σχήματα και είναι τοποθετημένα τυχαία στον πύργο απορρόφησης, ενώ αντίθετα τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά έχουν σταθερή γεωμετρική μορφή. Δακτύλιοι Pall, δακτύλιοι rosette, δακτύλιοι ladder κλπ. είναι από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα τυχαία τοποθετημένα πληρωτικά υλικά σε πύργους ψύξης και άλλους βιομηχανικούς εξοπλισμούς. Η εικόνα 2 δείχνει τα δύο διαφορετικά είδη των πληρωτικών υλικών.



Εικόνα 2: Πληρωτικά υλικά: α) Διατεταγμένα, β) Τυχαία τοποθετημένα

Από την άποψη της μηχανικής των ρευστών, η τυχαία τοποθέτηση των πληρωτικών υλικών, τα καθιστά απροσάρμοστα στην αύξηση του φορτίου του υγρού αποξηραντικού, και οδηγεί σε ανεπιθύμητη κατανομή του desiccant πάνω στην επιφάνεια των πληρωτικών υλικών. Τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά, αντίθετα, καθορίζουν την κατεύθυνση της ροής του υγρού αφυγραντικού υλικού λόγω του δομημένου γεωμετρικού σχεδιασμού τους και είναι σε κάποιο βαθμό επωφελή για την επέκταση της περιοχής επαφής του αέρα με το αποξηραντικό υλικό μειώνοντας και την αντίσταση του υγρού-ξηραντικού. Τα κυματιστές πλάκας πληρωτικά υλικά και τα πληρωτικά υλικά με πλέγμα ανήκουν στα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά.

Βασική επιδίωξη των διαφόρων πληρωτικών υλικών είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια. Τα υλικά αυτά πρέπει να αντέχουν στη διάβρωση και στις πιέσεις του πύργου. Προτιμώνται υλικά στα οποία υπάρχει μεγάλη αναλογία κενών ούτως ώστε να διέρχεται σημαντική ποσότητα υγρού χωρίς να έχουμε συνθήκες πλημμύρισης ή συνθήκες μεγάλης πτώσης πίεσης αερίου ρεύματος.

Πολλοί ερευνητές διεξήγαγαν συγκριτικά πειράματα με τυχαία και διατεταγμένα πληρωτικά υλικά. Είναι επίσης διαπιστωμένο ότι τα διατεταγμένα πληρωτικά υλικά φέρουν τα χαρακτηριστικά της υψηλής απόδοσης και υψηλής χωρητικότητας για τη μεταφοράς μάζας και θερμότητας και επιδεικνύουν καλά χαρακτηριστικά απόδοσης με μια ελαφρώς χαμηλή πτώση πίεσης.

Η περιοχή επαφής αέρα-desiccant, συνήθως εκτιμάται και αξιολογείται από την ογκομετρική περιοχή (η περιοχή ανά μονάδα όγκου των πληρωτικών υλικών), το λόγο κενών (κενός όγκος ανά μονάδα όγκου των πληρωτικών υλικών), μαζί με τα κενά διαστήματα των στρωμάτων πληρωτικού υλικού, που είναι οι κύριοι παράγοντες για το σχεδιασμό και την επιλογή τους. Επιπλέον, η ισοδύναμη διάμετρος είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος για την προκαταρκτική πρόβλεψη για τη θερμότητα και τη μάζα μεταφοράς που επέρχεται μέσα στα πληρωτικά υλικά. Η αποτελεσματική διεπιφανειακή περιοχή των πληρωτικών υλικών, δηλαδή, ο λόγος ύγρυνσης των φύλλων από το ψεκαστικό διάλυμα αφυγραντικού αποτελεί επίσης



ουσιαστικό παράγοντα για την αξιολόγηση των επιδόσεων των πληρωτικών υλικών για την μεταφορά μάζας και θερμότητας. Ο λόγος ύγρανσης για διαφορετικά πληρωτικά υλικά διαφέρει λόγω της διαφορετικών επιφανειακών χαρακτηριστικών. Εκτός αυτού, το ύψος και το μήκος των πληρωτικών υλικών είναι επίσης απαραίτητος έλεγκτικός παράγοντας για το σχεδιασμό του συστήματος αφύγρανσης. Εκτός από τις επιλογές των πληρωτικών υλικών από την άποψη του λόγου μεταφοράς μάζας, τα κριτήρια για την ποιότητα των πληρωτικών υλικών θα πρέπει επίσης να προσεχθούν. Κατ' αρχάς, τα πληρωτικά υλικά δεν θα πρέπει να διασπαστούν εάν εμποτιστούν με το υγρό αφυγραντικό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Δεύτερον, τα στρώματα των πληρωτικών υλικών δε θα πρέπει να καμφθούν κάτω από την αποδεκτή ταχύτητα του αέρα εισαγωγής.

#### **4. Θερμοδυναμικές ιδιότητες απλών αφυγραντικών υλικών**

##### **4.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου ασβεστίου**

Τα υδατικά διαλύματα αλκαλίων και αλογονιδίων έχουν μια σειρά από πολύ χρήσιμα χαρακτηριστικά για εφαρμογές στη ψύξη και στο κλιματισμό. Ενώ πρώτα χρησιμοποιήθηκαν ως υδατικά διαλύματα αλάτων στην ψύξη σε διάφορες εφαρμογές, άλλες από τις ιδιότητές τους, όπως η υψηλή συγγένεια με το νερό, αργότερα αναγνωρίστηκαν ως πολύ ενδιαφέρουσες για την αφυδάτωση αερίων και ιδίως του ατμοσφαιρικού αέρα. Η αφυδάτωση (αφύγρανση) του αέρα είναι μια σημαντική λειτουργία σε πολλές διαδικασίες, ειδικά στον κλιματισμό, είτε για θερμική άνεση είτε για βιομηχανικές διαδικασίες. Το σημαντικό σημείο εδώ είναι ότι ο αέρας δεν πρέπει να ψύχεται κάτω του σημείου δρόσου του, όπως είναι χαρακτηριστικό της αφύγρανσης επιφάνειας. Ενδέχεται να είναι αρκετά ξηρός, σε θερμοκρασίες πολύ πάνω του σημείου δρόσου του. Αυτό μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στις απαιτήσεις ενέργειας και στο μέγεθος και την ικανότητα του ψυκτικού απαραίτητου εξοπλισμού.

Τα συστήματα που χρησιμοποιούν διαδικασίες προσρόφησης για να αφυδατώνουν αέρια απαιτούν μόνο χαμηλού βαθμού θερμική ενέργεια οδήγησης για την αναγέννηση των απορροφητικών υλικών, εκτός από κάποια ηλεκτρική ενέργεια για την κινητήρια δύναμη του συστήματος, ως επί το πλείστον ηλεκτρικούς κινητήρες. Χαμηλού βαθμού θερμική ενέργεια για τη διαδικασία αναγέννησης, μπορεί να ληφθεί από τα λύματα, σε πολλές διαδικασίες παραγωγής ή από ηλιακούς συλλέκτες. Θεωρητικά τουλάχιστον, τόσο χαμηλού βαθμού ενέργεια θα πρέπει να είναι πολύ φθηνότερη από την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για τη λειτουργία συμβατικού μηχανολογικού εξοπλισμού ψύξης.

Βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην αφυδάτωση του ατμοσφαιρικού αέρα και άλλων αερίων, είναι ως επί το πλείστον ουσίες που βρίσκουμε στη φύση αλλά και τελειώς τεχνητές ουσίες.

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετώνται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του χλωριούχου λιθίου ( $\text{LiCl}$ ) και ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$ ), και ιδιαίτερα εκείνων που απαιτούνται στο βιομηχανικό σχεδιασμό της απορρόφησης που βασίζεται σε κλιματιστικά μηχανήματα.

#### 4.1.1 Όριο διαλυτότητας

Τα όρια διαλυτότητας για αυτά τα δύο υδατικά διαλύματα αλάτων καθορίζονται από διάφορες γραμμές. Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις άλατος από αυτή του ευτηκτικού σημείου, η γραμμή πάγου (ice line) καθορίζει την κατάσταση στην οποία κρυσταλλοί πάγου αρχίζουν να διαμορφώνονται. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις η γραμμή κρυστάλλωσης καθορίζει τις περιοχές σχηματισμού των διαφόρων άνυδρων ουσιών.

Για το χλωριούχο ασβέστιο:

Η γραμμή πάγου για υδατικά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου είναι περίπλοκη. Εξαιτίας των σχηματισμών διαφόρων ένυδρων ουσιών. Μερικές απ' αυτές είναι μετασταθείς. Στη διαλυτότητα που αναπαριστάται στο διάγραμμα 1 αποφασίστηκε να αποτυπωθούν μόνο εκείνες οι τετραένυδρες ουσίες που γενικά αναφέρονται ως σταθερές στη βιβλιογραφία, οι α και β με τα όρια που περιγράφονται παρακάτω. Οι εξισώσεις που είναι προσαρμοσμένες στα μετρούμενα δεδομένα από τη βιβλιογραφία έχουν την παρακάτω γενική μορφή:

$$\theta = \sum_{i=0}^2 A_i X^i$$

, με την εξαίρεση της γραμμής πάγου που περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\theta = \sum_{i=0}^2 A_i X^i + A_3 X^{7,5}$$

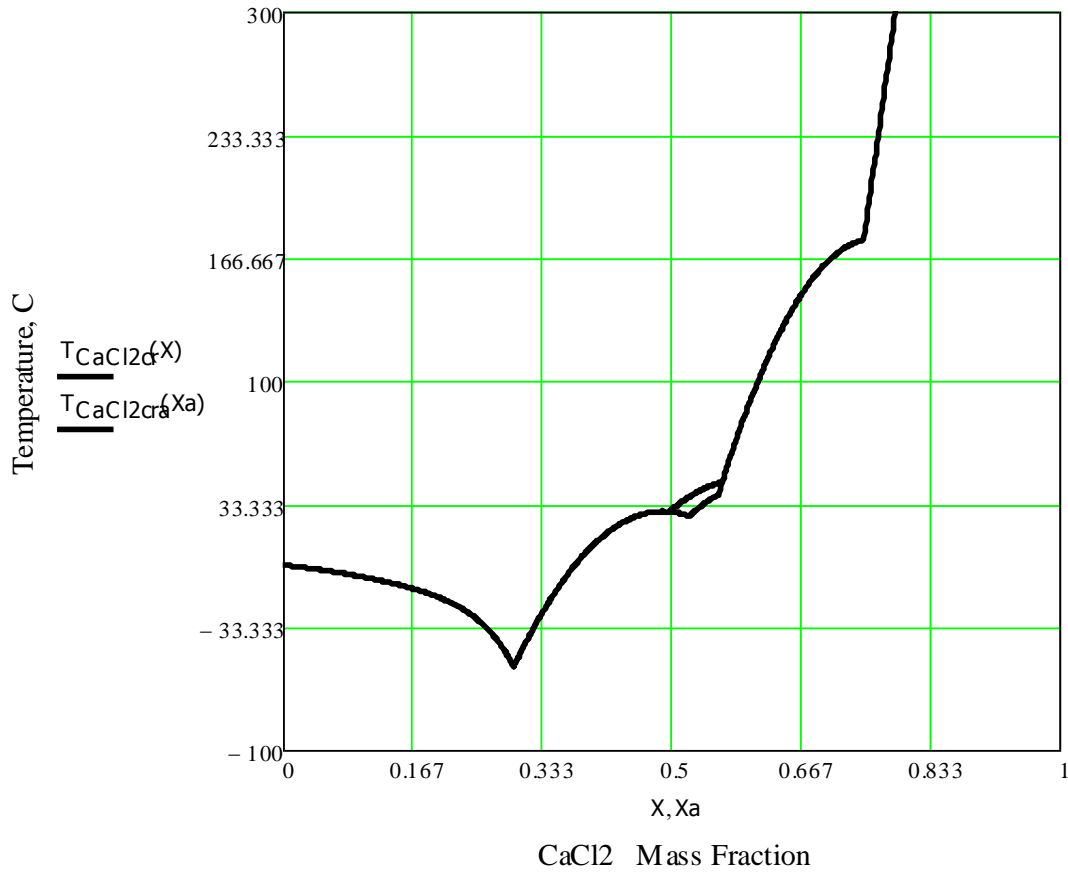
Οι παράμετροι αυτής της εξίσωσης και εκείνες για τις ποικίλες αλλαγές στη γραμμή κρυστάλλωσης δίνονται στον πίνακα 2.

Όριο	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Γραμμή πάγου	0.422088	-0.066933	-0.282395	-355.514247
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-0.378950	3.456900	-3.531310	0
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ α	-0.519970	3.400970	-2.851290	0
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ β	-1.149044	5.509111	-4.642544	0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2.385836	8.084829	-5.303476	0
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2.807560	4.678250	0	0

**Πίνακας 2: Παράμετροι εξισώσεων που περιγράφουν το όριο διαλυτότητας των διαλυμάτων χλωριούχου ασβεστίου**

Γνωρίζοντας τη θερμοκρασία του νερού στο κρίσιμο σημείο  $T_c = 647,097 \text{ K}$ , μπορούμε να βρούμε τη γραμμή κρυστάλλωσης στις διάφορες θερμοκρασίες  $T$  °C και συγκεντρώσεις  $X$ .

$$T_{\text{CaCl}_2 \text{cr}}(X) = \theta \cdot T_c$$



Διάγραμμα 1: Όριο διαλυτότητας για υδατικά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου

Αντιστοίχως για το χλωριούχο λίθιο:

Η γραμμή πάγου για υδατικά διαλύματα χλωριούχου λιθίου καθορίζει τα σημεία μετάβασης διαχωρίζοντας τα εύρη σχηματισμού των διαφόρων ένυδρων ουσιών όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2. Οι εξισώσεις που είναι προσαρμοσμένες στα μετρούμενα δεδομένα από τη βιβλιογραφία έχουν την παρακάτω γενική μορφή:

$$\theta = \sum_{i=0}^2 A_i X^i$$

, με την εξαίρεση της γραμμής πάγου που περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\theta = A_0 + A_1 X + A_2 X^{2.5}$$

Οι παράμετροι αυτής της εξίσωσης και εκείνες για τις ποικίλες αλλαγές στη γραμμή κρυστάλλωσης δίνονται στον πίνακα 3.

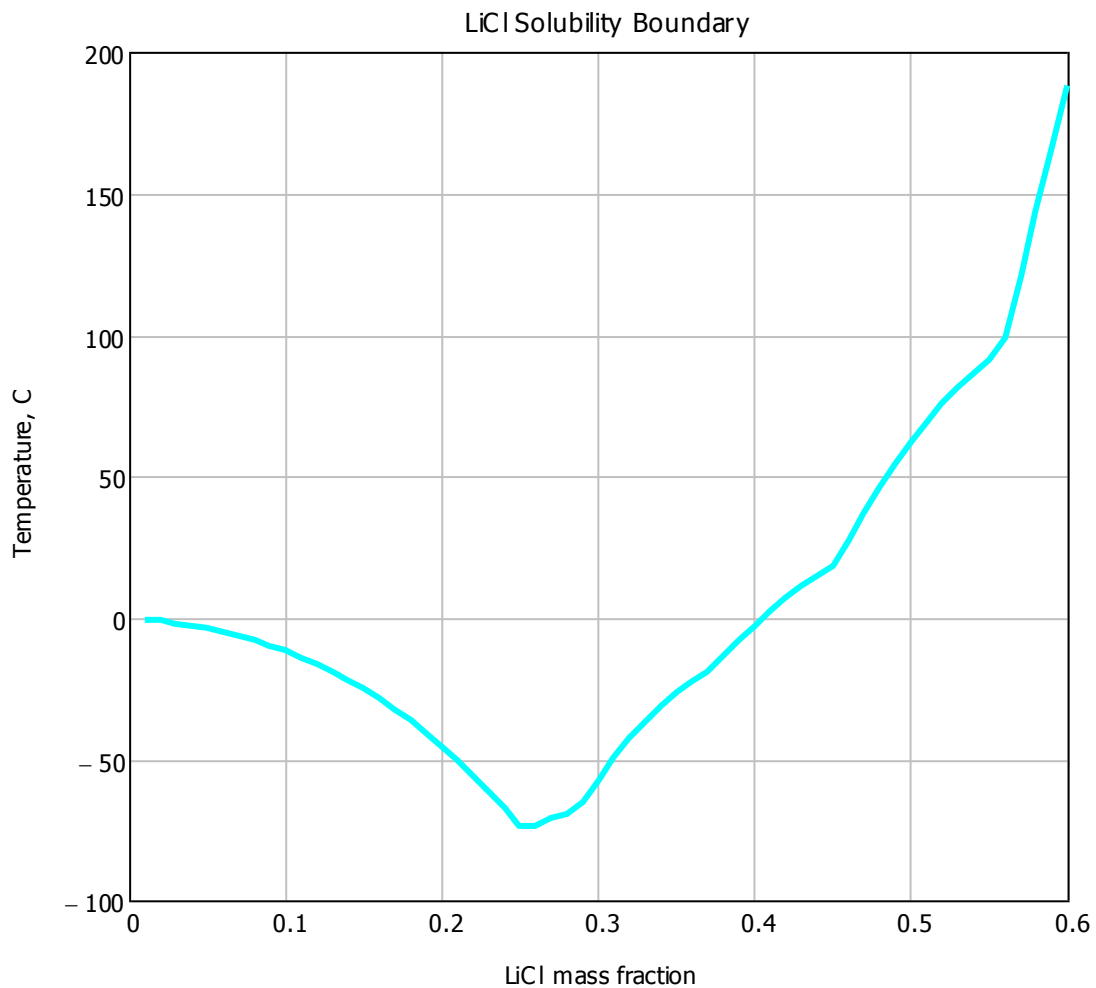
Όριο	$A_0$	$A_1$	$A_2$
Γραμμή πάγου	0.422088	-0.09041	-2.93635
LiCl-5H <sub>2</sub> O	-0.005340	2.01589	-3.11459
LiCl-3H <sub>2</sub> O	-0.56036	4.72308	-5.81105
LiCl-2H <sub>2</sub> O	-0.31522	2.88248	-2.62433

LiCl-H <sub>2</sub> O	-1.312310	6.177670	-5.034790
LiCl	-1.3568	3.44854	0

Πίνακας 3: Παράμετροι εξισώσεων που περιγράφουν το όριο διαλυτότητας των διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου

Γνωρίζοντας τη θερμοκρασία του νερού στο κρίσιμο σημείο  $T_c=647,097$  K, μπορούμε να βρούμε τη γραμμή κρυστάλλωσης στις διάφορες θερμοκρασίες  $T$  °C και συγκεντρώσεις  $X$ .

$$T_{LiClcr}(X) = \theta \cdot T_c$$



Διάγραμμα 2: Όριο διαλυτότητας για υδατικά διαλύματα χλωριούχου λιθίου

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται 5 ευτηκτικά σημεία σε περιοχή συγκέντρωσης 0-60%. Τα στοιχεία της βιβλιογραφίας αντικρούονται για το LiCl, καθώς οι θερμοκρασίες των μεταβατικών σημείων εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται στο βαθμό καθαρότητας του LiCl.

#### 4.1.2 Τάση ατμών

Η τάση ατμών των υδατικών διαλυμάτων αλάτων θεωρείται η καλύτερα εξεταζόμενη ιδιότητα τους. Παρά το μέγεθος των πειραματικών δεδομένων καμία σταθερή διατύπωση για την ακριβή πρόβλεψη αυτής της ιδιότητας δεν έχει ακόμα εκδοθεί. Οι περισσότερες προσπάθειες είναι περιορισμένες σε μικρά εύρη είτε συγκεντρώσεων είτε θερμοκρασιών. Οι διατυπώσεις που προέρχονται από βασικές αρχές δεν είναι καλύτερες των εμπειρικών και περιορίζονται σε αραιά διαλύματα. Οι διατυπώσεις που αναφέρονται παρακάτω αναπαράγουν με σημαντική ακρίβεια τα γνωστά πειραματικά δεδομένα.

Η σχέση για την τάση ατμών των υδατικών διαλυμάτων των δύο αλάτων δημιουργήθηκε με βάση τη σχετική τάση ατμών π. Στη πραγματικότητα δημιουργήθηκε μια ακριβής σχέση για μια μοναδική θερμοκρασία στην οποία είναι γνωστά τα ακριβή στοιχεία των μετρήσεων ως συνάρτηση του κλάσματος μάζας και προέκυψε μια διορθωτική συνάρτηση για άλλες θερμοκρασίες στο διαθέσιμο εύρος δεδομένων.

Η γενική εξίσωση είναι η εξής:

$$\pi = \frac{P_{sol}(X, T)}{P_{H_2O}(T)} = \pi_{25} f(X, \theta) \quad (1)$$

Όπου :

$$f(X, \theta) = A + B \cdot \theta \quad (2)$$

$$A = 2 - \left[ 1 + \left( \frac{X}{\pi_0} \right)^{\pi_1} \right]^{\pi_2}, \quad B = \left[ 1 + \left( \frac{X}{\pi_3} \right)^{\pi_4} \right]^{\pi_5} - 1$$

$$\pi_{25} = 1 - \left[ 1 + \left( \frac{X}{\pi_6} \right)^{\pi_7} \right]^{\pi_8} - \pi_9 \cdot e^{-\frac{(X-0,1)^2}{0,005}}$$

Γνωρίζοντας τη θερμοκρασία του νερού στο κρίσιμο σημείο  $T_c=647,097$  K η (2) και η (1) θα γίνουν αντίστοιχα:

$$f(X, T) = A + B \cdot \frac{T + 273,15}{T_c}$$

$$\pi = \pi_{25} f(X, T) \quad (3)$$

Ειδικά για τη γραμμή κρυστάλλωσης στην περιοχή συγκεντρώσεων 35% ως 65%, η σχέση (3) για τα δύο διαλύματα γίνεται:

$$\pi_{LiClcr}(X) = \pi_{25} f(X, T_{LiClcr}(X))$$

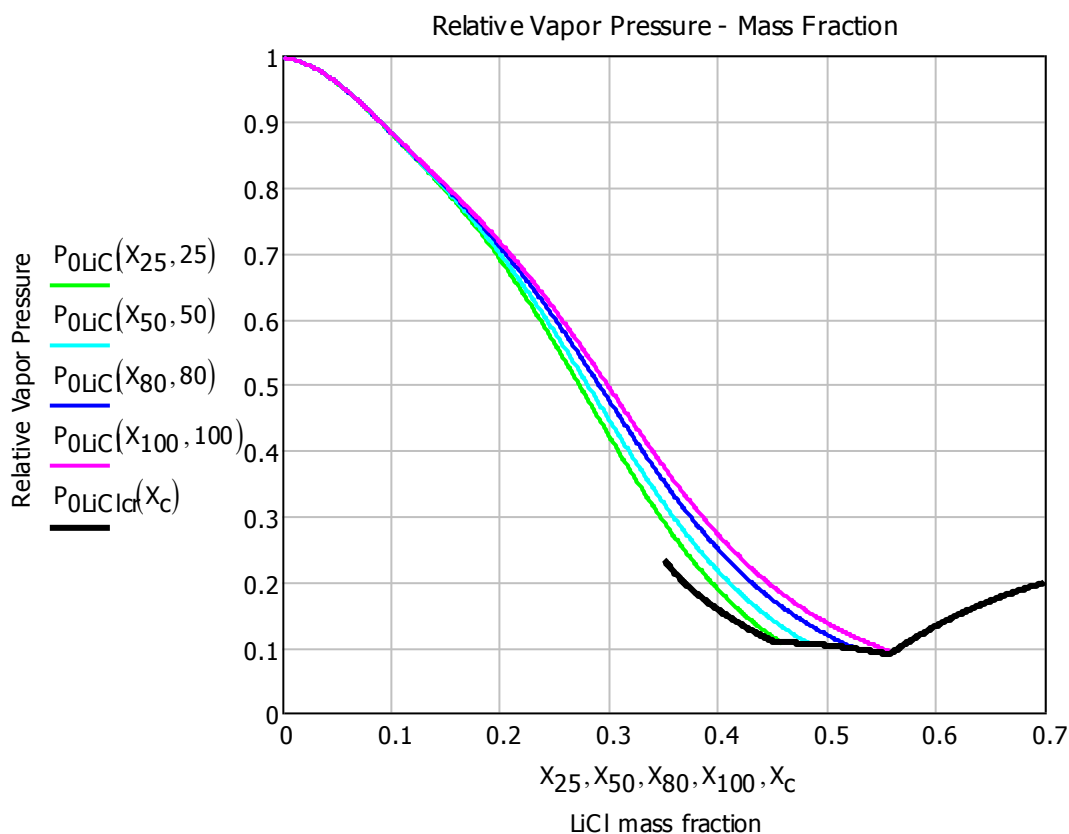
$$\pi_{CaCl_2cr}(X) = \pi_{25} f(X, T_{CaCl_2cr}(X))$$

Και οι παράμετροι και για τα δύο διαλύματα αλάτων δίνονται στον πίνακα 4.

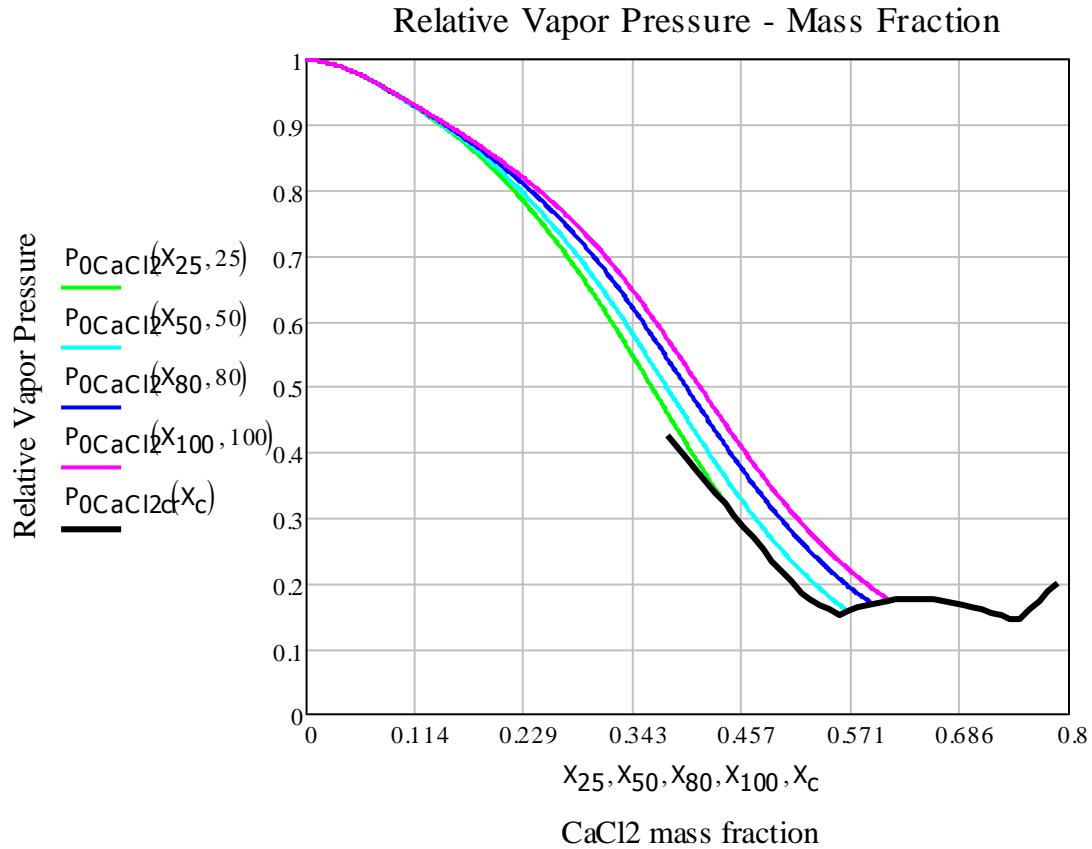
	LiCl-H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
Π <sub>0</sub>	0.28	0.31
Π <sub>1</sub>	4.3	3.698
Π <sub>2</sub>	0.6	0.6
Π <sub>3</sub>	0.21	0.231
Π <sub>4</sub>	5.1	4.584
Π <sub>5</sub>	0.49	0.49
Π <sub>6</sub>	0.362	0.478
Π <sub>7</sub>	-4.75	-5.2
Π <sub>8</sub>	-0.4	-0.4
Π <sub>9</sub>	0.03	0.018

Πίνακας 4: Παράμετροι για την εξίσωση της τάσης ατμών

Οι παράμετροι για την συνάρτηση  $f(X, \theta)$  προέρχονται από τη βάση δεδομένων του Gibbard για τα διαλύματα LiCl και του Baker και Waite για τα διαλύματα CaCl<sub>2</sub>. Τα διαγράμματα 3 και 4 απεικονίζουν τις γραφικές παραστάσεις για τη σχετική τάση ατμών των διαλυμάτων αυτών.



Διάγραμμα 3: Σχετική πίεση ατμών υδατικών διαλυμάτων LiCl



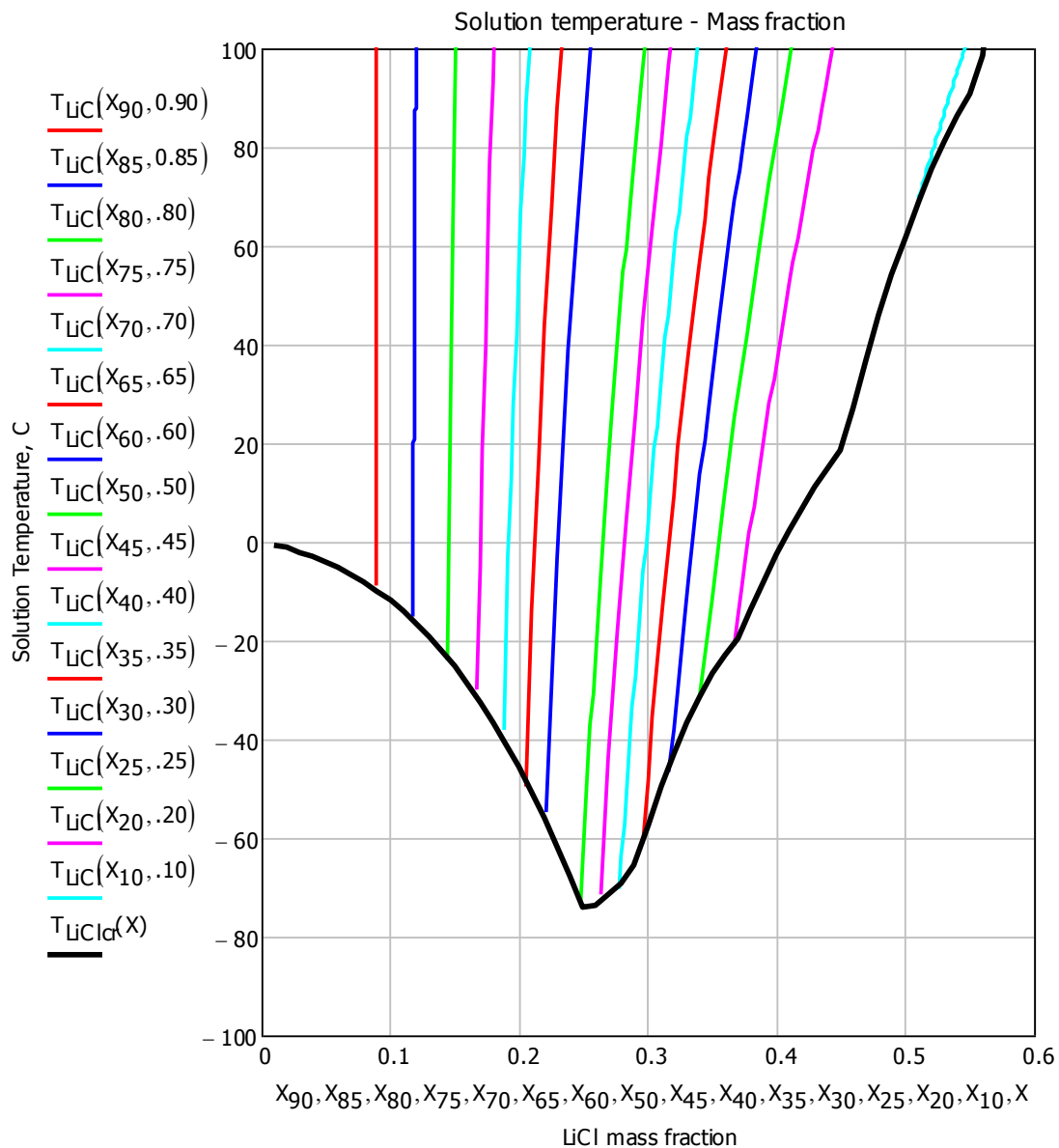
Διάγραμμα 4: Σχετική πίεση ατμών υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub>

Λύνοντας τη σχέση 3 ως προς τη θερμοκρασία προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις για τα δύο διαλύματα:

$$T_{LiCl}(X, f) = \frac{\left(\frac{f}{\pi_{25}} - A\right) T_c}{B(X)} - 273.15$$

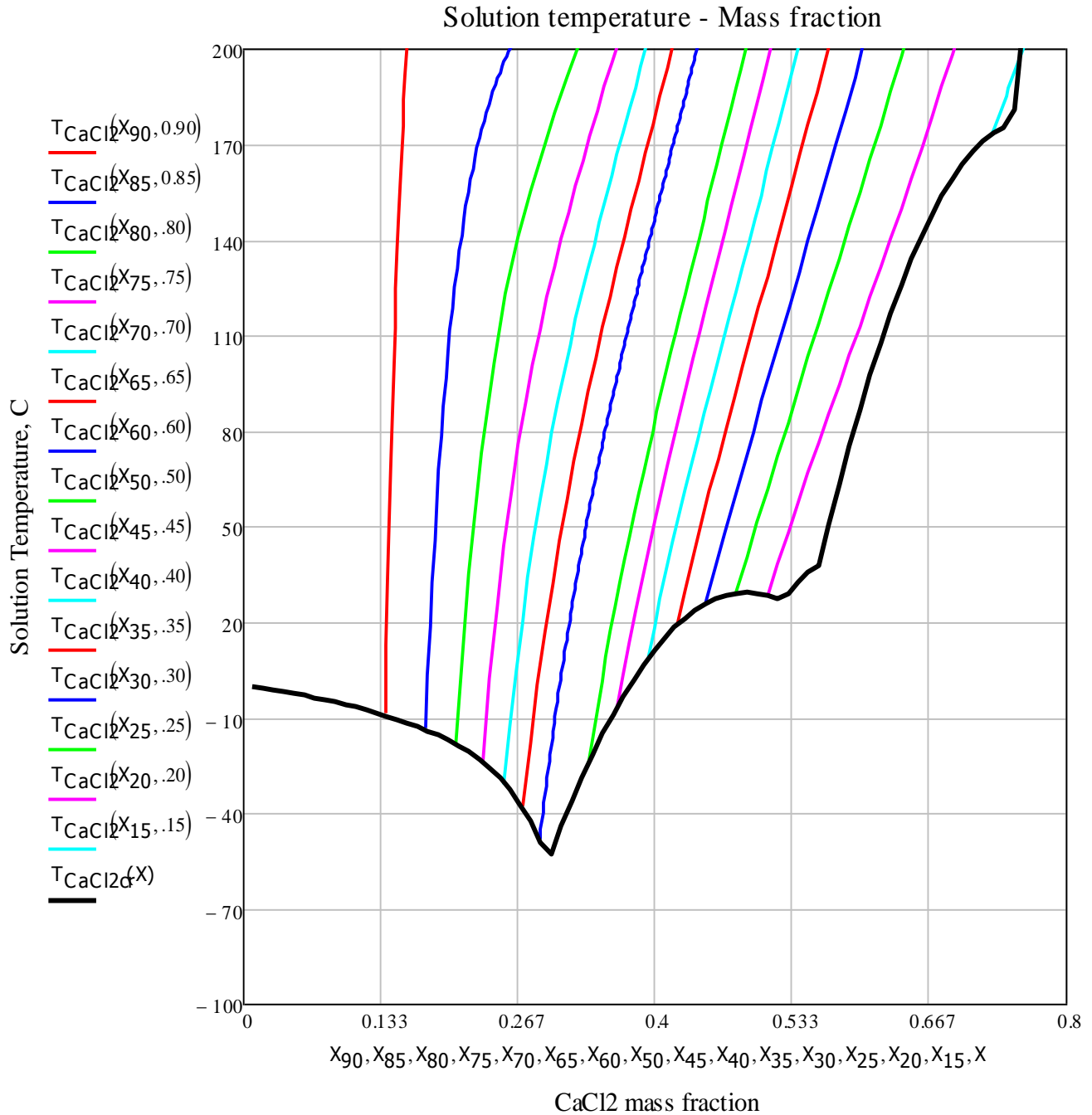
$$T_{CaCl_2}(X, f) = \frac{\left(\frac{f}{\pi_{25}} - A\right) T_c}{B(X)} - 273.15$$

Στη συνέχεια στα διαγράμματα 5 και 6 παρουσιάζονται οι καμπύλες ισορροπίας της πίεσης ατμού με την μερική πίεση υδρατμού στον αέρα, υπό ατμοσφαιρική πίεση 101.325 kPa. Το διάγραμμα αυτό απεικονίζει τη διάλυση του διαλύματος που απαιτείται για μια δεδομένη αφυδάτωση του αέρα, με αποδοτικότητα αφυδάτωσης  $f$ .



Διάγραμμα 5:καμπύλες ισορροπίας της τάσης ατμού υδατικών διαλυμάτων LiCl με την μερική πίεση υδρατμού στον αέρα





Διάγραμμα 6: καμπύλες ισορροπίας της τάσης ατμού υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> με την μερική πίεση υδρατμού στον αέρα

Στη συνέχεια σε διάγραμμα Othmer γίνεται αναπαράσταση της τάσης ατμών σε συνάρτηση με με τη θερμοκρασία των διαλυμάτων. Για τα διαγράμματα αυτά

χρησιμοποιείται η εξίσωση (1) :  $\pi = \frac{P_{sol}(X, T)}{P_{H_2O}(T)}$

αφού πρώτα υπολογιστεί η τάση ατμών για το νερό.

Η τάση ατμών για το νερό υπολογίζεται με την εξίσωση των Saul και Wagner όπως φαίνεται παρακάτω:

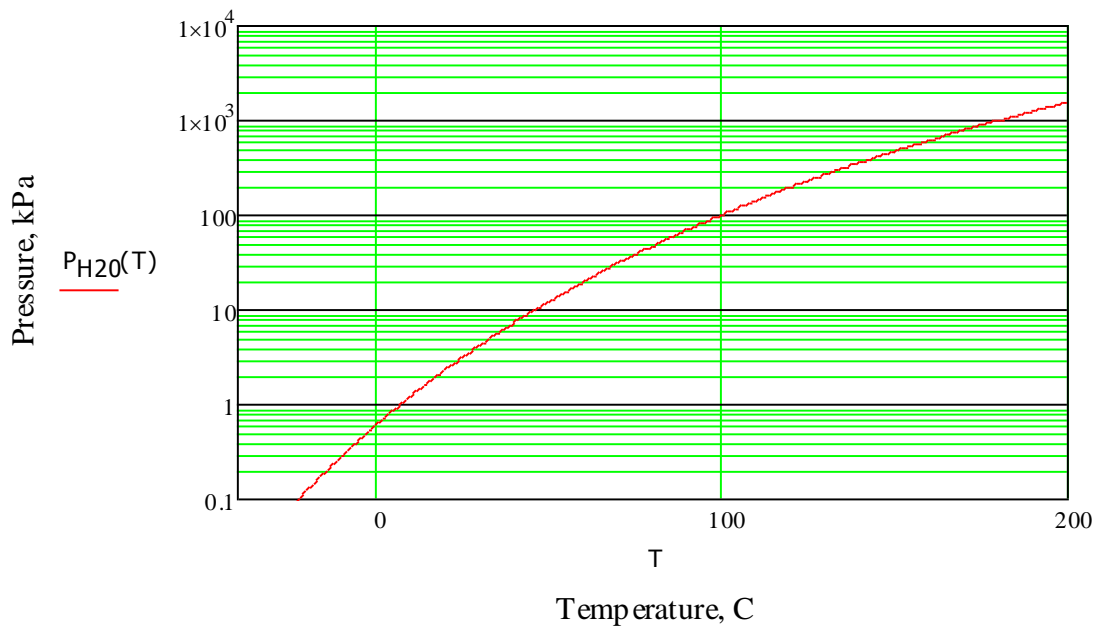
$$\ln\left(\frac{P}{P_{c,H_2O}}\right) = \frac{A_0\tau + A_1\tau^{1.5} + A_2\tau^3 + A_3\tau^{3.5} + A_4\tau^4 + A_5\tau^{7.5}}{1-\tau}$$

με  $\tau = 1 - \frac{T}{T_{c,H_2O}}$  και  $p_{c,H_2O} = 2209 \text{ kPa}$

Οι παράμετροι αυτής της εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 5.

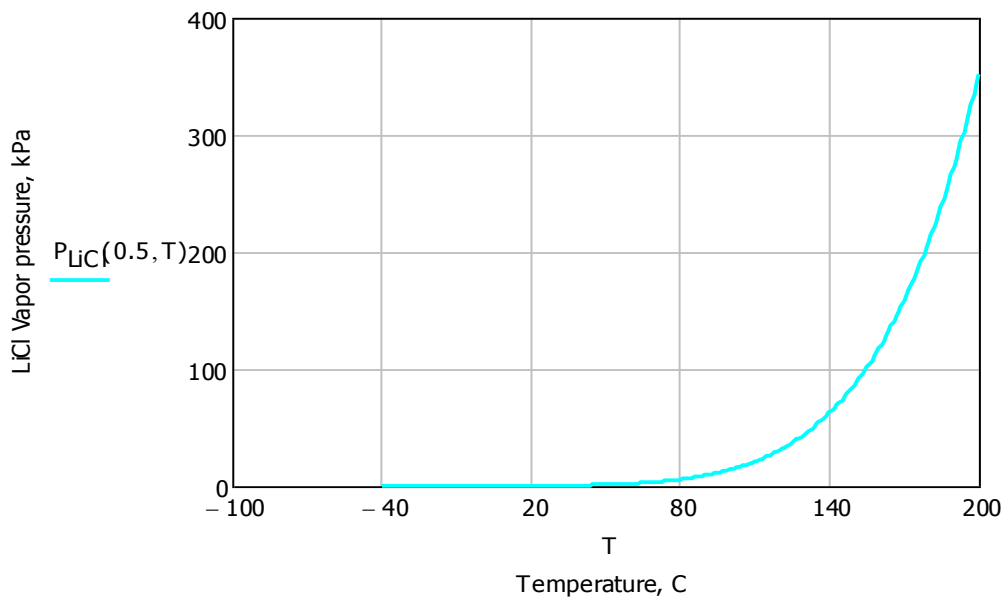
i	A <sub>i</sub>
0	-7.858230
1	1.839910
2	-11.781100
3	22.670500
4	-15.939300
5	1.775160

Πίνακας 5: Παράμετροι της εξίσωσης για την τάση ατμών του νερού

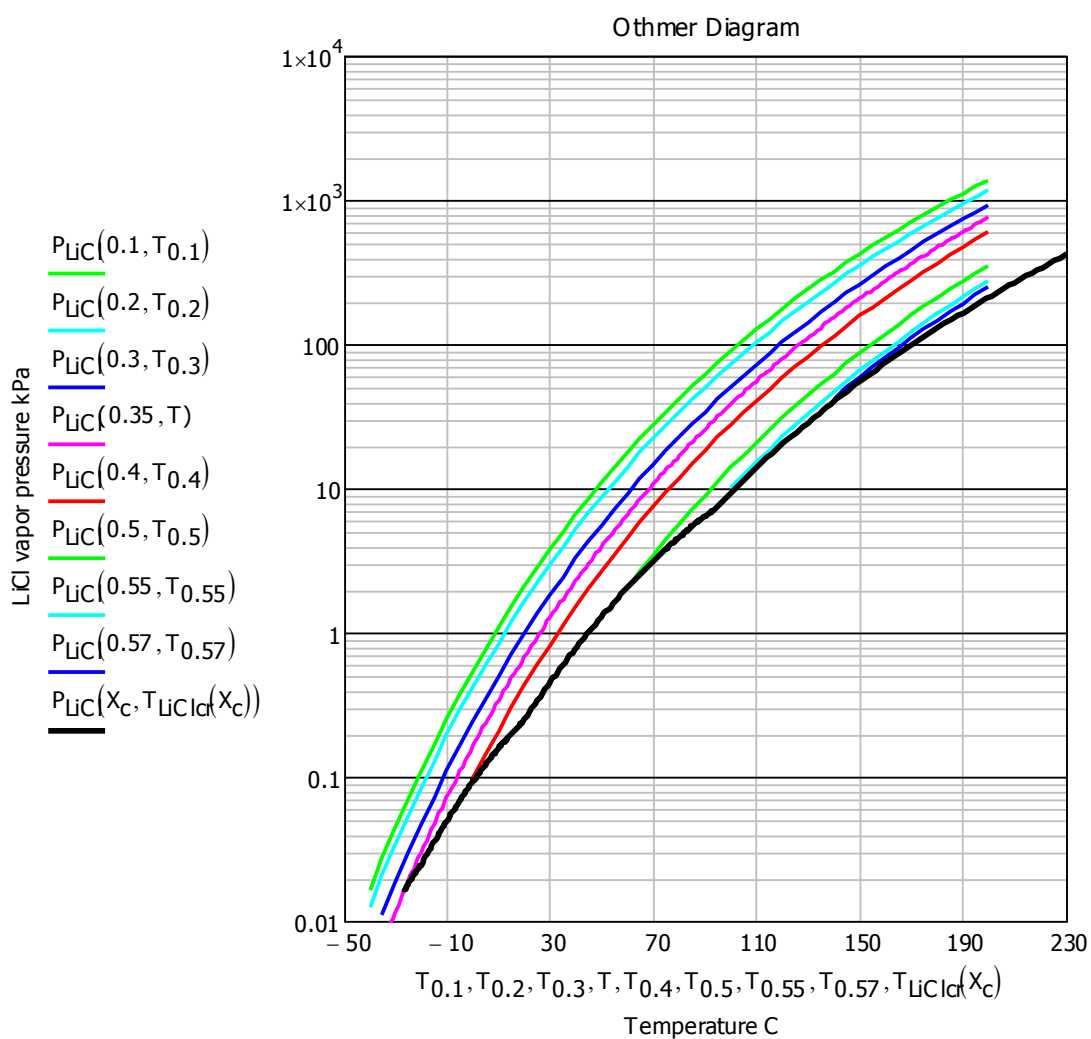


Διάγραμμα 7: Πίεση νερού

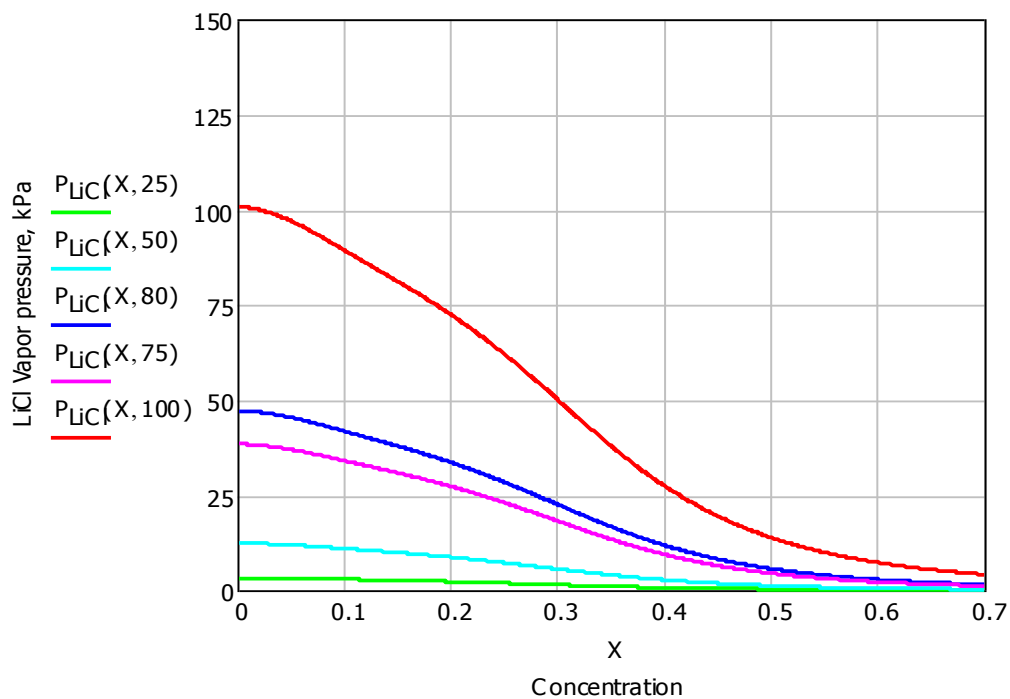
Έτσι τα διαγράμματα που δείχνουν τη σχέση της τάσης ατμών των δύο υδατικών διαλυμάτων LiCl και CaCl<sub>2</sub> σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για συγκεκριμένη συγκέντρωση, αλλά και τα διαγράμματα Othmer παίρνουν την παρακάτω μορφή σύμφωνα με τη σχέση  $P_{sol}(X, T) = \pi \cdot P_{H_2O}(T)$  :



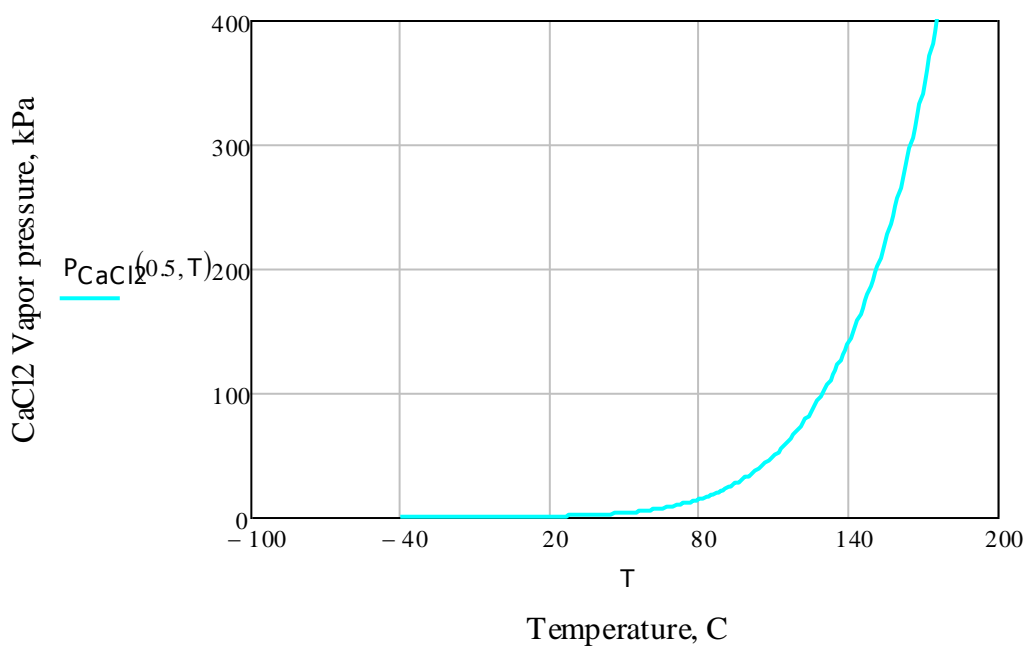
Διάγραμμα 8: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων LiCl



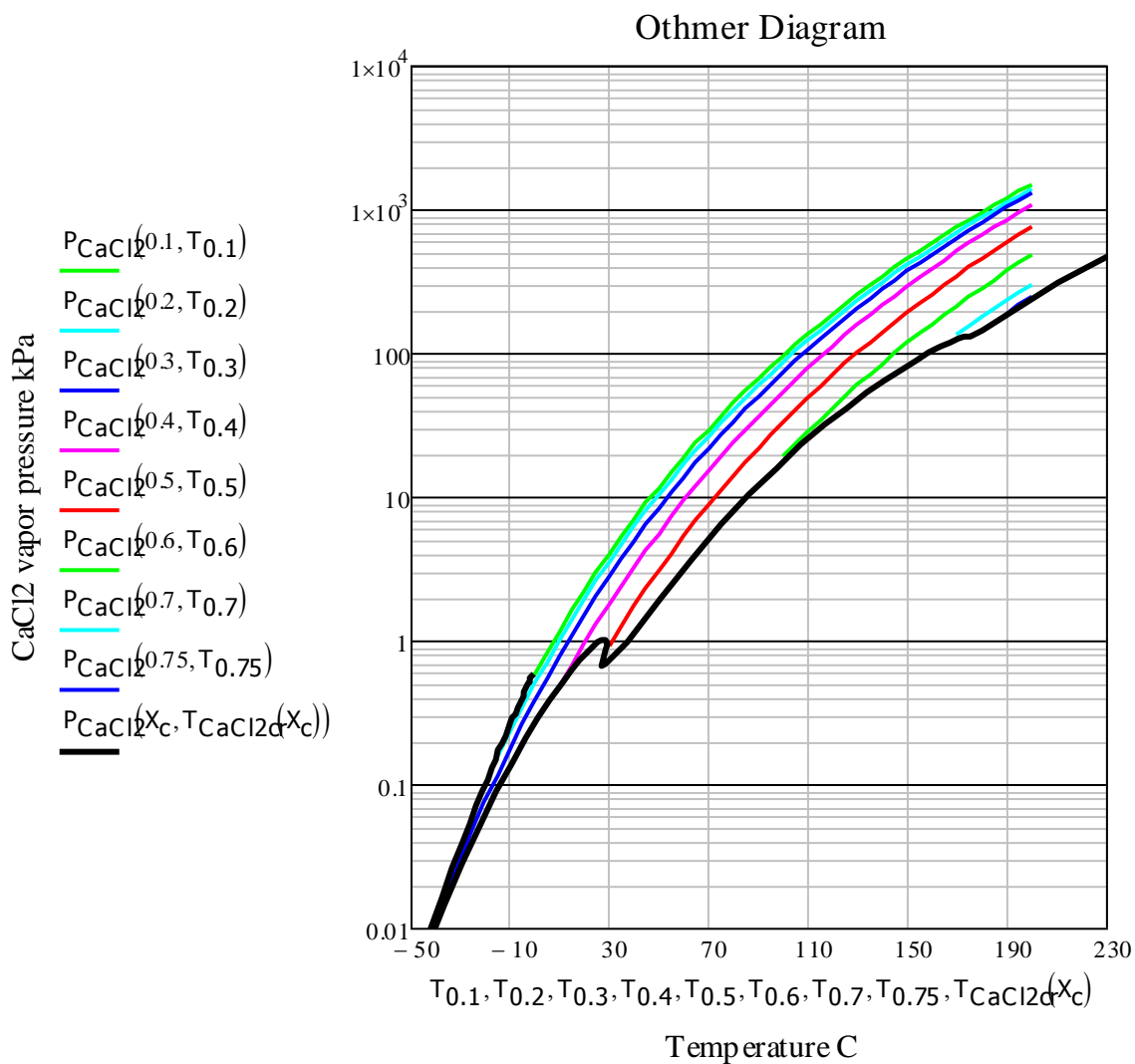
Διάγραμμα 9: Othmer για υδατικά διαλύματα LiCl



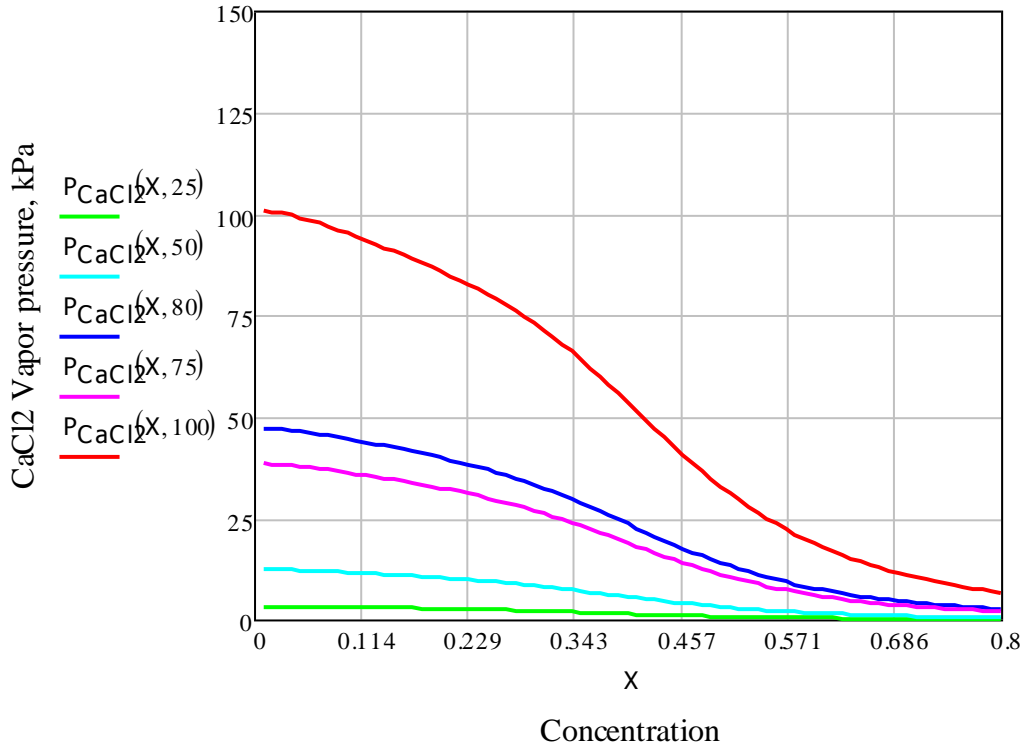
Διάγραμμα 10: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 11: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub>



Διάγραμμα 12: Othmer για το υδατικό διάλυμα CaCl<sub>2</sub>



Διάγραμμα 13: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες θερμοκρασίες

#### 4.1.3 Πυκνότητα διαλύματος

Οι πυκνότητες των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου έχουν εκτενώς μελετηθεί και αποτυπωθεί στη βιβλιογραφία. Για να δημιουργήσουμε τις εξισώσεις για τις πυκνότητες των δύο αλάτων, χρειαζόμαστε να υπολογίσουμε πρώτα την πυκνότητα του κορεσμένου υγρού νερού και τη σχετική πυκνότητα των διαλυμάτων.

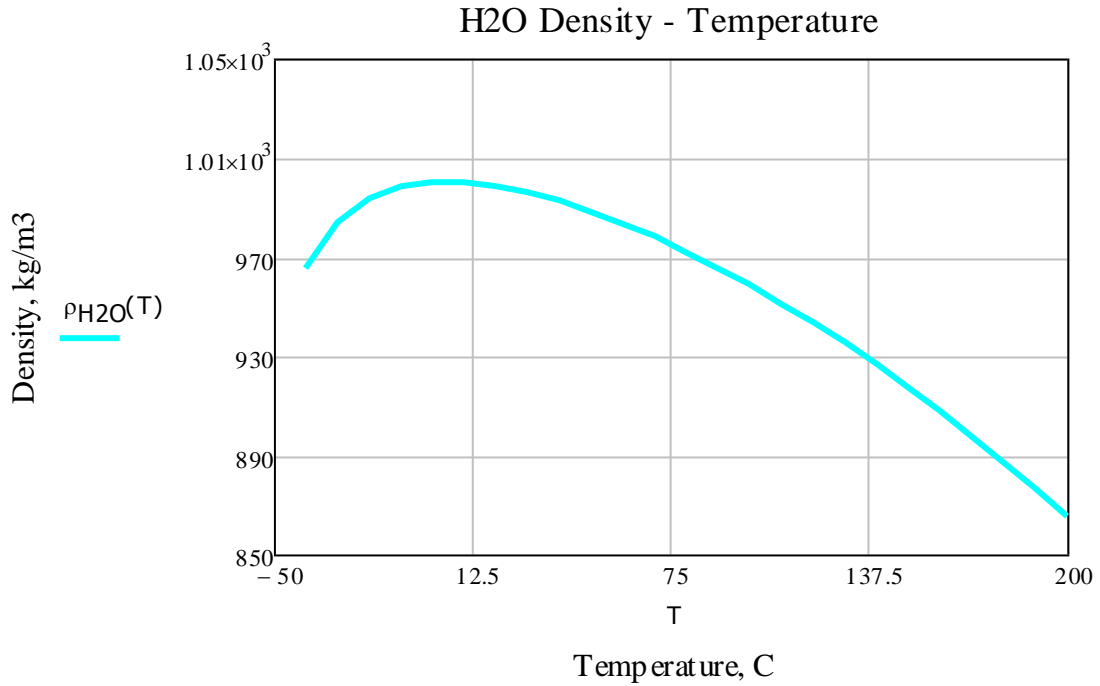
Για το νερό η πυκνότητα υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\rho_{H_2O}(\tau) = \rho_{c,H_2O} (1 + B_0\tau^{1/3} + B_1\tau^{2/3} + B_2\tau^{5/3} + B_3\tau^{16/3} + B_4\tau^{43/3} + B_5\tau^{110/3})$$

Με  $\tau = 1 - \theta$ ,  $\rho_{c,H_2O} = 322 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  η πυκνότητα του νερού στο κρίσιμο σημείο και  $B_i$  οι παράμετροι που δίνονται στον πίνακα 6.

i	$B_i$
0	1.9937718430
1	1.0985211604
2	-0.5094492996
3	-1.7619124270
4	-44.9005480267
5	-723692.2618632

Πίνακας 6: Παράμετροι για την πυκνότητα νερού



Διάγραμμα 14: Πυκνότητα νερού

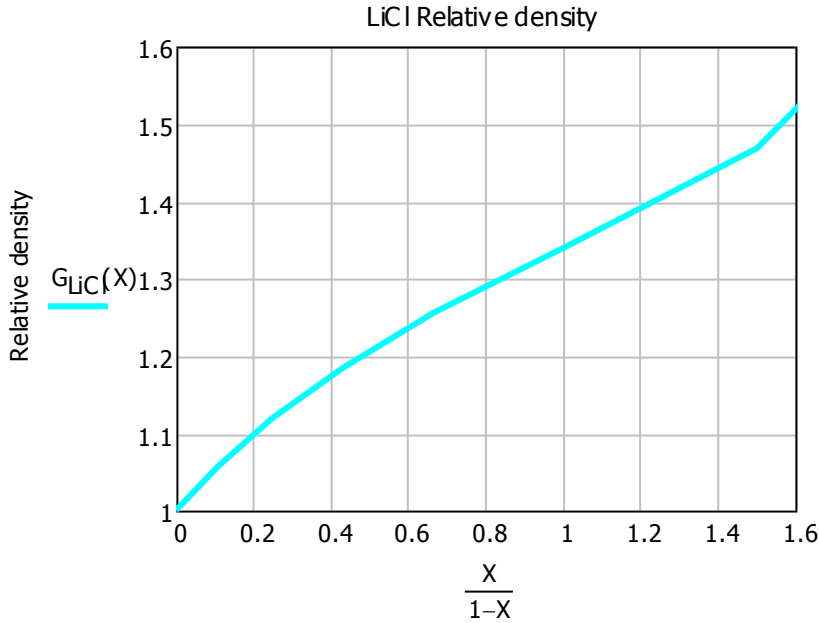
Η σχετική, στο κορεσμένο υγρό νερό στην ίδια θερμοκρασία, πυκνότητα δίνεται από μια κυβική συνάρτηση της αναλογίας συγκέντρωσης του διαλύτη προς τη διαλυμένη ουσία  $X/(1-X)$ . Η συνάρτηση έχει την παρακάτω μορφή:

$$G_{sol}(X) = \sum_{i=0}^3 \rho_i \left( \frac{X}{1-X} \right)^i \text{ με το } \rho_i \text{ να δίνεται από τον πίνακα 7:}$$

	LiCl-H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
$\rho_0$	1	1,0
$\rho_1$	0,540966	0,8364014
$\rho_2$	-0,303792	-0,436300
$\rho_3$	0,100791	0,105642

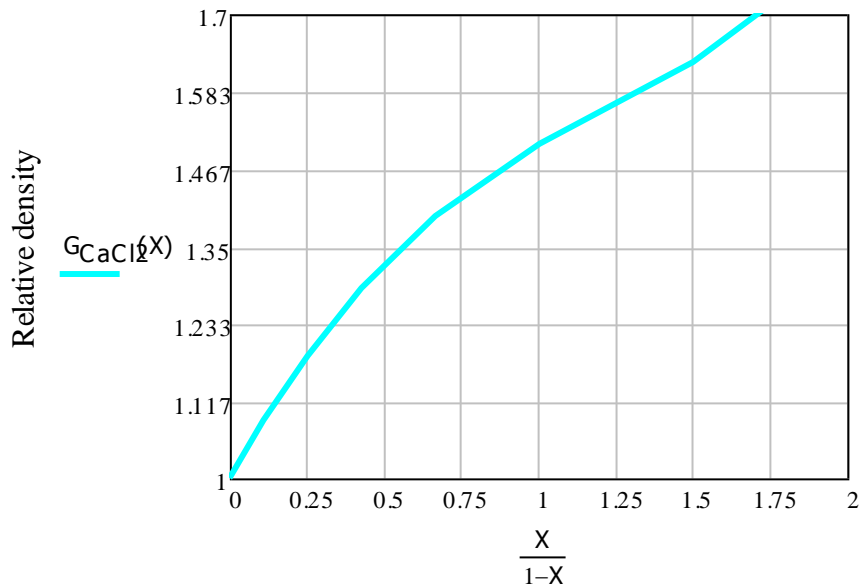
Πίνακας 7: Παράμετροι για την εξίσωση της πυκνότητας

Έτσι προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα για τη σχετική πυκνότητα των διαλυμάτων.



Διάγραμμα 15:Σχετική πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl

Για το διάλυμα LiCl η απόκλιση των τιμών είναι σχεδόν αμελητέα.



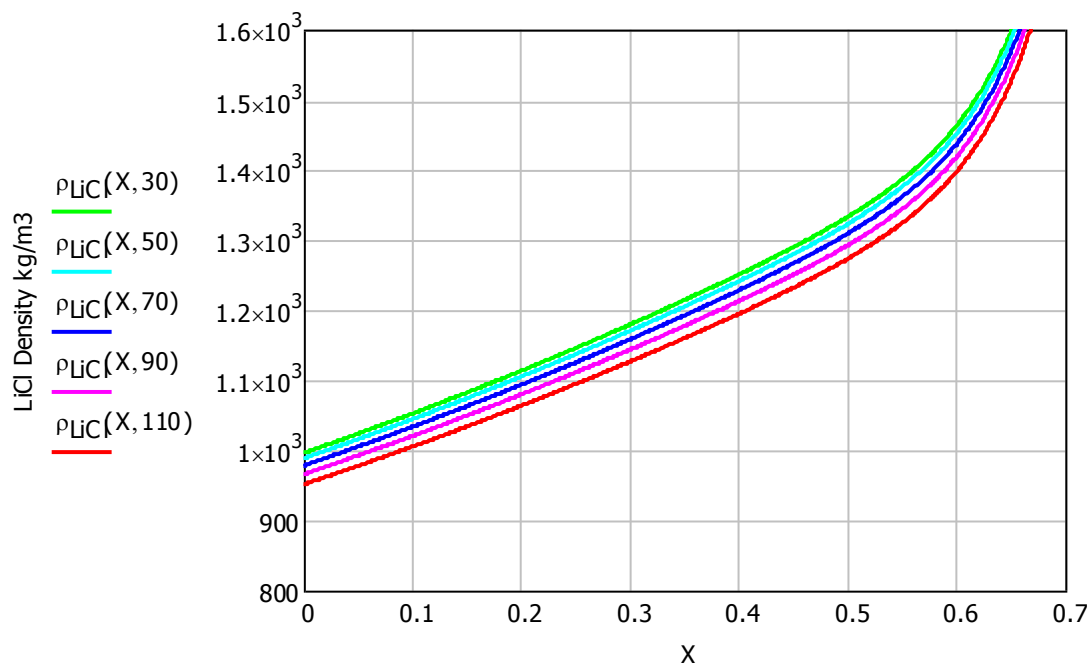
Διάγραμμα 16:Σχετική πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl2

Για το διάλυμα CaCl2 η απόκλιση των τιμών είναι μεγαλύτερη από αυτή του LiCl.

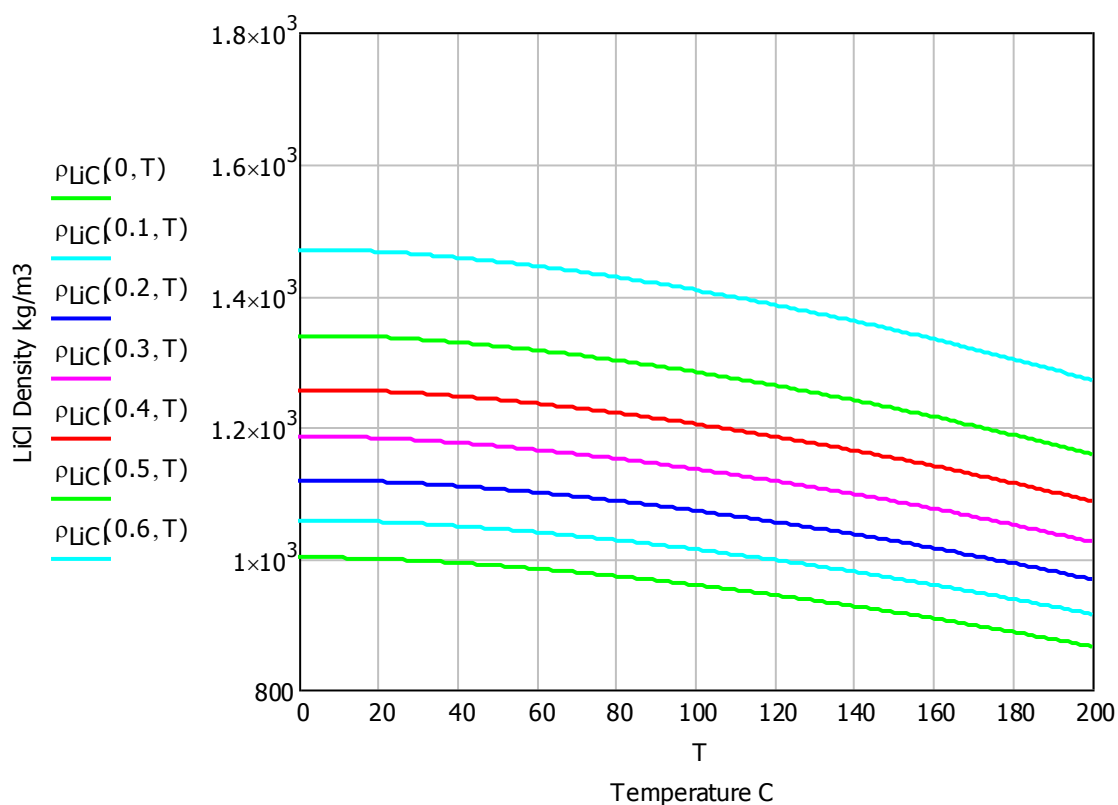
Έτσι μπορούμε στη συνέχεια να υπολογίσουμε την πυκνότητα των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου με την παρακάτω εξίσωση:

$$\rho_{sol}(X, T) = \rho_{H_2O}(T) \sum_{i=0}^3 \rho_i \left( \frac{X}{1-X} \right)^i$$

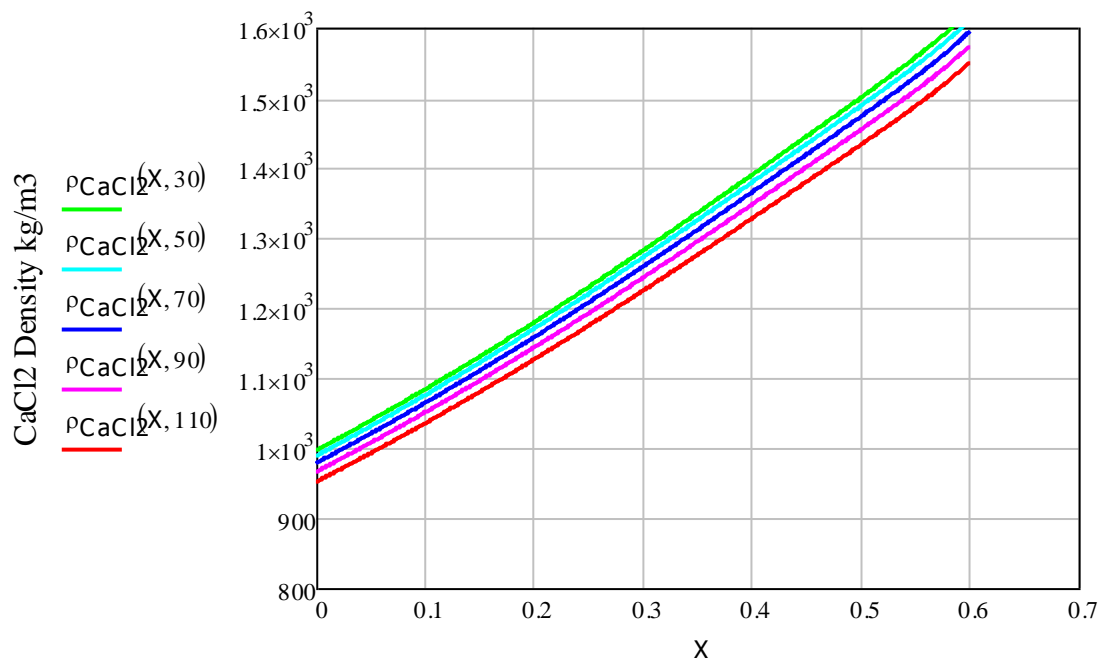




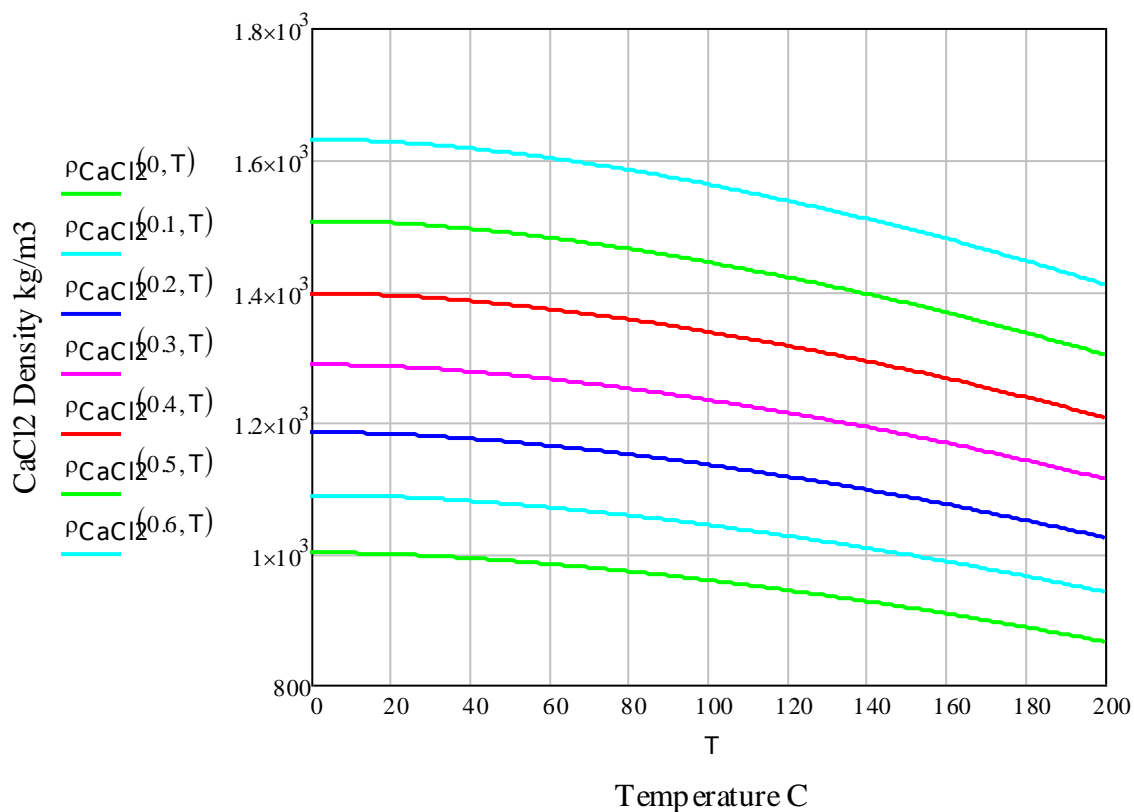
Διάγραμμα 17: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 18: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 19: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 20: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.1.4 Τάση επιφάνειας

Οι τιμές της τάσης επιφάνειας των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου έχουν αναπαραχθεί με ακρίβεια από την παρακάτω εξίσωση σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και του κλάσματος μάζας:

$$\sigma_{sol}(X, \theta) = \sigma_{H_2O}(X)(1 + \sigma_1 X + \sigma_2 X \cdot \theta + \sigma_3 X \cdot \theta^2 + \sigma_4 X^2 + \sigma_5 X^3)$$

με το  $\theta$  όπως έχει οριστεί και νωρίτερα

$$\theta = \frac{T}{T_{c_{H_2O}}}$$

Οι παράμετροι  $\sigma_i$  δίνονται στον πίνακα 8 για τα δύο διαλύματα.

	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$
LiCl-H <sub>2</sub> O	2.7571115	-12.011299	14.751818	2.443204	-3.147739
CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	2.33067	-10.78779	13.56611	1.95017	-1.77990

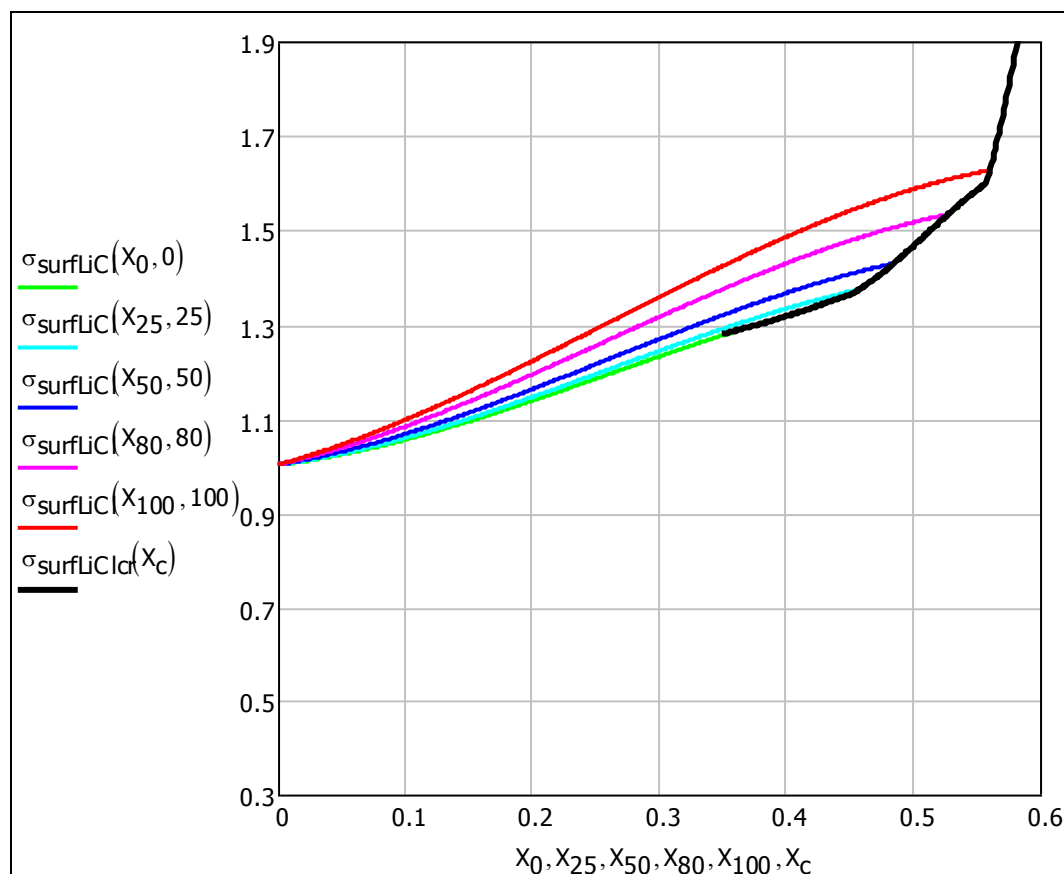
Πίνακας 8: Παράμετροι για τον υπολογισμό της τάσης επιφάνειας

Ενώ η τάση επιφάνειας για το νερό υπολογίζεται από τη σχέση που προτάθηκε από τον IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam):

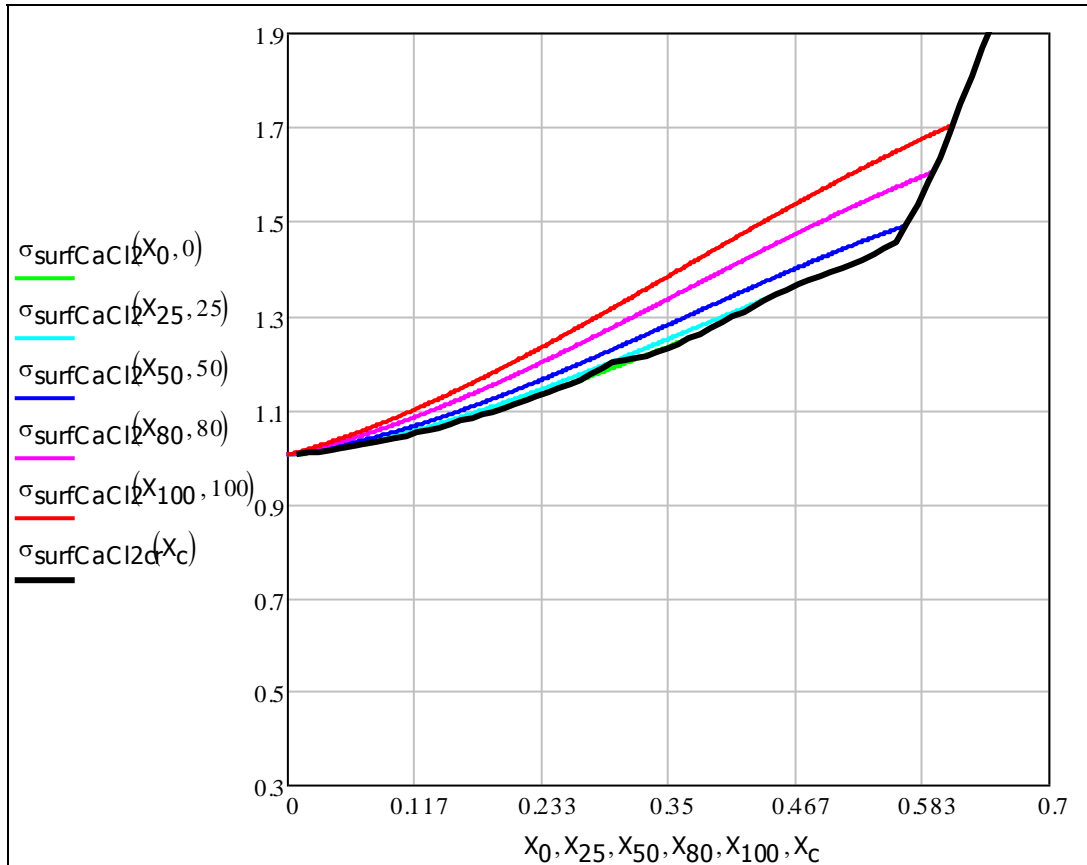
$$\sigma_{H_2O}(X) = \sigma_0 [1 - b(1 - \theta)](1 - \theta)^\mu$$

όπου  $\sigma_0 = 235.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$   $b = -0.625$  και  $\mu = 1.256$ .

Έτσι η τάση επιφάνειας των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 21: Τάση επιφάνειας υδατικών διαλυμάτων LiCl



Διάγραμμα 22: Τάση επιφάνειας υδατικών διαλυμάτων CaCl2

#### 4.1.5 Δυναμική Συνεκτικότητα

Αρχικά θα υπολογίσουμε τη δυναμική συνεκτικότητα του νερού. Η συνεκτικότητα του νερού εδώ θεωρείται σε συνθήκες κορεσμού και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση που προτάθηκε από τον IAPWS για βιομηχανικούς σκοπούς και θερμοκρασίες πάνω από τους 0 °C:

$$\bar{n} = \bar{n}_0(\bar{T}) \cdot \bar{n}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) \cdot \bar{n}_2(\bar{T}, \bar{\rho})$$

Ο όρος :

$$\bar{n}_0 = \bar{T}^{-0.5} \left( \sum_{i=0}^3 H_i \bar{T}^{-i} \right)^{-1}$$

αναπαριστά τη συνεκτικότητα του υδρατμού στην ιδανική αναλογία του αέρα με τις παραμέτρους  $H_i$  να δίνονται στον πίνακα 9.

i	$H_i$
0	1.000
1	0.978197
2	0.579829
3	-0.202354

Πίνακας 9: Παράμετροι για την εξίσωση της συνεκτικότητας του νερού

Ο δεύτερος όρος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\bar{n}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) = \exp \left\{ \bar{p} \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^6 G_{i,j} (\bar{T}^{-1} - 1)^i (\bar{\rho} - 1)^j \right\} \text{ με τις παραμέτρους } G_{i,j} \text{ να δίνονται στον}$$

πίνακα 10.

i/j	0	1	2	3	4	5	6
0	0.5132047	0.2151778	-0.2818107	0.1778064	-0.0417661	0.0	0.0
1	0.3205656	0.7317883	-1.070786	0.4605040	0.0	-0.0157838	0.0
2	0.0	1.241044	-1.263184	0.2340379	0.0	0.0	0.0
3	0.0	1.476783	0.0	-0.4924179	0.1600435	0.0	-0.00362948
4	-0.7782567	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.1885447	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Πίνακας 10: Παράμετροι για την εξίσωση της συνεκτικότητας του νερού

Οι όροι  $\bar{n}_2(\bar{T}, \bar{\rho})$  μπορούν να θεωρηθούν ίσοι με τη μονάδα για βιομηχανικές εφαρμογές, εφόσον αφορά μόνο μια μικρή περιοχή γύρω από το κρίσιμο σημείο. Οι μεταβλητές με την παύλα από πάνω συμβολίζουν τις μειωμένες τιμές. Οι τιμές μειώνονται όπως φαίνεται παρακάτω:  $\bar{T} = T/T^*$ ,  $\bar{\rho} = \rho/\rho^*$ ,  $\bar{n} = n/n^*$  με τις τιμές αναφοράς  $T^*=647.226 \text{ K}$ ,  $\rho^*=317.763 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .  $n^*=55.071\cdot 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Για υπόψυκτο νερό ( $\theta < 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) αν και η παραπάνω σχέση θα ήταν ικανοποιητική μέχρι περίπου τους  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , έχει σχηματιστεί μια εξίσωση που παρουσιάζει άριστη ακρίβεια:

$$\eta_{H_2O} = \eta_{H_2O,0} \cdot (A + B\theta^{0.02} + C\theta^{0.04} + D\theta^{0.08} + E\theta^{2.85} + F\theta^8)$$

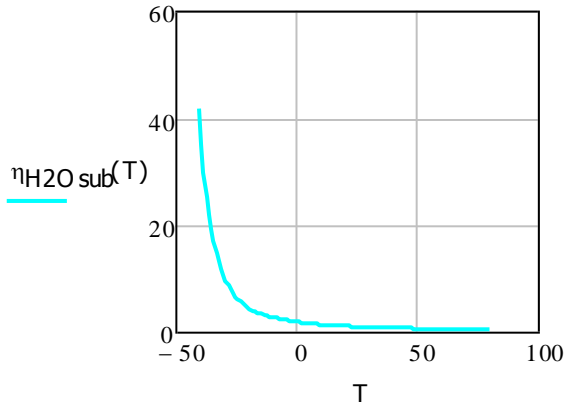
$$\theta \equiv \frac{T}{228} - 1$$

με το  $\theta$  να ορίζεται με την παραπάνω σχέση και το  $\eta_{H_2O,0}$  να είναι η συνεκτικότητα του νερού στους  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  υπολογισμένη με την εξίσωση του IAPWS. Οι παράμετροι A...F δίνονται στον πίνακα 11.

A	B	C	D	E	F
1.0261862	12481.702	-19510.923	7065.286	-395.561	143922.996

Πίνακας 11: Παράμετροι της εξίσωσης για τη δυναμική συνεκτικότητα του υπόψυκτου νερού

Παρακάτω φαίνεται και το διάγραμμα για τη συνεκτικότητα του υπόψυκτου νερού.



Διάγραμμα 23: Συνεκτικότητα για υπόψυκτο νερό

Στη συνέχεια και γνωρίζοντας τη συνεκτικότητα του νερού μπορούμε να βρούμε τη συνεκτικότητα για τα υδατικά διαλύματα χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου με την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta_{sol}(\zeta, \theta) = \eta_{H_2O}(\theta) \cdot e^{\eta_1 \zeta^{3.6} + \eta_2 \zeta + \eta_3 \frac{\zeta}{\theta} + \eta_4 \zeta^2}$$

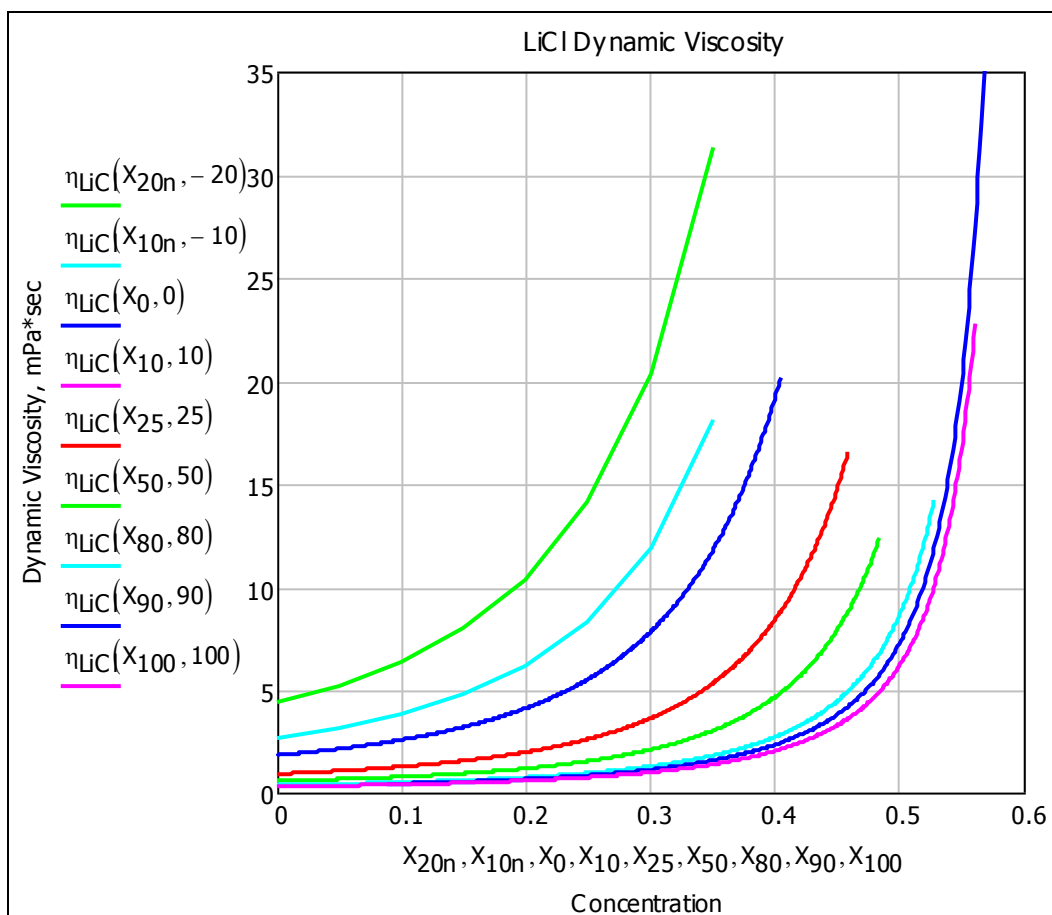
$$\zeta \equiv \frac{X}{(1-X)^{\frac{1}{0.6}}}$$

Οι παράμετροι  $\eta_i$  δίνονται στον πίνακα 12 για τα δύο διαλύματα.

	LiCl-H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
$\eta_1$	0.090481	-0.169310
$\eta_2$	1.390262	0.817350
$\eta_3$	0.675875	0.574230
$\eta_4$	-0.583517	0.398750

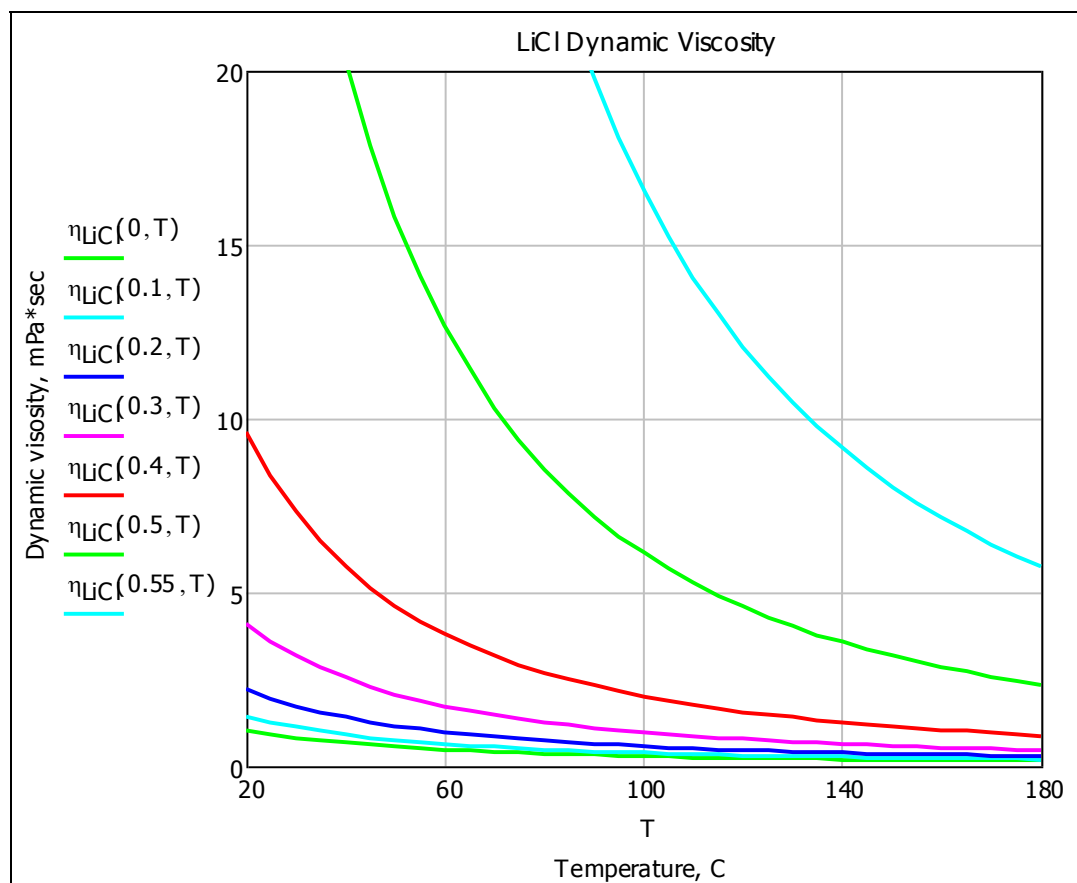
Πίνακας 12: Οι παράμετροι της εξίσωσης της συνεκτικότητας

Έτσι μπορούμε να αναπαραστήσουμε σε διαγράμματα τη δυναμική συνεκτικότητα των διαλυμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση.

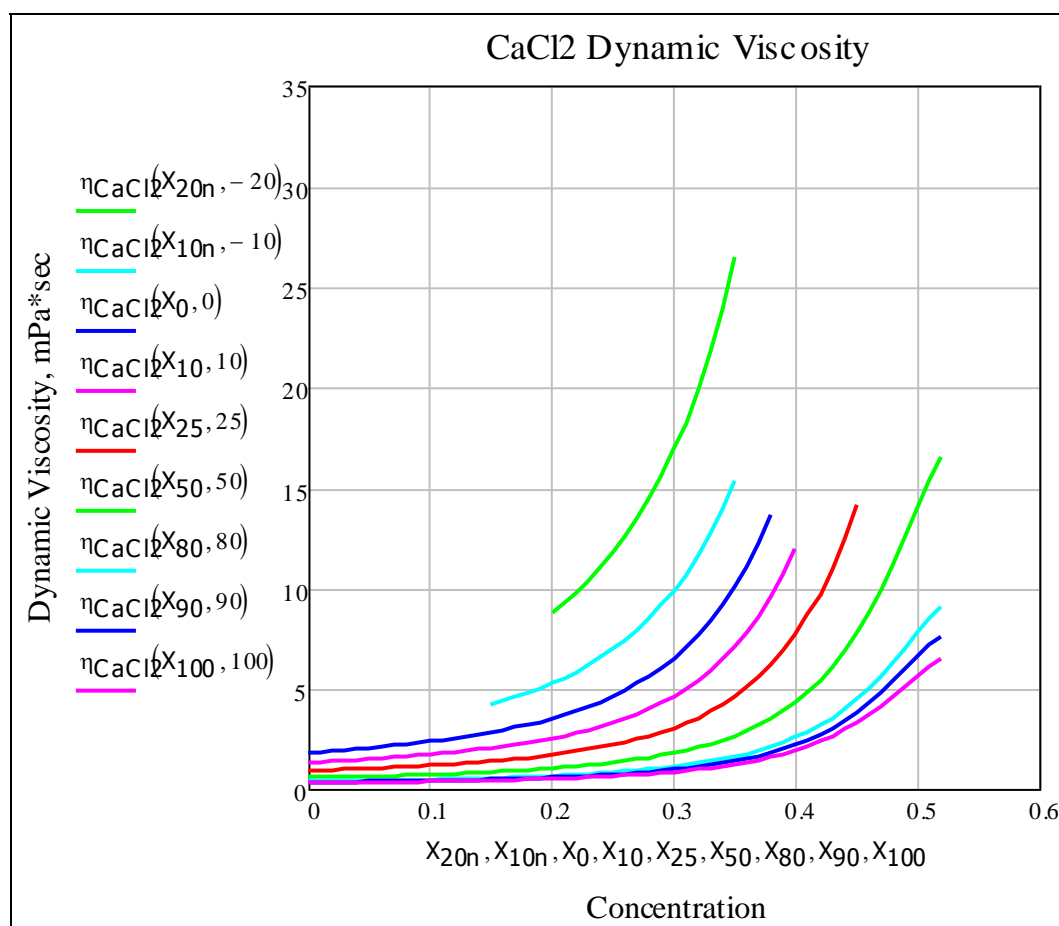


Διάγραμμα 24: Δυναμική συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες

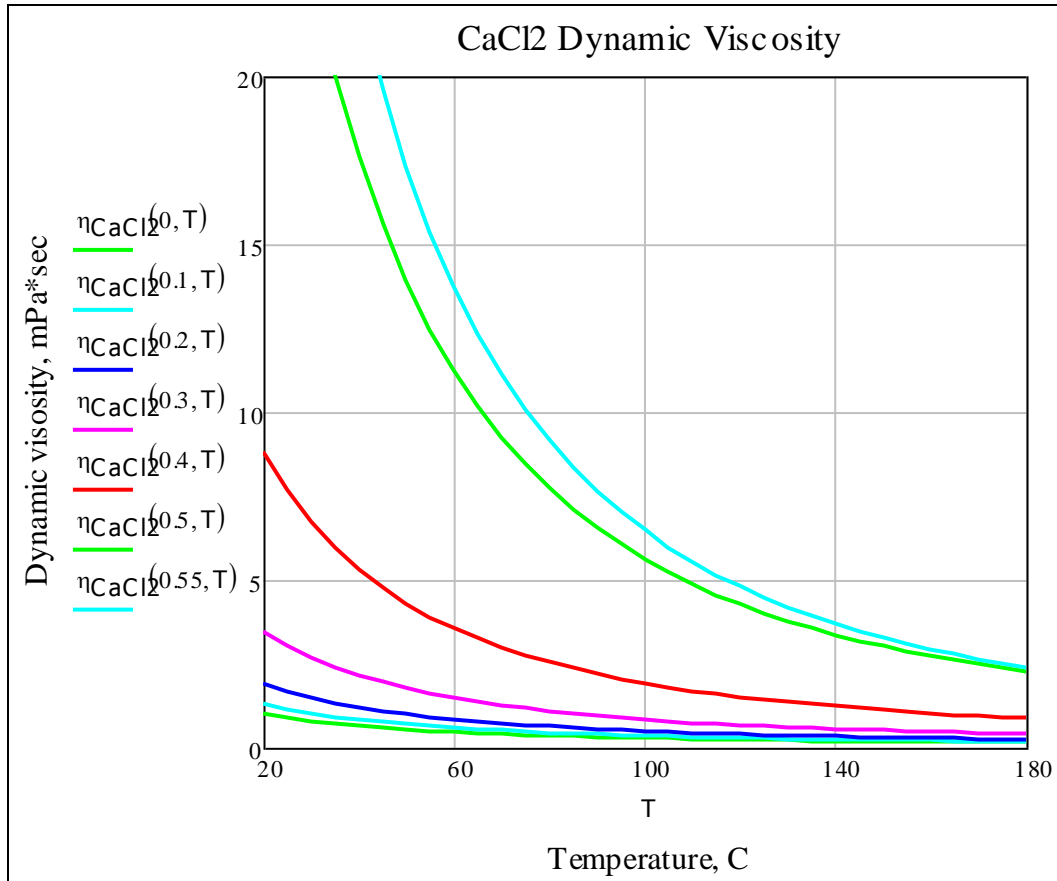




Διάγραμμα 25: Δυναμική συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 26: Δυναμική συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 27: Δυναμική συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.1.6 Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου, ίσως είναι η λιγότερη γνωστή ιδιότητα τους. Στη πραγματικότητα η βιβλιογραφία είναι σποραδική και τα μετρούμενα δεδομένα φαίνεται να μην είναι πάντα ακριβή. Ακόμα και οι πρόσφατες βάσεις δεδομένων δεν είναι απόλυτα ακριβείς και αυτό ίσως τελικά οφείλεται στη φύση των διαλυμάτων και στις μεθόδους μέτρησης.

Ο Riedel καθόρισε μια χαρακτηριστική τιμή που την ονόμασε "ισοδύναμη θερμική αγωγιμότητα κατάπτωσης" και τη θεώρησε ως σταθερά για κάθε άλας σε υδατικό διάλυμα, τουλάχιστον για τα αραιά διαλύματα:

$$\alpha_R \equiv \frac{\lambda_{H_2O}(T) - \lambda_{sol}(T, X)}{\zeta_{eq}} \quad (4)$$

Σε αυτή την εξίσωση το  $\zeta_{eq}$  είναι η ισοδύναμη ιοντική συγκέντρωση όπως ονομάστηκε από το Riedel.

$$\zeta_{eq} = \frac{X \cdot \rho_{sol}(T, X) \cdot I_s}{M}$$

$I_s$  είναι η ιοντική ισχύς της διαλυμένης ουσίας (1 για το LiCl και 2 για το CaCl<sub>2</sub>).

Ο Riedel επιπλέον σημείωσε ότι το  $\alpha_R$  θα έτεινε να μειώνεται για υψηλότερες συγκεντρώσεις στις μετρήσεις του. Έτσι βρέθηκε ότι το  $\alpha_R$  δείχνει τη γραμμική

εξάρτηση από τη συγκέντρωση για διαλύματα και των δύο αλάτων, όπου αυξανόμενη της συγκέντρωσης η ισοδύναμη θερμική αγωγιμότητα κατάπτωσης μειώνεται γραμμικά. Οι εξισώσεις για τα  $\alpha_R$  προσαρμόστηκαν στα δεδομένα του Riedel στους 20 °C.

$$\alpha_R = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot X$$

Οι παραπάνω παράμετροι δίνονται στον πίνακα 13:

	LiCl	CaCl <sub>2</sub>
$\alpha_0$	10.8958*10 <sup>-3</sup>	5.9473*10 <sup>-3</sup>
$\alpha_1$	-11.7882*10 <sup>-3</sup>	-1.3988*10 <sup>-3</sup>

Πίνακας 13: Οι παράμετροι των εξισώσεων  $\alpha_R$

Η θερμική αγωγιμότητα του καθαρού νερού  $\lambda_{H_2O}$  για θερμοκρασίες  $\theta \geq 20$  °C υπολογίζεται με τη σχέση της IAPWS για βιομηχανικές εφαρμογές:

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0(\bar{T}) \cdot \bar{\lambda}_1(\bar{\rho}) \cdot \bar{\lambda}_2(\bar{T}, \bar{\rho})$$

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει τη θερμική αγωγιμότητα του υδρατμού στην ιδανική αναλογία αέρα:

$$\bar{\lambda}_0(\bar{T}) = \bar{T}^{0.5} \left( \sum_{i=0}^3 L_{0,i} \bar{T}^i \right)$$

Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος ορίζονται ως εξής:

$$\bar{\lambda}_1(\bar{\rho}) = L_{1,0} + L_{1,1} \bar{\rho} + L_{1,2} \exp \left\{ L_{1,3} (\bar{\rho} + L_{1,4})^2 \right\}$$

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}_2(\bar{T}, \bar{\rho}) = & \left( \frac{L_{2,0}}{\bar{T}^{10}} + L_{2,1} \right) \cdot \bar{\rho}^{-9/5} \exp \left\{ L_{3,0} \left( 1 - \bar{\rho}^{14/5} \right) \right\} + L_{2,2} \Lambda_0 \bar{\rho}^{-\Lambda_1} \exp \left\{ \left( \frac{\Lambda_1}{1 + \Lambda_1} \right) \left( 1 - \bar{\rho}^{-1 + \Lambda_1} \right) \right\} \\ & + L_{2,3} \exp \left\{ L_{3,1} \bar{T}^{3/2} + \frac{L_{3,2}}{\bar{\rho}} \right\} \end{aligned}$$

όπου  $\Lambda_0$  και  $\Lambda_1$  είναι συναρτήσεις του  $\Delta \bar{T} = |\bar{T} - 1| + L_{3,3}$

και ορίζονται ως εξής:

$$\Lambda_0 = \begin{cases} \frac{1}{\Delta \bar{T}} \leftarrow \bar{T} \geq 1 \\ \frac{L_{3,5}}{\bar{T}^{3/5}} \leftarrow \bar{T} < 1 \end{cases}$$

$$\Lambda_1 = 2 + \frac{L_{3,4}}{\Delta \bar{T}^{3/5}}$$

Οι παράμετροι αυτών των εξισώσεων δίνονται στον πίνακα 14.

Οι μεταβλητές με την άνω παύλα αναπαριστούν τις μειωμένες τιμές. Αυτές μειώνονται ως εξής:

$$\bar{T} = T/T^*, \bar{\rho} = \rho/\rho^*, \bar{\lambda} = \lambda/\lambda^* \text{ με τιμές αναφοράς:}$$

$$T^* = 647.26\text{K}, \rho^* = 317.7\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}, \lambda^* = 1.0\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$L_{i,j}$	i=0	i=1	i=2	i=3
j=0	0.0102811	-0.397070	0.0701309	0.642857
j=0	0.0299621	0.400302	0.0118520	-4.11717
j=0	0.0156146	1.060000	0.00169937	-6.17937
j=0	-0.00422464	-0.171587	-1.0200	0.00308976
j=0	0.0	2.392190	0.0	0.0822994
j=5	0.0	0.0	0.0	10.0932

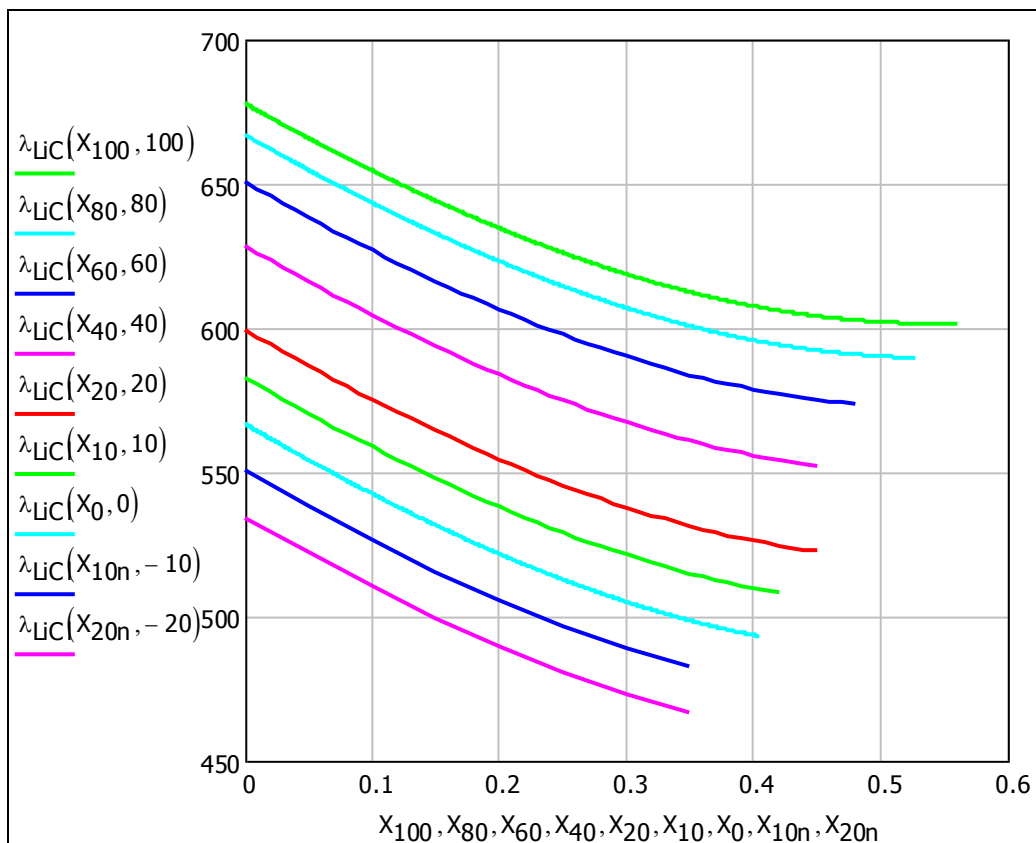
Πίνακας 14: Παράμετροι της θερμικής αγωγιμότητας στην εξίσωση του νερού

Για υπόψυκτο νερό ακολουθούμε την εξίσωση του Riedel που δίνει μια γραμμική μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία:

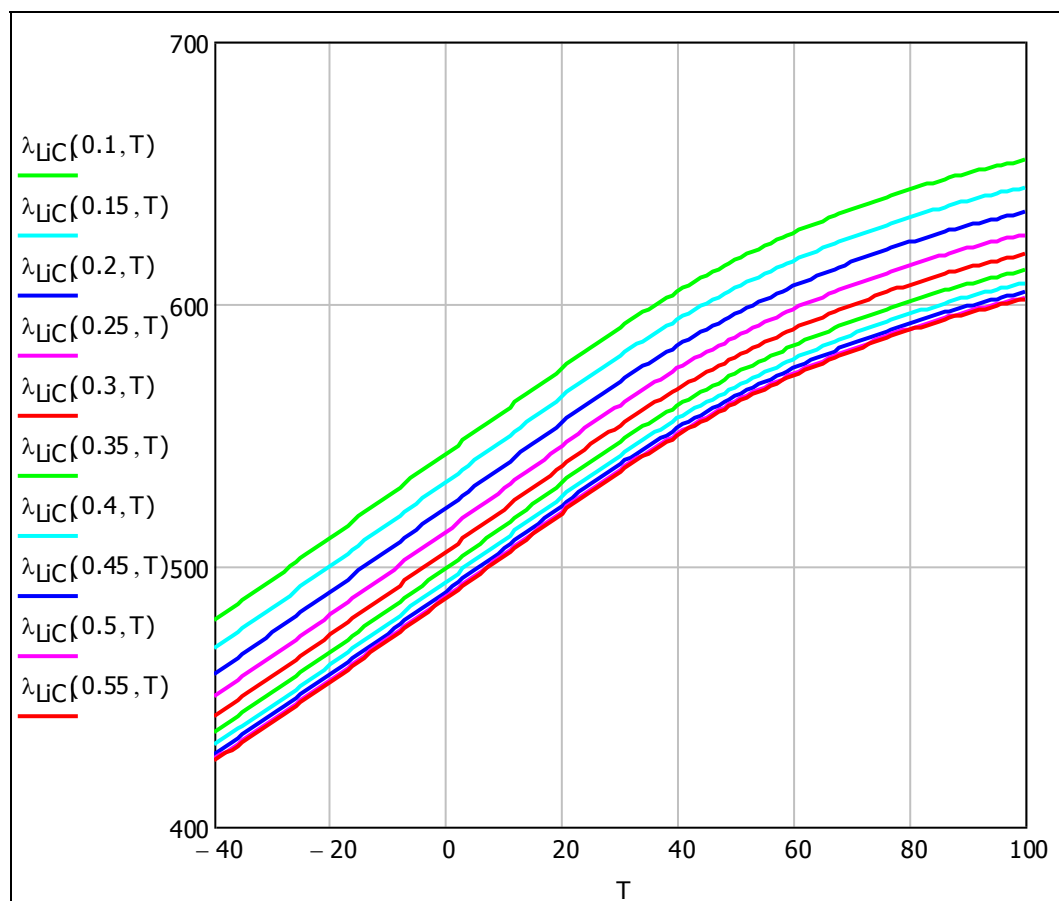
$$\lambda_{H_2O}(\theta) = \lambda_{H_2O,20} \cdot (0.208495 + 1.747278\theta)$$

όπου  $\lambda_{H_2O,20}$  είναι η θερμική αγωγιμότητα στους 20 °C υπολογισμένη με τη σχέση του IAPWS και  $\theta$  είναι η μειωμένη θερμοκρασία του νερού.

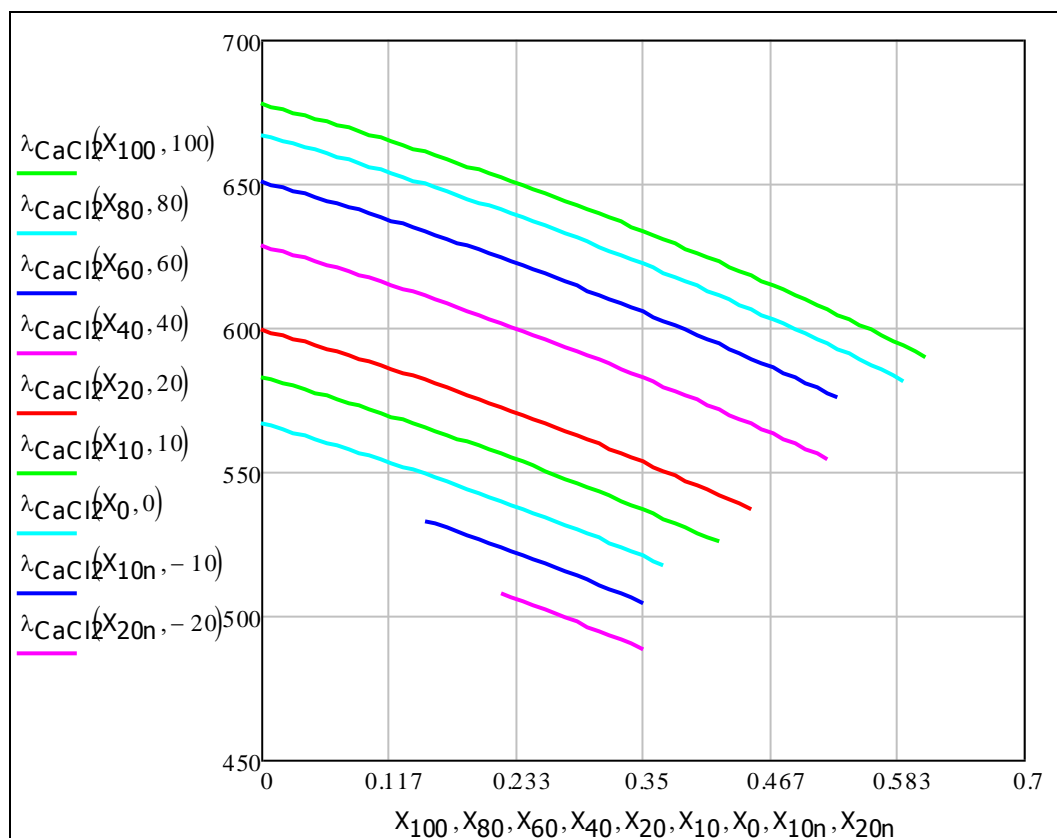
Από τις παραπάνω σχέσεις και για μοριακές μάζες  $M_{LiCl}=42.39$  και  $M_{CaCl_2}=110.98$  σύμφωνα με την εξίσωση (4) δίνονται τα διαγράμματα της θερμικής αγωγιμότητας των δύο υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης:



Διάγραμμα 28:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες

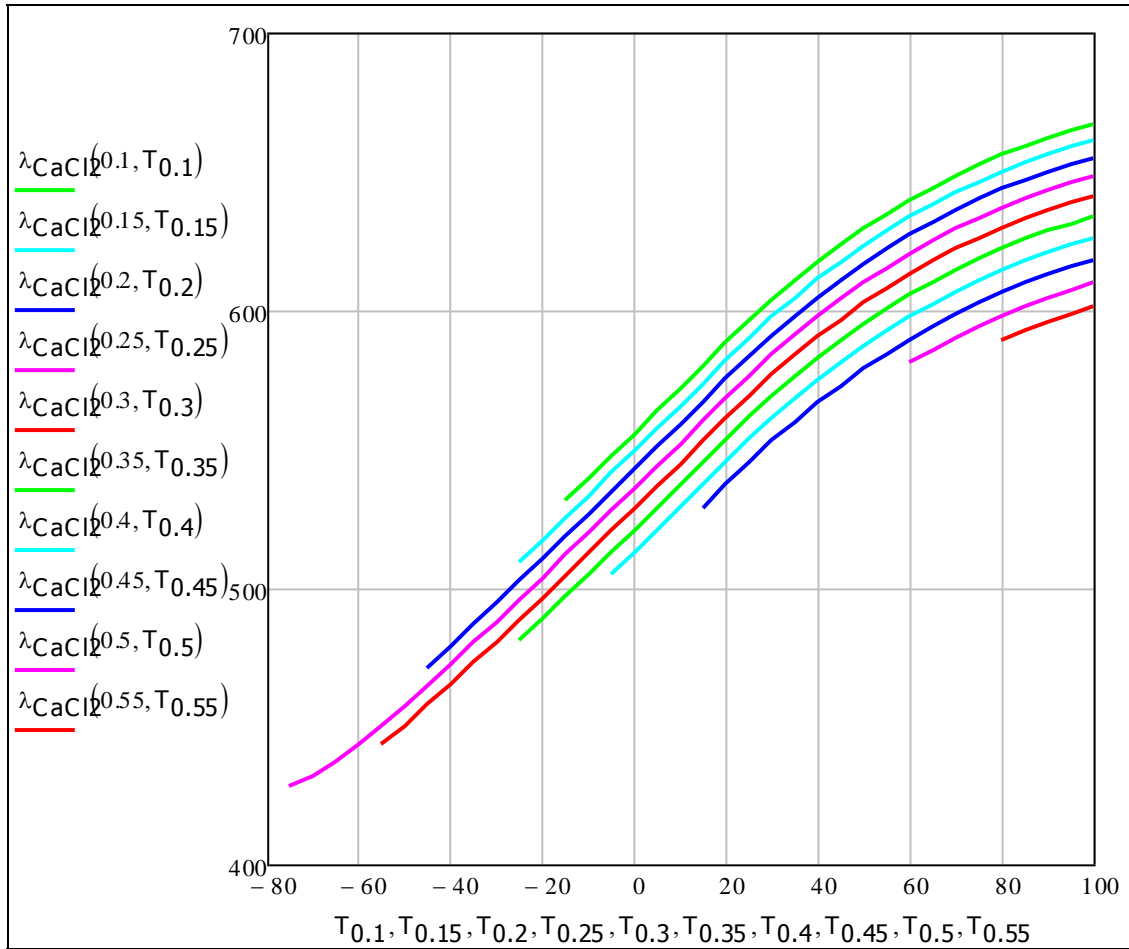


Διάγραμμα 29:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων  $CaCl_2$  για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 30:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες θερμοκρασίες





Διάγραμμα 31:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl2 για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.1.7 Ειδική θερμοχωρητικότητα

Αρχικά είναι απαραίτητο να υπολογίσουμε την ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού σύμφωνα την τροποποιημένη εξίσωση του Sato:

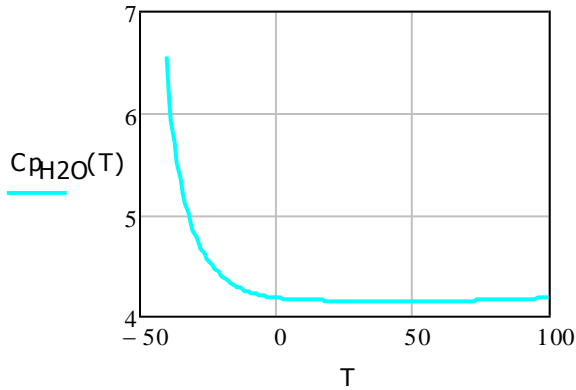
$$Cp_{H_2O}(\theta) = A + B\theta^{0.02} + C\theta^{0.04} + D\theta^{0.06} + E\theta^{1.8} + F\theta^8$$

$$\text{όπου } \theta \equiv \frac{T}{228} - 1$$

με τις παραμέτρους A...F να δίνονται στον πίνακα 15 και η γραφική παράσταση της εξίσωσης να αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

	A	B	C	D	E	F
$\Theta \leq 0 \text{ } ^\circ\text{C}$	830.54602	-1247.52013	-68.60350	491.27650	-1.80692	-137.51511
$\Theta > 0 \text{ } ^\circ\text{C}$	88.7891	-120.1958	-16.9264	52.4654	0.10826	0.46988

Πίνακας 15:Παράμετροι εξίσωσης ειδικής θερμοχωρητικότητας νερού



Διάγραμμα 32:Ειδική θερμοχωρητικότητα νερού

Στη συνέχεια και με τη χρήση της θερμοχωρητικότητας του νερού μπορούμε να βρούμε τη θερμοχωρητικότητα των διαλυμάτων των δύο αλάτων με μία εξίσωση με την παρακάτω γενική μορφή:

$$Cp_{sol}(T, X) = Cp_{H_2O}(T) \cdot (1 - f_1(X) \cdot f_2(T)) \quad (5)$$

όπου η συνάρτηση  $f_1(X)$  δίνεται παρακάτω:

$$f_1(X) = A \cdot X + B \cdot X^2 + C \cdot X^3$$

και περιγράφει τις επιδράσεις της συγκέντρωσης του άλατος στην ειδική θερμοχωρητικότητα για όλο το εύρος για τα διαλύματα του χλωριούχου ασβεστίου και για συγκεντρώσεις μικρότερες από 0.31 ( $X \leq 0.31$ ) για εκείνα του χλωριούχου λιθίου. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η σχέση για το  $f_1(X)$  είναι γραμμική συνάρτηση του κλάσματος μάζας.

$$f_1(X) = D + E \cdot X$$

και η συνάρτηση  $f_2(T)$  δίνεται από τη σχέση:

$$f_2(\theta) = F \cdot \theta^{0.02} + G \cdot \theta^{0.04} + H \cdot \theta^{0.06}$$

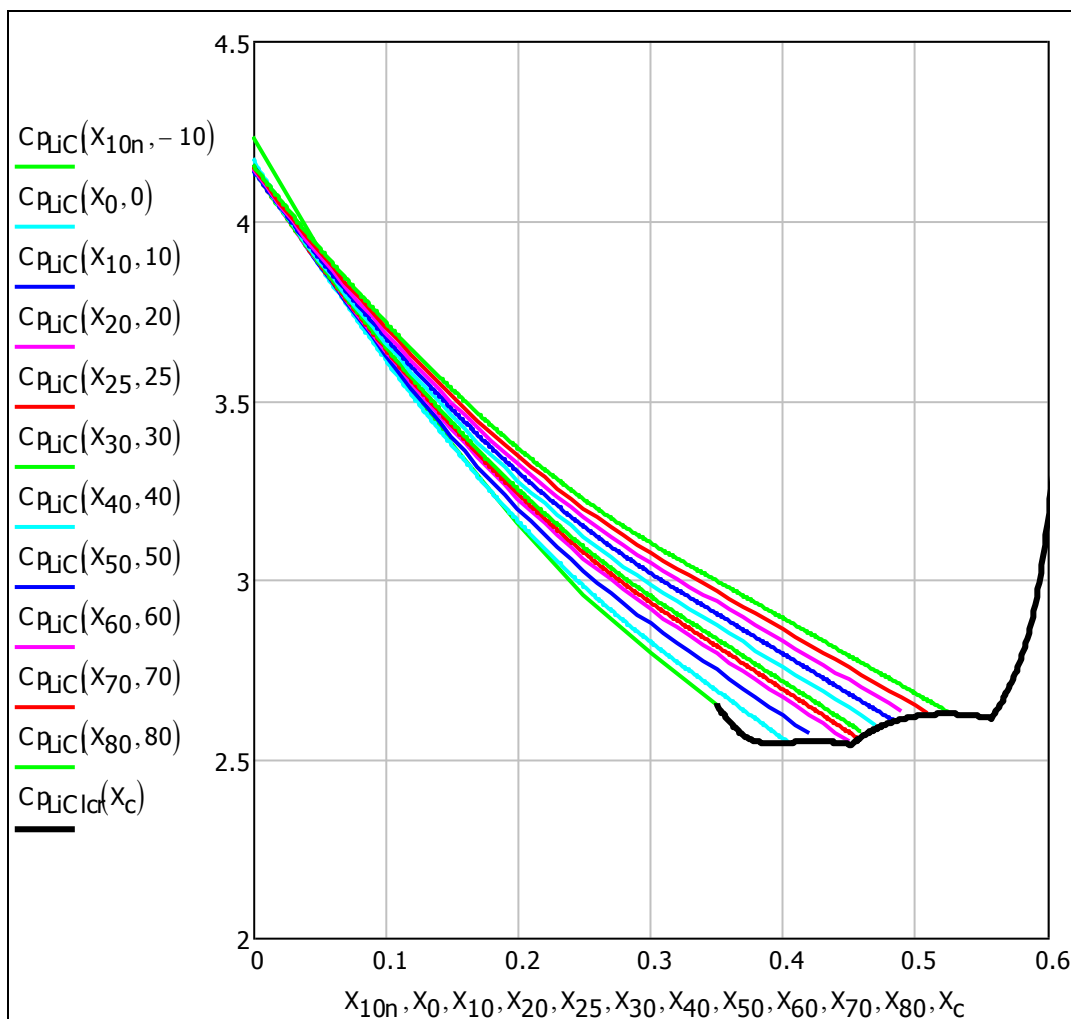
$$\text{με } \theta = \frac{T}{228} - 1$$

και για τα δύο άλατα με τις παραμέτρους να δίνονται στον πίνακα 16.

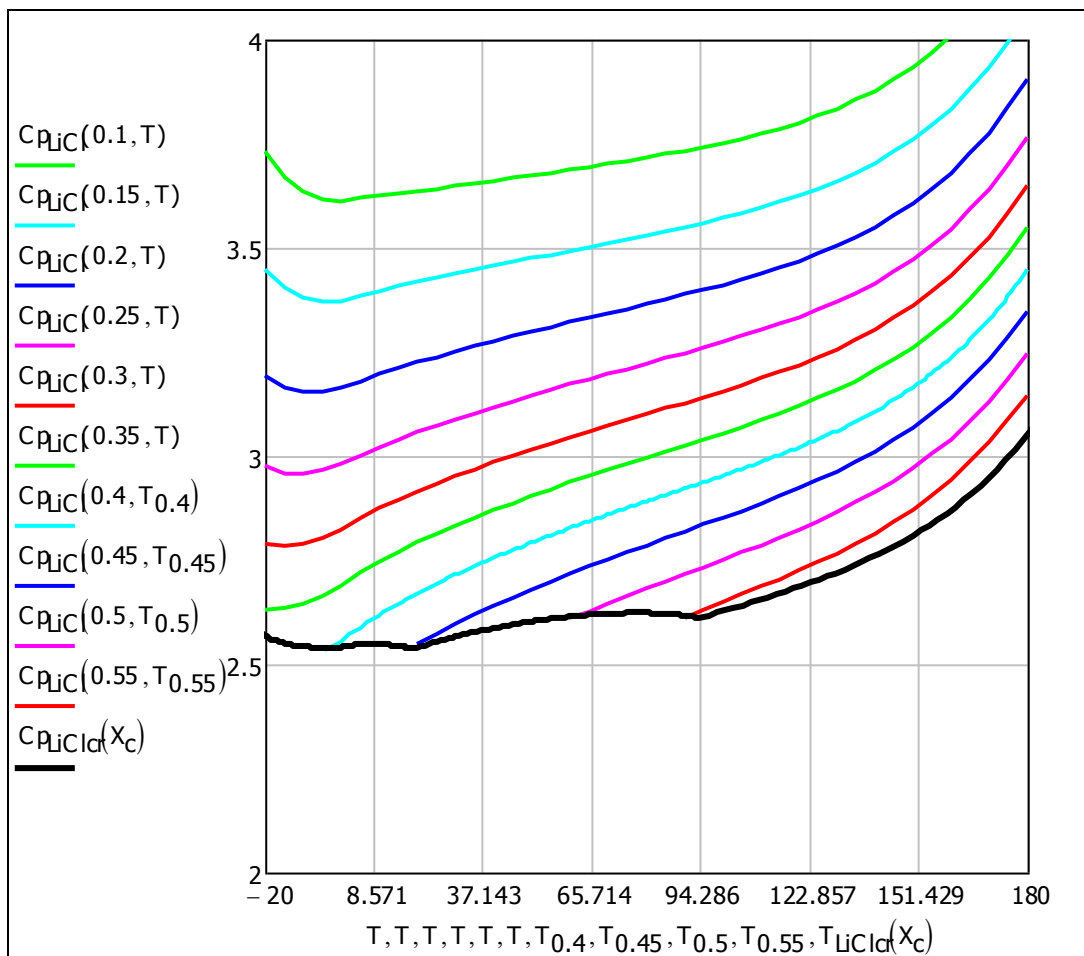
	LiCl-H <sub>2</sub> O	CaCl-H <sub>2</sub> O
A	1.43980	1.63799
B	-1.24317	-1.69002
C	-0.12070	1.05124
D	0.12825	0.0
E	0.62934	0.0
F	58.5225	58.5225
G	-105.6343	47.7948
H	-105.6343	47.7948

Πίνακας 16: Οι παράμετροι για την εξίσωση της ειδικής θερμοχωρητικότητας

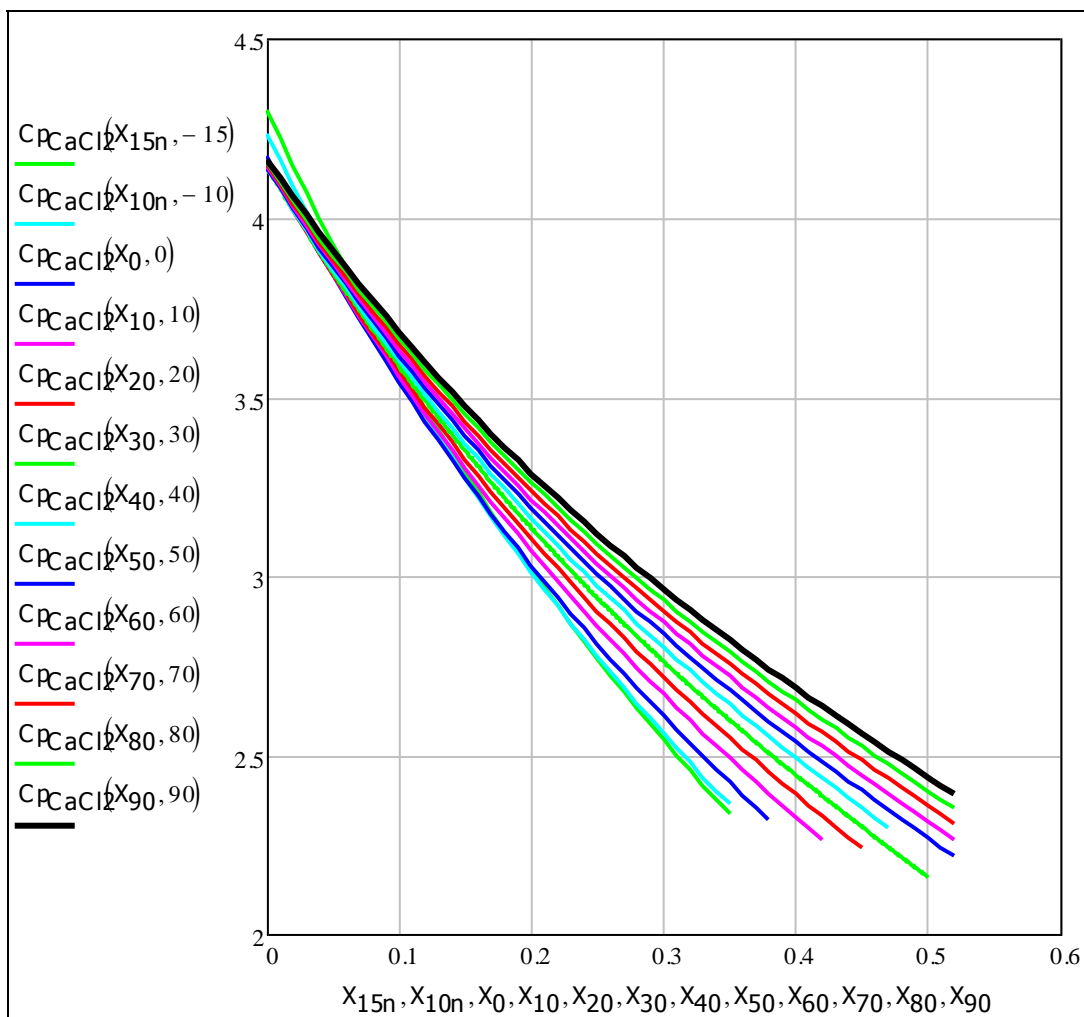
Έτσι και σύμφωνα με την εξίσωση (5) δίνονται τα διαγράμματα της ειδικής θερμοχωρητικότητας των δύο υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης:



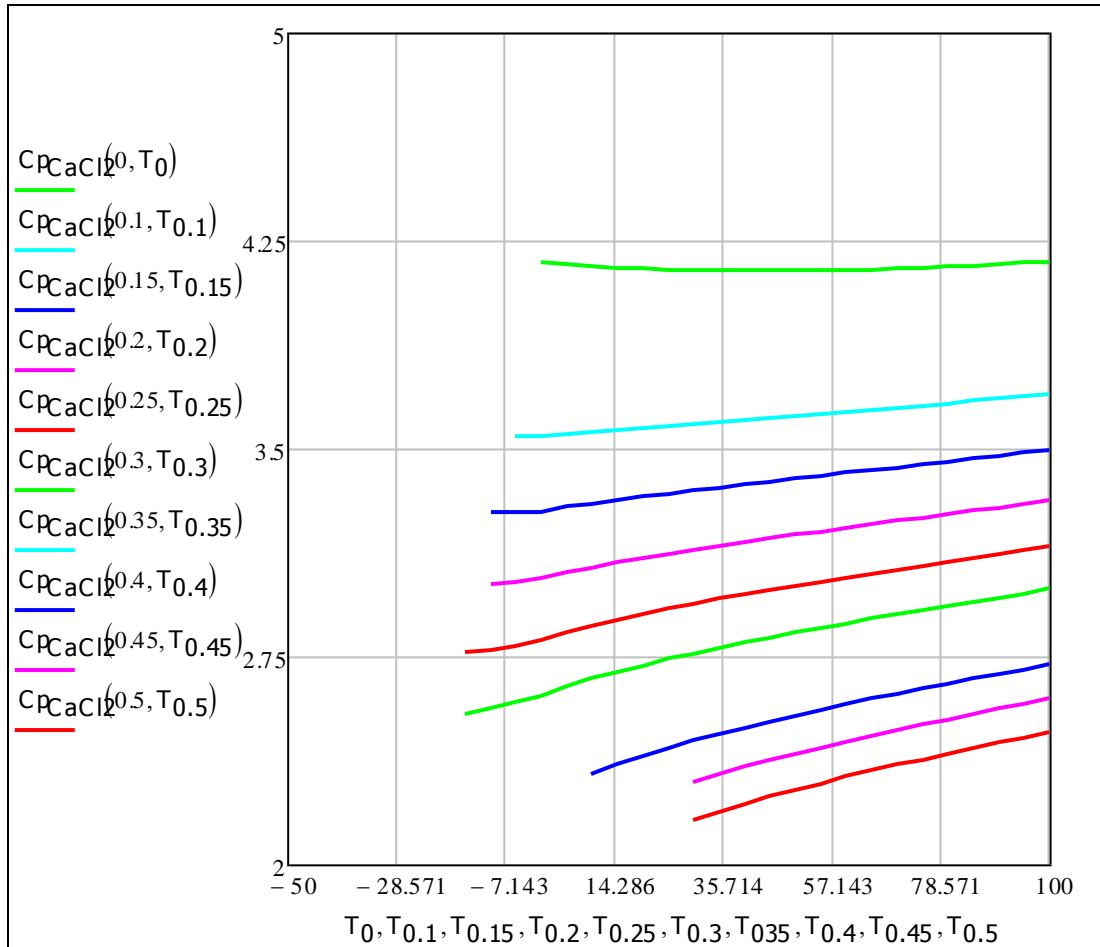
Διάγραμμα 33: Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 34: Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 35:Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων  $CaCl_2$  για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 36:Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων CaCl2 για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.1.8 Διαφορική ενθαλπία Διάλυσης

Στην αφύγρανση αερίων (κυρίως υγρού αέρα) με υδατικά διαλύματα αλάτων, οι υδρατμοί απορροφούνται από το διάλυμα στο κλιματιστικό, για να γίνει αργότερα προσρόφηση στον αναγεννητή. Στα υδατικά διαλύματα χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου, η απορρόφηση (διάλυση) είναι μια εξώθερμη διαδικασία, ενώ η προσρόφηση(αναγέννηση) είναι ενδόθερμη και απαιτεί την παροχή θερμικής ενέργειας στο διάλυμα. Το ποσό της θερμικής αυτής ενέργειας, που απαιτείται απελευθερώνεται, είναι μεγαλύτερο από αυτό της εξάτμισης(συμπύκνωσης) του καθαρού νερού και η διαφορά αυτή αποτελεί την ενέργεια του διαλύματος. Η διαφορική ενθαλπία είναι η ενέργεια του διαλύματος ανά μονάδα μάζας νερού. Χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων από τη βιβλιογραφία δημιουργήθηκε μια εξίσωση παρεμβολής για τη διαφορική ενθαλπία διάλυσης των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου με γενική μορφή:

$$\Delta h_d = \Delta h_{d,0} \left[ 1 + \left( \frac{\zeta}{H_1} \right)^{H_2} \right]^{H_3} \quad (6)$$

όπου το ζ ορίζεται από το κλάσμα μάζας ως:  $\zeta = \frac{X}{H_4 - X}$

Η διαφορική ενθαλπία διάλυσης αναφοράς  $\Delta h_{d,0}$  σχετίζεται με τη θερμοκρασία με την παραπάνω σχέση:

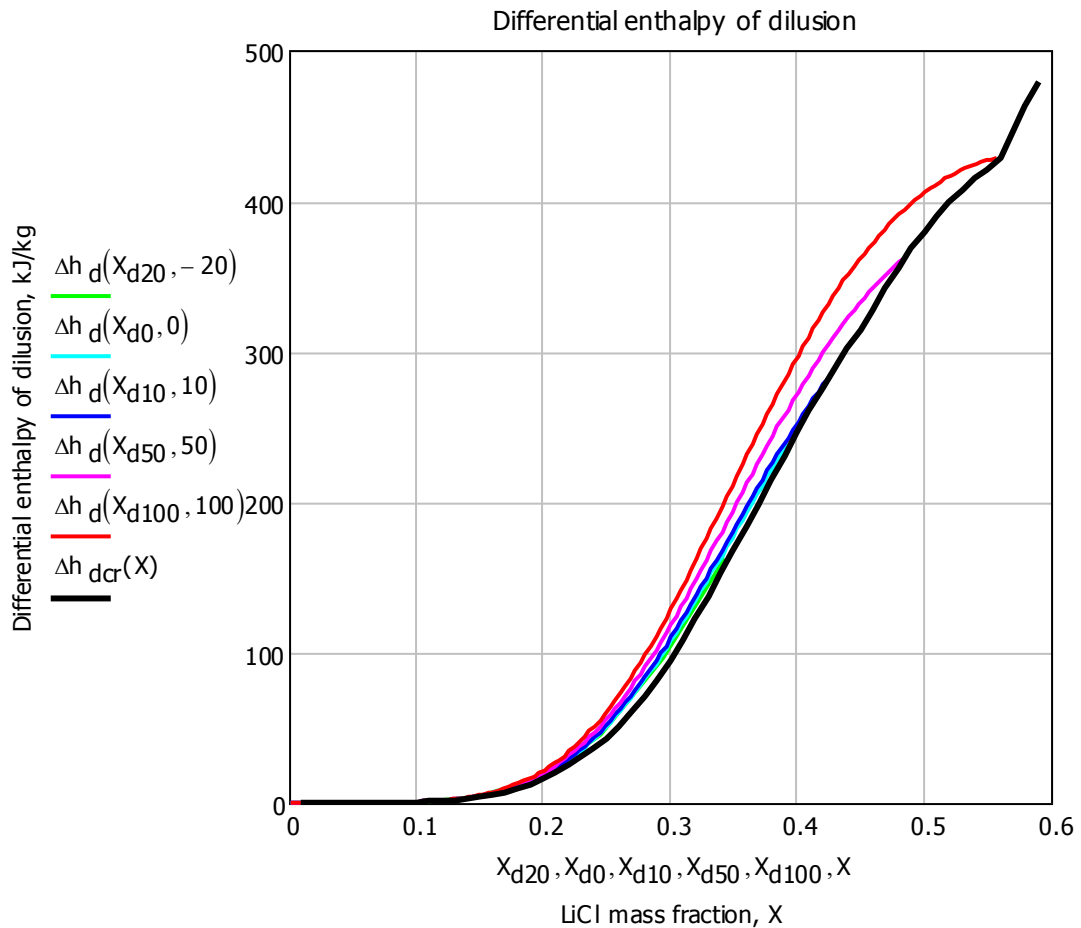
$$\Delta h_{d,0} = H_5 + H_6\theta$$

Οι παράμετροι H για τις παραπάνω σχέσεις δίνονται από τον πίνακα 17.

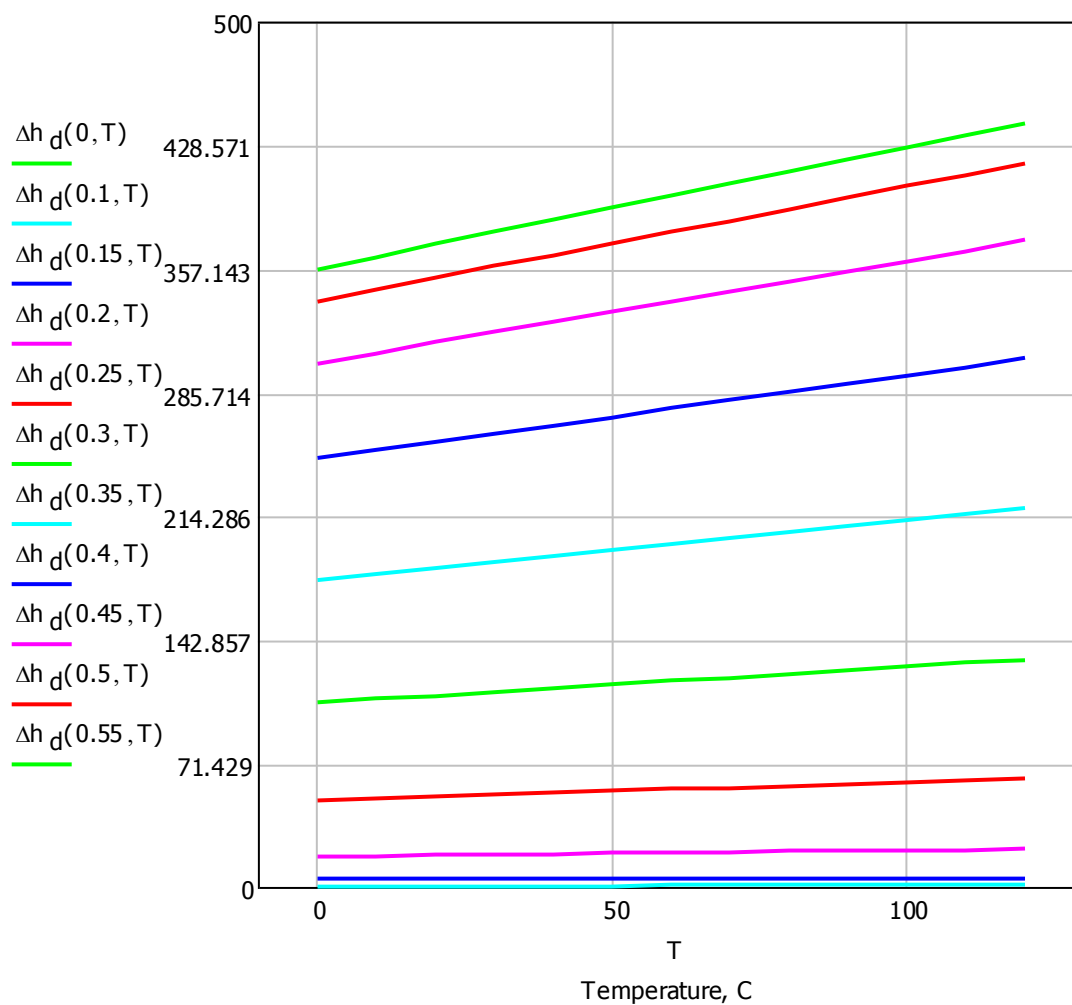
	LiCl-H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
H <sub>1</sub>	0.845	0.855
H <sub>2</sub>	-1.965	-1.965
H <sub>3</sub>	-2.265	-2.265
H <sub>4</sub>	0.6	0.8
H <sub>5</sub>	169.105	-955.690
H <sub>6</sub>	457.850	3011.974

Πίνακας 17: Οι παράμετροι της εξίσωσης για τη διαφορική ενθαλπία διάλυσης

Έτσι σύμφωνα με την εξίσωση (6) παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τη διαφορική ενθαλπία διάλυσης των υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου λιθίου και ασβεστίου:

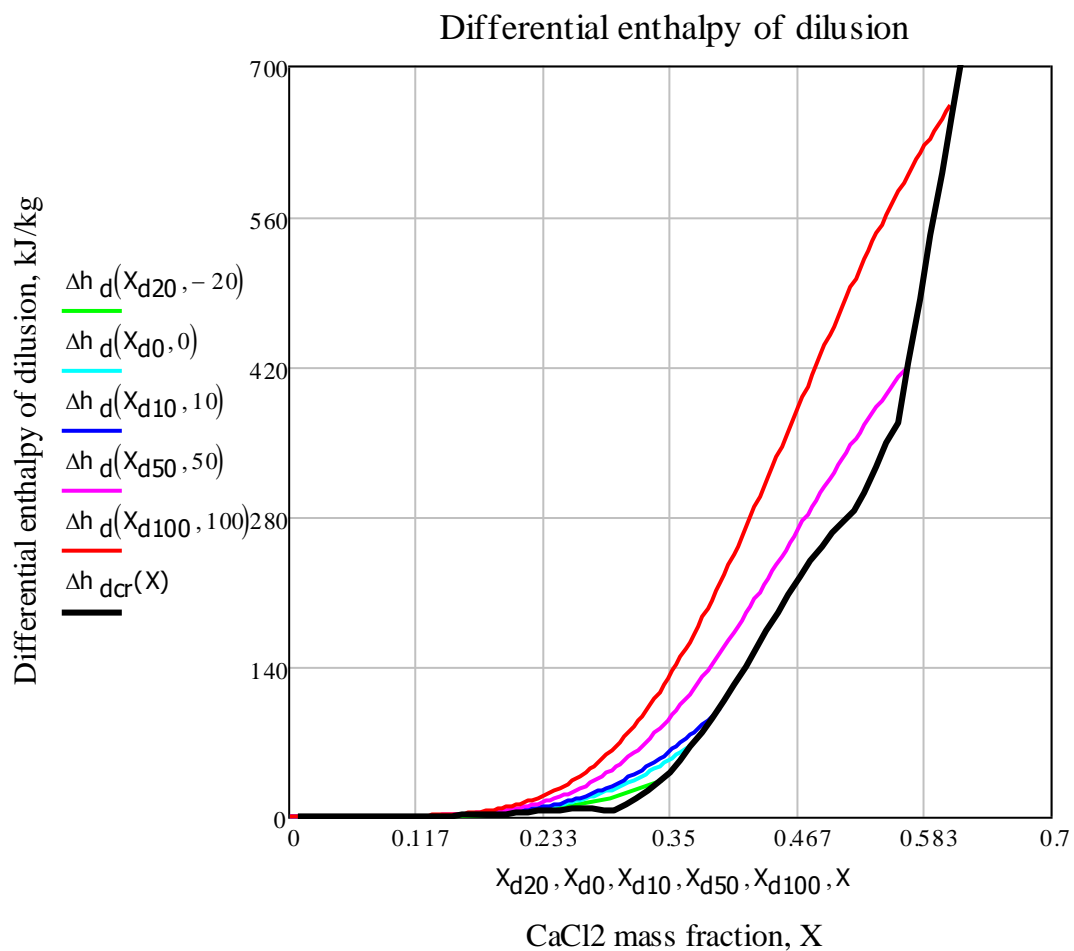


Διάγραμμα 37: Διαφορική ενθαλπία διάλυσης υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες

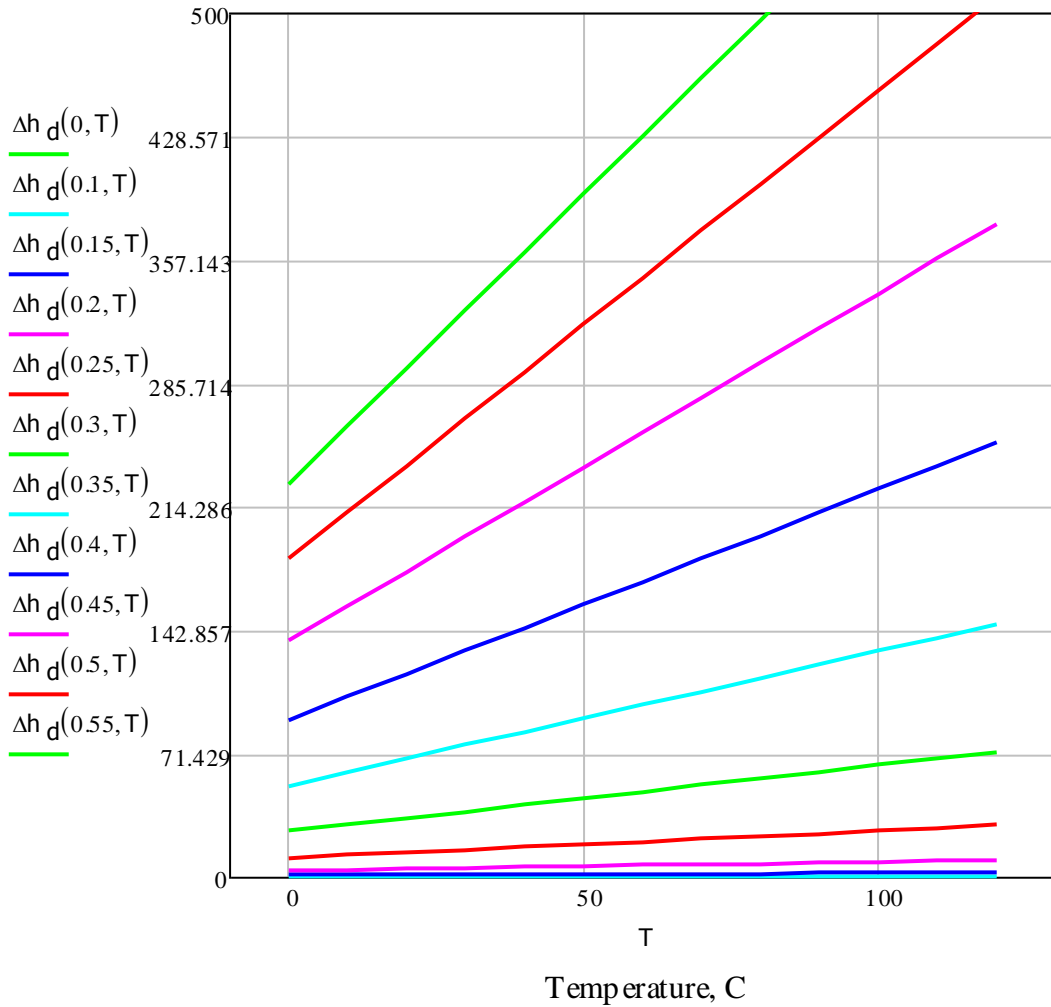


Διάγραμμα 38: Διαφορική ενθαλπία διάλυσης υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις





Διάγραμμα 39: Διαφορική ενθαλπία διάλυσης υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 40: Διαφορική ενθαλπία διάλυσης υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.1.9 Ειδική ενθαλπία

Τα υδατικά διαλύματα αλάτων σε υψηλές συγκεντρώσεις και χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν κρυστάλλωση. Το σημείο στο διάγραμμα συγκέντρωσης-ενθαλπίας στο οποίο εμφανίζεται η συμπύκνωση του άλατος σε κρυστάλλους ονομάζεται σημείο κρυστάλλωσης και είναι καθοριστικό για τη λειτουργία του τμήματος απορρόφησης διότι το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε καταστροφή της μηχανής.

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας, για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας, έγινε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$h_{LiCl}(X, T) = A_h(X) + B_h(X) \cdot T + C_h(X) \cdot T^2$$

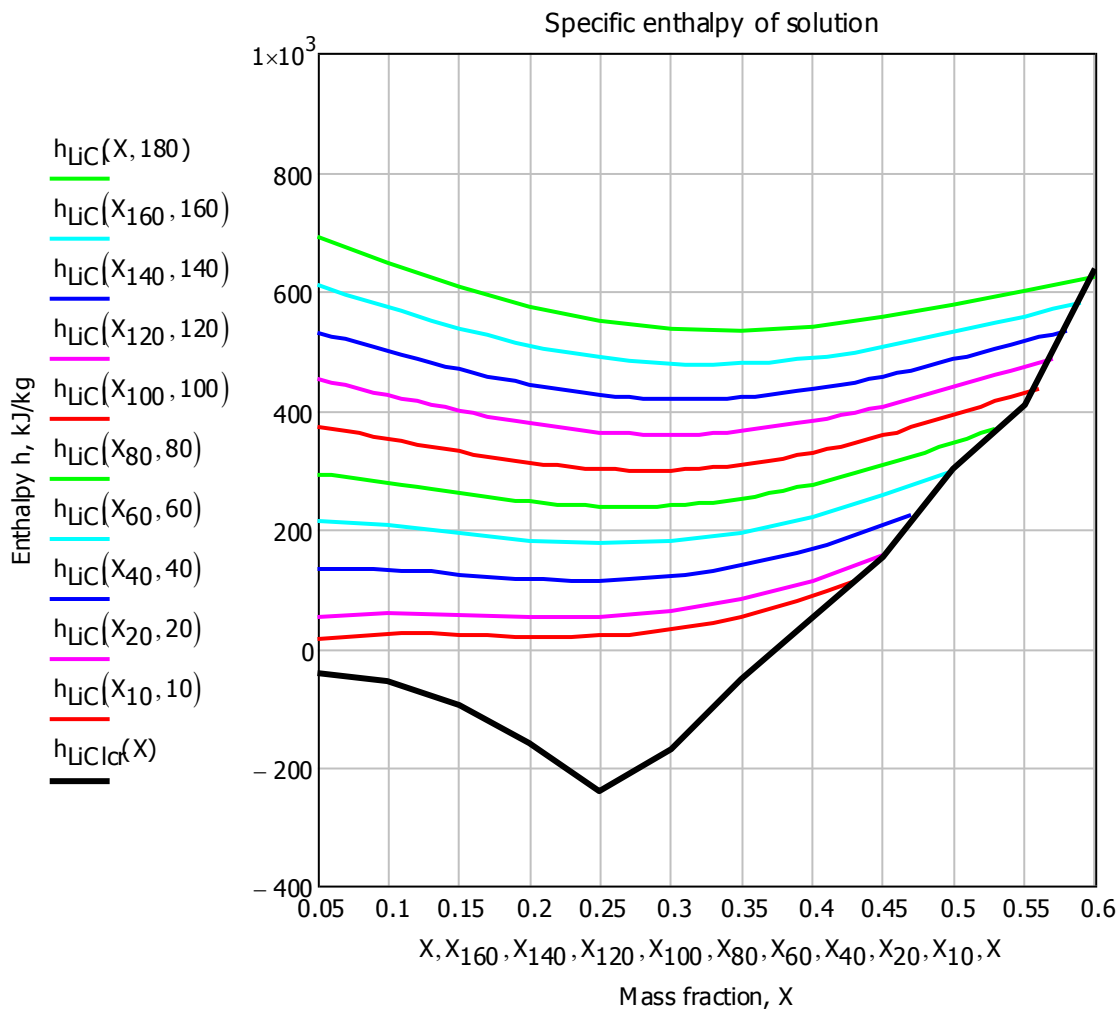
όπου οι συντελεστές της έχουν τις παρακάτω εξισώσεις:

$$A_h(X) = \sum_{i=0}^4 A_i X^i, \quad B_h(X) = \sum_{i=0}^4 B_i X^i, \quad C_h(X) = \sum_{i=0}^4 C_i X^i$$

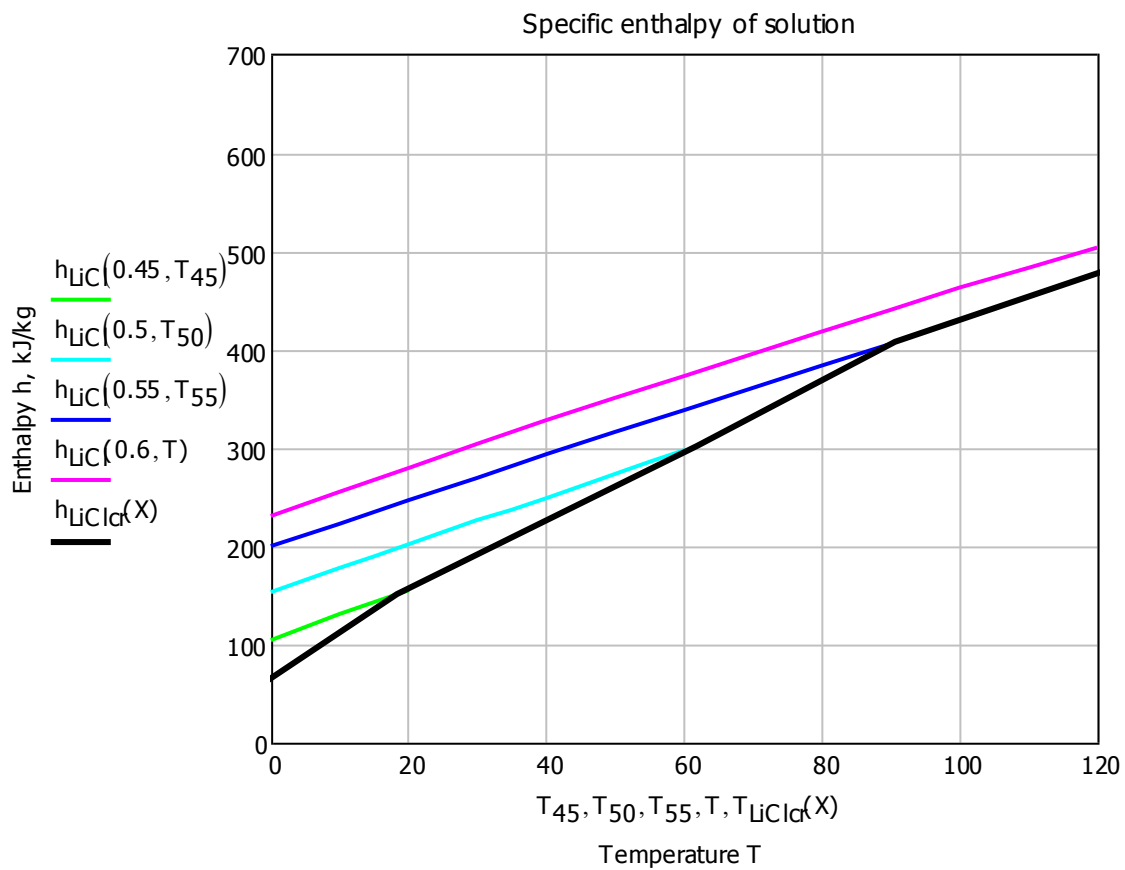
με παραμέτρους που δίνονται στον πίνακα 18.

i	i=0	i=1	i=2	i=3	i=4
A <sub>i</sub>	-66.2324	1127.11	-7985.3	2.1534*10 <sup>4</sup>	-1.66352*10 <sup>4</sup>
B <sub>i</sub>	4.5751	-14.6914	63.0722	-138.054	106.69
C <sub>i</sub>	-8.09689*10 <sup>-4</sup>	2.18145*10 <sup>-2</sup>	0.136194	0.320998	-0.264266

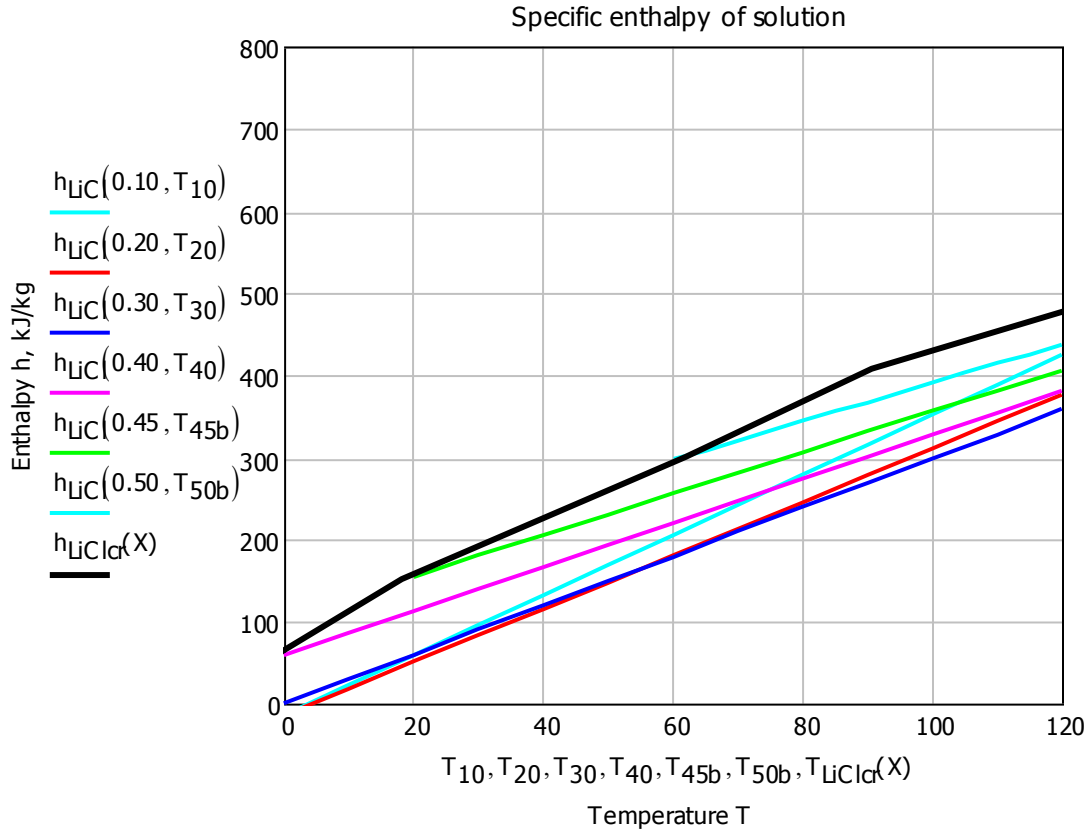
Πίνακας 18: Παράμετροι για την ειδική ενθαλπία



Διάγραμμα 41: Ειδική ενθαλπία υδατικών διαλυμάτων LiCl για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 42: Ειδική ενθαλπία υδατικών διαλυμάτων LiCl για υψηλές συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 43:Ειδική ενθαλπία υδατικών διαλυμάτων LiCl για χαμηλές συγκεντρώσεις

Οι παραπάνω ισοθερμοκρασιακές καμπύλες ενθαλπίας-συγκέντρωσης δείχνουν τους περιορισμούς που θέτουν τα σημεία κρυστάλλωσης του διαλύματος.

Με τη χρήση των διαγραμμάτων Duhring και Ενθαλπίας-συγκέντρωσης, μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση ενός ψυκτικού κύκλου απορρόφησης.

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η διασπορά μεταξύ καμπυλών διαφορετικής θερμοκρασίας είναι σημαντική. Αυτό συμβαίνει γιατί το LiCl είναι ισχυρό υγροποιητικό άλας και αποτελεί πηγή αστάθειας του συστήματος.

#### 4.1.10 Διάγραμμα Duhring

Θεωρώντας ότι στη διεπιφάνεια υδρατμού και διαλύματος υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία, η θερμοκρασία του διαλύματος εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση, όταν η πίεση είναι σταθερή.

Τα σημεία δρόσου ισχυρών διαλυμάτων δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια από κάποιο γνωστό νόμο. Όμως σύμφωνα με ένα εμπειρικό κανόνα, τον κανόνα του Duhring, ένα διάγραμμα της θερμοκρασίας του διαλύματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του διαλύτη (νερό) στην ίδια πίεση, δίνει μια ευθεία γραμμή.

Σύμφωνα με το νόμο του Duhring, το σημείο κορεσμού των διαλυμάτων είναι γραμμική συνάρτηση του σημείου κορεσμού του διαλύτη του στην ίδια πίεση. Η γραμμική αυτή εξίσωση που εκφράζει τα σημεία δρόσου του διαλύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας του δίνεται παρακάτω:

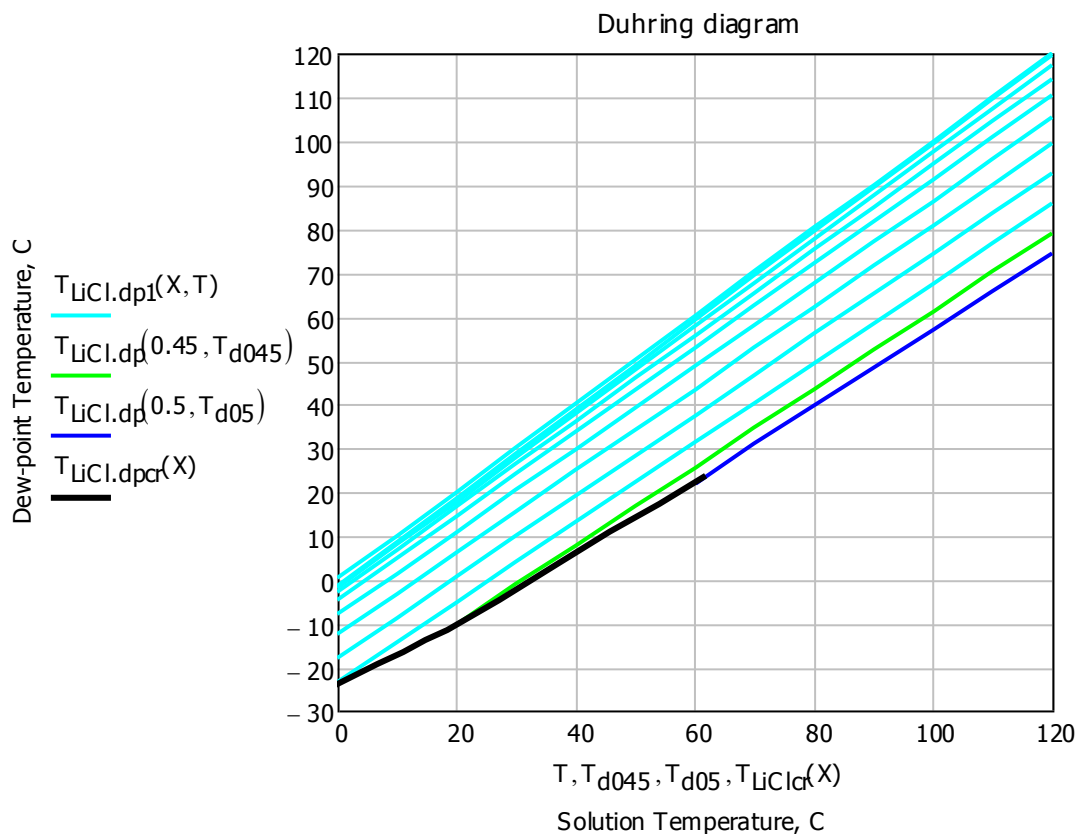
$$T_{LiCl.dp}(X, T) = A_d(X) + B_d(X) \cdot T$$

με:

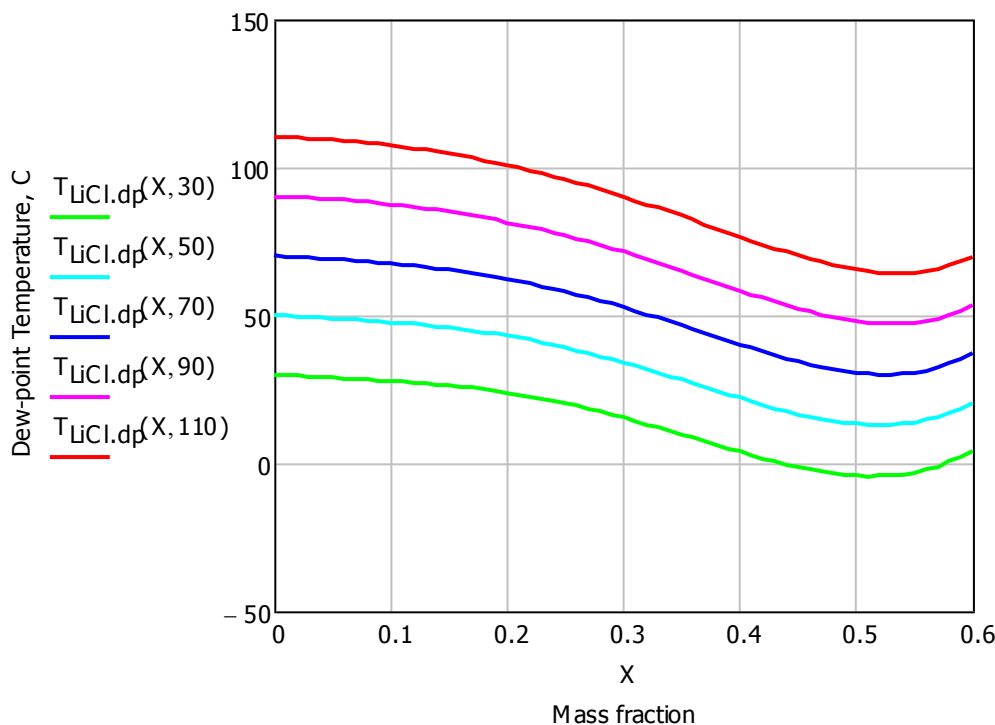
$$A_d = \sum_{i=0}^4 A_i X, B_d = \sum_{i=0}^5 B_i X \text{ όπου οι παράμετροι δίνονται στον πίνακα 19.}$$

	i=0	i=1	i=2	i=3	i=4	i=5
$A_{di}$	-0.02162	-0.45308	0.04233	-0.00208	2.34376	-
$B_{di}$	1.00071	0.00406	$-6.80357 \cdot 10^{-4}$	$2.67637 \cdot 10^{-5}$	$-4.48265 \cdot 10^{-7}$	$2.63846 \cdot 10^{-9}$

Πίνακας 19: Παράμετροι για το διάγραμμα Duhring



Διάγραμμα 44: Duhring για το υδατικό διάλυμα LiCl



Διάγραμμα 45:Θερμοκρασία σημείου δρόσου σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση

## 4.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του LiBr σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς οι νέοι ψύκτες απορρόφησης LiBr-νερού τριπλής βαθμίδας, λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σχέση με τους αντίστοιχους συμβατικούς διπλής βαθμίδας. Χρησιμοποιώντας πρόσφατες βάσεις δεδομένων για τη μέτρηση της τάσης ατμών και της θερμοχωρητικότητας, έχουν αναπτυχθεί εξισώσεις υπολογισμού της τάσης ατμών, της εντροπίας και της ενθαλπίας διαλυμάτων LiBr σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι συγκεκριμένες εξισώσεις, που παρουσιάζονται και παρακάτω είναι έγκυρες για εύρος συγκεντρώσεων 40-65% wt. και θερμοκρασιών 40-210 °C.

Αρχικά εξετάστηκαν πρόσφατα μετρούμενα δεδομένα της τάσης ατμών των διαλυμάτων LiBr και αναπτύχθηκαν εξισώσεις που χαρακτηρίζουν τη σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την τάση ατμών των διαλυμάτων. Οι νέες αυτές εξισώσεις συγκρίνονται με τις ήδη υπάρχουσες. Στη συνέχεια εξετάστηκαν δεδομένα για τη θερμοχωρητικότητα και τη διαφορική θερμότητα διάλυσης και αναπτύχθηκαν εξισώσεις που καθορίζουν τη σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την ενθαλπία. Οι νέες εξισώσεις συγκρίνονται και πάλι με τις υπάρχουσες. Τελικώς, η εντροπία διαλυμάτων LiBr προέρχεται από το συνδυασμό των παραπάνω αποτελεσμάτων και σχέσεων και συγκρίνεται με τα αποτελέσματα του Feurecker.

### 4.2.1 Τάση ατμών

Για την τάση ατμών έχουν αναπτυχθεί 5 διαφορετικού είδους εξισώσεις που έχουν προταθεί από συγκεκριμένους ερευνητές. Συγκεκριμένα:

Από τους *Uemura* και *Hasaba*:

$\log P = A + B/T + C/T^2$  με:

$$A = 3.1934 + 1.3292 \cdot 10^{-1} X - 1.4278 \cdot 10^{-3} X^2$$

$$B = 1.0575 \cdot 10^3 - 9.4632 \cdot 10 \cdot X + 9.816 \cdot 10^{-1} X^2$$

$$C = -6.01350 \cdot 10^5 + 1.9734 \cdot 10^4 X - 2.3701 \cdot 10^2 X^2$$

όπου P, η τάση ατμών σε kPa και T η θερμοκρασία σε K.

Από τον *Jeter*:

$$P/P_w = X_w + X_w(1 - X_w)[A_0 + A_1(X_w - 0.65) + A_2$$

$$(X_w - 0.65)^2 + A_3(X_w - 0.65)^3 + A_4 \frac{T - 150}{150} + A_5$$

$$\frac{T - 150}{150} (X_w - 0.65)^2]$$

με:

$$A_0 = -1.809784, A_1 = 1.059895, A_2 = 20.307708,$$

$$A_3 = 43.314071, A_4 = 0.536261, A_5 = -15.298850$$

όπου P=τάση ατμών διαλύματος LiBr σε kPa, P<sub>w</sub>=πίεση κορεσμένου νερού σε kPa και X<sub>w</sub>=γραμμομοριακό κλάσμα νερού

Από τον *Feuerecker*:

$$T = A(X_m) + B(X_m)D$$

$$\text{με } A = \sum_{i=0}^4 A_i X_m^{i/2}, B = \sum_{i=0}^4 B_i X_m^{i/2}$$

όπου T η θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος (°C), D το σημείο δρόσου του ατμού (°C), X<sub>m</sub> ο λόγος σε mol του άλατος προς τα mol του νερού.

Έχει ισχύ σε εύρη 40 ≤ X ≤ 75 wt.% και T ≤ 190 °C και οι συντελεστές δίνονται στον πίνακα 20.

i	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>
0	340.879	-0.01050
1	-2638.978	6.70042
2	7262.473	-15.42090
3	-8119.078	16.42477
4	3302.087	-6.34249

Πίνακας 20: Συντελεστές εξίσωσης *Feuerecker* για την τάση ατμών

Από τον *McNeely*:

$$T = D \sum_{n=0}^3 A_n X^n + \sum_{n=0}^3 B_n X^n \text{ για } (5 < T < 180 \text{ } ^\circ\text{C}, -20 < D < 110 \text{ } ^\circ\text{C}, 45 < X < 70 \text{ wt. } \%)$$

με τους συντελεστές A<sub>i</sub>, B<sub>i</sub> να δίνονται στον πίνακα 21.



i	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>
0	-2.00755	124.937
1	0.16976	-7.7165
2	-3.13336*10 <sup>-3</sup>	0.152286
3	1.97668*10 <sup>-5</sup>	-7.9509*10 <sup>-4</sup>

Πίνακας 21: Συντελεστές εξίσωσης McNeely για την τάση ατμών

$$\log P = 7.05 - 1603.54 / (D + 273.15) - 104095.5 / (D + 273.15)^2$$

Από τον *Patterson*:

$$T_{DP} = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^2 B_{ij} X^i T^j$$

με T<sub>DP</sub>=θερμοκρασία σημείου δρόσου (°F) και T=θερμοκρασία διαλύματος (°F)

όπου οι συντελεστές δίνονται παρακάτω:

$$\begin{aligned} B_{00} &= -1.313448 \cdot 10^{-1}, B_{10} = 1.820914 \cdot 10^{-1}, B_{20} = -5.177356 \cdot 10^{-2}, \\ B_{30} &= 2.827426 \cdot 10^{-3}, B_{40} = -6.380541 \cdot 10^{-5}, B_{50} = 4.340498 \cdot 10^{-7} \\ B_{01} &= 9.967944 \cdot 10^{-1}, B_{11} = 1.778069 \cdot 10^{-3}, B_{21} = -2.215597 \cdot 10^{-4} \\ B_{31} &= 5.913618 \cdot 10^{-6}, B_{41} = -7.308556 \cdot 10^{-8}, B_{51} = 2.788472 \cdot 10^{-6} \\ B_{02} &= 1.978788 \cdot 10^{-5}, B_{12} = -1.779481 \cdot 10^{-5}, B_{22} = 2.002427 \cdot 10^{-6}, \\ B_{32} &= -7.6674546 \cdot 10^{-8}, B_{42} = 1.201525 \cdot 10^{-9}, B_{52} = -6.641716 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

Οι υπολογισμένες τάσεις ατμών με την εξίσωση του McNeely ή του Patterson είναι ουσιαστικά χαμηλότερες από εκείνες που έχουν μετρηθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. Έτσι οι συγκεκριμένες εξισώσεις έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια για χαμηλές θερμοκρασίες και δεν προτείνονται για εφαρμογή σε υψηλές θερμοκρασίες του διαλύματος LiBr.

Η εξίσωση του Jeter έχει μεγάλη συνέπεια με τις μετρήσεις του, όμως γενικά η συνολική της απόκλιση είναι σημαντική. Αυτό συμβαίνει προφανώς εξαιτίας του περιορισμού της σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν σημαίνει ότι οι μετρήσεις του δεν ήταν ακριβείς.

Ανάμεσα στις παραπάνω εξισώσεις του Feurecker δείχνει το καλύτερο αποτέλεσμα σχετικά με την απόκλιση από τις πειραματικά μετρούμενες τιμές, όμως η συνάφεια με τα δεδομένα του Jeter δεν είναι πολύ καλή όπως και με του McNeely για χαμηλές θερμοκρασίες και σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει ίσως γιατί το εύρος των μετρήσεων του δεν είναι αρκετά μεγάλο.

Αν και οι εξισώσεις του Jeter και του Feurecker καλύπτουν ένα εύρος για μέσες και υψηλές θερμοκρασίες το πεδίο των χαμηλών θερμοκρασιών δεν καλύπτεται. Έτσι προτείνεται μια καινούργια εξίσωση που λαμβάνει υπόψη της τη βάση δεδομένων του McNeely για το σημείο δρόσου στο πεδίο των χαμηλών θερμοκρασιών και με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων έχει την εξής μορφή για το σημείο δρόσου TD:

$$TD = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^3 A_{ij} \cdot (X - 40)^j T^i$$

για θερμοκρασιακά εύρη και εύρη συγκεντρώσεων:  
 $20 \leq T \leq 210 \text{ } ^\circ\text{C}$  και  $40 \leq X \leq 65 \text{ wt.}\%$

με τους συντελεστές να δίνονται στον πίνακα 22:

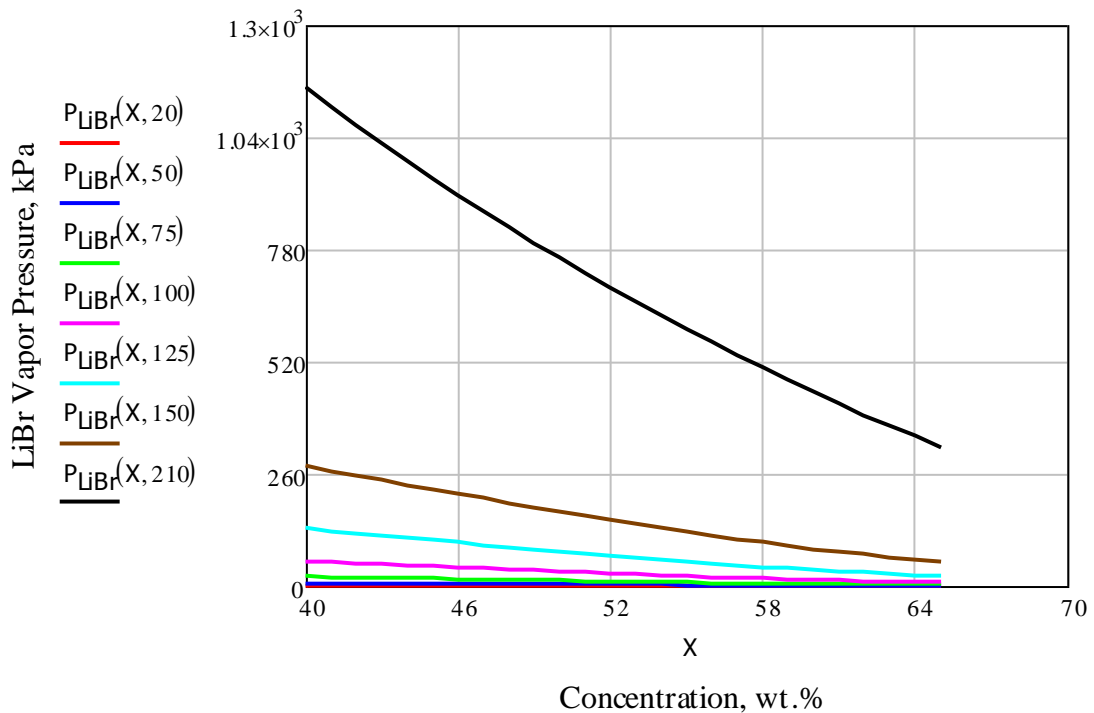
j	$A_{0j}$	$A_{2j}$	$A_{3j}$
0	$-9.133128 \cdot 10^0$	$9.439697 \cdot 10^{-1}$	$-7.324352 \cdot 10^{-5}$
1	$-4.759724 \cdot 10^{-1}$	$-2.882015 \cdot 10^{-3}$	$-1.556533 \cdot 10^{-5}$
2	$-5.638171 \cdot 10^{-2}$	$-1.345453 \cdot 10^{-4}$	$1.992657 \cdot 10^{-6}$
3	$1.108418 \cdot 10^{-3}$	$5.852133 \cdot 10^{-7}$	$-3.924205 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 22: Συντελεστές εξίσωσης σημείου δρόσου

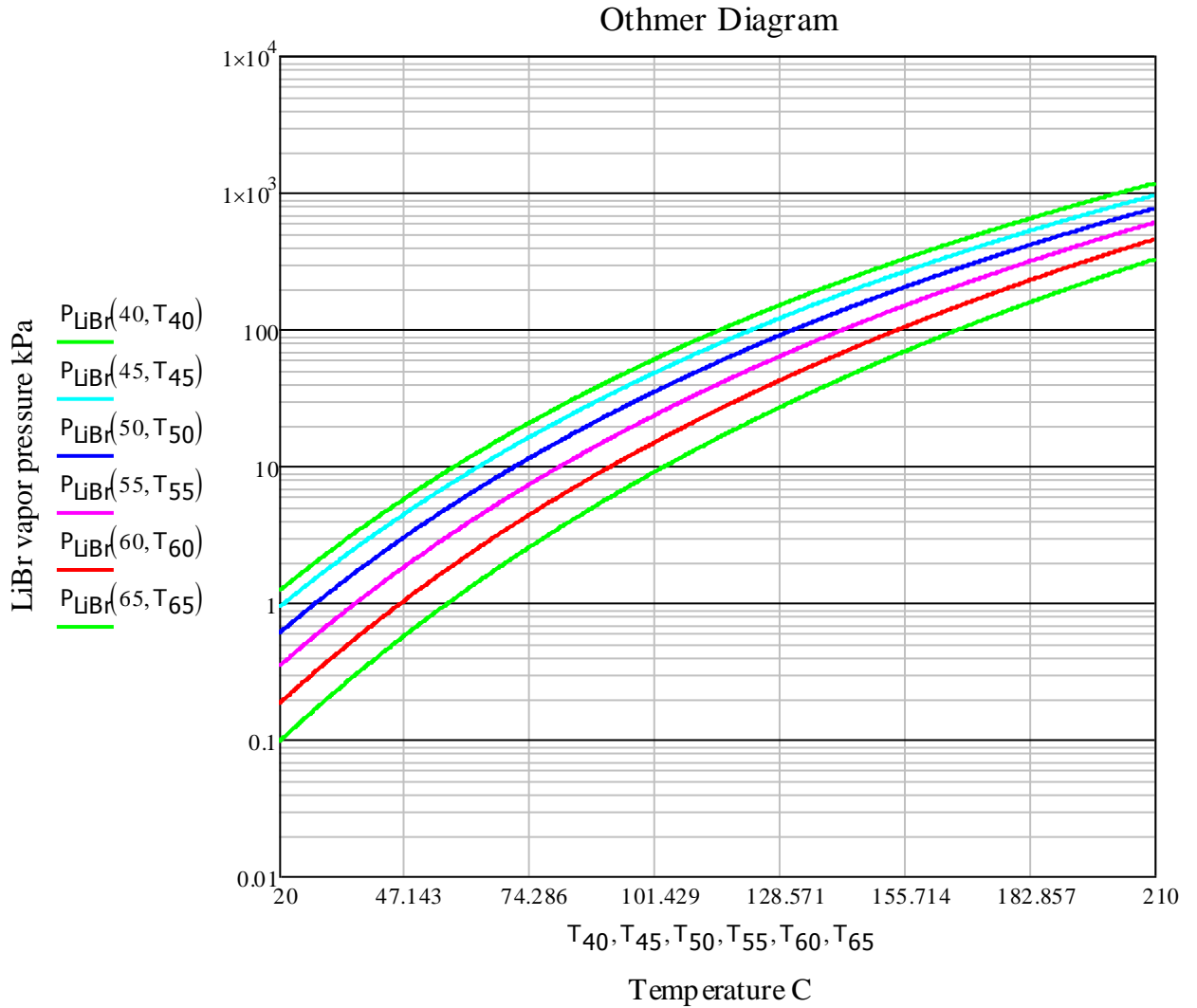
Έτσι η τάση ατμών υπολογίζεται με την εξίσωση του McNeely:

$$\log P = k_o + \frac{k_1}{(TD + 273.15)} + \frac{k_2}{(TD + 273.15)^2}$$

όπου  $k_o = 7.05$ ,  $k_1 = -1603.54$ ,  $k_2 = -104095.5$



Διάγραμμα 46: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων LiBr



Διάγραμμα 47: Othmer για το υδατικών διαλυμάτων LiBr

#### 4.2.2 Θερμοχωρητικότητα

Για την ειδική θερμοχωρητικότητα έχουν αναπτυχθεί 6 διαφορετικού είδους εξισώσεις που έχουν προταθεί από συγκεκριμένους ερευνητές. Συγκεκριμένα:

Από τους *Iyoki και Uemura*:

$$C_p = \sum_{i=0}^6 A_i X^i + \sum_{i=0}^6 B_i X^i T + \sum_{i=0}^6 C_i X^i T^2$$

όπου  $C_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $T$  η θερμοκρασία (K) και  $X$  η συγκέντρωση (wt.%)

με τους συντελεστές  $A_i, B_i, C_i$  να δίνονται στον πίνακα 23.

i	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>
0	5.62514*10 <sup>0</sup>	-8.96353*10 <sup>-3</sup>	1.38744*10 <sup>-5</sup>
1	1.40395*10 <sup>-1</sup>	-8.19462*10 <sup>-4</sup>	8.86288*10 <sup>-7</sup>
2	-1.06479*10 <sup>-3</sup>	-2.72788*10 <sup>-5</sup>	7.06171*10 <sup>-8</sup>
3	-9.97880*10 <sup>-5</sup>	7.56136*10 <sup>-6</sup>	-1.21807*10 <sup>-8</sup>
4	4.59723*10 <sup>-5</sup>	-3.12107*10 <sup>-9</sup>	4.74146*10 <sup>-10</sup>
5	-7.61618*10 <sup>-7</sup>	4.98885*10 <sup>-9</sup>	-7.39772*10 <sup>-12</sup>
6	4.37013*10 <sup>-9</sup>	-2.81480*10 <sup>-11</sup>	4.11735*10 <sup>-14</sup>

Πίνακας 23: Συντελεστές της εξίσωσης των Iyoki και Uemura για τη θερμοχωρητικότητα

Από τον Jeter:

$$Cp = (A_0 + A_1 \cdot X) + (B_0 + B_1 \cdot X)T$$

όπου T η θερμοκρασία (°C) και  $A_0 = 3.067819$ ,  $A_1 = -2.15232 \cdot 10^{-2}$ ,  $B_0 = 6.018 \cdot 10^{-3}$ ,  $B_1 = -7.31 \cdot 10^{-5}$

Από τον Rockenfeller:

$$Cp = (A_0 + A_1 \cdot X) + (B_0 + B_1 \cdot X)T \quad (7)$$

όπου T η θερμοκρασία(°C) και  $A_0 = 3.462023$ ,  $A_1 = -2.679895 \cdot 10^{-2}$ ,  $B_0 = 1.3499 \cdot 10^{-3}$ ,  $B_1 = -6.55 \cdot 10^{-6}$

Από τον Feurecker:

$$H = \sum_{n=0}^4 a_n X^n + T \sum_{n=0}^3 b_n X^n + T^2 \sum_{n=0}^2 c_n X^n + T^3 d_0$$

$$Cp = \sum_{n=0}^3 b_n X^n + 2T \sum_{n=0}^2 c_n X^n + 3T^2 d_0$$

με H την ενθαλπία (kJ kg<sup>-1</sup>), T τη θερμοκρασία (K) για τα παρακάτω εύρη: 40 ≤ X ≤ 75 wt.% και 273 ≤ T ≤ 463 K και τους συντελεστές του πίνακα 24.

i	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	c <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>
0	-954.8	-3.293*10 <sup>-1</sup>	7.4285*10 <sup>-3</sup>	-2.269*10 <sup>-6</sup>
1	47.7739	4.076*10 <sup>-2</sup>	-1.5144*10 <sup>-4</sup>	
2	-1.59235	-1.36*10 <sup>-5</sup>	1.3555*10 <sup>-6</sup>	
3	2.09422*10 <sup>-2</sup>	-7.1366*10 <sup>-6</sup>		
4	-7.689*10 <sup>-5</sup>			

Πίνακας 24: Συντελεστές της εξίσωσης του Feurecker για τη θερμοχωρητικότητα

Από τον McNeely:

$$H = 2.326 \{ A + B(1.8T + 32) + C(1.8T + 32)^2 \}$$

$$Cp = 2.326 \{ 1.8BT + 3.6C(1.8T + 32) \}$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ ) για εύρη που ισχύει:  
 $16 \leq T \leq 166$   $^{\circ}\text{C}$  και  $40 \leq X \leq 70$  wt.% και  $A, B, C$  να ορίζονται παρακάτω:

$$A = -1015.07 + 79.5387X - 2.358016X^2 + 0.03031583X^3 - 1.400261 \cdot 10^{-4} X^4$$

$$B = 4.68108 - 3.037766 \cdot 10^{-1} X + 8.44845 \cdot 10^{-3} X^2 - 1.047721 \cdot 10^{-4} X^3 + 4.80097 \cdot 10^{-7} X^4$$

$$C = -4.9107e^{-3} + 3.83184 \cdot 10^{-4} X - 1.078963 \cdot 10^{-5} X^2 + 1.3152 \cdot 10^{-7} X^3 - 5.897 \cdot 10^{-10} X^4$$

Από τον *Patterson*:

$$H = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^2 A_{ij} X^i T^j$$

$$Cp = \sum_{i=0}^5 (A_{i1} X^i + 2A_{i2} X^i T)$$

με  $H$  την ενθαλπία ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ),  $T$  τη θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ ) για τα παρακάτω εύρη:  
 $0 \leq X \leq 70$  wt.% και  $0 \leq T \leq 180$   $^{\circ}\text{C}$  και τους συντελεστές του πίνακα 25.

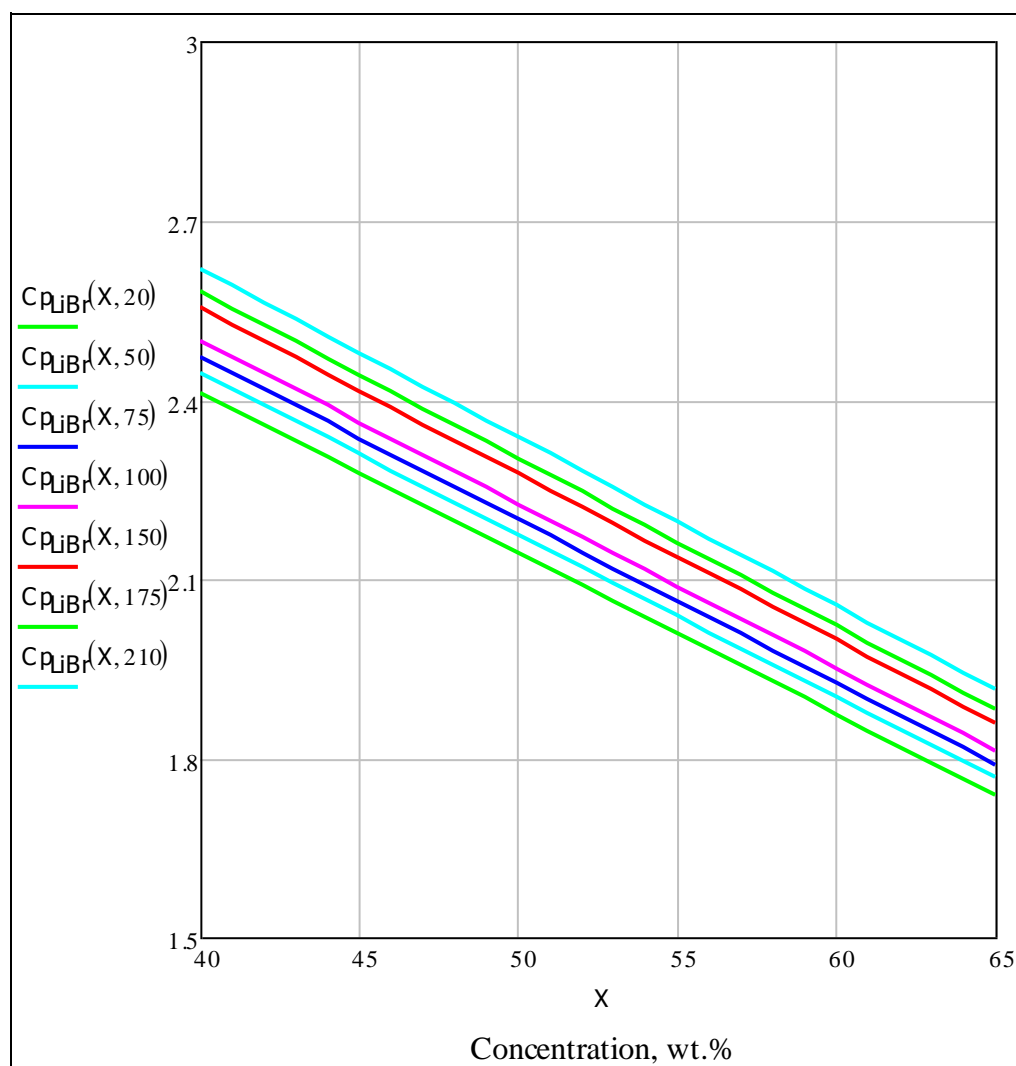
$i$	$A_{i0}$	$A_{i1}$	$A_{i2}$
0	$1.134125 \cdot 10^0$	$1.134125 \cdot 10^0$	$5.743693 \cdot 10^{-4}$
1	$-4.80045 \cdot 10^{-1}$	$-7.64303 \cdot 10^{-2}$	$5.870921 \cdot 10^{-5}$
2	$-2.164138 \cdot 10^{-3}$	$2.589577 \cdot 10^{-3}$	$-7.375319 \cdot 10^{-6}$
3	$2.336235 \cdot 10^{-4}$	$-9.500522 \cdot 10^{-5}$	$3.277592 \cdot 10^{-7}$
4	$-1.188679 \cdot 10^{-5}$	$1.708026 \cdot 10^{-6}$	$-6.062304 \cdot 10^{-9}$
5	$2.291532 \cdot 10^{-7}$	$-1.102363 \cdot 10^{-8}$	$3.901897 \cdot 10^{-11}$

Πίνακας 25: Συντελεστές της εξίσωσης του *Patterson* για τη θερμοχωρητικότητα

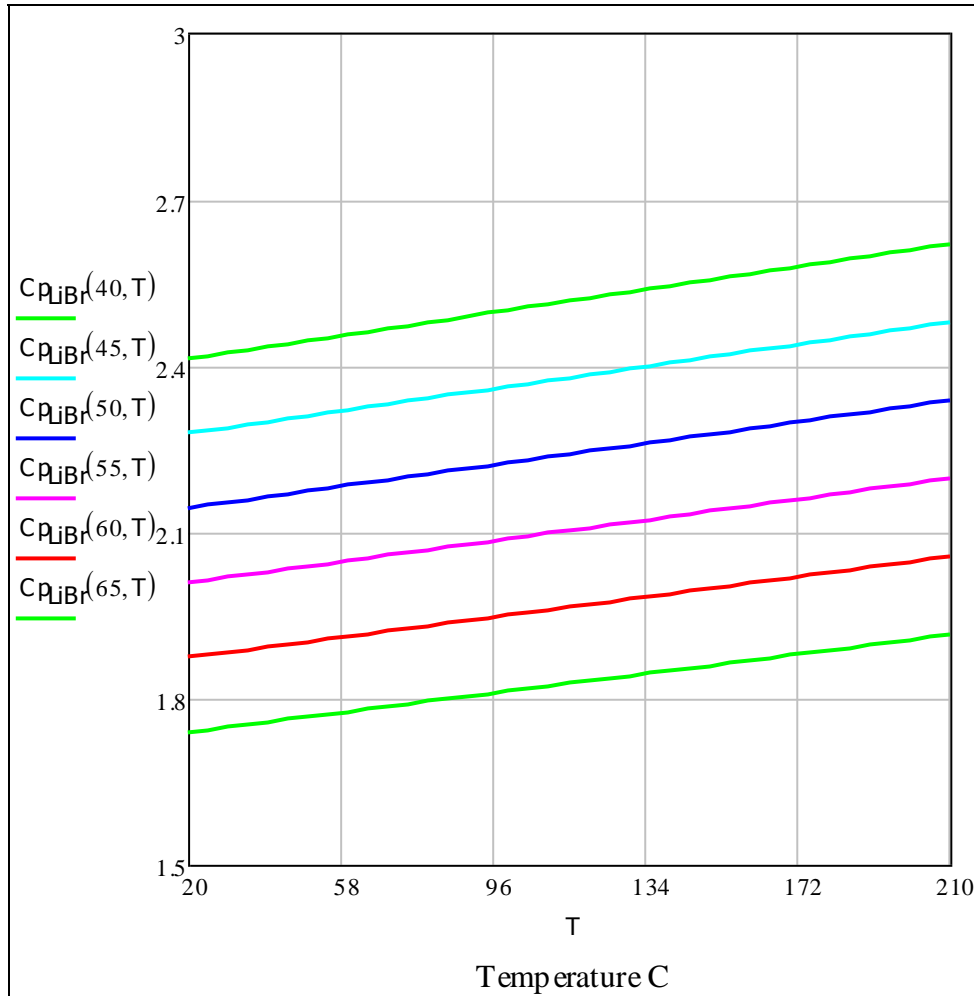
Τα τελευταία χρόνια, η θερμοχωρητικότητα μετρίεται απευθείας σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν δημιουργηθεί εμπειρικές σχέσεις για τον υπολογισμό της, βασιζόμενες στα αποτελέσματα συγκεκριμένων ερευνητών (*Feurecker, Iyoki, Jeter, Rockenfeller*). Οι εξισώσεις του *McNeely* και του *Patterson* δίνουν αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα απ' ότι οι εμπειρικές εξισώσεις στο υψηλό θερμοκρασιακό εύρος. Το γεγονός όμως ότι οι σχέσεις αυτές συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους, της καθιστά αρκετά αξιόπιστες. Ανάμεσα στις 4 αυτές εμπειρικές σχέσεις, η εξίσωση του *Rockenfeller* είναι η περισσότερο αξιόπιστη για τους εξής λόγους:

- Καλύπτει το ευρύτερο θερμοκρασιακό εύρος (65-205  $^{\circ}\text{C}$ ).
- Τα αποτελέσματα από την εξίσωση του *Rockenfeller* καταλαμβάνουν μια ενδιάμεση θέση σε σχέση και με τα αποτελέσματα των άλλων τεσσάρων σχέσεων.
- Η εξίσωση του *Feurecker* έχει κοίλο σχήμα και οι υπολογιζόμενες τιμές της τείνουν να μειώνονται αναλογικά με τη θερμοκρασία σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος, κάτι το οποίο δεν είναι σύμφωνο με τα χαρακτηριστικά της θερμοχωρητικότητας του νερού.
- Η εξίσωση του *Iyoki* συμφωνεί με του *Rockenfeller* για συγκεντρώσεις έως 62 wt.%, όμως, τα δεδομένα που παρέχει δεν καλύπτουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.
- Οι μετρήσεις του *Jeter* έχουν μικρό θερμοκρασιακό εύρος.

Έτσι η θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται με την εξίσωση (7) του *Rockenfeller*:



Διάγραμμα 48:Θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων LiBr για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 49:Θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων LiBr για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.2.3 Ενθαλπία

Σε σταθερή θερμοκρασία  $T$ , η σχέση της ενθαλπίας του διαλύματος LiBr για διαφορετικές συγκεντρώσεις εκφράζεται με την ακόλουθη σχέση:

$$H_1 = \frac{H_0 - \int_{X_0}^{X_1} (H_f - H_d) d(1 - X_0 / X_1)}{X_0 / X_1} \quad (8)$$

Η  $H_f$  μπορεί να βρεθεί από τους πίνακες για τον ατμό. Η διαφορική ενθαλπία διάλυσης  $H_d$  μετρήθηκε στους 25 °C από τους Uemura και Hasaba και προέρχεται θεωρητικά από το διάγραμμα Duhring του McNeely.

Η κατάσταση αναφοράς για τη μηδενική ενθαλπία πρέπει να οριστεί. Σύμφωνα με τον McNeely η κατάσταση αναφοράς έχει οριστεί στους 0 °C για καθένα από τα δύο συστατικά, το νερό και το διάλυμα LiBr συγκέντρωσης 50% wt.

Αν η συγκέντρωση βάσης  $X_0$  και η σταθερή θερμοκρασία  $T$  οριστούν σε 50% wt. και 25 °C αντίστοιχα, τότε το ολοκλήρωμα της σχέσης 8 μπορεί να λυθεί γραφικά χρησιμοποιώντας το:

$$H_0 = \int_0^{25} Cp(t, 50) dt$$

όπου  $Cp(t, 50)$  = η ειδική θερμοχωρητικότητα διαλύματος με περιεκτικότητα 50% LiBr σε θερμοκρασία  $t$  °C. ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (7) του Rockenfeller για το  $Cp$ , η  $H_0$  βρίσκεται παρακάτω:

$$H_0 = H(25, 50) = 53.37 \text{ (kJ kg}^{-1}\text{)}$$

Η ενθαλπία του υδατικού διαλύματος στους 25 °C βρίσκεται από την ακόλουθη σχέση που έχει διαμορφωθεί με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων:

$$H(25, X) = \sum_{n=0}^3 C_n \cdot X^n \quad (9)$$

Η ενθαλπία του διαλύματος LiBr για οποιαδήποτε θερμοκρασία υπολογίζεται από τη σχέση:

$$H(T, X) = H(25, X) + \int_{25}^T Cp(t, X) dt \quad (10)$$

Από τις εξισώσεις (7),(9) και (10) η ενθαλπία του διαλύματος βρίσκεται από την παρακάτω σχέση:

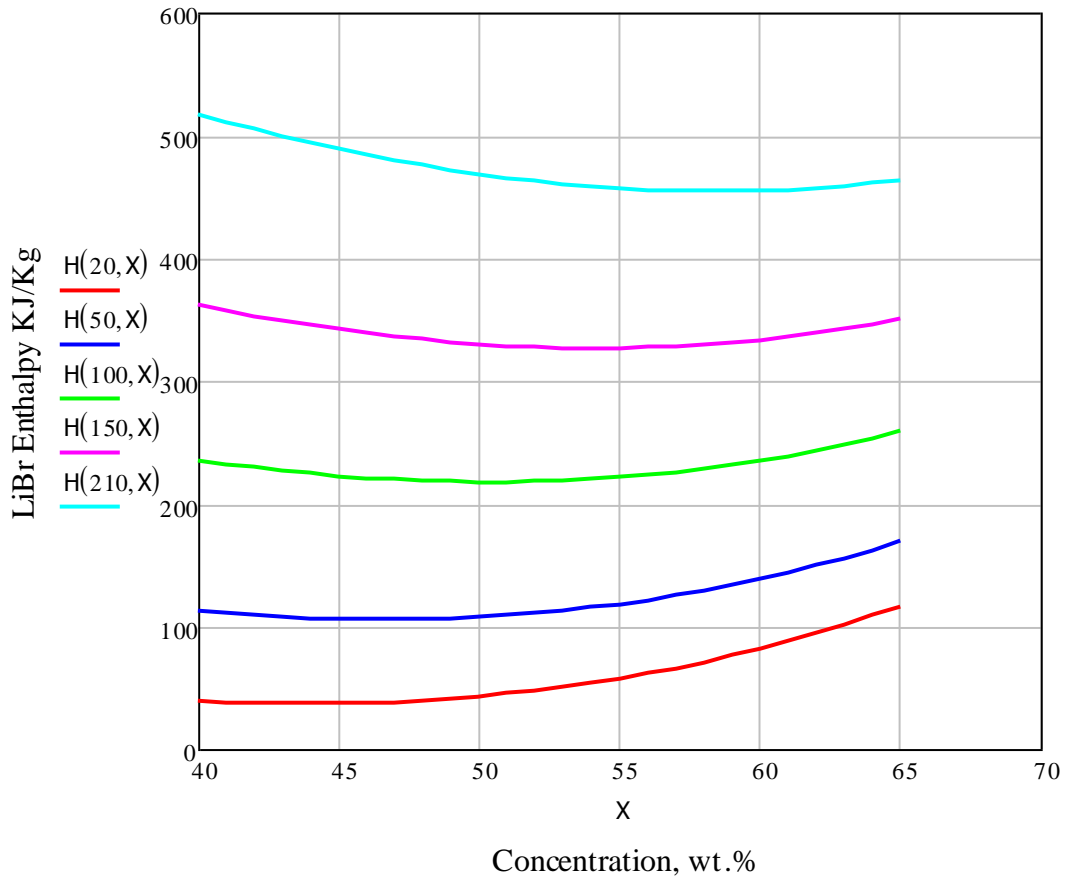
$$H(T, X) = (A_0 + A_1 \cdot X) \cdot T + 0.5 \cdot (B_0 + B_1 \cdot X) \cdot T^2 + (D_0 + D_1 \cdot X + D_2 \cdot X^2 + D_3 \cdot X^3)$$

όπου  $H(T, X)$  η ενθαλπία ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ),  $T$  τη θερμοκρασία ( $^\circ\text{C}$ ),  $X$  η συγκέντρωση (wt.%),  $A_0, A_1, B_0, B_1$  ίδια με της εξίσωσης 7 και:

$$D_0 = 162.81, D_1 = -6.0418, D_2 = 4.5348 \cdot 10^{-3}, D_3 = 1.2053 \cdot 10^{-3}$$

για εύρος συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών 40-65% wt. και 40-210 °C





Διάγραμμα 50: Ενθαλπία υδατικών διαλυμάτων LiBr

#### 4.2.4 Εντροπία

Καταρχήν πρέπει να καθορισθεί η κατάσταση αναφοράς για την εντροπία.  $S=0$  kJ/kg K και για το νερό και για το διάλυμα LiBr συγκέντρωσης 50 wt.% στους 273.15 K.

Θερμοκρασιακή εξάρτηση εντροπίας:

Η εντροπία του υδατικού διαλύματος LiBr δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$S = S(T, X, P)$$

όπου  $T$ ,  $X$ ,  $P$  είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η πίεση αντίστοιχα.

Εφόσον η εξάρτηση της εντροπίας από την πίεση μπορεί να αμεληθεί, η διαφορική εντροπία δίνεται από την ακόλουθη σχέση όταν η συγκέντρωση  $X$  είναι σταθερή:

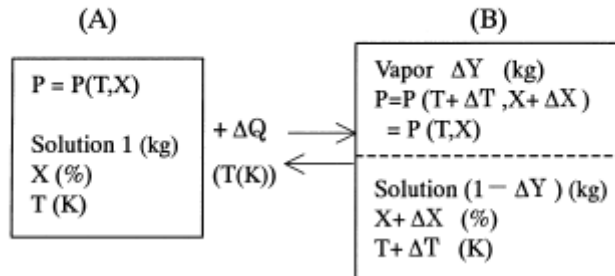
$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT = \frac{C_p}{T} dT \quad (11)$$

Εξάρτηση από τη συγκέντρωση:

Θεωρούμε μια κατά κάποιο τρόπο ισοθερμοκρασιακή διαδικασία εξατμίσης. Ένα kg διαλύματος θερμοκρασίας  $T(K)$  και συγκέντρωσης  $X$  (wt.%) θερμαίνεται κατά  $\Delta Q$  (kJ) στην πίεση ισορροπίας  $P$  (κατάσταση (A)) και  $\Delta Y$  (kg) νερού εξατμίζεται. Στην κατάσταση (B), το ποσό του διαλύματος μειώνεται κατά  $\Delta Y$  (kg) και η συγκέντρωση και η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνονται κατά  $\Delta X$  και  $\Delta T$ .

Αυτή η μεταβολή μπορεί να θεωρηθεί ισοθερμοκρασιακή και αναστρέψιμη αν το  $\Delta Y$  είναι πολύ μικρό και συνεπώς και τα  $\Delta X$  και  $\Delta T$  απείρως μικρά. Σε αυτή την περίπτωση η εντροπία διατηρείται στην κατάσταση (A) και στην κατάσταση (B), δηλ:

$$S(T, X, P) + \Delta Q / T = S(T + \Delta T, X + \Delta X, P)(1 - \Delta Y) + S_v(T + \Delta T, P)\Delta Y \quad (12)$$



Εικόνα 4: ισοθερμοκρασιακή διαδικασία εξάτμισης

Από την ενθαλπία βρίσκονται οι δύο παρακάτω εξισώσεις:

$$H(T, X, P) + \Delta Q = H(T + \Delta T, X + \Delta X, P)(1 - \Delta Y) + H_v(T + \Delta T, P)\Delta Y \quad (13)$$

$$\Delta Y = \Delta X / (X + \Delta X) \quad (14)$$

Εφόσον η πίεση είναι σταθερή η αλλαγή της εντροπίας και της ενθαλπίας του διαλύματος από την κατάσταση (A) στην (B) αναπαριστώνται με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$S(T + \Delta T, X + \Delta X, P) - S(T, X, P) = \frac{\partial S}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T \quad (15)$$

$$H(T + \Delta T, X + \Delta X, P) - H(T, X, P) = \frac{\partial H}{\partial X} \Delta X + \frac{\partial H}{\partial T} \Delta T \quad (16)$$

Η μερική διαφορική εντροπία και ενθαλπία θα είναι:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{C_p}{T} \quad (17)$$

Από τις σχέσεις (12)-(17) ορίζεται η ακόλουθη εξίσωση για απείρως μικρά  $\Delta X$  και  $\Delta T$ :

$$S(T, X, P) - X \frac{\partial S}{\partial X} = S_v(T, P) + \frac{1}{T} \left\{ H(T, X, P) - X \frac{\partial H}{\partial X} - H_v(T, P) \right\} \quad (18)$$

Εφόσον η εξάρτηση της πίεσης στην ενθαλπία και την εντροπία του διαλύματος μπορεί να αμεληθεί, η εντροπία και η ενθαλπία θεωρούνται συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης  $X$  όταν η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.

Έτσι η εξίσωση (18) θα γίνει:

$$d(S/X) = -\frac{1}{X^2} \left[ S_v(T, P(X, T)) + \frac{1}{T} \left\{ H(T, X) - X \frac{\partial H}{\partial X} - H_v(T, P(T, X)) \right\} \right] dX$$

Ολοκληρώνοντας και τα δύο μέρη της παραπάνω εξίσωσης από τη συγκέντρωση  $X_0$  ως τη  $X$  θα έχω:

$$S(T, X) = X \left[ S_0 / X_0 - \int_{X_0}^X \frac{1}{X^2} \left[ S_v(T, P(X, T)) + \frac{1}{T} \left\{ H(T, X) - X \frac{\partial H}{\partial X} - H_v(T, P(T, X)) \right\} \right] dX \right] \quad (19)$$

όπου  $S_0 = S(T, X_0)$

$S_v$  και  $H_v$  βρίσκονται από τους πίνακες για τον ατμό.  $H$ ,  $\partial H / \partial X$  και  $P(T, X)$  υπολογίζονται από τις εξισώσεις του σημείου δρόσου, της τάσης ατμών και της ενθαλπίας με τις οποίες δημιουργήθηκαν τα παραπάνω διαγράμματα.

Εφόσον η εντροπία για συγκέντρωση 50% διαλύματος στους 0 °C ορίστηκε 0, η εντροπία σε οποιαδήποτε θερμοκρασία θα βρίσκεται ολοκληρώνοντας τη σχέση (11):

$$S(T, 50) = \int_0^T \frac{Cp(t, 50)}{t + 273.15} dt$$

Η εξίσωση του Rockenfeller μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ειδική θερμοχωρητικότητα, η εξίσωση (19) μπορεί να ληθεί γραφικά θέτοντας όπου  $S_0$  το  $S(T, 50)$  και έτσι βρίσκεται η εντροπία για κάθε συγκέντρωση.

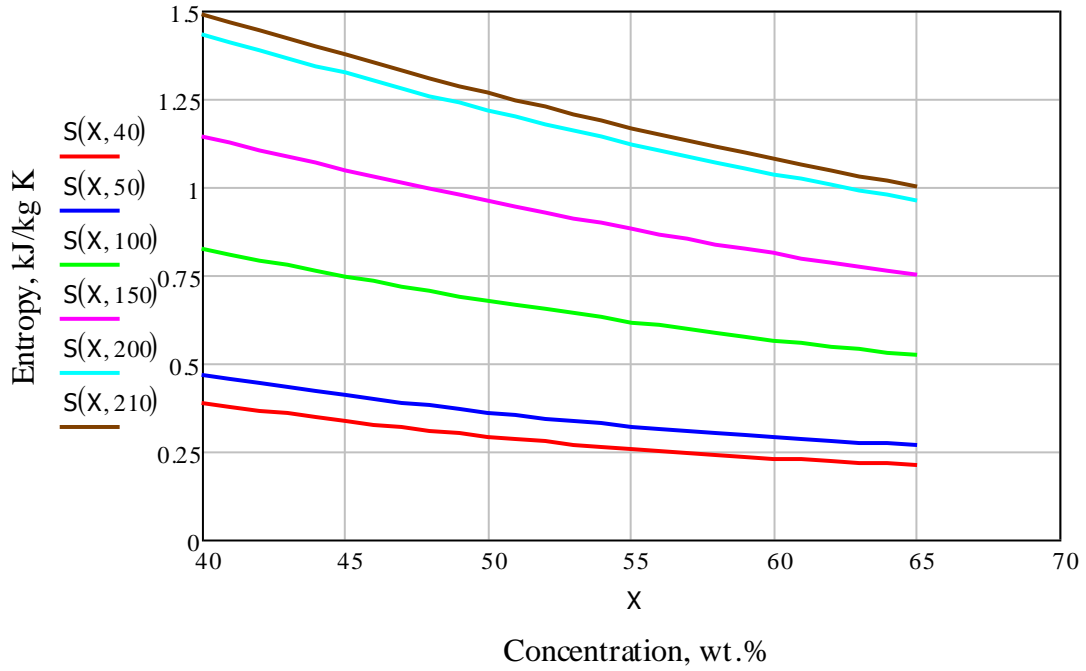
Έτσι η υπολογισμένη εντροπία ενός διαλύματος LiBr μπορεί να βρεθεί από την παρακάτω εξίσωση στην οποία η εξάρτηση της εντροπίας από την πίεση θεωρείται αμελητέα.

$$S = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 B_{ij} X^j T^i$$

με  $B_{ij}$  να δίνονται στον πίνακα 26.

i	0	1	2	3
$B_{i0}$	$5.127558 \cdot 10^{-1}$	$1.226780 \cdot 10^{-2}$	$-1.364895 \cdot 10^{-5}$	$1.021501 \cdot 10^{-8}$
$B_{i1}$	$-1.393954 \cdot 10^{-2}$	$-9.156820 \cdot 10^{-5}$	$1.068904 \cdot 10^{-7}$	0
$B_{i2}$	$2.924145 \cdot 10^{-5}$	$1.820453 \cdot 10^{-8}$	$-1.381109 \cdot 10^{-9}$	0
$B_{i3}$	$9.035697 \cdot 10^{-7}$	$-7.991806 \cdot 10^{-10}$	$1.529784 \cdot 10^{-11}$	0

Πίνακας 26: Παράμετροι για την εξίσωση της εντροπίας διαλύματος LiBr



Διάγραμμα 51: Εντροπία υδατικών διαλυμάτων LiBr

#### 4.2.5 Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα των διαλυμάτων LiBr συσχετίζεται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση με την παρακάτω σχέση:

$$\lambda_{LiBr}(T, X) = A(T) + B(T) \cdot X + C(T) \cdot X^2$$

όπου:

$$A(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

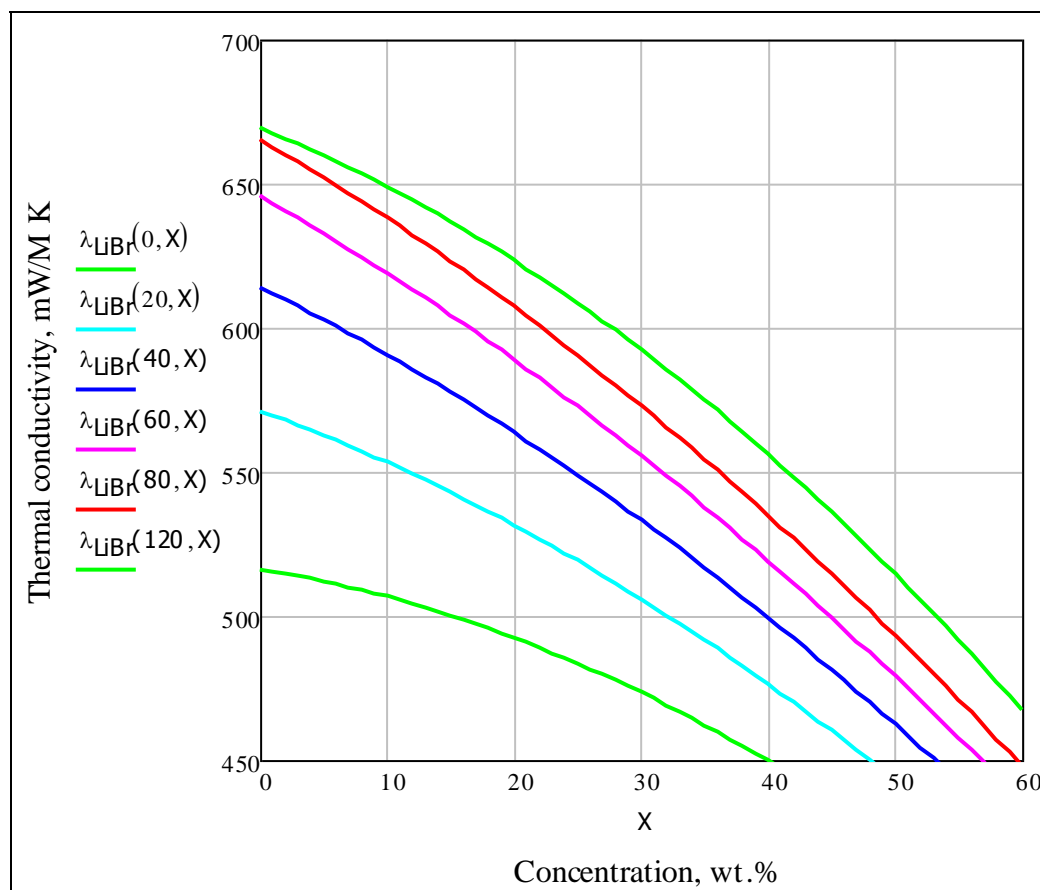
$$B(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$$

$$C(T) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2$$

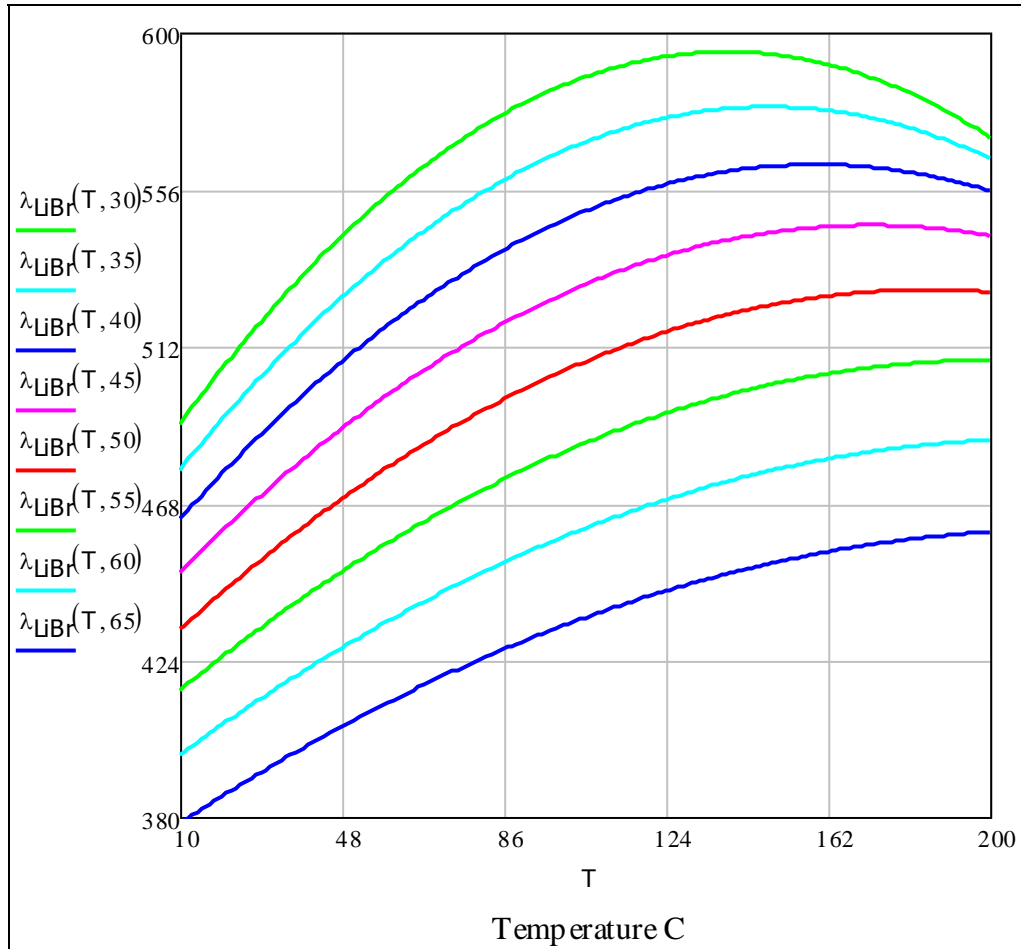
με τους συντελεστές  $a_i, b_i, c_i$  να δίνονται στον πίνακα 27.

i	i=0	i=1	i=2
$a_i$	-1407.5255	11.051253	$-1.4674147 \cdot 10^{-2}$
$b_i$	38.98555	-0.24047484	$3.4807273 \cdot 10^{-4}$
$c_i$	-0.26502516	$1.5191536 \cdot 10^{-3}$	$-2.3226242 \cdot 10^{-6}$

Πίνακας 27: Παράμετροι για την εξίσωση της εντροπίας του διαλύματος LiBr



Διάγραμμα 52:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων LiBr για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 53:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων LiBr για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.2.6 Πυκνότητα διαλύματος

Η πυκνότητα των διαλυμάτων LiBr συσχετίζεται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση με την παρακάτω σχέση:

$$\rho_{LiBr}(X, T) = A(X) + B(X) \cdot T + C(X) \cdot T^2$$

όπου:

$$A(X) = \sum_{i=0}^2 (A_i \cdot X^i)$$

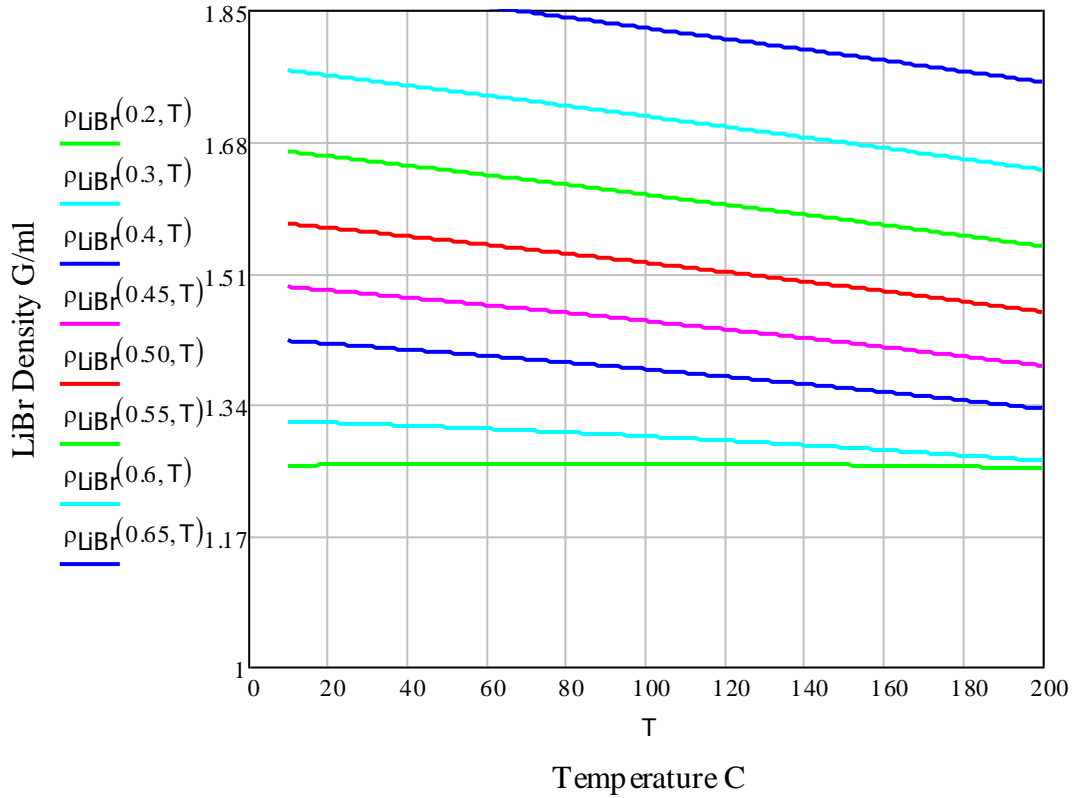
$$B(X) = \left( \sum_{i=0}^2 (B_i \cdot X^i) \right) \cdot 10^{-3}$$

$$C(X) = \left( \left( \sum_{i=0}^2 C_i \cdot X^i \right) \right) \cdot 10^{-6}$$

με τους συντελεστές  $A_i, B_i, C_i$  να δίνονται στον πίνακα 28.

i	i=0	i=1	i=2
A <sub>i</sub>	1.09763	0.679620	-0.035097
B <sub>i</sub>	0.071244	-1.48247	-3.24312
C <sub>i</sub>	-0.035097	-3.24312	4.97020

Πίνακας 28: Παράμετροι για την εξίσωση της εντροπίας του διαλύματος LiBr



Διάγραμμα 54: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων LiBr

#### 4.2.7 Συνεκτικότητα

Η συνεκτικότητα των διαλυμάτων LiBr συσχετίζεται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση με την παρακάτω σχέση:

$$\ln \mu_{LiBr}(X, T) = A(X) + \frac{B(X)}{T} + C(X) \cdot \ln T$$

όπου:

$$A(X) = \left( \sum_{i=1}^3 (a_i \cdot X^i) \right) \cdot 10^3$$

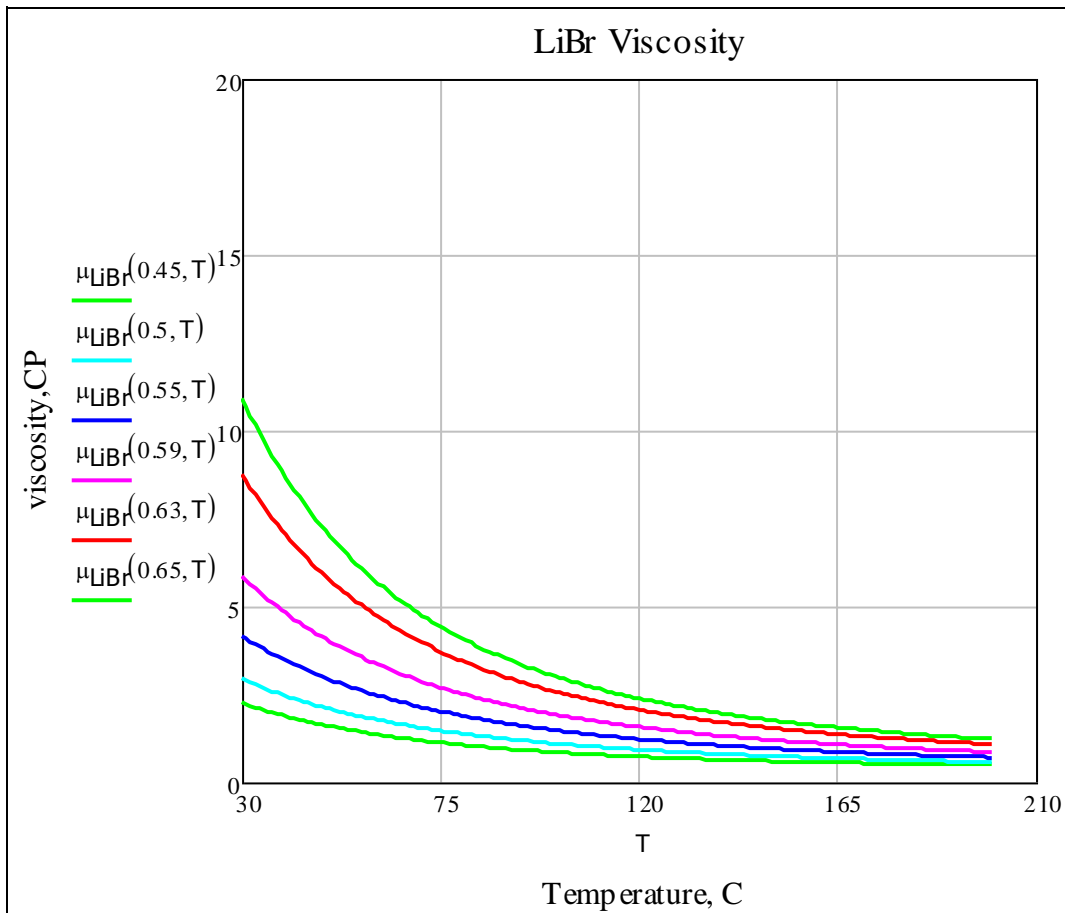
$$B(X) = \left( \sum_{i=1}^3 (b_i \cdot X^i) \right) \cdot 10^4$$

$$C(X) = \left( \sum_{i=1}^3 (c_i \cdot X^i) \right) \cdot 10^2$$

με τους συντελεστές  $A_i, B_i, C_i$  να δίνονται στον πίνακα 29.

i	i=0	i=1	i=2
$A_i$	-0.494122	2.86064	0.703848
$B_i$	1.63967	-9.34568	-2.35014
$C_i$	-1.45110	8.52755	2.07809

Πίνακας 29: Παράμετροι για την εξίσωση της συνεκτικότητας του διαλύματος LiBr



Διάγραμμα 55: Συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων LiBr

### 4.3 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων ιωδιούχου λιθίου

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών είναι χρήσιμες στη χημική βιομηχανία, στη διαδικασία της αφαλάτωσης, στη γεωχημεία και στις μελέτες της απόδοσης των αντλιών απορρόφησης θερμότητας.

Τα υδατικά διαλύματα ιωδιούχου λιθίου έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και πολλά χρόνια στον κλιματισμό για να παράγουν ψύξη μέσω ενός απορροφητικού κύκλου. Το μέσο απορρόφησης είναι ένα υδατικό διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης LiI και το ψυκτικό υγρό είναι το ίδιο το νερό. Έτσι εξετάζεται η χρήση των υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου στα κλιματιστικά, στην ηλιακή θέρμανση χώρου καθώς και στις αντλίες απορρόφησης θερμότητας. Τα δεδομένα για την τάση ατμών και την ενθαλπία σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των διαλυμάτων είναι απαραίτητα για την κατανόηση των επιδράσεων των βασικών



συνθηκών λειτουργίας, όπως είναι η πίεση, η συγκέντρωση και η θερμοκρασία στα διάφορα μέρη μίας αντλίας απορρόφησης θερμότητας.

#### 4.3.1 Διάγραμμα Duhring

Τα σημεία δρόσου ισχυρών διαλυμάτων δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια από κάποιο γνωστό νόμο. Όμως σύμφωνα με ένα εμπειρικό κανόνα, τον κανόνα του Duhring, ένα διάγραμμα της θερμοκρασίας του διαλύματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του διαλύτη (νερό) στην ίδια πίεση, δίνει μια ευθεία γραμμή.

Σύμφωνα με το νόμο του Duhring, το σημείο κορεσμού των διαλυμάτων είναι γραμμική συνάρτηση του σημείου κορεσμού του διαλύτη του στην ίδια πίεση. Η γραμμική αυτή εξίσωση που εκφράζει τα σημεία δρόσου του διαλύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας του δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$t = A \cdot t' + B \quad (20)$$

όπου A και B είναι οι σταθερές του Duhring για κάθε συγκέντρωση, t είναι η θερμοκρασία κορεσμού του διαλύματος (°C) και t' η θερμοκρασία κορεσμού του νερού(σημείο δρόσου) (°C) για την ίδια πίεση.

Η βάση δεδομένων για την τάση ατμών χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του διαγράμματος Duhring. Τα σημεία δρόσου του διαλύματος Lil υπολογίζονται από τη σχέση (20) για τις παρακάτω σταθερές A,B του Duhring:

$$A = (a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3)$$

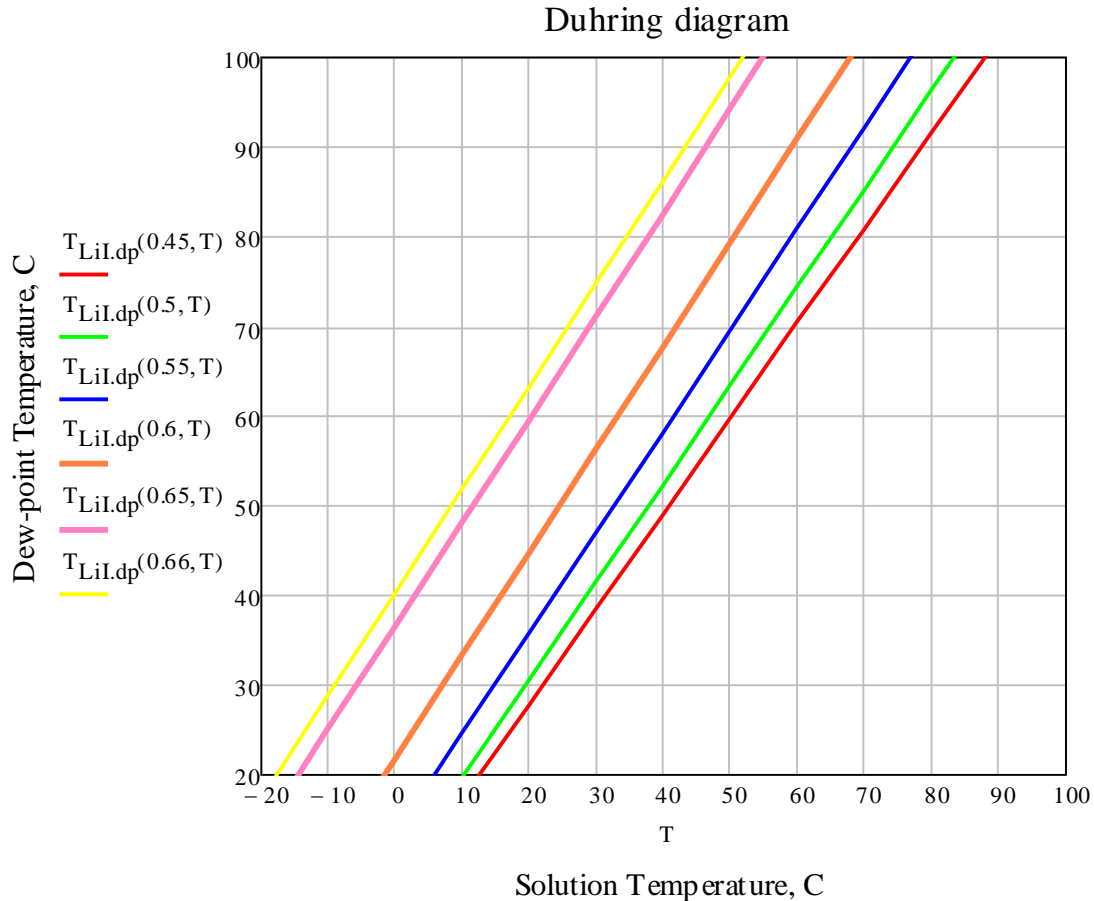
$$B = (b_0 + b_1 X + b_2 X^2 + b_3 X^3)$$

με τους συντελεστές  $a_i$  και  $b_i$  να δίνονται στον πίνακα 30.

i	i=0	i=1	i=2	i=3
$a_i$	2.78969	-0.1127879	$2.341369 \cdot 10^{-3}$	$-1.527498 \cdot 10^{-5}$
$b_i$	-214.5934	14.4620	-0.3229327	$2.458595 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 30: Παράμετροι σταθερών Duhring για το Lil

Τα εύρη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί η παραπάνω εξίσωση, είναι για :  
 θερμοκρασία νερού  $-20 < t' < 100$   
 θερμοκρασία διαλύματος  $20 < t < 100$   
 συγκέντρωση  $45\% < X < 66\%$



Διάγραμμα 56: Duhring για υδατικά διαλύματα LiI

#### 4.3.2 Ειδική Ενθαλπία

Υπάρχουν πολλοί μέθοδοι υπολογισμού των ισοθερμοκρασιακών καμπυλών ενός διαγράμματος ενθαλπίας-εντροπίας. Ο Haltenberger περιέγραψε μια μέθοδο για τον υπολογισμό της ενθαλπίας διαλύματος LiI χρησιμοποιώντας το διάγραμμα Duhring και την ειδική θερμοχωρητικότητα για μια μοναδική συγκέντρωση σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Ο McNeely με μια άλλη μέθοδο για το συγκεκριμένο διάλυμα, από το θερμικό ισοζύγιο της ισόθερμης εξατμίσεως του νερού από μία συγκέντρωση βάσης, έδωσε την παρακάτω εξίσωση:

$$H = \frac{H_0 - \int_{X_0}^X \bar{H} d(1 - X_0 / X)}{(X_0 / X)} \quad (21)$$

όπου:

H=ενθαλπία διαλύματος σε θερμοκρασία t και συγκέντρωση X. (kJ/kg)

H<sub>0</sub>=ενθαλπία στη συγκέντρωση βάσης. (kJ/kg)

X<sub>0</sub>=συγκέντρωση βάσης για το διάλυμα για την οποία είναι γνωστή η θερμοχωρητικότητα.

X=τελική συγκέντρωση αφού το νερό έχει προστεθεί ή εξατμιστεί από τη συγκέντρωση βάσης

w=(1-X<sub>0</sub>/X)=συνολικό νερό που προστέθηκε ή εξατμίστηκε. (kg)

H κατάσταση αναφοράς για μηδενική ενθαλπία ορίζεται στους 0 °C για νερό και διάλυμα συγκέντρωσης 50% σε LiI. Επειδή το νερό προστέθηκε ή εξατμίστηκε σε

σταθερή θερμοκρασία, η θερμοκρασία κορεσμού θα πρέπει να ποικίλει για τις ισοθερμοκρασιακές καμπύλες.

Η ενθαλπία της συγκέντρωσης βάσης  $H_0$  υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$H_0 = \int_0^t C_p dt$$

όπου  $C_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα του διαλύματος συγκέντρωσης 50% LiI (kJ/kg °C). Η ειδική θερμοχωρητικότητα του διαλύματος συγκέντρωσης 50% LiI στους 30 °C είναι 2.27 kJ/kg °C. Για μια συγκεκριμένη τιμή της θερμοχωρητικότητας το  $C_p$  δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα με τη θερμοκρασία.

Οι τιμές της μερικής ενθαλπίας  $\bar{H}$  του νερού στο διάλυμα υπολογίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\bar{H} = H_v - \Delta H$$

$$\Delta H = \frac{\Delta H' V T}{A V' T'}$$

όπου:

$\Delta H$ =λανθάνουσα θερμότητα του διαλύματος σε θερμοκρασία  $t$ . (kJ/kg)

$\Delta H'$ = λανθάνουσα θερμότητα του κορεσμένου νερού σε θερμοκρασία  $t$ . (kJ/kg)

$H_v$ =ενθαλπία υπέρθερμου ατμού. (kJ/kg)

$H_v'$ =ενθαλπία κορεσμένου ατμού σε θερμοκρασία  $t'$ . (kJ/kg)

$H_i$ =ενθαλπία νερού σε θερμοκρασία  $t'$ . (kJ/kg)

$V$ =όγκος υπέρθερμου ατμού σε θερμοκρασία  $t$  και πίεση  $P$ . (m<sup>3</sup>/kg)

$V'$ =όγκος κορεσμένου νερού σε θερμοκρασία  $t'$  και πίεση  $P'$ . (m<sup>3</sup>/kg)

$A$ =σταθερά Duhring.

Το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 21 μπορεί να λυθεί είτε γραφικά από το εμβαδόν στη γραφική παράσταση του  $\bar{H}$  με το  $w$ , είτε χρησιμοποιώντας κάποιο πρόγραμμα σε υπολογιστή.

Η βάση δεδομένων για την ενθαλπία προσαρμόστηκε στην παρακάτω πολυωνυμική εξίσωση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων:

$$H = A + Bt + Ct^2$$

με το  $H$  να εκφράζεται σε kJ/kg και τη θερμοκρασία σε °C και:

$$A = -1866.39 + 90.6047X - 1.02477X^2 - (7.31797 \cdot 10^{-3})X^3 + (1.30464 \cdot 10^{-4})X^4$$

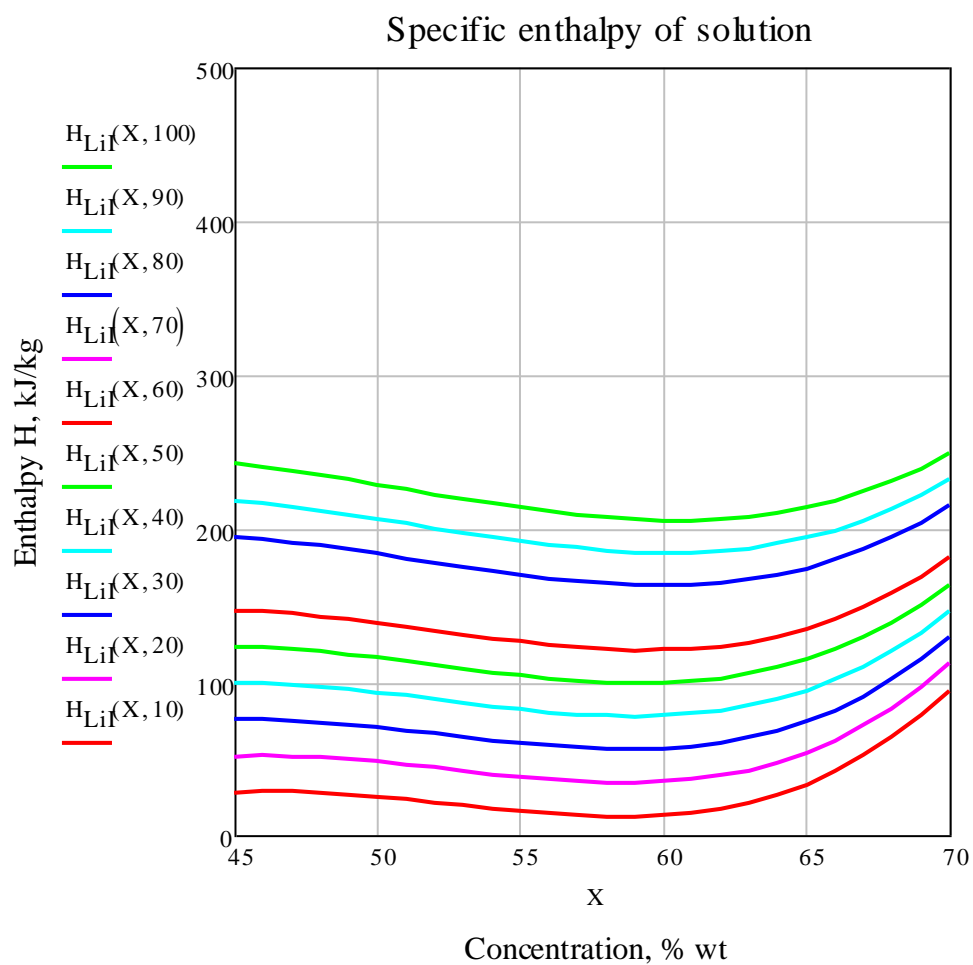
$$B = 15.5379 - 0.602391X + (6.58347 \cdot 10^{-3})X^2 + (3.89723 \cdot 10^{-5})X^3 - (7.19022 \cdot 10^{-7})X^4$$

$$C = (-2.61317 \cdot 10^{-2}) + (1.27119 \cdot 10^{-3})X - (1.40005 \cdot 10^{-5})X^2 - (1.08114 \cdot 10^{-7})X^3 + (1.77816 \cdot 10^{-9})X^4$$

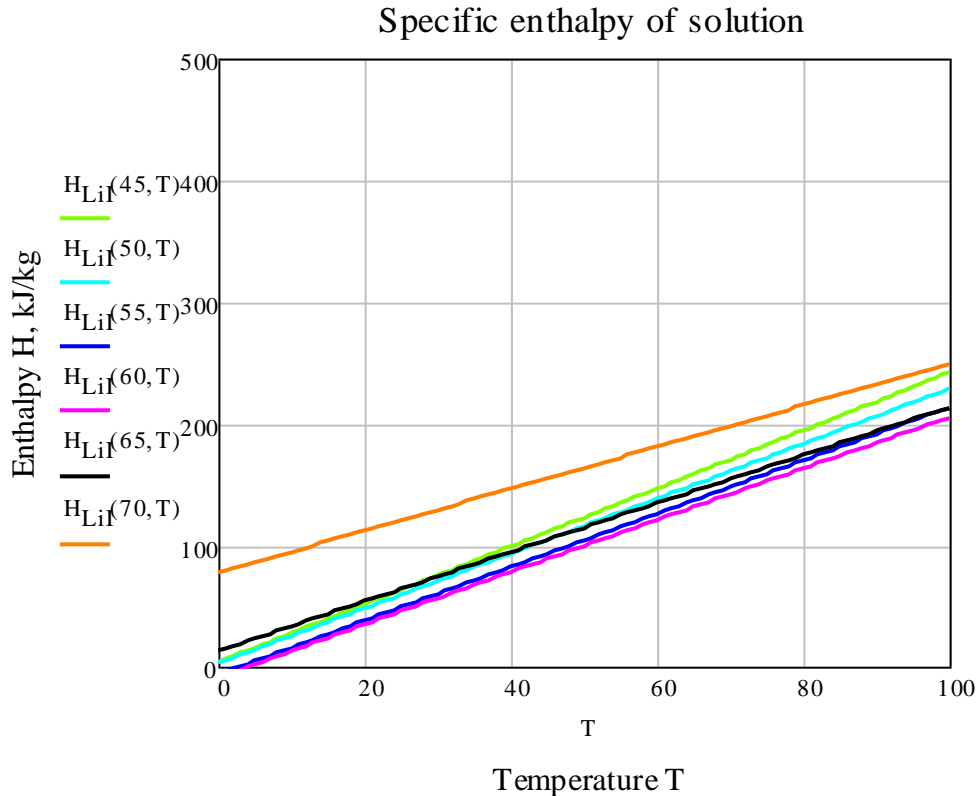
Τα εύρη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί η παραπάνω εξίσωση, είναι για :

θερμοκρασία διαλύματος  $0 < t < 100$

συγκέντρωση  $45\% < X < 70\%$



Διάγραμμα 57:Ειδική ενθαλπία υδατικών διαλυμάτων LiI για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 58:Ειδική ενθαλπία υδατικών διαλυμάτων LiI για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

#### 4.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων αιθυλενογλυκόλης και προπυλενογλυκόλης

Δευτερογενή ψυκτικά υδατικά διαλύματα αλάτων (brines) χρησιμοποιούνται στη ψύξη, στα κλιματιστικά και σε εγκαταστάσεις θέρμανσης, οποτεδήποτε έμμεσες διαδικασίες μεταφοράς θερμότητας λαμβάνουν χώρα και ιδιαίτερα όταν πρέπει να ληφθεί υπόψη ο κίνδυνος παγώματος. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός προϊόντων στην αγορά, εκ των οποίων κάποια χρησιμοποιούνται σε υδατικά διαλύματα και κάποια χωρίς νερό. Κανένα δεν αποτελεί μια καθολική λύση και τα περισσότερα παρουσιάζουν συγκεκριμένα προβλήματα που πρέπει να διευθετηθούν σωστά. Πιο συγκεκριμένα για να αποφευχθεί η διάβρωση στις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα.

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων αλάτων επηρεάζουν τις διεργασίες μεταφοράς ενέργειας και συνεπώς επηρεάζουν και την απόδοση των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού. Έτσι, στο σχεδιασμό και την εκτίμηση της απόδοσης των εξαρτημάτων, των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού, αυτές οι εξωτερικές επιρροές θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες αυτών των αλάτων και αναπτύσσονται παρακάτω.

Τα υδατικά διαλύματα που εξετάζονται εδώ είναι: ethylene glycol( $C_2H_6O_2$ ) και propylene glycol( $C_3H_8O_2$ ), τα οποία και είναι δύο από τα πιο συνηθισμένα αφού χρησιμοποιούνται στην ψύξη, σε αντλίες θερμότητας, σε κλιματιστικά καθώς και σε ηλιακές και θερμικές εφαρμογές.

Πρωτού εξετάσουμε συγκεκριμένες ιδιότητες, απαιτείται να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία ψύξεως για μια ολοκληρωμένη περιγραφή και αναγνώριση των ορίων εφαρμογής των παραπάνω υδατικών διαλυμάτων.

Η θερμοκρασία ψύξεως εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να καθοριστεί από μια εξίσωση της παρακάτω μορφής:

$$\frac{T_f}{273.15} = A_0 + A_1 X + A_2 X^2$$

Η πυκνότητα, η θερμική αγωγιμότητα και η ειδική θερμοχωρητικότητα μπορούν όλες να υπολογιστούν από μια ίδιας μορφής εξίσωση, όπως φαίνεται παρακάτω. (Η ιδιότητα αναπαριστάται με το  $P_x$ ):

$$P_x = A_1 + A_2 X + A_3 \frac{273.15}{T} + A_4 X \frac{273.15}{T} + A_5 \left( \frac{273.15}{T} \right)^2 \quad (22)$$

Το ίδιο ισχύει και αντίστοιχα και για τον υπολογισμό της δυναμική συνεκτικότητα με τον αριθμό Prandtl που μπορούν να υπολογιστούν με μία λίγο διαφορετικής μορφής εξίσωση:

$$\ln P_x = A_1 + A_2 X + A_3 \frac{273.15}{T} + A_4 X \frac{273.15}{T} + A_5 \left( \frac{273.15}{T} \right)^2 \quad (23)$$

Οι εξισώσεις αυτές εφαρμόζονται και για το καθαρό νερό στα όρια της μηδενικής συγκέντρωσης.

Οι παράμετροι των δύο παραπάνω εξισώσεων δίνονται για κάθε ιδιότητα των δύο διαλυμάτων στους πίνακες 31 και 32.

Αριθμός παραμέτρου	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (kJ/kg K)	$\lambda$ (W/m K)	$\mu$ (Pa s)	Pr	$T_f$ (K)
0						1.0
1	658.49825	5.36449	0.83818	-4.63024	3.96951	-0.06982
2	-54.81501	0.78863	-1.37620	-2.14817	0.70076	-0.35780
3	664.71643	-2.59001	-0.07629	-12.70106	-12.98045	
4	232.72605	-2.73187	1.07720	5.40536	2.64789	
5	-322.61661	1.43759	-0.20174	10.98990	11.58900	

Πίνακας 31: Παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου για τα υδατικά διαλύματα ETHYLENE GLYCOL

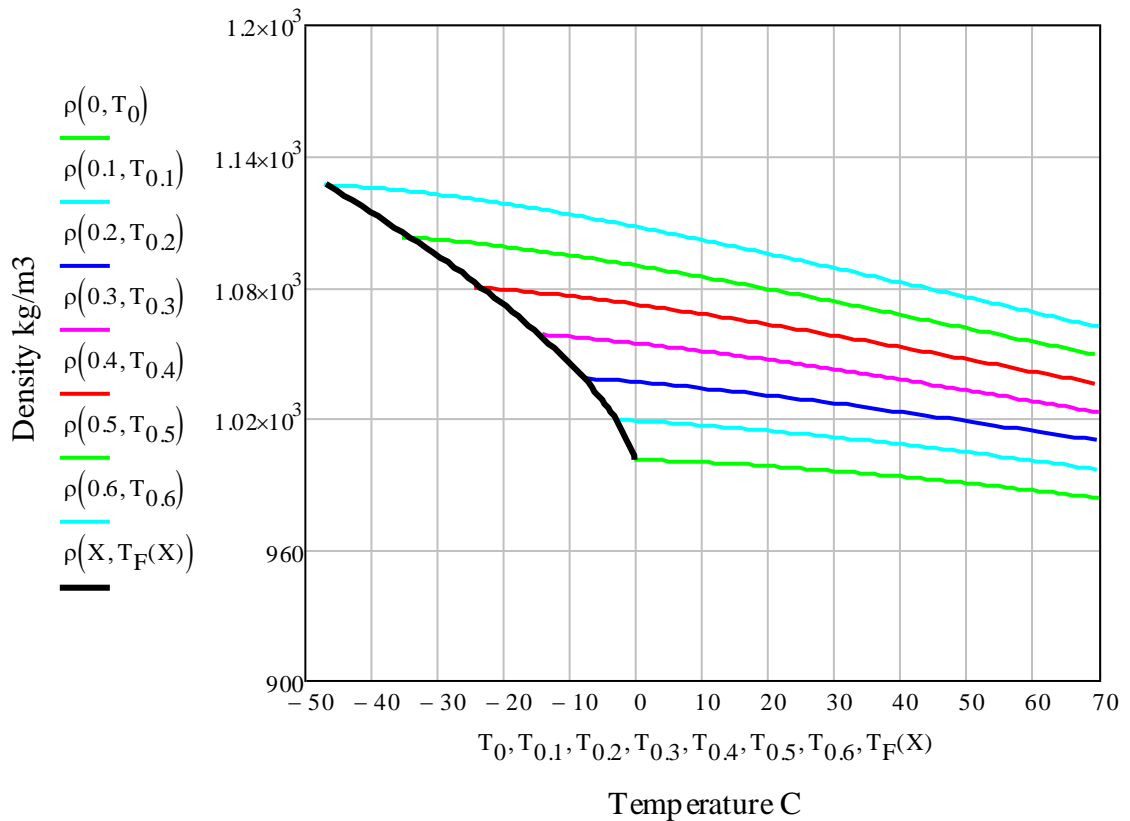
Αριθμός παραμέτρου	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> (kJ/kg K)	$\lambda$ (W/m K)	$\mu$ (Pa s)	Pr	T <sub>f</sub> (K)
0						1.0
1	508.41109	4.47642	1.18886	-1.02798	6.66139	-0.03736
2	-182.40820	0.60863	-1.49110	-10.03298	-6.99440	-0.40050
3	965.76507	-0.71497	-0.69682	-19.93497	-18.55114	
4	280.29104	-1.93855	1.13633	14.65802	12.04640	
5	-472.22510	0.47873	0.06735	14.62050	14.47735	

Πίνακας 32: Παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου για τα υδατικά διαλύματα PROPYLENE GLYCOL

Έτσι με βάση τις εξισώσεις (22) και (23) ακολουθούν τα διαγράμματα για τις πέντε αυτές ιδιότητες:

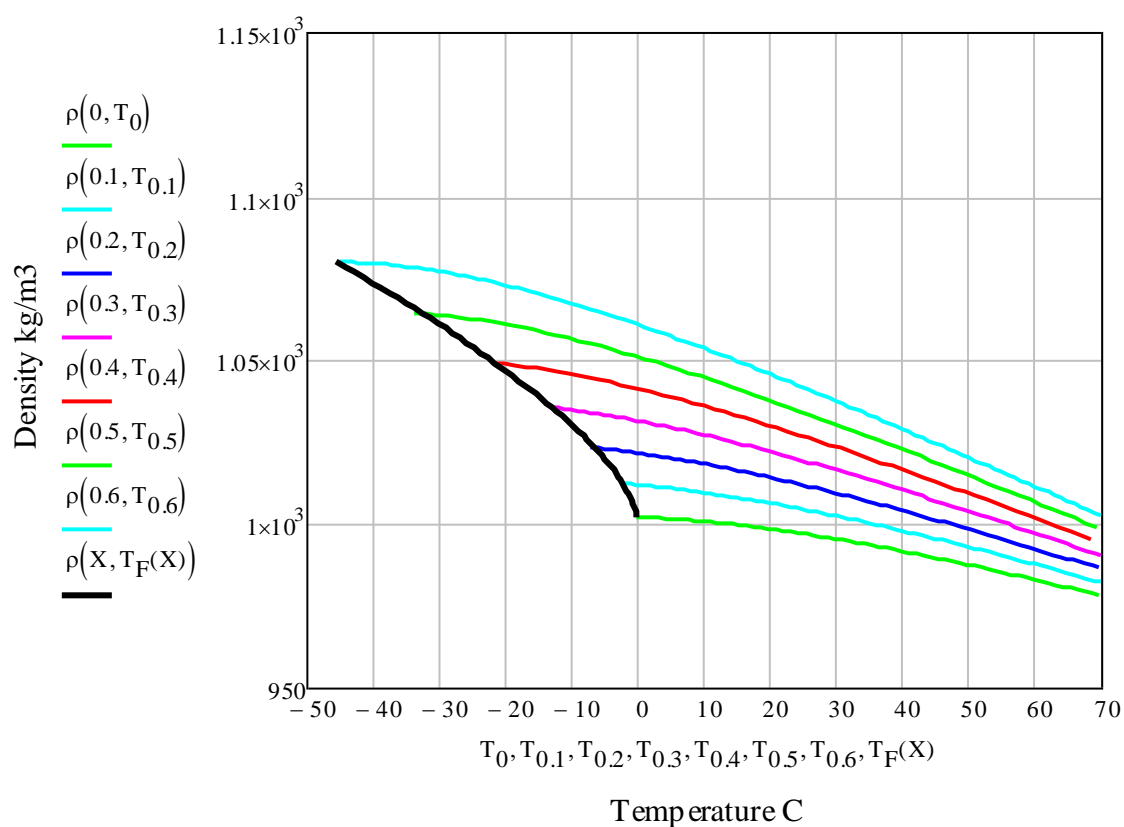
#### 4.4.1 Πυκνότητα διαλύματος

Για την αιθυλενογλυκόλη:



Διάγραμμα 59: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων ETHYLENE GLYCOL

Για την προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα:

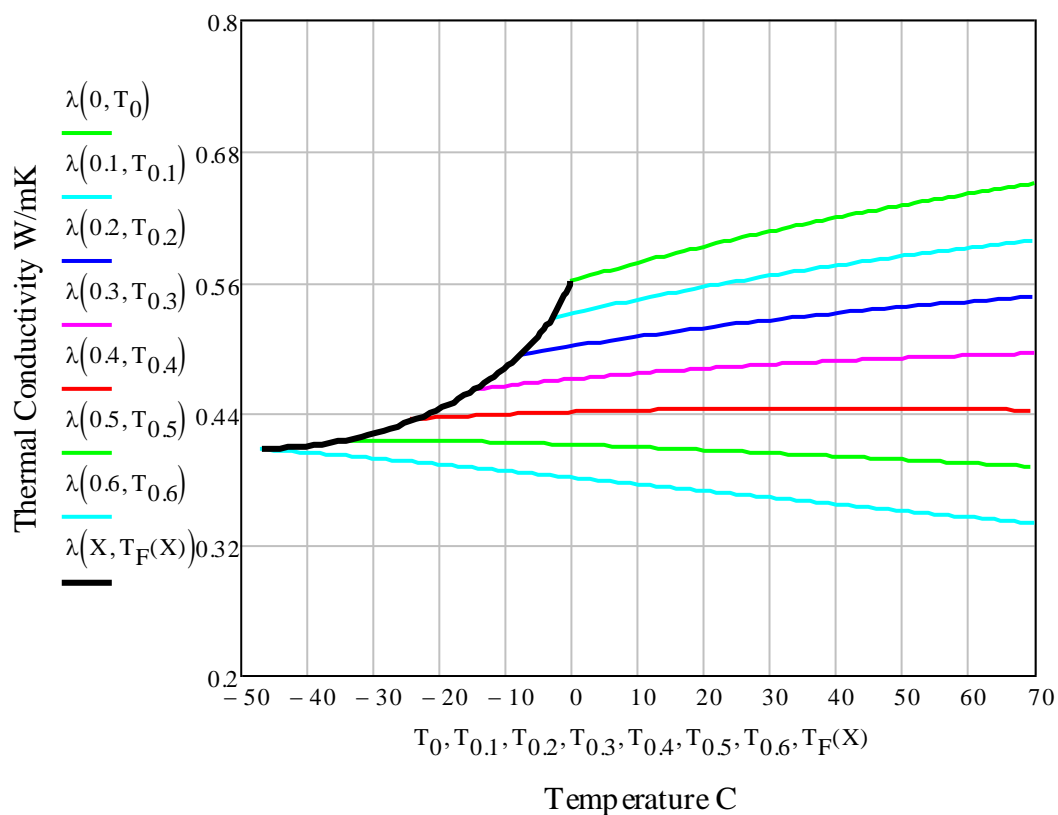


Διάγραμμα 60: Πυκνότητα υδατικών διαλυμάτων PROPYLENE GLYCOL



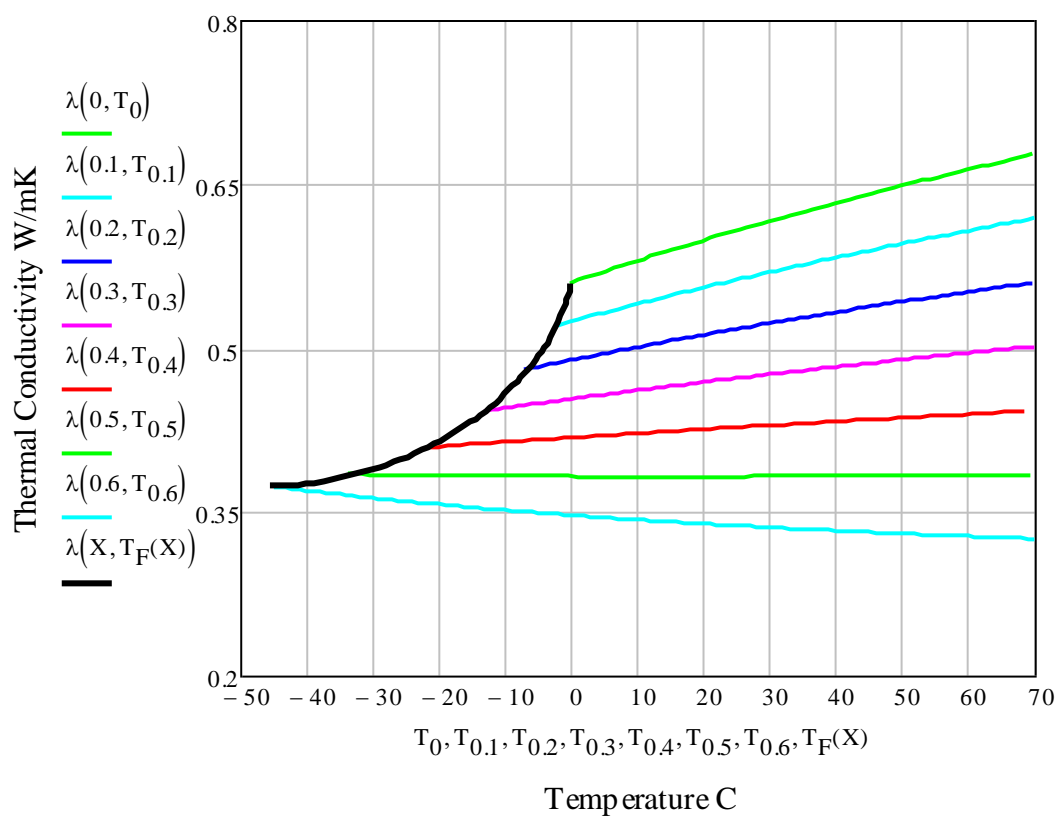
#### 4.4.2 Θερμική αγωγιμότητα

Για την αιθυλενογλυκόλη:



Διάγραμμα 61:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων ETHYLENE GLYCOL

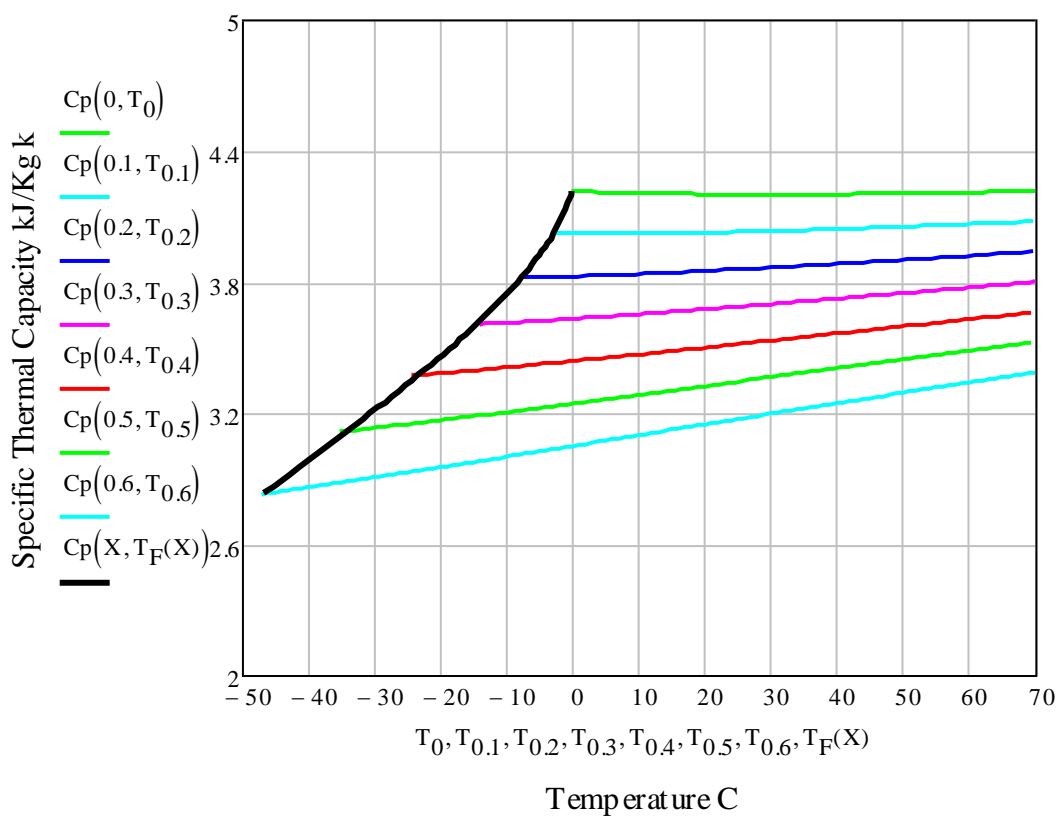
Για την προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα:



Διάγραμμα 62:Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων PROPYLENE GLYCOL

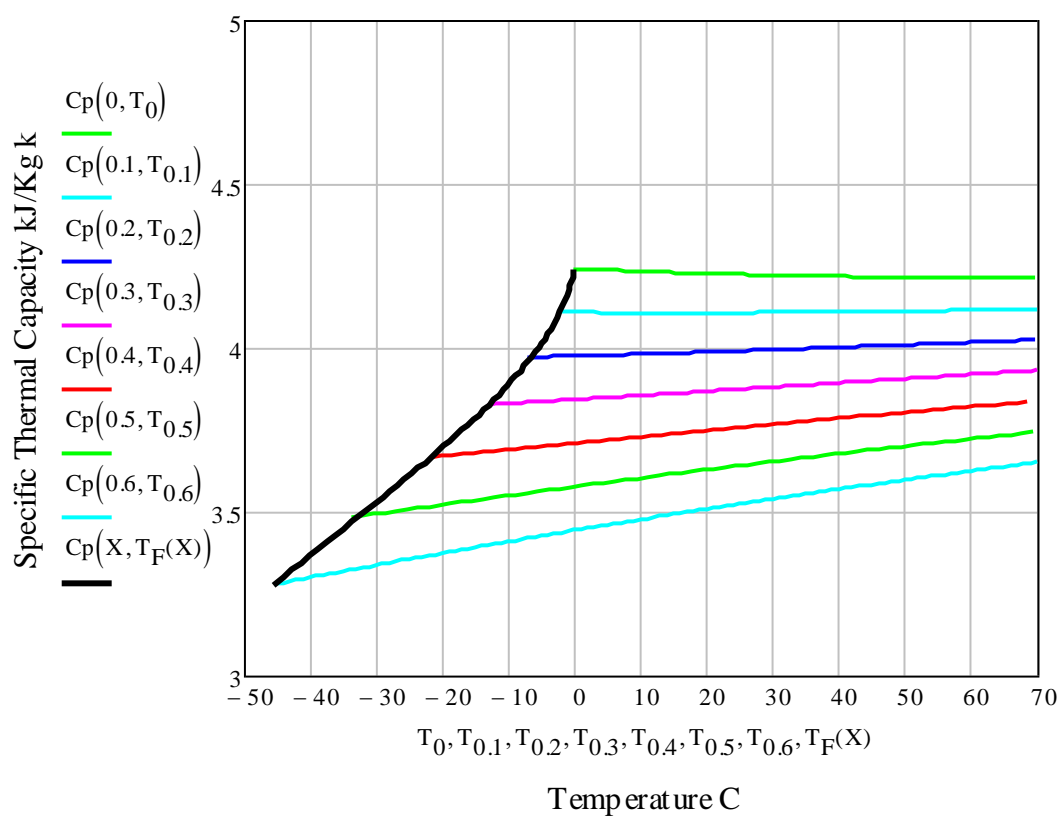
#### 4.4.3 Ειδική θερμοχωρητικότητα

Για την αιθυλενογλυκόλη:



Διάγραμμα 63:Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων ETHYLENE GLYCOL

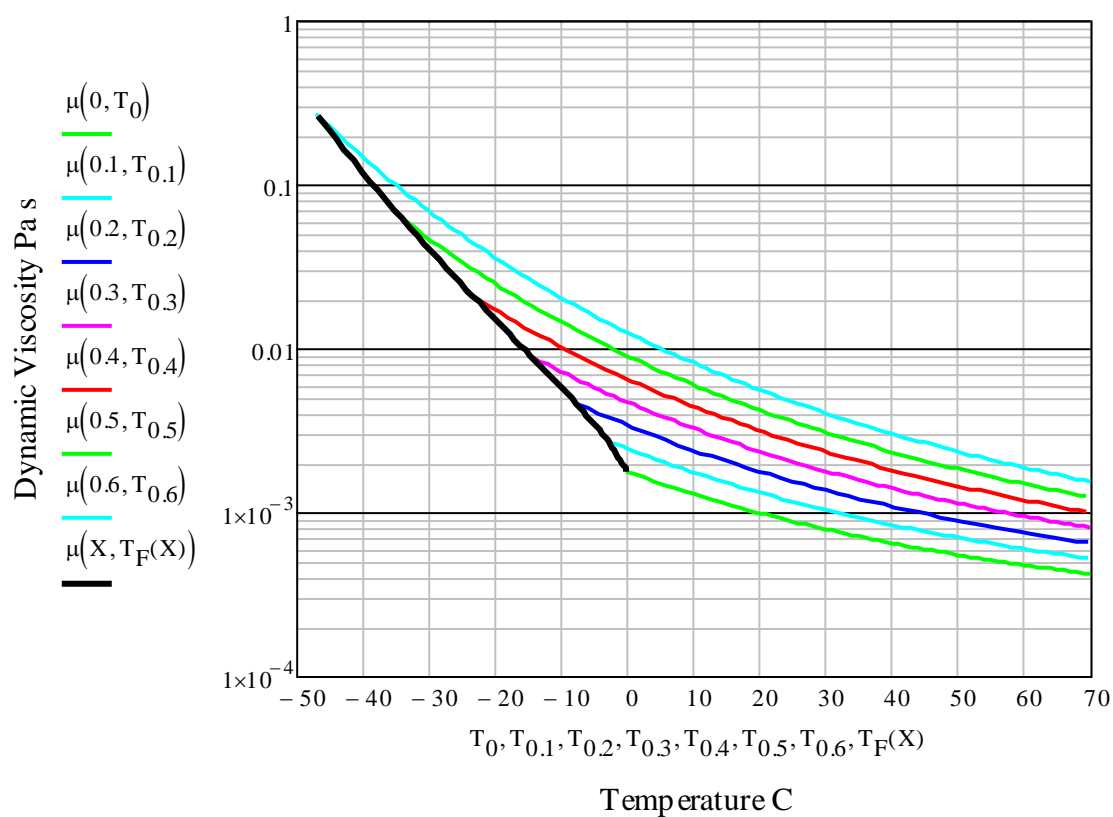
Για την προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα:



Διάγραμμα 64:Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων PROPYLENE GLYCOL

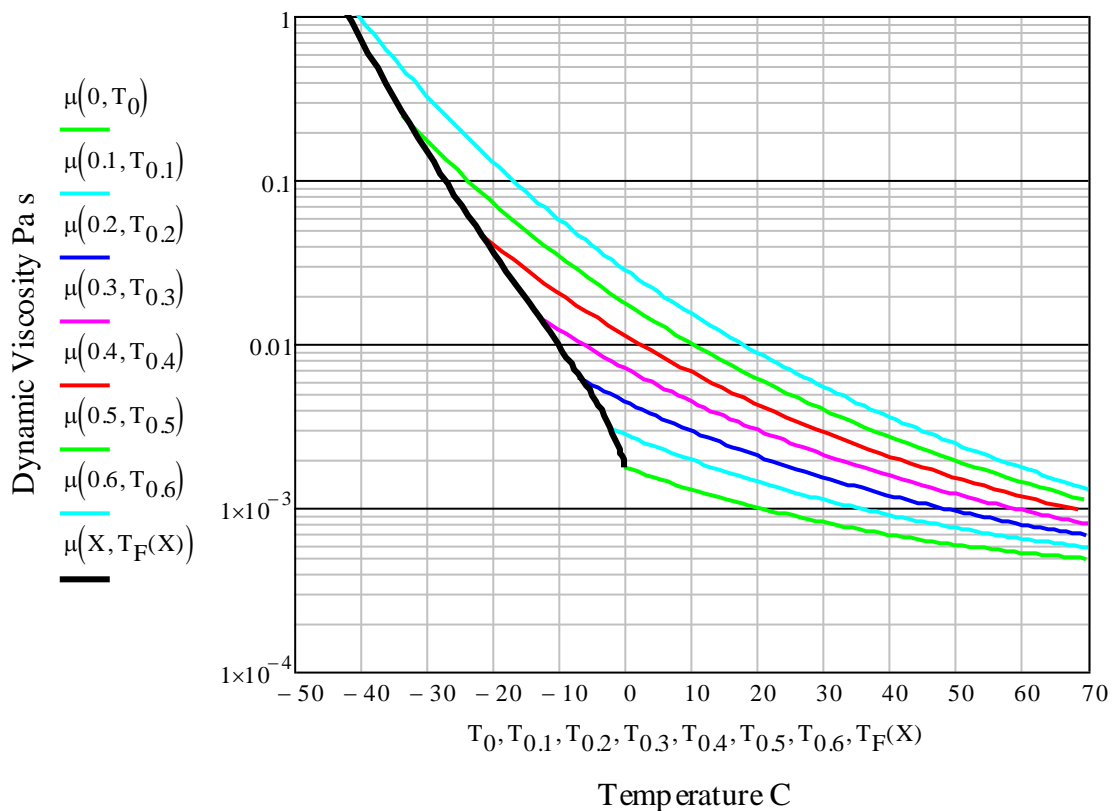
#### 4.4.4 Δυναμική Συνεκτικότητα

Για την αιθυλενογλυκόλη:



Διάγραμμα 65: Δυναμική συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων ETHYLENE GLYCOL

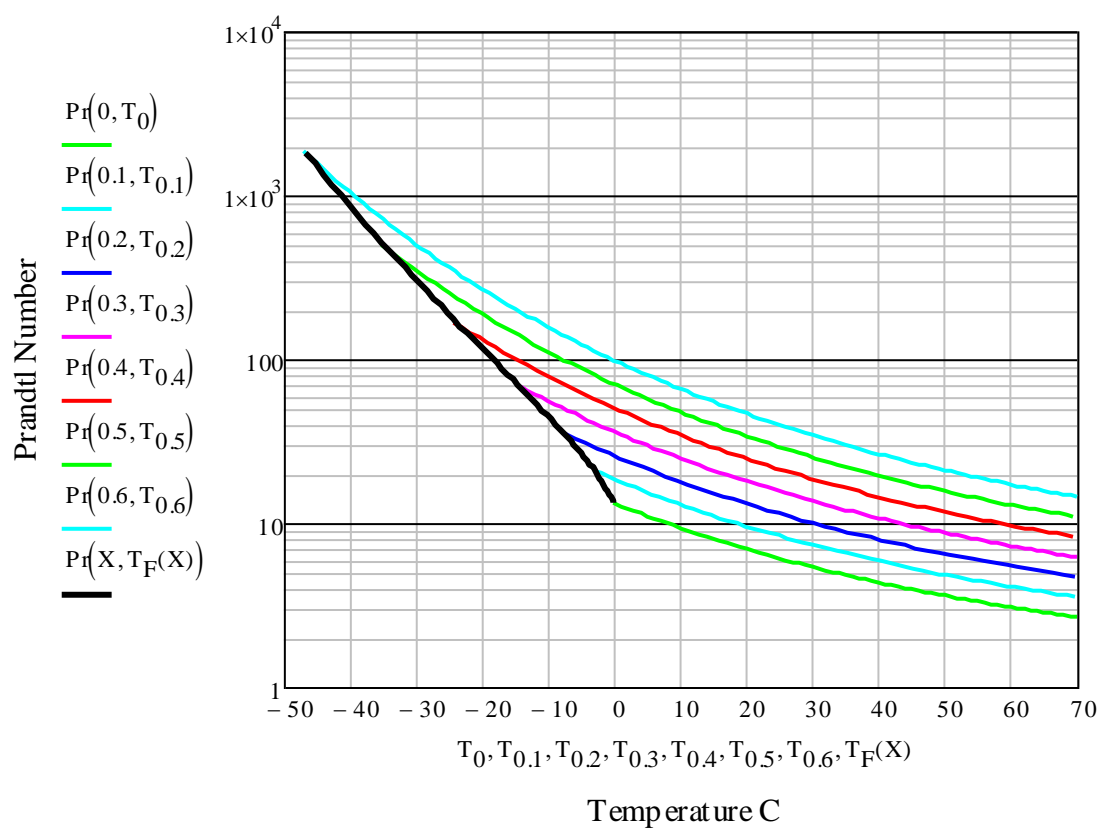
Για την προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα:



Διάγραμμα 66: Δυναμική συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων PROPYLENE GLYCOL

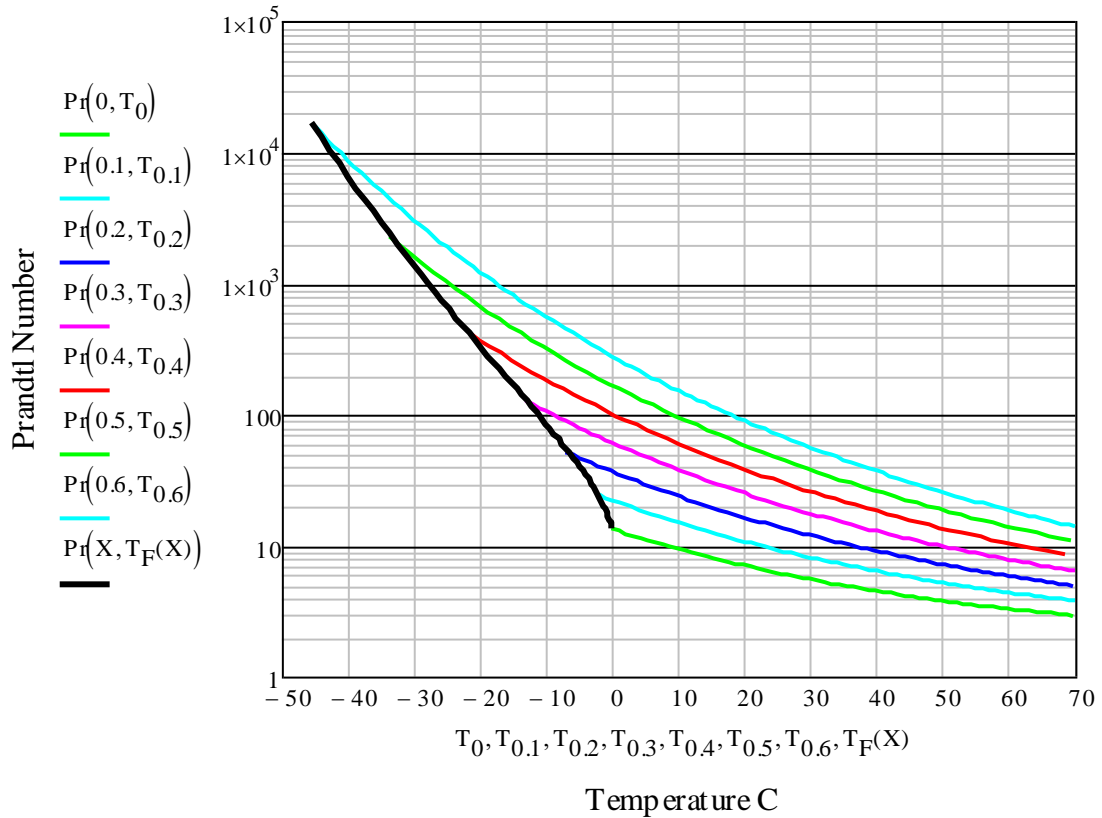
#### 4.4.5 Αριθμός Prandtl

Για την αιθυλενογλυκόλη:



Διάγραμμα 67: Αριθμός Prandtl υδατικών διαλυμάτων ETHYLENE GLYCOL

Για την προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα:



Διάγραμμα 68: Αριθμός Prandtl υδατικών διαλυμάτων PROPYLENE GLYCOL

#### 4.4.6 Συντελεστής θερμικής διαστολής

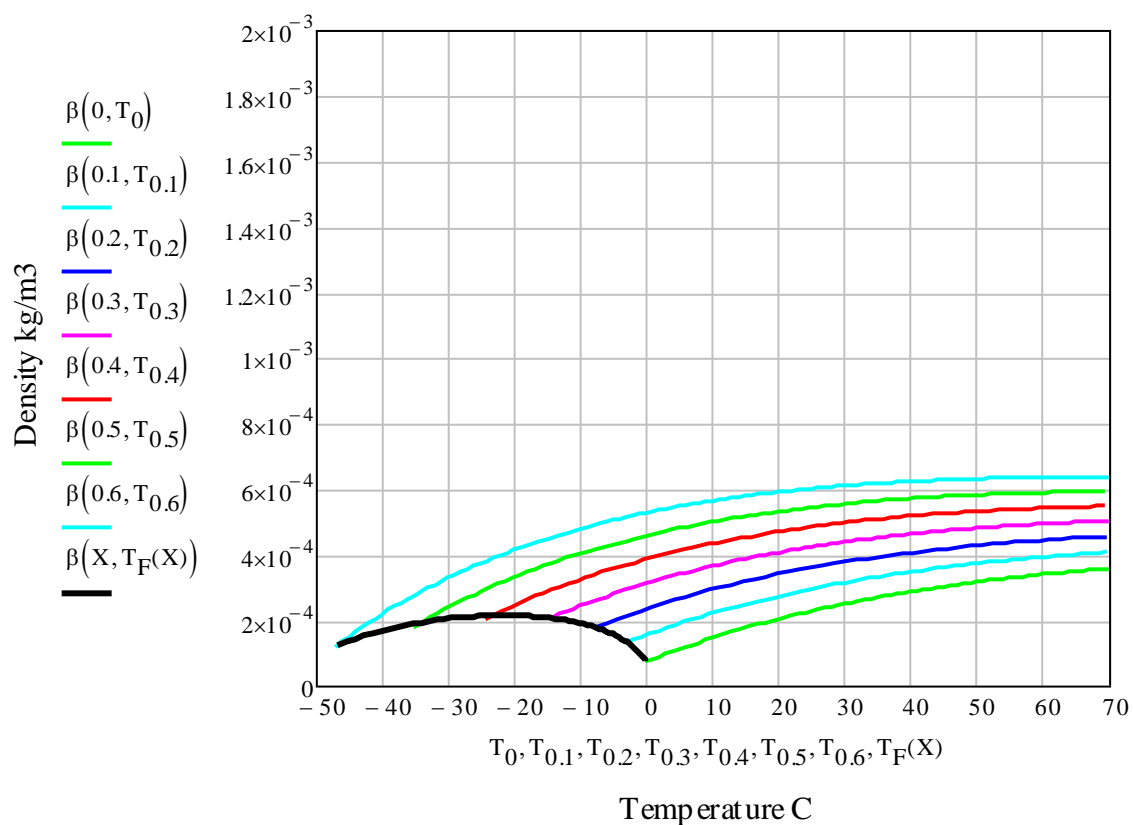
Εξαιτίας του γεγονότος ότι στις περισσότερες εφαρμογές που χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα αλάτων (brines) παρουσιάζονται μικρές έως μέτριες θερμοκρασιακές μεταβολές, είναι απαραίτητη η ύπαρξη δοχείων διαστολής για να απορροφάται η συστολή και η διαστολή του όγκου των διαλυμάτων εξαιτίας αυτών των θερμοκρασιακών μεταβολών. Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε τον όγκο αυτών των δοχείων διαστολής είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το συντελεστή θερμικής διαστολής  $\beta$  των διαλυμάτων, ο οποίος ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\beta_{P,X} = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P,X} = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P,X}$$

με την παράγωγο να υπολογίζεται από την εξίσωση της πυκνότητας.

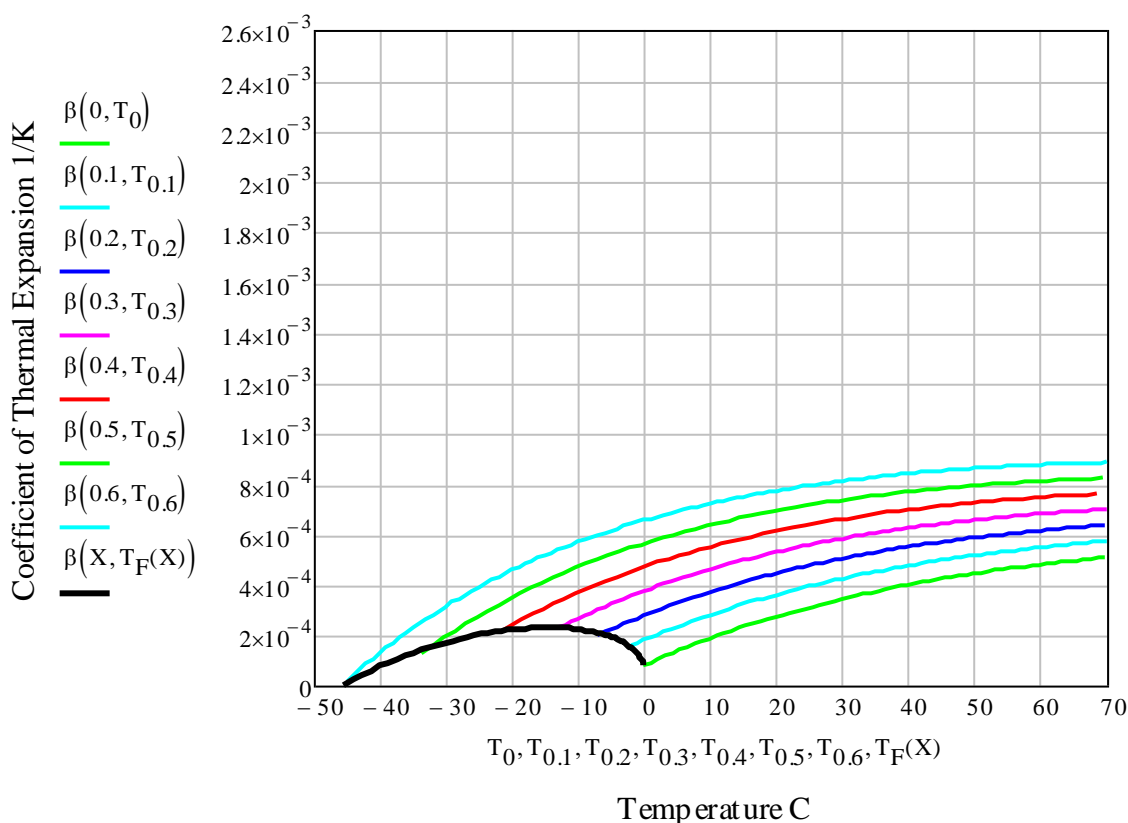


Για την αιθυλενογλυκόλη:



Διάγραμμα 69: Συντελεστής θερμικής διαστολής υδατικών διαλυμάτων ETHYLENE GLYCOL

Για την προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα:



Διάγραμμα 70: Συντελεστής θερμικής διαστολής υδατικών διαλυμάτων PROPYLENE GLYCOL

#### 4.5 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων τριαιθυλενογλυκόλης

Η αφύγρανση του φυσικού αερίου είναι μια σημαντική διαδικασία στην επεξεργασία του φυσικού αερίου και στη βιομηχανία του κλιματισμού γενικότερα. Σε αυτή την διαδικασία της αφύγρανσης, οι υδρατμοί απομακρύνονται από τα ρεύματα του φυσικού αερίου για μετέπειτα οικιακή χρήση του ή για μεταγενέστερη επεξεργασία του. Το επίπεδο των υδρατμών στο φυσικό αέριο πρέπει να διατηρείται κάτω από μια ορισμένη τιμή για να εμποδίζεται ο σχηματισμός ένυδρων ουσιών και να ελαχιστοποιείται η διάβρωση στους αγωγούς μεταφοράς. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την αφύγρανση του φυσικού αερίου είναι μέσω της απορρόφησης του νερού με τη χρησιμοποίηση της triethylene glycol (TEG). Αρκετοί τύποι γλυκόλης χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, αφού πρόκειται για αποτελεσματικά υγρά αφυγραντικά υλικά (desiccants) εξαιτίας των ιδιοτήτων που έχουν (υψηλή υγροσκοπική ιδιότητα, χαμηλή τάση ατμών, υψηλό σημείο βρασμού και χαμηλή διαλυτότητα στο φυσικό αέριο). Οι τέσσερις τύποι γλυκόλης που χρησιμοποιούνται για την αφύγρανση του φυσικού αερίου είναι : ethylene glycol(EG), diethylene glycol(DEG), triethylene glycol(TEG), tetraethylene glycol(TREG). Η TEG( $C_6H_{14}O_4$ ) χρησιμοποιείται σε ποσοστό 95% στις μονάδες αφύγρανσης φυσικού αερίου.

#### 4.5.1 Τάση ατμών

Η τάση ατμών του υδατικού διαλύματος τριαιθυλενογλυκόλης μετρήθηκε και τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω:

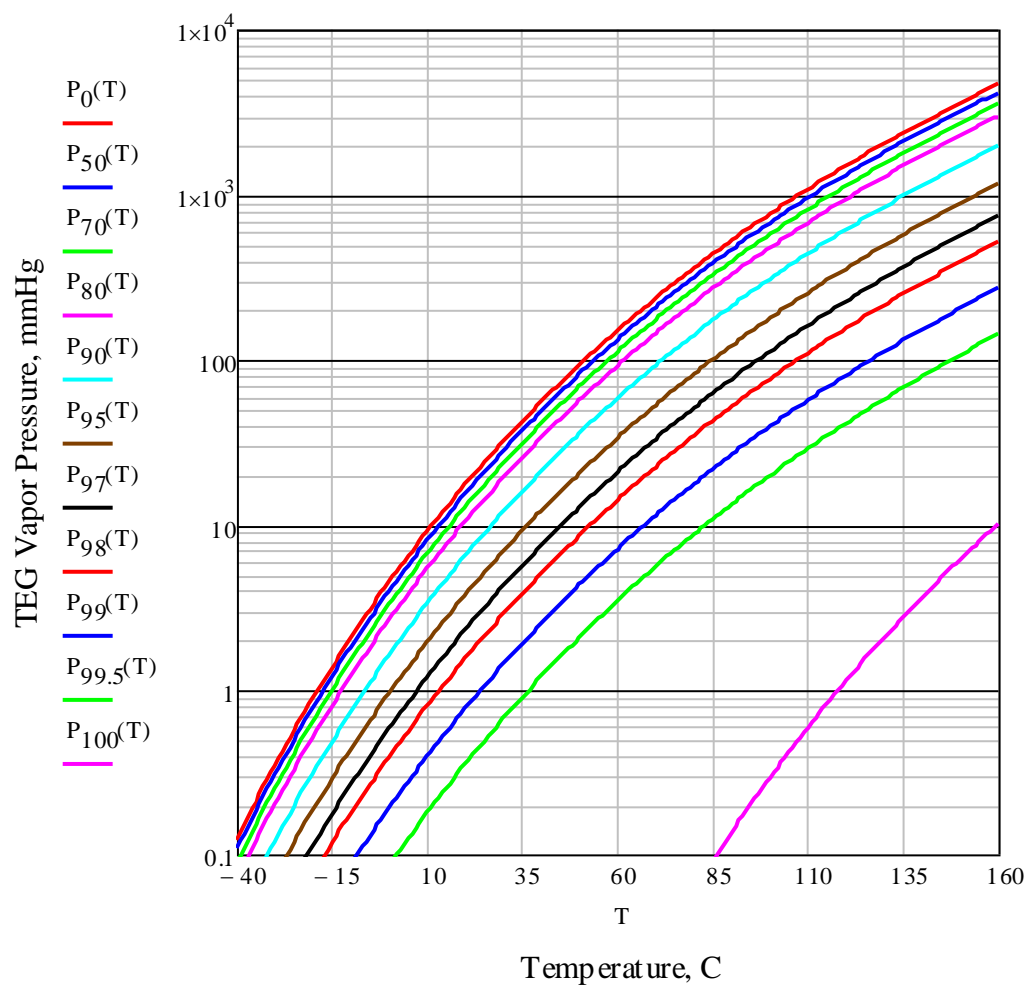
$$\log P = A - B/(T + C)$$

όπου P η τάση ατμών του υδατικού διαλύματος TEG σε mm Hg και T η θερμοκρασία σε °C.

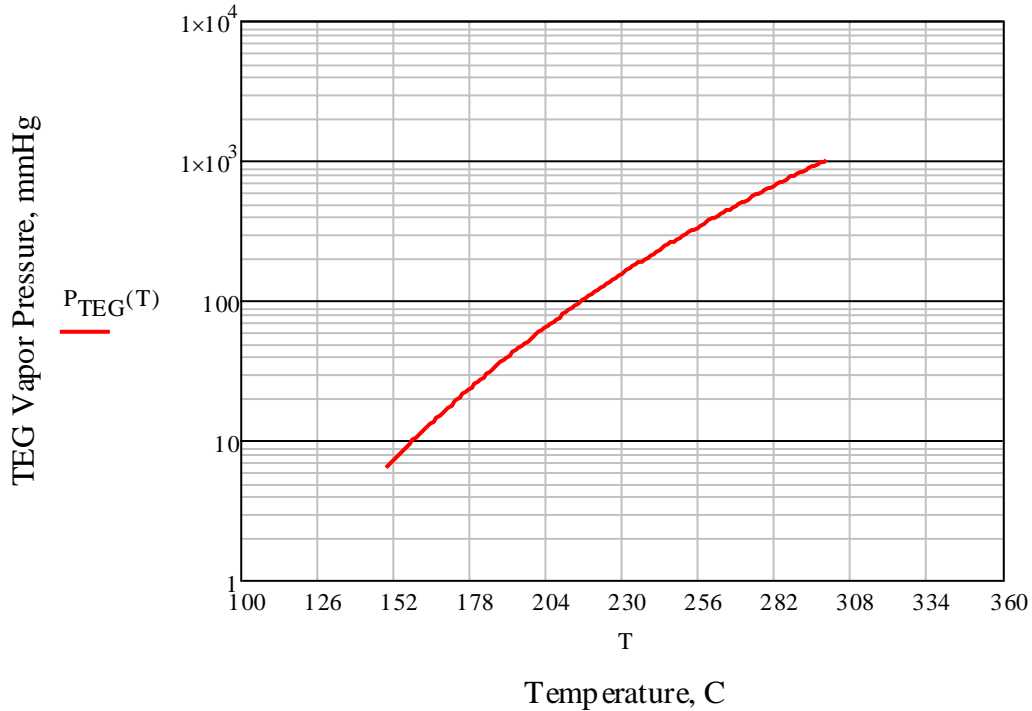
Οι συντελεστές A,B,C είναι οι σταθερές της παραπάνω εξίσωσης που είναι διαφορετικές για κάθε συγκέντρωση τριαιθυλενογλυκόλης στο υδατικό διάλυμα και δίνονται στον πίνακα 33:

TEG, wt.%	A	B	C
0	7.959199	1663.545	227.575
50	7.922294	1671.501	228.031
70	7.878546	1681.363	228.237
80	7.837076	1697.006	228.769
90	7.726126	1728.047	229.823
95	7.620215	1806.257	236.227
97	7.495349	1841.522	238.048
98	7.404435	1881.474	240.666
99	7.211145	1926.114	242.799
99.5	7.042989	1970.802	242.865
100	7.472115	2022.989	152.573

Πίνακας 33: Σταθερές για τον υπολογισμό της τάσης ατμών υδατικών διαλυμάτων TEG



Διάγραμμα 71: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων TEG για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 72: Τάση ατμών υδατικών διαλυμάτων TEG

#### 4.5.2 Ειδικό Βάρος

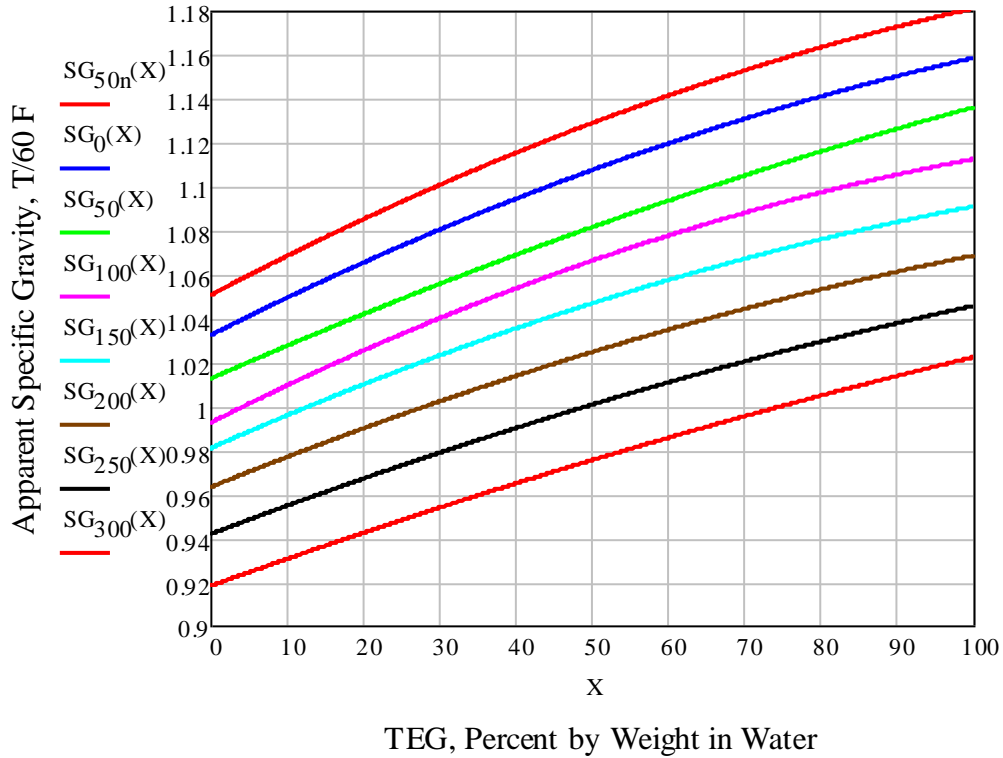
Παρακάτω υπολογίζεται το ειδικό βάρος των διαλυμάτων TEG για θερμοκρασία αναφοράς του νερού 60 °F σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από -50 έως 300 °F και σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα της TEG στο διάλυμα:

$$SpecificGravity = A + BX + CX^2$$

όπου X η κατά βάρος περιεκτικότητα της TEG στο διάλυμα με τους σταθερούς συντελεστές A,B,C να λαμβάνουν τις τιμές του πίνακα 34 ανάλογα με τη θερμοκρασία του διαλύματος.

T, °F	A	B	C
-50	1.0502	1.8268*10 <sup>-3</sup>	-5.2009*10 <sup>-6</sup>
0	1.0319	1.7466*10 <sup>-3</sup>	-4.8304*10 <sup>-6</sup>
50	1.0121	1.5247*10 <sup>-3</sup>	-2.8794*10 <sup>-6</sup>
100	0.9920	1.7518*10 <sup>-3</sup>	-5.4955*10 <sup>-6</sup>
150	0.9804	1.5410*10 <sup>-3</sup>	-4.3884*10 <sup>-6</sup>
200	0.9627	1.4068*10 <sup>-3</sup>	-3.5089*10 <sup>-6</sup>
250	0.9413	1.3205*10 <sup>-3</sup>	-2.7991*10 <sup>-6</sup>
300	0.9177	1.2511*10 <sup>-3</sup>	-2.0848*10 <sup>-6</sup>

Πίνακας 34: Σταθερές για τον υπολογισμό του ειδικού βάρους υδατικών διαλυμάτων TEG



Διάγραμμα 73:Ειδικό βάρος υδατικών διαλυμάτων TEG

#### 4.5.3 Συνεκτικότητα

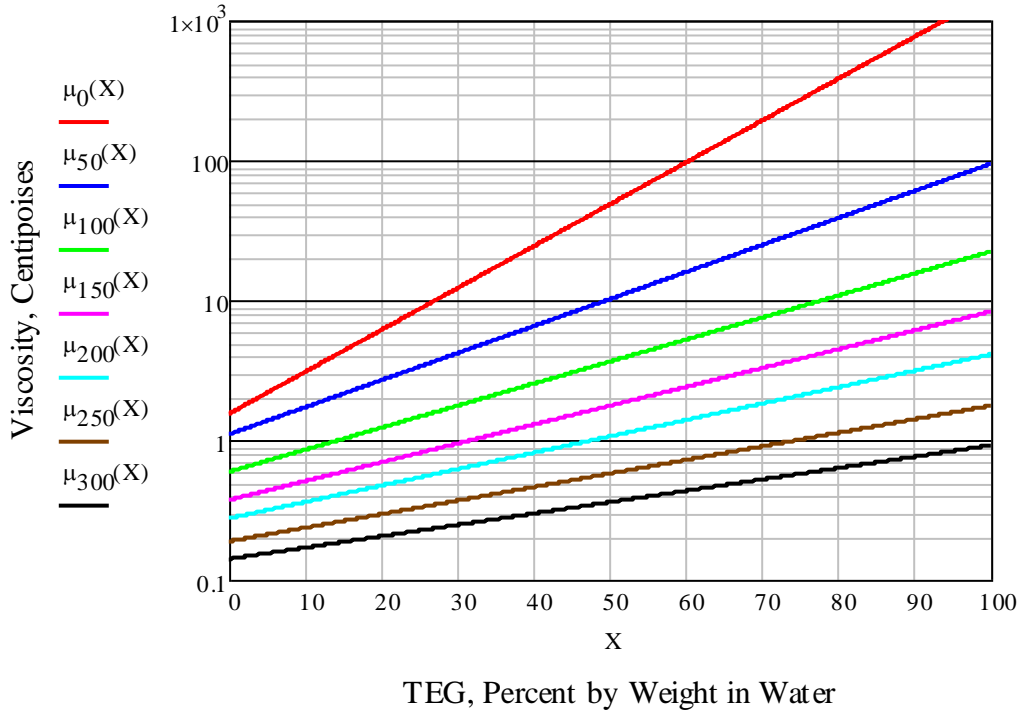
Παρακάτω δίνεται η συνεκτικότητα των υδατικών διαλυμάτων TEG σε θερμοκρασιακό εύρος από 0 έως 300 °F και σε συνάρτηση με την κατά βάρος περιεκτικότητα της TEG στο διάλυμα:

$$\mu = A \cdot 10^{BX}$$

όπου X η κατά βάρος περιεκτικότητα της TEG στο διάλυμα με τους σταθερούς συντελεστές A,B να λαμβάνουν τις τιμές του πίνακα 35 ανάλογα με τη θερμοκρασία του διαλύματος.

T, °F	A	B
0	1.53010	$2.9967 \cdot 10^{-2}$
50	1.09200	$1.9348 \cdot 10^{-2}$
100	0.58916	$1.5763 \cdot 10^{-2}$
150	0.37045	$1.3481 \cdot 10^{-2}$
200	0.27371	$1.1731 \cdot 10^{-2}$
250	0.18757	$9.7064 \cdot 10^{-3}$
300	0.14026	$8.1319 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 35:Σταθερές για τον υπολογισμό της συνεκτικότητας υδατικών διαλυμάτων TEG



Διάγραμμα 74: Συνεκτικότητα υδατικών διαλυμάτων TEG

#### 4.5.4 Ειδική θερμοχωρητικότητα

Η ειδική θερμοχωρητικότητα του υδατικού διαλύματος τριαιθυλενογλυκόλης μετρήθηκε και τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση που εκφράζει την ειδική θερμοχωρητικότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω:

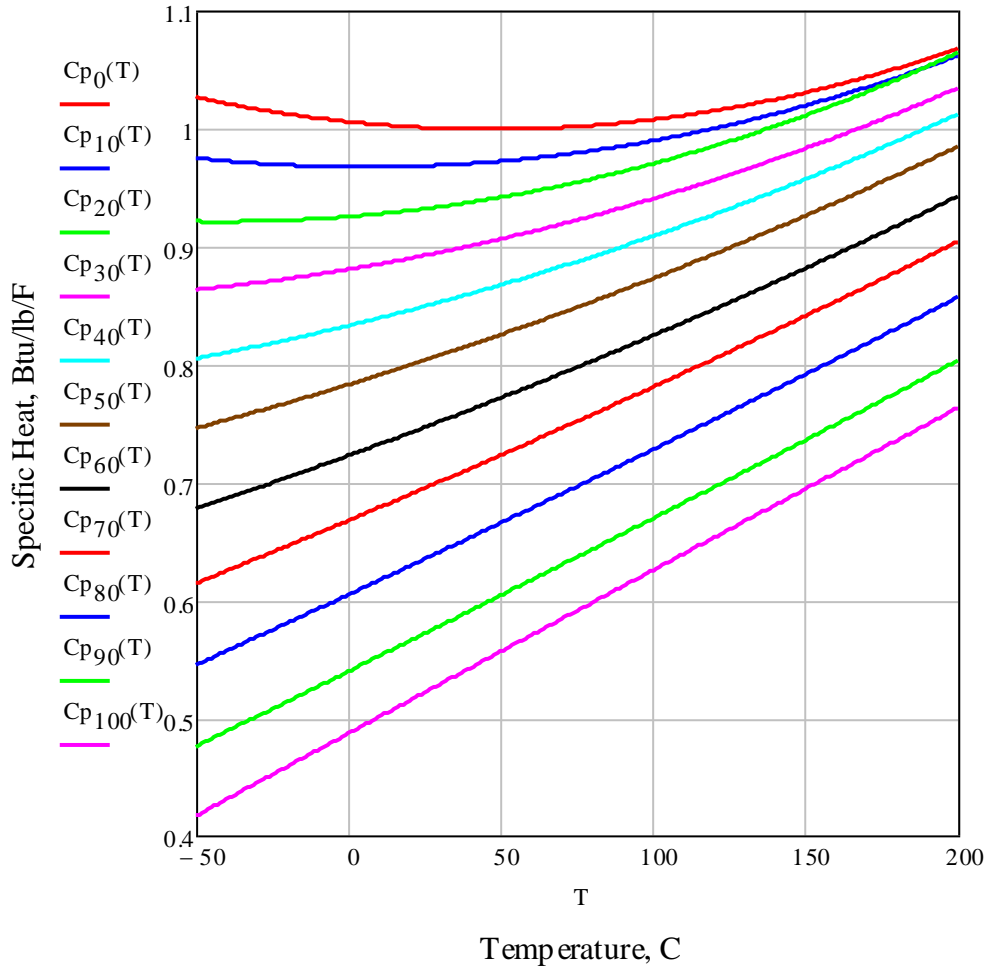
$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2$$

όπου  $C_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα του υδατικού διαλύματος TEG σε Btu/lb/ και  $T$  η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{F}$ .

Οι συντελεστές A,B,C είναι οι σταθερές της παραπάνω εξίσωσης που είναι διαφορετικές για κάθε συγκέντρωση τριαιθυλενογλυκόλης στο υδατικό διάλυμα και δίνονται στον πίνακα 36:

TEG, wt. %	A	B	C
0	1.00540	$-2.7286 \cdot 10^{-4}$	$2.9143 \cdot 10^{-6}$
10	0.96705	$-2.7144 \cdot 10^{-5}$	$2.4952 \cdot 10^{-6}$
20	0.92490	$2.0429 \cdot 10^{-4}$	$2.4524 \cdot 10^{-6}$
30	0.88012	$4.3000 \cdot 10^{-4}$	$1.6952 \cdot 10^{-6}$
40	0.83229	$6.2286 \cdot 10^{-4}$	$1.3714 \cdot 10^{-6}$
50	0.78229	$7.9286 \cdot 10^{-4}$	$1.0857 \cdot 10^{-6}$
60	0.72200	$9.4000 \cdot 10^{-4}$	$8.0000 \cdot 10^{-7}$
70	0.66688	$1.0871 \cdot 10^{-3}$	$4.7620 \cdot 10^{-7}$
80	0.60393	$1.2043 \cdot 10^{-3}$	$2.8571 \cdot 10^{-7}$
90	0.53888	$1.2800 \cdot 10^{-3}$	$1.9048 \cdot 10^{-7}$
100	0.48614	$1.3929 \cdot 10^{-3}$	$-5.7140 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 36: Σταθερές για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας υδατικών διαλυμάτων TEG



Διάγραμμα 75:Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικών διαλυμάτων TEG

#### 4.5.5 Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα του υδατικού διαλύματος τριαιθυλενογλυκόλης μετρήθηκε και τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση που εκφράζει την ειδική θερμοχωρητικότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\lambda = A + B \cdot T$$

όπου  $\lambda$  η θερμική αγωγιμότητα του υδατικού διαλύματος TEG σε  $\text{Btu}(\text{ft})/\text{hr}(\text{ft}^2)^\circ\text{F}$  και  $T$  η θερμοκρασία σε  $^\circ\text{C}$ .

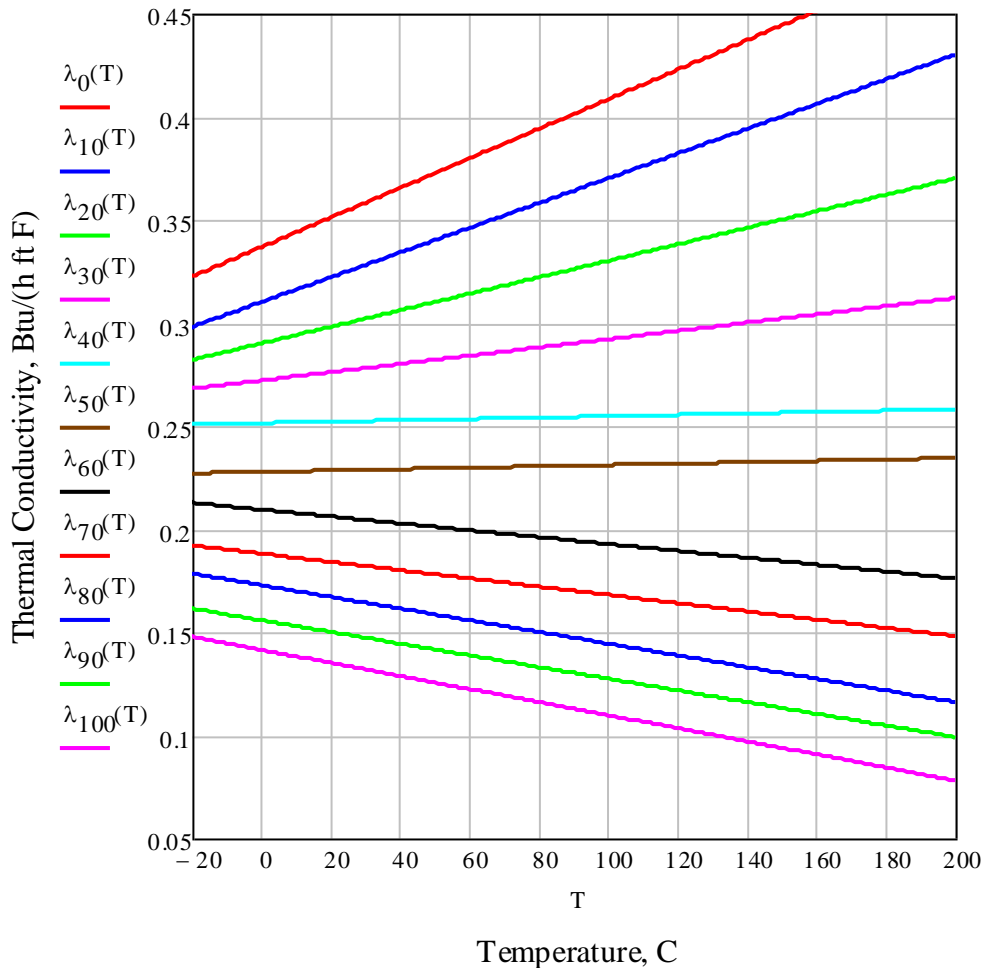
Οι συντελεστές A,B είναι οι σταθερές της παραπάνω εξίσωσης που είναι διαφορετικές για κάθε συγκέντρωση τριαιθυλενογλυκόλης στο υδατικό διάλυμα και δίνονται στον πίνακα 37:

TEG, wt.%	A	B
0	0.33667	$7.1667 \cdot 10^{-4}$
10	0.31000	$6.0000 \cdot 10^{-4}$
20	0.29000	$4.0000 \cdot 10^{-4}$
30	0.27200	$2.0000 \cdot 10^{-4}$
40	0.25133	$3.3333 \cdot 10^{-5}$
50	0.22767	$3.3333 \cdot 10^{-5}$



60	0.20933	-1.6667*10 <sup>-4</sup>
70	0.18800	-2.0000*10 <sup>-4</sup>
80	0.17267	-2.8333*10 <sup>-4</sup>
90	0.15567	-2.8333*10 <sup>-4</sup>
100	0.14133	-3.1667*10 <sup>-4</sup>

Πίνακας 37: Σταθερές για τον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων TEG



Διάγραμμα 76: Θερμική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων TEG

#### 4.5.6 Διάγραμμα Duhring

Τα σημεία δρόσου ισχυρών διαλυμάτων δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια από κάποιο γνωστό νόμο. Όμως σύμφωνα με ένα εμπειρικό κανόνα, τον κανόνα του Duhring, ένα διάγραμμα της θερμοκρασίας του διαλύματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του διαλύτη (νερό) στην ίδια πίεση, δίνει μια ευθεία γραμμή.

Σύμφωνα με το νόμο του Duhring, το σημείο δρόσου των διαλυμάτων είναι γραμμική συνάρτηση του σημείου κορεσμού του διαλύτη του στην ίδια πίεση. Η γραμμική αυτή εξίσωση που εκφράζει τα σημεία δρόσου του διαλύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας του δίνεται παρακάτω για κάθε συγκέντρωση της TEG στο διάλυμα.

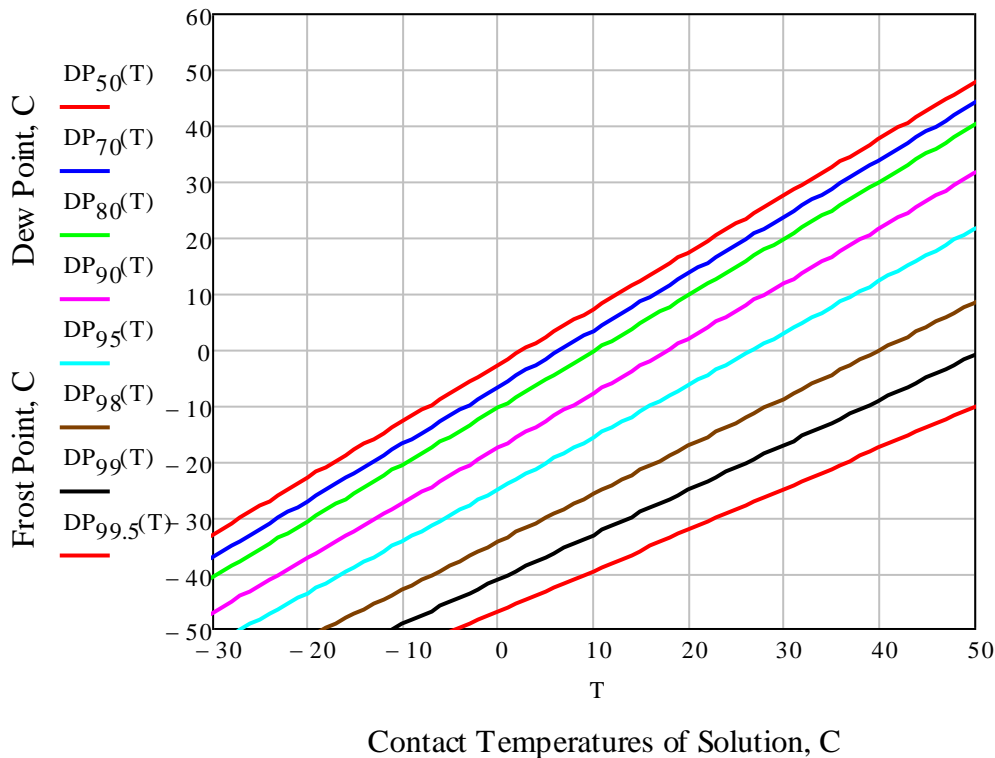
$$DP = A + B \cdot T$$

όπου DP η θερμοκρασία του σημείου δρόσου σε °C και T η θερμοκρασία του διαλύματος TEG σε °C.

Οι συντελεστές A,B είναι οι σταθερές της παραπάνω εξίσωσης που είναι διαφορετικές για κάθε συγκέντρωση τριαιθυλενογλυκόλης στο υδατικό διάλυμα και δίνονται στον πίνακα 38:

TEG, wt. %	A	B
50	-3.0308	1.01050
70	-7.0009	1.01610
80	-10.745	1.01160
90	-17.923	0.98187
95	-25.252	0.93019
98	-34.675	0.85598
99	-41.419	0.80150
99.5	-47.195	0.73263

Πίνακας 38: Σταθερές για τον υπολογισμό των σημείων δρόσου υδατικών διαλυμάτων TEG



Διάγραμμα 77: Dühring για υδατικά διαλύματα TEG

## 5. Θερμοδυναμικές ιδιότητες μειγμάτων αφυγραντικών υλικών

### 5.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου

Το σύστημα νερού-βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου(4:1 LiBr:LiNO<sub>3</sub> σε αναλογία mole) προτάθηκε για να περιορίσει τη διαβρωτικότητα και να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά της απόδοσης του βασικού συστήματος νερού-βρωμιούχου λιθίου.

Μετρήσεις των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων των μέσων-απορροφητικών που χρησιμοποιούνται στα δύο συστήματα ήταν απαραίτητες για την έρευνα και το σχεδιασμό ψυκτικών μηχανών απορρόφησης και αντλιών θερμότητας. Για να αξιολογηθεί η απόδοση του συγκεκριμένου συστήματος, ιδιότητες του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου(πυκνότητα, συνεκτικότητα, τάση επιφάνειας, διαλυτότητα, τάση ατμών, θερμοχωρητικότητα και θερμότητα αναμείξεως) μετρήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις απορροφητικότητας με διαφορετικές μεθόδους που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

### 5.1.1 Πυκνότητα διαλύματος

Οι τιμές της πυκνότητας του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκαν με τη χρήση ενός Gay-Lussac πυκνομέτρου σε θερμοκρασιακό εύρος από 283,15 έως 353,15 K και σε εύρος συγκέντρωσης απορροφητικού από 11,6 έως 62,4 wt%. Το βάρος του πυκνομέτρου μετρήθηκε με ζυγαριά άμεσης ανάγνωσης. Οι πυκνότητες του νερού σε διάφορες θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκαν για να βαθμονομήσουν τον ακριβή όγκο του πυκνομέτρου. Η διακύμανση της θερμοκρασίας του λουτρού βαθμονόμησης ήταν  $\pm 0,01$  K. Η θερμοκρασία μετρήθηκε με τη χρησιμοποίηση ενός πρότυπου θερμομέτρου. Οι πυκνότητες αυτού του συστήματος μετρήθηκαν για διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις απορροφητικού και με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος.

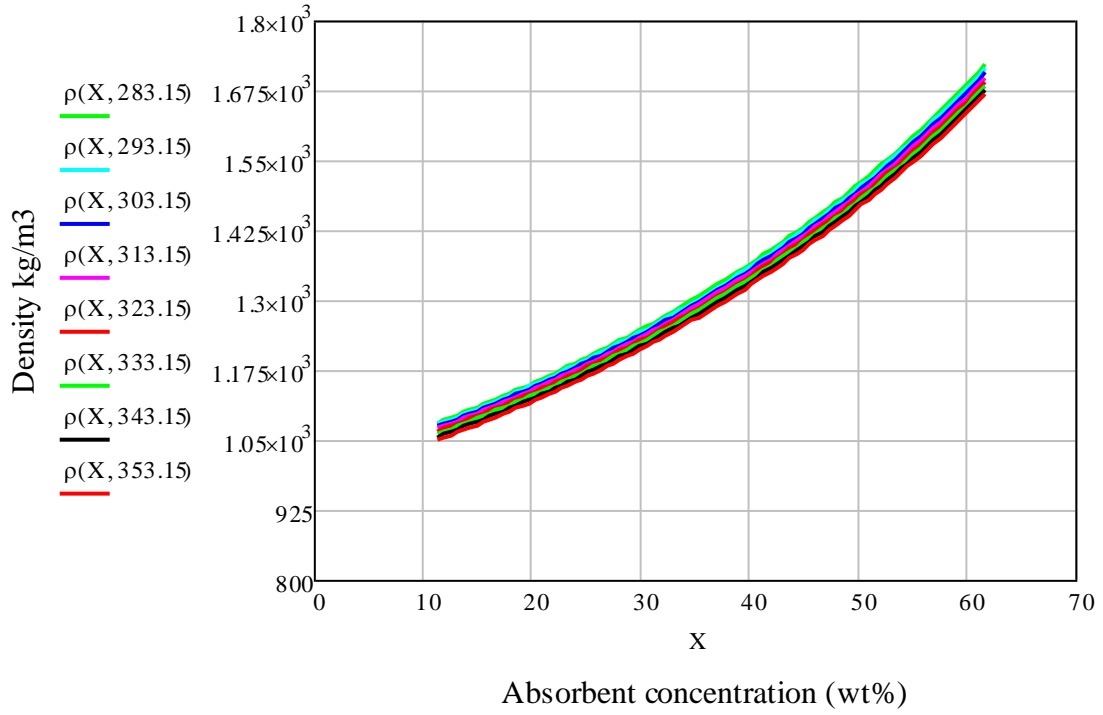
$$\rho = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + T \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n + T^2 \sum_{n=0}^4 C_n X_1^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 39.

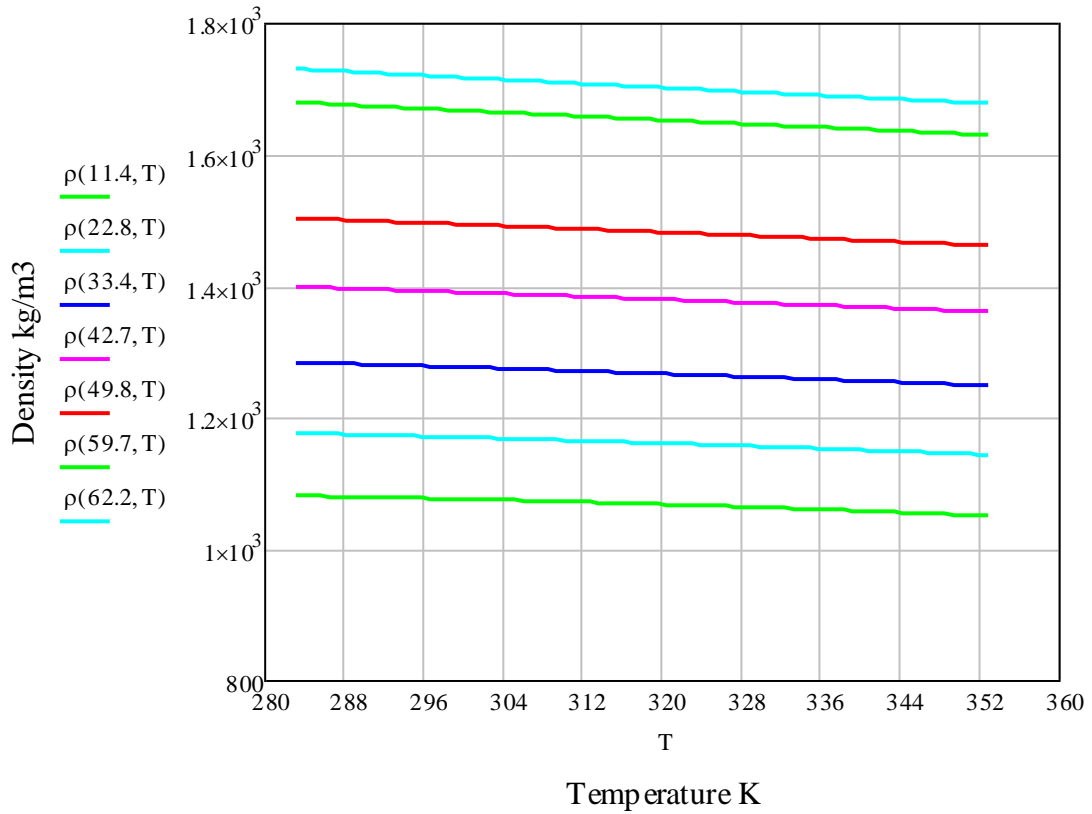
n	$A_n$	$B_n$	$C_n$
0	$7.50729 \cdot 10^2$	1.91038	$-3.63687 \cdot 10^{-3}$
1	$1.63739 \cdot 10$	$-6.19050 \cdot 10^{-2}$	$9.44282 \cdot 10^{-5}$
2	$-5.77341 \cdot 10^{-3}$	$4.27334 \cdot 10^{-4}$	$-8.59409 \cdot 10^{-7}$
3	$-6.50151 \cdot 10^{-4}$	$2.46699 \cdot 10^{-6}$	$2.43693 \cdot 10^{-9}$
4	$2.65538 \cdot 10^{-5}$	$-8.99628 \cdot 10^{-8}$	$6.34090 \cdot 10^{-11}$

Πίνακας 39: Σταθερές  $A_n, B_n, C_n$  για την εξίσωση της πυκνότητας

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,06%.



Διάγραμμα 78: Πυκνότητα υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 79: Πυκνότητα υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

### 5.1.2 Συνεκτικότητα

Οι τιμές της συνεκτικότητας των υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα ιξωδόμετρο Ostwald σε εύρος θερμοκρασιακό 283,15-353,15 K και εύρος συγκεντρώσεων 11,4-62,2 wt%. Η διακύμανση της θερμοκρασίας του λουτρού βαθμονόμησης ήταν  $\pm 0,01$  K. Η θερμοκρασία μετρήθηκε με χρήση πρότυπου θερμομέτρου. Το ιξωδόμετρο βαθμονομήθηκε με χρήση καθαρού νερού, μια και οι συνεκτικότητες και πυκνότητές του είναι γνωστές σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι συνεκτικότητες αυτού του συστήματος μετρήθηκαν για διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις απορροφητικού και με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος.

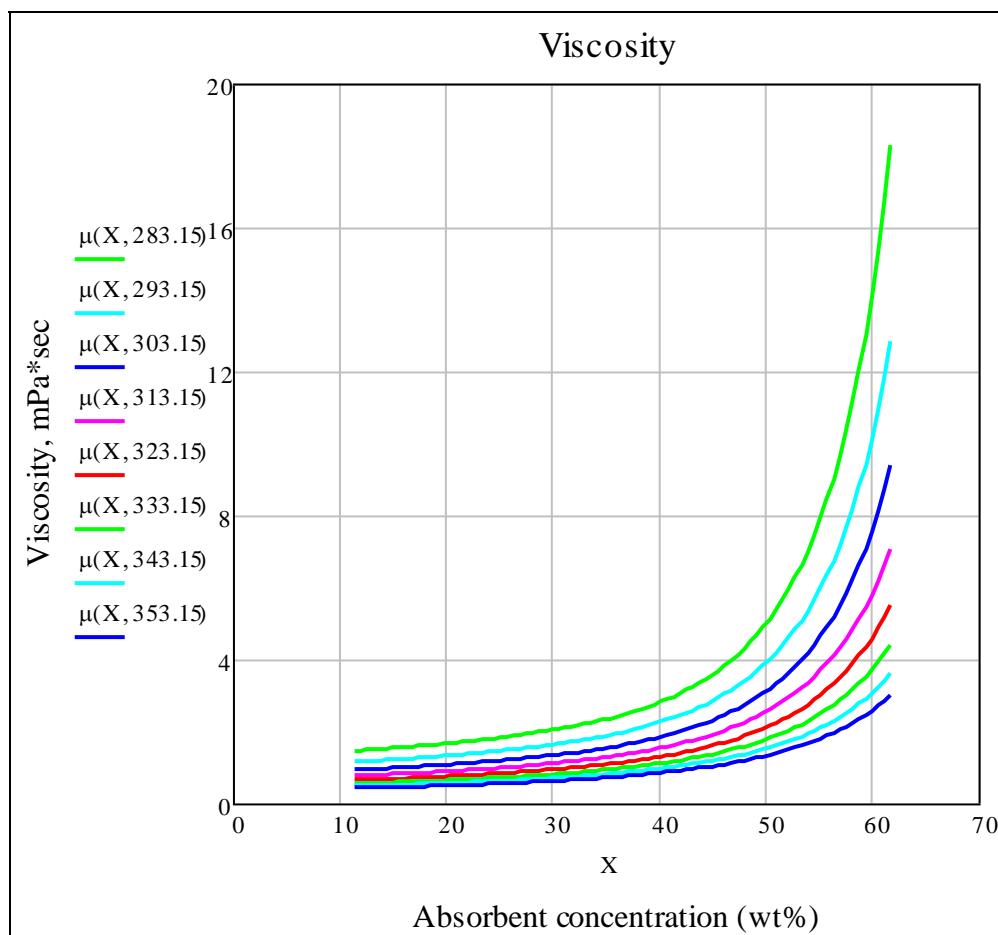
$$\ln \mu = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + (1000/T) \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n + (1000/T)^2 \sum_{n=0}^4 C_n X_1^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 40.

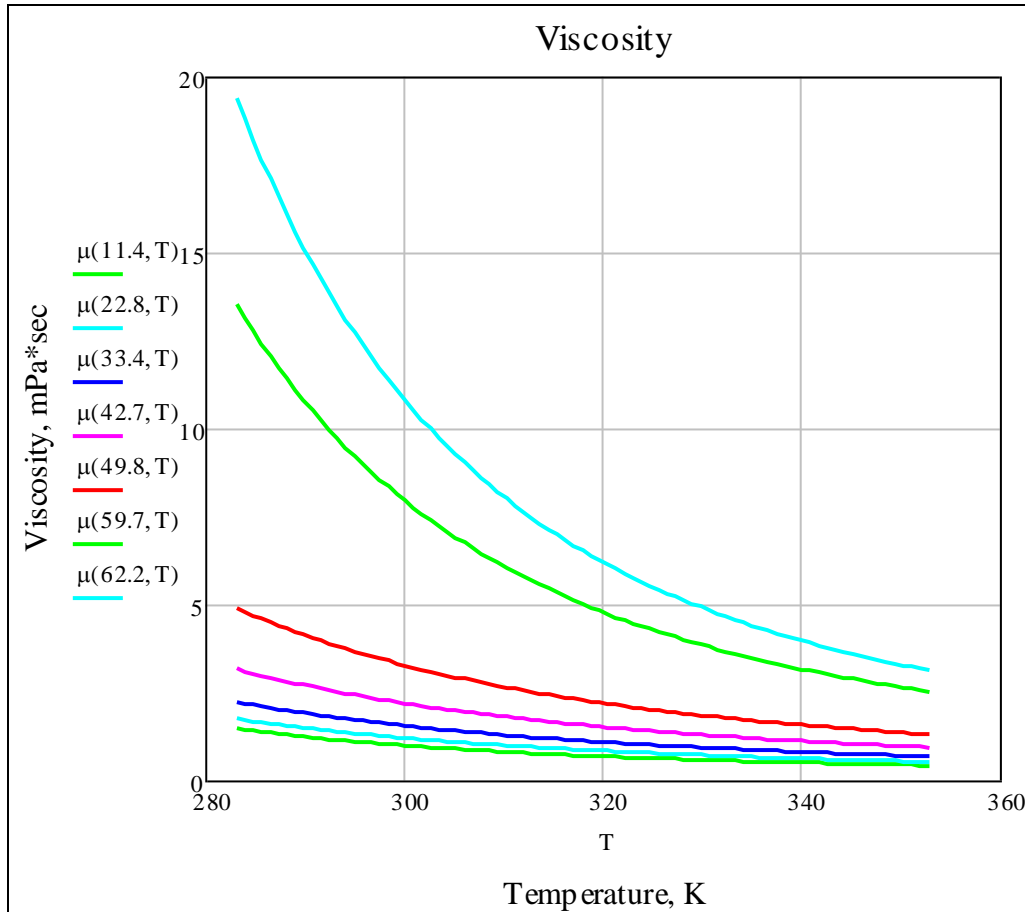
n	$A_n$	$B_n$	$C_n$
0	-1.89866	$-9.55527 \cdot 10^{-1}$	$4.44668 \cdot 10^{-1}$
1	$-5.74973 \cdot 10^{-2}$	$5.42104 \cdot 10^{-2}$	$-1.05188 \cdot 10^{-2}$
2	$2.78899 \cdot 10^{-3}$	$-2.09833 \cdot 10^{-3}$	$4.29366 \cdot 10^{-4}$
3	$-9.82242 \cdot 10^{-5}$	$7.66565 \cdot 10^{-5}$	$-1.54990 \cdot 10^{-5}$
4	$1.22459 \cdot 10^{-6}$	$-9.43895 \cdot 10^{-7}$	$1.94209 \cdot 10^{-7}$

Πίνακας 40: Σταθερές  $A_n, B_n, C_n$  για την εξίσωση της συνεκτικότητας

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,77%.



Διάγραμμα 80: Συνεκτικότητα υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου για συγκεκριμένες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 81:Συνεκτικότητα υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις

### 5.1.3 Τάση επιφάνειας

Οι τάσεις επιφάνειας του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκαν με τη χρήση της μεθόδου ανόδου στον τριχοειδή σωλήνα σε θερμοκρασιακό εύρος από 283,15 έως 353,15 K και σε εύρος συγκεντρώσεων από 11,2 έως 62,0 wt%. Το ύψος της αύξησης του υγρού στον τριχοειδή σωλήνα μετρήθηκε από ένα καθετόμετρο στο οποίο ήταν τοποθετημένη κλίμακα Vernier. Η ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα βρέθηκε μετρώντας το ύψος της ανόδου στον τριχοειδή με χρήση καθαρού νερού του οποίου τις τιμές της επιφανειακής τάσης και της πυκνότητας γνωρίζουμε, για διάφορες θερμοκρασίες. Η θερμοκρασιακή διακύμανση του λουτρού βαθμονόμησης ήταν  $\pm 0,01$  K. Η θερμοκρασία μετρήθηκε με τη χρήση πρότυπου θερμομέτρου. Η τάση επιφάνειας συσχετίστηκε, χρησιμοποιώντας τις πυκνότητες που είχαν μετρηθεί νωρίτερα. Οι τάσεις επιφάνειας αυτού του συστήματος μετρήθηκαν για διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις απορροφητικού και με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος. Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,27%.

$$\sigma^{1/0.85} = \sum_n A_n X_1^n + T \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n$$

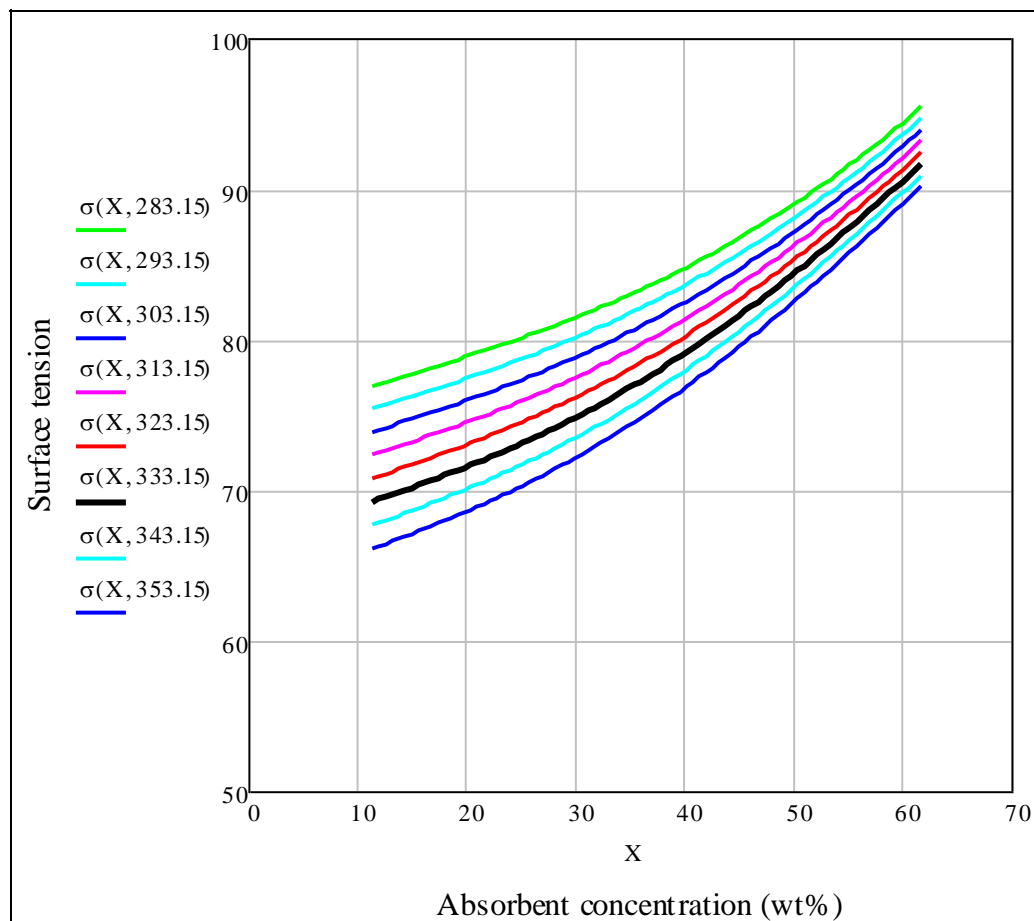
Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 41.

n	$A_n$	$B_n$
---	-------	-------

0	$2.75357 \cdot 10^{-2}$	$-4.11078 \cdot 10^{-1}$
1	$-2.48894 \cdot 10^{-1}$	$3.05528 \cdot 10^{-3}$
2	$3.24730 \cdot 10^{-2}$	$-1.35708 \cdot 10^{-4}$
3	$-1.31684 \cdot 10^{-3}$	$5.34253 \cdot 10^{-6}$
4	$1.34698 \cdot 10^{-6}$	$-4.93140 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 41: Σταθερές An, Bn για την εξίσωση της τάσης επιφάνειας

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,27%.



Διάγραμμα 82: Τάση επιφάνειας υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου

#### 5.1.4 Όριο διαλυτότητας

Η διαλυτότητα του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 283,55-416,65 K. Ένα δείγμα του διαλύματος αρχικά θερμάνθηκε για να διαλυθούν τα στερεά σωματίδια και έπειτα αφήθηκε να κρυώσει αργά για να σχηματιστεί ένας μικρός πυρήνας κρυστάλλων. Για να εμποδιστούν τα μικρά κρύσταλλα από το να παρασυρθούν κατά μήκος του σιφωνιού μαζί με το διάλυμα, ένας γυάλινος σωλήνας που περιείχε υαλοβάμβακα είχε συνδεθεί στο σιφώνι. Η θερμοκρασιακή διακύμανση στο λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε με απόκλιση  $\pm 0,01$  K, μια θερμοκρασία που μετρήθηκε με πρότυπο θερμόμετρο. Η διαλυτότητα (απορροφητικό σε γραμμάρια ανά 100 g νερού) μετρήθηκε για διάφορες θερμοκρασίες και με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος.



$$283.55\text{K} \leq T < 306.35\text{K}$$

$$X_1 = 553.918 - 3.16972T + 5.13801 \cdot 10^{-3}T^2$$

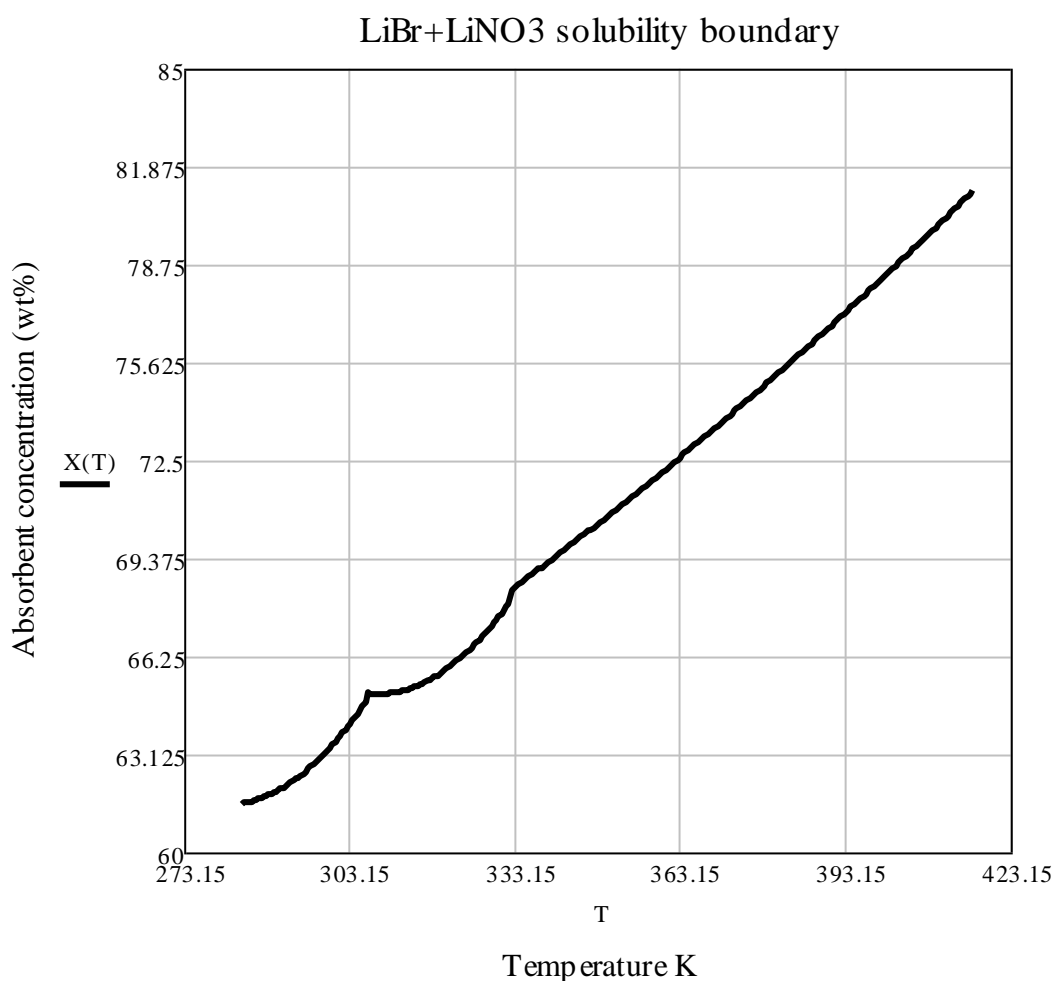
$$306.35\text{K} \leq T < 332.45\text{K}$$

$$X_1 = 553.918 - 3.16972T + 5.13801 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$332.45\text{K} \leq T \leq 416,65\text{K}$$

$$X_1 = 54,4097 - 4,57870 \cdot 10^{-2}T + 2.63916 \cdot 10^{-4}T^2$$

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,09%



Διάγραμμα 83:Όριο διαλυτότητας υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου

### 5.1.5 Τάση ατμών

Οι τάσεις ατμών αυτού του συστήματος μετρήθηκαν με τρία επιμέρους κομμάτια της πειραματικής συσκευής από διαφορετικές μεθόδους, δηλαδή τη στατική και τη μέθοδο του σημείου βρασμού. Οι τάσεις ατμών σε χαμηλές θερμοκρασίες μετρήθηκαν με μια συσκευή παρόμοια με αυτή του Matsuda για χαμηλής πίεσης μετρήσεις. Αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα δοχείο του μίγματος, μία δεξαμενή αποθήκευσης, ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας, δύο αναστολείς διόδου ατμού, δύο αντλίες δοκιμής κενού και ένα μανόμετρο σχήματος σωλήνα U. Ο αποστακτήρας ισορροπίας είναι φτιαγμένος από πυρέξ. Η διακύμανση της

θερμοκρασίας στο λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε στους  $\pm 0,01$  K. Η θερμοκρασία του δείγματος στο εσωτερικό του δοχείου μετρήθηκε με ένα μανόμετρο σωλήνα-U. Τα υγρά που χρησιμοποιήθηκαν στο μανόμετρο ήταν υδράργυρος (πίεση πάνω από 666Pa) και φθαλικό ισοβουτύλιο (πίεση κάτω από 666 Pa). Τα ύψη του μηνίσκου του υδραργύρου και του φθαλικού ισοβουτυλίου στα άκρα του μανομέτρου μετρήθηκαν από ένα καθετόμετρο που φέρει κλίμακα Vernier, με ικανότητα ανάγνωσης 0,01 mm.

Ένα δείγμα διαλύματος τοποθετήθηκε στο δοχείο και ανακατεύτηκε καλά με μαγνητικό αναδευτήρα για την αποφυγή υπερθέρμανσης. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία, η θερμοκρασία του δείγματος του διαλύματος και η πίεση στην συσκευή μετρήθηκαν τρεις φορές σε κάθε χρονικό διάστημα πέντε λεπτών για κάθε σημείο δεδομένων για να επαληθευτεί η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων.

Οι τάσεις ατμών του καθαρού νερού και της n-βουτυλικής αλκοόλης μετρήθηκαν επίσης σε διάφορες θερμοκρασίες για να εξεταστεί η ακρίβεια της πειραματικής συσκευής και διαδικασίας. Τα αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις λιγότερο του 0,6% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Οι τάσεις ατμών του υδατικού διαλύματος χλωριούχου βρωμίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκαν με μια στατική μέθοδο σε θερμοκρασιακό εύρος 278,35-335,95 K και εύρος συγκέντρωσης απορροφητικού 30,4-66,2 wt%. Τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω.

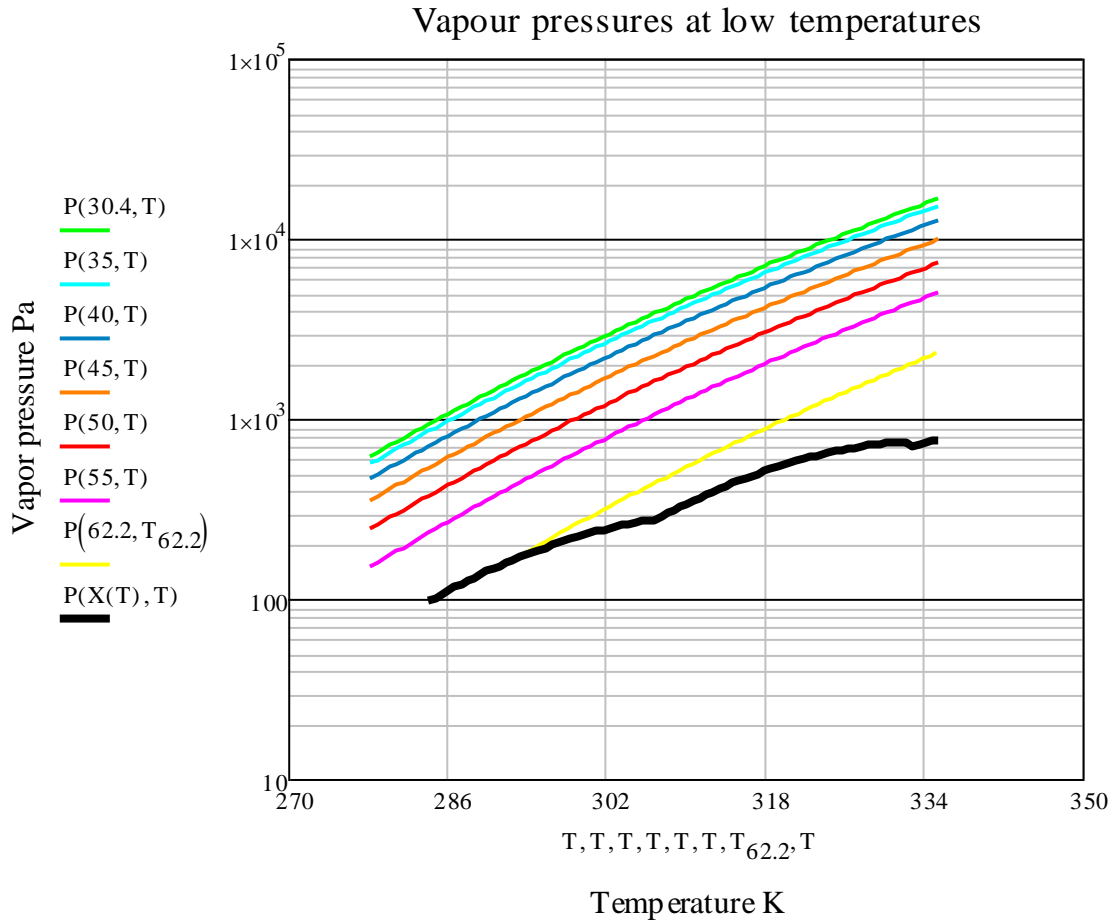
$$\log P = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + [1000/(T - 43.15)] \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 42.

n	$A_n$	$B_n$
0	3.55978	$-6.69528 \cdot 10^{-1}$
1	$6.30491 \cdot 10^{-1}$	$-1.02025 \cdot 10^{-1}$
2	$-2.17120 \cdot 10^{-2}$	$3.55250 \cdot 10^{-3}$
3	$3.14477 \cdot 10^{-4}$	$-5.12741 \cdot 10^{-6}$
4	$-1.62820 \cdot 10^{-6}$	$2.43695 \cdot 10^{-7}$

Πίνακας 42: Σταθερές  $A_n, B_n$  για την εξίσωση της τάσης ατμών για χαμηλές θερμοκρασίες

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,32%.



Διάγραμμα 84: Τάση ατμών υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου σε χαμηλές θερμοκρασίες

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της τάσης ατμού του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου σε μέτριες θερμοκρασίες αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα δοχείο για το δείγμα, ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας, ένα προθερμαντήρα, έναν ελεγκτή θερμοκρασίας, δύο αναδευτήρες, ένα μανόμετρο σωλήνα U και ένα λουτρό βαθμονόμησης αέρα. Η διακύμανση της θερμοκρασίας στο λουτρό βαθμονόμησης αέρα σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε στους  $\pm 0,01$  K και η θερμοκρασία του δείγματος μέσα στο δοχείο μετρήθηκε με τη χρήση ενός πρότυπου θερμομέτρου. Οι μετρήσεις της πίεσης εκτελέστηκαν με ένα μανόμετρο υδραργύρου. Τα ύψη των μηνίσκων του υδραργύρου στα άκρα του μανομέτρου μετρήθηκαν με ένα καθετόμετρο που ήταν εξοπλισμένο με μία κλίμακα Vernier με ικανότητα ανάγνωσης 0,05mm.

Ένα δείγμα διαλύματος τοποθετήθηκε στο δοχείο και ανακατεύτηκε καλά με ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την αποφυγή υπερθέρμανσης. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία η θερμοκρασία του δείγματος του διαλύματος και η πίεση στη συσκευή μετρήθηκαν. Μετρήσεις έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες στο καθαρό νερό για να εξεταστεί η ακρίβεια της πειραματικής συσκευής και διαδικασίας. Τα αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις λιγότερο του 0,3% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Οι τάσεις ατμών του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου σε μέτριες θερμοκρασίες μετρήθηκαν με τη μέθοδο του σημείου βρασμού σε θερμοκρασιακό εύρος 320,55-442,75 K και εύρος συγκέντρωσης απορροφητικού

10,3-72,7 wt%. Τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω.

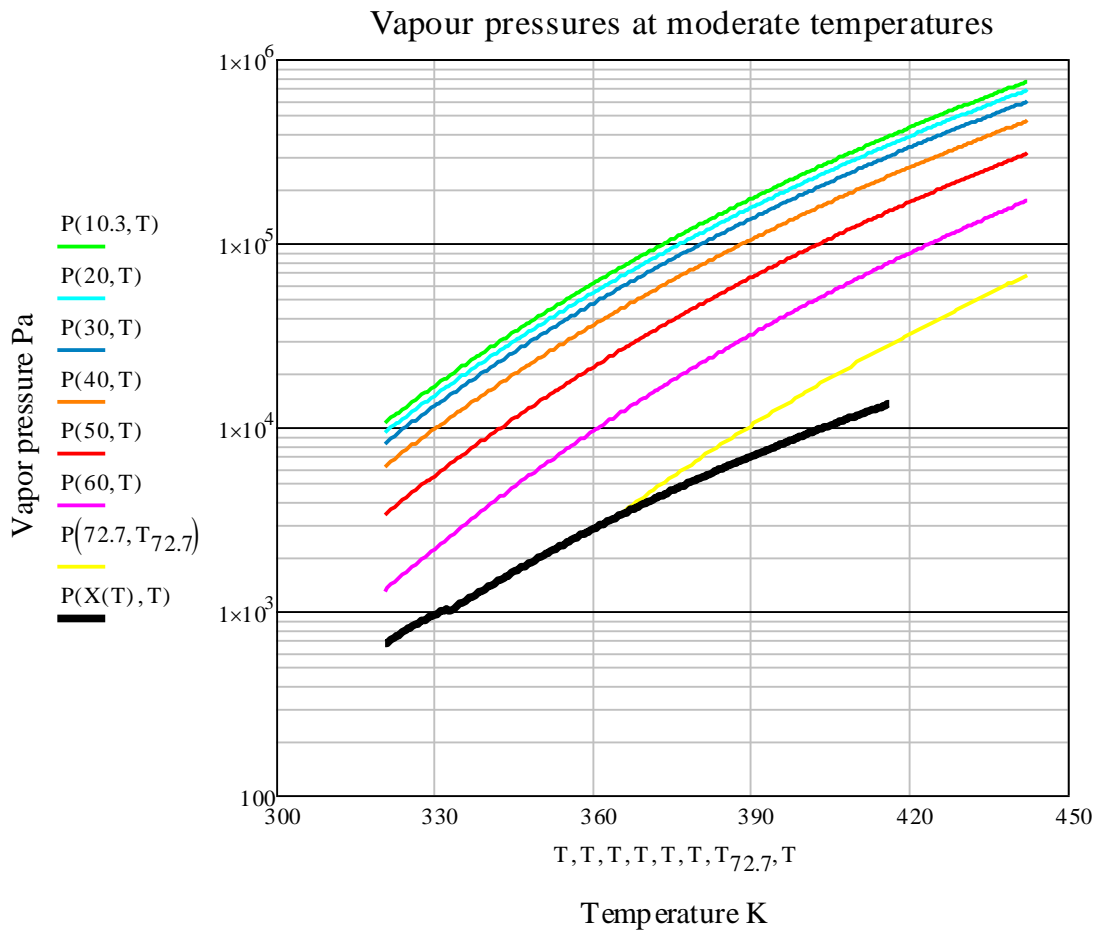
$$\log P = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000/(T - 43.15)] \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 43.

n	$A_n$	$B_n$
0	1.01223	-1.68949
1	$-6.28385 \cdot 10^{-3}$	$3.97828 \cdot 10^{-3}$
2	$9.47773 \cdot 10^{-4}$	$-6.92485 \cdot 10^{-3}$
3	$-6.38812 \cdot 10^{-5}$	$4.01537 \cdot 10^{-4}$
4	$1.59590 \cdot 10^{-6}$	$-9.84039 \cdot 10^{-7}$
5	$-1.65774 \cdot 10^{-8}$	$1.00802 \cdot 10^{-8}$
6	$6.22826 \cdot 10^{-11}$	$-3.73393 \cdot 10^{-11}$

Πίνακας 43: Σταθερές  $A_n, B_n$  για την εξίσωση της τάσης ατμών για μέτριες θερμοκρασίες

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,49%.



Διάγραμμα 85: Τάση ατμών υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου σε μέτριες θερμοκρασίες

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της τάσης ατμών του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα δοχείο δείγματος, ένα ψηφιακό μανόμετρο, ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας, ένα κράμα χαλκού και νικελίου πολύ μικρής αντίστασης θερμοστοιχείο, τρεις αναδευτήρες και μια βαλβίδα ασφαλείας. Η συσκευή ήταν κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα και πυρέξ. Ο αποστακτήρας ισορροπίας ήταν κατασκευασμένος από ανθεκτικό στην πίεση γυαλί. Οι πιέσεις μετρήθηκαν με τη χρήση ενός ψηφιακού μανόμετρου με ακρίβεια της τάξης του 0,01%. Η θερμοκρασιακή διακύμανση στο λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε στους  $\pm 0,01$  K. Η θερμοκρασία του δείγματος μέσα στο δοχείο μετρήθηκε με ένα θερμοστοιχείο κοινών και ένα ακριβές ποτενσιόμετρο DC.

Ένα δείγμα διαλύματος τοποθετήθηκε στο γυάλινο δοχείο και ανακατεύτηκε καλά με έναν αναδευτήρα προς αποφυγή υπερθέρμανσης. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία η θερμοκρασία του δείγματος και η πίεση στην συσκευή μετρήθηκαν. Μετρήσεις έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες (από 373,15 ως 393,15 K) στο καθαρό νερό για να εξεταστεί η ακρίβεια της πειραματικής συσκευής. Τα αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις λιγότερο του 0,4% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Οι τάσεις ατμών του υδατικού διαλύματος χλωριούχου βρωμίου-νιτρικού λιθίου σε υψηλές θερμοκρασίες μετρήθηκαν με τη μέθοδο του σημείου βρασμού σε θερμοκρασιακό εύρος 359,25-463,05 K και εύρος συγκέντρωσης απορροφητικού 10,7-77,0 wt%. Τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω.

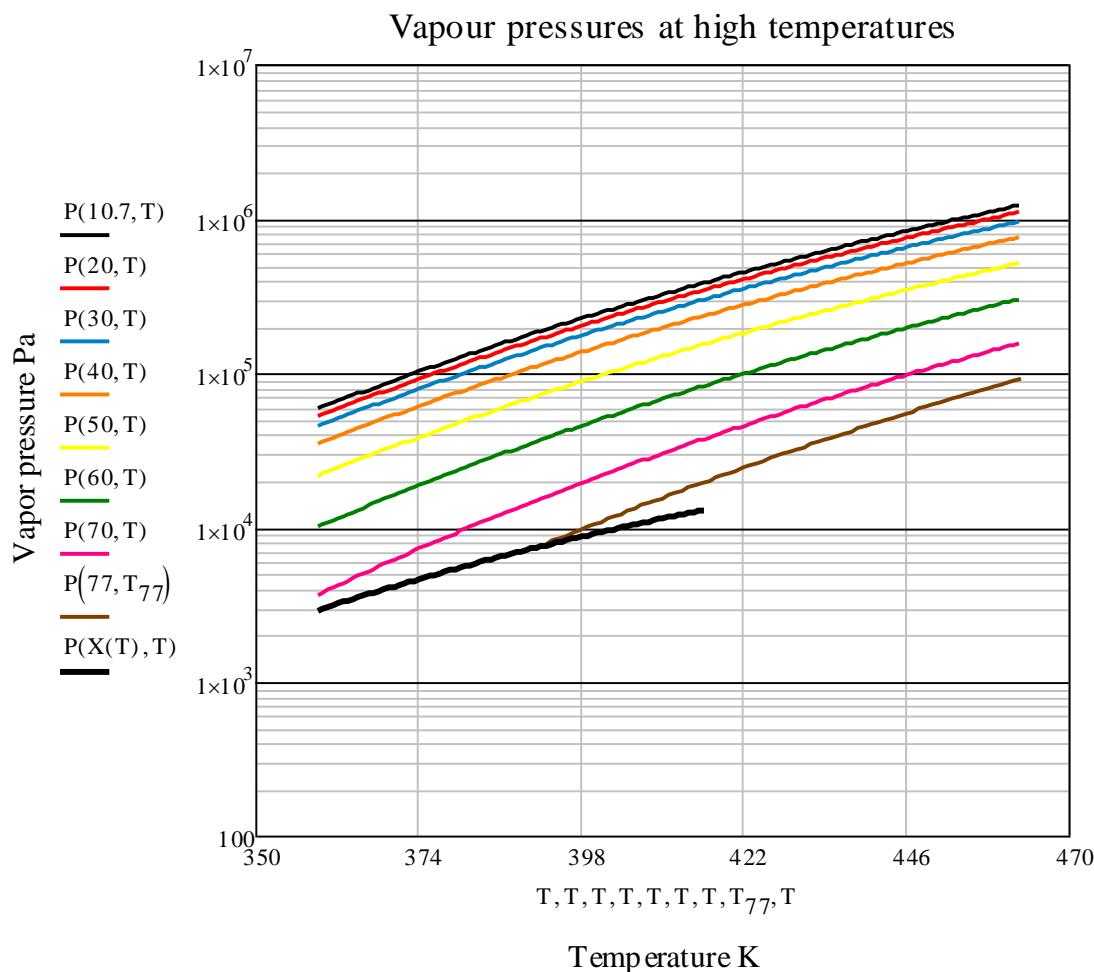
$$\log P = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000/(T - 43.15)] \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 44.

n	$A_n$	$B_n$
0	1.01180*10	-1.68767
1	2.31599*10 <sup>-3</sup>	8.43220*10 <sup>-4</sup>
2	-5.41525*10 <sup>-4</sup>	-1.33511*10 <sup>-4</sup>
3	3.24624*10 <sup>-5</sup>	3.71754*10 <sup>-6</sup>
4	-1.06805*10 <sup>-6</sup>	2.30709*10 <sup>-8</sup>
5	1.57424*10 <sup>-8</sup>	-2.06313*10 <sup>-9</sup>
6	-7.99532*10 <sup>-11</sup>	1.55701*10 <sup>-11</sup>

Πίνακας 44: Σταθερές  $A_n, B_n$  για την εξίσωση της τάσης ατμών για υψηλές θερμοκρασίες

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,48%.



Διάγραμμα 86: Τάση ατμών υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου σε υψηλές θερμοκρασίες

### 5.1.6 Ειδική θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκε με ένα διπλό ισοθερμικό θερμιδόμετρο. Η ακρίβεια αυτής της συσκευής ήταν της τάξης του  $\pm 0,1\%$ . Το διπλό ισοθερμικό θερμιδόμετρο αποτελείται από δύο πανομοιότυπα πυρέξ Dewar δοχεία τοποθετημένα σε ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας φτιαγμένο από αλουμίνιο. Κάθε Dewar δοχείο ήταν εξοπλισμένο με ένα προθερμαντήρα, ένα θερμίστορ και ένα αναδευτήρα και ήταν σφραγισμένο με ένα τεφλόν σχήματος δακτυλίου. Η θερμοκρασία του διαλύματος στο δοχείο Dewar μετρήθηκε με ένα θερμίστορ και η θερμοκρασιακή διαφορά καταγράφηκε από δύο στυλό καταγραφής. Οι θερμοχωρητικότητες των δειγμάτων του διαλύματος υπολογίστηκαν με την εξίσωση  $Q=(m \cdot c+W)\Delta T$ , όπου  $Q$  είναι κατανάλωση ενέργειας σε kJ,  $C$  η ειδική θερμοχωρητικότητα σε  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $W$  η θερμοχωρητικότητα σε kJ/K του δοχείου Dewar καθορισμένη από τις μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκε καθαρό νερό με γνωστή την ειδική θερμοχωρητικότητά του,  $m$  η μάζα του δείγματος του διαλύματος και  $\Delta T$  η αύξηση της θερμοκρασίας σε K. Το θερμιδόμετρο ελέγχθηκε με ένα πρότυπο δείγμα π-ξυλένιου. Οι θερμοχωρητικότητες του π-ξυλένιου μετρήθηκαν και με μικρή απόκλιση, μικρότερη του 0,3% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Ο θερμοδυναμικός ορισμός της ειδικής θερμοχωρητικότητας στα διαλύματα στις ψυκτικές μηχανές απορρόφησης και στις αντλίες θερμότητας είναι:

$$C_{\sigma} = dH_{\sigma}/dT = C_p + [V_{\sigma} - T(\Theta V/\Theta T)_p](dP/dT)_{\sigma}$$

όπου οι θερμοχωρητικότητες  $C_{\sigma}$  είναι για τη μεταβολή της ενθαλπίας ενός κορεσμένου υγρού με τη θερμοκρασία και  $C_p$  για τη μεταβολή της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία σε σταθερή πίεση. Τα δύο είδη θερμοχωρητικότητας έχουν σχεδόν τις ίδιες τιμές σε αυτό το πείραμα, οπότε δεν έχει γίνει κάποια σχετική διόρθωση και η ειδική θερμοχωρητικότητα που υπολογίστηκε δίνει το  $C_p$ .

Οι τιμές της ειδικής θερμοχωρητικότητας αυτού του συστήματος μετρήθηκαν για εύρος θερμοκρασιών 283,15-343,15 K και συγκεντρώσεων απορροφητικού 9,9-64,1 wt%. Με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος.

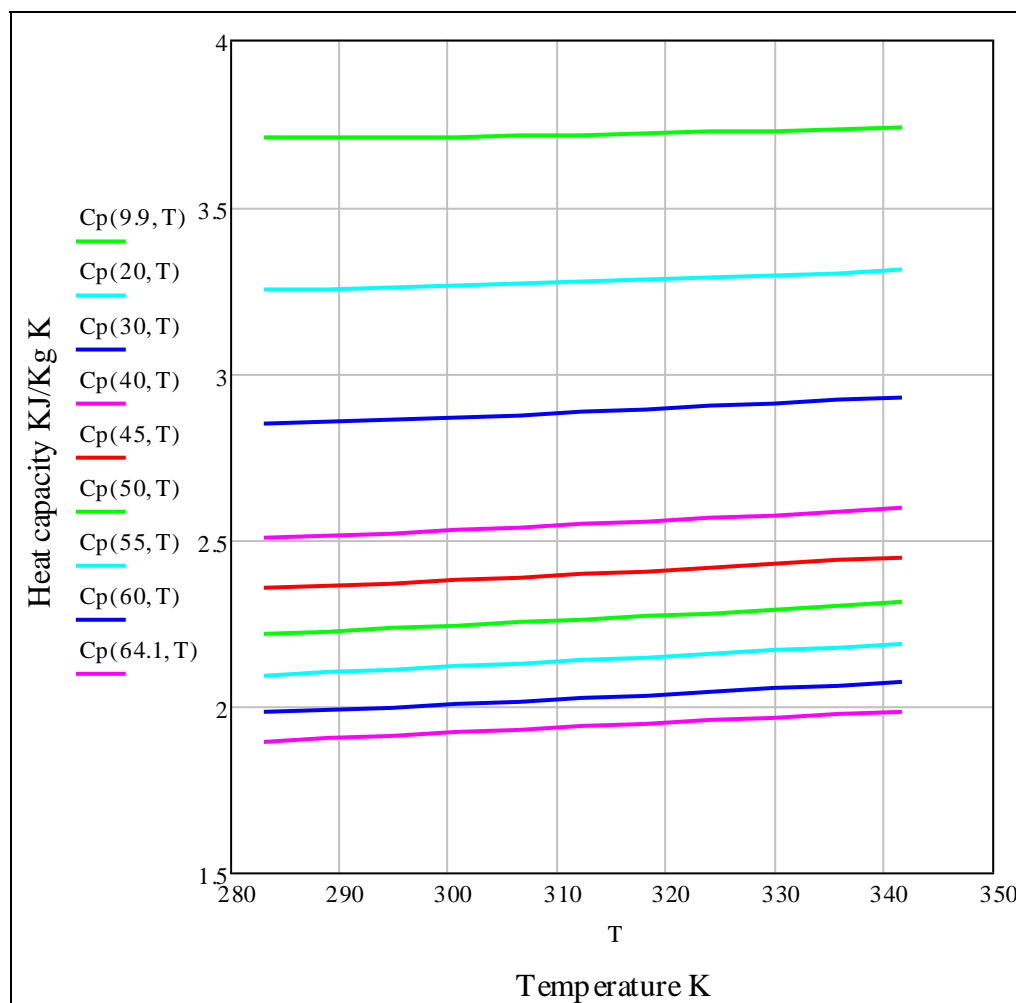
$$C_p = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + T \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n + T^2 \sum_{n=0}^4 C_n X_1^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 45.

n	$A_n$	$B_n$	$C_n$
0	5.44833	$-7.98512 \cdot 10^{-3}$	$1.25662 \cdot 10^{-5}$
1	$-9.70734 \cdot 10^{-2}$	$2.35401 \cdot 10^{-4}$	$-2.54231 \cdot 10^{-7}$
2	$5.70847 \cdot 10^{-4}$	$-2.14429 \cdot 10^{-6}$	$1.85216 \cdot 10^{-9}$
3	$2.28380 \cdot 10^{-6}$	$4.53261 \cdot 10^{-9}$	$-1.08461 \cdot 10^{-12}$
4	$-2.55869 \cdot 10^{-8}$	$1.23301 \cdot 10^{-11}$	$-3.72060 \cdot 10^{-14}$

Πίνακας 45: Σταθερές  $A_n, B_n, C_n$  για την εξίσωση της θερμοχωρητικότητας

Η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,18%.



Διάγραμμα 87:Ειδική θερμοχωρητικότητα υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου

### 5.1.7 Θερμότητα αναμείξεως

Η διαφορική θερμότητα για την αραίωση και τη συμπύκνωση του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μετρήθηκαν με τη χρήση ενός διπλού ισοθερμικού θερμιδόμετρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος συγκεντρώσεων απορροφητικού 0-61,5 wt% στους 298,15 K. Το δείγμα καθαρού νερού ή το δείγμα βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου μεταφέρθηκαν σε μια ζυγισμένη γυάλινη αμπούλα, η οποία έπειτα σφραγίστηκε, ξαναζυγίστηκε και τοποθετήθηκε στη θήκη για τα δείγματα του δοχείου Dewar. Ένας μετρημένος με ακρίβεια όγκος υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου προστέθηκε έπειτα στο δοχείο Dewar. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία και στα δύο δοχεία Dewar, η γυάλινη αμπούλα που περιείχε περίπου 0,1 g δείγματος έσπασε πιέζοντας το διακόπτη για τη θραύση της. Η θερμοκρασία του διαλύματος στο δοχείο Dewar μετρήθηκε με αντίσταση θερμίστορ. Τα μετρητικά δεδομένα για τη διαφορική θερμότητα της αραίωσης και της συμπύκνωσης του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της απόλυτης θερμότητας αναμείξεως του συστήματος στους 298,15 K και συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Redlich-Kister όπως φαίνεται παρακάτω.

$$H_m = X_1 \cdot X_2 \cdot \sum_{n=0}^6 G_n (X_2 - X_1)^n$$

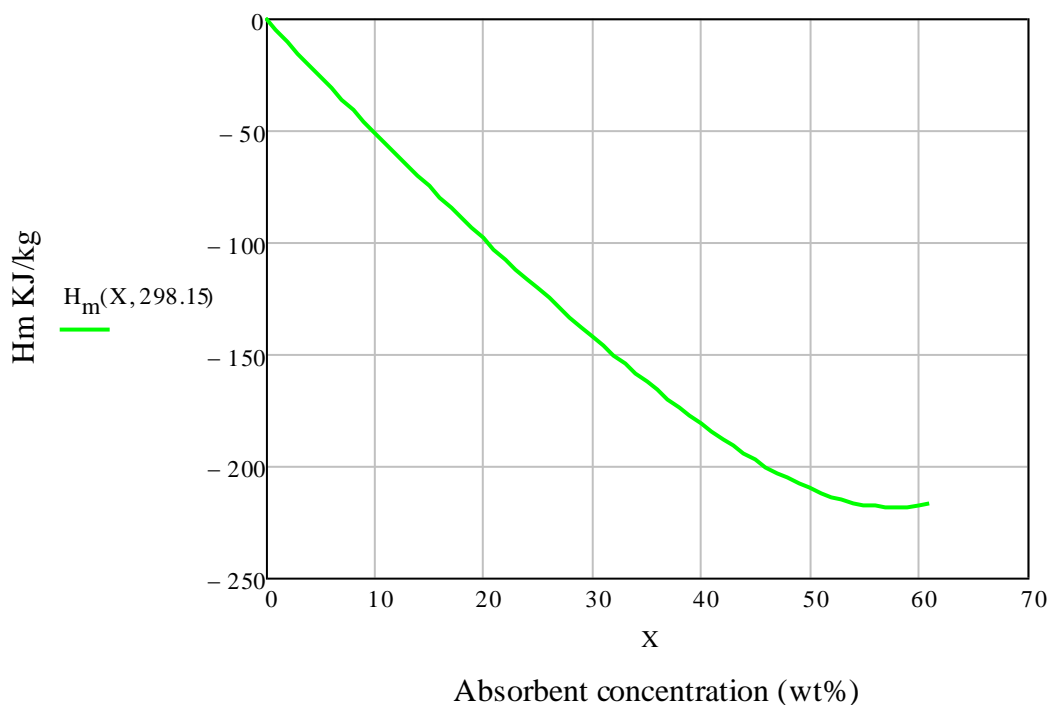


Οι σταθερές  $G_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 46.

n	$G_n$
0	$8.41030 \cdot 10^{-2}$
1	$-4.08923 \cdot 10^{-4}$
2	$-2.28446 \cdot 10^{-6}$
3	$7.16680 \cdot 10^{-8}$
4	$-1.71980 \cdot 10^{-10}$
5	$-6.49728 \cdot 10^{-12}$
6	$4.51033 \cdot 10^{-14}$

Πίνακας 46: Σταθερές  $G_n$  για την εξίσωση της θερμότητας αναμείξεως

Η μέση απόκλιση ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τις τιμές που υπολογίζονται από την εξίσωση είναι 0,33%.



Διάγραμμα 88: Θερμότητα αναμείξεως υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-νιτρικού λιθίου

## 5.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-1,3-προπανοδιόλης

Οι πειραματικές μετρήσεις των τεσσάρων βασικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (διαλυτότητα, τάση ατμών, πυκνότητα και ιξώδες) του συστήματος βρωμιούχου λιθίου, 1,3-προπανοδιόλης και νερού ( $\text{LiBr} + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ ), ενός νέου πιθανού υγρού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απορρόφηση σε αντλίες θερμότητας, έχουν διενεργηθεί. Η διαλυτότητα μετρήθηκε με την οπτική πολυθερμική μέθοδο σε θερμοκρασιακό εύρος από 264,65 έως 358,95 K και η τάση ατμών με τη μέθοδο του σημείου βρασμού από τους 283,15 έως τους 408,45 K. Η πυκνότητα και η συνεκτικότητα μετρήθηκαν με τη χρήση ενός σετ υδρομέτρων και τριχοειδών ιξωδομέτρων τύπου Ubbelohde σε θερμοκρασιακό εύρος από 283,15 έως 343,15 K. Κάθε σύνολο μετρήσεων συσχετίστηκε με μια κατάλληλη εξίσωση και όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν σε μεγάλο βαθμό συμφωνία μεταξύ των μετρούμενων και των υπολογιζόμενων μεγεθών.

### 5.2.1 Όριο διαλυτότητας

Η οπτική πολυθερμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί η διαλυτότητα για κάθε δείγμα του διαλύματος. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα γυάλινο πυρέξ δοχείο με όγκο περίπου 50 cm<sup>3</sup>, μία αντίσταση θερμίστορ με δυνατότητα ανάγνωσης 0,01K και ακρίβεια 0,2 K, ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας, ένα κυκλοφορητή και για ψύξη και για θέρμανση και δύο αναδευτήρες. Κάθε δείγμα του διαλύματος της επιθυμητής συγκέντρωσης απορροφητή σε μια συγκεκριμένη αναλογία ανάμιξης παρασκευάστηκε με ακρίβεια ζυγίζοντας κάθε συστατικό με μια ζυγαριά ακριβείας (Mettler (Ελβετία), PM2000). Το δείγμα του διαλύματος τοποθετήθηκε στο δοχείο και ανακατεύτηκε καλά. Το διάλυμα αρχικά θερμάνθηκε σταδιακά πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για να διαλυθούν όλα τα άλατα. Έπειτα η θερμοκρασία του διαλύματος ελαττώθηκε με αργό ρυθμό ώστε να σχηματιστεί ένας μικρός πυρήνας κρυστάλλων. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων μειώθηκε και αυξήθηκε με πολύ αργό ρυθμό χρησιμοποιώντας το λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας και τον κυκλοφορητή. Μέσα από μια σειρά διεργασιών διάλυσης και συμπύκνωσης, η θερμοκρασία στην οποία το τελευταίο κρύσταλλο εξαφανίστηκε λήφθηκε ως θερμοκρασία κρυστάλλωσης για το δεδομένο διάλυμα σε αυτή την πολυθερμική διεργασία. Η πειραματική συσκευή και η διαδικασία αυτής της μεθόδου συγκρίθηκαν με το σύστημα βρωμιούχου λιθίου και νερού και τα αποτελέσματα εμφάνισαν μεγάλη συμφωνία με τις τιμές της βιβλιογραφίας με σχετικό σφάλμα 1%.

Η διαλυτότητα του συστήματος βρωμιούχου λιθίου, 1,3-προπανοδιόλης και νερού μετρήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος από 264,65 έως 358,95 K. Οι μετρούμενες τιμές για τη διαλυτότητα συσχετίστηκαν με την παρακάτω εξίσωση:

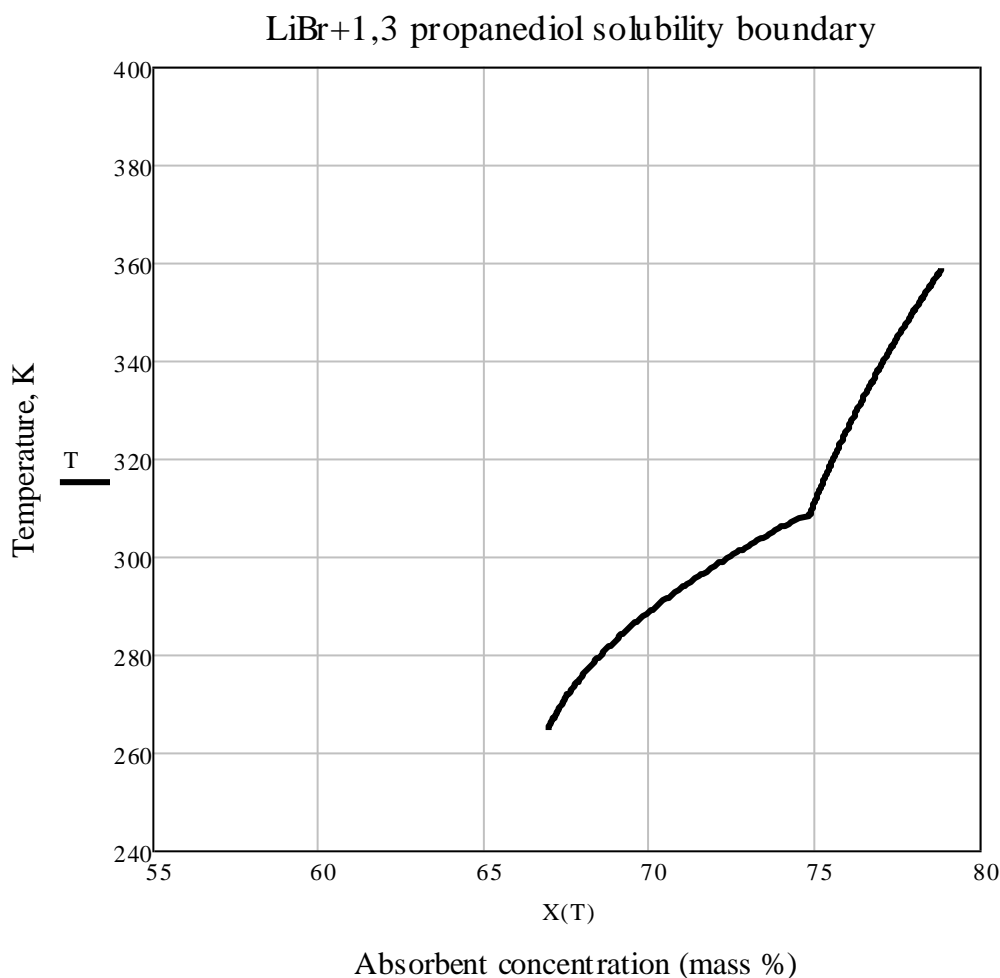
$$S = \sum_{i=0}^2 A_i T^i$$

όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και  $A_i, B_i$  παράμετροι υπολογισμένοι με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

	$A_0$	$A_1$	$A_2$
$264.65 \leq T \leq 308.05$	$2.25642 \cdot 10^2$	-1.26632	$2.51933 \cdot 10^{-3}$
$308.05 \leq T \leq 358.95$	$9.84670 \cdot 10^1$	$-2.10587 \cdot 10^{-1}$	$4.34756 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας 47: Παράμετροι για την εξίσωση της διαλυτότητας

Η μέση απόλυτη απόκλιση ανάμεσα στις πειραματικές και τις υπολογιζόμενες τιμές είναι 0,16%.



Διάγραμμα 89: Όριο διαλυτότητας υδατικού διαλύματος LiBr+C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Όπως φαίνεται η απότομη αλλαγή στην καμπύλη διαλυτότητας του συστήματος αυτού παρουσιάζεται στους 308,05 K.

### 5.2.2 Τάση ατμών

Οι μετρήσεις για την τάση ατμών πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του σημείου βρασμού. Η πειραματική διάταξη κατά κύριο λόγο αποτελείται από ένα δοχείο όγκου 500 cm<sup>3</sup>, ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας, ένα συμπυκνωτή, ένα μανόμετρο υδραργύρου σχήματος σωλήνα U με ικανότητα ανάγνωσης 0,05 mm, ένα θερμοστοιχείο τύπου K (Cole Parmer, 93750-20) με ακρίβεια ανάγνωσης 0,4% και δύο αναδευτήρες. Ένα δείγμα διαλύματος (250 cm<sup>3</sup>) της επιθυμητής συγκέντρωσης απορροφητικού τοποθετήθηκε αρχικά στο δοχείο και το σύστημα εκκενώθηκε στον κατάλληλο βαθμό πίεσης. Στη συνέχεια το δείγμα του διαλύματος θερμάνθηκε και ανακατεύτηκε καλά με ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την αποφυγή υπερθέρμανσης. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία, μετρήθηκαν η θερμοκρασία του δείγματος του διαλύματος και η πίεση της συσκευής.

Η τάση ατμών του συστήματος μετρήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος από 330,75 έως 408,45 K και σε εύρος συγκέντρωσης από 46,5 μέχρι 75,5% κατά μάζα. Τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω.

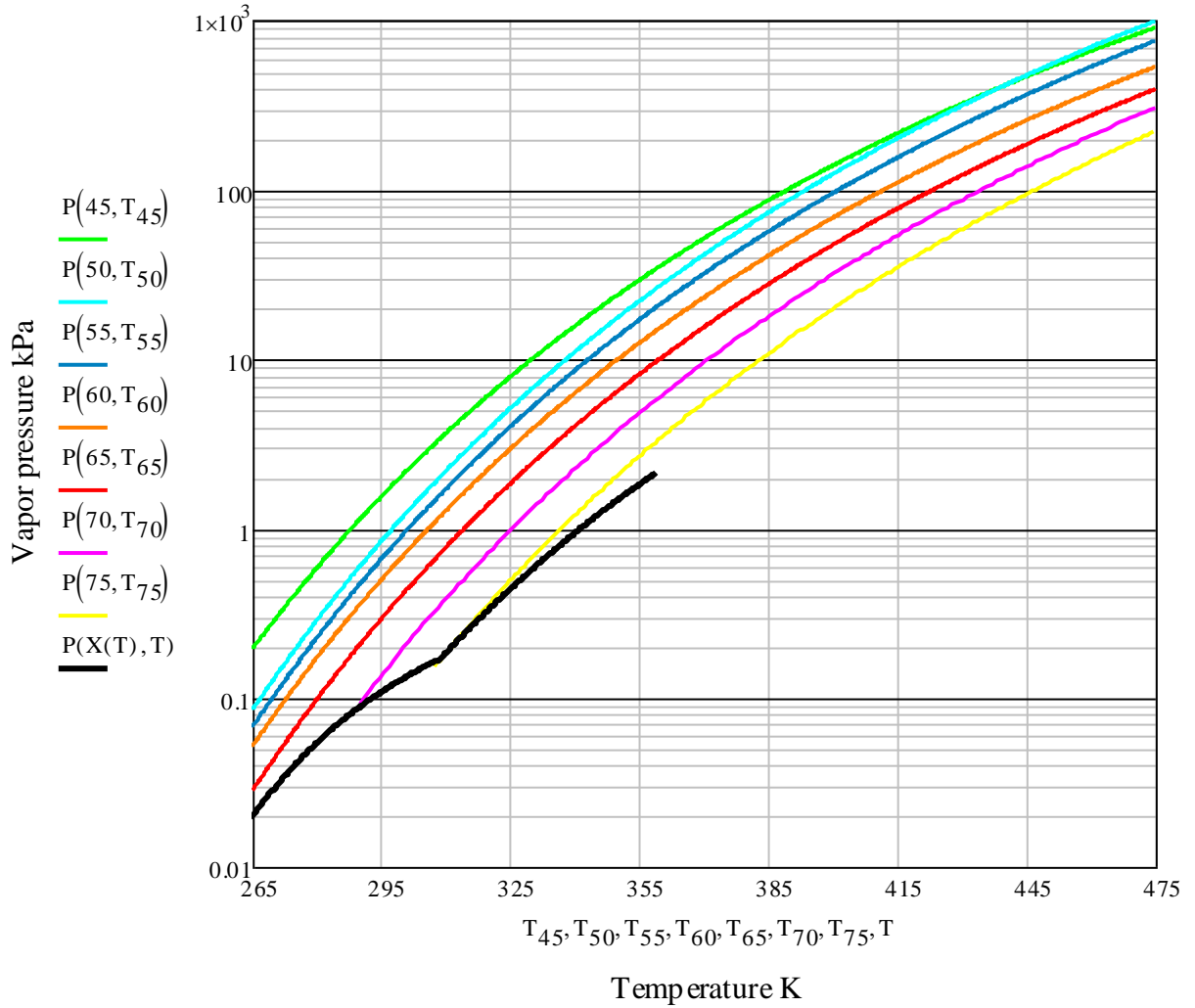
$$\log P = \sum_{i=0}^4 \left[ A_i + \left\{ 1000 B_i / (T - 43.15) \right\} \right] \cdot X^i$$

Όπου P είναι η τάση ατμών σε kPa, A<sub>i</sub> και B<sub>i</sub> είναι παράμετροι παλινδρόμησης που καθορίστηκαν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και παρουσιάζονται στον πίνακα, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K και X η συγκέντρωση του απορροφητικού.

i	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>
0	-2.42919*10 <sup>2</sup>	8.21856*10 <sup>1</sup>
1	1.66295*10 <sup>1</sup>	-5.58505
2	-4.09338*10 <sup>-1</sup>	1.37650*10 <sup>-1</sup>
3	4.42060*10 <sup>-3</sup>	-1.48924*10 <sup>-3</sup>
4	-1.76792*10 <sup>-5</sup>	5.95856*10 <sup>-6</sup>

Πίνακας 48: Σταθερές A<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> για την εξίσωση της τάσης ατμών

Η μέση απόλυτη απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζομένων δεδομένων βρέθηκε 1,08%.



Διάγραμμα 90: Τάση ατμών υδατικού διαλύματος LiBr+ LiBr+C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 5.2.3 Πυκνότητα διαλύματος

Η θερμοκρασία μετρήθηκε με μία αντίσταση θερμίστορ που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις της διαλυτότητας και ρυθμίστηκε με ακρίβεια  $\pm 0,05$  K με ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας. Όλα τα δείγματα διαλύματος των επιθυμητών συγκεντρώσεων πριν τις μετρήσεις ζυγίστηκαν ξεχωριστά το κάθε συστατικό με μία ζυγαριά ακριβείας. Οι πυκνότητες των υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου και 1,3-προπανοδιόλης μετρήθηκαν με τη χρήση ενός σετ από υδρόμετρα. Κάθε υδρόμετρο ήταν ικανό να διαβάσει με ακρίβεια 0,001 το ειδικό βάρος και το πιθανό μετρητικό διάστημα του ενός υδρομέτρου ήταν 0,1. Το δείγμα του διαλύματος τοποθετήθηκε πρώτα στο δοχείο κυλινδρικού τύπου που ρυθμίστηκε στο λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας. Στη συνέχεια ένα κατάλληλο υδρόμετρο επιλέχθηκε και βυθίστηκε στο δείγμα του διαλύματος. Αφού η θερμοκρασία του διαλύματος έφτασε στο επιθυμητό σημείο, η τιμή του ειδικού βάρους διαβάστηκε από το μηνίσκο του διαλύματος με ένα υδρόμετρο. Οι μετρούμενες τιμές του ειδικού βάρους μετατράπηκαν απλά στις τιμές της πυκνότητας με τη χρήση των δεδομένων της πυκνότητας του νερού. Η τιμές της συνεκτικότητας του συστήματος μετρήθηκαν με τη χρήση πέντε καλά βαθμονομημένων ιξωδομέτρων τύπου Ubbelohde, τα οποία είχαν διαφορετικές τριχοειδείς διαμέτρους. Ένα

κατάλληλο ιξωδόμετρο τοποθετήθηκε στο λουτρό βαθμονόμησης και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στο επιθυμητό σημείο. Η χρονική εκροή ενός δείγματος του διαλύματος μέσω των τριχοειδών του ιξωδόμετρου μετρήθηκε με ακρίβεια με ένα χρονόμετρο. Η ικανότητα αναπαραγωγής των μετρήσεων της χρονικής εκροής ήταν εντός του  $\pm 0,1\%$  της κάθε τιμής. Η τιμή του ιξώδους υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:  $n = t \cdot K \cdot \rho$ , όπου  $n$  είναι η απόλυτη συνεκτικότητα,  $t$  η χρονική εκροή,  $K$  η δεδομένη σταθερά για τον υπολογισμό της κινηματικής συνεκτικότητας και  $\rho$  η πυκνότητα στην ίδια κατάσταση. Η πειραματική συσκευή και η διαδικασία ελέγχθηκαν με μετρήσεις της πυκνότητας του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου και με μετρήσεις της συνεκτικότητας καθαρών οργανικών ουσιών όπως το νερό, η προπανόλη και η αιθυλενογλυκόλη. Τα σχετικά σφάλματα στις μετρούμενες τιμές και αυτές τις βιβλιογραφίας ήταν μικρότερες από  $0,1\%$  για την πυκνότητα και  $1\%$  για τη συνεκτικότητα.

Η πυκνότητα του συστήματος αυτού μετρήθηκε σε 7 διαφορετικές θερμοκρασίες ανάμεσα στους 283,15 και 343,15 K σε εύρος συγκέντρωσης από 24,4 έως 69,7% κατά μάζα. Τα πειραματικά δεδομένα συσχετίστηκαν με την παρακάτω εξίσωση:

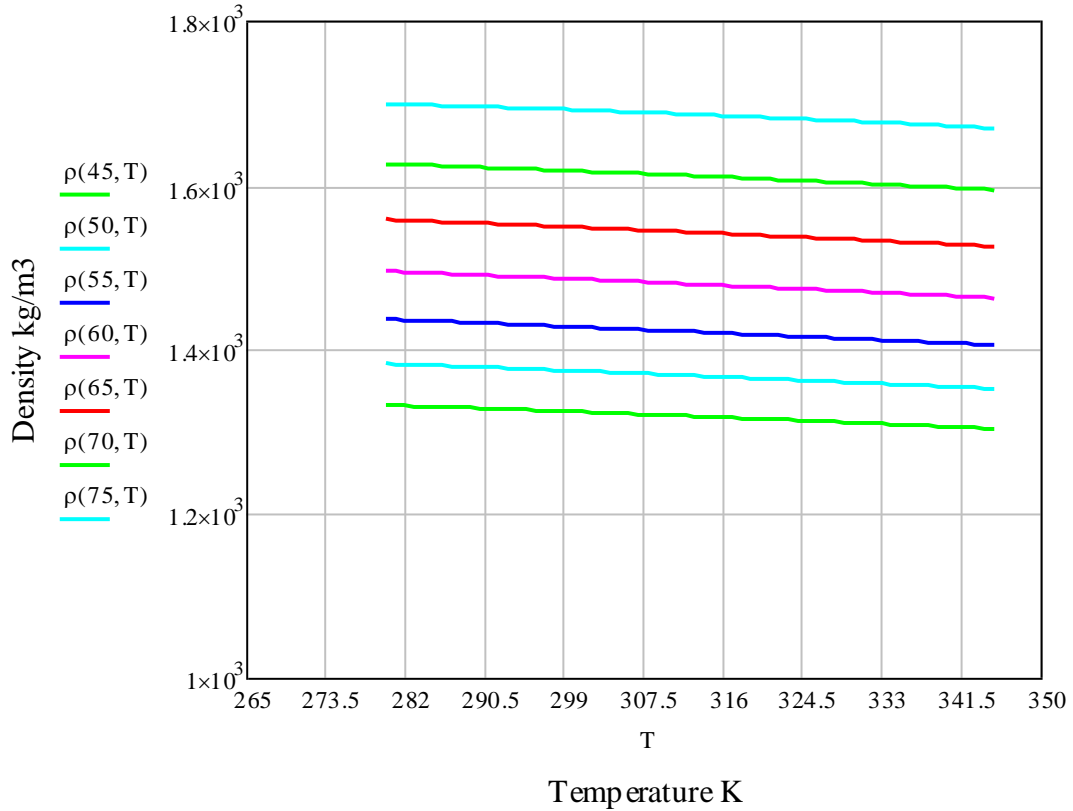
$$\rho = \sum_{i=0}^3 \left[ (A_i + B_i + C_i \cdot T^2) \cdot X^i \right]$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα σε  $\text{kgm}^{-3}$  και  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  είναι παράμετροι παλινδρόμησης που καθορίστηκαν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και βρίσκονται στον πίνακα,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία σε K και  $X$  η συγκέντρωση του απορροφητικού.

$i$	$A_i$	$B_i$	$C_i$
0	$1.16794 \cdot 10^{-3}$	$-6.51016 \cdot 10^{-1}$	$7.26564 \cdot 10^{-5}$
1	$-2.35025 \cdot 10^1$	$1.75325 \cdot 10^{-1}$	$-2.45416 \cdot 10^{-4}$
2	$9.52274 \cdot 10^{-1}$	$-5.62185 \cdot 10^{-3}$	$8.00596 \cdot 10^{-6}$
3	$-7.44131 \cdot 10^{-3}$	$4.73714 \cdot 10^{-5}$	$-6.82796 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας 49: Σταθερές  $A_n, B_n, C_n$  για την εξίσωση της πυκνότητας

Η μέση απόλυτη απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζομένων δεδομένων βρέθηκε  $0,02\%$ .



Διάγραμμα 91: Πυκνότητα υδατικού διαλύματος LiBr+ LiBr+C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 5.2.4 Συνεκτικότητα

Η συνεκτικότητα του συστήματος αυτού μετρήθηκε σε 7 διαφορετικές θερμοκρασίες ανάμεσα στους 283,15 και 343,15 K σε εύρος συγκέντρωσης από 24,4 έως 69,7% κατά μάζα. Τα πειραματικά δεδομένα συσχετίστηκαν με την παρακάτω εξίσωση :

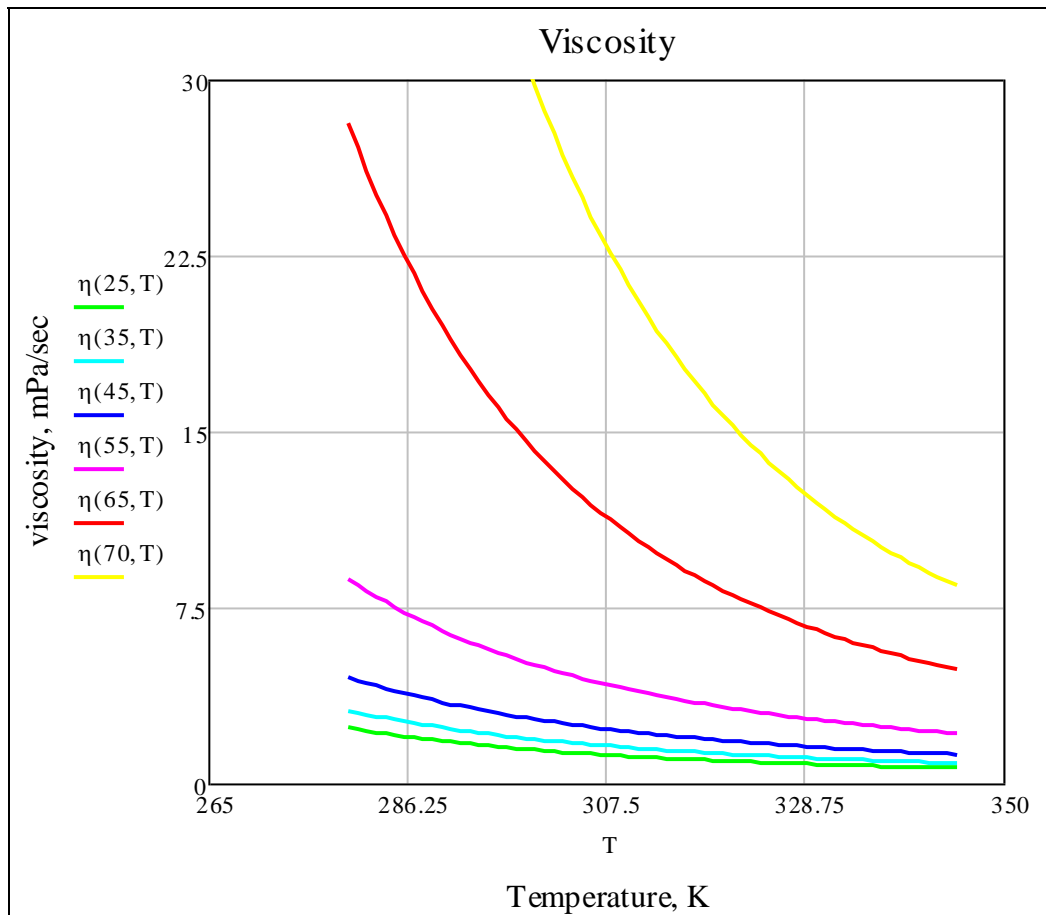
$$\log \eta = \sum_{i=0}^4 \left[ \left( A_i + B_i / T + C_i / T^2 \right) \cdot X^i \right]$$

όπου η είναι η απόλυτη συνεκτικότητα σε mPas<sup>-1</sup> και P<sub>i</sub>, Q<sub>i</sub>, R<sub>i</sub> είναι παράμετροι παλινδρόμησης που καθορίστηκαν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και δίνονται στον πίνακα, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K και X η συγκέντρωση του απορροφητικού.

i	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>
0	-1.25843*10 <sup>-1</sup>	-8.34162*10 <sup>2</sup>	2.37573*10 <sup>5</sup>
1	5.46472*10 <sup>-2</sup>	-2.86811*10 <sup>1</sup>	5.82064*10 <sup>3</sup>
2	-4.01221*10 <sup>-3</sup>	2.34192	-3.72107*10 <sup>2</sup>
3	8.18761*10 <sup>-5</sup>	-4.39127*10 <sup>-2</sup>	5.87365
4	-4.93043*10 <sup>-7</sup>	2.39196*10 <sup>-4</sup>	-2.18176*10 <sup>-2</sup>

Πίνακας 50: Σταθερές A<sub>n</sub>, B<sub>n</sub>, C<sub>n</sub> για την εξίσωση της συνεκτικότητας

Η μέση απόλυτη απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζομένων δεδομένων βρέθηκε 0,31%.



Διάγραμμα 92: Συνεκτικότητα υδατικού διαλύματος LiBr+ LiBr+C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 5.3 Θερμοδυναμικές ιδιότητες μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδάργυρου

Ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα εργαζόμενου μέσου-απορροφητικού είναι απαραίτητος για την έρευνα και το σχεδιασμό ψυκτικών μηχανών απορρόφησης και αντλιών θερμότητας. Υγρά που χρησιμοποιούν τη μεθανόλη ως εργαζόμενο μέσο έχουν αναφερθεί σε πολλές έρευνες, οι ιδιότητες όμως του συστήματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδάργυρου δεν είχαν αναφερθεί παλιότερα. Έτσι με τη μελέτη των παρακάτω ιδιοτήτων εξετάζεται αν το παραπάνω σύστημα που αποτελείται από τρία συστατικά και χρησιμοποιεί ως εργαζόμενο μέσο τη μεθανόλη και ως απορροφητικό το βρωμιούχο λίθιο και το χλωριούχο ψευδάργυρο είναι κατάλληλο για τις προαναφερθείσες μηχανές. Η αναλογία ανάμειξης του βρωμιούχου λιθίου και του χλωριούχου ψευδάργυρου είναι 1:1 κατά μάζα. Για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών της απόδοσης αυτού του συστήματος έγιναν μετρήσεις των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων (διαλυτότητα, τάση ατμών, θερμοχωρητικότητα και θερμότητα ανάμειξεως) σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις απορροφητικότητας με διαφορετικές μεθόδους που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.



### 5.3.1 Ειδική θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα του διαλύματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου λιθίου ( $\text{CH}_3\text{O}+\text{LiBr}+\text{ZnCl}_2$ ) μετρήθηκε με ένα διπλό ισοθερμικό θερμιδόμετρο. Η ακρίβεια αυτής της συσκευής ήταν της τάξης του  $\pm 0,1\%$ . Το διπλό ισοθερμικό θερμιδόμετρο αποτελείται από δύο πανομοιότυπα πυρέξ Dewar δοχεία τοποθετημένα σε ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας φτιαγμένο από αλουμίνιο. Κάθε Dewar δοχείο ήταν εξοπλισμένο με ένα προθερμαντήρα, μία αντίσταση θερμίστορ και ένα αναδευτήρα και ήταν σφραγισμένο με ένα τεφλόν σχήματος δακτυλίου. Ένα επακριβώς ζυγισμένο δείγμα διαλύματος ( $100 \text{ cm}^3$ ) τοποθετήθηκε σε κάθε δοχείο Vessel. Ο μαγνητικός αναδευτήρας είχε περιστραφεί από ένα σύγχρονο κινητήρα σε  $140 \text{ rev/min}$ . Η ισχύς του τροφοδοτικού είχε οριστεί στα  $50 \text{ mW}$ . Ο προθερμαντήρας με μαγγανίνη σύρμα είχε μια ηλεκτρική αντίσταση  $100 \Omega$ . Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία και στα δύο δοχεία Dewar, ένα ηλεκτρικό ρεύμα διαβιβάστηκε για ακριβώς  $600 \text{ s}$  στον προθερμαντήρα. Η θερμοκρασία του διαλύματος στο δοχείο Dewar μετρήθηκε με μία αντίσταση θερμίστορ και η θερμοκρασιακή διαφορά καταγράφηκε από δύο στυλό καταγραφής. Οι θερμοχωρητικότητες των δειγμάτων του διαλύματος υπολογίστηκαν με την εξίσωση  $Q=(m \cdot c+W)\Delta T$ , όπου  $Q$  είναι κατανάλωση ενέργειας σε  $\text{kJ}$ ,  $C$  η ειδική θερμοχωρητικότητα σε  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $W$  η θερμοχωρητικότητα σε  $\text{kJ/K}$  του δοχείου Dewar καθορισμένη από τις μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκε καθαρό νερό με γνωστή την ειδική θερμοχωρητικότητά του,  $m$  η μάζα του δείγματος του διαλύματος και  $\Delta T$  η αύξηση της θερμοκρασίας σε  $\text{K}$ . Το θερμιδόμετρο ελέγχθηκε με ένα πρότυπο δείγμα π-ξυλένιου. Οι θερμοχωρητικότητες του π-ξυλένιου μετρήθηκαν και με μικρή απόκλιση, μικρότερη του  $0,3\%$  συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Ο θερμοδυναμικός ορισμός της ειδικής θερμοχωρητικότητας στα διαλύματα στις ψυκτικές μηχανές απορρόφησης και στις αντλίες θερμότητας είναι:

$$C_{\sigma} = dH_{\sigma} / dT = C_p + [V_{\sigma} - T(\Theta V / \Theta T)_p] (dP / dT)_{\sigma}$$

όπου οι θερμοχωρητικότητες  $C_{\sigma}$  είναι για τη μεταβολή της ενθαλπίας ενός κορεσμένου υγρού με τη θερμοκρασία και  $C_p$  για τη μεταβολή της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία σε σταθερή πίεση. Τα δύο είδη θερμοχωρητικότητας έχουν σχεδόν τις ίδιες τιμές σε αυτό το πείραμα, οπότε δεν έχει γίνει κάποια σχετική διόρθωση και η ειδική θερμοχωρητικότητα που υπολογίστηκε δίνει το  $C_p$ .

Οι τιμές της ειδικής θερμοχωρητικότητας αυτού του συστήματος μετρήθηκαν για εύρος θερμοκρασιών  $283,15\text{-}343,15 \text{ K}$  και συγκεντρώσεων απορροφητικού  $9,8\text{-}64,7 \text{ wt}\%$ . Με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος:

$$C_p = \sum_{n=0}^4 A_n X_1^n + T \cdot \sum_{n=0}^4 B_n X_1^n + T^2 \cdot \sum_{n=0}^4 C_n X_1^n$$

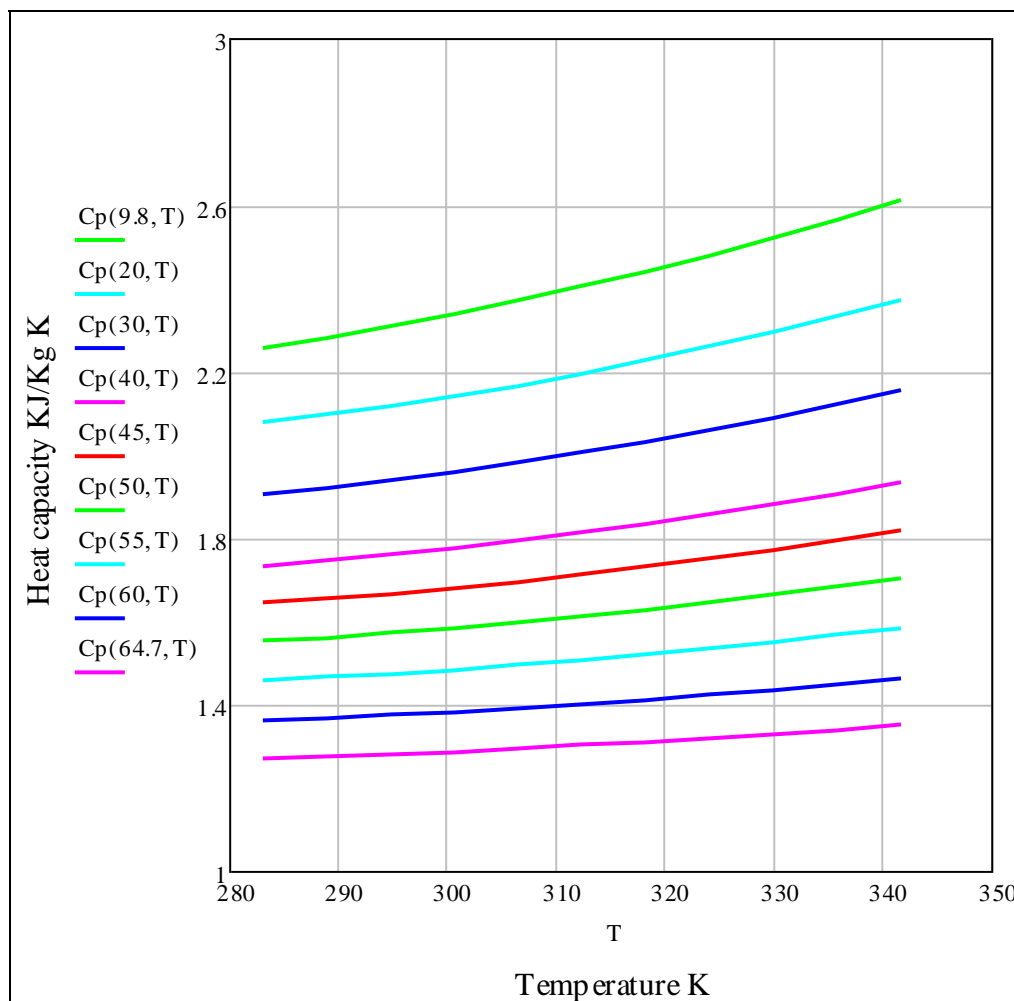
όπου  $C_p$  είναι η θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία ( $\text{K}$ ) και  $X_1$  η συγκέντρωση απορροφητικού ( $\text{wt}\%$ ).

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 51.

n	$A_n$	$B_n$	$C_n$
0	3.90055	$-1.54904 \cdot 10^{-2}$	$3.66413 \cdot 10^{-5}$
1	$2.54921 \cdot 10^{-2}$	$-1.66021 \cdot 10^{-4}$	$-3.24891 \cdot 10^{-9}$
2	$-1.49632 \cdot 10^{-3}$	$7.95784 \cdot 10^{-6}$	$-6.77990 \cdot 10^{-9}$
3	$1.57309 \cdot 10^{-5}$	$-7.09134 \cdot 10^{-8}$	$7.05391 \cdot 10^{-12}$
4	$-1.02381 \cdot 10^{-7}$	$4.47906 \cdot 10^{-10}$	$-5.12961 \cdot 10^{-14}$

Πίνακας 51: Σταθερές  $A_n, B_n, C_n$  για την εξίσωση της θερμοχωρητικότητας

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,71 και 0,28% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 93: Θερμοχωρητικότητα διαλύματος  $\text{CH}_4\text{O} + \text{LiBr} + \text{ZnCl}_2$

### 5.3.2 Θερμότητα αναμείξεως

Η διαφορική θερμότητα για την αραίωση και τη συμπύκνωση του διαλύματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου μετρήθηκαν με τη χρήση ενός διπλού ισοθερμικού θερμιδόμετρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος συγκεντρώσεων απορροφητικού 0-65,8 wt% στους 298,15 K. Το δείγμα καθαρής μεθανόλης ή το άνυδρο δείγμα βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου μεταφέρθηκαν σε μια ζυγισμένη γυάλινη αμπούλα, η οποία έπειτα σφραγίστηκε, ξαναζυγίστηκε και τοποθετήθηκε στη θήκη για τα δείγματα του δοχείου Dewar. Ένας μετρημένος με ακρίβεια όγκος (100 cm<sup>3</sup>) διαλύματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου προστέθηκε έπειτα στο δοχείο Dewar. Η κεφαλή του δοχείου Dewar περιέχει ένα διακόπτη για τη θραύση της αμπούλας, ένα προθερμαντήρα και μία αντίσταση θερμίστορ. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία και στα δύο δοχεία Dewar, η γυάλινη αμπούλα που περιείχε περίπου 0,1 g δείγματος έσπασε πιέζοντας το διακόπτη για τη θραύση της. Η θερμοκρασία του διαλύματος στο δοχείο Dewar μετρήθηκε με αντίσταση θερμίστορ. Τα μετρητικά δεδομένα για τη διαφορική θερμότητα της αραίωσης και της συμπύκνωσης του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της απόλυτης θερμότητας αναμείξεως του συστήματος στους 298,15 K και συσχετίσθηκαν με μία εξίσωση τύπου Redlich-Kister όπως φαίνεται παρακάτω:

$$H_m = X_1 \cdot X_2 \cdot \sum_{n=0}^6 G_n (X_1 - X_2)^n$$

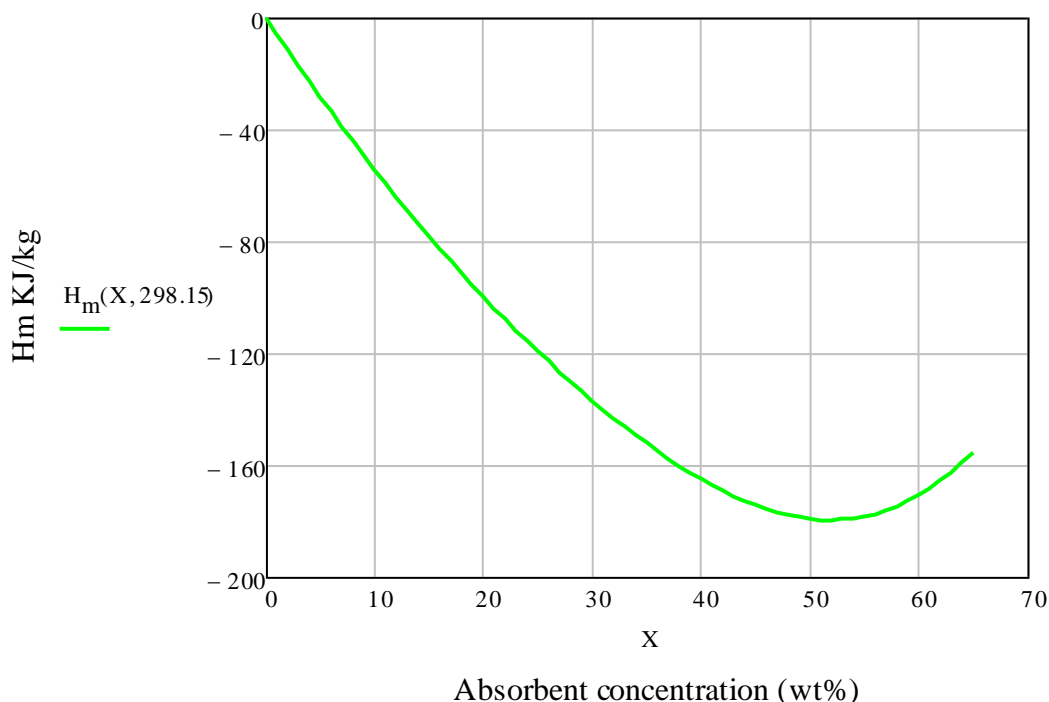
όπου  $H_m$  είναι η εσωτερική θερμότητα αναμείξεως (kJ kg<sup>-1</sup>),  $X_1$  είναι η συγκέντρωση απορροφητικού (wt%) και  $X_2$  είναι η συγκέντρωση (wt%) του εργαζόμενου μέσου.

Οι σταθερές  $G_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 52.

n	$G_n$
0	-7.17415*10 <sup>-2</sup>
1	-8.90228*10 <sup>-5</sup>
2	4.08108*10 <sup>-6</sup>
3	7.17833*10 <sup>-8</sup>
4	3.78445*10 <sup>-10</sup>
5	-4.62779*10 <sup>-14</sup>
6	-3.86894*10 <sup>-15</sup>

Πίνακας 52: Σταθερές  $G_n$  για την εξίσωση της θερμότητας αναμείξεως

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τις τιμές που υπολογίζονται από την εξίσωση είναι 0,99 και 0,35% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 94:Θερμότητα αναμείξεως διαλύματος CH<sub>4</sub>O+LiBr+ZnCl<sub>2</sub>

### 5.3.3 Όριο διαλυτότητας

Η διαλυτότητα του συστήματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου μετρήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 263,85-343,35 K. Ένα δείγμα του διαλύματος(700cm<sup>3</sup>) αρχικά θερμάνθηκε για να διαλυθούν τα στερεά σωματίδια και έπειτα αφήθηκε να κρυώσει αργά για να σχηματιστεί ένας μικρός πυρήνας κρυστάλλων. Για να εμποδιστούν τα μικρά κρύσταλλα από το να παρασυρθούν κατά μήκος του σιφωνιού μαζί με το διάλυμα, ένας γυάλινος σωλήνας που περιείχε υαλοβάμβακα είχε συνδεθεί στο σιφώνι. Το διάλυμα έπειτα τιτλοδοτήθηκε με νιτρικό άργυρο χρησιμοποιώντας διχλωροφλουορεσκεΐνη σαν δείκτη προσρόφησης και με αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό δινάτριο χρησιμοποιώντας ως δείκτη μέλαν εριόχρωμα T. Η θερμοκρασιακή διακύμανση στο λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε με απόκλιση  $\pm 0,01$  K, μια θερμοκρασία που μετρήθηκε με πρότυπο θερμομέτρο. Η διαλυτότητα (απορροφητικό σε γραμμάρια ανά 100 g μεθανόλης) μετρήθηκε για διάφορες θερμοκρασίες και με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος:

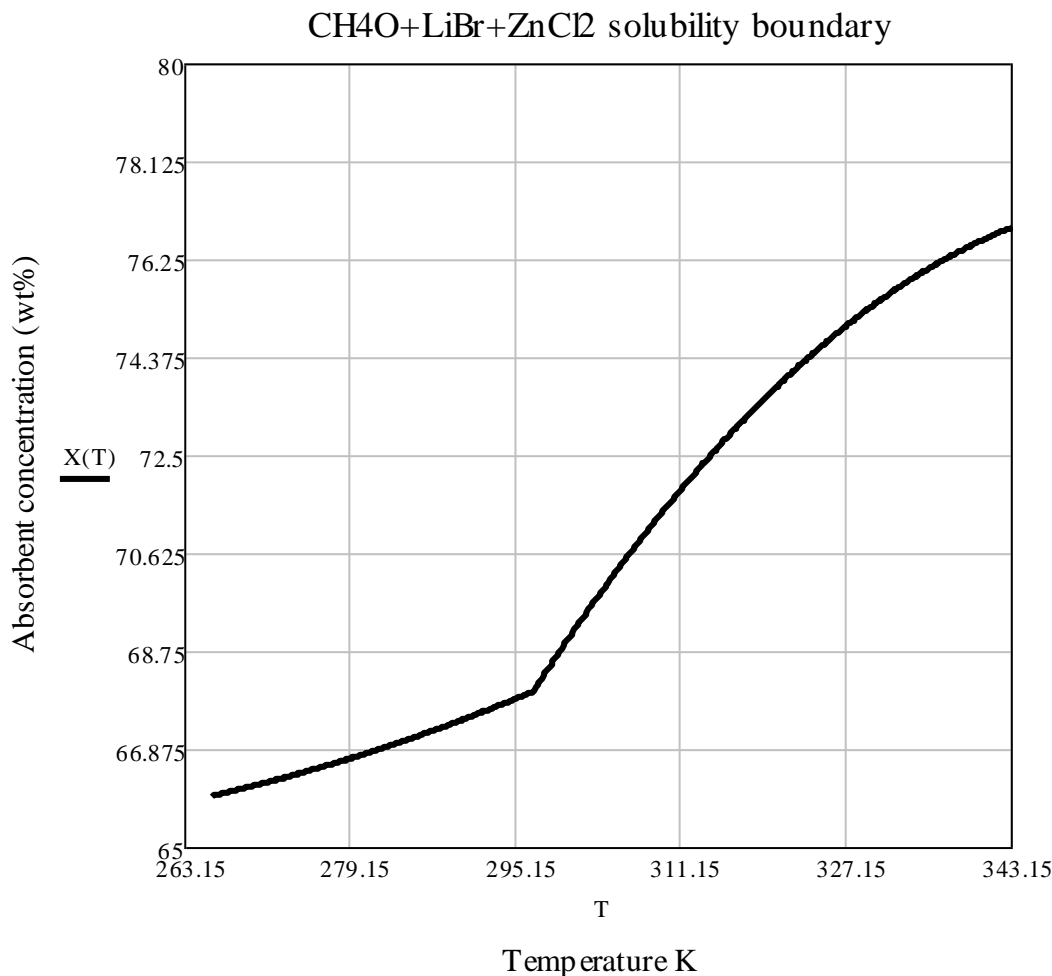
$$265.85K \leq T < 296.75K$$

$$X_1 = 97.18 - 2.800 \cdot 10^{-1} \cdot T + 6.117 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

$$296.75K \leq T \leq 343.35K$$

$$X_1 = -238.5 + 1.759 \cdot T - 2,448 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

όπου  $X_1$  είναι η συγκέντρωση απορροφητικού (wt%) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K).



Διάγραμμα 95:Όριο διαλυτότητας διαλύματος CH<sub>4</sub>O+LiBr+ZnCl<sub>2</sub>

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,41 και 0,18% αντίστοιχα.

#### 5.3.4 Τάση ατμών

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της τάσης ατμού του διαλύματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα δοχείο για το δείγμα όγκου περίπου 500 cm<sup>3</sup>, ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας, ένα προθερμαντήρα, έναν ελεγκτή θερμοκρασίας, δύο αναδευτήρες, ένα μανόμετρο σωλήνα U και ένα λουτρό βαθμονόμησης αέρα. Ο αποστακτήρας ισορροπίας ήταν φτιαγμένος από πυρέξ. Τα τρία κομμάτια γυαλιού ήταν συνδεδεμένα με εσφυρισμένα άκρα στεγανοποιημένα με σιλικόνη της Dow Corning. Ο συνδεδεμένος γυάλινος σωλήνας από το γυάλινο δοχείο του δείγματος μέσα στο λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας μέχρι το μανόμετρο, διατηρείτο συνεχώς στη σταθερή θερμοκρασία του λουτρού με τη βοήθεια ενός καλωδίου από κράμα νικελίου και χρωμίου περιτυλιγμένου με υαλοβάμβακα. Αυτό έγινε για να αποφεύγεται η συμπύκνωση των ατμών μεθανόλης στο γυάλινο σωλήνα του συστήματος. Η διακύμανση της θερμοκρασίας στο λουτρό βαθμονόμησης αέρα σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε στους  $\pm 0,01$  K και η θερμοκρασία του δείγματος μέσα στο δοχείο μετρήθηκε με τη χρήση ενός πρότυπου

θερμομέτρου. Οι μετρήσεις της πίεσης εκτελέστηκαν με ένα μανόμετρο υδραργύρου. Τα ύψη των μηνίσκων του υδραργύρου στα άκρα του μανομέτρου μετρήθηκαν με ένα καθετόμετρο που ήταν εξοπλισμένο με μία κλίμακα Vernier με ικανότητα ανάγνωσης 0,05mm.

Ένα δείγμα διαλύματος (250 cm<sup>3</sup>) τοποθετήθηκε στο δοχείο και τα εξαγόμενα αέρια στη συσκευή απομακρύνθηκαν στη συνέχεια με μία αντλία κενού. Το δείγμα του διαλύματος ανακατεύτηκε καλά με ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την αποφυγή υπερθέρμανσης. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία η θερμοκρασία του δείγματος του διαλύματος και η πίεση στη συσκευή μετρήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις απορροφητικού των δειγμάτων του διαλύματος αναλύθηκαν μετά τις μετρήσεις της τάσης ατμού. Μετρήσεις έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες στην καθαρή μεθανόλη για να εξεταστεί η ακρίβεια της πειραματικής συσκευής και διαδικασίας. Τα αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις λιγότερο του 0,4% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Οι τάσεις ατμών του διαλύματος μεθανόλης-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου μετρήθηκαν με μία στατική μέθοδο σε θερμοκρασιακό εύρος 273,35-391,25 K και εύρος συγκέντρωσης απορροφητικού 8,1-66,4 wt%. Τα πειραματικά αποτελέσματα συσχέτιστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\log P = \sum_{n=0}^6 A_n X_1^n + [1000 / (T - 43.15)] \cdot \sum_{n=0}^6 B_n X_1^n$$

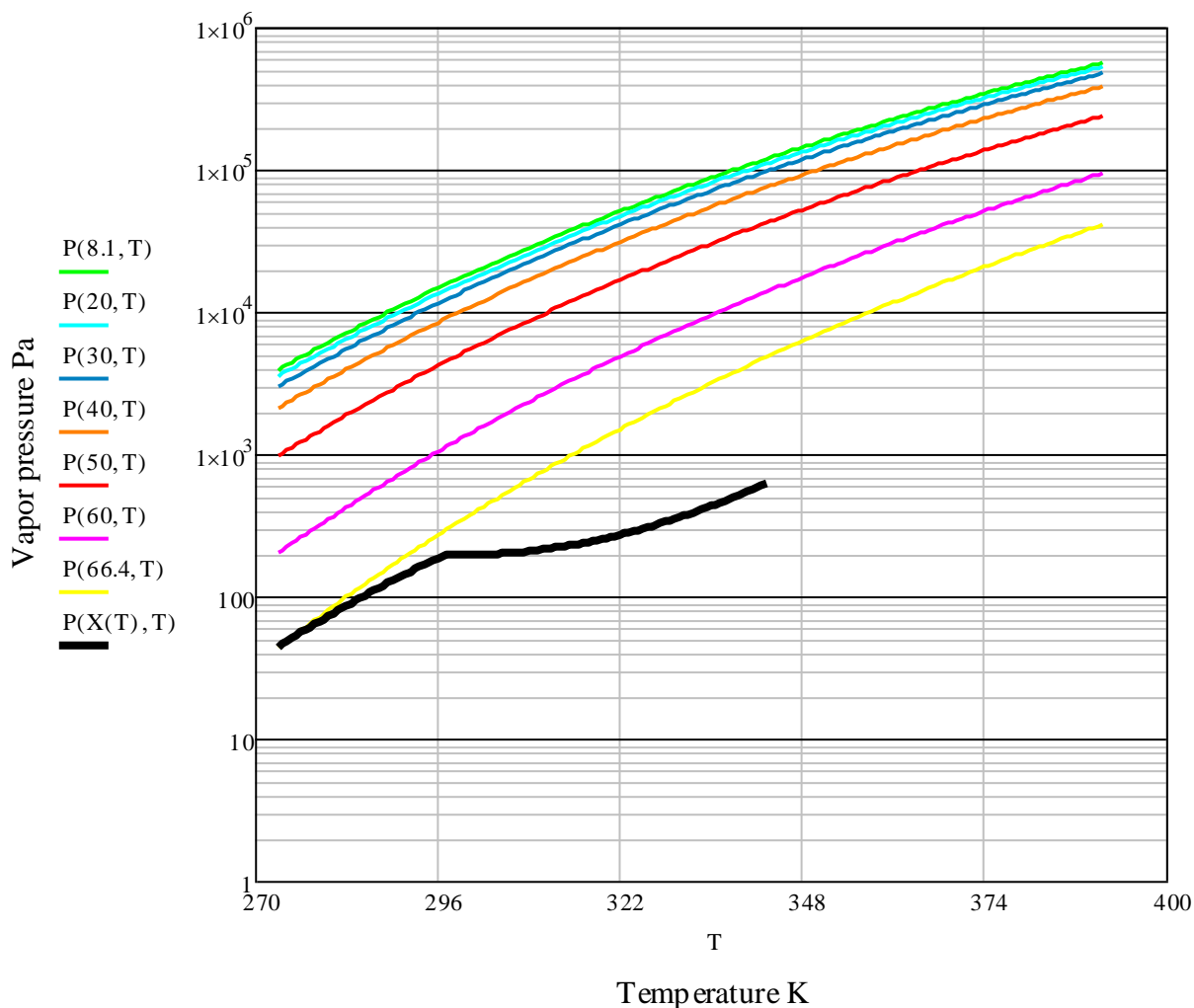
όπου P είναι η τάση ατμών (Pa), X<sub>1</sub> είναι η συγκέντρωση απορροφητικού (wt%) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K).

Οι σταθερές A<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 53.

n	A <sub>n</sub>	B <sub>n</sub>
0	9.98494	-1.46725
1	-3.45961*10 <sup>-3</sup>	-2.07781*10 <sup>-4</sup>
2	1.73770*10 <sup>-4</sup>	6.14898*10 <sup>-5</sup>
3	-2.96654*10 <sup>-7</sup>	-8.51554*10 <sup>-6</sup>
4	-8.17954*10 <sup>-8</sup>	-3.08983*10 <sup>-7</sup>
5	7.22385*10 <sup>-10</sup>	-4.90567*10 <sup>-9</sup>
6	7.61005*10 <sup>-12</sup>	2.33872*10 <sup>-11</sup>

Πίνακας 53: Σταθερές A<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> για την εξίσωση της τάσης ατμών

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,88 και 0,35% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 96: Τάση ατμών διαλύματος  $\text{CH}_4\text{O}+\text{LiBr}+\text{ZnCl}_2$

#### 5.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες υδατικών διαλυμάτων βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου- βρωμιούχου ασβεστίου

Με σκοπό να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά της απόδοσης ψυκτικών μηχανών απορρόφησης και αντλιών θερμότητας που χρησιμοποιούν το σύστημα νερού-βρωμιούχου λιθίου, έγινε προσπάθεια να αξιολογηθεί η απόδοση του συστήματος νερού-βρωμιούχου λιθίου- χλωριούχου ψευδαργύρου- βρωμιούχου ασβεστίου (με αναλογία 1.0:1.0:0.13 κατά βάρος αντίστοιχα). Για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών της απόδοσης αυτού του συστήματος έγιναν μετρήσεις των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων (διαλυτότητα, τάση ατμών, θερμοχωρητικότητα και θερμότητα αναμείξεως) σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις απορροφητικότητας με διαφορετικές μεθόδους που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

##### 5.4.1 Όριο διαλυτότητας

Η διαλυτότητα του συστήματος νερού-βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου-βρωμιούχου ασβεστίου μετρήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 280,25-455,25 K. Η θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου- βρωμιούχου ασβεστίου μετρήθηκε με τη χρήση ενός πρότυπου

θερμομέτρου. Η θερμοκρασία του λουτρού λαδιού διατηρήθηκε σταθερή με απόκλιση  $\pm 0,01$  K. Οι τιμές της διαλυτότητας του συστήματος αυτού μετρήθηκαν για διάφορες θερμοκρασίες και με βάση αυτά τα δεδομένα δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος.

για

$$280.25K \leq T \leq 288.75K$$

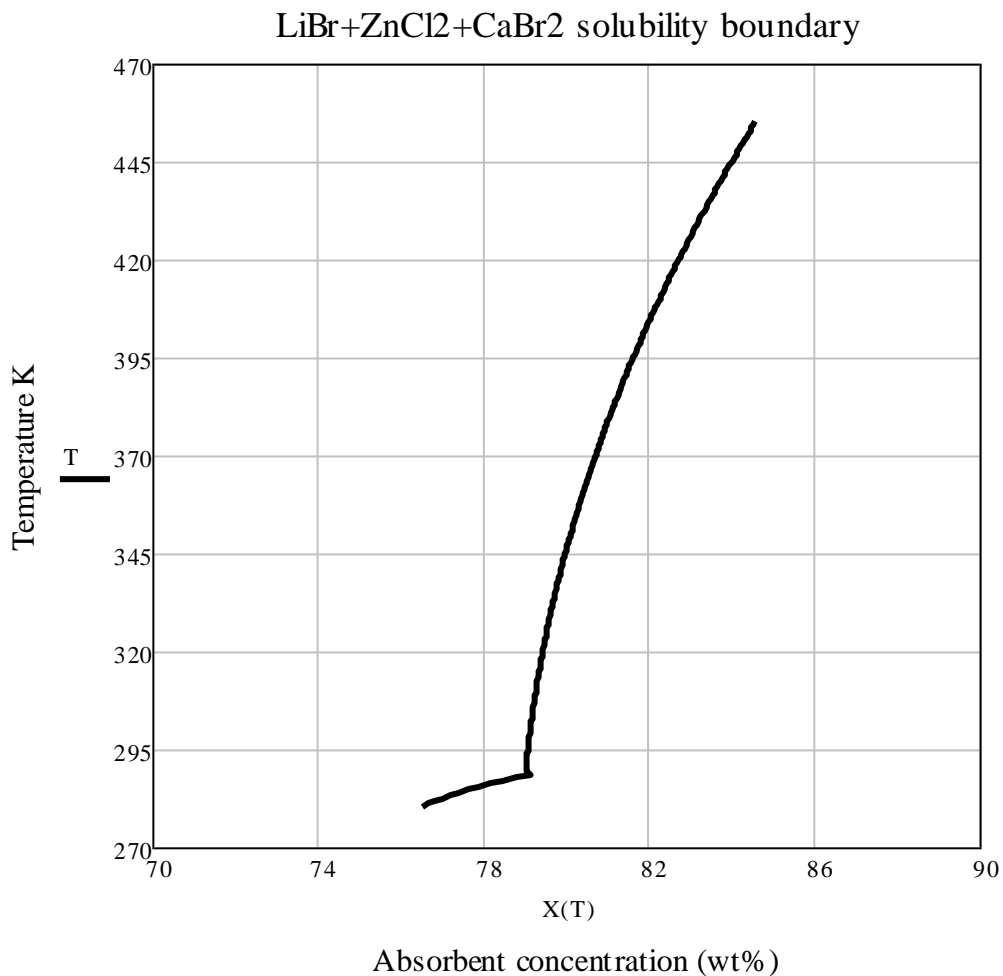
$$S = 1429.9 - 9.826 \cdot T + 1.783 \cdot 10^{-2} \cdot T^2$$

ενώ για

$$288.75K < T \leq 455.25K$$

$$S = 88.8 - 7.655 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.479 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,15 και 0,05% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 97:Όριο διαλυτότητας υδατικού διαλύματος LiBr+ZnCl<sub>2</sub>+CaBr<sub>2</sub>



#### 5.4.2 Τάση ατμών

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της τάσης ατμού του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου-βρωμιούχου ασβεστίου αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα δοχείο για το δείγμα, ένα λουτρό λαδιού σταθερής θερμοκρασίας, ένα προθερμαντήρα, έναν ελεγκτή θερμοκρασίας, δύο αναδευτήρες, ένα μανόμετρο σωλήνα U και ένα λουτρό βαθμονόμησης αέρα. Η διακύμανση της θερμοκρασίας στο λουτρό λαδιού σταθερής θερμοκρασίας διατηρήθηκε στους  $\pm 0,01$  K και η θερμοκρασία του δείγματος μέσα στο δοχείο μετρήθηκε με τη χρήση ενός πρότυπου θερμομέτρου. Οι μετρήσεις της πίεσης εκτελέστηκαν με ένα μανόμετρο υδραργύρου. Τα ύψη των μηνίσκων του υδραργύρου στα άκρα του μανομέτρου μετρήθηκαν με ένα καθετόμετρο που ήταν εξοπλισμένο με μία κλίμακα Vernier με ικανότητα ανάγνωσης 0,05mm. Για να εξεταστεί η ακρίβεια της πειραματικής συσκευής μετρήθηκε η τάση ατμών του νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις λιγότερο του 0,3% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

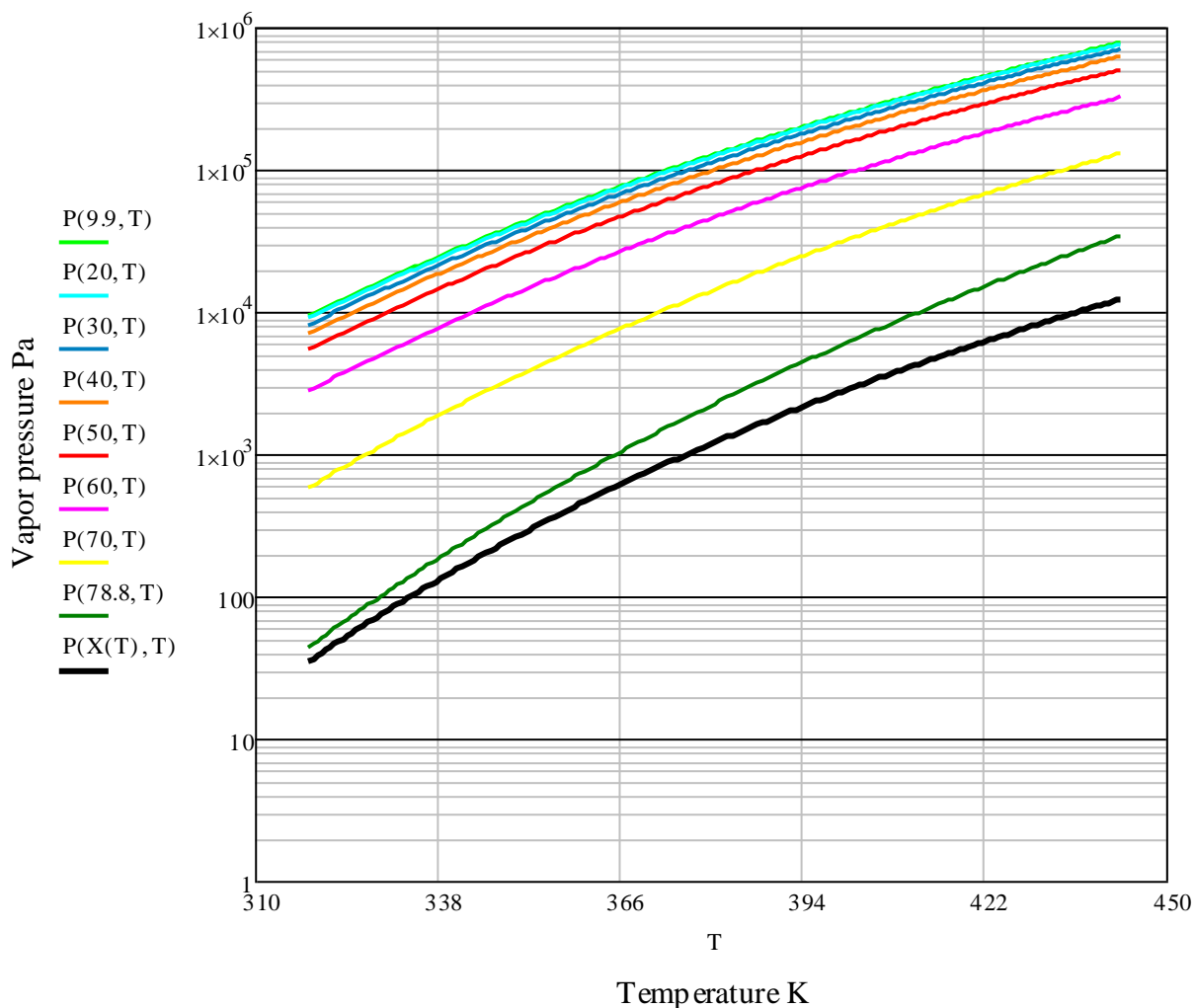
Οι τάσεις ατμών του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου-βρωμιούχου ασβεστίου μετρήθηκαν με τη μέθοδο του σημείου βρασμού σε θερμοκρασιακό εύρος 318,35-443,35 K και εύρος συγκέντρωσης απορροφητικού 9,9-78,8 wt%. Τα πειραματικά αποτελέσματα συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Antoine που εκφράζει την τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\log P = \sum_{n=0}^6 A_n X^n + [1000 / (T - 43.15)] \cdot \sum_{n=0}^6 B_n X^n$$

n	$A_n$	$B_n$
0	$1.01150 \cdot 10^1$	$-1.68851 \cdot 10^0$
1	$-7.82874 \cdot 10^{-4}$	$-1.11100 \cdot 10^{-3}$
2	$1.99569 \cdot 10^{-4}$	$1.63776 \cdot 10^{-4}$
3	$-6.97448 \cdot 10^{-6}$	$-1.27835 \cdot 10^{-5}$
4	$6.70930 \cdot 10^{-8}$	$3.77153 \cdot 10^{-7}$
5	$-9.40470 \cdot 10^{-10}$	$-4.41171 \cdot 10^{-9}$
6	$1.37712 \cdot 10^{-11}$	$1.38943 \cdot 10^{-11}$

Πίνακας 54: Σταθερές  $A_n, B_n$  για την εξίσωση της τάσης ατμών

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,87 και 0,38% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 98: Τάση ατμών υδατικού διαλύματος  $\text{LiBr} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaBr}_2$

### 5.4.3 Ειδική θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου- βρωμιούχου ασβεστίου μετρήθηκε με ένα διπλό ισοθερμικό θερμιδόμετρο σε θερμοκρασιακό εύρος 283,15-343,15 K και εύρος συγκεντρώσεων απορροφητικού 10,0-74,4 wt%. Η ακρίβεια αυτής της συσκευής ήταν της τάξης του  $\pm 0,1\%$ . Το διπλό ισοθερμικό θερμιδόμετρο αποτελείται από δύο πανομοιότυπα πυρέξ Dewar δοχεία τοποθετημένα σε ένα λουτρό βαθμονόμησης σταθερής θερμοκρασίας φτιαγμένο από αλουμίνιο. Κάθε Dewar δοχείο ήταν εξοπλισμένο με ένα προθερμαντήρα, μία αντίσταση θερμίστορ και ένα αναδευτήρα και ήταν σφραγισμένο με ένα τεφλόν σχήματος δακτυλίου. Ένα επακριβώς ζυγισμένο δείγμα διαλύματος ( $100 \text{ cm}^3$ ) τοποθετήθηκε σε κάθε δοχείο Vessel. Ο μαγνητικός αναδευτήρας είχε περιστραφεί από ένα σύγχρονο κινητήρα σε 140 rev/min. Η ισχύς του τροφοδοτικού είχε οριστεί στα 50mW. Ο προθερμαντήρας με μαγνανίνη σύρμα είχε μια ηλεκτρική αντίσταση 100 Ω. Αφού επιτεύχθηκε θερμική ισορροπία και στα δύο δοχεία Dewar, ένα ηλεκτρικό ρεύμα διαβιβάστηκε για ακριβώς 600 s στον προθερμαντήρα. Η θερμοκρασία του διαλύματος στο δοχείο Dewar μετρήθηκε με μία αντίσταση θερμίστορ και η θερμοκρασιακή διαφορά καταγράφηκε από δύο στυλό καταγραφής. Οι θερμοχωρητικότητες των δειγμάτων του διαλύματος υπολογίστηκαν με την εξίσωση  $Q = (m \cdot c + W) \Delta T$ , όπου Q είναι κατανάλωση ενέργειας σε kJ, C η ειδική

θερμοχωρητικότητα σε  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $W$  η θερμοχωρητικότητα σε  $\text{kJ/K}$  του δοχείου Dewar καθορισμένη από τις μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκε καθαρό νερό με γνωστή την ειδική θερμοχωρητικότητα του,  $m$  η μάζα του δείγματος του διαλύματος και  $\Delta T$  η αύξηση της θερμοκρασίας σε  $\text{K}$ . Το θερμιδόμετρο ελέγχθηκε με ένα πρότυπο δείγμα π-ξυλένιου. Οι θερμοχωρητικότητες του π-ξυλένιου μετρήθηκαν και με μικρή απόκλιση, μικρότερη του 0,5% συμφώνησαν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Ο θερμοδυναμικός ορισμός της ειδικής θερμοχωρητικότητας στα διαλύματα στις ψυκτικές μηχανές απορρόφησης και στις αντλίες θερμότητας είναι:

$$C_{\sigma} = dH_{\sigma}/dT = C_p + [V_{\sigma} - T(\Theta V/\Theta T)_p](dP/dT)_{\sigma}$$

όπου οι θερμοχωρητικότητες  $C_{\sigma}$  είναι για τη μεταβολή της ενθαλπίας ενός κορεσμένου υγρού με τη θερμοκρασία και  $C_p$  για τη μεταβολή της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία σε σταθερή πίεση. Τα δύο είδη θερμοχωρητικότητας έχουν σχεδόν τις ίδιες τιμές σε αυτό το πείραμα, οπότε δεν έχει γίνει κάποια σχετική διόρθωση και η ειδική θερμοχωρητικότητα που υπολογίστηκε δίνει το  $C_p$ . Με βάση τις τιμές της ειδικής θερμοχωρητικότητας αυτού του συστήματος που μετρήθηκαν δημιουργήθηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ο παρακάτω εμπειρικός τύπος:

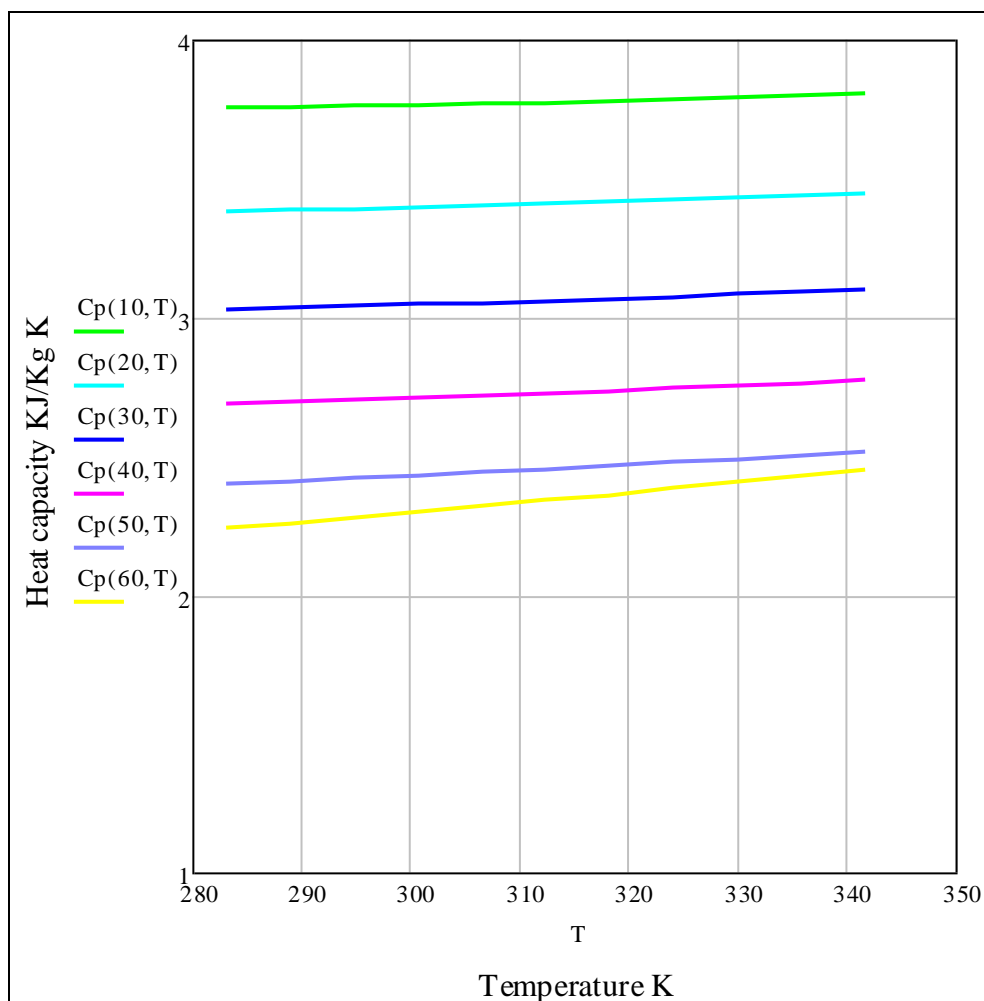
$$C_p = \sum_{n=0}^6 A_n X^n + T \cdot \sum_{n=0}^6 B_n X^n + T^2 \cdot \sum_{n=0}^6 C_n X^n$$

Οι σταθερές  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 55.

$n$	$A_n$	$B_n$	$C_n$
0	$5.22105 \cdot 10^0$	$-6.98460 \cdot 10^{-3}$	$1.16290 \cdot 10^{-5}$
1	$-7.85811 \cdot 10^{-2}$	$1.445565 \cdot 10^{-4}$	$-9.22634 \cdot 10^{-8}$
2	$1.01622 \cdot 10^{-3}$	$-2.04910 \cdot 10^{-6}$	$-2.38996 \cdot 10^{-11}$
3	$-1.37759 \cdot 10^{-5}$	$6.42404 \cdot 10^{-8}$	$1.72449 \cdot 10^{-11}$
4	$-4.40547 \cdot 10^{-8}$	$-1.33444 \cdot 10^{-9}$	$5.23187 \cdot 10^{-13}$
5	$2.67135 \cdot 10^{-9}$	$1.22024 \cdot 10^{-11}$	$-1.67875 \cdot 10^{-15}$
6	$-1.49799 \cdot 10^{-11}$	$-3.96788 \cdot 10^{-14}$	$2.82574 \cdot 10^{-17}$

Πίνακας 55: Σταθερές  $A_n, B_n, C_n$  για την εξίσωση της θερμοχωρητικότητας

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμένων τιμών είναι 0,74 και 0,29% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 99:Θερμοχωρητικότητα υδατικού διαλύματος  $\text{LiBr}+\text{ZnCl}_2+\text{CaBr}_2$

#### 5.4.4 Θερμότητα αναμείξεως

Η διαφορική θερμότητα για την αραίωση και τη συμπύκνωση του υδατικού διαλύματος βρωμιούχου λιθίου-χλωριούχου ψευδαργύρου-βρωμιούχου ασβεστίου μετρήθηκαν με τη χρήση ενός διπλού ισοθερμικού θερμιδόμετρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος συγκεντρώσεων απορροφητικού 0-78 wt% στους 298,15 K. Τα μετρητικά δεδομένα για τη διαφορική θερμότητα της αραίωσης και της συμπύκνωσης του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της απόλυτης θερμότητας αναμείξεως του συστήματος στους 298,15 K και συσχετίστηκαν με μία εξίσωση τύπου Redlich-Kister όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\Delta H_m = X_1 \cdot X_2 \cdot \sum_{n=1}^7 G_n (X_1 - X_2)^{n-1}$$

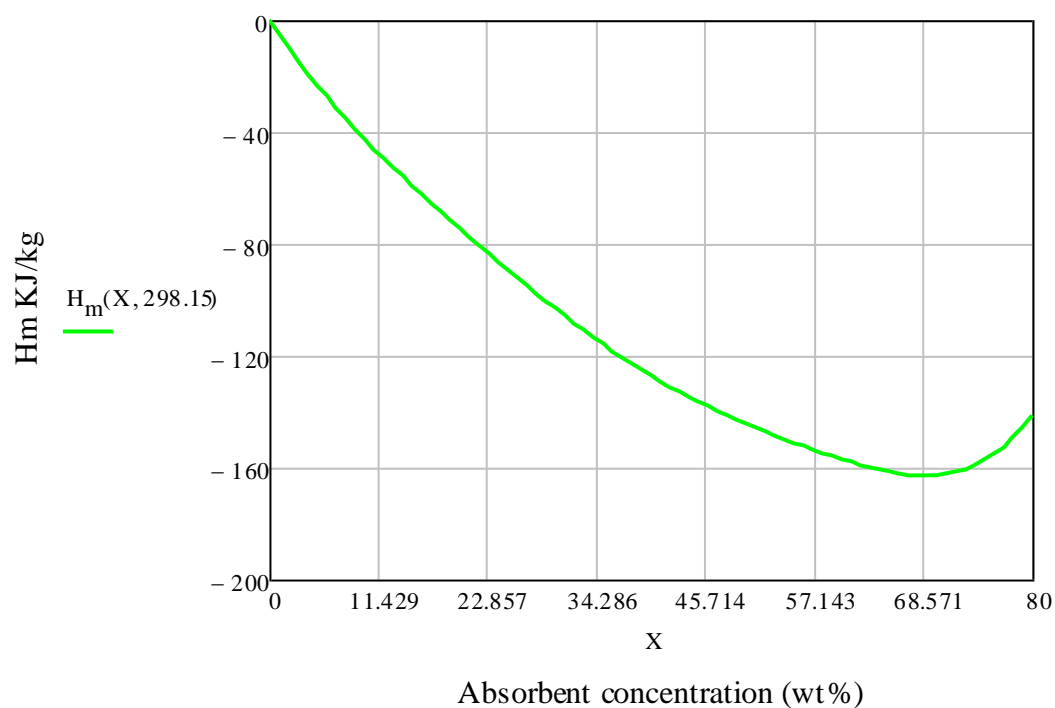
όπου  $\Delta H_m$  είναι η εσωτερική θερμότητα αναμείξεως ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ),  $X_1$  είναι η συγκέντρωση απορροφητικού (wt%) και  $X_2$  είναι η συγκέντρωση (wt%) του εργαζόμενου μέσου.

Οι σταθερές  $G_n$  της παραπάνω εξίσωσης δίνονται στον πίνακα 56.

n	$G_n$
1	$-5.77405 \cdot 10^{-2}$
2	$-2.88293 \cdot 10^{-4}$
3	$-3.64111 \cdot 10^{-6}$
4	$-6.15312 \cdot 10^{-8}$
5	$-3.24281 \cdot 10^{-11}$
6	$1.24499 \cdot 10^{-11}$
7	$8.10654 \cdot 10^{-14}$

Πίνακας 56: Σταθερές  $G_n$  για την εξίσωση της θερμότητας αναμείξεως

Η μέγιστη και η μέση απόκλιση ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τις τιμές που υπολογίζονται από την εξίσωση είναι 0,54 και 0,30% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 100: Θερμότητα αναμείξεως υδατικού διαλύματος  $LiBr+ZnCl_2+CaBr_2$

## 6. Συμπεράσματα

Κύριος σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η παρουσίαση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των βασικών υγρών αφυγραντικών υλικών (desiccants). Για αυτό το λόγο δημιουργήθηκαν και όλα τα παραπάνω διαγράμματα ώστε να είναι δυνατή η οπτική παρατήρηση των ιδιοτήτων αυτών. Για τη δημιουργία των παραπάνω διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό πρόγραμμα Mathcad. Το Mathcad έχει τεράστια μαθηματική ισχύ και χρησιμοποιείται ημερησίως από εκατομμύρια μηχανικούς και επιστήμονες για την επίλυση εξαιρετικά απαιτητικών προβλημάτων. Έχει το πλεονέκτημα ότι επιτρέπει στους χρήστες του να συνδυάζουν εξισώσεις, κείμενο και διαγράμματα σε ένα φύλλο εργασίας.

Η επιλογή του υγρού αφυγραντικού έχει πολύ μεγάλη σημασία για τις συνολικές επιδόσεις ενός συστήματος αφύγρανσης. Από την άλλη πλευρά οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των αφυγραντικών υλικών αποτελούν τις πιο σημαντικές παραμέτρους από τις οποίες εξαρτάται η καταλληλότητα ενός υλικού για αφύγρανση. Μεταξύ των πιο πάνω ιδιοτήτων, η τάση ατμών είναι μια από τις σημαντικότερες και έχει ερευνηθεί εκτενώς και λεπτομερώς, καθώς γενικά σε ένα ξηραντικό διάλυμα αυτό που θέλουμε είναι η χαμηλή τάση ατμών. Εκτός της τάσης ατμών και πολλές άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες των desiccants έχουν μελετηθεί κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές ( πυκνότητα διαλύματος, τάση επιφάνειας, δυναμική συνεκτικότητα, θερμική αγωγιμότητα, θερμοχωρητικότητα κ.α) για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα τους για τα συστήματα αφύγρανσης.

Έτσι έχει διαπιστωθεί ότι τα περισσότερα αφυγραντικά υλικά έχουν κάποιες ιδιότητες που αποτελούν πλεονεκτήματα αλλά και κάποιες που καθιστούν τη χρήση τους δυσχερή στα συστήματα αφύγρανσης. Το χλωριούχο ασβέστιο για παράδειγμα, αν και είναι το φθηνότερο και πιο εύκολα διαθέσιμο desiccant, έχει υψηλή τάση ατμών σε δεδομένη θερμοκρασία και η χρήση του περιορίζεται και λόγω των ασταθών συνθηκών του που δημιουργούνται και εξαρτώνται από την είσοδο των κλιματιστικών και τη συγκέντρωση του ξηραντικού στο διάλυμα. Από την άλλη πλευρά το χλωριούχο λίθιο είναι το πιο σταθερό desiccant με χαμηλή τάση ατμών, αλλά το κόστος του είναι υψηλό σε σχέση με άλλα ξηραντικά. Συνεπώς ένα μείγμα με διαφορετικούς συνδυασμούς των δύο υλικών θα μπορούσε να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά του νέου αφυγραντικού υλικού σταθεροποιώντας το χλωριούχο ασβέστιο και μειώνοντας το κόστος του χλωριούχου λιθίου. Το συγκεκριμένο μείγμα θεωρείται το καλύτερο άλας καθώς έχει χαμηλή τάση ατμών, ιξώδες και σημείο κρυστάλλωσης και αντίθετα υψηλό σημείο βρασμού και υψηλή λαθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης, ενώ είναι και εύκολος ο χειρισμός του σε χαμηλή θερμοκρασία. Γενικότερα λοιπόν οι ερευνητές αναζητούν ένα βέλτιστο μείγμα ξηραντικών μέσων με κατάλληλη αναλογία για σχετικά χαμηλότερη τάση ατμών και χαμηλότερο κόστος ώστε να καθιερωθεί η χρήση του στα συστήματα αφύγρανσης.

Καταλήγοντας, εφόσον το πρόβλημα της ενέργειας είναι κάτι που μας απασχολεί ολοένα και περισσότερο και τα συμβατικά ψυκτικά μέσα δεδομένα δημιουργούν προβλήματα στο περιβάλλον, η καθιέρωση των συστημάτων αφύγρανσης με υγρά αφυγραντικά υλικά στον τομέα του κλιματισμού κρίνεται πολύ σημαντική. Αν και η ψύξη με χρήση αφυγραντικών υλικών είναι μια τεχνολογία ακόμα αναπτυσσόμενη, με λιγοστές πρακτικές εφαρμογές ως σήμερα, λόγω του κόστους επένδυσης που είναι σχετικά υψηλό ακόμα, η περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη των συσκευών αυτών καθίσταται αναγκαία, ώστε να εδραιωθεί η τεχνολογία αυτή στην αγορά του κλιματισμού.

## 7. Βιβλιογραφία

- Shigeki Iyoki, Ryoisuke Yamanaka and Tadashi Uemura, *Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-lithium nitrate system*, International Journal of Refrigeration Volume 16, Issue 3, 1993, Pages 191-200
- Young park, Jin-Soo Kim and Huen Lee, *Physical properties of the lithium bromide + 1,3-propanediol + water system*, International Journal of Refrigeration Volume 20, Issue 5, August 1997, Pages 319-325
- Shigeki Iyoki, Takatoshi Takigawa and Tadashi Uemura, *Thermal and physical properties of the methanol-lithium bromide-zinc chloride system*, International Journal of Refrigeration Volume 14, Issue 2, March 1991, Pages 78-85
- S.Iyoki and T. Uemura, *Physical and thermal properties of the water-lithium bromide zinc chloride-calcium bromide system*, International Journal of Refrigeration Volume 12, Issue 5, September 1989, Pages 272-277
- M.R. Conde, *Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design*, International Journal of Thermal Sciences, Vol. 43, 2004, p. 367-382.
- J. Patek, J. Klomfar, *Thermodynamic properties of the LiCl-H<sub>2</sub>O system at vapor-liquid equilibrium from 273 K to 400 K*, International Journal of Refrigeration, Vol.31, 2008, p.287-303
- S.Y. Ahmed, P. Gandhidasan, A.A. Al-Farayedhi, *Thermodynamic Analysis of Liquid Desiccants*, Journal of Solar Energy, Vol. 62, 1998, p.11-18.
- Chaudhari S.K., Patil K.R., *Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium chloride*, Physical Chemistry & Liquids, Vol. 40, Issue 3, p. 317-325
- Y.Kaita, *Thermodynamic properties of lithium bromide-water solutions at high temperatures*, International Journal of Refrigeration Volume 24, Issue 5, August 2001, Pages 374-390
- Report prepared by Georgia Institute of Technology school of Chemical Engineering and The George W. Woodruff school of Mechanical Engineering, Thermophysical property data for Lithium bromide/water solutions at elevated temperatures
- Kashinath R. Patil, Shirang K. Chaudhari & Sushilendra S. Katti, *Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Lithium Iodide: Simplified Method for Predicting the Enthalpies from the Vapor-Pressure Data*, Applied Energy 1991, vol. 39, issue 3, pages 189-199
- M. Conde, *Thermophysical properties of brines*, M. Conde Engineering, 2002
- L. Mei and Y.J. Dai, *A technical review on use of liquid-desiccant dehumidification for air-conditioning application*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2008, vol. 12, issue 3, pages 662-689
- Chih-Yuan Tsai, Allan N. Soriano, Meng-Hui Li, *Vapour pressures, densities, and viscosities of the aqueous solutions containing (triethylene glycol or propylene glycol) and (LiCl or LiBr)*, The Journal of Chemical Thermodynamics (2009) Volume: 41, Issue: 5, Publisher: Elsevier Ltd, Pages: 623-631
- Ιστοσελίδα DOW [www.dow.com](http://www.dow.com).

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Ονοματολογία συμβόλων

Ονοματολογία για τα υδατικά διαλύματα LiCl, CaCl<sub>2</sub>:

C<sub>p</sub>: ειδική θερμοχωρητικότητα σε kJ\*Kg<sup>-1</sup>\*K<sup>-1</sup>

p: πίεση σε kPa

T: απόλυτη θερμοκρασία σε K

h<sub>d</sub>: ενθαλπία διάλυσης σε kJ\*Kg<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O

Ελληνικά σύμβολα:

η: δυναμική συνεκτικότητα σε mPa\*s

θ: μειωμένη θερμοκρασία (με την κρίσιμη θερμοκρασία του νερού, εκτός αν ορίζεται διαφορετικά)

λ: Θερμική αγωγιμότητα σε mW\*m<sup>-1</sup>\*K<sup>-1</sup>

X: κλάσμα μάζας της διαλυμένης ουσίας

π: σχετική πίεση

ρ: πυκνότητα σε kg\*m<sup>-3</sup>

σ: τάση επιφάνειας σε mN\*m<sup>-1</sup>

Θ: θερμοκρασία σε °C

Δείκτες:

c: στο κρίσιμο σημείο

H<sub>2</sub>O: για το νερό

H<sub>2</sub>O,0: για το νερό στους 0 °C

H<sub>2</sub>O,20: για το νερό στους 20 °C

sol: για το διάλυμα

Ονοματολογία για τα υδατικά διαλύματα LiBr:

C<sub>p</sub>: ειδική θερμοχωρητικότητα σε kJ\*Kg<sup>-1</sup>\*°C<sup>-1</sup>

H: ενθαλπία διαλύματος σε kJ\*Kg<sup>-1</sup>

S: εντροπία διαλύματος σε kJ\*kg<sup>-1</sup>\*K<sup>-1</sup>

p: τάση ατμών σε kPa

T: θερμοκρασία σε °C

TD: σημείο δρόσου ατμού σε °C

X: συγκέντρωση διαλύματος σε wt. %

ρ: πυκνότητα σε G/ml

μ: συνεκτικότητα σε CP

λ: θερμική αγωγιμότητα σε mW/MK

Ονοματολογία για τα υδατικά διαλύματα LiI:

H: ενθαλπία διαλύματος σε kJ\*Kg<sup>-1</sup>

T: θερμοκρασία σε K

X: συγκέντρωση διαλύματος σε wt. %

dp: σημείο δρόσου