

MATEMATIČKI MODEL ZA EKSERGIJU U SISTEMU NaCl–H₂O

Izveden je matematički model za eksergiju i relativnu entalpiju vodenih rastvora natrijum–hlorida i čistog kristalnog natrijum–hlorida. Uzeto je da je okolina na temperaturi 20 °C i pritisku 101,325 kPa i da je čine voda u tečnom i natrijum–hlorid u čvrstom agregatnom stanju, koji pod ovim uslovima imaju vrednost eksergije nula. Model se zasniva na Pitzer–ovoj jednačini jon interakcionog tipa za zavisnost koeficijenta aktivnosti i osmotskog koeficijenta od sastava rastvora.

Natrijum–hlorid, poznat još i kao kuhinjska so ili obična so, predstavlja jedan od osnovnih proizvoda i sirovina u neorganskoj hemijskoj tehnologiji. Najveće količine kuhinjske soli dobijaju se preradom slanih voda postupcima vezanim za znatan utrošak toplote. Da bi se racionalisao utrošak toplotne energije koja je sve skuplja, bitna je procena valjanosti postupka u energijskom pogledu.

Hemijsko–inženjerska termodinamika pokazuje da su hemijsko–tehnološki postupci uglavnom dobro rešeni sa materijalne strane u smislu prinosa ali ne i u pogledu iskorišćenja energije. Termodinamička ocena hemijsko–tehnoloških postupaka sa energijske strane izvodi se na više načina: bilansom energija po Prvom zakonu termodinamike, eksergijskim bilansom, entropijskim bilansom i metodom poređenja postojećeg procesa sa zamišljenim reverzibilnim kao što je Karno (Carnot) proces, izoentropijska ekspanzija, izoentropijska kompresija itd. [1–3].

Eksergijski bilans u poslednje vreme se sve više primenjuje za energijsku analizu hemijsko–tehnoloških postupaka i predstavlja značajno poboljšanje u odnosu na ocenu izvedenu na bazi Prvog zakona termodinamike u kome su ravnopravno zastupljene potpuno konvertibilna i nepotpuno konvertibilna energija. Da bi se izveo bilans eksergije potrebno je poznavati vrednosti eksergija tokova supstanci i tokova energija koje učestvuju u procesu.

U radu je izveden matematički model za proračun eksergije vodenih rastvora natrijum–hlorida i čistog kristalnog natrijum–hlorida. Pri izvođenju modela uzeto je da je temperatura okoline 20 °C, pritisak 101,325 kPa i da je čine tečna voda i kristalni natrijum–hlorid i da pod ovim uslovima imaju vrednost eksergije jednaku nuli.

Postavljeni matematički model važi za vodu i vodene rastvore natrijum–hlorida do zasićenja, u temperaturnom opsegu od 0 do 170 °C.

Adresa autora: R. Ninković, Tehnološko metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, pp 3503, 11120 Beograd, E–mail: rozalija@elab.tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Jun 27, 2003

Rad prihvaćen: Septembar 19, 2003

IZVOĐENJE MATEMATIČKOG MODELA ZA EKSERGIJU

Matematički model za eksergiju vodenih rastvora natrijum–hlorida izvodi se iz definicione jednačine za specifičnu eksergiju e_x :

$$e_x = (h - h_o) - T_o (s - s_o) \quad (1)$$

gde su:

h i s – specifična entalpija i entropija posmatranog rastvora, a h_o i s_o – te veličine u stanju okoline, a

T_o – temperatura okoline.

Poznato je da je NaCl(aq) interesantan ne samo sa praktične već i teorijske strane i da se zato u literaturi nalaze vrlo pouzdani podaci za termodinamičke veličine ovog sistema [4,5]. Posebno postoji vrlo veliki broj podataka o izmerenim, dopunjenim i proverenim vrednostima termodinamičkih veličina (osmotski koeficijent, koeficijent aktivnosti, parcijalna i prividna molarna entalpija), na temperaturi 25 °C. Stoga će ove veličine biti korišćene za postavljanje matematičkog modela za eksergiju koji će omogućiti da se dobiju što je moguće tačnije vrednosti eksergije. U tom cilju se definiciona jednačina (1) proširuje nizom međustanja za entalpiju i entropiju rastvora i čistih supstanci:

$$e_x = (h-h') + (h''-h') + (h'-h_o) - T_o [(s-s'') + (s''-s') + (s'-s_o)],$$

koja posle transformacije dobija sledeći oblik:

$$e_x = [(h-h'') - T_o (s-s'')]_I + [(h'-h') - T_o (s''-s')]_{II} + [(h'-h_o) - T_o (s'-s_o)]_{III}. \quad (2)$$

Veličine sa gornjim indeksom (") odnose se na rastvor natrijum–hlorida temperature 25 °C, a one sa gornjim indeksom (') odnose se na čiste supstance: H₂O(l) i NaCl(c), isto na 25 °C.

Izrazi u srednjim zagradama u jednačini (2) označeni donjim indeksima I, II i III odnose se na određene promene eksergije. Prva srednja zagrada odnosi se na promenu specifične eksergije, $(\Delta e_x)_I$ usled promene temperature posmatranog rastvora od 298,15 K do T . Druga srednja zagrada predstavlja promenu specifične eksergije pri izotermno–izobarskom mešanju NaCl(c) i H₂O(l), na temperaturi 298,15 K i pritisku 101,325 kPa i stoga može da se označi kao specifična eksergija meša-

nja, $\Delta_{\text{mix}}e_x$. Razlike ($h''-h'$) i ($s''-s'$) predstavljaju odgovarajuću specifičnu entalpiju mešanja, $\Delta_{\text{mix}}h$ i specifičnu entropiju mešanja, $\Delta_{\text{mix}}s$. Treća srednja zagrada predstavlja promenu specifične eksergije, $(\Delta e_x)_{\text{III}}$ usled promene temperature čistih supstanci od temperature okoline do 298,15 K.

Vrednost $(\Delta e_x)_{\text{I}}$ u zavisnosti od temperature i sastava rastvora dobija se iz:

$$(\Delta e_x)_{\text{I}} = [(h-h'') - T_o (s-s'')]_{\text{I}} = \int_{285,15}^T c_p dT - T_o \int_{298,15}^T c_p d \ln T \quad (3)$$

gde je c_p specifični toplotni kapacitet rastvora.

Zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta vodenog rastvora NaCl od temperature i molskog udela x , u temperaturnom opsegu od 273 do 448 K i molske udele $x = 0$ do zasićenja glasi [5]:

$$c_p = 5,4566854 - 34,107944x + 67,797523x^2 - (8,016322 \cdot 10^{-3} - 0,1253225x + 0,015727476x^2)T + (1,2528975 \cdot 10^{-5} - 2,0860629 \cdot 10^{-4}x - 3,7375278 \cdot 10^{-6}x^2)T^2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4)$$

Uzimanjem u obzir relacije

$$\Delta_{\text{mix}}s = \frac{\Delta_{\text{mix}}h - \Delta_{\text{mix}}g}{298,15} \quad (5)$$

gde je: $\Delta_{\text{mix}}g = (g''-g')$ specifična Gibsova (Gibbs) energija mešanja, na 298,15 K, izraz za specifičnu eksergiyu mešanja transformiše se u:

$$\Delta_{\text{mix}}e_x = [(h' - h'') - T_o (s'' - s')]_{\text{II}} = \frac{298,15 - 293,15}{298,15} (\Delta_{\text{mix}}h) + \frac{293,15}{298,15} (\Delta_{\text{mix}}g) \quad (6)$$

Specifična Gibsova energija mešanja je:

$$\Delta_{\text{mix}}g = \frac{m \left[\mu^{\otimes} - \mu_c + RT \ln \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^o} \right) - 2RT\phi \right]}{Mm + 1000} \quad (7)$$

gde je:

m – molalnost rastvora,

γ_{\pm} – srednji jonski koeficijent aktivnosti,

ϕ – osmotski koeficijent,

M – molarna masa NaCl (= 58,4428 g mol⁻¹),

R – gasna konstanta,

μ^{\otimes} – hemijski potencijal NaCl u rastvoru standardne molalnosti $m^o = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ i $\gamma_{\pm} = 1$,

μ_c – hemijski potencijal kristalnog NaCl.

Zavisnost osmotskog koeficijenta i srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti od molalnosti rastvora data je sledećim jednačinama [6]:

$$\phi - 1 = -A_{\phi} \frac{m^{1/2}}{1 + 1,2 m^{1/2}} + m (\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-2m^{1/2}}) + m^2 C^{\phi} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\phi} \left[\frac{m^{1/2}}{1 + 1,2 m^{1/2}} + \frac{2}{1,2} \ln (1 + 1,2 m^{1/2}) \right] +$$

$$m \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{\beta^{(1)}}{2m} \left[1 - (1 + 2 m^{1/2} - 2m) e^{-2m^{1/2}} \right] \right\} + \frac{3}{2} m^2 C^{\phi} \quad (9)$$

gde su:

A_{ϕ} – Debaj–Hücklov (Debye–Hückel) granični koeficijent za funkciju osmotskog koeficijenta,

$\beta^{(0)}$ i $\beta^{(1)}$ interakcioni parametri koji uzimaju u obzir interakcije sila kratkog dometa između katjona i anjona, kao i indirektan uticaj sila koje potiču od rastvarača.

Koeficijent C^{ϕ} potiče od interakcija tri jona i postaje značajan samo pri visokim koncentracijama rastvora. Vrednosti koeficijenata $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ i C^{ϕ} , koje su funkcije temperature i pritiska, dobijaju se fitovanjem, metodom najmanjih kvadrata, podataka za osmotski koeficijent i/ili koeficijente aktivnosti, na konstantnoj temperaturi i konstantnom pritisku.

Debaj–Hücklov koeficijent definisan je funkcijom:

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (10)$$

gde je:

N_A – Avogadrova konstanta,

ρ – gustina vode (rastvarača),

ϵ – električna permitivnost vode,

k – Bolcmanova (Boltzmann) konstanta, i

e – elementarno naelektrisanje elektrona.

Korišćenjem relacija (8) i (9) izvodi se opšta zavisnost Gibsove energije mešanja (7) od molalnosti rastvora koja glasi:

$$\Delta_{\text{mix}}g = m(\mu^{\otimes} - \mu_c) + mRT \cdot \left[-A_{\phi} \frac{4}{1,2} \ln (1 + 1,2 m^{1/2}) + 2\beta^{(0)}m + \left[\beta^{(1)} - 2\beta^{(1)}(1 + 2m^{1/2}) e^{2m^{1/2}} + C^{\phi}m^2 + 2 \ln m \right] \cdot (Mm + 1000)^{-1} \right] \quad (11)$$

Na osnovu brojčanih vrednosti za hemijske potencijale [7] i interakcione parametre [8] na temperaturi 25 °C:

$\mu^{\otimes} = -393,041 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\mu_c = -384,028 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$A_{\phi} = 0,3920$;

$\beta^{(0)} = 0,0765$;

$C^{\phi} = 0,00127$;

$\beta^{(1)} = 0,2664$.

i izraza (11) dobija se zavisnost Gibsove energije mešanja u sistemu H₂O–NaCl na temperaturi 25 °C od molalnosti rastvora:

$$\Delta_{\text{mix}}g = 2478,8m \left[\begin{array}{l} -5,3697 - 1,3033 \ln(1 + 1,2 m^{1/2}) + \\ 0,153m - 0,2664(1 + 2m^{1/2}) e^{2m^{1/2}} + \\ 0,00127m^2 + 2 \ln m \end{array} \right] \cdot (58,4428m + 1000)^{-1}, \text{ kJ/kg.} \quad (12)$$

Na osnovu definicije entalpije mešanja i zavisnosti osmotskog koeficijenta i srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti od temperature dobija se da je specifična entalpija mešanja:

$$\Delta_{\text{mix}}h = \frac{1}{Mm + 1000} \cdot \left\{ 2mRT^2 \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{p,m} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{p,m} \right] + m \cdot \Delta_{\text{sol}} H_{\infty} \right\} \quad (13)$$

gde je $\Delta_{\text{sol}} H_{\infty}$ – molarna entalpija rastvaranja natrijum-hlorida do beskrajno razblaženog rastvora.

Parcijalni izvodi osmotskog koeficijenta i srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti po temperaturi dobijaju se diferenciranjem izraza (8) i (9), uz pomoć sledećih opštih oblika zavisnosti interakcionih parametara od temperature:

$$\beta^{(0)} = q_1 + q_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + q_3 \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + q_4 (T - T_r) + q_5 (T^2 - T_r^2) \quad (14)$$

$$\beta^{(1)} = q_6 + q_9 (T - T_r) + q_{10} (T^2 - T_r^2) \quad (15)$$

$$C^\phi = q_{11} + q_{12} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + q_{13} \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + q_{14} (T - T_r), \quad (16)$$

gde je: $T_r = 298,15$ K. Vrednosti koeficijenata q_i u jednačinama (14), (15) i (16) su [4]:

$$\begin{aligned} q_1 &= 0,0765 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}; & q_2 &= -777,03 \text{ mol}^{-1} \text{ kg K}; \\ q_3 &= -4,4706 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}; & q_4 &= 0,008946 \text{ mol}^{-1} \text{ kg K}^{-1}; \\ q_5 &= -3,3158 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ kg K}^{-2}; & q_6 &= 0,2664 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}; \\ q_9 &= 6,1608 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ kg K}^{-1}; & q_{10} &= 1,0715 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ kg K}^{-2} \\ q_{11} &= 0,00127 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2; & q_{12} &= 33,317 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2 \text{ K}; \\ q_{13} &= 0,09421 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2; & q_{14} &= -4,655 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2 \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Korišćenjem relacija (8), (9), (14), (15) i (16), izraz (13) transformiše se u:

$$\Delta_{\text{mix}} h (mM + 1000) = 2m \frac{A_H}{3,6} \ln(1 + 1,2m^{1/2}) + m \Delta_{\text{sol}} H_\infty - RT^2 [2m^2 \beta^{(0)} + m [1 - (1 + 2m^{1/2}) e^{-2m^{1/2}}] \beta^{(1)} + 2m^3 C] \quad (17)$$

Veličina A_H predstavlja Debaj-Hücklov granični koeficijent za entalpiju definisan relacijom:

$$A_H = -9A_\phi RT^2 \left[\frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{\alpha}{3} \right], \quad (18)$$

gde je: α – izobarski koeficijent termičkog širenja vode: $\alpha = (\partial \ln V / \partial T)_p$.

Nadalje je:

$$\frac{A_H}{3,6} = \frac{2}{1,2} RT^2 \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

$$\beta^{(0)} = \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_{p,m} = \frac{q_2}{T^2} + \frac{q_3}{T} + q_4 + 2q_5 T \quad (20)$$

$$\beta^{(1)} = \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_{p,m} = q_9 + 2q_{10} T \quad (21)$$

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial C^\phi}{\partial T} \right)_{p,m} = \frac{1}{2} \left(-\frac{q_{12}}{T^2} + \frac{q_{13}}{T} + q_{14} \right) \quad (22)$$

Na temperaturi 25 °C je:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H_\infty &= 3891 \text{ J mol}^{-1} & A_H &= 2920 \text{ J mol}^{-1} \\ \beta^{(0)} &= 7,155 \cdot 10^{-4} & \beta^{(1)} &= 7,005 \cdot 10^{-4} \\ C &= -5,2675 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Smenom brojčanih vrednosti za parametre u izrazu (17) dobija se zavisnost specifične entalpije mešanja

$\text{H}_2\text{O}(l)$ i $\text{NaCl}(c)$ od molalnog sastava na temperaturi 25 °C, koja glasi:

$$\Delta_{\text{mix}} h = m \left[\frac{1622,22 \ln(1 + 1,2m^{1/2}) - 1057,60m + 517,711(1 + 2m^{1/2}) e^{-2m^{1/2}} + 77,86m^2 + 3373,29}{(58,4428m + 1000)^{-1}} \right] \text{ kJ/kg} \quad (23)$$

Vrednost $(\Delta e_x)_{\text{III}}$ dobija se iz izraza:

$$\begin{aligned} (\Delta e_x)_{\text{III}} &= [(h' - h_o) - T_o (s' - s_o)]_{\text{III}} = \\ &= (1 - w) \left[\int_{293,15}^{298,15} c_{p1} dT - T_o \int_{293,15}^{298,15} c_{p1} d \ln T \right] + \\ &+ w \left[\int_{293,15}^{298,15} c_{p2} dT - T_o \int_{293,15}^{298,15} c_{p2} d \ln T \right] \quad (24) \end{aligned}$$

gde je:

w – maseni udeo soli u rastvoru, a c_{p1} i c_{p2} – specifični toplotni kapacitet vode i kristalnog natrijum-florida [9]:

$$\begin{aligned} c_{p1} &= 5,4566854 - 8,016322 \cdot 10^{-3} T + \\ &+ 1,2528975 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad 273 \text{ K} < T < 448 \text{ K} \\ c_{p2} &= 0,7725 + 3,011 \cdot 10^{-4} T \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &273 \text{ K} < T < 1074 \text{ K} \end{aligned}$$

Na osnovu datih zavisnosti specifičnog toplotnog kapaciteta vode i natrijum-florida od temperature i izraza (24) dobija se da je:

$$(\Delta e_x)_{\text{III}} = 0,1763 - 0,1400w \text{ kJ/kg}, \quad (25)$$

pri čemu je veza između masenog udela w i molalnosti sledeća:

$$w = \frac{58,4428m}{58,4428m + 1000} \quad (26)$$

Analizom izraza (2) i (3) vidi se da zbir $\Delta_{\text{mix}} e_x$ i $(\Delta e_x)_{\text{III}}$ predstavlja specifičnu eksergiju rastvora na temperaturi 298,15 K, e_x (298,15 K). Uz pomoć relacija (6), (12), (23) i (25) dobija se:

$$\begin{aligned} e_x(298,15 \text{ K}) &= 0,1763 + \frac{m}{58,4428m + 1000} \cdot \\ &\cdot \left[\frac{-13038 - 3149,14 \ln(1 + 1,2m^{1/2}) + 355,14m - 640,67(1 + 2m^{1/2}) e^{-2m^{1/2}} + 4,401m^2 + 4874,31m}{(58,4428m + 1000)^{-1}} \right] \quad (27) \end{aligned}$$

Konačno, matematički model za zavisnost specifične eksergije $\text{NaCl}(aq)$ od molalnog udela i temperature sledi iz izraza (2), (3), (4) i (27) i glasi:

$$\begin{aligned} e_x &= e_x(298,15 \text{ K}) - T_o (5,4566854 - 34,107944x + \\ &+ 67,797523x^2) \ln \frac{T}{298,15} + \\ &+ \left[5,4566854 - 34,107944x + 67,797523x^2 + \right. \\ &\left. T_o (8,016322 \cdot 10^{-3} - 0,1253225x + 0,015727476x^2) \right] \cdot (T - 298,15) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \left[T_0 \left(\frac{1,2528975 \cdot 10^{-5} - 2,0860629 \cdot 10^{-4} x - 3,7375278 \cdot 10^{-6} x^2}{(T^2 - 298,15)^2} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{1,2528975 \cdot 10^{-5} - 2,0860629 \cdot 10^{-4} x - 3,7375278 \cdot 10^{-6} x^2}{(T^3 - 298,15)^3} \right) \right] \quad \text{kJ/kg} \quad (28)
\end{aligned}$$

gde je $T_0 = 293,15$ K.

Veza između molskog udela, x i molalnosti, m rastvora NaCl(aq) je sledeća:

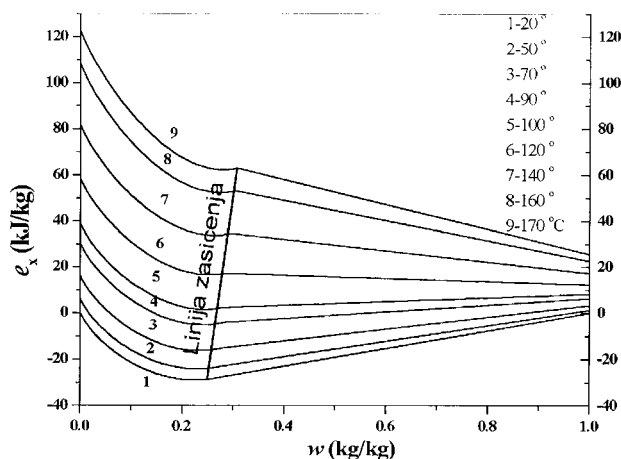
$$x = \frac{m}{m + 55,508} \quad (29)$$

Zavisnost specifične eksergije čistog kristalnog natrijum-hlorida od temperature dobija se pomoću definicionog izraza za eksergiju datog relacijom (1) i specifičnog toplotnog kapaciteta za čist kristalni natrijum-hlorid:

$$e_x(\text{NaCl}, c) = \int_{293,15}^T c_{p,2} dT - T_0 \int_{293,15}^T c_{p,2} d \ln T \quad (30)$$

$$e_x(\text{NaCl}, c) = 1072,92 - 226,458 \ln T + 0,68423 T + 1,5055 \cdot 10^{-4} T^2 \quad \text{kJ/kg.} \quad (31)$$

Na slici 1 data je zavisnost specifične eksergije u sistemu NaCl-H₂O od masenog udela, w i temperature, na pritisku 101,325 kPa, sa ucrtanom linijom zasićenja [10–11].



Slika 1. Zavisnost specifične eksergije u sistemu NaCl-H₂O od masenog udela NaCl i temperature na pritisku 101,325 kPa.

Figure 1. Dependence of the specific exergy in the system NaCl-H₂O on the mass fraction of NaCl and the temperature at the pressure 101,325 kPa

DISKUSIJA REZULTATA

Na osnovu savremenih jednačina za iskazivanje zavisnosti osmotskog koeficijenta i srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti od sastava i temperature rastvora elektrolita izveden je matematički model za zavisnost specifične eksergije u sistemu NaCl-H₂O od temperatu-

re i sastava rastvora. Odabrane vrednosti za parametre okoline (temperatura 20 °C, pritisak 101,325 kPa i čiste supstance H₂O(l) i NaCl(c)) su u skladu sa podacima za parametre okoline koji se najčešće koriste u literaturi pri proračunu eksergije [12,13].

Izračunate vrednosti specifičnih eksergija primenom izraza (28) upoređene su sa odgovarajućim dijagramom eksergija-sastav [14], koji je dobijen primenom tabličnih podataka za koeficijente aktivnosti, osmotske koeficijente i parcijalne molarne entalpije. Utvrđeno je da su izračunate vrednosti eksergija za NaCl(aq) sistematski niže od vrednosti eksergija u dijagramu. Razlike eksergija rastvora opadaju sa povišenjem temperature za masene udele NaCl, $w < 0,25$. Na nižim temperaturama razlike iznose ≈5% a iznad 100 °C ≈ 1%. Za $w > 0,25$ razlike eksergija na svim temperaturama su veće i iznose i preko 10 %. Pošto su vrednosti eksergije za rastvore sa $w > 0,25$ pri postavljanju eksergijskog dijagrama dobijene ekstrapolacijom može se prihvatiti da su podaci za eksergiju izračunati primenom izvedenog matematičkog modela tačniji.

Uz pomoć matematičkog modela za zavisnost specifične entalpije mešanja od sastava moguće je lako postaviti i odgovarajući matematički model za relativnu entalpiju rastvora, koji se dalje proširuje i na temperaturnu zavisnost entalpije.

Iz relacije za definiciju specifične entalpije mešanja $\Delta_{\text{mix}}h$ dobija se da je:

$$h = \Delta_{\text{mix}}h + w_1 h_1 + (1 - w_1) h_2 \quad (32)$$

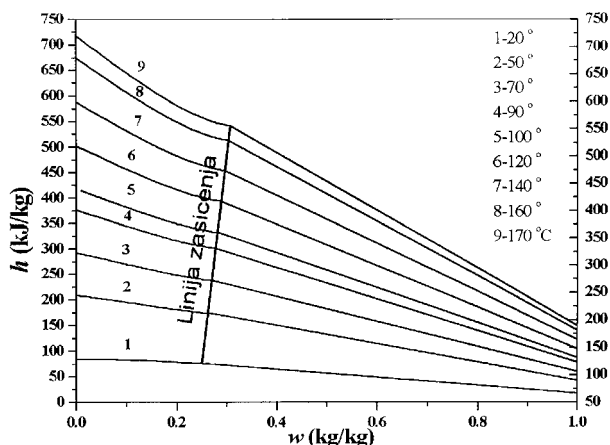
gde su: h , h_1 i h_2 – relativne entalpije rastvora, vode i kristalnog natrijum-hlorida.

Ako se kao referentno stanje za sve relativne entalpije odabere da je entalpija H₂O(l) i NaCl(c) na temperaturi 0 °C i pritisku 101,325 kPa jednaka nuli, tada se uz pomoć izraza (23) i relacije između specifičnih toplotnih kapaciteta i entalpije, primenom jednačine (32) dobija matematički model za relativnu entalpiju rastvora na temperaturi 298,15 K i pritisku 101,325 kPa:

$$\begin{aligned}
h(298,15 \text{ K}) = & \left\{ m \left[\frac{1622,22 \ln(1+1,2m^{1/2}) - 1057,60m + 517,711(1+2m^{1/2})e^{-2m^{1/2}}}{77,86m^2 + 4627,63} \right] + 104,7447 \cdot 10^3 \right\} \\
& \cdot (58,4428m + 1000)^{-1}, \quad \text{kJ/kg} \quad (33)
\end{aligned}$$

Uz pomoć izraza (4) i (33) postavlja se nadalje matematički model za zavisnost relativne specifične entalpije rastvora od temperature i sastava rastvora, na pritisku 101,325 kPa, koji važi za isti opseg temperature i sastava za koji važi i izraz (4):

$$\begin{aligned}
h = h(298,15 \text{ K}) + [5,4566854 - 34,107944 x + 67,797523 x^2] \cdot (T - 298,15) - \frac{1}{2} [8,016322 \cdot 10^{-3} - 0,1253225 x + \\
+ 0,015727476 x^2] (T^2 - 298,15^2) + \frac{1}{3} (1,2528975 \cdot 10^{-5} - \\
- 2,0860629 \cdot 10^{-4} x - 3,7375278 \cdot 10^{-6} x^2) (T^3 - 298,15^3) \quad \text{kJ/kg} \quad (34)
\end{aligned}$$



Slika 2. Zavisnost relativne specifične entalpije u sistemu NaCl–H₂O od masenog udela NaCl i temperature na pritisku 101,325 kPa

Figure 2. Dependence of the relative specific enthalpy in the system NaCl–H₂O on the mass fraction of NaCl and the temperature at the pressure 101,325 kPa

Na slici 2 je prikazana relativna specifična entalpija u sistemu NaCl–H₂O u zavisnosti od masenog udela, w na različitim temperaturama i pritisku 101,325 kPa.

Da bi mogla da se izvede eksergijska ocena nekih hemijsko-tehnoloških postupaka, kao što je na primer mešanje u adijabatskim uslovima, potrebno je poznavati temperaturu dobijene smeše. Temperatura dobijene smeše može da se izračuna uz pomoć izvedenog matematičkog modela datog izrazom (34).

NAPOMENA

Rad je finansiran od Ministarstva za nauku i tehnologiju Srbije, u okviru projekta osnovnih istraživanja: "Primena hemijske termodinamike u fenomenima prenosa", br. 1891, (2002).

SUMMARY

MATHEMATICAL MODEL FOR EXERGY IN THE SYSTEM NaCl–H₂O

(Scientific paper)

Rozalija R. Ninković, Milica D. Todorović, Jelena M. Miladinović
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

In this work mathematical models for the exergy and relative enthalpy of the water solution of sodium–chloride and the pure crystalline sodium–chloride where derived. The environment was defined with the temperature 20 °C, pressure 101,325 kPa and with liquid water and crystalline sodium–chloride, both having at the defined environmental conditions the value of exergy equal zero. The obtained mathematical model is valid in the temperature interval from 0 to 170 °C and for the all compositions of solution, until to saturation. The derived mathematical model for the exergy is based on the Pitzer's ion interaction equation which satisfactory represents the dependence of the osmotic coefficient and the mean ionic activity coefficient on the composition of solution. The calculated values of exergy using the mathematical model were compared with the appropriate diagram for the exergy constructed using the table values of activity coefficients, osmotic coefficients and partial molar enthalpies.

Key words: Exergy • Enthalpy • Mathematical model • Sodium–chloride • Pitzer's equation •
Ključne reči: Eksergija • Entalpija • Matematički model • Natrijum–hlorid • Pitzer–ova jednačina •

LITERATURA

- [1] B. Bauer, Chem. Ing. Tech., **61** (1989) 870
- [2] J. Šargut, R. Petela, Eksergija, Eksergija, Moskva, 1968. str. 15
- [3] B.M. Brodjanskij, Energetičeskij metod termodinamičeskogo analiza, Energija, Moskva, 1973. str.14
- [4] L.F. Silvester, K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., **81** (1977) 1822
- [5] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Natrium, Erg. Band 7, System Nummer 21, Verlag Chemie–GMBH, Weinheim/Bergstr. und Berlin, 1973. str. 111
- [6] K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., **77** (1973) 268
- [7] F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Selected Values of Chemical–Thermodynamic Properties, United States Government Printing Office, Washington, D.C., 1952. str. 450
- [8] K.S. Pitzer, G. Mayorga, J. Phys. Chem., **77** (1973) 2300
- [9] D. Radovanović, B. Đorđević, R. Ninković, S. Šerbanović, Hemijsko–inženjerska termodinamika – Priručnik, TMF, Beograd, 1981. str. 320
- [10] W.F. Linke, Solubilities of Inorganic and Metal–Organic Compounds, Vol. III, Am. Chem. Soc., Washington, 1965. Vol. II, str. 958
- [11] Spravočnik himika, Tom III, Himija, Moskva–Leningrad, 1964. str. 213
- [12] W. Fratzscher, K. Michalek, J. Szargut, Chem. Tech., **41** (1989) 321
- [13] M. Munsch, T. Mohr, E. Futterer, Chem. Ing. Tech., **62** (1990) 995
- [14] D. Radovanović, R. Ninković, XIV Oktobarsko savetovanje rudara, metalurga, tehnologa i mašinaca, Bor, 1982. Zbornik radova, str. 549