

بررسی مخلوط‌های جاذب در چیلر (خنک‌کن)

جذبی لیتیم برمید

ستوده بیات، الهام قبادی، محمدرضا دهقانی^{*}، مهسا عربی

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

پیامنگار: m_dehghani@iust.ac.ir

چکیده

لیتیم برمید که به دلیل دارا بودن خواصی چون گرمای ویژه کم، جذب زیاد رطوبت، به عنوان جاذب در چیلر (خنک‌کن)‌های جذبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از لیتیم برمید در خنک‌کن‌های جذبی مشکلاتی چون بازدهی کم، تبلور را به همراه دارد. برای رفع تبلور و همچنین افزایش بازدهی، امروزه مواد دیگری در ترکیب با لیتیم برمید مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این مقاله به انواع مختلف خنک‌کن‌های جذبی پرداخته شده و همچنین پارامترهای اصلی در عملکرد چرخه خنک‌کن جذبی براساس لیتیم برمید مورد مطالعه قرار گرفته است. خواص و محدودیتها لیتیم برمید به عنوان جاذب در عملکرد خنک‌کن‌های جذبی بررسی شده است و افزودنی‌های مناسب که قادرند این محدودیتها را برطرف کنند ارائه شده‌اند. در این مقاله تحقیقات و نتایج تجربی سایر محققین جمع‌آوری شده و افزودنی‌های پیشنهادی محققان در مقایسه با مخلوط لیتیم برمید (بدون افزودنی)، ارائه شده است.

کلمات کلیدی: لیتیم برمید، خنک‌کن جذبی، بازدهی، مخلوط جاذب

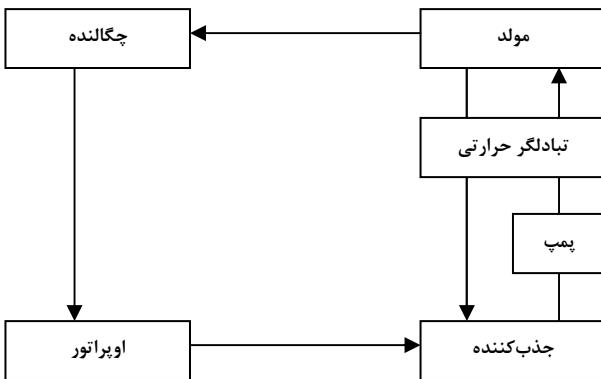
را اندازی سیستم تبرید جذبی استفاده شود. این خنک‌کن‌ها به دلیل استفاده از ترکیب مبرد و جاذب که به صورت مایع است انرژی کمتری نسبت به سیکل‌های تراکمی مصرف می‌کنند. زیرا افزایش فشار مایع در پمپ انرژی کمتری نسبت به فشرده کردن بخار در کمپرسور مصرف می‌کند و مصرف انرژی الکتریسیته نیز کاهش می‌یابد.

یکی از قدیمی ترین محلول‌های مبرد و جاذب، سیستم آب و لیتیم برمید است. آب به دلیل ایمنی بالا و ارزانی یکی از بهترین مبردهای موجود است. لیتیم برمید هم به دلیل خواصی که دارد به عنوان یک جاذب مناسب مطرح است؛ البته لیتیم برمید محدودیتها نیز دارد که امروزه تلاش‌های زیادی به منظور رفع این محدودیتها، کاهش سایز دستگاه خنک‌کن جذبی و افزایش راندمان آن صورت

۱- مقدمه

از فناوری خنک‌کن‌های جذبی به منظور سرد سازی در تهویه ساختمان‌ها و در صنعت استفاده می‌شود. امروزه پیشرفت فناوری سیکل جذبی را به عنوان پیشنهادی مؤثرتر و اقتصادی‌تر در بین سیکل‌های دیگر سردسازی مطرح شده است. افزایش قیمت برق و همچنین مشکلات زیست محیطی باعث شده است که سیکل جذبی بیشتر از سیکل تراکمی مورد توجه باشد. این خنک‌کن‌ها ابتدا تنها با بخار آب یا آب داغ دیگهای نفت‌سوز و گازسوز کار می‌کردند ولی با پیشرفت فناوری این امکان فراهم آمد که از جریان‌هایی با سطح پایین انرژی (بین ۹۰ تا ۱۱۰ درجه سلسیوس) برای تأمین انرژی سیستم جذبی استفاده شود. این امر باعث شد که جریان‌هایی که قبلًا در صنعت به عنوان جریان هدر رفته دور ریخته می‌شد برای

سیستم خارج شود. همچنین برای چگالش مبرد در چگالنده به جریان آب سرد نیاز داریم [۲].



شکل ۱- شمای کلی از چرخه چیلر جذبی

۳- ضریب عملکرد چرخه چیلرهای جذبی
مشابه سیکل‌های تبرید تراکمی برای سیکل‌های تبرید جذبی هم، ضریب عملکرد تعریف می‌شود که عبارتست از:

$$COP = \frac{Q_o}{Q_h + Q_p} \quad (1)$$

Q_o : گرمای گرفته شده در تبخیرکننده

Q_p : گرمای معادل کار پمپ

Q_h : گرمای داده شده در مولد

چون کار پمپ در این چرخه ناچیز است می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. [۳]

$$COP = \frac{Q_o}{Q_h} \quad (2)$$

۴- تقسیم‌بندی خنک‌کن‌های جذبی

چیلرهای جذبی از جمله تجهیزات بسیار مهم در سرمایش هستند که به طور کلی می‌توان آن‌ها را به طرق مختلف دسته‌بندی کرد. یک روش برای تقسیم‌بندی چیلرهای براساس منبع گرمایی مورد استفاده در مولد است. بدین ترتیب چیلرهای به شعله مستقیم و شعله غیر مستقیم تقسیم می‌شوند. در واحد شعله مستقیم منبع گرمایی می‌تواند گاز یا دیگر سوخت‌هایی باشد که در طبیعت قابل سوختن

پذیرفته که مهمترین آن‌ها، به دلیل اینکه جاذب یکی از فاکتورهای مهم و مؤثر برای عملیات سردسازی است، افزایش تأثیر جاذب است. افزایش عملکرد جاذب، ظرفیت عملیاتی خنک‌کن جذبی را افزایش می‌دهد و برای بهبود عملکرد جاذب روش‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از این روش‌ها، اضافه نمودن نمک‌های مناسب و همچنین الکل‌های سنگین، به سیال جاذب یعنی لیتیم برمی‌د است. انتخاب افزودنی مناسب، افزایش راندمان سیستم خنک‌کن جذبی و سود اقتصادی را در پی خواهد داشت که چگونگی این انتخاب، به پارامترهای متفاوتی بستگی دارد. بنابراین برای بهبود عملکرد جاذب، در این مقاله به مطالعه محلول‌های جاذب خواهیم پرداخت [۱].

۲- شرح فرایند سردسازی در چیلرهای جذبی

به طور کلی دستگاه از چهار قسمت اصلی تشکیل گردیده است. مایع مبرد (آب معمولی) در مولد و چگالنده تشکیل گردیده است. مایع مبرد (آب معمولی) در قسمت تبخیرکننده روی لوله‌های آب تهویه ساختمان پاشیده می‌شود و به دلیل وجود خلاً بسیار بالا، آب در درجه حرارت کم تبخیر گردیده و باعث سرد شدن آب لوله‌های تهویه ساختمان می‌گردد. در جذب‌کننده بخارات حاصله، توسط محلول غلیظ لیتیم برمی‌د جذب می‌گردد و محلول با جذب آب رقیق گشته و توسط پمپ کوچکی به قسمت فوقانی دستگاه یعنی مولد منتقل می‌گردد. انتقال لیتیم برمی‌د از طریق یک مبدل حرارتی انجام می‌پذیرد که در حین عبور از آن محلول لیتیم برمی‌د رقیق شده، گرم می‌گردد.

در مولد لیتیم برمی‌د تحت تأثیر جریان گرم، داغ شده و مقداری از آب آن تبخیر می‌گردد و لیتیوم برماید غلیظ شده در تبدیلگر حرارتی توسط محلول رقیق خروجی از پمپ سرد شده و به قسمت جذب‌کننده بازگشت داده می‌شود تا فرایند جذب آب مجدد صورت گیرد. بخارات آب تبخیر شده در مولد توسط لوله‌های چگالنده نقطه‌گشته و مجدد به قسمت تبخیرکننده بازگردانده می‌شوند. این چرخه مرتبًا تکرار می‌گردد و لوله‌های تهویه ساختمان (لوله‌های آب سرد) تا حدود ۶ درجه سلسیوس سرد می‌گردد. در مسیر عبور سیال از چگالنده به تبخیرکننده و از تبدیلگر حرارتی به جذب‌کننده یک شیر فشارشکن قرار می‌گیرد. عملیات جذب در سیستم جذب گرمایاست و به همین دلیل لازم است توسط آب سرد این گرما از

- تشکیل ندهند.
۸. دارای گرمای نهان متعادلی برای مقدار تبخیر در واحد زمان باشد. برای اینکه نرخ گردش محلول در چرخه کاهش یابد، باید گرمای نهان تبخیر مبرد تا آنجا که ممکن است بالا بوده دارای کمترین اختلاف در فشار تبخیر و کندانس باشد.
۹. باید اختلاف جوش بالایی بین مبرد و جاذب وجود داشته باشد یعنی مبرد باید خیلی فرآتر از جاذب باشد تا حرارت دادن به راحتی از آن جدا شود و همچنین قادر به عمل کردن در فشار کم تبخیرکننده باشد. (نقطه جوش پایین)
۱۰. گرانروی کم محلول برای کم کردن کار پمپ
۱۱. پایداری شیمیایی و حرارتی بالا [۳].
- مشکل عمده لیتیم برمید، تبلور آن است. در مورد پدیده تبلور در خنککن‌های جذبی اظهار نظرهای غیرواقعی زیاد به عمل آمده و تلاش شده است آن را بسیار بزرگ و حاد نشان دهنده و در مقابل، چیلرهای تراکمی تبخیری را به عنوان گزینه برتر جایگزین نمایند. در حالی که این پدیده قابل پیش‌بینی و پیشگیری است اصولاً کریستال شدن ناشی از افت شدید دما و افزایش غلظت محلول لیتیم برمید در مسیر خروجی محلول غلیظ از تبادلگر (بیشترین غلظت و کمترین دما) صورت می‌گیرد. بدین معنی که حالت محلول بودن لیتیم برمید تابع دما و غلظت آن است. در چیلرهای جذبی خط تبلور (لیتیم برمید-آب) بسیار نزدیک به شرایط عملیاتی چیلرهای جذبی است. اگر غلظت محلول بسیار زیاد یا دمای محلول بسیار کم شود کار ماشین مختل می‌گردد.
- با این توضیحات و مطالعات که صورت پذیرفته، لیتیم برمید به دلیل خواص مطلوبی که از خود نشان می‌دهد در سیستم‌های جذبی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه سیالات جدید مختلفی برای بهبود عملکرد آب و لیتیم برمید گسترش یافته‌اند که به آنها پرداخته خواهد شد.

۶- معرفی محلول‌های جاذب

لیتیم برمید به دلیل خواص مطلوبی که از خود نشان می‌دهد در سیستم‌های جذبی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه سیالات جدید مختلفی برای بهبود عملکرد آب و لیتیم برمید گسترش یافته‌اند. ترکیب‌های معدنی از سدیم و پتاسیم (مثل فرمات، استات، لاکتات) به عنوان جاذب‌های جایگزین برای

هستند، در حالی که در واحد غیر مستقیم از بخار یا دیگر سیالاتی که حامل گرمای هستند نظیر دیگر بخار یا گرمای بازیابی شده از فرایندهای صنعتی، استفاده می‌شود.

در یک تقسیم‌بندی عمومی می‌توان چیلرهای جذبی را در دو دسته چیلرهای جذبی آب و آمونیاک و چیلرهای جذبی لیتیم برمید و آب طبقه‌بندی کرد. در واقع در هر چرخه تبرید جذبی یک سیال جاذب و یک سیال مبرد وجود دارد که تقسیم‌بندی فوق بر این مبنای انجام شده است. در سیستم آب و آمونیاک، سیال مبرد، آمونیاک و سیال جاذب، آب است. در سیستم لیتیم برمید و آب، سیال مبرد، آب و سیال جاذب، محلول لیتیم برمید است. اما بر حسب اجزای سیستم هم می‌توان تقسیم‌بندی‌های دیگری ارائه کرد. مثلاً می‌توان چرخه‌های تبرید جذبی را به چرخه‌های تبرید تک‌اثره، دواثره و سه‌اثره طبقه‌بندی کرد. امروزه چرخه‌های تبرید جذبی تک‌اثره و دواثره در مقیاس بسیار وسیع و در اشکال متنوع ساخته می‌شوند و چرخه‌های سه‌اثره همچنان در دست مطالعه می‌باشند. طرح دیگری که می‌توان برای چیلر جذبی مطرح کرد به عنوان هوا خنک معروف استند.

۵- خواص مبرد و جاذب در سیستم جذبی

در حال حاضر لیتیم برمید، نقش جاذب و آب، نقش مبرد را در چیلرهای جذبی ایفا می‌کنند. برای اینکه محلول مبرد و جاذب برای استفاده در سیستم تبرید جذبی، مناسب باشند، معیارهایی وجود دارند که محلول بایستی حتی الامکان از آنها برخوردار باشد:

۱. استفاده از محلوطی با انحلال پذیری بالا که در نهایت با غلظت بالا در مبرد، سردسازی بهتری در چیلر جذبی صورت گیرد.
۲. محلول غلیظی که مولد را ترک کرده است دارای بیشترین غلظت است و با کم شدن دما تا رسیدن به دمای جذب‌کننده، نباید کریستال تشکیل دهد.
۳. سیال و مبرد نباید سمی باشند و در صورت نشت باید قابل تشخیص باشند.

۴. قابل اشتعال و اکسیدکننده نباشند.

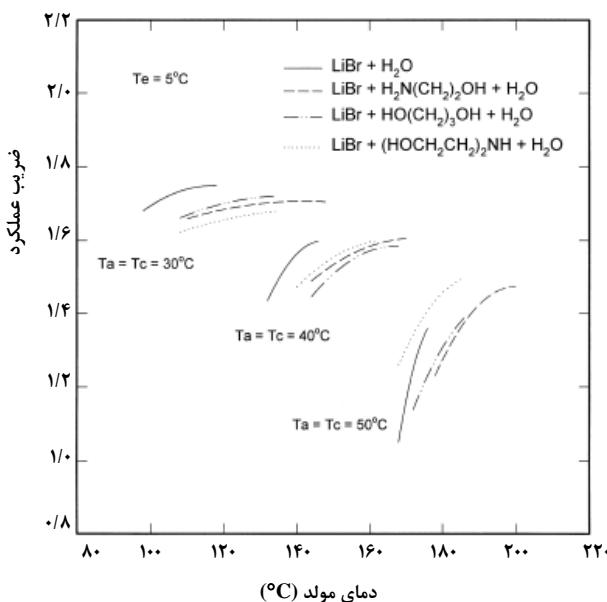
۵. ارزان و در دسترس باشند [۱].

۶. نباید خورنده باشند و ایجاد زنگزدگی بکنند.
۷. جاذب و مبرد باید پایداری شیمیایی داشته باشند تا گازهای نامطلوب ایجاد نکنند و یا جامدات و مواد ناشی از خوردنگی

زياد شده است و اين، برای افزایش بازدهی چرخه خنک‌کن جذبی مطلوب است.^[۴]

در سال ۱۹۹۹ اين آقایان برای مخلوط‌های قبلی پیشنهادی خود در سال ۱۹۹۷ که لیتیم برمید و اتانول آمین، لیتیم برمید و پروپان دیول بودند، به همراه مخلوط جدید لیتیم برمید و دی‌اتانول آمین، برای چرخه چیلر جذبی دو اثره که با هوا خنک می‌شود، ضريب بازدهی نظری (COP) در شرایط عملیاتی مختلف را محاسبه کردند و همچنین ظرفیت سرمایش و دمای تبلور در شرایط خاص بررسی شد. برای افزایش بازدهی چیلر جذبی و پیشرفت چیلرهای هوا خنک و همچنین کاهش اندازه سیستم جذبی، این مخلوط‌ها پیشنهاد شده‌است. این آقایان در کار قبلی خود به اندازه‌گیری دقیق ویژگی‌های فیزیکی، دمایی و آتالیز بازدهی توسط شبیه‌سازی کامپیوترا پرداخته‌اند. در این مقاله COP در شرایط مختلف و همچنین اختلاف غلظتها و شدت جریان (FR) و دمای تبلور در شرایط ویژه محاسبه شده‌است.

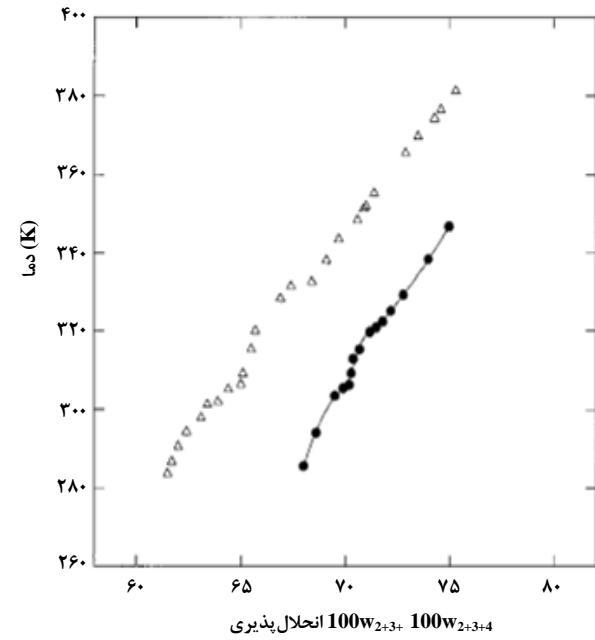
در شکل‌های (۳) تا (۵) ارتباط بین COP و دمای مولد در سه شرایط دمایی از تبخیر کننده (5°C ، 7°C ، 10°C) برای محلول‌های پیشنهاد شده، نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که COP با افزایش دمای مولد (T_g) و کاهش دمای چگالنده (T_c) و دمای جذب کننده (T_a)، افزایش می‌یابد.



شکل ۳- ارتباط میان ضربی عملکرد (COP) و دمای مولد در C°
[۵] $T_e = 5^{\circ}\text{C}$

ماشین‌های سردساز جذبی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. هدف اصلی برداشتن محدودیت‌های لیتیم برمید مانند پایین آوردن دمای تبلور و بهبود مشخصات جذبی مانند کم کردن فشار بخار، گرمای ویژه، چگالی و گرانبروی و در نهایت افزایش بازدهی چیلر جذبی است. با توجه به خصوصیاتی که برای جاذب ذکر شد لیتیم برمید محدودیت‌هایی دارد که با اضافه کردن برخی افزودنی‌ها به آن، بهبود حاصل می‌شود. مطالعات و آزمایش‌های بسیاری تاکنون انجام گرفته است تا افزودنی‌های مناسب را برای اهداف ذکر شده، معرفی کنند. در این مقاله، مروری بر تمام افزودنی‌های معرفی شده، انجام گرفته است.

در سال ۱۹۹۷ آقای هیون لی و همکارانش ظرفیت گرمایی مخلوط‌های لیتیم برمید، اتانول آمین و همچنین لیتیم برمید و پروپان دیول را اندازه گرفتند و معادله‌ای بر حسب دما ارائه کردند. در شکل (۶) به طور مقایسه‌ای انحلال‌پذیری مخلوط لیتیم برمید و نیترات لیتیم همراه با ۱ و ۳ پروپان دیول و بدون آن آمده است.

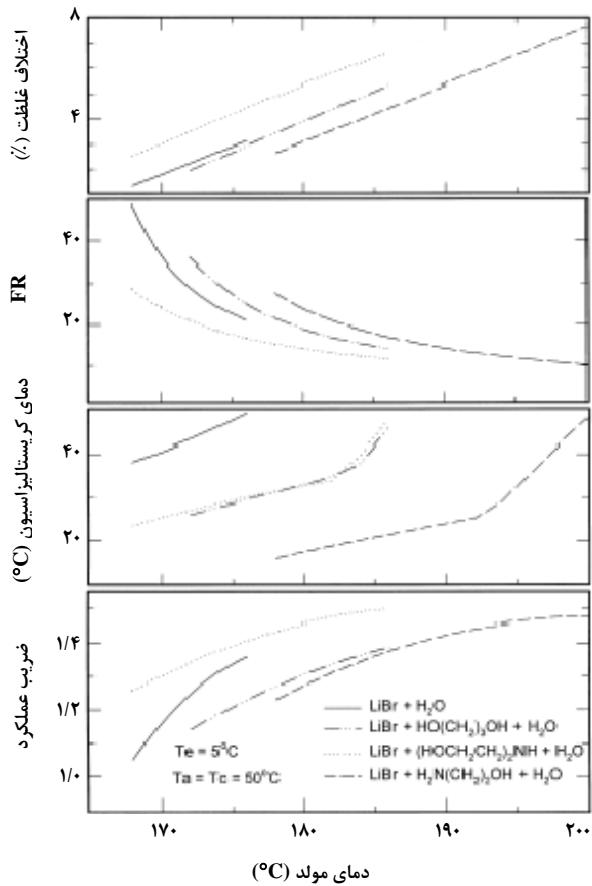


شکل ۲- انحلال‌پذیری لیتیم برمید (۲) و نیترات لیتیم (۳) و ۱ و ۳ پروپان دیول (۴) (●) لیتیم برمید (۲) و نیترات لیتیم (۳) (△)

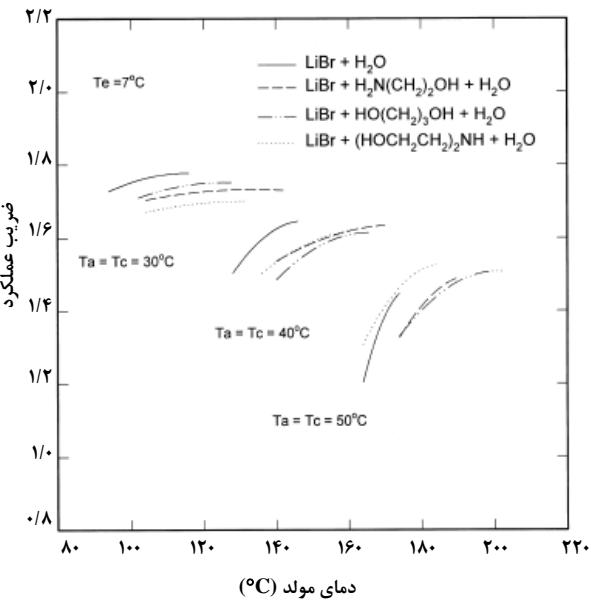
همانطور که مشاهده می‌شود با اضافه کردن ۱ و ۳ پروپان دیول به مخلوط جاذب، در دماهای پایین‌تر میزان انحلال‌پذیری در محلول

مورد استفاده قرار گیرند. آزمایشهای که در این مقاله نتایج آن ذکر شده است چون چیز جذبی، با هوا خنک می‌شود با شرایط $T_e = 5^\circ\text{C}$ و $T_a = T_c = 50^\circ\text{C}$ برسی شده است.

دماهی مولد، دو محدوده بالا و پایین دارد. اگر دماهی مولد بسیار کم باشد، بخار مبرد در مولد تولید نمی‌شود و اگر این دما خیلی زیاد باشد محلول غلیظتری ایجاد می‌کند که می‌تواند در راه رسیدن به جذب‌کننده کریستال تشکیل دهد. برای جذب بهتر لازم است که محلول غلیظتری ایجاد شود ولی به خاطر مشکل تبلور به میزان مشخص، دماهی مولد را بالا می‌برند اما با جایگزین کردن مخلوط‌های جاذب پیشنهادی دماهی تبلور پایین می‌آید و این مشکل را تا حدودی برطرف می‌کند. همچنین اختلاف غلظت و شدت جریان جریان که ظرفیت سرمایش را نشان می‌دهند در شکل (۶) مشخص شده است.

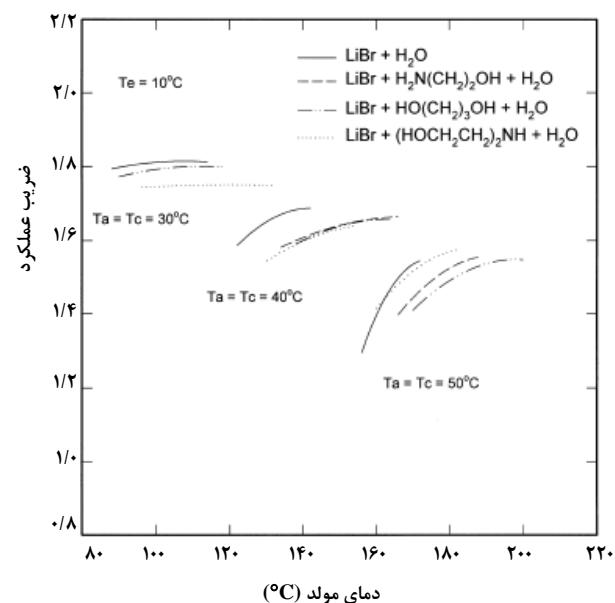


شکل ۶- اختلاف غلظت، ΔT_f دماهی تبلور و اختلاف غلظت (COP) در مقابل دماهی مولد در شرایط $T_e = 5^\circ\text{C}$ و $T_a = T_c = 50^\circ\text{C}$ [۵]



شکل ۴- ارتباط میان ضریب عملکرد (COP)

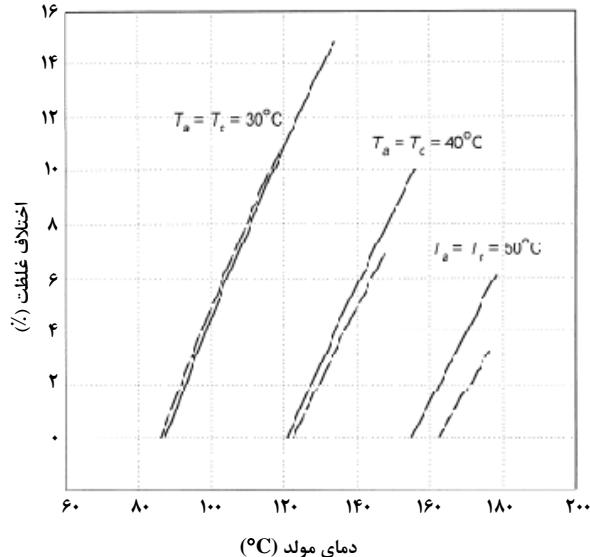
و دماهی مولد در 5°C



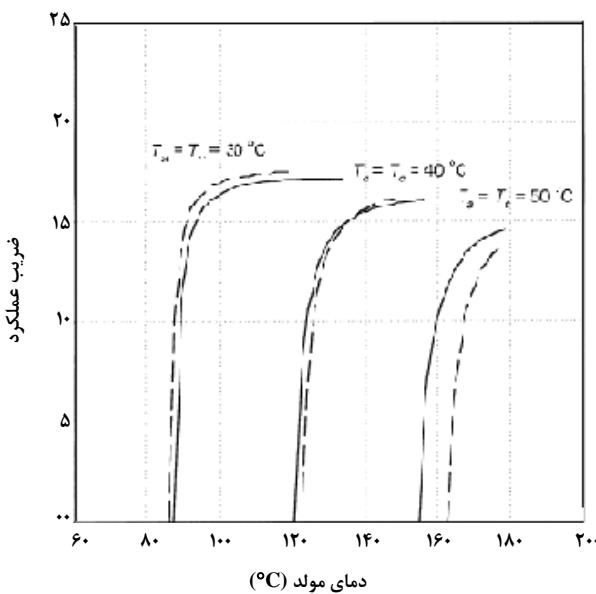
شکل ۵- ارتباط میان ضریب عملکرد (COP)

و دماهی مولد در 10°C

شکل‌های فوق نشان می‌دهند که با افزایش دماهی T_c و T_a ، به اخاطر مشکل کریستال شدن، گستره عملکرد مربوط به فرم T_g باریک شده است. این شکل‌ها همچنین نشان می‌دهند که مخلوط لیتیم برمید و آب نمی‌تواند در دماهای بالا در چگالنده و جذب‌کننده



شکل ۸- اختلاف غلظت در دماهای مختلف مولد در $T_e = 5^\circ\text{C}$ [۸]



شکل ۹- بازدهی در دماهای مختلف مولد در $T_e = 5^\circ\text{C}$ [۸]

اگر خطچین‌ها، مربوط به لیتیم برمید و خطها، مربوط به مخلوط جاذب باشند، همان‌طور که در شکل مشخص است، بازدهی چرخه افزایش و دمای تبلور کاهش پیدا کرده است. در واقع این شکلها نشان می‌دهند که برای چیلر جذبی دو اثره که با هوا خنک می‌شود مخلوط جدید پیشنهادی، چه از نظر COP و چه از نظر کاهش خطر تبلور و نیز ظرفیت بالای سرمایش، مناسب است [۸].

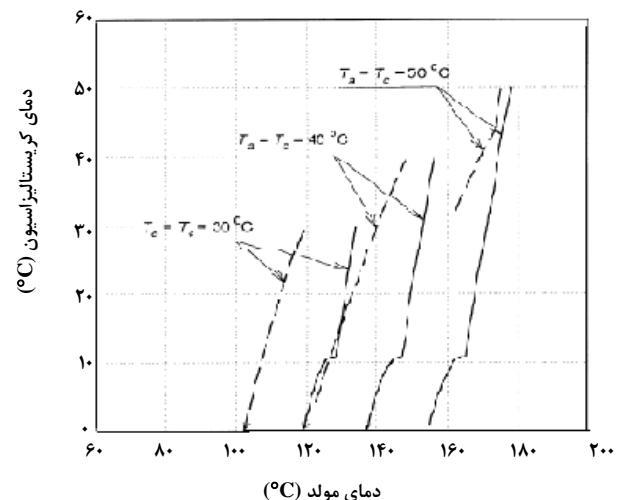
در سال ۲۰۰۴ آقای آلبتو کرونناس و همکارانش انحلال‌پذیری، فشار

در شکل (۹) نشان داده شده است که با افزایش دمای مولد، اختلاف غلظت افزایش و FR کاهش می‌یابد یعنی ظرفیت سرمایش و COP زیاد می‌شود. در میان این سه محلول پیشنهادی گستره عملیاتی فراختری دارد که می‌تواند با بالا بودن دمای مولد، به ظرفیت سرمایش بالاتر و بازدهی بالاتر برسد. به خاطر انحلال‌پذیری بالای سیال، مشکل تبلور حل می‌شود البته با افزایش غلظت نمک و بالا بودن دمای مولد، مشکلات خوردگی ایجاد می‌کند [۵].

این آقایان در سال ۲۰۰۲ آنتالپی رقت مخلوط لیتیم برمید و ۳۱ پروپان دیسول و نیز لیتیم برمید، نیترات‌لیتیم، یدید لیتیم و کلرید‌لیتیم را اندازه گرفتند. آنتالپی رقت کم، معیار انتخاب نسبت بهینه است. این مقدار کم گرمایی رقت، باعث می‌شود که به گرمایی کمتری در مولد و سرمایش کمتری در جذب‌کننده با مخلوط جدید جاذب از لیتیم برمید نیاز باشد [۶].

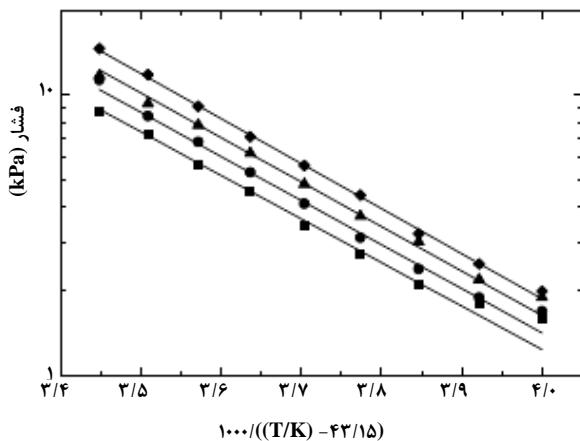
در سال ۱۹۹۸ انحلال‌پذیری، فشار بخار، گرانزوی و چگالی مخلوط نمک‌های لیتیم برمید، لیتیم یدید و لیتیم کلرید توسط آقای هیونگ رالی و همکارانش تعیین شد [۷].

در مقاله‌ای دیگر در سال ۱۹۹۹، آقای لی و همکارانش مخلوط نمک‌های لیتیم برمید، لیتیم نیترات، لیتیم یدید و لیتیم کلرید را به عنوان جاذب جدید برای سیستم چیلر جذبی دو اثره با جریان سری که با هوا خنک می‌شود، پیشنهاد دادند و نسبت بهینه این نمک‌ها را نسبت (۵:۱:۱:۱) لیتیم برمید، لیتیم نیترات، لیتیم یدید و لیتیم کلرید تعیین کردند.



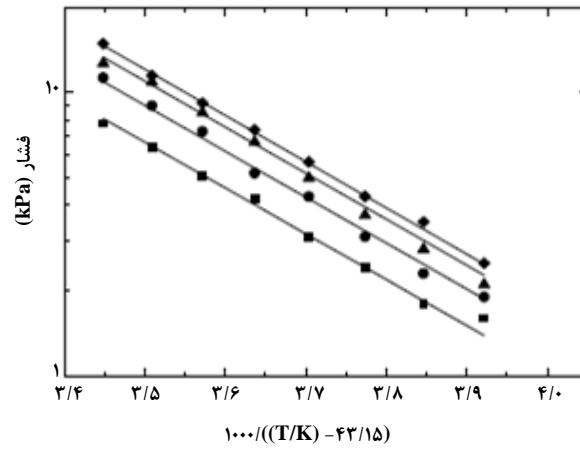
شکل ۷- دمای تبلور نسبت در دماهای مختلف مولد متفاوت

در $T_e = 5^\circ\text{C}$



شکل ۱۲- فشار بخار در برابر دما برای مخلوط جاذب لیتیم برمید و استات پتاسیم (جرمی = استات پتاسیم / لیتیم برمید) با نسبت‌های جرمی $0/2$ (◇)، $0/3$ (▲)، $0/4$ (●) و $0/5$ (■) [۹]

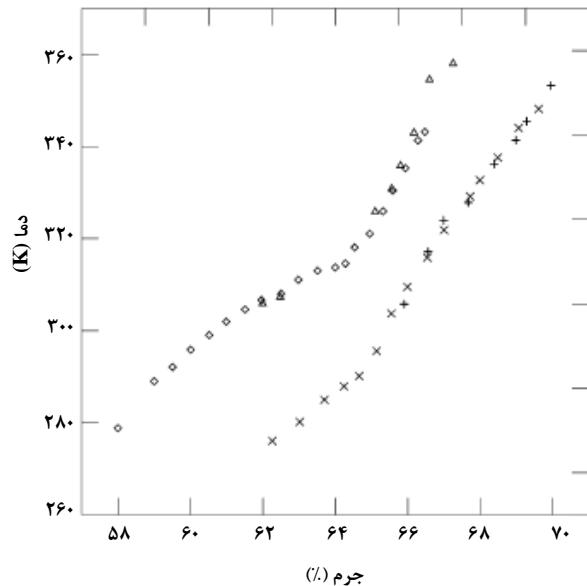
همانطور که در شکل (۱۳) مشاهده می‌شود، اتحال‌پذیری در دمای‌ای پایین‌تر برای مخلوط جاذب جدید $(\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O})$ نسبت به $(\text{LiBr} + \text{LiI} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O})$ افزایش یافته است، بنابراین نتیجه مطلوب حاصل شده است. [۱۴] چگالی محلول هم نسبت به محلول لیتیم برمید کاهش نشان می‌دهد.



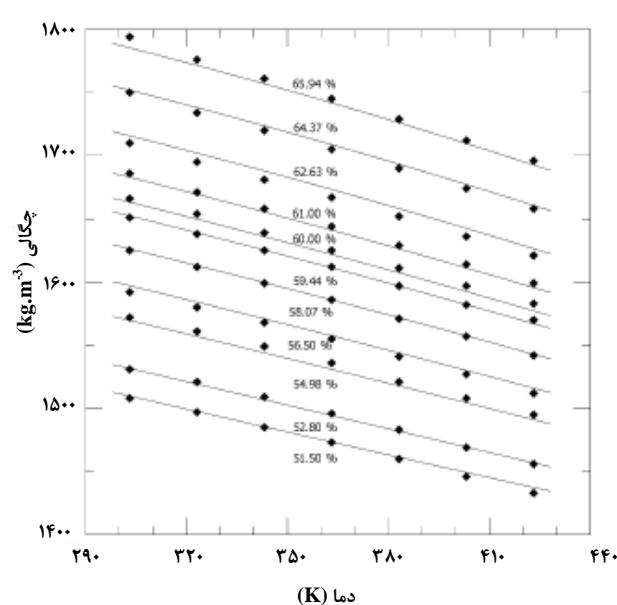
شکل ۱۳- فشار بخار در برابر دما برای مخلوط جاذب لیتیم برمید و سدیم لاتکتات (جرمی = (سدیم لاتکتات / لیتیم برمید)) با نسبت‌های جرمی $0/2$ (◇)، $0/3$ (▲)، $0/4$ (●) و $0/5$ (■) [۹]

در سال ۲۰۰۶، آقای آنتونیو دی‌لوکاس و همکارانش، فشار بخار، چگالی و گرانوی مخلوط لیتیم برمید و استات پتاسیم و همچنین

بخار و چگالی مخلوط لیتیم برمید، لیتیم نیترات، لیتیم یدید و لیتیم کلرید را در همان نسبت بهینه $1:1:2:5:1$ اندازه گرفتند. اتحال‌پذیری به روش پلی‌ترمال بصری تعیین شد. در شکل‌های زیر نتایج این محاسبات آمده است.



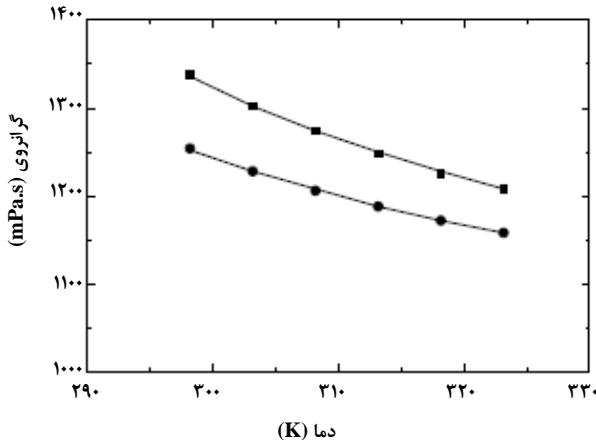
شکل ۱۰- اتحال‌پذیری $(\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O})$ به دو روش VP (◇) و $(\text{LiBr} + \text{LiI} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O})$ (△) اتحال‌پذیری [۹](+)DSC (×) و VP (+) به دو روش [۹]



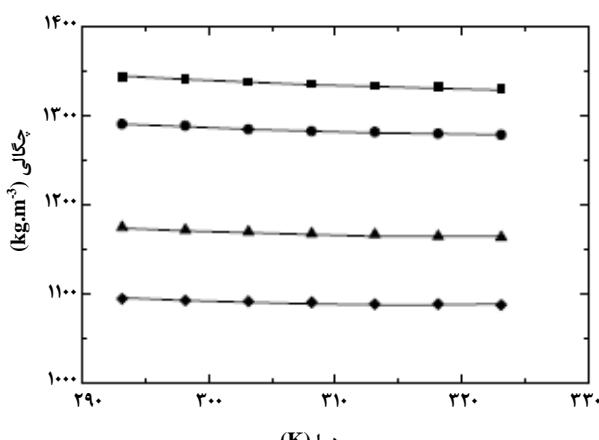
شکل ۱۱- چگالی سیستم $(\text{LiBr} + \text{LiI} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O})$ در در ۱ MPa، مقادیر آزمایشگاهی (●) و محاسبه شده با معادله ارائه شده در مقاله [۹] (—)

دفع آن، که آن را مناسب برای استفاده در چیلرهای جذبی می‌نماید و در مقالات دیگر هم مورد توجه قرار گرفت. فرمات‌پتابسیم دمای تبلور، چگالی و گرانزوی کمتری نسبت به لیتیم برمید دارد و همچنین دارای فشار بخار کمتر، pH قلیابی و سمیت کمتر می‌باشد. این نمک سازگاری خوبی با مواد افزودنی چیلرهای جذبی راچ دارد.

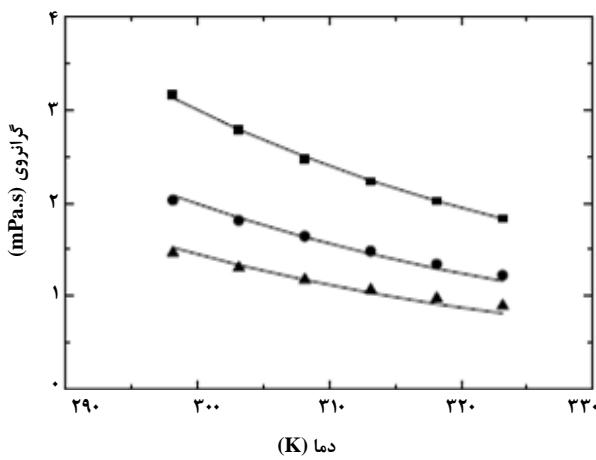
لیتیم برمید ولاكتات سدیم را اندازه‌گیری کردند و مقادیر آنها را با تغییر دما به دست آوردن. مشاهده کردند که فشار بخار، چگالی و گرانزوی آنها نسبت به لیتیم برمید کاهش یافت. بنابراین حدس زدند که این مخلوط‌ها برای استفاده در چیلرهای جذبی مناسب‌تر می‌باشند. در شکل‌های زیر برای غلظت‌های متفاوت اطلاعات فشار بخار، چگالی و گرانزوی ارائه شده است [۹].



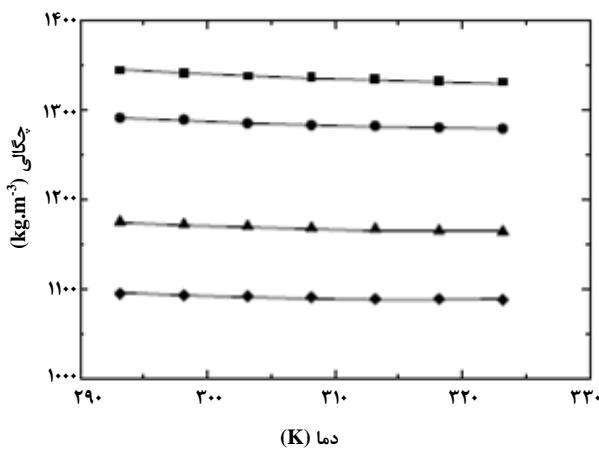
شکل ۱۶- گرانزوی در برابر دما برای مخلوط جاذب لیتیم برمید و استات پتابسیم (۲ جرمی = سدیم لاکتان / لیتیم برمید) با نسبت‌های جرمی ۰/۲ (□)، ۰/۳ (●)، ۰/۴ (▲)، ۰/۵ (◆) و ۰/۰ (○) [۹]



شکل ۱۴- چگالی در برابر دما برای مخلوط جاذب لیتیم برمید و استات پتابسیم (۲ جرمی = استات پتابسیم / لیتیم برمید) با نسبت‌های جرمی ۰/۲ (□)، ۰/۳ (●)، ۰/۴ (▲)، ۰/۵ (◆) و ۰/۰ (○) [۹]



شکل ۱۷- گرانزوی در برابر دما برای مخلوط جاذب لیتیم برمید و سدیم لاکتان (۲ جرمی = سدیم لاکتان / لیتیم برمید) با نسبت‌های جرمی ۰/۰ (○)، ۰/۳ (●)، ۰/۴ (▲)، ۰/۵ (◆) و ۰/۲ (□) [۹]

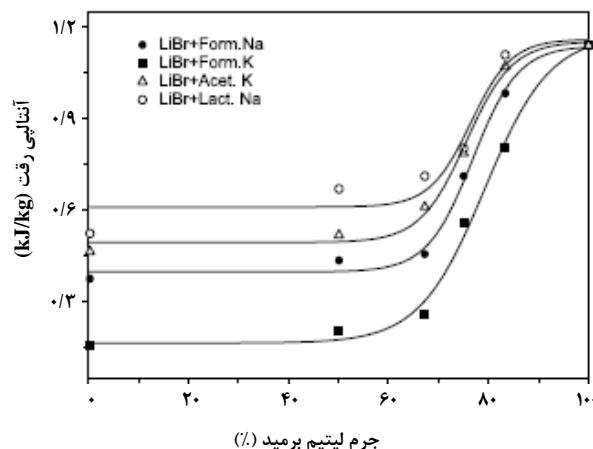


شکل ۱۵- چگالی در برابر دما برای مخلوط جاذب لیتیم برمید و سدیم لاکتان (۲ جرمی = سدیم لاکتان / لیتیم برمید) با نسبت‌های جرمی ۰/۰ (○)، ۰/۳ (●)، ۰/۴ (▲)، ۰/۵ (◆) و ۰/۲ (□) [۹]

در این مقاله، آقای دی لوکاس، نمک‌های فرمات‌پتابسیم و سایر نمک‌های مشابه (مانند فرمات‌سدیم، استات‌پتابسیم و لاكتات‌سدیم)

در مقاله‌ای دیگر در همان سال، فرمات‌پتابسیم را مورد بررسی قرار دادند. این نمک که به خاطر خواص فیزیکی‌اش و سرعت جذب و

گرفته شد. همچنین دماهای ورودی ماده خنک‌کننده و آب سرد‌کننده، در همان مقدار چرخه رایج لیتیم برمید نگه داشته شد. کمترین و بالاترین فشار سیستم نیز در تمام سیستم‌ها یکسان بود و متعاقباً کار پمپ ثابت ماند. با استفاده از یک نرمافزار شبیه‌ساز، چرخه تبرید با لیتیم برمید و سایر مخلوط‌ها شبیه‌سازی گردید. در کل، بازدهی چرخه با تمام مخلوط‌های مورد مطالعه افزایش یافت. دما در مولد کاهش یافت به اندازه‌ای که یک جریان گرم با دمای ۶۱ درجه سلسیوس می‌تواند محلول رقیق جاذب را بجوشاند. مزیت دیگر این جاذب‌های جدید این است که می‌توانیم بدون مشکل تبلور، به دماهای پایین بررسیم.



شکل ۱۸- آنتالپی رقت در غلظت‌های مختلف لیتیم برمید [۱۰]

را در ترکیب با لیتیم برمید مورد مطالعه قرار دادند و خواص فیزیکی آن‌ها را بررسی کردند. فشار بخار پایین این نمک‌ها در مقایسه با لیتیم برمید، دمای تبلور پایین‌تر، گرمای نهان جذب پایین‌تر در مقایسه با نمک‌های معدنی، باعث بهبود ضریب عملکرد چرخه و مزایای اقتصادی آن می‌گردد. همچنین دمای پایین مولد نیز عامل مهمی به حساب می‌آید، زیرا باعث استفاده از جریان‌های تلف شده با ارزشی کمتر می‌گردد. در این مقاله، نمک‌ها در ترکیب درصد وزنی ۳۵٪ به کار برده شدند. در این آزمایش‌ها نشان داده شد که کار دستگاه در دمای کمتر از ۲۸۳ درجه سلسیوس نیز ممکن است. معیار برای انتخاب نسبت بهینه بین نمک در مخلوط آنتالپی رقت است. اندازه‌گیری آنتالپی رقت برای ۴ سیستم در شکل نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نسبت ۲ به ۱ لیتیم برمید به نمک نسبت بهینه است. چون مزیت‌هایی از قبیل: مقدار کم گرمای رقت (خیلی کمتر از LiBr خالص) و فشار بخار کمتر از لیتیم برمید خالص را دارد. این مقدار کم گرمای رقت، باعث می‌شود که سرمایش در جذب‌کننده با مخلوط جدید جاذب، کمتر از لیتیم برمید گردد.

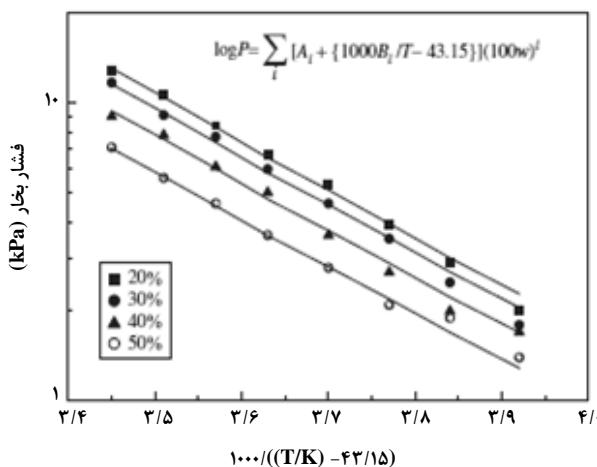
همانطور که در شکل (۲۱) مشاهده می‌شود، نمک‌های فرمات کمترین آنتالپی رقت را دارند. بنابراین بین همه نمک‌های مورد مطالعه، فرمات‌پتاسیم کمترین نیاز به سرمایش را در جذب‌کننده از خود نشان می‌دهد. با داده‌های (دما- غلظت- فشار) و گرمای رقت سیالات جدید مورد استفاده، کارایی چرخه جذبی استاندارد محاسبه شد. شرایط چرخه مانند فشارها در جذب‌کننده و مولد، شدت جریان‌های ورودی و خروجی برای تمام سیستم‌ها یکسان در نظر

جدول ۱- گرمایی مبادله شده و دماها با مخلوط‌های جاذب [۱۰]

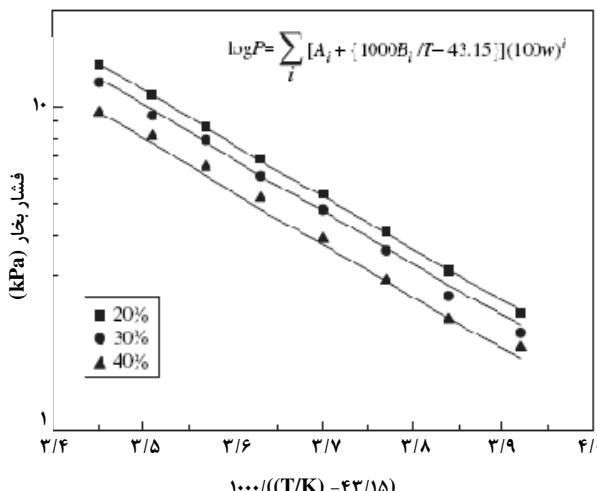
لیتیم برمید و سدیم لاتکات		لیتیم برمید و پتاسیم استات		لیتیم برمید و پتاسیم فرمات		لیتیم برمید و سدیم فرمات		لیتیم برمید		نام مخلوط
Q(kW)	T(K)	Q(kW)	T(K)	Q(kW)	T(K)	Q(kW)	T(K)	Q(kW)	T(K)	
۱۵۷۹/۹۱	۲۷۸/۸۵	۱۵۷۹/۹۱	۲۷۸/۶۵	۱۵۷۹/۹۱	۲۷۸/۶۵	۱۵۷۹/۹۱	۲۷۸/۶۵	۱۵۸۰/۰۴	۲۷۸/۸۵	تبخیر کننده
۱۷۰۰/۹۷	۲۸۵/۱۵	۱۷۰۰/۹۷	۲۸۴/۱۵	۱۷۰۹/۸۴	۲۸۴/۱۵	۱۷۰۹/۸۴	۲۸۴/۱۵	۲۰۳۹/۱۴	۳۱۳/۱۵	جذب کننده
۱۶۹۲/۹۱	۳۳۳/۱۵	۱۶۷۲/۳۸	۳۲۸/۱۵	۱۶۷۰/۸۳	۳۲۸/۱۵	۱۶۷۲/۳۸	۳۲۹/۱۵	۲۰۸۴/۶۷	۳۷۴/۸۵	مولد
۱۵۸۲/۱۲	۳۱۹/۲۵	۱۵۷۷/۰۳	۳۱۹/۲۵	۱۵۷۵/۷۶	۳۱۹/۲۵	۱۵۷۷/۰۳	۳۱۹/۲۵	۱۶۳۵/۲۸	۳۱۹/۲۵	چگالنده
۰/۹۳		۰/۹۴		۰/۹۴		۰/۹۴		۰/۷۵		ضریب عملکرد

حضور افزاینده‌ها به طور محدود بر روی آنتالپی رقت محلول‌های جاذب نیز اثر می‌گذارد یعنی حضور اکتانول نرمال به مقدار کمی گرمای ایجاد شده در جذب‌کننده را کاهش می‌دهد و تنها در میزان جذب در جذب‌کننده مؤثر است.

فشار بخارها نیز در غلاظت‌های متفاوت در گستره دمایی K₁₅-333/15-283/15 اندازه‌گیری شده است. ارزش‌های آزمایشگاهی آن در شکل‌های (۱۹) و (۲۰) مشخص شده است.



شکل ۱۹- (فشار بخار- دمای) مخلوط جاذب
[۱] (LiBr+ CHO₂Na+ C₈H₁₇OH)



شکل ۲۰- (فشار بخار- دمای) مخلوط جاذب
[۱] (LiBr+CHO₂K+C₈H₁₇OH)

در نهایت مخلوط لیتیم برمید و فرمات‌پتابسیم به دلیل دمای مولد پایین‌تر و بازدهی بالاتر به عنوان جاذب برتر شناخته شد [۱۰]. در سال ۲۰۰۸، آقای لوکاس و دیگر همکارانش در مقاله‌ای تحت عنوان "استفاده از افزودنی‌ها برای بهبود در ظرفیت جذب مخلوط‌های لیتیم برمید و فرمات‌ها در چیلر جذبی"، تأثیر کارکرد مخلوط لیتیم برمید همراه با نمک‌های آلی سدیم و پتابسیم را بر روی چرخه چیلر جذبی، بررسی کردند. در این میان، برای محلول (H₂O + LiBr) ظرفیت جذب‌کنندگی بهتر و تأثیر ترمودینامیکی بیشتری نسبت به محلول (H₂O + LiBr) ارائه می‌شود. این نوع مخلوط این اجازه را می‌دهد که برای تولید گرما در مولد به جای استفاده از آب خیلی داغ و یا بخار، از جریان‌های فاضلاب فرایندهای صنعتی حتی در دمای پایین‌تر از K₁₅-333/15 استفاده کنیم، زیرا می‌توانند با این دما، مخلوط جاذب را به نقطه جوش خود برسانند. این مورد مهم‌ترین فایده‌ای است که برای این مخلوط ذکر کرداند که به دنبال آن سود اقتصادی و افزایش بازدهی چیلر جذبی را نیز فراهم می‌آورد. بنابراین مخلوط ویژگی‌های ترمودینامیکی و ویژگی‌های انتقال جرم، مناسب ارزیابی شده است.

در این مقاله تأثیر افزودنی‌ها را بر روی فرایند انتقال جرم، برای جذب بخار آب در مخلوط‌های جاذب (LiBr/CHO₂Na=2 by mass) H₂O + LiBr+CHO₂Na و (LiBr/CHO₂K= 2 by mass) H₂O +LiBr+CHO₂K آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

در این مقاله به عنوان افزاینده مؤثر برای بالا بردن انتقال جرم سیستم چیلر جذبی، اکتانول نرمال معرفی شده است. هدف از اضافه کردن اکتانول نرمال، بیشتر کردن جذب آب و در نتیجه کم شدن جاذب و کوچک کردن دستگاه بود. در مخلوط جدید به دلیل تفاوت در کشش سطحی آب و الکل، تلاطم سطحی شدیدی ایجاد می‌شود که به اثر مارانگونی معروف است. بدليل خاصیت مارانگونی بین آب و اکتانول نرمال و ایجاد تلاطم سطحی، جذب آب در مخلوط جاذب جدید بیشتر می‌شود و به همین دلیل این امر نقش کلیدی را در افزایش انتقال جرم بازی می‌کند.

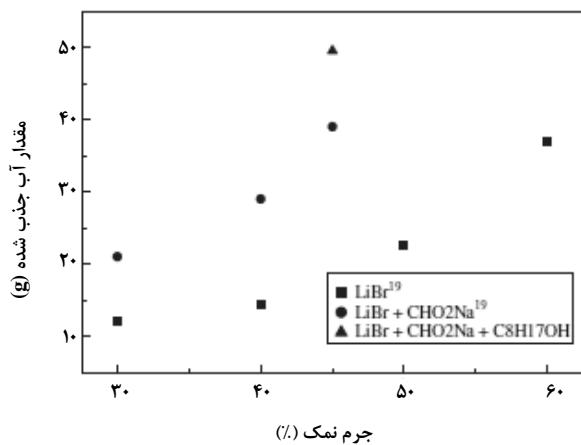
با توجه به نتایجی که در این مقاله ذکر شده نشان می‌دهد که

با توجه به این داده‌ها، جداول و شکل‌های ارائه شده، محاسبه شده است که تقریباً برای هر دو مخلوط جاذب جدید $(H_2O + LiBr + CHO_2Na)$ و $(H_2O + LiBr + CHO_2K)$ همراه با اکتانول نرمال، ظرفیت سردسازی ۲۰٪ افزایش پیدا کرده است. آنچه موجب انتقال جرم حین جذب می‌شود، تفاوت میان فشار بخار مبرد و فشار بخار جاذب در همان دما و غلظتی است که جذب صورت می‌گیرد. تفاوت فشار بخارهای مبرد و جاذب که همراه با اکتانول نرمال هستند کمی بیشتر از این تفاوت در مخلوط‌های جاذب بدون اکتانول نرمال است. بنابراین با وجود افزاینده الکلی، انتقال جرم افزایش یافته و ظرفیت جذب سیستم چیلر جذبی، بهبود خواهد یافت. ولی حضور افزاینده الکلی تنها به این جهت مؤثر پیش‌بینی نشده است بلکه افزایش انتقال جرم ایجاد شده، بیشتر بر می‌گردد به افزایش تلاطمی که ناشی از ایجاد جریان‌های فرعی شدیدی است که روی فیلم مایع ایجاد می‌شود (اثر مارانگونی). این حقیقت بیان می‌کند که وجود الکل‌های سنگین در مخلوط جاذب، دو اثر به همراه دارد - افزایش تفاوت در فشار بخارهای مبرد و جاذب، اثر مارانگونی - که هر دو اثر باعث افزایش انتقال جرم حین جذب می‌شوند ولی اثر دوم مؤثرتر پیش‌بینی شده است.

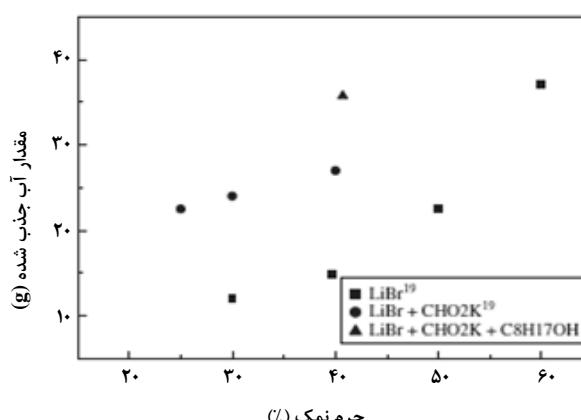
افزایش اکتانول نرمال به مقدار ۱۰۰۰ ppm در ۴۰٪ جرمی، ظرفیت جذب را به اندازه‌ای افزایش می‌دهد که $LiBr$ خالص با ۶۰٪ جرمی داشته باشیم و افزایش اکتانول نرمال با همان مقدار به $(LiBr + CHO_2Na)$ ، مقدار آب جذب شده را تقریباً به میزان ۳۳٪ ظرفیت جذب $LiBr$ خالص با ۶۰٪ جرمی، افزایش می‌دهد.

در نهایت با شبیه‌سازی توسط نرم افزار کامپیوتری، نتایج کلی ارائه شده است و در جدول زیر هم مشخص است. همانطور که ملاحظه می‌کنید با نرخ جریان ورودی 2880 kg/h ، COP، نرخ جذب و ظرفیت سرماسازی (تن) مخلوط لیتیم برمید و فرمات پتابسیم و اکتانول نرمال نسبت به لیتیم برمید افزایش پیدا کرده است [۱].

همانطور که در شکل‌ها مشاهده می‌کنید، فشار بخار کاهش یافته، و آنتالپی رقت نسبت به مخلوط‌های قبلی کاهش پیدا کرده است، ولی گرانبروی و چکالی افزایش پیدا کرده است زیرا تأثیر آن‌ها روی کار پمپ است که اثر اندکی بر روی بازدهی دارد و اثر آن‌ها ناچیز است. با توجه به شکل‌های (۲۱) و (۲۲)، نرخ جذب افزایش پیدا کرده است که بطور جداگانه نتایج آن، برای مخلوط‌های جاذب است که بطرور جاذب نتایج آن، برای مخلوط‌های جاذب $(H_2O + LiBr + CHO_2K)$ و $(H_2O + LiBr + CHO_2Na)$ همراه با اکتانول نرمال نشان داده شده است.



شکل ۲۱- مقدار بخار آب جذب شده با مخلوط جاذب
[۱] ($LiBr + CHO_2Na + C_8H_{17}OH$)



شکل ۲۲- مقدار آب جذب شده با مخلوط جاذب
[۱] ($LiBr + CHO_2Na + C_8H_{17}OH$)

جدول ۲- گرمایی مبادله شده و دماها با مخلوط‌های جاذب [۱]

نام مخلوط	لیتیم برمید (%)	لیتیم برمید و سدیم فرمات و ان اکتانول (%)	لیتیم برمید و سدیم فرمات و ان اکتانول (۴۰/۵۴-۴۵)			
	Q(kW)	T(K)	Q(kW)	T(K)	Q(kW)	T(K)
تبخیرکننده	۱۵۵۵/۹۸	۲۷۸/۶۵	۲۱۳۴/۲۹	۲۷۸/۶۵	۱۵۸۰/۲۸	۲۷۸/۶۵
جذبکننده	۱۶۶۵/۸۳	۲۸۷/۱۵	۲۳۲۰/۶۹	۲۸۸/۱۵	۱۷۳۰/۲۹	۳۱۳/۱۵
مولد	۱۶۹۶/۵۱	۳۳۴/۱۵	۲۲۵۸/۹۲	۳۳۵/۱۵	۱۸۵۰/۳۱	۳۷۴/۸۵
چگالنده	۱۵۵۹/۴۰	۳۱۹/۲۵	۲۱۴۰/۶۹	۳۱۹/۲۵	۱۶۳۵/۵۳	۳۱۹/۲۵
ضریب عملکرد	۹		۰/۹۴		۰/۸۵	
ظرفیت سردسازی (TON)	۴۴۳/۱۵		۶۰۷/۸۵		۴۵۰	

+لاکتات سدیم)، (لیتیم برمید +۲- اتیل هگزانول) در این چرخه تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ترکیب‌های معدنی سدیم و پتاسیم (مثل فرمات، استات، لاکتات) به عنوان جاذب‌های جایگزین برای ماشین‌های سردساز جذبی مورد ارزیابی قرار گرفته‌ند و نتایج خوبی در بهبود عملکرد چرخه خنک‌کن جذبی بدست آمد. نمک‌های پتاسیم فرمات و سدیم فرمات تأثیر خوبی در COP، فشاربخار، انحلال‌پذیری، چگالی و میزان آنتالپی رقت داشتند. فشاربخار، انحلال‌پذیری، چگالی و میزان آنتالپی رقت داشتند. فشاربخار پایین این نمک‌ها در مقایسه با لیتیم برمید، دمای تبلور پایین‌تر، گرمایی نهان جذب پایین‌تر نسبت به نمک‌های معدنی، باعث بهبود ضریب عملکرد چرخه و مزایای اقتصادی آن می‌گردد. همچنین دمای پایین مولد نیز عامل مهمی به حساب می‌آید، زیرا باعث استفاده از جریان‌های تلف شده با انرژی کمتر می‌گردد. چون مزیت‌هایی از قبیل: مقدار کم گرمای رقت (بسیار کمتر از لیتیم برمید خالص) و فشار بخار کمتر از لیتیم برمید خالص را دارد. آنتالپی رقت به عنوان معیاری برای تعیین نسبت بهینه برای مخلوط معرفی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که نسبت ۲ به ۱ لیتیم برمید به نمک‌های فرمات سدیم و فرمات پتاسیم نسبت بهینه است. همچنین در مقالات اخیر اضافه کردن الکل‌های سنگین مثل اکتانول نرمال نشان داد که اثر مارانگونی باعث افزایش انتقال حرم و در نتیجه جذب خوب در جذب کننده می‌شود. همچنین اکتانول نرمال توانست فشاربخار و آنتالپی رقت را در مخلوط جاذب

با افزایش ظرفیت سردسازی می‌توان گفت که میزان مخلوط استفاده شده کاهش داده شده است و نیز می‌توان در مولد از جریان‌های پس‌ماند صنعتی، تنها با دمای K ۳۳۴/۱۵ به عنوان منبع گرما استفاده کرد. این حقایق به ما این اجازه را می‌دهد که با داشتن یک دستگاه چیلر جذبی با یک ظرفیت مشخص و تنها با تغییر مخلوط جاذب، ظرفیت سردسازی را ۳۳٪ افزایش دهیم. بنابراین در کل، (LiBr+CHO₂Na) با ۴۵٪ جرمی می‌تواند کاندیدای خوبی برای مخلوط جاذب باشد زیرا دارای ویژگی‌های ترموفیزیکی مناسب و انتقال جرم مناسب است [۱].

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله ابتدا چیلر جذبی و نحوه عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت سپس انواع مختلف چیلرهای جذبی معرفی شده و همچنین پارامترهای اساسی در عملکرد چرخه خنک‌کن جذبی بر اساس لیتیم برمید مورد مطالعه قرار گرفت. خواص و محدودیت‌های لیتیم برمید به عنوان جاذب در عملکرد خنک‌کن‌های جذبی بررسی شد و افزودنی‌های مناسب که قادرند این محدودیتها را برطرف کنند ارائه شدند. نتایج مطالعات نشان داد مخلوط‌هایی مانند (لیتیم برمید + ۱و۳ پروپان دیول)، (لیتیم برمید + نیترات لیتیم + ۱و۳ پروپان دیول)، (لیتیم برمید - نیترات لیتیم + یدید لیتیم، لیتیم برمید + فرمات پتاسیم)، (لیتیم برمید + استات پتاسیم)، (لیتیم برمید

- [7] Koo. K. K, Lee. H. R, "Solubilities, Vapor Pressures, Densities, and Viscosities of the (Water + Lithium Bromide + Lithium Iodide + Lithium Chloride) System". *J. Chem. Eng.*, 43, 496-499, (1998).
- [8] Leea. H. R, Kooa. K. K, Jeongb. S, Kimc J. S, Leec. J, Ohd. Y. S, Parkd. D. R, Baekd. Y. S, "Thermodynamic design data and performance evaluation of the water + lithium bromide + lithium iodide + lithium nitrate + lithium chloride system for absorption chiller". *Applied Thermal Engineering* 20, 420-424, (2000).
- [9] Salavera. D, Esteve. X, Patil. K. R, Mainar. A. M, Coronas. A, "Solubility, Heat Capacity, and Density of Lithium Bromide + Lithium Iodide + Lithium Nitrate + Lithium Chloride Aqueous Solutions at Several Compositions and Temperatures". *J. Chem. Eng.*, 130-134, (2004).
- [10] De Lucas. A, Donate. M, F.J, "Vapour pressures, densities, and viscosities of the (water + lithium bromide + potassium acetate) system and (water + lithium bromide + sodium lactate) system". *J. Chem. Thermodynamics* 38, 230-234, (2006).
- [11] Donate. M, Rodriguez. L, De Lucas. A, Rodri'guez. J. F, "Thermodynamic evaluation of new absorbent mixtures of lithium bromide and organic salts for absorption refrigeration machines". *International Journal of Refrigeration* 29, 430-434, (2006).
- به نسبت خوبی کاهش دهد. بنابراین با انتخاب مناسب افزودنی‌ها، به بهبود عملکرد جاذب در چیلرهای جذبی می‌توان کمک کرد. در نهایت مخلوط (لیتیم برمید + سدیم فرمات) به همراه اکتانول نرمال به عنوان مخلوط بهینه برای چیلرهای جذبی معرفی شد.

مراجع

- [1] De Lucas. A, Donate. M, F. Rodri'guez. J, "Applying surfactants to improve the absorption capacity of mixtures of lithium bromide and formates in absorption refrigeration coolers", *international journal of refrigeration*31, 1073-1080, (2008).
- [2] <http://www.sames.ir>
- [3] Ballany. P.L, "Refrigeration and Air conditioning, Khanna publisher", Delhi, (1992).
- [4] Park. Y, Kim. J.s, Lee. H, "Density, Vapor Pressure, Solubility, and Viscosity for Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + 1,3-Propanediol", *J. Chem. Eng. Data*, 42, 145-148, (1997).
- [5] Kim. J.S, Park. Y, Lee. H, "Performance evaluation of absorption chiller using LiBr +H2N(CH2)2OH +H2O, LiBr+HO(CH2)3OH + H2O, and LiBr +(HOCH2CH2)2NH +H2O as working fluids", *Applied Thermal Engineering* 19, 180-185, (1999).
- [6] Ki-Sub Kim and Huen Lee, "Differential Enthalpies of Dilution of the Lithium Bromide+1,3-Propanediol+ Water and Lithium Bromide+ Lithium Iodide+Lithium Choloride+Lithium Nitrate+ Water Systems", Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Sience and Technology, *J. Chem. Eng.*, 47, 397-399, (2002).