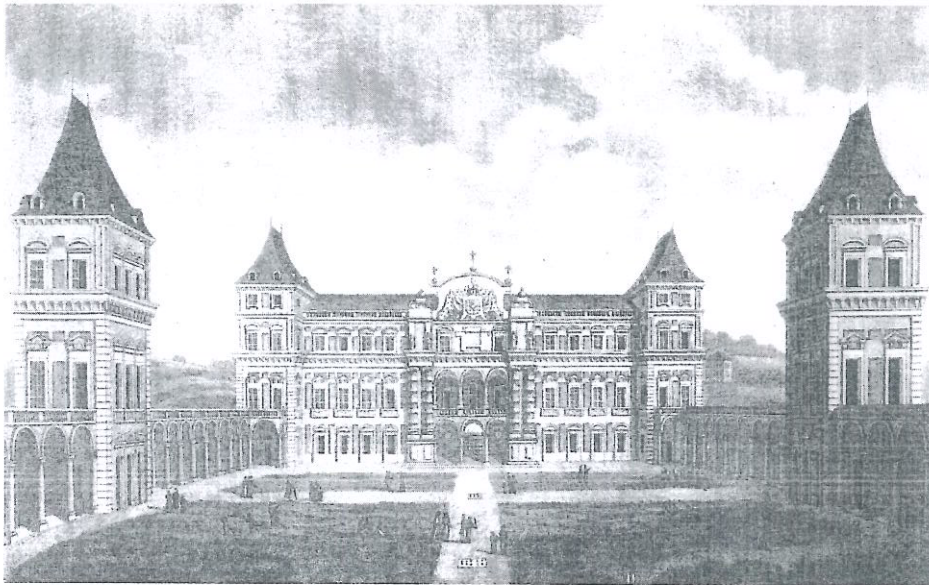


U.I.T.
UNIONE ITALIANA DI TERMOFLUIDODINAMICA

ATTI
XV CONGRESSO NAZIONALE
SULLA TRASMISSIONE DEL CALORE
15th UIT National Heat Transfer Conference

Vol. II



Torino, 19 - 20 Giugno 1997

Politecnico di Torino
Dipartimento di Energetica

MISURA DEL CALORE DI SOLUZIONE DI FLUIDI PER SISTEMI AD ASSORBIMENTO

Cinzia Buratti, Francesco Asdrubali, Giuseppe Chiari

Istituto di Energetica, Università degli Studi di Perugia, Via G. Duranti 1/A-4, 06125 Perugia

Sommario

L'introduzione di macchine ad assorbimento di nuova concezione, quali il trasformatore di calore, mantiene ancora oggi vivo l'interesse per la ricerca di nuovi fluidi di lavoro. Lo studio è rivolto alla determinazione delle proprietà fisiche e termodinamiche dei fluidi proposti, tra le quali particolarmente importante risulta il calore integrale di soluzione, necessario per valutare le prestazioni del sistema. Nel presente lavoro sono presentati i risultati di una campagna sperimentale svolta presso il Laboratorio di Fisica Tecnica dell'Università di Perugia, dove è stato allestito un apparato di concezione originale per la misura diretta del calore integrale di soluzione; le misure sono effettuate su soluzioni acquose di idrossidi ($H_2O-NaOH$, H_2O-KOH , $H_2O-NaOH-KOH$), per le quali, in precedenti campagne sperimentali, si erano determinate le principali proprietà termofisiche: tensione di vapore, calore specifico, densità, viscosità cinematica. Sono stati infine costruiti gli andamenti del calore differenziale di diluizione ed i diagrammi entalpia-concentrazione.

1. Introduzione

L'individuazione di nuovi fluidi per macchine ad assorbimento costituisce un filone di ricerca su cui si concentrano gli sforzi di numerosi studiosi di tutto il mondo. Particolare attenzione è rivolta alle macchine di recente concezione, quali il trasformatore di calore, che richiedono fluidi con requisiti in parte diversi da quelli delle tradizionali macchine frigorifere.

Al fine di stabilire l'idoneità di una soluzione per un sistema ad assorbimento è necessario conoscerne le proprietà fisiche e termodinamiche; tra queste, notevole importanza riveste il calore integrale di soluzione, necessario per il calcolo delle prestazioni del sistema. Diversi modelli [1], [2], [3], anche molto complessi, sono stati proposti in Letteratura per il calcolo del calore integrale, a partire dalla conoscenza delle proprietà termodinamiche dei componenti puri della soluzione. Tuttavia le miscele oggetto di studio sono soluzioni reali, con forti scostamenti dall'idealità, per le quali alcune ipotesi fatte nei modelli di calcolo perdono di validità; pertanto è opportuno ricorrere alla misura diretta del calore integrale.

Presso il Laboratorio di Fisica Tecnica dell'Università degli Studi di Perugia è stato allestito un apparato sperimentale, di concezione originale, per la misura del calore integrale di soluzione; si è messa a punto inoltre una procedura per l'effettuazione delle misure, al variare della concentrazione e della temperatura.

Nel lavoro sono presentati i risultati delle misure di calore integrale di soluzione di soluzioni acquose di idrossidi, per le quali, nel corso di precedenti campagne sperimentali, si erano determinate le principali proprietà termofisiche: tensione di vapore, calore specifico, densità, viscosità cinematica [4], [5]. Sono stati anche costruiti gli andamenti del calore differenziale di diluizione ed i diagrammi entalpia-concentrazione, di particolare importanza per la valutazione diretta delle prestazioni delle macchine.

2. Sostanze utilizzate

Le misure di calore di soluzione sono state effettuate su miscele di Acqua e Idrossidi, in particolare $H_2O-NaOH$, H_2O-KOH e $H_2O-NaOH-KOH$ con rapporto molare tra i sali 1:2; di tali soluzioni si sono determinate le principali proprietà termofisiche in recenti campagne sperimentali, dalle quali si è dedotto che esse presentano caratteristiche favorevoli per l'impiego in macchine ad assorbimento, ed in particolare nel trasformatore di calore [4], [5]. Al fine di rendere omogenei i risultati, le sostanze utilizzate sono le stesse impiegate per le misure delle altre proprietà, ed in particolare Idrossido di Sodio, Idrossido di Potassio e Bromuro di Litio, acqua bidistillata, per il cui grado di purezza si rimanda a quanto descritto in [4] e [5].

3. Descrizione dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale impiegato è schematicamente disegnato in fig. 1. Si tratta di un apparato di concezione originale, costituito da un recipiente adiabatico nel quale avviene il mescolamento del soluto con il solvente; nel recipiente sono presenti:

- un agitatore meccanico, con asta ed elica in materiale plastico per evitare la corrosione da parte degli idrossidi, che ha il compito di rendere più rapido il mescolamento ed evitare la stratificazione termica della soluzione;
- una termoresistenza Pt100 per la misura della temperatura della soluzione.

I recipienti di soluto e solvente comunicano per mezzo di una valvola a sfera in materiale plastico; tutta l'apparecchiatura è disposta all'interno di una camera climatica e le misure sono effettuate in condizioni di equilibrio termico, a diverse temperature.

4. Modalità di misura

Le masse prefissate di solvente e soluto sono collocate nei rispettivi recipienti, dopo essere state pesate con una bilancia elettronica di precisione Sartorius (f.s. 4000 g, precisione ± 0.002 g su tutta la scala). Si imposta nella camera climatica il valore di temperatura

desiderato e si attende il raggiungimento dell'equilibrio termico, con l'agitatore meccanico in funzione; quando la temperatura rilevata dalla termoresistenza è uguale a quella della camera climatica, si apre la valvola a sfera e si introduce il soluto nel solvente.

Un sistema di acquisizione dati BABUC/M, connesso alla termoresistenza, rileva l'innalzamento della temperatura della soluzione dovuto al mescolamento dei due componenti. Nell'ipotesi di perfetta adiabaticità del recipiente, il calore integrale di soluzione ad una certa concentrazione X , riferito all'unità di massa di soluzione, è dato da:

$$s(X, T) = \gamma(X, T)\Delta T \quad (1)$$

Essendo noto, da precedenti lavori [4], [5], l'andamento del calore specifico γ in funzione di temperatura e concentrazione, è possibile determinare direttamente il calore integrale di soluzione $s(X, T)$.

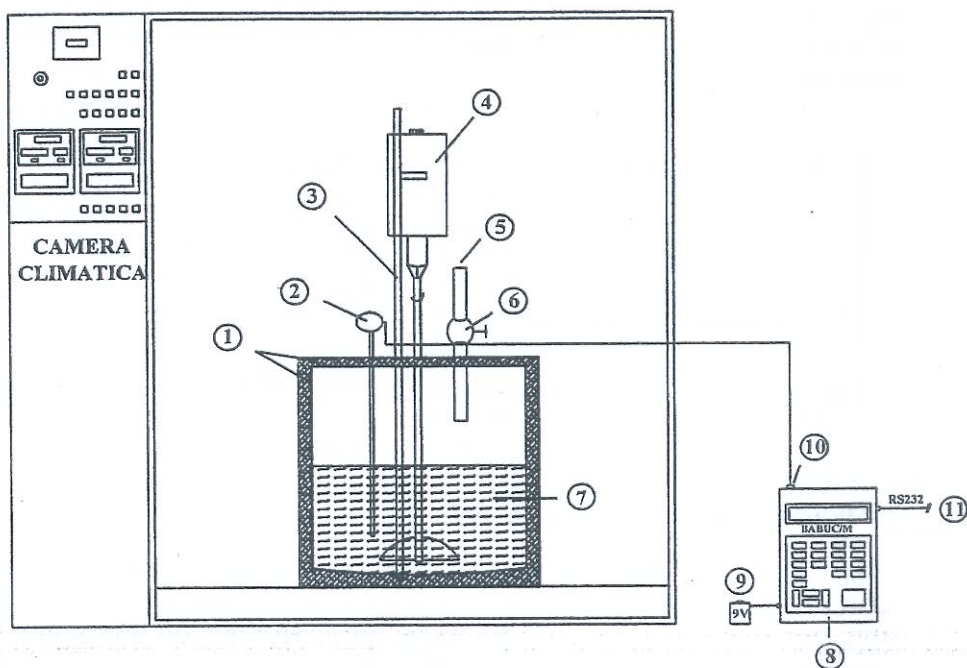


Fig. 1: Disegno schematico dell'apparato sperimentale per la misura del calore integrale di soluzione.

(1= isolamento termico; 2= termoresistenza; 3= asta di sostegno agitatore; 4= agitatore meccanico; 5= apertura per immissione del soluto; 6= valvola a sfera; 7= solvente; 8= sistema acquisizione dati; 9= alimentazione sistema acquisizione dati; 10= ingresso sonda; 11= collegamento a PC).

5. Taratura del sistema

Le pareti del recipiente contenente la soluzione non sono perfettamente adiabatiche, ma si ha una dispersione di calore verso l'esterno; di essa si tiene conto mediante una taratura del sistema con sostanze per le quali è noto il calore integrale di soluzione. Si introduce a questo scopo un parametro $\alpha(X,T)$, denominato massa equivalente dello strumento calorimetrico; esso rappresenta la massa di soluzione che sarebbe riscaldata dal calore disperso attraverso le pareti del recipiente. Pertanto la (1) si trasforma nella seguente:

$$s(X,T) = \frac{\gamma(X,T)(m + \alpha)\Delta T}{m} \quad (2)$$

I valori di α (v. tab. 1) sono stati determinati effettuando la taratura del sistema con la soluzione $H_2O-LiBr$, della quale sono noti in Letteratura sia i valori del calore integrale di soluzione $s(X,T)$ alle diverse concentrazioni [2], alla temperatura di $25^\circ C$, sia i valori del calore specifico $\gamma(X,T)$.

Frazione in massa di LiBr	ΔT ($^\circ C$)	α (Kg)
0.1	12	0.045
0.2	27	0.036
0.3	45	0.027
0.4	67	0.012
0.6	99	0.003

Tab. 1: Valori della massa equivalente di soluzione α , ottenuti mediante taratura del sistema con la soluzione $H_2O-LiBr$.

6. Misure di calore di soluzione: risultati

Si sono misurati i valori del calore integrale di soluzione delle miscele $H_2O-NaOH$, H_2O-KOH e $H_2O-NaOH-KOH$ con rapporto molare 1:2. Le misure sono state effettuate al variare della concentrazione in massa di sale; ai fini della costruzione del diagramma entalpia-concentrazione, a diverse temperature, è sufficiente conoscere il valore del calore integrale di soluzione a $25^\circ C$ ed il calore specifico [3]; si sono comunque effettuate alcune misure del calore integrale di soluzione anche alla temperatura di $50^\circ C$, al fine di confrontare i valori di entalpia ottenuti per via analitica (a partire dai dati a $25^\circ C$) con quelli sperimentali.

I valori del calore integrale di soluzione al variare della concentrazione in massa di soluto per le miscele $H_2O-NaOH$, H_2O-KOH e $H_2O-NaOH-KOH$ (1:2) sono riportati in tab. 2; i valori riferiti alla temperatura di $25^\circ C$ sono stati interpolati con un polinomio di IV grado, secondo il modello di Redlich-Kister [3] e si sono così ottenute le curve di fig. 2: i bassi

valori dello scostamento tra i dati sperimentali e quelli interpolati sono indicativi di una buona affidabilità dell'apparecchiatura allestita.

Frazione in massa di soluto	H ₂ O-NaOH		H ₂ O-KOH		H ₂ O-NaOH-KOH (1:2)	
	T=25°C	T=50°C	T=25°C	T=50°C	T=25°C	T=50°C
0.1	107.0	115.1	57.7	66.3	73.3	81.2
0.2	187.0	-	114.4	-	141.0	-
0.3	247.0	-	169.2	-	178.5	-
0.4	283.5	-	196.6	-	236.9	-
0.5	284.3	285.0	215.7	226.0	249.8	256.0
0.6	-	-	-	-	243.3	-

Tab. 2: Calore integrale di soluzione s (kJ/kg) delle miscele H₂O-NaOH, H₂O-KOH e H₂O-NaOHKOH (1:2).

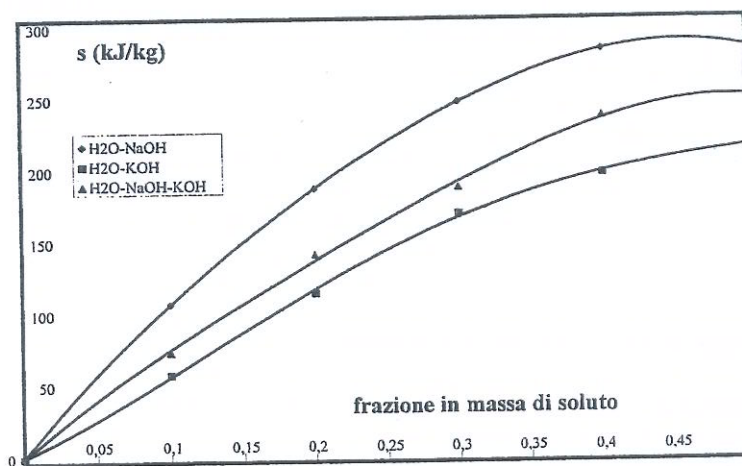


Fig. 2: Andamento del calore integrale di soluzione, in funzione della frazione in massa di soluto, a $T=25^{\circ}\text{C}$, per le soluzioni H₂O-NaOH, H₂O-KOH e H₂O-NaOH-KOH (1:2).

Per quanto riguarda i fluidi esaminati, la miscela H₂O-NaOH presenta i valori più elevati del calore integrale di soluzione, quindi sembrerebbe la più indicata per l'impiego in trasformatori di calore ad assorbimento. Valori più bassi di tale grandezza, a parità di temperatura e concentrazione, si sono ottenuti, in ordine decrescente, per le miscele H₂O-NaOH-KOH (1:2) e H₂O-KOH.

Alla luce dei risultati ottenuti, sia nella presente nota, sia in precedenti lavori [4], [5], si può concludere che la soluzione più idonea per l'impiego in trasformatori di calore ad assorbimento è la miscela ternaria $H_2O-NaOH-KOH$ (1:2).

Il confronto tra i valori di entalpia a $50^\circ C$ ottenuti per via analitica e quelli sperimentali è mostrato in Tab. 3; si riscontra un errore medio del 4.3%.

A partire dai dati sperimentali, si sono infine calcolati i valori del calore differenziale di diluizione a $25^\circ C$ [1], il cui andamento, per le tre miscele esaminate, è riportato in fig. 3.

Frazione in massa di soluto	$H_2O-NaOH$		
	sperim.	calcol. [3]	errore (%)
0.1	88	91	+ 3.4
0.5	- 128	- 125	+ 2.4
Frazione in massa di soluto	H_2O-KOH		
	sperim.	calcol. [3]	errore (%)
0.1	128	135	+ 5.5
0.5	- 92	- 87	+ 6.2
Frazione in massa di soluto	$H_2O-NaOH-KOH$ (1:2)		
	sperim.	calcol. [3]	errore (%)
0.1	113	119	+ 5.3
0.5	110	107	- 2.8

Tab. 3: Valori di entalpia h (kJ/kg) delle soluzioni $H_2O-NaOH$, H_2O-KOH e $H_2O-NaOH-KOH$ (1:2) per $T=50^\circ C$: confronto tra i dati calcolati per estrapolazione e i dati sperimentali.

7. Errori di misura del calore di soluzione

L'errore di misura sul calore integrale di soluzione dipende da:

- errore sulla misura della massa;
- errore sulla misura del calore specifico;
- errore sulla misura della temperatura.

L'errore sulla misura della massa è pari alla precisione della bilancia, cioè inferiore a ± 0.05 g; poichè si ha una prima pesata del solo recipiente ed una seconda pesata del recipiente con la sostanza, si ha un errore di ± 0.1 g sia sul solvente sia sul soluto. I pesi delle sostanze impiegate sono dell'ordine di alcune centinaia di grammi, pertanto l'errore risulta essere inferiore allo 0.1%.

Gli errori sulla misura del calore specifico e della temperatura, già indicati in [5], sono rispettivamente di ± 0.0361 KJ/Kg $^\circ C$ e ± 0.05 K.

Applicando la teoria di propagazione degli errori [6] alla (2), si ottiene un errore percentuale medio sul calore integrale di soluzione di $\pm 1,1\%$.

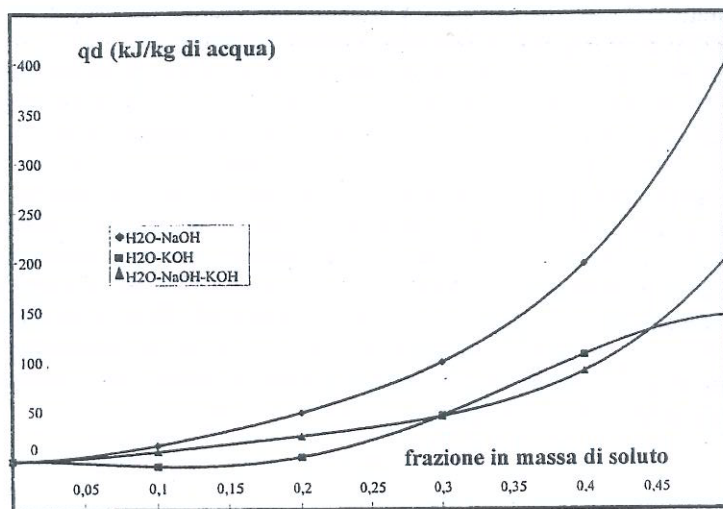


Fig.3: Andamento del calore differenziale di diluizione in funzione della frazione in massa di soluto, a $T=25^{\circ}\text{C}$, per le soluzioni $\text{H}_2\text{O-NaOH}$, $\text{H}_2\text{O-KOH}$ e $\text{H}_2\text{O-NaOH-KOH}$ (1:2)

8. Costruzione dei diagrammi entalpia-concentrazione

A partire dai dati di calore integrale di soluzione e dai valori dell'entalpia h dei componenti una miscela, è possibile risalire all'entalpia della miscela e costruire così i diagrammi entalpia-concentrazione. Essi risultano di grande utilità nella determinazione delle prestazioni delle macchine ad assorbimento in quanto, nota la posizione dei punti di funzionamento di tali macchine sui diagrammi, è possibile risalire direttamente alle quantità di calore scambiate nei diversi componenti che le costituiscono.

Si sono pertanto costruiti i diagrammi entalpia-concentrazione delle miscele $\text{H}_2\text{O-NaOH}$, $\text{H}_2\text{O-KOH}$ e $\text{H}_2\text{O-NaOH-KOH}$ (1:2), seguendo il metodo proposto da Uemura et Al. [3]; si è assunto quale stato di riferimento per l'entalpia il seguente: entalpia dell'acqua $h_w = 0$ per $T = 0^{\circ}\text{C}$.

I diagrammi ottenuti per le soluzioni $\text{H}_2\text{O-NaOH}$, $\text{H}_2\text{O-KOH}$ e $\text{H}_2\text{O-NaOH-KOH}$ (1:2) sono disegnati rispettivamente nelle fig. 4, 5 e 6; i risultati sperimentali sono stati estrapolati per un campo di variabilità della temperatura compreso tra 5 e 145°C .

9. Conclusioni

Si è costruito un apparato sperimentale di concezione originale per la misura del calore integrale di soluzione; si è quindi effettuata una taratura del sistema mediante misure su

sostanze note e si è messa a punto una procedura per l'effettuazione delle misure stesse. L'apparato sperimentale proposto è risultato di notevole precisione; l'errore medio sulla misura del calore integrale di soluzione è infatti dell'ordine dell'1%.

Si sono misurati i valori del calore integrale di soluzione di alcune soluzioni acquose di idrossidi: $H_2O-NaOH$, H_2O-KOH e $H_2O-NaOH-KOH$ (1:2), a completamento di lavori effettuati negli ultimi anni presso il Laboratorio di Termodinamica dell'Università di Perugia [4], [5]; alla luce dei risultati complessivamente ottenuti, si può concludere che la soluzione $H_2O-NaOH-KOH$ (1:2) è la più idonea per l'impiego in sistemi ad assorbimento.

Si sono quindi costruiti i diagrammi entalpia-concentrazione delle soluzioni menzionate; da essi si evince che le soluzioni acquose di idrossidi risultano particolarmente idonee per l'impiego in trasformatori di calore in quanto il calore ceduto nel processo di assorbimento di vapor d'acqua da parte della soluzione è più elevato del calore di trasformazione dell'acqua pura. Pertanto, in un trasformatore di calore, a parità di potenzialità termica richiesta all'utilizzatore, è necessaria una minore portata di fluido, con conseguenti vantaggi nel dimensionamento della macchina.

10. Elenco dei simboli

- α = massa equivalente di soluzione (kg);
- γ = calore specifico (kJ/kgK)
- h = entalpia specifica (kJ/kg).
- m = massa di soluzione (kg);
- q_d = calore differenziale di diluizione (kJ/kg);
- s = calore integrale di soluzione (kJ/kg);
- T = temperatura ($^{\circ}C$, K);
- X = concentrazione in massa (%).

11. Riferimenti bibliografici

- [1] Galli, G: *"Fondamenti di termodinamica delle soluzioni non elettrolitiche"*, Quaderni di Fisica Tecnica, Università degli Studi di Roma, Facoltà di Ingegneria, Dipartimento di Energetica, 1984.
- [2] McNeely, L.A.: *"Thermodynamic properties of aqueous solution of bromide"*, ASHRAE Transactions, n. 3, 1979, pp. 413-434.
- [3] Iyoki; Yamanaka; Uemura: *"Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-lithium nitrate system"*, Rev. Int. Froid, vol. 16, n. 3, 1993.
- [4] Asdrubali, F.; Buratti, C.; Santarpià, L.: *"Misura di proprietà termofisiche di soluzioni acquose di idrossidi"*, 48° Congresso Nazionale ATI, Taormina, settembre 1993.
- [5] Asdrubali, F.; Cotana, F.; Santarpià, L.: *"Thermophysical properties of $H_2O-NaOH-KOH$ mixtures: experimental data"*, International Conference "CFCs, the day after", Padova, settembre 1994.

[6] ANSI/ASME PTC 19.1: "Measurements Uncertainty", American Society of Mechanical Engineers, New York 1985.

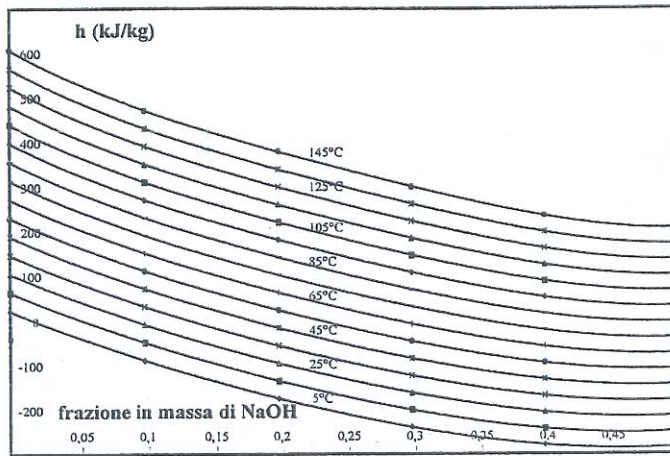


Fig. 4: Soluzione H_2O -NaOH: diagramma entalpia-concentrazione.

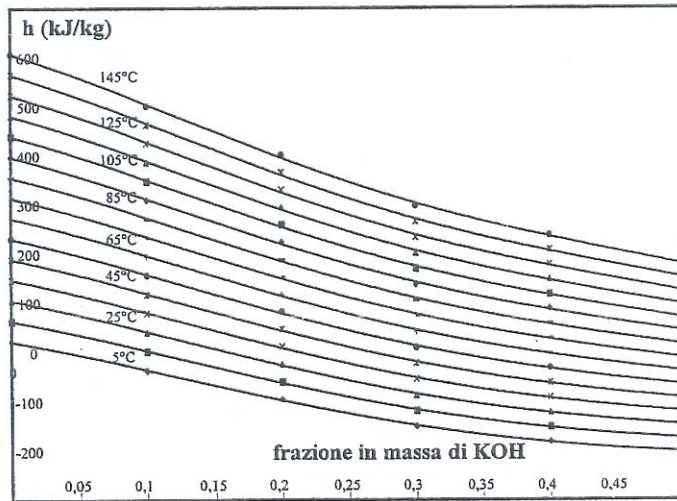


Fig. 5: Soluzione H_2O -KOH: diagramma entalpia-concentrazione.

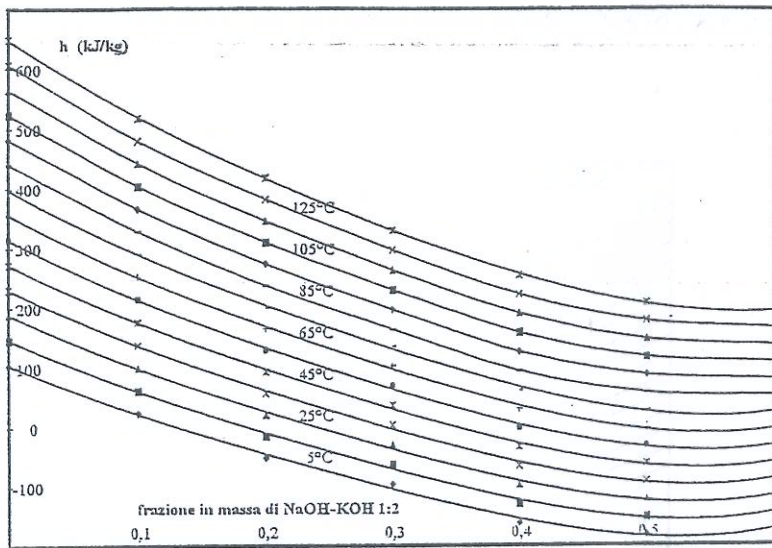


Fig. 6: Soluzione H_2O -NaOH-KOH (1:2): diagramma entalpia-concentrazione.