

48° congresso nazionale ATI

taormina 28 settembre - 1 ottobre 1993



48

atti del congresso

estratto

vol. I

**associazione
termotecnica
italiana**

SGE EDITORIALI
PADOVA

MISURA DI PROPRIETÀ TERMOFISICHE DI SOLUZIONI ACQUOSE DI IDROSSIDI

F. Asdrubali¹ - C. Buratti¹ - L. Santarpia²

¹ Istituto di Energetica - Università degli Studi di Perugia - Perugia

² Dipartimento di Fisica Tecnica - Università di Roma "La Sapienza" - Roma

Sommario

I recenti progressi della Scienza dei Materiali consentono di proporre per l'impiego in macchine ad assorbimento alcuni fluidi di lavoro i quali, fino a qualche tempo fa, venivano esclusi per le loro proprietà corrosive. Così, nella presente nota, si determinano per via sperimentale le proprietà termofisiche (calore specifico, viscosità cinematica, densità) e le tensioni di vapore di soluzioni acquose di idrossidi, quali KOH e NaOH, a diverse concentrazioni. In base alle misure di tensione di vapore, si costruiscono i diagrammi di stato P-T-X e, disegnati alcuni cicli operativi, si valutano le temperature di funzionamento delle macchine ad essi associate: macchina frigorifera, pompa di calore, trasformatore di calore, ottenendosi risultati incoraggianti.

1. Introduzione

L'impiego di soluzioni acquose di idrossidi quali fluidi di lavoro in macchine ad assorbimento risulta teoricamente conveniente in virtù dei seguenti vantaggi:

- elevato valore del calore di trasformazione;
- basso valore del volume specifico della soluzione;
- elevato valore del calore di soluzione, che fa teoricamente prevedere, a temperatura costante, un notevole abbassamento di pressione, per variazioni di concentrazione anche modeste.

L'impiego delle soluzioni acquose comporta, d'altro canto, anche alcuni inconvenienti: il primo risiede nel fatto che non si possono raggiungere temperature di funzionamento inferiori a 0°C (punto triplo dell'acqua); pertanto, nel caso delle macchine frigorifere, l'impiego è circoscritto agli impianti di condizionamento dell'aria. Inoltre le pressioni di funzionamento sono molto basse, quindi i circuiti del refrigerante devono essere a tenuta.

L'impiego di idrossidi quali assorbenti [1] necessita di apparecchiature costruite con materiali resistenti all'aggressione chimica da parte di agenti fortemente basici, quali, ad esempio, l'Acciaio inossidabile e la lega Cupro-Nichel.

Le apparecchiature utilizzate presso il Laboratorio di Termodinamica dell'Istituto di Energetica dell'Università di Perugia, presso il quale sono state effettuate le misure, sono realizzate, per quanto attiene alle parti che entrano a diretto contatto con le soluzioni ed i loro vapori, in materiali resistenti all'aggressione chimica. E' chiaro che, qualora si debbano realizzare macchine funzionanti con soluzioni acquose di idrossidi, tutte le parti meccaniche a diretto contatto con il fluido di lavoro devono essere realizzate in materiali speciali.

Nel presente lavoro si sono determinate le proprietà termofisiche delle soluzioni H₂O-KOH e H₂O-NaOH. Si sono misurate le seguenti grandezze: tensione di vapore, calore specifico,

densità, viscosità cinematica.

I dati sperimentali, ed in particolare i diagrammi P-T-X delle due soluzioni esaminate, sono stati quindi impiegati per la costruzione di cicli ad assorbimento di diverso tipo: macchina frigorifera, pompa di calore, trasformatore di calore.

2. Sostanze impiegate

Per la preparazione delle soluzioni acquose di idrossidi è stata utilizzata acqua bidistillata. L'idrossido di sodio ha una purezza minima pari al 98%; le principali impurità sono costituite da Carbonati ($\text{Na}_2\text{CO}_3 < 0.8\%$), Cloruri ($\text{Cl} < 0.001\%$) e vari metalli pesanti. L'idrossido di potassio ha una purezza minima pari all' 85%; le principali impurità sono costituite da Carbonati ($\text{K}_2\text{CO}_3 < 0.7\%$), Cloruri ($\text{Cl} < 0.001\%$) e vari metalli pesanti. Le sostanze utilizzate sono di produzione Carlo Erba S.p.a..

Le soluzioni, delle volute concentrazioni, sono state preparate pesando separatamente il solvente e il soluto mediante una bilancia elettronica Sartorius (f.s. 4000 gr., precisione ± 0.002 gr. su tutta la scala).

Sono state effettuate prove preliminari di solubilità e si è riscontrato che la solubilità massima dell'idrossido di potassio in acqua, a temperatura ambiente, è pari al 65% in massa; per l'idrossido di sodio è invece pari al 50% in massa.

Si sono preparate soluzioni di $\text{H}_2\text{O-KOH}$ e di $\text{H}_2\text{O-NaOH}$ in diverse concentrazioni ed in quantità sufficiente per l'effettuazione di tutte le misure.

3. Misure di tensione di vapore

Le misure di tensione di vapore sono state effettuate al variare della temperatura. L'apparecchiatura utilizzata e la procedura seguita sono state descritte in altri lavori [2], [3], [4], [5], [6].

Per ciascuna concentrazione sono stati determinati almeno cinque punti sperimentali; i valori misurati sono stati interpolati mediante una retta di regressione, secondo la relazione di Antoine:

$$\text{Log } P = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

I valori delle costanti A e B, determinati sulla base dei dati sperimentali, sono riportati nella tab. 1; i diagrammi P-T-X sono disegnati nelle figg. 1 e 2; i valori della tensione di vapore misurati sono infine riportati in tab. 2.

Dall'esame dei diagrammi P-T-X si evince che entrambe le soluzioni sono idonee per l'impiego in macchine ad assorbimento; infatti, a pressione costante, si ottengono significative variazioni di temperatura anche con modeste variazioni di concentrazione. La soluzione $\text{H}_2\text{O-NaOH}$, pur presentando una minore miscibilità tra i due componenti, presenta variazioni di pressione maggiori rispetto alla soluzione $\text{H}_2\text{O-KOH}$. Globalmente, tuttavia, il campo di variabilità della pressione delle due soluzioni, tra il refrigerante puro e la linea di cristallizzazione, è sostanzialmente lo stesso, pur essendo le soluzioni $\text{H}_2\text{O-KOH}$ molto più solubili.

4. Curve di cristallizzazione

Le misure per la determinazione delle curve di cristallizzazione, descritte in precedenti lavori [6], [7], sono effettuate ponendo all'interno della camera climatica un campione della soluzione, la cui temperatura è rilevata mediante un termometro a mercurio; il campione è sot-

toposto a cicli di temperatura che consentono di valutare il punto di inizio cristallizzazione al diminuire della temperatura e di fine scioglimento dei cristalli all'aumentare della stessa. Si individua così un intervallo di temperature all'interno del quale è compreso il punto di cristallizzazione, assunto convenzionalmente eguale al valore intermedio dell'intervallo. Sono stati individuati i seguenti punti:

- soluzione H₂O-KOH
X = 40%, T = +3°C;
X = 35%, T = +17°C.
- soluzione H₂O-NaOH
X = 50%, T = -5°C;
X = 55%, T = -1°C.

5. Misure di calore specifico

Il calore specifico è stato misurato mediante un calorimetro modello C80 di costruzione Setaram a flusso termico differenziale. Esso consente di misurare il calore specifico dei liquidi al variare della temperatura, nel campo compreso tra la temperatura ambiente e circa 100°C; le caratteristiche dell'apparecchiatura e le modalità di misura sono descritte in precedenti lavori [2], [3], [4], [5], [6]. Per le prove sulle soluzioni acquose di idrossidi si sono impiegate celle in acciaio speciale, resistente all'aggressione chimica.

I dati sperimentali sono stati interpolati mediante polinomi di primo grado; i risultati sono riportati nelle figg. 3a e 4a. Il campo di variabilità del γ_p delle soluzioni H₂O-NaOH al variare della concentrazione è molto più limitato di quello delle soluzioni H₂O-KOH (3.5-4.2 KJ/KgK contro 2.7-4.2 KJ/KgK). Le soluzioni H₂O-KOH presentano dunque, globalmente, valori del γ_p più bassi, quindi risultano più idonee per l'impiego in macchine ad assorbimento.

6. Misure di densità

La densità delle soluzioni acquose di idrossidi è stata misurata utilizzando un matraccio del volume complessivo di 220 cm³, munito di collo graduato, il quale consente di apprezzare variazioni di volume fino a circa 20 cm³, con una accuratezza di ± 0.1 cm³.

Il matraccio, riempito con la soluzione in esame, viene introdotto all'interno della camera climatica; nota la massa del campione, si determina il valore della densità in funzione della temperatura.

Per ogni campione si sono determinati almeno quattro punti sperimentali. I valori della densità sono riportati nelle tabb. 3 e 4; l'andamento $\rho = \rho(T)$ è disegnato nelle figg. 3b e 4b. Per entrambe le soluzioni la densità varia mediamente nell'intervallo 1000-1500 Kg/m³, assumendo valori particolarmente elevati e quindi favorevoli per l'impiego in macchine ad assorbimento.

7. Misure di viscosità cinematica

La viscosità cinematica è stata misurata mediante viscosimetri a caduta libera di tipo Ubbelohde, nei quali il valore della viscosità cinematica è proporzionale all'intervallo di tempo Δt che una certa quantità di fluido impiega per passare attraverso due linee di fede segnate sullo strumento.

Le prove vengono effettuate all'interno della camera climatica, nella quale l'umidità relativa è mantenuta prossima al 100%, in modo da evitare l'evaporazione dell'acqua dalla soluzione.

Per ogni campione si sono determinati almeno sette punti sperimentali (tabb. 3 e 4); gli an-

damenti $\nu = \nu(T)$, ottenuti per interpolazione con polinomi di secondo grado, sono disegnati nelle figg. 3c e 4c. La soluzione H₂O-KOH presenta valori della viscosità cinematica di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla soluzione H₂O-NaOH (0-10 mm²/s contro 0-100 mm²/s); anche rispetto alle soluzioni di Alcool Metilico e Sali [6] si hanno valori della viscosità cinematica inferiori (0-10 mm²/s contro 0-20 mm²/s).

8. Errori di misura

La natura e l'entità degli errori commessi nelle misure di tensione di vapore, calore specifico, densità e viscosità cinematica sono state ampiamente discusse in precedenti lavori [2], [3], [4], [5], [6]. In tab. 5 è riportata una descrizione sintetica del tipo di errori ed una valutazione della loro entità, sulla base delle apparecchiature utilizzate.

9. Prestazioni delle miscele di Idrossidi in macchine ad assorbimento

Si sono considerate le tre macchine ad assorbimento fondamentali, operanti nelle seguenti condizioni di temperatura:

- macchina frigorifera:

$$T_e = 5^{\circ}\text{C}$$

$$T_c = T_a = 25\text{-}40^{\circ}\text{C}$$

- pompa di calore:

$$T_e = 5\text{-}20^{\circ}\text{C}$$

$$\text{a) } T_a = T_c = 70^{\circ}\text{C}$$

$$\text{b) } T_a = T_c = 50^{\circ}\text{C}$$

- trasformatore di calore:

$$T_c = 10\text{-}30^{\circ}\text{C}$$

$$\text{a) } T_a = 70^{\circ}\text{C}$$

$$\text{b) } T_a = 50^{\circ}\text{C}$$

Queste temperature sono tipiche di applicazioni nel campo del condizionamento dell'aria per la macchina frigorifera e del riscaldamento residenziale per pompa e trasformatore di calore, con impiego di radiatori ($T_a = 70^{\circ}\text{C}$) e di ventilconvettori ($T_a = 50^{\circ}\text{C}$).

Utilizzando i diagrammi P-T-X delle soluzioni menzionate, si è completata la definizione delle temperature dei cicli termodinamici; è noto infatti che le temperature operative dei sistemi ad assorbimento non sono fra loro indipendenti [8]. Per tutte le macchine esaminate si sono determinate le temperature di alimentazione del generatore T_g ; i risultati sono riportati in fig. 5.

La macchina frigorifera presenta valori molto favorevoli di T_g , variabile tra 50 e 80°C, quando T_c varia tra 25 e 40°C; non si hanno apprezzabili differenze tra i valori ottenuti con le due miscele esaminate.

Anche per le temperature di alimentazione del trasformatore di calore si ottengono risultati soddisfacenti; per impianto a radiatori T_g varia tra 35 e 45°C, mentre nel caso di impianto a ventilconvettori varia tra 30 e 35°C, quando la temperatura al condensatore varia tra 5 e 25°C; anche in questo caso non si hanno sensibili variazioni a seconda della soluzione impiegata.

Infine, la pompa di calore può funzionare soltanto con impiego di ventilconvettori, poichè per un impianto a radiatori il ciclo interferisce in entrambe le soluzioni con la linea di cristallizzazione. Le temperature del generatore sono comprese nell'intervallo 80-95°C, quando la temperatura di condensazione varia tra 5 e 20°C. La soluzione H₂O-NaOH presenta valori della T_g inferiori mediamente di circa 5 - 10°C rispetto alla soluzione H₂O-KOH, a parità di tutte le altre condizioni operative.

10. Conclusioni

Si sono determinate sperimentalmente le proprietà termofisiche delle soluzioni H₂O-KOH e H₂O-NaOH. I diagrammi P-T-X, determinati sperimentalmente per la prima volta nel presente lavoro, mostrano che esse sono idonee per l'impiego in macchine ad assorbimento in quanto, a pressione costante e per modeste variazioni di concentrazione, si hanno notevoli variazioni di temperatura, paragonabili con quelle della soluzione H₂O-LiBr (v. tab. 6).

La miscela H₂O-KOH sembra preferibile alla H₂O-NaOH, in virtù della sua minore viscosità e maggiore solubilità.

Le temperature di alimentazione dei cicli ad assorbimento considerati (macchina frigorifera, pompa di calore, trasformatore di calore) sono sempre molto contenute: per la macchina frigorifera T_g può essere inferiore a 100°C, potendosi perciò impiegare l'acqua calda per l'alimentazione.

11. Lista dei simboli

A = costante nell'equazione di Antoine;

B = costante nell'equazione di Antoine (K⁻¹);

P = pressione (KPa);

t = tempo (s);

T = temperatura (K, °C);

X = concentrazione in massa di refrigerante (%).

Lettere greche

γ = calore specifico (KJ/KgK);

ν = viscosità cinematica (mm²/s);

ρ = densità (Kg/m³).

Pedici

a = assorbitore;

c = condensatore;

e = evaporatore;

g = generatore;

o = ambiente;

p = a pressione costante.

12. Riferimenti

[1] J. Baley: "Water vapour partial pressures and water activities in KOH and NaOH solutions over wide concentration and temperature ranges", International Journal of Hydrogen Energy, 10 (4), p. 23-243, 1985.

[2] M. Felli, F. Cotana: "La nuova stazione di misura di proprietà termofisiche dell'Istituto di Energetica dell'Università di Perugia", Rapp. 1, C.N.R., P.F. Edilizia, Perugia, 1991.

[3] F. Asdrubali, C. Buratti, F. Cotana, M. Felli: "Alcune proprietà termofisiche di soluzioni di Acqua e Xilitolo", Rapp. 2, C.N.R., P.F. Edilizia, Perugia, 1991.

[4] M. Felli, F. Cotana, C. Buratti: "Fluids for Absorption Machines: Experimental Data and Working Performances", XVIII International Congress of Refrigeration, Montreal, agosto 1991.

[5] G. Moncada Lo Giudice, F. Asdrubali, C. Buratti: "Misura di alcune proprietà fisiche della soluzione Alcool Metilico-Cloruro di Calcio", 46^o Congresso Nazionale ATI, Gaeta, settembre 1991.

[6] F. Asdrubali, C. Buratti, G. Moncada Lo Giudice: "Influenza del rapporto molare fra i sali sulle prestazioni delle miscele ternarie Alcool Metilico-Sali", 48^o Congresso Nazionale ATI, Taormina, settembre 1993.

[7] M. A. Biancifori: "Contributo allo studio delle soluzioni acquose di bromuro di litio per macchine frigorifere ad assorbimento", Congresso Nazionale ATI, Napoli, ottobre 1960.

[8] M. Felli: "Proprietà termodinamiche di sistemi bifase a due componenti utilizzabili in macchine frigorifere ad assorbimento", Il Freddo, anno 33, n. 1, gennaio-febbraio 1979.

Abstract

Materials Science recent progress allows to propose also corrosive solutions as working fluids in absorption machines.

In the present paper the thermophysical properties (vapour pressures, specific heat, density, kinematic viscosity) of hydroxide aqueous solutions have been experimentally determined, at different concentrations; the examined solutions are H₂O-KOH and H₂O-NaOH. The P-T-X diagrams of the mentioned solutions have been sketched and the operative temperatures of different absorption cycles (chiller, heat pump, heat transformer) have been calculated.

Tab.1 - Soluzioni H₂O-KOH e H₂O-NaOH : valori delle costanti A e B nell'equazione di Antoine

X (%)	H ₂ O-KOH		H ₂ O-NaOH	
	A	B	A	B
100	8.006	2.240	8.006	2.240
90	8.506	2.449	8.644	2.511
70	8.706	2.570	8.940	2.670
60	--	--	9.678	3.029
50	8.911	2.765	12.049	3.940
40	8.403	2.646	--	--
35	8.831	2.846	--	--

Tab.2 - Soluzioni H₂O-KOH e H₂O-NaOH: tensione di vapore in funzione della temperatura, per diverse concentrazioni

H ₂ O-KOH						H ₂ O-NaOH					
X (%)	T (K)	P (KPa)	X (%)	T (K)	P (KPa)	X (%)	T (K)	P (KPa)	X (%)	T (K)	P (KPa)
100	293.16	2.28	50	293.16	--	100	293.16	2.28	60	313.16	1.03
	303.16	4.19		303.16	--		303.16	4.19		323.16	2.04
	313.16	7.28		313.16	1.26		313.16	7.28		333.16	3.97
	323.16	12.17		323.16	2.29		323.16	12.17		343.16	7.44
	333.16	19.66		333.16	4.11		333.16	19.66		353.16	13.14
	343.16	30.75		343.16	7.41		343.16	30.75		363.16	20.97
	363.16	69.19		363.16	20.30		363.16	69.19		373.16	37.27
	90	293.16		1.14	40		303.16	--		90	293.16
303.16		2.79	313.16	--		303.16	2.35	313.16	--		
313.16		5.03	323.16	1.70		313.16	4.50	323.16	0.73		
323.16		10.32	333.16	2.96		323.16	8.02	333.16	1.79		
333.16		17.67	343.16	4.89		333.16	15.50	343.16	3.88		
343.16		22.28	353.16	8.25		343.16	21.64	353.16	8.02		
363.16		53.79	363.16	13.47		363.16	50.99	363.16	15.04		
373.16		80.99	373.16	--		373.16	--	373.16	30.95		
70	303.16	1.54	35	313.16	--	70	293.16	0.53			
	313.16	3.19		323.16	1.06		303.16	1.51			
	323.16	6.09		333.16	2.24		313.16	2.96			
	333.16	10.74		343.16	3.27		323.16	5.39			
	343.16	17.58		353.16	5.51		333.16	9.23			
	363.16	--		363.16	9.62		343.16	15.3			
	373.16	60.78		373.16	17.58		363.16	33.13			

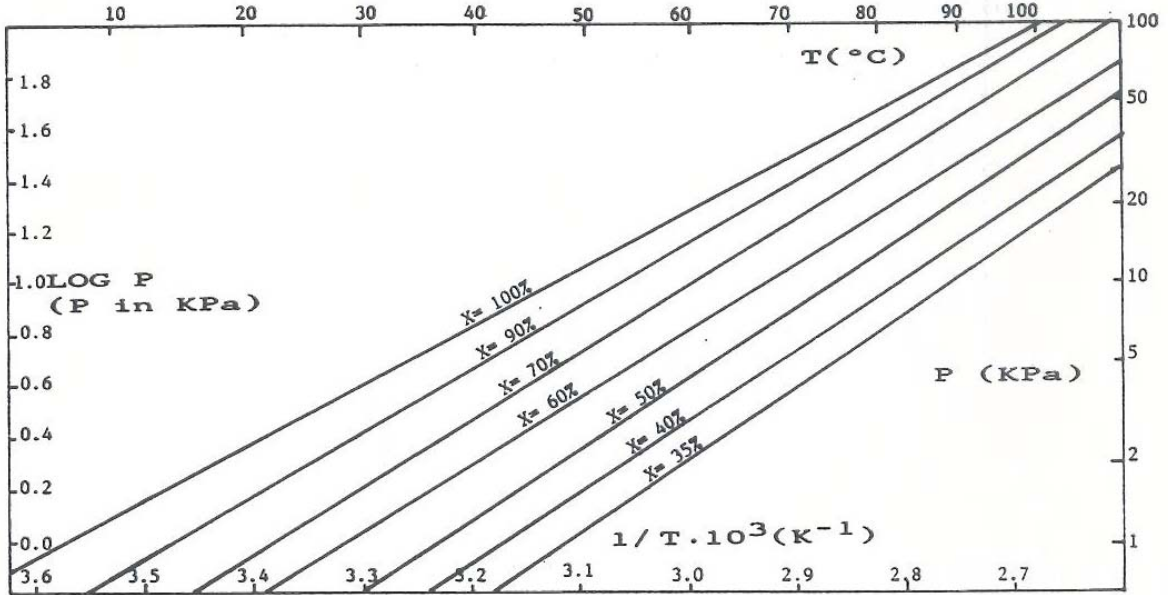


Fig. 1 - Diagramma PTX della soluzione H_2O-KOH .

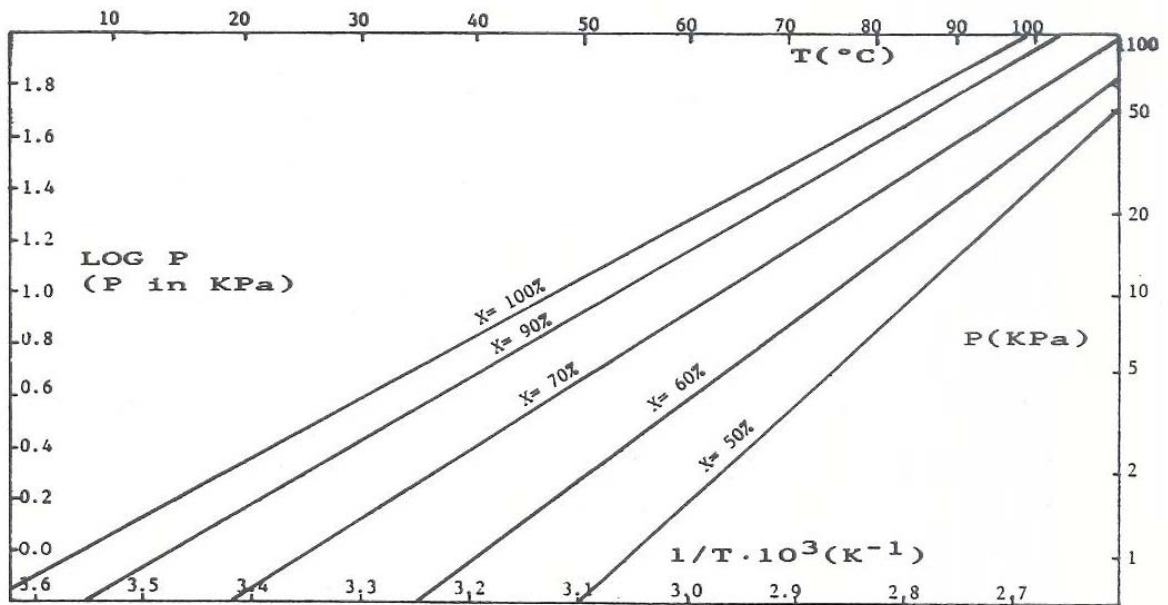


Fig. 2 - Diagramma PTX della soluzione $H_2O-NaOH$.

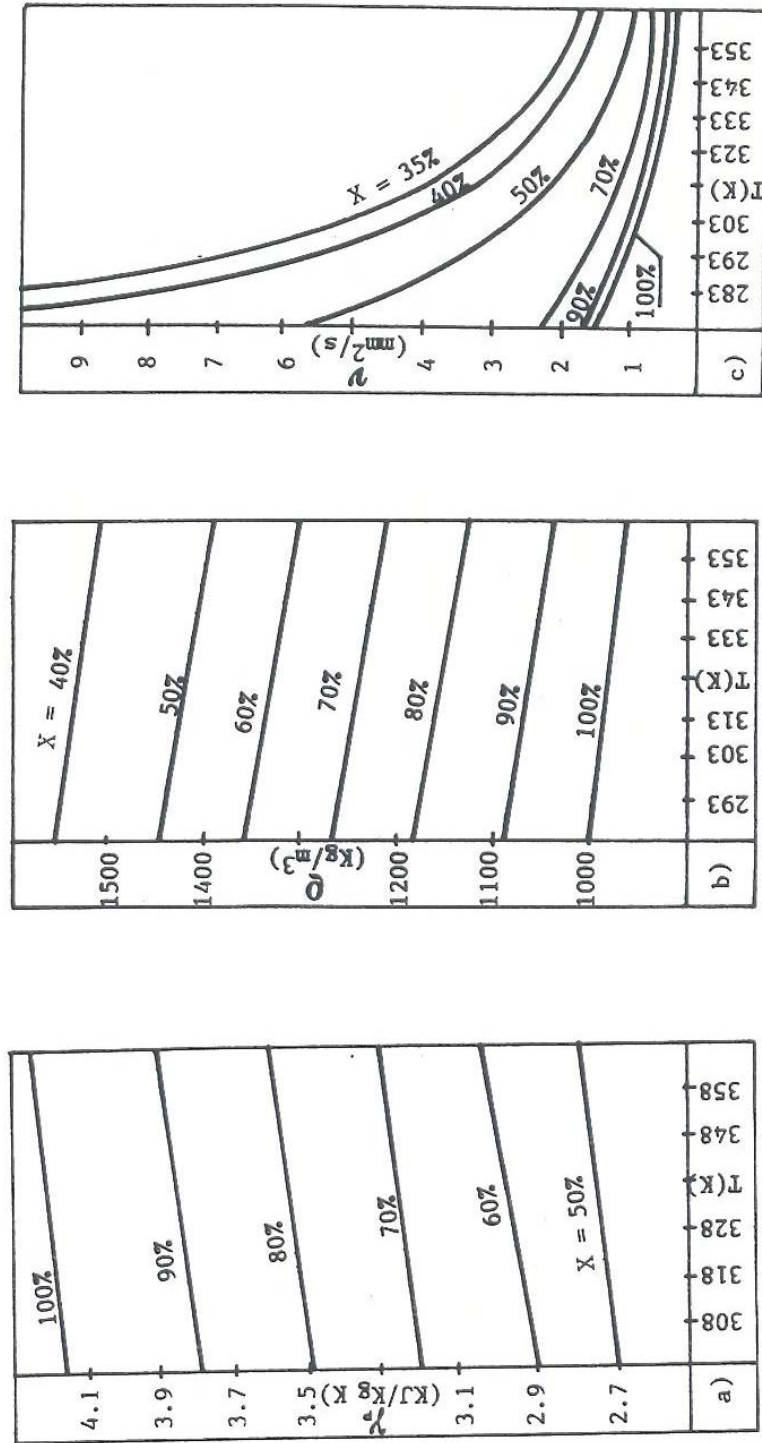


Fig. 3 - Calore specifico (a), densità (b) e viscosità cinematica (c) della soluzione H₂O-KOH.

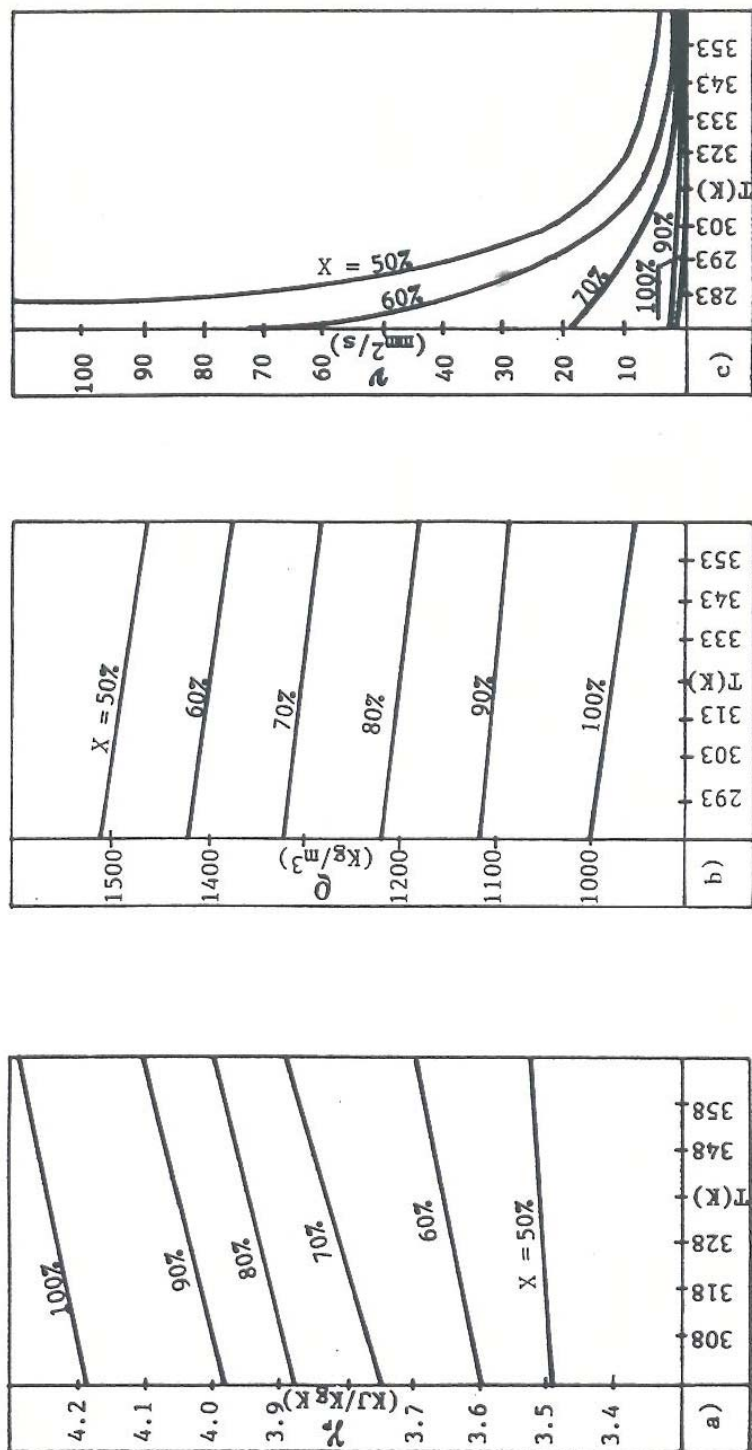


Fig. 4 - Calore specifico (a), densità (b) e viscosità cinematica (c) della soluzione H₂O-NaOH

Tab. 3 - Soluzione H ₂ O-KOH: densità e viscosità cinematica in funzione della temperatura, per diverse concentrazioni							Tab. 4 - Soluzione H ₂ O-NaOH: densità e viscosità cinematica in funzione della temperatura, per diverse concentrazioni						
T (K)	X (%)	ρ (Kg/m ³)	ν (mm ² /s)	X (%)	ρ (Kg/m ³)	ν (mm ² /s)	T (K)	X (%)	ρ (Kg/m ³)	ν (mm ² /s)	X (%)	ρ (Kg/m ³)	ν (mm ² /s)
283.16		1000.59	1.28		1449.12	4.39	283.16		1000.59	1.28		1428.99	45.44
293.16		999.11	1.02		-	3.27	293.16		999.11	1.02		1424.01	23.20
303.16		996.65	0.83		1438.25	2.52	303.16		996.65	0.83		1416.95	13.30
313.16	100	992.51	0.71	50	-	2.03	313.16	100	992.51	0.71	60	1410.31	9.58
323.16		987.67	0.62		1426.08	1.66	323.16		987.67	0.62		1403.32	5.64
333.16		983.35	0.56		-	1.40	333.16		983.35	0.56		1396.53	4.29
343.16		977.42	0.51		1413.51	1.21	343.16		977.42	0.51		1389.06	3.19
353.16		-	0.47		-	1.05	353.16		-	0.47		-	2.48
283.16		1086.18	1.40		1554.78	9.01	283.16		1118.96	2.1		1521.81	104.00
293.16		-	1.10		-	6.02	293.16		1111.75	1.6		-	45.31
303.16		1079.82	0.90		1543.49	4.31	303.16		1105.72	1.29		1510.00	23.36
313.16	90	-	0.78	40	-	3.27	313.16	90	1101.38	1.05	50	-	13.57
323.16		1070.43	0.69		1530.90	2.58	323.16		1095.99	0.90		1495.48	8.80
333.16		-	0.62		-	2.10	333.16		1090.13	0.78		-	6.10
343.16		1059.68	0.56		1517.79	1.76	343.16		1084.86	0.69		1418.24	4.56
353.16		-	0.53		-	1.50	353.16		-	0.63		-	3.66
283.16		1258.56	1.98		-	-	283.16		1335.65	15.69		-	-
293.16		-	1.59		-	10.44	293.16		-	11.68		-	-
303.16		1249.85	1.30		1593.85	7.20	303.16		1323.72	7.12		-	-
313.16	70	-	1.11	35	-	5.13	313.16	70	-	4.28		-	-
323.16		1239.44	0.95		1580.20	3.88	323.16		1312.00	3.48		-	-
333.16		-	0.84		1573.41	3.06	333.16		-	2.40		-	-
343.16		1227.41	0.75		1567.43	2.46	343.16		1297.96	1.97		-	-
353.16		-	0.68		-	2.07	353.16		-	1.64		-	-

Tab. 5 - Natura ed entità degli errori di misura .

MISURA		ERRORE ASSOLUTO MASSIMO
PTX	pressione	$\pm 3 \times 10^2$ Pa
	concentrazione	$\pm 0.04 \times 10^{-3}$ Kg
	temperatura	± 0.05 K
CALORE SPECIFICO		± 0.0361 KJ/KgK
DENSITA'		± 0.63 Kg/m ³
VISCOSITA' CINEMATICA		$\pm 0.02 \times 10^{-6}$ m ² /s

Tab. 6 - Soluzioni H₂O-LiBr, H₂O-KOH e H₂O-NaOH: confronto tra i valori della differenza di temperatura che si ottiene a pressione costante e per differenze di concentrazione assegnate

ΔX (%)	ΔT (°C) (P = 20 KPa)		
	H ₂ O-LiBr	H ₂ O-KOH	H ₂ O-NaOH
100-90	2	7	7
90-70	5	6	9
70-60	7	9	11
60-50	13	6	10
50-40	21	9	--
40-35	14	7	--

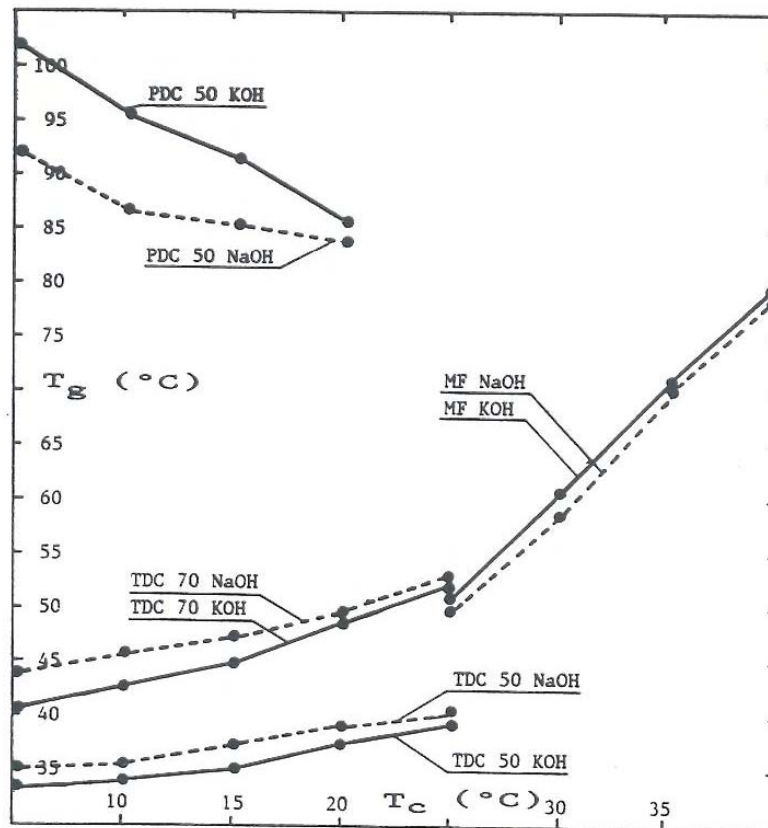


Fig. 5 - Temperatura di alimentazione T_g di diversi sistemi ad assorbimento operanti con le soluzioni H₂O-KOH (linee continue) e H₂O-NaOH (linee tratteggiate), in funzione della temperatura di condensazione T_c :

MF = macchina frigorifera;

PDC 50 = pompa di calore + ventilconvettori;

PDC 70 = pompa di calore + radiatori;

TDC 50 = trasformatore di calore + ventilconvettori;

TDC 70 = trasformatore di calore + radiatori.