

24. Maria A. BIANCIFIORI. — Contributo allo studio delle soluzioni acquose di bromuro di litio per macchine frigorifere ad assorbimento (*)

Riassunto. — E' stato determinato sperimentalmente il diagramma completo di solidificazione del sistema $H_2O-LiBr$, la cui conoscenza è molto importante nel calcolo e nella progettazione delle macchine frigorifere ad assorbimento, funzionanti con questa soluzione ed adibite al condizionamento dell'aria.

Inoltre è stato completato per via teorica, il diagramma entalpia-concentrazione noto finora solo a temperature al di sopra di $0^\circ C$.

Summary. — The complete solidification diagram of the $H_2O-LiBr$ system has been determined. This is very important for the calculation and design of adsorption refrigerators employing this solution and used for air conditioning. The enthalpy-concentration diagram, which was previously known only for temperatures over $0^\circ C$, has now been completed theoretically.

Da alcuni anni ha assunto notevole importanza come mezzo di assorbimento del vapor d'acqua, la soluzione acquosa di bromuro di litio.

Essa è stata usata con successo in molti impianti frigoriferi e di conseguenza si è imposta la necessità di studiare tutte le proprietà di questo sistema binario.

Vari lavori pubblicati più o meno recentemente, hanno portato alla conoscenza di dati termici e calorimetrici; tra gli altri, PENNINGTON ⁽¹⁾ ha determinato la tensione di vapore delle soluzioni acquose di $LiBr$ in funzione della temperatura e della concentrazione, MEACOK ⁽²⁾ ha elaborato il diagramma tensione di vapore-temperatura e ROSENFELD e KARNAUK ⁽³⁾ hanno costruito il diagramma entalpia-concentrazione.

A questo proposito, osserviamo che nel diagramma i, ξ di Rosenfeld e Karnauk è tracciata una curva di solidificazione che non corrisponde a quella reale. Questo fatto può costituire un inconveniente notevole in quanto, ignorando l'esatto andamento di questa curva, si può incorrere in errori di progettazione che possono portare alla formazione di cristalli entro la macchina frigorifera con conseguenti ostruzioni ⁽⁴⁾.

(*) Comunicazione presentata al Congresso Nazionale dell'Associazione Termotecnica Italiana, tenuto a Napoli dal 13 al 16 ott. 1960.

La esatta conoscenza della curva di solidificazione è quindi molto importante, tuttavia la formazione degli idrati e il loro campo di esistenza in funzione della temperatura e della concentrazione sono stati studiati solo da pochi Ricercatori.

Importante a questo riguardo è il lavoro di HEIKS e GARETT ⁽⁵⁾ sul comportamento di questo miscuglio binario alle basse temperature, dal quale LÖWER ⁽⁶⁾ ha attinto i dati necessari per definire la zona di cristallizzazione nel suo diagramma sulla tensione di vapore della soluzione $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ in funzione della temperatura.

Un altro lavoro di HÜTTIG e REUSCHER ⁽⁷⁾ si limita alla indagine nel campo delle basse concentrazioni acquose, senza addentrarsi in quello delle soluzioni diluite.

Allo scopo di dare un quadro generale del diagramma t, ξ del sistema $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ e tenendo conto della scarsa quantità dei dati oggi disponibili si è ritenuto opportuno eseguire ulteriori ricerche sperimentali, atte a definire l'intera curva di solidificazione.

PARTE SPERIMENTALE

Sono state determinate le temperature di separazione dei primi cristalli, abbassando gradatamente la temperatura di soluzioni a composizione nota.

Queste temperature sono state poi poste in grafico in funzione della composizione espressa in percento di acqua.

APPARECCHIATURA.

Tutte le misure dei punti di congelamento sono state fatte in un recipiente di vetro, provvisto di camicia esterna per rendere più regolare e lento il raffreddamento. I due recipienti, esterno e interno, erano tenuti insieme tramite un anello di gomma a tenuta. Era possibile pertanto separarli dopo ogni misura e quindi pulirli con facilità.

Il recipiente interno veniva chiuso da un tappo provvisto di due fori, uno per il termometro a resistenza di platino e l'altro per l'agitatore che era costituito da un'elica di vetro collegata ad un motore a velocità regolabile.

Come mezzi refrigeranti sono stati usati, dipendentemente dai valori delle temperature da raggiungere, alcool raffreddato tramite un gruppo frigorifero fino a -25° , poi miscele di ghiaccio secco ed acetone, ed ancora, per le temperature più basse, aria liquida.

La soluzione accuratamente pesata ed omogeneizzata era inviata, tramite un imbuto a gambo lungo e sottile, fino al fondo del recipiente per evitare schizzi sulle pareti, cause di errori nelle concentrazioni.

Il tutto era posto nel mezzo refrigerante. La soluzione cominciava a raffreddarsi lentamente sotto continua agitazione, fino a che, raggiunta la temperatura di solidificazione, si cominciavano a separare i primi cristalli. A questo punto, si rilevava la temperatura di solidificazione, si toglieva il bagno frigorifero e si lasciava gradatamente aumentare la temperatura (senza interrompere l'agitazione) fino a raggiungere il valore corrispondente alla scomparsa del solido.

Questo processo di raffreddamento e di riscaldamento veniva ripetuto più volte, sempre annotando le temperature di congelamento e di fusione fino ad avere una temperatura unica o di poco differente di inizio di formazione dei cristalli (solidificazione) e di completa dissoluzione di essi (fusione); ciò allo scopo di ridurre al minimo gli errori provocati da probabili sottoraffreddamenti o surriscaldamenti.

REATTIVI.

E' stato usato LiBr Merck puro per analisi, ricristallizzato più volte da acqua distillata.

RISULTATI SPERIMENTALI

Il bromuro di litio forma con l'acqua i seguenti idrati:



Ognuno di questi idrati ha un determinato campo di esistenza e si separa come corpo di fondo quando si abbassa la temperatura di soluzioni aventi composizioni comprese entro limiti ben determinati.

La linea di congelamento, o di solubilità, presenta perciò un andamento discontinuo con tratti di curva relativi ad un determinato corpo di fondo.

Con le nostre misure è stato possibile confermare i precedenti valori esistenti in letteratura, cioè i dati di HÜTTIG e REUSCHER ⁽⁷⁾ per temperature al disopra di 0° e di HEIKS e GARETT ⁽⁵⁾ per temperature al di sotto di 0°.

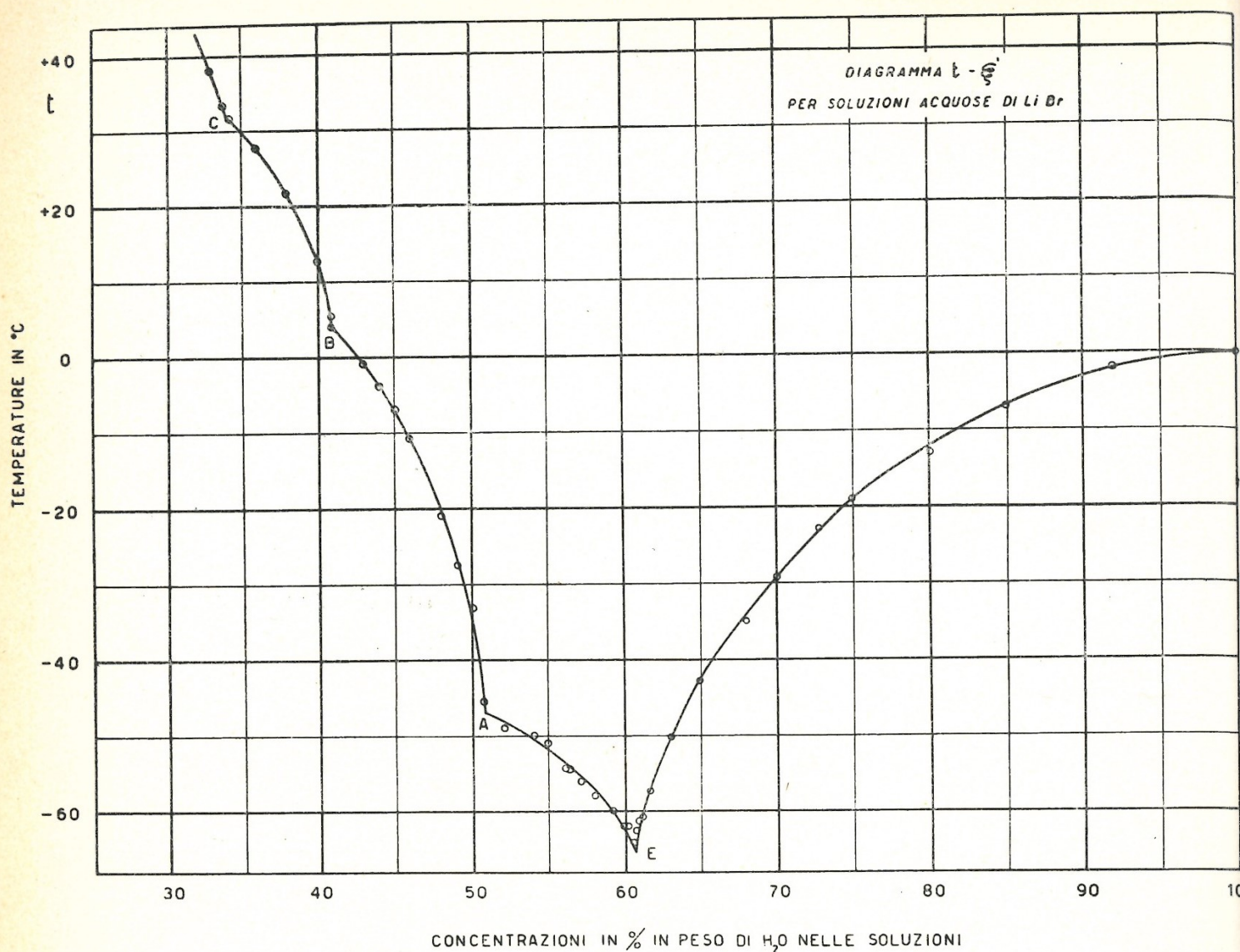


Fig. 1.

L'eutettico ottenuto estrapolando i due rami di curva principali, risulta essere al punto E corrispondente alla composizione di 60,7% in acqua e alla temperatura di $-65,6^\circ$ (Heiks e Garrett trovano 60,7% e $-67,5^\circ$, cioè la stessa composizione ma una temperatura inferiore di $2^\circ C$ rispetto a quella da noi trovata).

Da questo punto parte la curva di solubilità del Li-Br pentaidrato e arriva fino al punto A a -47° e 50,9% in acqua (contro $-49^\circ C$ e 51,1% trovati da Heiks e Garrett).

Questo è il punto di transizione tra il $LiBr \cdot 5H_2O$ e $LiBr \cdot 3H_2O$ ed è definito dalla intersezione delle curve di solubilità di questi due idrati.

La curva corrispondente al Li-Br triidrato termina al punto B in cui comincia il campo di esistenza di Li-Br biidrato.

Il punto B è risultato a $+4^\circ$ e 41% in acqua. (Heiks e Garrett trovano 5° e 41%; Hüttig e Reuscher trovano 4° e 40,82%).

DIAGRAMMA ENTALPIE—CONCENTRAZIONI
DEI MISCUGLI $\text{H}_2\text{O}—\text{Li Br}$

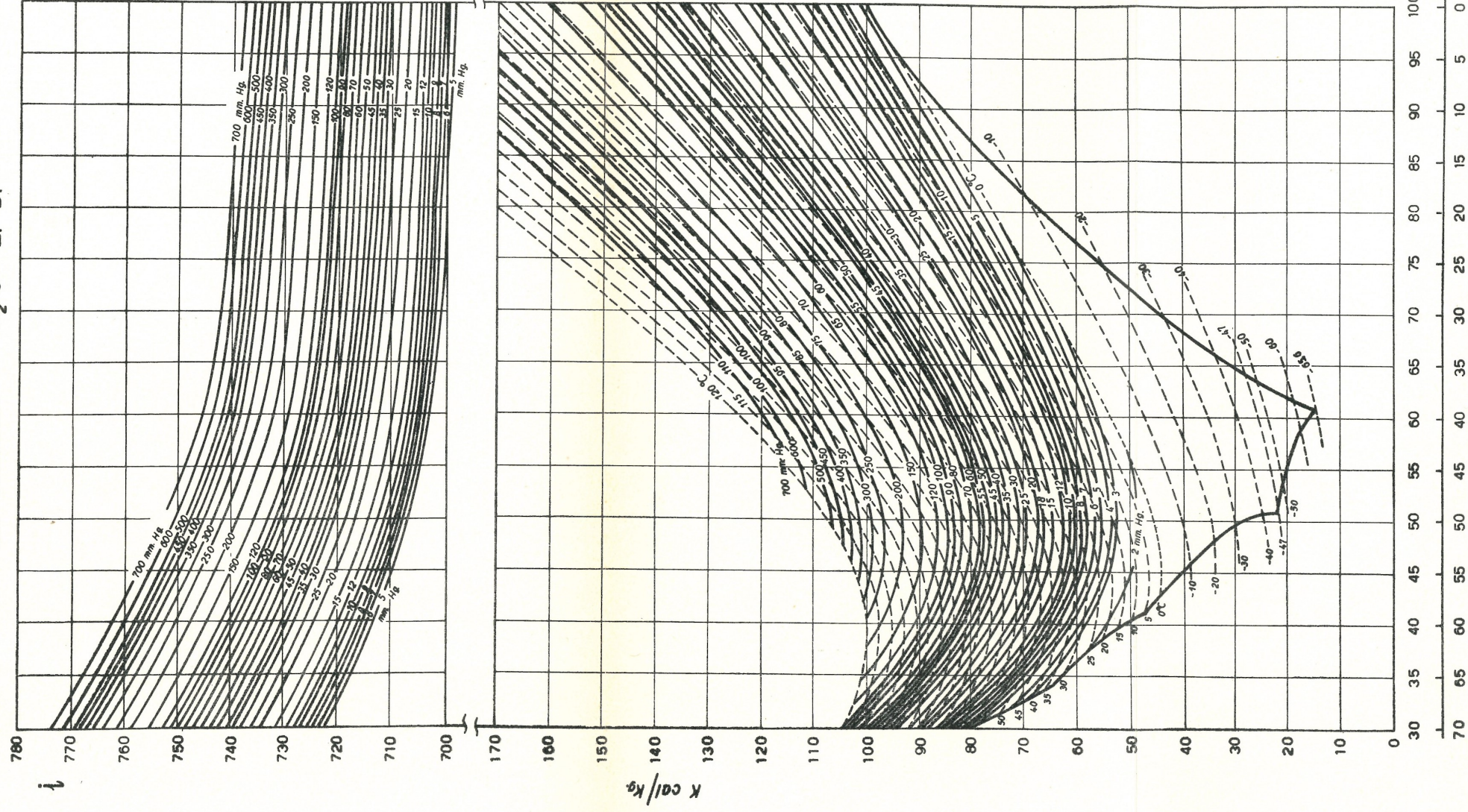


Fig. 2.

Da questo punto si ha la curva di solubilità del LiBr biidrato che si estende fino al punto C a $+32^{\circ}$ e 34% in acqua (i valori di Hüttig e Reuscher sono 32° e 34,25%), punto di transizione tra il LiBr monoidrato e LiBr anidro.

Esistono in effetti piccole differenze nella determinazione dei punti di transizione dei vari tratti di curva tra il presente lavoro ed i lavori precedenti; differenze imputabili ad errori sperimentali e che non possono peraltro negare il buon accordo tra i vari dati.

DIAGRAMMA ENTALPIA-CONCENTRAZIONE

Il diagramma entalpia-concentrazione, per soluzioni acquose di LiBr, è già stato elaborato, come detto precedentemente, da Rosenfeld e Karnauch in un campo di concentrazioni da 0% a 50% in LiBr e nell'intervallo di temperatura da 0°C a 120°C .

Questo diagramma riporta, nella zona delle soluzioni concentrate ed a basse temperature, la linea di separazione del composto solido. Questa linea però non tiene conto della formazione degli idrati del bromuro di litio e, pertanto, è stata riveduta da Löwer in base all'esatta curva di solidificazione, sino alla temperatura di 0°C .

Avendo determinato in maniera completa il diagramma temperatura-concentrazione per le soluzioni acquose di LiBr, abbiamo pensato di calcolare le entalpie delle suddette soluzioni, a temperature inferiori a 0°C e in tutto il campo di concentrazioni in cui è possibile avere soltanto la fase liquida. Il calcolo è stato condotto unicamente per via teorica.

Le isoterme nel diagramma sono state costruite in base alla nota formula:

$$i = i_{\text{H}_2\text{O}} \xi + i_{\text{LiBr}} (1 - \xi) - q \quad (1)$$

che dà l'entalpia della soluzione in funzione della concentrazione ad una data temperatura; in questa espressione $i_{\text{H}_2\text{O}}$ e i_{LiBr} sono rispettivamente i valori dell'entalpia dell' H_2O e del LiBr allo stato puro e alla stessa temperatura in cui si considera la soluzione e q è il calore integrale di soluzione. Come punto di partenza per il calcolo è stato preso il diagramma di Rosenfeld e Karnauch dal quale, per estrapolazione, abbiamo ricavato i calori di soluzione alle basse temperature, procedendo nel modo seguente: Dal diagramma sono stati rilevati i valori dell'entalpia per una data concentrazione, alle varie temperature.

Dalle entalpie, mediante la formula 1), si sono ricavati i calori di soluzione, sostituendo a ξ , il valore della concentrazione in esame.

Questi calori di soluzione sono stati riportati in grafico in funzione della temperatura.

Si è potuto notare che, per tutte le concentrazioni considerate, i valori di q variano in modo sensibilmente rettilineo con la temperatura. Questo fatto ci ha permesso di estrapolare le rette ottenute fino a valori molto bassi della temperatura, e dedurre così i calori di soluzione necessari per il calcolo delle entalpie al disotto di 0°C .

Noti i calori di soluzione, considerando valide le equazioni per i calori specifici del LiBr e dell' H_2O , anche al disotto di 0°C , è stato possibile determinare i valori dell'entalpia.

Questi valori, riportati in grafico in funzione della concentrazione, hanno fornito delle isoterme aventi lo stesso andamento di quelle al disopra di 0°C .

Sono state prese in considerazione le temperature comprese tra 0°C e $-65,6^{\circ}\text{C}$ (temperatura dell'eutettico e quindi temperatura più bassa di esistenza della fase liquida). Le isoterme sono state delimitate dalla curva di solidificazione, tenendo presente la formazione e il campo di esistenza dei vari idrati.

In questo modo si ha un quadro completo del diagramma entalpico, anche se non rigoroso. Infatti, come detto precedentemente, esso è stato ricavato solo in via teorica ed ha perciò un valore soltanto qualitativo, anche se, a nostro avviso, sufficiente ai fini pratici. Ci proponiamo di determinare in seguito, sperimentalmente, le proprietà termodinamiche del sistema necessarie per una esatta determinazione del diagramma.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori d'Ingegneria.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PENNINGTON W. - *Refrig. Eng.*, 63: 57 (1955).
- (2) MEACOK H. M. - *Mod. Refrig.*, 691: 370 (1955).
- (3) ROSENFELD L. e KARNAUCH M. - *Cholodilnaja Technika*, 1: 35 (1958).
- (4) SELLERIO U. - *Rev. gen. Froid*, 11 (1959).
- (5) HEIKS J. R. e GARRETT A. B. - *J. am. chem. Soc.*, 76: 2587 (1954).
- (6) LÖWER H. - da W. Niebergall « *Sorptions-Kältemaschinen* ». Springer-Verlag (1959).
- (7) HÜTTIG G. F. e REUSCHER F. - *Z. anorg. allgem. Chem.*, 137: 155 (1924).