

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME TERNAIRE LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O

B. CHAOUACHI, T. KHIR, A. BEN BRAHIM

Laboratoire de thermodynamique appliquée aux machines,

École nationale d'ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie.

(Soumis en novembre 1993, accepté en avril 1994)

RESUME.

Le présent travail porte sur le choix et l'acquisition de certaines propriétés thermodynamiques du système ternaire (LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O) afin de voir la possibilité de son utilisation dans les cycles à absorption. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux et/ou de diagrammes. L'analyse de ces résultats montre que ce système présente un effet de pompe à chaleur comparable aux deux systèmes (LiCl-CaCl₂-H₂O et LiBr-H₂O) dans une gamme de concentration et de température bien déterminées.

ABSTRACT.

In this work we present the choice and acquisition of thermodynamics data of the H₂O-MgCl₂.6H₂O-LiCl ternary system in order to study the possibility of its utilisation in absorption cycles. The results are shown in tables and/or in diagrams. The analysis of these results shows that the new system has a heat pump effect similar to the both systems H₂O-CaCl₂-LiCl and H₂O-LiBr in a fixed concentration and temperature range.

1- Introduction.

L'étude des cycles à absorption et leurs principes de fonctionnement montre l'influence des propriétés spécifiques des constituants ainsi que de leur mélange sur les critères permettant d'apprécier les performances des machines fonctionnant en réfrigération ou en pompe à chaleur. Les travaux de recherches et de développement de ces systèmes sont nombreux, notamment la recherche de nouveaux systèmes frigorigènes et/ou calorigènes-absorbants. Ces travaux montrent que les systèmes binaires tels que: CaCl₂-Eau, MgCl₂-Eau (réf. 1) - (réf. 2) ont un effet de pompe à chaleur intéressant mais les risques de cristallisation sont élevés. Cependant, la solubilité d'un sel peut être modifiée par l'addition d'un second sel. Ce qui permet de réduire les risques de cristallisation. Pour cette raison, les mélanges ternaires offrent de plus grandes possibilités et peuvent conduire à des coefficients de performances élevés. D'autre part une étude a été faite sur le système LiCl-CaCl₂-Eau (réf. 3) et a montré que ce système a des performances proches de celles du système LiBr-Eau (réf. 4). En tenant compte de cette étude et étant donné que le magnésium a un potentiel ionique plus important que celui du calcium, on a entrepris un premier travail sur le système LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O.

Ce travail concerne la détermination des propriétés thermodynamiques, du système sus-cité en mélange équimassique en sel, suivantes:

- la tension de vapeur
- la masse volumique
- la viscosité
- la chaleur spécifique
- la chaleur de dissolution

Disposant des données thermodynamiques pour ce système et celles des systèmes LiCl-CaCl₂-H₂O et LiBr-H₂O, disponibles dans la littérature, nous avons pu comparer l'effet de pompe à chaleur de ce système avec ceux des deux autres systèmes et voir la possibilité de son utilisation dans les cycles à absorption.

2 - Tension de vapeur.

La détermination de la tension de vapeur a été effectuée par une méthode dynamique qui consiste à provoquer l'ébullition du liquide au moyen d'un dispositif expérimental approprié réalisé au laboratoire. Ce dispositif comporte un ballon tricol immergé dans un bain thermostaté et muni d'un manomètre à aiguille, d'un thermomètre gradué au dixième de degré et d'une

pompe à vide. Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau I pour les gammes de fraction massique en sels et température suivantes:
 $0,07 \leq x < 0,416$ et $30 \leq t \leq 120$ °C

Tableau I: Résultats expérimentaux.

x (%)	t (°C)	P10 ⁻⁴ (Pa)	x (%)	t (°C)	P10 ⁻⁴ (Pa)	x (%)	t (°C)	P10 ⁻⁴ (Pa)
0,07	30	0,350	0,16	40	0,230	0,255	60	0,900
	40	0,600		50	0,725		70	1,380
	50	1,000		60	1,200		80	2,449
	60	1,600		70	1,980		90	3,749
	70	2,749		80	3,249		100	5,649
	80	4,349		90	5,149		110	8,198
0,30	90	6,748	0,365	100	7,448	0,416	90	0,900
	70	1,150		70	0,800		100	1,200
	80	1,900		80	1,230		110	1,700
	90	2,849		90	1,849		120	2,249
	100	4,199		100	2,699			
	110	6,198		110	3,749			
120	8,198	120	5,199					

2-1 Equilibre liquide-vapeur.

Sur la figure 1, nous avons représenté les variations logarithmiques des pressions en fonction des inverses des températures. Ces courbes peuvent être décrites par la corrélation suivante:

$$\ln(P) = A(x) + B(x)/T \quad (1)$$

avec:

$$A(x) = 22,788 + 0,645 x - 2,542 \cdot 10^{-2} x^2 + 2,194 \cdot 10^{-4} x^3$$

$$B(x) = -4102,3 - 260,65 x + 10,301 x^2 - 0,102 x^3$$

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 0,1 et 12,4% suivant la composition.

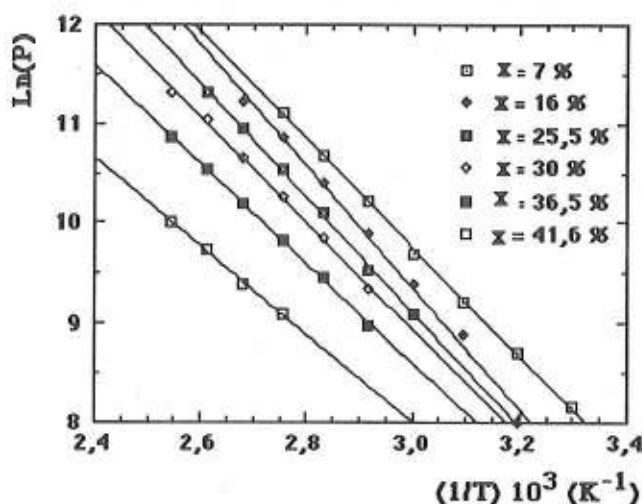


fig 1 : Variation de Ln(P) en fonction de 1/T.

2- 2 Droites de Duhring

La température d'ébullition d'une solution de composition x est généralement reliée à celle du fluide frigorigène ou calorigène pur (eau) à la même pression par une relation du type:

$$t_s = A_1(x) + B_1(x) t_r \tag{2}$$

Les températures (t_r) d'ébullition du fluide calorigène (eau) sont déterminées à partir de la relation exprimant la pression de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2. L'allure des courbes montre qu'il est possible d'utiliser ce système dans des cycles à absorption. Ces courbes peuvent être décrites par la relation (2) qui donne des valeurs de la température t_s avec une erreur relative comprise entre 0,14% et 7%. Les fonctions $A_1(x)$ et $B_1(x)$ sont données par:

$$A_1(x) = -8,026 + 2,448 x - 8,551 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,050 \cdot 10^{-3} x^3$$

$$B_1(x) = 0,891 + 1,700 \cdot 10^{-2} x - 1,305 \cdot 10^{-3} x^2 + 3,077 \cdot 10^{-5} x^3$$

valable pour:

$$30 \leq t_s \leq 120^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad 0,07 \leq x < 0,416$$

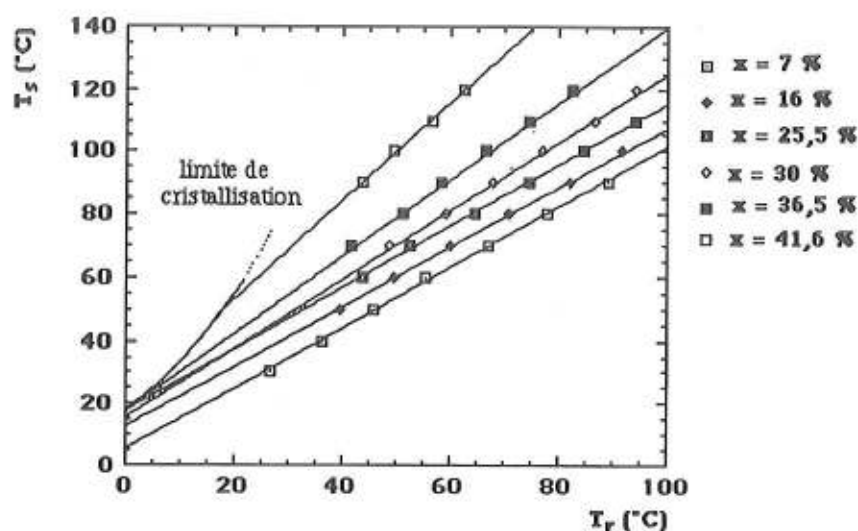


Fig 2: Droites de Duhring.

3- Limite de cristallisation.

La limite de cristallisation est définie en examinant la courbe de refroidissement de la solution $t = f$ (temps). Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau II et représentés sur la figure 3.

Tableau II: Température de cristallisation.

x en (%)	35	40	42,5	45	47,5	50
t (°C)	9	38,5	55,5	77,0	99,2	145,0

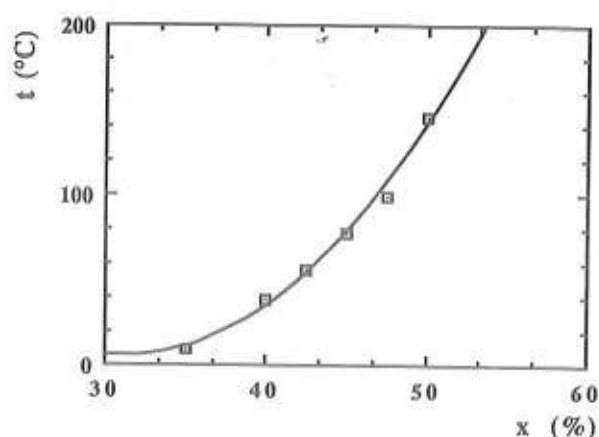


Fig 3 : Variation de la température de cristallisation en fonction de la concentration.

4 - Viscosité.

La viscosité d'une solution est mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire comportant un système d'affichage numérique. Ce dernier permet la mesure automatique du temps d'écoulement grâce à deux cellules photoélectriques. La variation de la viscosité des solutions à différentes compositions et températures est représentée sur la figure 4.

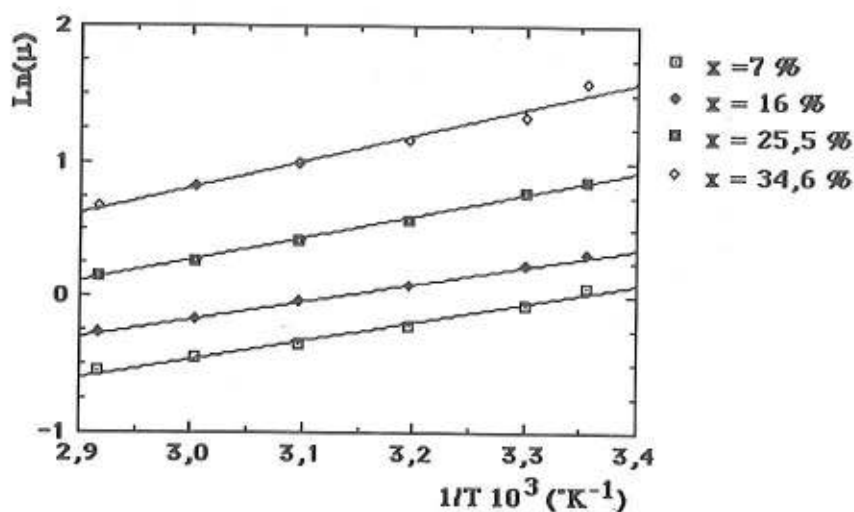


Fig 4: Variation de $\text{Ln}(\mu)$ en fonction de $1/T$.

Les courbes obtenues peuvent être traduites par une relation de la forme:

$$\text{Ln}(\mu) = A(x) + B(x)/T \quad (3)$$

avec: μ en $(\text{kg/m s}) 10^3$ et T en (K)

$$A(x) = -6,011 + 0,293 x - 1,424 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,915 \cdot 10^{-4} x^3$$

$$B(x) = 1,811 - 9,425 \cdot 10^{-2} x + 5,08510^{-3} x^2 - 6,540 \cdot 10^{-5} x^3$$

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 0,1% et 9% suivant la composition.

5 - Masse volumique.

La masse volumique des solutions a été déterminée au moyen d'une balance densimétrique de précision (PROLABO). La solution, à étudier, est introduite dans une éprouvette à double enveloppe. Cette éprouvette est reliée à un bain thermostaté permettant de fixer la température de la solution à étudier. Les variations de la masse volumique des solutions à différentes fractions massiques en sels et températures sont représentées sur la figure 5 .

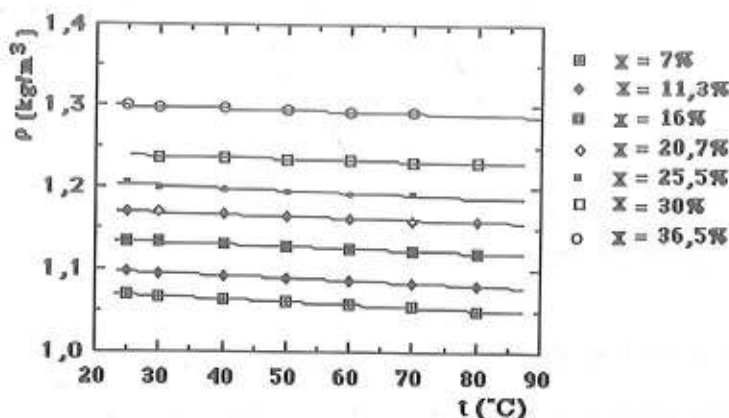


Fig 5 : Variation de la masse volumique en fonction de la température.

Les courbes obtenues peuvent être traduites par une relation de la forme:

$$\rho = A_2(x) + B_2(x) t \tag{4}$$

avec:

$$A_2(x) = 1,034 + 5,763 \cdot 10^{-3} x + 4,24010^{-5} x^2$$

$$B_2(x) = -3,336 \cdot 10^{-4} - 2,466 \cdot 10^{-6} x + 7,969 \cdot 10^{-7} x^2 - 1,675 \cdot 10^{-8} x^3$$

Cette relation donne des valeurs de la masse volumique avec une erreur relative comprise entre 0,01% et 2,2 % suivant la fraction massique en sels utilisée.

6 - Chaleur spécifique et de dissolution.

La chaleur spécifique et la chaleur de dissolution sont déterminées au moyen d'un calorimètre C80D équipé d'une chaîne d'acquisition de données.

6 -1 Chaleurs spécifiques.

Pour la mesure des chaleurs spécifiques, deux méthodes peuvent être utilisées:

-une méthode directe: la température varie de façon continue.

-une méthode incrémentale: la température varie par incrément.

C'est cette dernière méthode qui a été choisie pour la détermination des chaleurs spécifiques. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de température 35-190 °C par incrément de l'ordre de 10°C et pour des pourcentages massiques en sels variant de 10 à 47,5 %.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6 sous la forme:

$$\left[\frac{\sum Q}{w} \right]_x = f(t), \text{ avec: } \left[\frac{\sum Q}{w} \right]_x = \int_{t_0}^t c_{p_x} dt \quad (5)$$

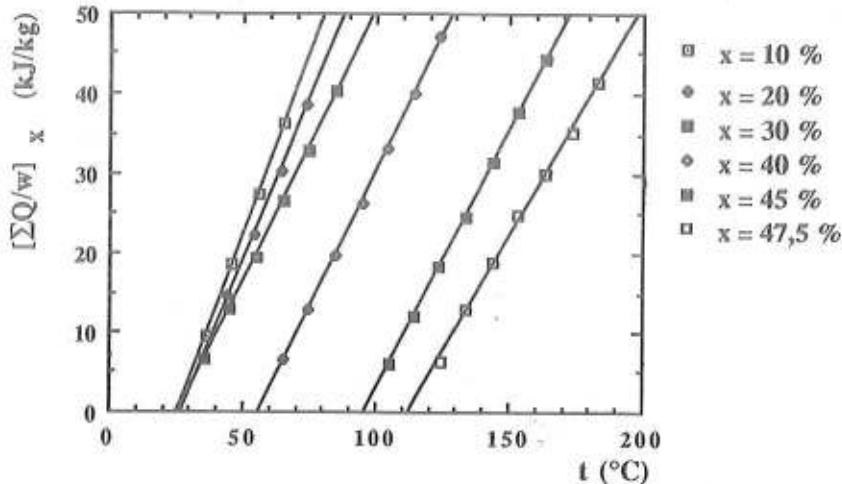


Fig 6 : Variation de $[\sum Q/w]_x$ en fonction de la température.

Comme on peut le constater sur cette figure, les variations sont linéaires. Ce qui permet d'écrire:

$$\int_{t_0}^t c_{p_x} dt = A t + B \quad (6)$$

et C_{p_x} peut alors être considérée comme indépendante de la température pour la gamme de température explorée. Par contre, nous notons une variation de C_{p_x} en fonction de la composition des solutions. Les valeurs expérimentales des chaleurs spécifiques pour les différentes fractions massiques en sels sont reportées dans le tableau III.

Sur la figure 7, nous avons représenté les variations de la chaleur spécifique en fonction de la fraction massique en sels. Ce graphique montre que cette chaleur décroît quand la fraction massique augmente. Les résultats obtenus sont traduits par la corrélation suivante:

$$C_{p_x} = 4,207 - 0,045 x + 2,213 \cdot 10^{-4} x^2 \quad (7)$$

valable pour la gamme de fraction massique en sels et de température correspondante explorées. Cette relation donne des valeurs de la chaleur spécifique avec une erreur comprise entre 1% et 7% suivant la composition.

Tableau III : Valeurs expérimentales de la chaleur spécifique.

x en (%)	10	20	30	40	45	47,5
C_{p_x} (kJ/kg°C)	3,83	3,43	2,88	2,86	2,72	2,44

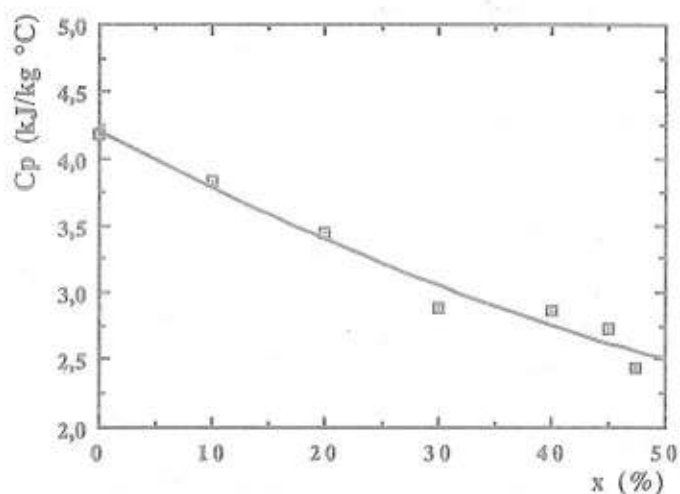


Fig 7 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de la fraction massique en sels.

6-2 Chaleur de dissolution.

Afin d'éviter la cristallisation des solutions salines et d'atteindre un niveau de concentration relativement élevé, nous avons fixé la température du calorimètre C80D à 90°C. Les deux sels anhydres et l'eau sont introduits séparément dans les deux compartiments, isolés par un joint de mercure, de la cellule de mesure. Quand l'équilibre thermique est atteint, on fait tourner, au moyen d'un dispositif de retournement, le calorimètre et on enregistre l'effet thermique résultant de la dissolution. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure 8 et regroupés dans le tableau IV.

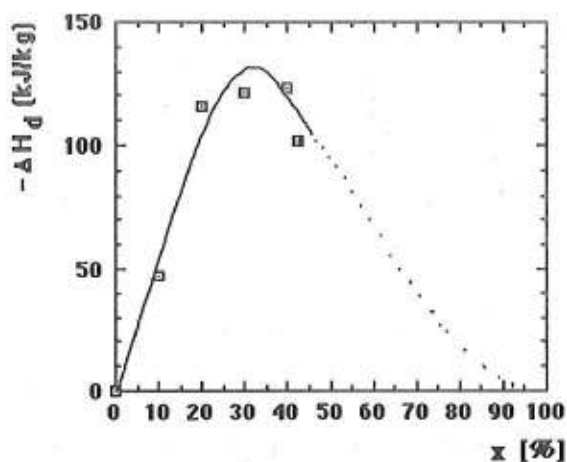


fig 8 : Variation de la chaleur de dissolution en fonction de la composition en sels.

Tableau IV : Valeurs expérimentales de ΔH_d.

x en (%)	10	20	30	40	42,5
-ΔH _d (kJ/kg)	46,81	116,35	121,04	122,82	101,54

Ces résultats ont été traduits par la corrélation suivante:

$$-\Delta H_d = -1,701 + 5,263 x + 5,985 \cdot 10^{-2} x^2 - 2,936 \cdot 10^{-3} x^3 \quad (8)$$

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 3% et 15% suivant la composition.

7- Pompe à chaleur.

7-1- Principe de fonctionnement.

Le cycle de pompe à chaleur dans sa configuration la plus simple, rappelé sur la figure 9, comporte les éléments suivants: l'évaporateur (E), l'absorbeur (A), le générateur de vapeur et de solution pauvre (G), le condenseur (C) ainsi que l'échangeur thermique solution riche-solution pauvre (E_C) et la pompe de circulation de solutions (p).

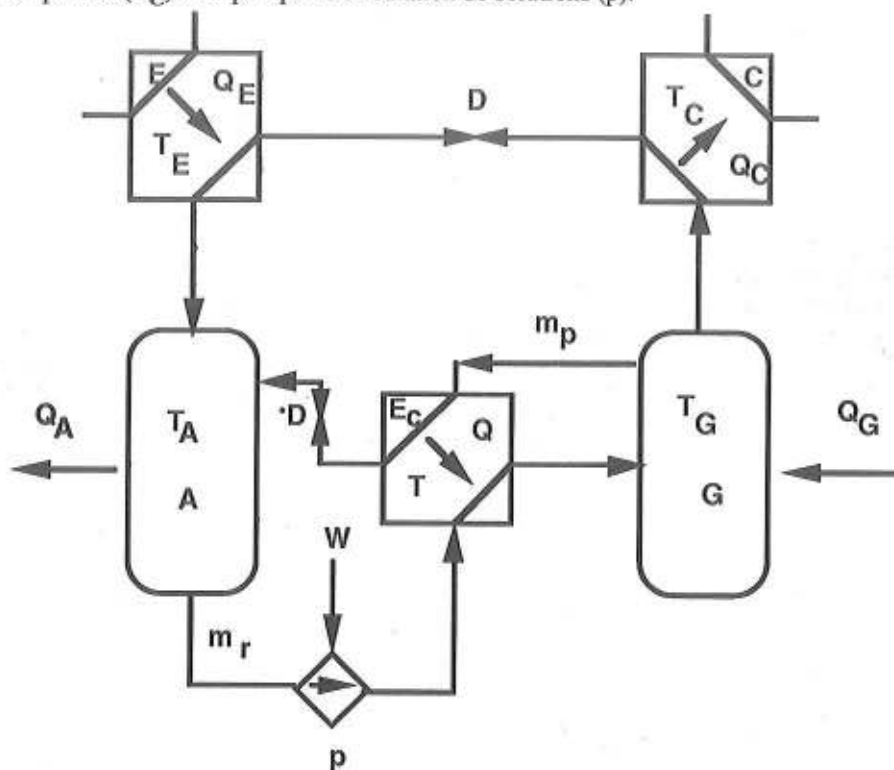


Fig 9: Pompe à chaleur à absorption

En fonctionnement, la vapeur de calorigène issue de l'évaporateur (E), qui consomme une puissance thermique Q_E , est absorbée dans l'absorbeur (A) en libérant une puissance thermique Q_A . Ces deux appareils travaillent à la même basse pression. La solution riche en calorigène est pompée au générateur (G) dans lequel la vapeur de calorigène est générée moyennant une puissance thermique Q_G . La solution pauvre est recyclée, après détente (D), à l'absorbeur au travers de l'échangeur (E_C) dans lequel elle cède de l'énergie à la solution riche. La vapeur à haute pression issue du générateur est condensée dans (C) en dégageant une puissance thermique Q_C , puis détendue de façon isenthalpe (D) avant son entrée à l'évaporateur.

Les niveaux de température de fonctionnement sont tels que:

$$t_E < t_C < t_A < t_G$$

ou encore

$$t_E < t_A < t_C < t_G$$

ou enfin

$$t_E < t_C = t_A < t_G$$

7-2- Effet de pompe à chaleur.

A partir des considérations simples sur les équilibres liquide-vapeur, il est possible de définir les conditions pour qu'il y ait effet de pompe à chaleur, soit:

- $T_A > T_E$

-la pression totale à l'absorbeur et à l'évaporateur sont identiques.

-la pression à l'absorbeur P_A correspondra à la pression partielle du calorigène pur.

- le calorigène est pur à l'évaporateur.

Dans ces conditions et en supposant que la chaleur de vaporisation L_V est indépendante de la température dans le domaine (T_E, T_A) , on peut écrire:

$$\ln(1/a_A) = \frac{L_V}{R} \left(\frac{T_A - T_E}{T_A T_E} \right) \tag{9}$$

L'effet de pompe à chaleur, donné par $(T_A - T_E)$, est d'autant plus important que a_A est faible et par suite les solutions à déviation négative par rapport à la loi de RAOULT sont intéressantes. Pour faire une comparaison des résultats, on a calculé les activités à partir des données de la tension de vapeur à une température égale à 70°C.

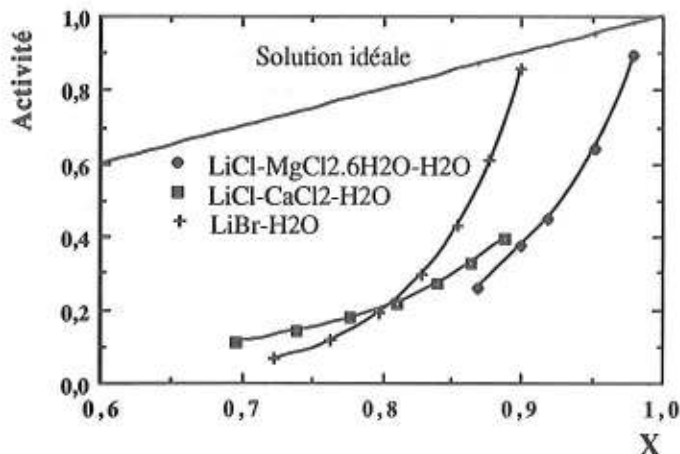


Fig 10 : Variation de l'activité en fonction de la fraction molaire en eau.

Sur la figure 10 on a représenté les variations de l'activité en fonction de la fraction molaire en eau. D'après cette figure, on remarque que le système LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O présente une large déviation négative par rapport à la loi de RAOULT et par suite un effet de pompe à chaleur important.

8 - Conclusion.

Les résultats obtenus montrent qu'il est souhaitable d'utiliser le système LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O dans un cycle à absorption. D'autre part, pour des fractions molaires supérieures à 0,85, l'effet de pompe à chaleur de ce système est du même ordre de grandeur que celui du système LiCl-CaCl₂-H₂O.

NOMENCLATURE.

a : Activité	(-)
Cp: Chaleur spécifique	(kJ/kgK)
H : Enthalpie	(kJ/kg)
L _v : Chaleur de vaporisation	(kJ/mol)
m : Débit massique	(kg/s)
Q : Puissance thermique	(kJ/s)
P : Pression	(Pa)
R : Constante des gaz parfaits	(J/K.mol)
t : Température	(°C)
T : Température	(K)
x : Fraction massique en sels	(-)
X : Fraction molaire	(-)
w : Masse	(kg)
W: Puissance électrique	(kW)

Lettres grecques.

ρ : Masse volumique	(kg/m ³)
μ : Viscosité	(kg/m s)
Δ : Différence	(-)

Indices.

A : Absorbé ou constituant A
C : Condenseur
d : Dissolution
E : Evaporateur
G : Générateur
P : Pauvre
r : Calorigène, riche
s : Solution
x : Composition en sels

REFERENCES.

- 1 G. CHARLOT: "Les méthodes de la chimie analytique". Masson, 491-492 (1966).
- 2 N. ISSHIKI: "Storage and generation of power and heat by aqueous solutions of salts". International seminar of thermo-chemical energy storage, Stockholm, january 6-7 1980.
- 3 A. BEN BRAHIM, M. PREVOST, R. BUGAREL: "Properties and performances of the system Calcium Chloride-Lithium Chloride-Water". International workshop on research activities on advanced heat pump. Technical University of Graz, octobre 1986.
- 4 L.A. Mc NEELY: " Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium bromide". ASHRAE Trans. 85, 413-434 (1979).