

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME TERNAIRE : LiCl-MgCl₂-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 juillet 1994, accepté en février 1995)

RESUME.

Le présent travail porte sur le choix et l'acquisition de certaines propriétés thermodynamiques du système ternaire LiCl-MgCl₂-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 des résultats montre que ce système présente un effet de pompe à chaleur comparable aux systèmes LiCl-CaCl₂-H₂O, LiBr-H₂O et LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O dans les gammes de composition massique en sels et de température suivantes:

$$0,20 \leq x \leq 0,50 \text{ et } 60 \leq \theta \leq 150 \text{ }^{\circ}\text{C respectivement.}$$

ABSTRACT.

In this work we present the choice and acquisition of thermodynamic data of the H₂O-MgCl₂-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. Analysis of these results shows that this system has a heat pump effect similar to the systems H₂O-CaCl₂-LiCl, H₂O-MgCl₂.6H₂O-LiCl and H₂O-LiBr in the following salts mass composition and temperature ranges:

$$0,20 \leq x \leq 0,50 \text{ and } 60 \leq \theta \leq 150 \text{ }^{\circ}\text{C respectively.}$$

I- 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 recherche et de développement de ces systèmes sont nombreux, notamment la recherche de nouveaux systèmes frigorigène et/ou calorigène-absorbant. Ces travaux montrent que les systèmes binaires tels que: CaCl₂-Eau, MgCl₂-Eau (réf.1,2), 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 celui-ci 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 (réf.5) et le second sur le système LiCl-MgCl₂-H₂O.

Ce travail concerne la fixation de la composition optimale du mélange des deux sels en déterminant leur rapport massique optimal puis la détermination de certaines propriétés thermodynamiques (tension de vapeur, masse volumique, viscosité, chaleur spécifique et chaleur de dissolution) du système obtenu en dissolvant dans l'eau différentes masses du mélange de ces

sels ayant cette composition.

Disposant des données thermodynamiques pour ce système et celles des systèmes $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$, disponibles dans la littérature, nous avons pu comparer l'effet de pompe à chaleur de ce système avec ceux des autres systèmes et voir la possibilité de son utilisation dans les cycles à absorption.

2 - Détermination du rapport optimal de sels.

Pour avoir un effet bénéfique de pompe à chaleur et une forte solubilité, la solution doit présenter une déviation négative par rapport à la solution idéale. Cette déviation se manifeste par un abaissement de la tension de vapeur. Le choix du rapport des sels doit correspondre à la plus faible tension de vapeur possible pour chaque condition de température et composition globale. Pour déterminer le rapport optimal de sels, nous avons fixé la composition massique globale en sels à 40% (composition relativement élevée qui correspond à une chaleur de dissolution importante et permet de travailler à température modérée sans risque de cristallisation) et pour chaque température de la solution on a fait varier le rapport (R) des sels et on note la tension de vapeur correspondante. Par la suite on a fixé la température ($\theta=100^\circ\text{C}$) et pour chaque composition globale en sels, on a fait varier le rapport (R) des sels et on note la tension de vapeur correspondante. Sur les figures 1-a et 1-b, on a représenté la variation de la tension de vapeur en fonction du rapport massique des deux sels pour différentes valeurs de température et composition globale en sels. D'après ces figures, on constate que la tension de vapeur passe par un minimum, pour l'ensemble des cas étudiés, pour un rapport massique des sels de 0,67. Ce rapport correspond à un mélange des deux sels de composition massique égale à 40% en LiCl.

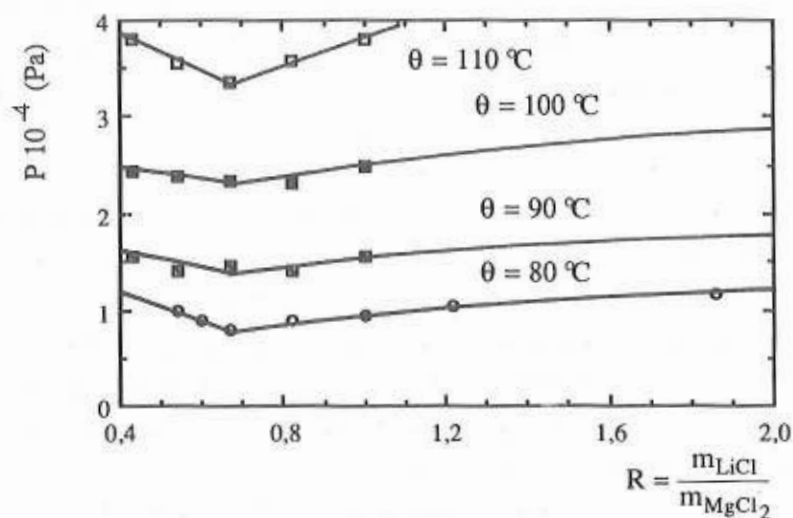


Figure 1-a: Variation de la tension de vapeur en fonction du rapport massique des sels pour des solutions à 40 % en masse en sels.

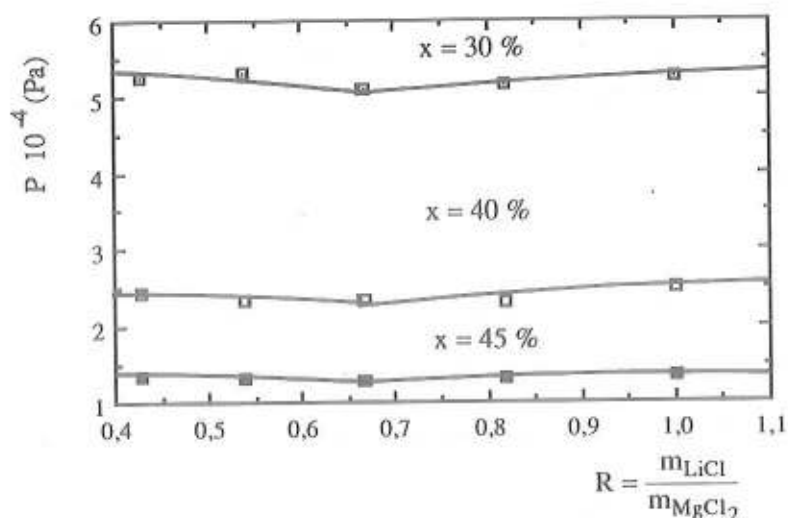


Figure 1-b: Variation de la tension de vapeur en fonction du rapport massique des sels pour des solutions à $\theta = 100$ °C.

3 - 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.

Tableau I: Résultats expérimentaux.

x en (%)	θ (°C)	P 10^{-4} (Pa)	x en (%)	θ (°C)	P 10^{-4} (Pa)	x en (%)	θ (°C)	P 10^{-4} (Pa)
20	60	1,450	40	90	1,450	50	130	3,450
	70	2,300		100	2,350		135	4,250
	80	3,400		110	3,650		140	5,100
	90	5,250		120	5,350		145	6,300
	100	7,800		130	7,700		150	7,350
30	70	1,715	45	110	2,300			
	80	2,734		120	3,700			
	90	3,950		130	5,300			
	100	6,080		140	7,800			
	110	8,600		145	9,000			

Les résultats expérimentaux obtenus pour le rapport massique des sels $R=0,67$ sont regroupés dans le tableau I pour les gammes de fraction massique globale (x) en sels et température (θ °C) suivantes:

$$0,20 \leq x < 0,50 \quad \text{et} \quad 60 \leq \theta \leq 150 \text{ °C}$$

3-1 Equilibre liquide-vapeur.

Sur la figure 2, nous avons représenté les variations logarithmiques des pressions d'équilibre 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:

$$A(x) = 25,182 - 4,173 \cdot 10^{-2} x + 2,35 \cdot 10^{-3} x^2 - 1,847 \cdot 10^{-5} x^3$$

$$B(x) = -5094,732 + 20,014 x - 1,260 x^2 + 5,587 \cdot 10^{-3} x^3$$

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 1% et 18 % suivant la composition.

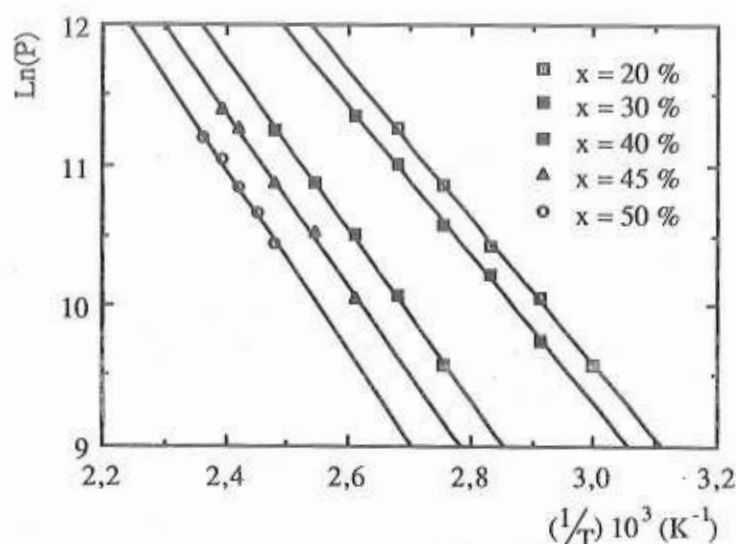


Figure 2: Variation de $\ln(P)$ en fonction de $(1/T)$.

3- 2 Droites de Duhring

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

$$\theta_s = A_1(x) + B_1(x) \theta_r \quad (2)$$

Les températures (θ_r) d'ébullition du fluide calorigène pur (eau) sont déterminées à partir de la relation exprimant la pression de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (réf.6) en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3. 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 (θ_s) avec une erreur relative comprise entre 0,52 % et 8,3 %. Les fonctions $A_1(x)$ et $B_1(x)$ sont données par:

$$A_1(x) = 0,140 - 3,104 \cdot 10^{-2} x + 5,076 \cdot 10^{-3} x^2 + 3,517 \cdot 10^{-4} x^3$$

$$B_1(x) = 0,999 + 3,129 \cdot 10^{-4} x + 3,718 \cdot 10^{-5} x^2 - 4,840 \cdot 10^{-7} x^3$$

valable pour:

$$60^{\circ}\text{C} \leq \theta_s \leq 150^{\circ}\text{C} \quad \text{et} \quad 20\% \leq x < 50\%$$

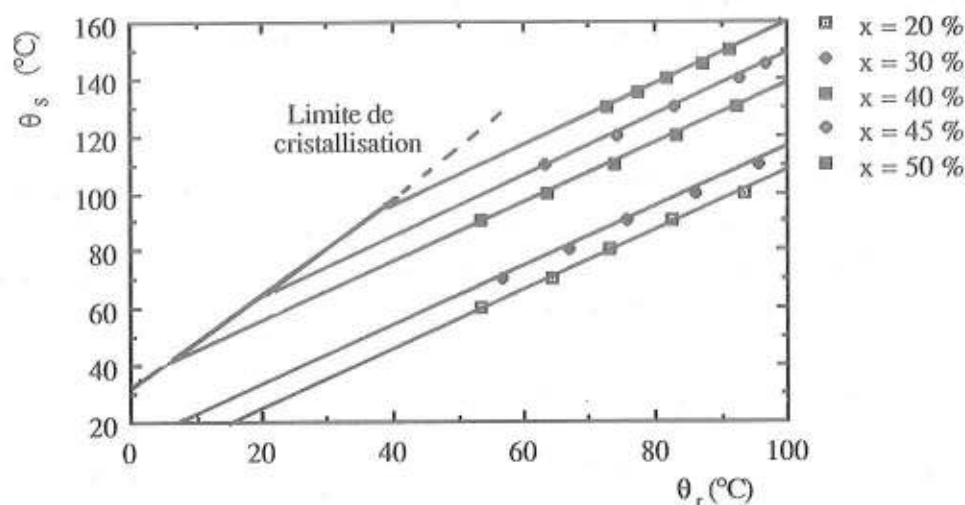


Figure 3: Droites de Duhring.

4- Limite de cristallisation.

La limite de cristallisation est déterminée en examinant la courbe de refroidissement de la solution $\theta = f(\text{temps})$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4 et reportés sur le tableau II. La comparaison de ces résultats avec ceux de la littérature (réf.7) montre une bonne concordance.

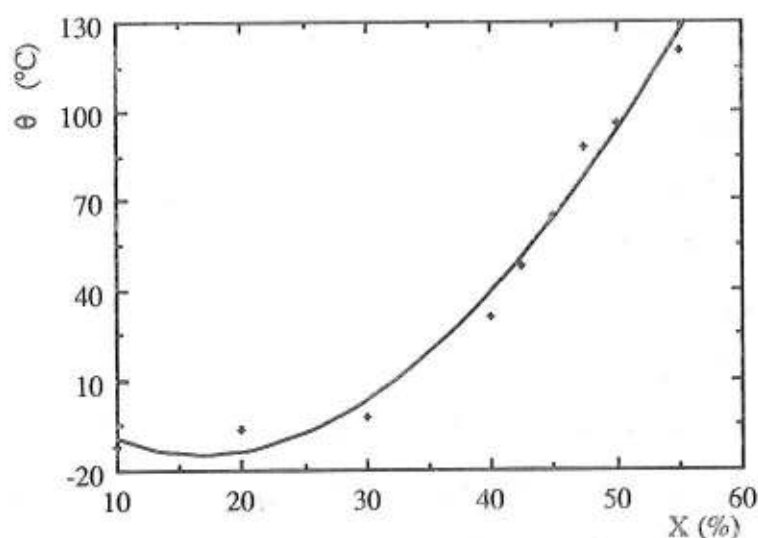


Figure 4: Variation de la température de cristallisation en fonction de la composition massique globale en sels.

3-1 Equilibre liquide-vapeur.

Sur la figure 2, nous avons représenté les variations logarithmiques des pressions d'équilibre 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:

$$A(x) = 25,182 - 4,173 \cdot 10^{-2} x + 2,35 \cdot 10^{-3} x^2 - 1,847 \cdot 10^{-5} x^3$$

$$B(x) = -5094,732 + 20,014 x - 1,260 x^2 + 5,587 \cdot 10^{-3} x^3$$

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 1% et 18 % suivant la composition.

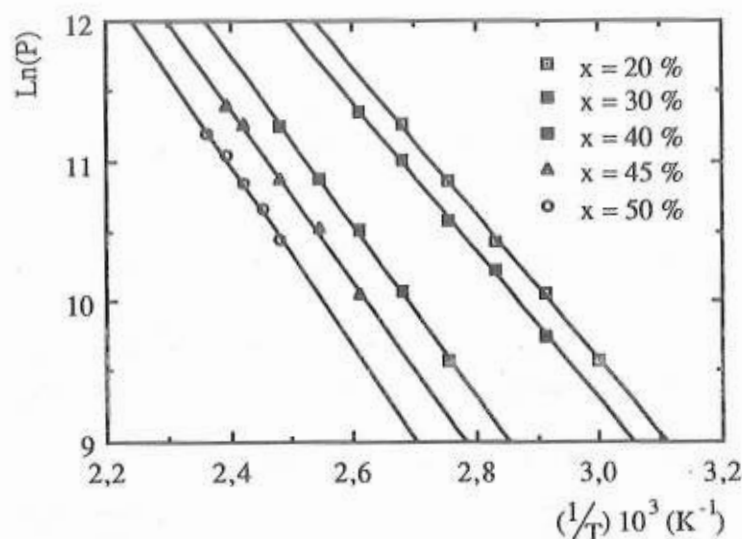


Figure 2: Variation de $\ln(P)$ en fonction de $(1/T)$.

3- 2 Droites de Duhring

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

$$\theta_s = A_1(x) + B_1(x) \theta_r \quad (2)$$

Les températures (θ_r) d'ébullition du fluide calorigène pur (eau) sont déterminées à partir de la relation exprimant la pression de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (réf.6) en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3. 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 (θ_s) avec une erreur relative comprise entre 0,52 % et 8,3 %. Les fonctions $A_1(x)$ et $B_1(x)$ sont données par:

$$A_1(x) = 0,140 - 3,104 \cdot 10^{-2} x + 5,076 \cdot 10^{-3} x^2 + 3,517 \cdot 10^{-4} x^3$$

$$B_1(x) = 0,999 + 3,129 \cdot 10^{-4} x + 3,718 \cdot 10^{-5} x^2 - 4,840 \cdot 10^{-7} x^3$$

valable pour:

$$60^{\circ}\text{C} \leq \theta_s \leq 150^{\circ}\text{C} \quad \text{et} \quad 20\% \leq x < 50\%$$

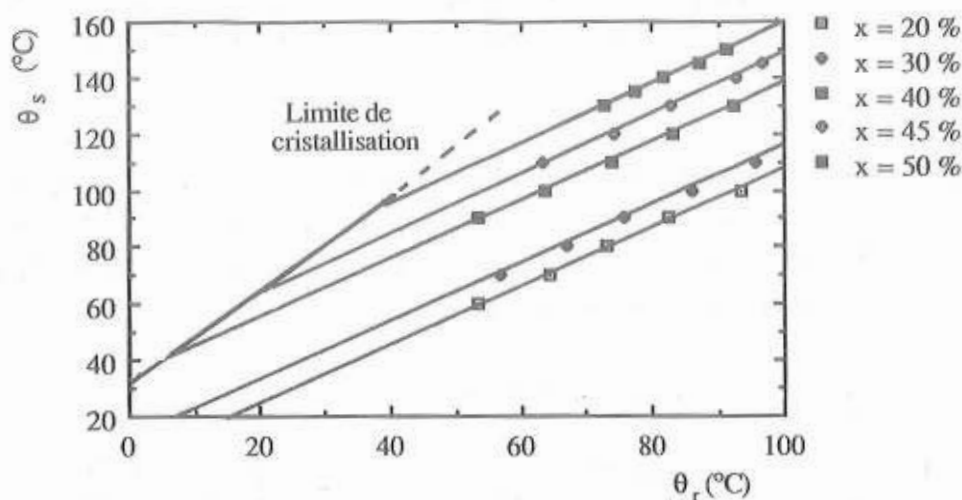


Figure 3: Droites de Duhring.

4- Limite de cristallisation.

La limite de cristallisation est déterminée en examinant la courbe de refroidissement de la solution $\theta = f(\text{temps})$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4 et reportés sur le tableau II. La comparaison de ces résultats avec ceux de la littérature (réf.7) montre une bonne concordance.

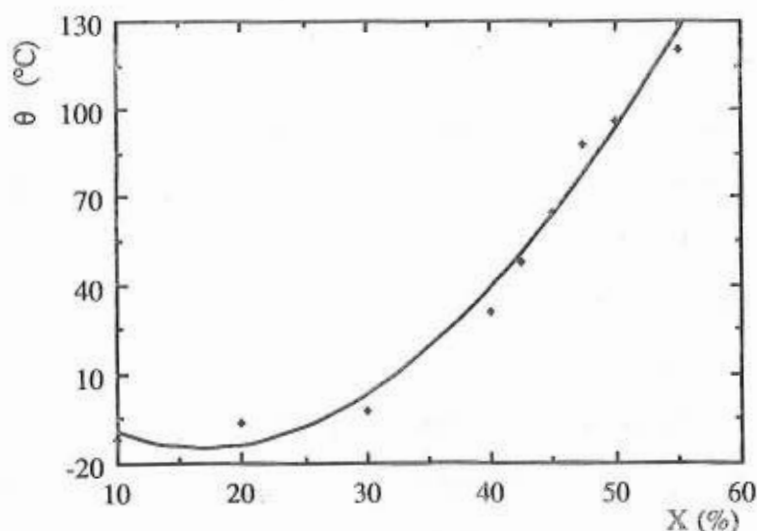


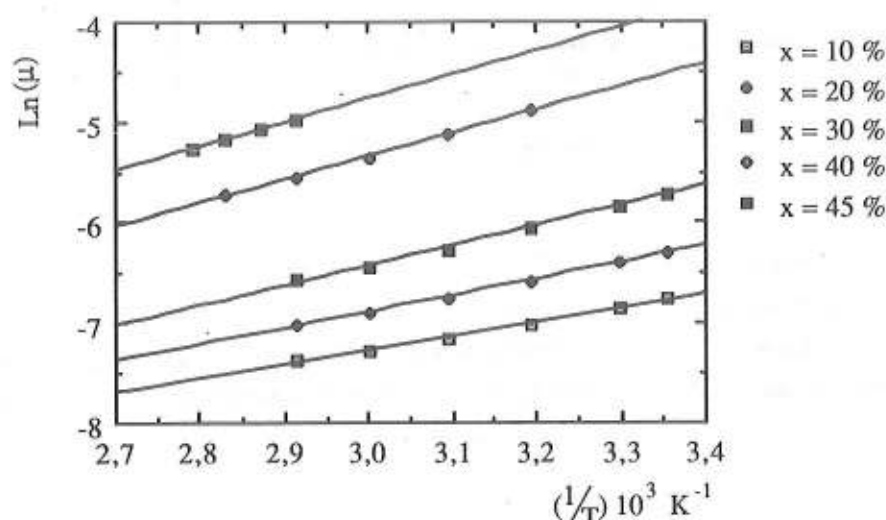
Figure 4: Variation de la température de cristallisation en fonction de la composition massique globale en sels.

Tableau II: Température de cristallisation.

x en (%)	10	20	30	40	42,5	45	47,5	50	55
θ (°C)	-12	-6,5	-2	31	48	65	88	96	120

5 - 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 5.

**Figure 5: 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 (kg/m s) et T en (K)

$$A(x) = -8,273 - 0,252 x + 3,803 \cdot 10^{-3} x^2$$

$$B(x) = 378,190 + 75,281 x - 0,681 x^2$$

Valable pour : $10\% \leq x \leq 45\%$ et $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$.

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 0,4% et 5% suivant la composition.

6- 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 6.

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

$$\rho = A_2(x) + B_2(x) \theta \quad (4)$$

avec:

$$A_2(x) = 1014,178 + 5,84 x + 3,792 \cdot 10^{-2} x^2$$

$$B_2(x) = -0,8224 + 8,448 \cdot 10^{-2} x - 3,795 \cdot 10^{-3} x^2 + 5,131 \cdot 10^{-5} x^3$$

$$10\% \leq x \leq 45\% \quad \text{et} \quad 25^\circ\text{C} \leq \theta \leq 95^\circ\text{C}$$

Cette relation donne des valeurs de la masse volumique avec une erreur relative comprise entre 0,01% et 0,8 % suivant la fraction massique en sels utilisée.

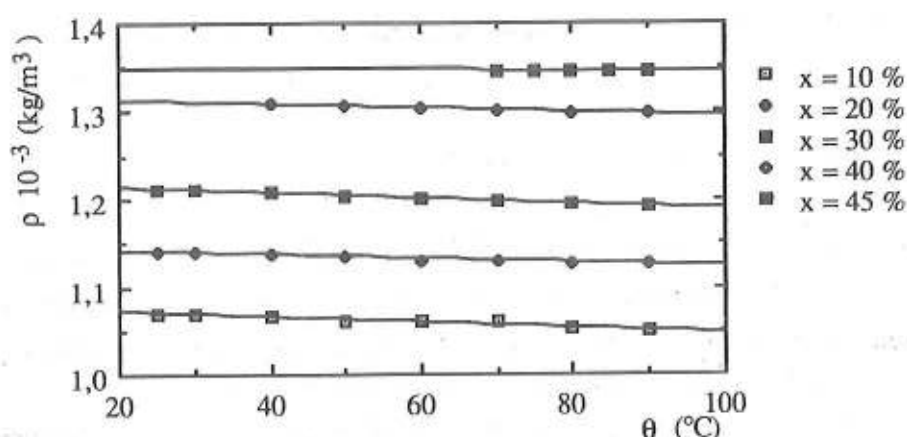


Figure 6: Variation de la masse volumique en fonction de la température.

7- 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.

7-1 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 pour la gamme de température 29-160,5 °C par incrément de l'ordre de 10°C et pour des compositions massiques globales en sels variant de 10 à 50 %.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7 sous la forme:

$$\left[\sum \frac{Q}{w} \right]_x = f(\theta), \text{ avec: } \left[\sum \frac{Q}{w} \right]_x = \int_{\theta_0}^{\theta} C_{p, x} d\theta \quad (5)$$

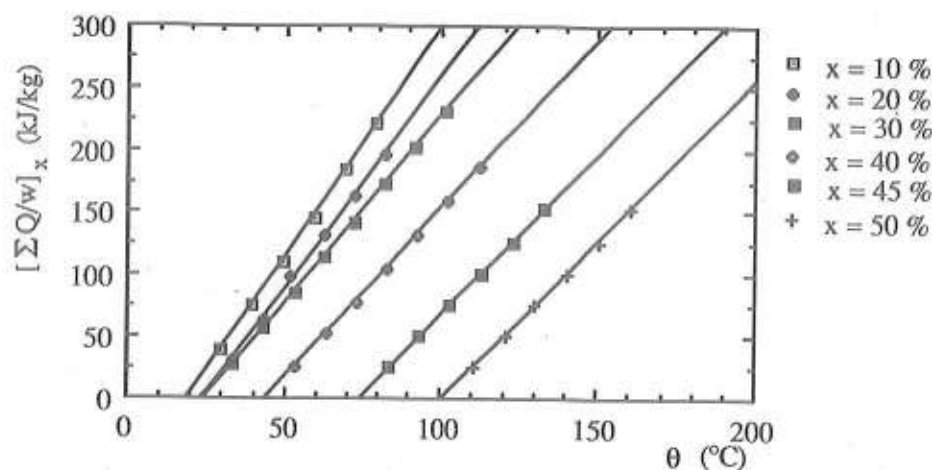


Fig 7: Variation de $\left[\sum \frac{Q}{w} \right]_x$ en fonction de la température.

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

$$\int_{\theta_0}^{\theta} C_{p, x} d\theta = A \theta + B \quad (6)$$

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 8, 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 en sels augmente. Les résultats obtenus sont traduits par la corrélation suivante:

$$C_{p, x} = 4,179 - 0,050 x + 3,435 \cdot 10^{-4} x^2 \quad (7)$$

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 0,2% et 2% suivant la composition.

Tableau III : Valeurs expérimentales de la chaleur spécifique.

x en (%)	10	20	30	40	45	50
$C_{p, x}$ (kJ/kgK)	3,669	3,366	2,985	2,708	2,579	2,588

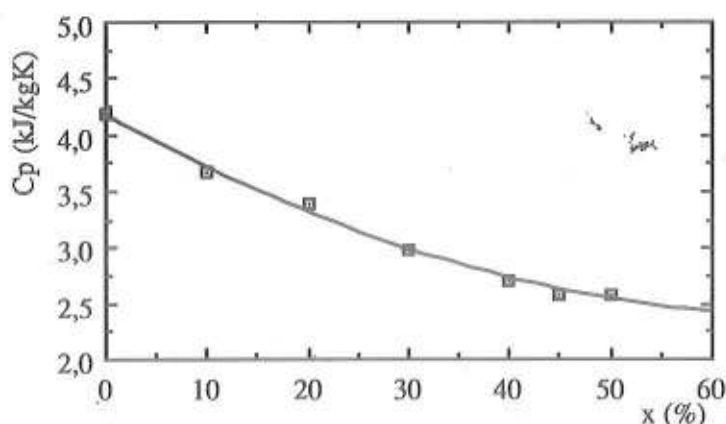


Figure 8: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la fraction massique en sels.

7-2 Chaleur de dissolution.

Afin d'éviter la cristallisation des solutions salines et afin 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 regroupés dans le tableau IV et représentés graphiquement sur la figure 9.

Tableau IV : Valeurs expérimentales de $-\Delta H_d$.

x en (%)	10	20	30	40	42,5	45
$-\Delta H_d$ (kJ/kg)	99,11	276,26	366,65	427,01	438,29	432,49

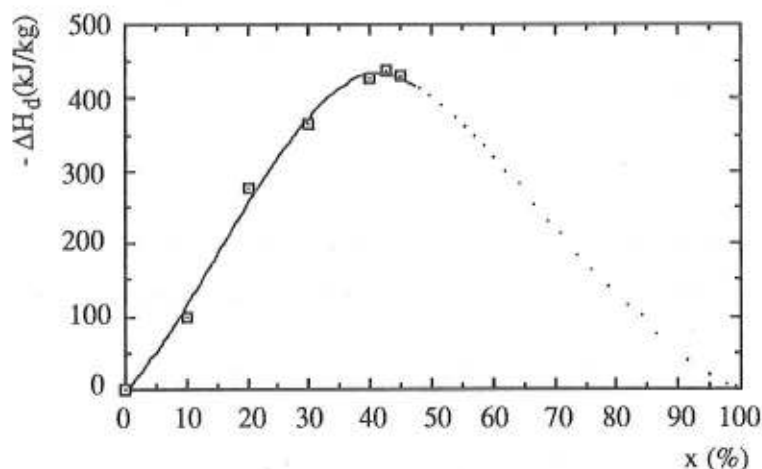


Figure 9: Variation de la chaleur de dissolution en fonction de la composition globale en sels.

Ces résultats ont été traduits par la corrélation suivante:

$$-\Delta H_d = -4,191 + 9,163 x + 0,324 x^2 - 6,967 \cdot 10^{-3} x^3 \quad (8)$$

Cette relation présente une déviation relative comprise entre 0,7% et 7% pour les fractions massiques variant de 10% à 45%.

8- Effet de pompe à chaleur.

L'effet de pompe à chaleur est d'autant plus important que l'activité du solvant 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.

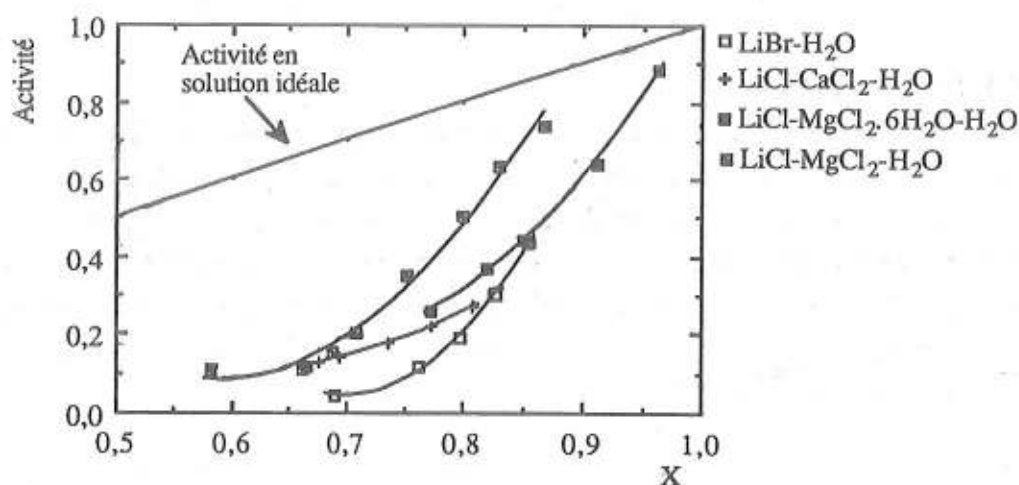


Figure 10: Variation de l'activité de l'eau en fonction de sa fraction molaire.

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

9 - Conclusion.

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'utiliser le système LiCl-MgCl₂-H₂O dans un cycle à absorption. D'autre part, pour des fractions molaires en eau inférieures à 0,7, ce système a un effet de pompe à chaleur du même ordre de grandeur que celui du système LiCl-CaCl₂-H₂O (réf.3) et le mélange de ses sels présentent une solubilité meilleure que le mélange des sels des autres systèmes.

NOMENCLATURE.

a	:Activité	(-)	H	:Enthalpie	(kJ/kg)
Cp	:Chaleur spécifique	(kJ/kgK)	L _v	:Chaleur de vaporisation	(kJ/mol)

m	:Débit massique	(kg/s)	x	:Fraction massique en mélange de sels	(-)
Q	:Puissance thermique	(kJ/s)	X	:Fraction molaire en eau	(-)
P	:Pression	(Pa)	w	:Masse	(kg)
R	:Constante des gaz parfaits	(J/K.mol)	W	:Puissance électrique	(kW)
θ	:Température	(°C)			
T	:Température	(K)			

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 CHARLOT G. "Les méthodes de la chimie analytique". Masson, 491-492 (1966).
- 2 ISSHIKI N. "Storage and generation of power and heat by aqueous solutions of salts". International Seminar of Thermochemical Energy Storage, Stockholm, january 6-7 -1980.
- 3 BEN BRAHIM A., PREVOST M., R. BUGAREL R. "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 Mc NEELY L. A. "Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium bromide". ASHRAE Trans. 85, 413-434 (1979).
- 5 CHAOUACHI B., KHIR T, BEN BRAHIM A. " Propriétés thermodynamiques du système ternaire LiCl-MgCl₂.6H₂O-H₂O". J.Soc Chim. de Tunisie, vol. 8, Décembre 1994.
- 6 ASHRAE. "Fundamentals Handbook". American Society of heating, refrigerating and air conditioning Engineers, pp.16-82, Inc. New York (1977).
- 7 LINKE W. F., SEIDELL A. " Solubilities of inorganic and metal organic compounds". American Chemical Society, pp. 394-395, vol II (1965).