

Etude des propriétés thermodynamiques de solutions salines dans le cadre d'un procédé de stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire

Emeline Lefebvre^{1,2}, Emilie Gagnière¹, Simona Bennici², Aline Auroux^{2*}, Denis Mangin^{1*}

¹ Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5007, LAGEP, Laboratoire d'automatique et de génie des procédés, CPE Lyon, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne, France

² Université de Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et de l'environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France

Résumé

Dans le cadre d'un procédé de stockage de l'énergie solaire, les propriétés thermodynamiques de différentes solutions salines ont été déterminées. Ce projet intervient à la suite des résultats intéressants obtenus avec une solution de bromure de lithium. Les sels sélectionnés pour cette étude sont les suivants : LiCl, ZnBr₂, ZnCl₂, KSCN, NaSCN, KCOOH, CH₃COOK, CH₃COONa et NaBr. Afin d'évaluer leur capacité d'absorption de la vapeur d'eau, leur pressions de vapeur ont été déterminés à différentes températures par un appareil commercial.

Nomenclature

p	Pression de vapeur	kPa
T	Température	K
R	Constante de gaz parfait	J/mol.K
ΔH	Variation de l'enthalpie de vaporisation	J/mol
ΔV	Variation du volume molaire	cm ³ /mol
ref	Etat de référence	-
eq	Etat d'équilibre	-

I. Introduction

L'utilisation de l'énergie solaire apparaît comme un moyen idéal pour diminuer l'utilisation des énergies fossiles ainsi que les émissions de CO₂. Cette énergie est inépuisable et facilement accessible. Ainsi, de nombreux procédés sont mis en place afin de stocker cette énergie à long terme en employant des matériaux thermochimiques [1] ou des procédés de stockage par chaleur latente [2] ou par réaction de sorption [3]. C'est cette dernière option qui a été employée dans cette étude. En été, l'énergie solaire déshydrate une solution saline faiblement concentrée dans un générateur et la vapeur d'eau créée est condensée via une source géothermique puis stockée dans une première cuve. Une seconde cuve va permettre le stockage de la solution saline fortement concentrée. L'innovation consiste à concentrer la solution au-delà de la cristallisation du sel afin d'augmenter la capacité de stockage. En hiver, l'eau précédemment condensée est vaporisée à basse température par une source

géothermique, puis absorbée par la solution saline concentrée. L'énergie calorifique dégagée par l'absorption est utilisée pour le chauffage de l'habitation.

Cette étude a été initialisée avec du bromure de lithium (LiBr) et de l'eau comme système absorbant-absorbat. Il a été montré que la cristallisation permettait de tripler la densité de stockage [4]. De plus, de nombreuses études ont mis en évidence les bonnes capacités d'absorption de cette solution saline permettant d'atteindre des rendements thermiques très intéressants dans ce procédé [5]. En revanche, ce sel présente deux inconvénients majeurs limitant son application dans un procédé industriel : une cristallisation dans le réservoir de stockage sous une forme dihydratée, limitant sa capacité de stockage et un prix élevé. D'autres systèmes ont été étudiés tels que $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, glycérine/ H_2O , $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$, dont les résultats obtenus ont été comparés à ceux de LiBr [6]. Il a ainsi été prouvé que la formation de cristaux augmentait la capacité de stockage mais également que l'énergie de désorption ainsi que les pertes énergétiques entre l'été et l'hiver augmentaient. Le but de ce travail est de déterminer d'autres couples présentant une forte aptitude à absorber la vapeur d'eau.

II. La sélection des solutions salines

Le choix de ces solutions salines a été gouverné par leur prix, une forte solubilité dans l'eau et un état faiblement hydraté du sel à faible température. Neuf sels ont été sélectionnés dans cette étude : LiCl, ZnBr_2 , ZnCl_2 , KSCN, NaSCN, KCOOH, CH_3COOK , CH_3COONa et NaBr. Les caractéristiques de ces différents sels sont présentées dans le tableau 1.

Sels anhydres	Formule	Solubilité (g/100g d'eau) [7]	Etat hydraté à 10°C [8]	Prix /tonne (pureté < 98.5%) [9]
Bromure de lithium	LiBr	181	2 H ₂ O	4700 €
Chlorure de lithium	LiCl	84	2 H ₂ O	5300 €
Bromure de zinc	ZnBr_2	488	2 H ₂ O	700 €
Chlorure de zinc	ZnCl_2	408	2.5 H ₂ O	600 €
Thiocyanate de potassium	KSCN	238	Anhydre	2500 €
Thiocyanate de sodium	NaSCN	151	2 H ₂ O	1100 €
Formate de potassium	KCOOH	331	/	1000 €
Acétate de potassium	CH_3COOK	269	1.5 H ₂ O	1000 €
Acétate de sodium	CH_3COONa	50	/	500 €
Bromure de sodium	NaBr	95	/	1000 €

Tableau 1 : Caractéristiques des sels sélectionnés

Les sels de lithium ont été fréquemment abordés dans des procédés d'absorption [10]. En effet, le lithium est fortement hydraté en solution aqueuse du fait de son petit rayon et de sa forte densité de charge [11]. Beaucoup d'études thermodynamiques [12-14] et informatiques [15-17] ont été basées sur LiBr justifiant ses bonnes performances dans des procédés d'absorption. Comme LiBr, LiCl présente des propriétés intéressantes dans ces procédés. Il apparait comme le sel le plus adapté comme desséchant avec une forte capacité de déshydratation sur une large gamme de concentration [18]. L'intérêt des sels de zinc dans ce

projet est justifié par des travaux précédents suggérant leur utilisation dans des systèmes ternaires voire quaternaires afin d'accroître les performances obtenues avec LiBr seul. Ainsi, différents systèmes tels que LiBr + ZnCl₂, LiBr + ZnBr₂, LiBr + LiCl + ZnCl₂ [14] [19-21] ont été étudiés. L'association de ZnCl₂ à LiBr semble être un choix intéressant comme inhibiteur de cristallisation dans certains procédés de pompes à chaleur comme le décrit Manago et al.[22]. ZnBr₂ semble présenter un intérêt dans ce procédé d'absorption dont il suggère l'association avec LiBr et prouve les avantages. De plus, Malik et al. [23] ont mis en évidence la fiabilité économique de ce système.

Concernant le thiocyanate de potassium, peu d'études ont été réalisées dans cette thématique. En revanche, l'application du thiocyanate de sodium dans un système de réfrigération par absorption a été envisagée en utilisant l'ammoniac comme absorbant [24]. Acuña et al. [25] ont calculé l'ensemble des paramètres procédés de chaque étape de ce procédé et ont prouvé sa haute performance.

L'utilisation du formate de potassium dans un système ternaire comme second réfrigérant a été suggéré par Aittomäki et al. [26] qui a comparé ses performances avec d'autres fluides tels que l'éthylène glycol ou le propylène glycol. Sa capacité d'absorption de la vapeur d'eau a également été prouvée par Riffat et al. [27] qui ont mesuré expérimentalement ses propriétés. En comparant ses propriétés avec celles de LiBr, KCOOH est présenté comme un substitut potentiel de LiBr. L'intérêt de ce sel dans des systèmes d'absorption a aussi été montré par Donate et al. [28] qui ont déterminé différentes propriétés thermodynamiques de celui-ci. Cette étude a été poursuivie dans d'autres articles [29-30] évaluant les bonnes capacités de ce sel en l'associant avec LiBr. L'emploi de sels d'acétate tels que l'acétate de potassium ou l'acétate de sodium dans des systèmes ternaires composés de LiBr et H₂O a montré leur efficacité dans la diminution de la pression de vapeur du système [29] [31]. Enfin, l'utilisation du bromure de sodium NaBr dans des procédés de stockage d'énergie a été étudiée en l'associant à NH₃ et/ou MnCl₂ [32] dans le cadre de sorption thermo-chimique.

La capacité d'absorption de la vapeur d'eau par une solution saline est caractérisée par la différence entre la pression de vapeur de l'eau pure et la pression de vapeur au-dessus des solutions salines. Dans ce travail, les pressions de vapeur des solutions salines ont été mesurées à l'aide d'un appareil commercial.

III. Les paramètres procédés

Le logarithme de la pression de vapeur dépend linéairement de la température conformément à la relation de Clapeyron.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (1)$$

Dans cette équation, P est la pression, T la température, ΔH l'enthalpie de vaporisation, ΔV la variation de volume. En considérant le système à l'équilibre et le comportement de la vapeur d'eau comparable à celui d'un gaz parfait, l'équation (1) devient :

$$p_{eq} = p_{ref} \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{eq}} \right)} \quad (2)$$

Dans notre procédé de stockage d'énergie inter-saisonnier, la température de condensation de la vapeur d'eau en été est choisie égale à 30°C et la température d'évaporation de cette eau en

hiver est fixée à 10°C (ce qui est permis grâce à la source géothermique). Ainsi, les pressions de travail dans la machine, qui correspondent à la pression de vapeur de l'eau à ces températures, sont respectivement égales à 4,2455 kPa en été et 1,2281 kPa en hiver [33]. La température des cuves de stockage en hiver (et donc la température du mélange solution/cristaux) a également été choisie à 10°C. Afin de comparer les aptitudes à absorber la vapeur d'eau de chaque solution saline, les pressions de vapeur ont donc été mesurées pour chaque solution avec une concentration proche de la saturation à 10°C.

IV. Expérimentation

Les sels étudiés ont été utilisés sous forme anhydre. Ils ont été fournis par Alfa Aesar ou Sigma Aldrich avec une pureté variant entre 99,9% et 99,99%. Tous les matériaux ont été utilisés dès réception. Les solutions salines ont été préparées avec de l'eau distillée et leur fraction massique déterminée par pesée.

Les mesures de pressions de vapeur ont été déterminées à l'aide d'un Eravap de Normalab. Son principe de fonctionnement est le suivant : la solution est placée par l'opérateur dans un analyseur d'où elle est ensuite aspirée puis transférée dans un piston. Ce dernier est alors mis à la température d'analyse souhaitée par un chauffage interne et la mesure de pression de vapeur est réalisée après stabilisation de l'ensemble. L'ensemble de l'installation, tuyaux et piston, est lavé vingt fois après chaque analyse et cinq fois avec la solution à analyser avant chaque expérimentation. Les expériences ont été réalisées de 10 à 80°C tous les 5°C. Le volume minimal de solution nécessaire pour chaque analyse est de 20mL.

V. Résultats et discussion

Les valeurs expérimentales des pressions de vapeur ont été tracées en fonction de la température (figure 1) pour chaque solution.

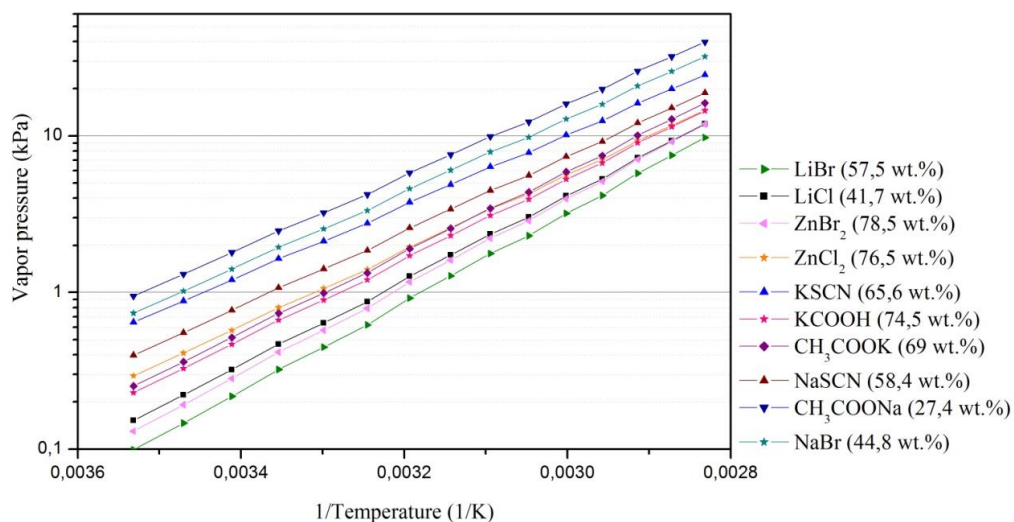


Figure 1 : Pressions de vapeur en fonction de l'inverse de la température des solutions étudiées (les fractions massiques des solutions sont environ égales aux solubilités des sels à 10°C).

A partir de ces mesures, les sels peuvent être classés suivant leur pression de vapeur dans l'ordre suivant :

$\text{LiBr} < \text{ZnBr}_2 < \text{LiCl} < \text{KCOOH} < \text{ZnCl}_2 < \text{CH}_3\text{COOK} < \text{NaSCN} < \text{KSCN} < \text{NaBr} < \text{CH}_3\text{COONa}$

Sur ce graphique, nous pouvons noter la faible pression de vapeur de LiBr expliquant sa large application dans les procédés d'absorption de la vapeur d'eau. Egalement, les sels présentant les meilleures aptitudes dans l'absorption de la vapeur d'eau en hiver (phase de décharge) sont : ZnBr_2 , LiCl, KCOOH, ZnCl_2 et CH_3COOK . En été, pour la désorption, ce classement reste inchangé. Les contraintes au niveau des températures sont toutefois moindres en été car les panneaux solaires peuvent aisément permettre d'atteindre des températures supérieures à 80°C .

Il est à noter que certains sels présentant une faible pression de vapeur, sont caractérisés par une forte solubilité dans l'eau dans la gamme de températures étudiées (ZnBr_2 , ZnCl_2 et KCOOH). La représentation de la pression de vapeur à 30°C en fonction de la solubilité à 10°C des différents sels permet de visualiser ces résultats en tenant compte de ce paramètre. Cette pression de vapeur est à comparer avec la pression de travail de la machine en hiver (tous les sels dont la pression de vapeur à 30°C est inférieure à 1,2281 kPa permettront d'atteindre au moins 30°C , côté chaud, lors du fonctionnement de la machine en hiver).

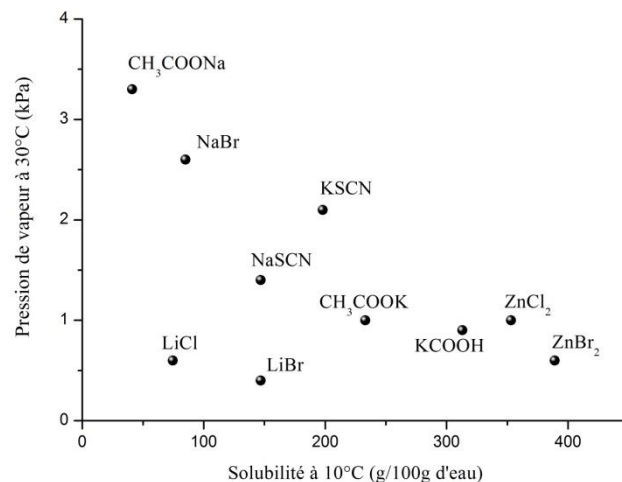


Figure 2 : Pression de vapeur à 30°C en fonction de la solubilité à 10°C

Il est à noter que les sels de lithium présentent des faibles pressions de vapeur pour des solubilités faibles. En revanche, la pression de vapeur des sels de zinc est basse avec des solubilités élevées.

Ainsi, LiCl présente les meilleures performances d'absorption dues à sa faible pression de vapeur pour une quantité de sel engagée minimale. Cependant, l'inconvénient majeur de ce sel est son prix dû à l'atome de lithium. Un compromis doit donc être réalisé en l'associant à un autre sel présentant également une faible pression de vapeur au dessus de la solution saturée et ne cristallisant pas dans les conditions opératoires. Ainsi, des systèmes ternaires tels que $\text{LiCl} + \text{ZnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{LiCl} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sont envisageables.

Conclusion

Afin de déterminer de nouveaux systèmes binaires dans un procédé d'absorption de la vapeur d'eau, les pressions de vapeur de neuf solutions salines ont été mesurées par un appareil commercial. Parmi les sels sélectionnés, ceux présentant les meilleures aptitudes pour l'absorption de la vapeur d'eau sont LiCl, ZnBr₂, ZnCl₂ et KCOOH. Le meilleur candidat parmi ces sels serait LiCl mais son emploi paraît peu viable en raison de son prix. KCOOH représenterait un meilleur compromis. L'étude va être complétée en élargissant la gamme de concentration des solutions salines afin de construire les diagrammes de Dühring qui permettront alors d'évaluer les densités d'énergie de stockage des différents sels.

Références

- [1] C. Wyman, J. Castle, F. Kreith, A review of collector and energy storage technology for intermediate temperature applications, *Solar Energy*, 24, 517-540, 1980
- [2] S.M. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I : heat storage materials and techniques, *Energy Conversion and Management*, 39, 1127-1138, 1998
- [3] D. Mugnier, V. Goetz, Energy storage comparison of sorption systems for cooling and refrigeration, *Solar Energy*, 71, 47-55, 2001
- [4] K.E. N'Tsoukpoe, N. Le Pierrès, L. Luo, Numerical dynamic and analysis of lithium bromide/water long term solar heat storage system, *Energy*, 37, 346-358, 2012
- [5] L. Hui, K.E. N'Tsoukpoe, N. Le Pierrès, L. Luo, Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples, *Energy Conversion and Management*, 52, 2427-2436, 2011
- [6] P. Tatsidjoudoug, N. le Pierrès, L. Luo, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 327-349, 2013
- [7] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, 2008-2009
- [8] J. Nyvlt, Solid-Liquid phase Equilibria, Elsevier Scientific Publishing Company, 182-204, 1977
- [9] Alibaba <<http://www.alibaba.com>> (accessed on 11.12.13)
- [10] D. Arzoz, P. Rodriguez, M. Izquierdo, Experimental study on the adiabatic absorption of water vapor into LiBr-H₂O solutions, *Applied Thermal Engineering*, 25, 797-811, 2005
- [11] J.I. Partanen, Re-evaluation of the thermodynamic activity quantities in aqueous solutions of silver nitrate, alkali metal fluorides and nitrites, and dihydrogen phosphate, dihydrogen arsenate and thiocyanate salts with sodium and potassium ions at 25°C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 2044-2062, 2011
- [12] A. De Lucas, M. Donate, J.F. Rodriguez, Absorption of water vapor into new working fluids for absorption systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 345-350, 2007
- [13] R. Lizarte, M. Izquierdo, J.D. Marcos, E. Palacios, Experimental comparison of two solar-driven air-cooled LiBr/H₂O absorption chillers : Indirect versus direct air-cooled system, *Energy and Buildings*, 62, 323-334, 2013

- [14] K. Wang, O. Abdelaziz, P. Kisari, E.A. Vineyard, State-of-the-art review on crystallization control technologies for water/LiBr absorption heat pumps, *International Journal of Refrigeration*, 34, 1325-1337, 2011
- [15] V.D. Papaefthimiou, D.C. Karampinos, E.D. Rogdakis, A detailed analysis of water-vapor absorption in LiBr-H₂O solution on a cooled horizontal tube, *Applied Thermal Engineering*, 26, 2095-2102, 2006
- [16] B. Bakhtiari, L. Fradette, R. Legros, J. Paris, A model for analysis and design of H₂O-LiBr absorption heat pumps, *Energy Conversion and Management*, 52, 1439-1448, 2011
- [17] R.J. Romero, W. Rivera, I. Pilatowsky, R. Best, Comparison of the modeling of a solar absorption system for simultaneous cooling and heating operating with an aqueous ternary hydroxide and with water/lithium bromide, *Solar Energy Materials & Cells*, 70, 301-308, 2001
- [18] P. Grandhidasan, A.M. Mohandes, Predictions of vapor pressures of aqueous desiccants for cooling applications by using artificial neural networks, *Applied Thermal Engineering*, 28, 126-135, 2008
- [19] D. Aronson, Absorption refrigeration system, *United States Patent Office*, 3,478,530, Nov. 18, 1969
- [20] R. Saravanan, M.P. Maiya, Thermodynamic comparison of water-based working fluid combinations for a vapor absorption refrigeration system, *Applied Thermal Engineering*, 18, 553-568, 1998
- [21] J.S. Kim, H. Lee, S.I. Yu, Absorption of water vapor into lithium bromide-based solutions with additives using a simple stagnant pool absorber, *International Journal of Refrigeration*, 22, 188-193, 1999
- [22] A. Manago, Y. Ohuchi, H. Nonaka, S. Itoh, H. Ohtoshi, Development of a gas-fired absorption heat pump 1984, In : Presented at International Gas Research Conference, 1984
- [23] I.H. Malik, M.A. Siddiqui, Economic feasibility and performance study of a solar-powered absorption cycle using some aqueous salt solutions, *Journal of Solar Energy Engineering*, 119, 31-34, 1997
- [24] D-W. Sun, Comparison of the performances of NH₃-H₂O, NH₃-LiNO₃ and NH₃-NaSCN absorption refrigeration systems, *Energy Conversion and Management*, 39, 357-368, 1998
- [25] A. Acuña, N. Velázquez, J. Cerezo, Energy analysis of a diffusion absorption cooling system using lithium nitrate, sodium thiocyanate and water as absorbent substances and ammonia as the refrigerant, 51, 1273-1281, 2013
- [26] A. Aittomäki, A. Lahti, Potassium formate as a secondary refrigerant, *International Journal of Refrigeration*, 20, 276-282, 1997
- [27] S.B. Riffat, S.E. James, W. Wong, Experimental analysis of the absorption and desorption rates of HCOOK/H₂O and LiBr/H₂O, *International Journal of Energy Research*, 22, 1099-1103, 1998
- [28] M. Donate, L. Rodriguez, A. De Lucas, J. F. Rodriguez, Thermodynamic evaluation of new absorbent mixtures of lithium bromide and organic salts for absorption refrigeration machines, *International Journal of Refrigeration*, 29, 30-35, 2006
- [29] A. De Lucas, M. Donate, J. F. Rodriguez, Absorption of water vapor into new working fluids for absorption refrigeration systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 345-350, 2007

- [30] S. Misha, S. Mat, M.H. Ruslan, K. Sopian, Review of solid/liquid desiccant in the drying applications and its regeneration methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4686-4707, 2012
- [31] J. Sun, L. Fu, S. Zhang, A review of working fluids of absorption cycles, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1899-1906, 2012
- [32] T. Li, R. Wang, J.K. Kiplagat, A target-oriented solid gas thermochemical sorption heat transformer for integrated energy storage and energy upgrade, *Thermodynamics and Molecular-scale Phenomena*, 59, 1334-1347, 2013
- [33] J.A. Goff, S. Gratch, Low pressures properties of water from -160 to 212 F, *Transaction of American Society of Heating and Ventilating Engineering*, 52, 95, 1946