



HAL
open science

Modélisation d'un système frigorifique à absorption-diffusion

Denis Clodic

► **To cite this version:**

Denis Clodic. Modélisation d'un système frigorifique à absorption-diffusion. Sciences de l'ingénieur [physics]. École nationale supérieure des mines de Paris, 1990. Français. NNT : 1990ENMP0303 . tel-03365997

HAL Id: tel-03365997

<https://pastel.hal.science/tel-03365997>

Submitted on 5 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

153 704

~~CONFIDENTIEL~~
18/08/01

CCL TH 1183

THESE

1990ENMP303

présentée à : l'ÉCOLE DES MINES DE PARIS

par : Denis CLODIC

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN ÉNERGETIQUE

ÉCOLE NATIONALE
SUPÉRIEURE DES
MINES
BIBLIOTHÈQUE

**MODELISATION D'UN
SYSTEME FRIGORIFIQUE
A ABSORPTION-DIFFUSION**

soutenu le 14 Décembre 1990 devant le jury composé de:

MM. Paul REBOUX Président, rapporteur
Maxime DUMINIL, rapporteur
Gérard CABANE, examinateur
Jacques CHERON, examinateur
Robert DEHAUSSE, examinateur
Renaud GICQUEL, examinateur
Pierre LEGOFF, examinateur

THESE

présentée à : l'ÉCOLE DES MINES DE
PARIS

par : Denis CLODIC

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN ENERGETIQUE

ÉCOLE NATIONALE
SUPÉRIEURE DES
MINES
BIBLIOTHÈQUE

**MODELISATION D'UN
SYSTEME FRIGORIFIQUE
A ABSORPTION-DIFFUSION**

soutenu le 14 Décembre 1990 devant le jury composé de:

MM. Paul REBOUX Président, rapporteur
Maxime DUMINIL, rapporteur
Gérard CABANE, examinateur
Jacques CHERON, examinateur
Robert DEHAUSSE, examinateur
Renaud GICQUEL, examinateur
Pierre LEGOFF, examinateur

DOCUMENT CONFIDENTIEL

REMERCIEMENTS

On a coutume de dire que le travail scientifique n'est plus l'oeuvre de chercheurs solitaires. Ainsi cette thèse n'aurait pu être ce qu'elle est, sans l'agrégation du travail et de l'attention de nombreuses personnes.

Voici l'ensemble des personnes auquel je présente de très sincères remerciements :

M. Robert DEHAUSSE, la précision de ses conseils, le soin de ses relectures, la clarté de ses propositions ont apporté, aussi bien à la réalisation des prototypes qu'aux arguments de cette thèse, des qualités originales et précieuses.

Jean-Claude LOYER, ami de longue date, a réalisé les protocoles expérimentaux sur les agrégats chargés. Il a aussi participé intensément à la mise au point des mesures de composition. Son soin et sa ténacité ont permis le plus difficile: que les résultats viennent en temps voulu.

Franck FAYOLLE, s'est dépensé sans compter, tant sur les mesures par similitude que pour tout ce qui concerne la réalisation des diagrammes et l'ensemble des illustrations. Les conseils de Chantal SIRI pour la maquette, les relectures attentives d'Anne-Marie POUGIN et le soin de Franck sont les sources de la qualité d'édition de ce texte.

André GALAIS et M.G. FORTUNATO ont consacré leur connaissance et leur talent à la résolution d'un problème délicat. Ils nous ont initiés, avec une grande bienveillance, à leur technique spectrométrique. Notre collaboration est marquée par la réalisation d'un dispositif original de mesure.

Khalil El KHOURY m'a consacré un temps précieux pour utiliser au mieux Patran®. Sa disponibilité et sa rapidité ont permis de résoudre aisément le passage des formulations générales à l'exécution informatique.

Marc BAUDIER, a participé à plusieurs reprises aux travaux de l'équipe. On lui doit en particulier, l'agrégation des modules de calcul permettant les calculs du mélange hydrogène-ammoniac.

Philippe DEWITTE m'a aidé de manière indirecte, mais précieuse: sauvegarder mon temps de réflexion, en me remplaçant dans plusieurs réunions.

Philippe CALVET, informaticien du Centre, a assuré efficacement et avec soin les sorties graphiques de Patran®.

Autour de cet ensemble de personnes directement impliquées dans le projet, plusieurs responsables ont permis que ces efforts se déploient:

M. Paul REBOUX, m'a accueilli dans ce laboratoire, il y a six ans, et a toujours manifesté intérêt et bienveillance pour mes activités; je le remercie d'accepter de présider ce jury.

M. Renaud GICQUEL, directeur du Centre, apprécie les orientations de mes travaux et m'accorde une confiance qui m'honore pour la poursuite de mes activités dans le Centre d'Energétique.

Jérôme ADNOT, a su assumer les risques d'investissements sur la mise au point d'un produit difficile, qui est à la base de cette thèse.

M. Maxime DUMINIL, est certainement le professeur qui a déclenché chez moi, un enthousiasme certain pour les systèmes frigorifiques à absorption. Depuis six ans il a toujours suivi avec attention, conseillé avec précision mes travaux. Je souhaite que nos nombreuses collaborations continuent à être fructueuses.

M. Gérard CABANE nous à permis d'obtenir une aide ANVAR, sans laquelle rien de ceci ne se serait réalisé. Au-delà de ses fonctions, il a manifesté un intérêt personnel au développement de ce projet, ses visites régulières sont un plaisir renouvelé.

M. René MARTIN, l'industriel qui est venu nous voir avec un problème à résoudre un jour de Janvier 1986, a toujours ma sympathie pour sa passion non démentie pour le procédé d'absorption-diffusion. Je lui souhaite de parvenir à la réalisation, directe ou indirecte, du projet industriel qui lui tient à coeur.

M. Pierre LEGOFF, me fait l'honneur et le plaisir d'être de ce jury ; ses écrits, ses conférences ont toujours constitué pour moi des moments d'intense réflexion. Sa passion et son entrain sont communicatifs.

M. Jacques CHERON, manifeste toujours un grand intérêt pour tout ce qui touche à l'absorption et aux mélanges en général. Je suis honoré qu'il ait accepté d'être de ce jury.

Depuis Août 1989, l'essentiel de mes loisirs a été consacré à ces travaux. Anne, ma femme, a fait preuve de patience, d'attention, de sollicitude. Sa contribution immatérielle a été essentielle.

RESUME

Un agrégat à absorption-diffusion, ensemble d'échangeurs produisant du froid, a été développé. Il permet de refroidir les deux compartiments d'un réfrigérateur-congélateur de 280 litres, respectant la norme 4 étoiles. Les fluides utilisés sont une solution eau-ammoniac et un gaz auxiliaire: l'hydrogène. Une conception originale de répartition de la chaleur par caloducs permet de régler d'une part, le débit de solution, d'autre part les compositions de pied et de tête de la colonne de rectification.

Deux circulations essentielles permettent la production du froid: celle des solutions et celle du mélange gazeux. Ces deux circulations se produisent sans fourniture d'énergie mécanique externe. L'un des objets des travaux consiste dans la compréhension des mécanismes de ces circulations.

Des méthodes de calcul ont été développées, elles s'appuient sur un nombre limité de données expérimentales. Certaines de ces données sont difficiles à acquérir. Une méthode de mesure de fraction molaire en phase gazeuse a été développée avec le laboratoire de physique de l'E.N.S. à Cachan. Elle permet de connaître les compositions extrêmes d'ammoniac gazeux dans l'hydrogène, à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur.

SOMMAIRE

pages

NOMENCLATURE	10
INTRODUCTION - Présentation de l'étude.....	13
Chapitre I - Fonctionnement d'un agrégat à absorption-diffusion.....	15
1-1 Un appareil tritherme	
1-2 Un appareil sans apport externe d'énergie mécanique	
1-3 Une colonne de distillation	
1-4 Un refroidissement prononcé	
1-5 L'évaporation diffusive	
1-6 La circulation gazeuse	
1-7 Un système complexe, robuste, performant	
 PARTIE I : Production de l'ammoniac et débits des solutions	
Chapitre II - Le tube thermo-pompe	29
2-1 Bilans aux frontières	
2-2 Configuration de l'écoulement	
2-3 Limites de l'écoulement "bouchon complet"	
2-4 Résultats d'expériences	
Chapitre III - Le rebouilleur et la colonne de rectification	43
3-1 Colonne de rectification non adiabatique	
3-2 Colonne de distillation complète	
3-3 Conception originale utilisant des caloducs	
 PARTIE II : Evaporation de l'ammoniac et débits gazeux	
Chapitre IV - La circulation gazeuse - Approche globale	63
4-1 Détermination des pertes de charge	
4-2 Un invariant en régime établi : le débit d'hydrogène	
Chapitre V - L'évaporateur à co-courant	73
5-1 Ecoulement liquide à frontière libre	
5-2 Ecoulement gazeux	
5-3 Equations de conservation et résolution	
Chapitre VI - Circuit à contre-courant	93
6-1 Transferts d'hydrogène	
6-2 Débit gazeux à dériver, masse d'ammoniac à évaporer	

Chapitre VII - L'absorbeur	103
7-1 Singularités d'un absorbeur diffusif	
7-2 Un mélange gazeux ternaire	
7-3 Calcul de la puissance échangée	
7-4 Champs de vitesses des écoulements liquide et gazeux	
7-5 Mesures par spectrométrie en phase gazeuse	
Chapitre VIII - Le circuit gaz pauvre et l'échangeur inférieur des gaz	119
8-1 Rectification du mélange ternaire	
8-2 Refroidissement du gaz pauvre	
8-3 Variations de l'abscisse de fin d'évaporation	
Chapitre IX - La circulation gazeuse.....	131
9-1 Mesure des charges thermiques des compartiments	
9-2 Calculs et mesures de la vitesse moyenne	
9-3 Résolution de proche en proche	
9-4 Bilans par tronçon et champ de vitesses	
9-5 Synthèse : équilibre gravitaire global du circuit	
CONCLUSIONS.....	159
BIBLIOGRAPHIE.....	163
.....	
Annexe 1 - Propriétés thermodynamiques des mélanges eau-ammoniac et hydrogène-ammoniac.....	167
1. Mélange eau - ammoniac	
2. Mélange hydrogène - ammoniac	
3. Relation générale	
4. Mélange de gaz parfaits	
5. Mélange de gaz réels	
6. Mélange idéal de gaz réels	
Annexe 2 - Calculs des propriétés de transport de mélanges binaires et ternaires comportant des corps polaires	175
1. Viscosité	
2. Conductivité thermique	
3. Coefficient de diffusion	

NOMENCLATURE

a	: diffusivité thermique	m^2/s
c	: concentration	kg/m^3
d	: diamètre	m
D	: coefficient de diffusion	m^2 /s
\dot{G}	: flux massique	$kg/m^2.s$
h	: coefficient d'échange thermique	$W/m^2.K$
h	: hauteur	m
h	: enthalpie massique	kJ/kg
J	: flux massique diffusif	$kg/s.m^2$
l	: longueur	m
L	: libre parcours moyen	m
L_v	: chaleur latente	kJ/kg
\dot{m}	: débit massique	kg/s
m	: masse	kg
M	: masse molaire	$g/mole$
n	: flux massique total	$kg/s.m^2$
n	: rapport de mélange	kg/kg
P	: pression	Pa
Q	: puissance	W
Q	: débit-volume	m^3/s
q''	: flux thermique	W/m^2
s	: section	m^2
s	: entropie massique	$kJ/kg.K$
t	: temps	s
T	: température	K
v	: vitesse	m/s
ν	: volume massique	m^3/kg
x	: fraction molaire liquide	mole/mole
X	: titre massique	kg/kg
X_v	: titre volumique	m^3/m^3
y	: fraction molaire gazeuse	mole/mole
z	: fraction molaire globale	mole/mole
Z	: facteur de compressibilité	
x, y, z	: composantes dans le repère cartésien	m

Constantes :

g	: accélération de la pesanteur	m/s ²
k	: constante de Boltzmann	J/K
N	: nombre d'Avogadro	
R	: constante des gaz parfaits	J/K.mole

Lettres grecques :

α	: taux de vide	m ³ /m ³
λ	: conductivité thermique	W/m.K
ω	: fraction massique	kg/kg
μ	: viscosité	Pa.s
μ	: moment dipolaire	debye
ν	: viscosité cinématique	m ² /s
ρ	: masse volumique	kg/ m ³
σ	: diamètre de collision	m
τ	: contrainte de cisaillement	N/m ²

Indices :

f	: frigorigène
i	: constituant
l	: liquide
r	: riche
p	: pauvre
v	: vapeur
0	: hydrogène
1	: ammoniac
2	: eau

Exposants :

[']	: liquide
-----	-----------

INTRODUCTION

Un produit et une thèse

Les travaux qui ont permis la rédaction de cette thèse se sont déroulés en deux étapes distinctes. La première phase, qui a duré deux ans, a consisté à concevoir un réfrigérateur à partir d'un cahier des charges industriel. C'est un réfrigérateur-congélateur de 280 litres dont 50 litres en congélation; ses performances doivent être identiques quelle que soit la source de chaleur: résistance électrique, brûleur à gaz ou à pétrole. Il doit respecter la norme Iso 4 étoiles, ce qui en fait un cas unique pour un fonctionnement au gaz ou au pétrole.

Un budget d'un peu plus de deux millions de francs a permis de réaliser treize prototypes, les huit derniers ayant des performances similaires. Cette étape s'est conclue par le passage d'un prototype aux essais de la norme NF D38-311 et suivantes, définissant les réfrigérateurs 4 étoiles. Un livre de procédés a été remis à l'industriel. Ce document consigne l'ensemble des règles nécessaires à l'obtention de performances stables et reproductibles pour une production de série.

La conception de l'agrégat a consisté à s'inspirer de solutions techniques performantes tombées dans le domaine public et à renouveler partiellement ce problème technique "vieux" d'une soixantaine d'années. Une conception originale de bouilleur utilisant des caloducs a été développée, permettant une plus grande maîtrise des transferts de chaleur au bouilleur. La conception de l'agrégat, séparable de l'armoire frigorifique, rend ce produit plus facilement exportable vers son marché principal: les pays à réseau électrique peu dense.

Ces travaux ont été l'occasion de rencontrer de multiples difficultés tant d'interprétation scientifique que de réalisation pratique. Pendant la phase de conception, les délais impartis à l'étude n'ont pas toujours permis d'approfondir certaines questions, une solution trouvée laissait de côté des esquisses potentiellement intéressantes. Les paramètres d'influence des débits gazeux et liquide, les couplages entre ces débits nous ont paru des questions de fond pouvant donner matière à thèse.

La deuxième étape s'est, elle aussi, déroulée sur deux ans, et a consisté en des études approfondies sur certains des composants du système. Une des originalités du dimensionnement des échangeurs est que la fixation des dimensions, le couplage mutuel de certains échangeurs déterminent - pour des compositions liquides et gazeuses - non seulement les puissances échangées, ce qui est classique, mais aussi les débits eux-mêmes, et c'est tout à fait spécifique.

Le développement du réfrigérateur nous a obligé à connaître les principaux paramètres d'influence de tous les composants. Le travail de thèse nous a fait centrer notre effort sur la compréhension des difficultés majeures : l'ajustement des débits et des compositions.

Chapitre I

Fonctionnement d'un agrégat à absorption-diffusion

- 1-1 Un appareil tritherme
- 1-2 Un appareil sans apport externe d'énergie mécanique
- 1-3 Une colonne de distillation
- 1-4 Un refroidissement prononcé
- 1-5 L'évaporation diffusive
- 1-6 Circulation gazeuse
- 1-7 Un système complexe, robuste, performant

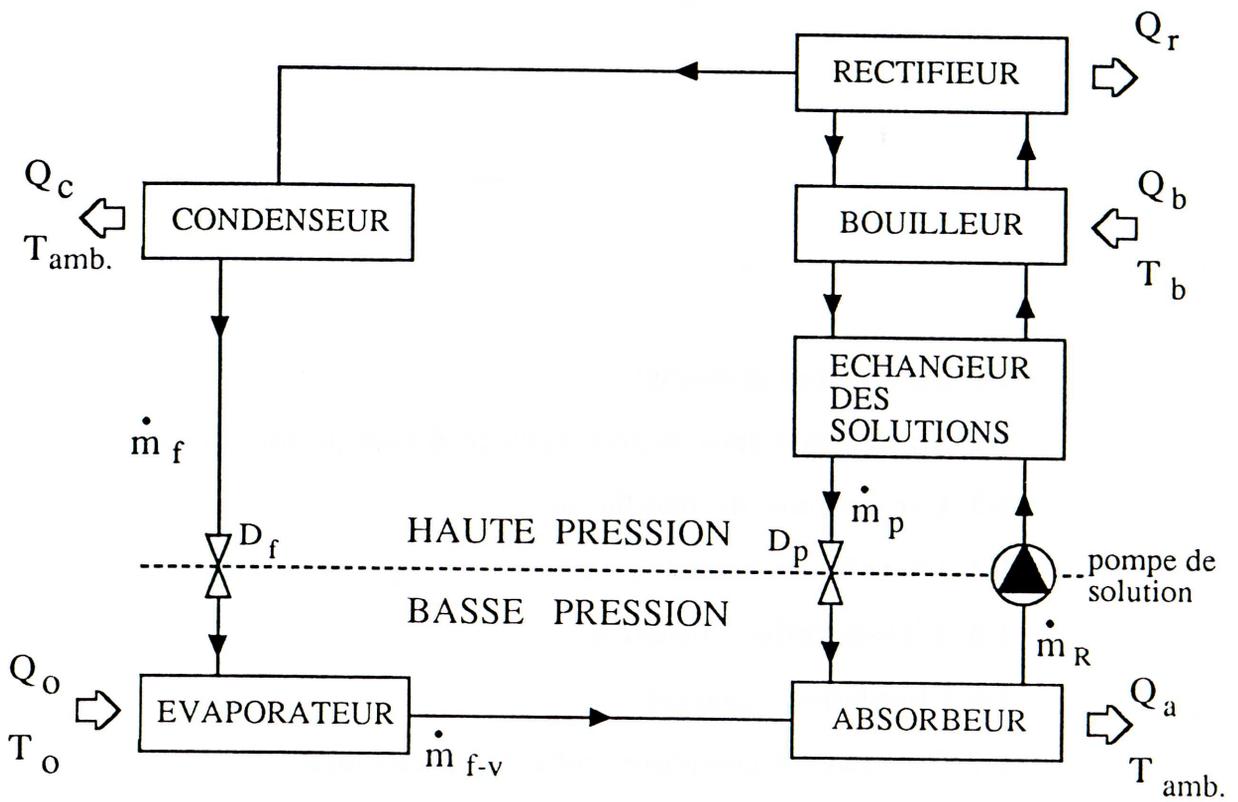


Figure 1-1 : Schéma de principe d'une machine à absorption

FONCTIONNEMENT D'UN AGREGAT A ABSORPTION-DIFFUSION

Un agrégat à absorption-diffusion est un appareil tritherme, sans apport d'énergie mécanique externe. La circulation liquide se fait par thermosiphon; l'évaporation est diffusive avec une circulation gazeuse entretenue par évolution de composition.

1-1 Un appareil tritherme

Le système à absorption-diffusion fait partie de la famille des machines à trois sources externes de chaleur. Comme toutes les machines frigorifiques, ces appareils peuvent fonctionner aussi bien en réfrigérateur qu'en pompe à chaleur, l'utilisation se faisant ou à la source froide ou à la source chaude. Nous allons rappeler rapidement les grands traits des systèmes à absorption, pour souligner par la suite les particularités d'un réfrigérateur à absorption-diffusion.

La figure 1-1 présente le schéma de principe d'une machine à absorption.

- A l'évaporateur, une quantité de chaleur Q_0 est extraite par évaporation d'un fluide à une température T_0 inférieure à la température ambiante.

- La vapeur \dot{m}_{f-v} , formée par cette évaporation est absorbée dans une solution pauvre en fluide frigorigène \dot{m}_p . Cette absorption exothermique se fait dans l'absorbeur et la quantité de chaleur Q_a est rejetée à température ambiante (T_{amb}) dans le milieu ambiant.

- La solution riche \dot{m}_r ainsi reformée est amenée au bouilleur où sont séparés, par ébullition, une vapeur riche en frigorigène et un liquide pauvre. L'apport de chaleur Q_b se fait à une température T_b nettement supérieure à la température ambiante.

- La vapeur sortant du bouilleur est rectifiée par recondensation partielle dans une colonne de distillation pour obtenir une vapeur ne contenant que le seul frigorigène en sortie du rectifieur. Ce frigorigène sera condensé et cette chaleur de condensation Q_c sera évacuée, à T_{amb} , par le condenseur.

Ainsi est formé le liquide ammoniac qui s'évaporerait dans l'évaporateur, le retour de la vapeur à l'absorbeur fermant le cycle.

En résumé, deux sources fournissent de la chaleur au fluide, l'une à une température T_0 inférieure à l'ambiante (évaporateur), l'autre à une température T_b supérieure (bouilleur) ; la somme de ces deux apports est rejetée dans le milieu ambiant par l'absorbeur et le condenseur.

Dans un système classique à absorption, on distingue une haute et une basse pression, l'évaporateur et l'absorbeur fonctionnant sous la basse pression, le condenseur et le bouilleur sous la haute pression. Trois dispositifs permettent le maintien de l'écart de pression : la pompe de solution qui amène au bouilleur la solution riche sortant de l'absorbeur, le détendeur de frigorigène D_f et le détendeur de solution pauvre D_p .

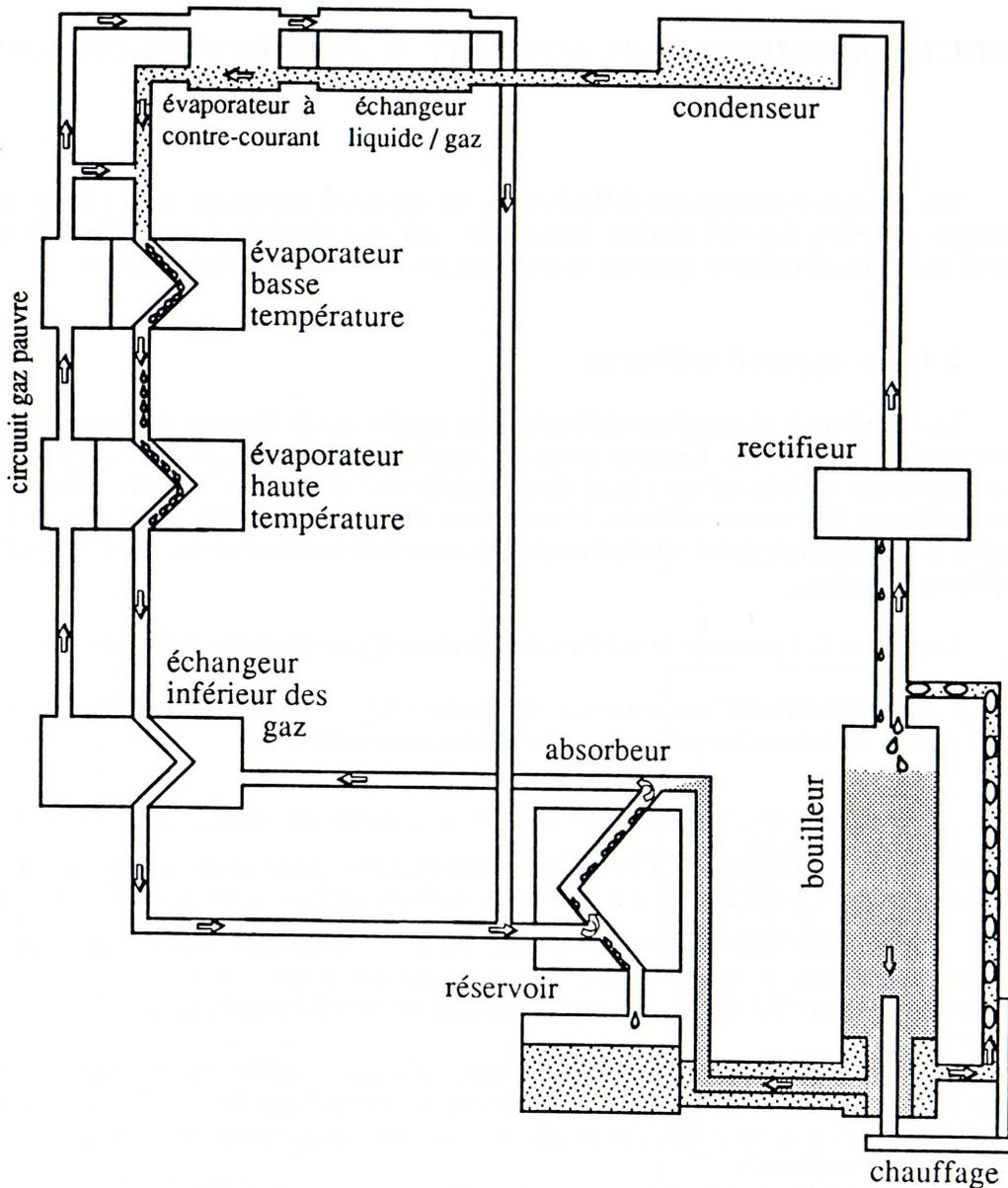


Figure 1-2 : Schéma de principe d'un système à absorption - diffusion

Pour une machine à absorption-diffusion, dont le schéma de principe est présenté ci-dessus, **la pression totale est la même dans l'ensemble du système**. Bien qu'on ne puisse pas distinguer une haute et une basse pression, on retrouve les échangeurs décrits ci-dessus. Un gaz dit "neutre" tel que l'hydrogène ou l'hélium crée une pression de compensation entre les différentes parties du système. La composition gazeuse est continûment variable le long des circuits. La haute et la basse pression d'ammoniac sont des hautes et basses **pressions partielles** d'ammoniac dans l'hydrogène. Les deux pressions partielles extrêmes d'ammoniac se situent d'une part, au bouilleur où se trouvent seulement des traces d'hydrogène dans l'ammoniac, d'autre part à la sortie de l'absorbeur où la teneur en ammoniac est la plus faible. Ainsi retrouve-t-on une haute pression **partielle** d'ammoniac au bouilleur et au condenseur, et une basse pression **partielle** d'ammoniac à la sortie de l'absorbeur et à l'entrée de l'évaporateur. La pression totale étant égale dans l'ensemble du système, aucun dispositif de détente n'est nécessaire.

En exploitant certaines particularités de l'évaporation diffusive, il a été possible de réaliser à partir des années 70, des évaporateurs à basse température, l'évaporation commençant à une température inférieure à -30°C . Cet évaporateur est disposé en amont de l'évaporateur habituel dont la température de surface est d'environ -10°C . L'écart de température entre l'air extérieur et l'air du compartiment de congélation est d'environ 60 K, tous les échanges se faisant par convection naturelle. Il faut rappeler que les systèmes classiques à absorption doivent réaliser des cycles bi-étagés pour maintenir de tels écarts de température. La présence d'un gaz dit "neutre" est en fait particulièrement "active", puisqu'elle évite une conception bi-étagée en permettant un glissement de la température d'évaporation sur plusieurs dizaines de degrés.

1-2 Un appareil sans apport externe d'énergie mécanique

En poursuivant la comparaison entre une machine à absorption et une machine à absorption-diffusion, on constate dans cette dernière, l'absence de dispositif de compression tel que la pompe de solution. C'est une des conséquences de l'égalisation de pression due à la présence du gaz de compensation. Les seules différences de pression sont des différences de pression hydrostatiques des phases liquides; dans le circuit des solutions, la différence de pression hydrostatique à vaincre est constituée par la colonne d'eau-ammoniac représentée figure 1-3. Le débit de solution riche doit être remonté du niveau 1 du réservoir au niveau 2 du haut du bouilleur pour permettre le retour de 2 à 3, entrée de solution pauvre de l'absorbeur. Cette circulation pourrait être réalisée par un dispositif mécanique. En fait l'énergie mécanique nécessaire à une telle circulation est assurée par un thermosiphon diphasique qui transforme directement l'énergie thermique en énergie mécanique. Cette particularité du système à absorption-diffusion est d'un grand intérêt pratique, elle permet d'assurer une production frigorifique sans fourniture externe d'énergie mécanique.

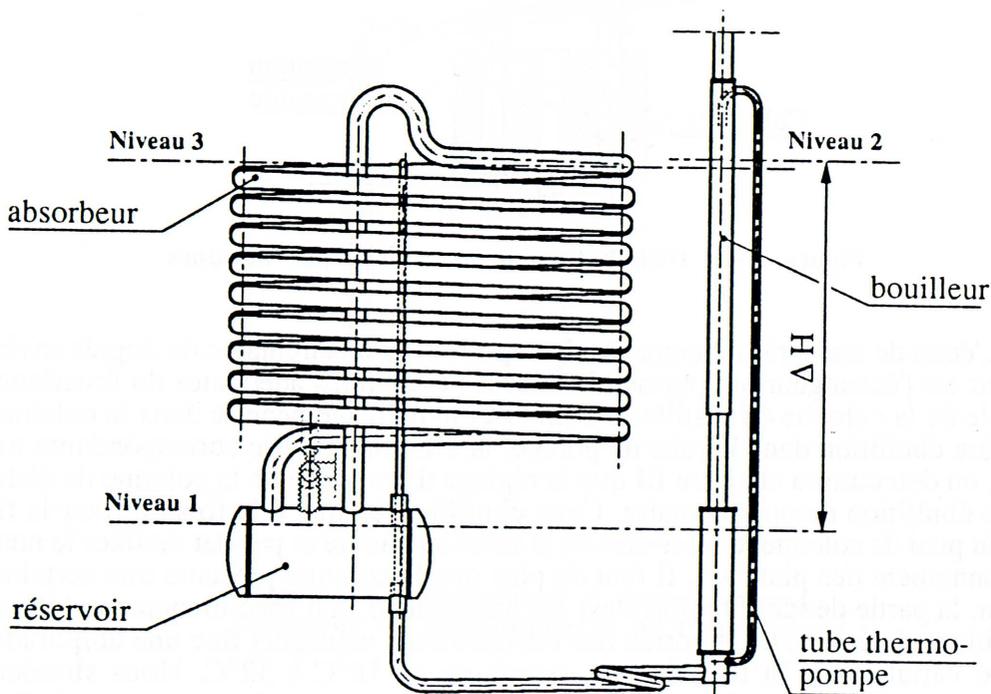


Figure 1-3 : Colonne d'eau-ammoniac

Ce thermosiphon d'un type particulier est appelé habituellement, tube de pompe. Il serait plus précis de l'appeler tube thermopompe. L'ébullition d'un mélange à deux composants se fait à température variable. Ceci implique aussi qu'à température fixe coexistent une phase liquide et une phase vapeur de composition différente. L'ébullition d'un mélange de ce type dans un volume restreint, peut créer, lorsque certaines conditions sont remplies, une alternance régulière de bulles et d'anneaux liquides. La vapeur permet ainsi le transport de la solution. Pour une configuration d'écoulement stable, dans des limites de flux définies, il est possible de mettre en évidence des corrélations entre le diamètre, la hauteur de ce tube, la pression totale et la hauteur de charge à l'entrée du tube de pompe. Pour des conditions opératoires données, on établira des courbes de débit en fonction de la puissance fournie. On mettra en évidence un reflux liquide le long du tube de pompe à partir de certains diamètres.

1-3 Une colonne de distillation

L'énergie de la source chaude est distribuée sur deux puits à température relativement différente⁽¹⁾. Le tube thermopompe est le premier puits de la source chaude, le rebouilleur constitue le deuxième.

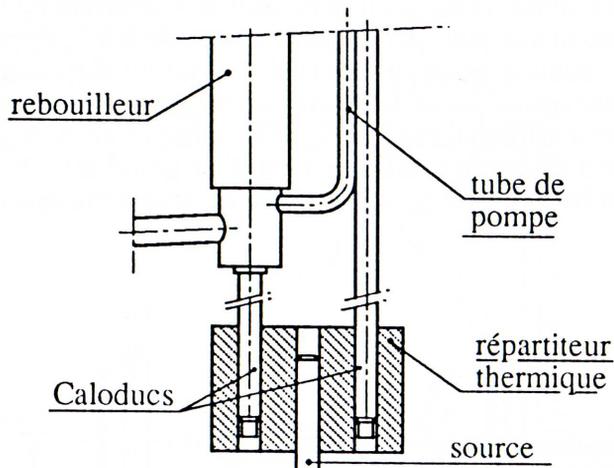


Figure 1-4 : Distribution de la chaleur par caloducs

L'écart de température entre ces deux puits est d'une trentaine de degrés environ. Le rebouilleur est l'échangeur qui permet de fixer les conditions adéquates du fonctionnement d'ensemble de la colonne de distillation. En effet le mélange pénètre dans la colonne après une première ébullition dans le tube de pompe, la fraction molaire correspondante n'est pas optimale; on démontrera chapitre III que le réglage d'ensemble de la colonne de distillation exige une ébullition complémentaire. Cette ébullition permet à la fois de fixer la fraction molaire du pied de colonne, c'est-à-dire de la solution pauvre et permet de fixer le nombre et le fonctionnement des plateaux. Il faut de plus que la colonne présente une certaine autorégulation; la partie de rectification n'est pas adiabatique, son fonctionnement dépend donc des conditions extérieures. La norme des réfrigérateurs ménagers fixe une amplitude assez grande de variation de la température extérieure de 16°C à 32°C. Nous simulerons le comportement du système selon ces conditions extrêmes de fonctionnement et vérifierons la sensibilité du système à la variation de ces conditions.

(1) Nous convenons d'appeler source ce qui fournit l'énergie au système et puits le même site où l'énergie est utilisée par le système.

La fraction molaire en tête de colonne doit être de l'ordre de 99.99% en ammoniac. Cette pureté est indispensable à l'obtention de température de l'ordre de -30°C dans la première partie du tube évaporateur.

1-4 Un refroidissement prononcé

Avant de parvenir à l'évaporateur, la vapeur d'ammoniac passe à l'état liquide dans l'échangeur situé au point le plus haut de l'agrégat : le condenseur. De là, ce liquide ammoniac s'écoule par gravité vers le tube évaporateur. Dans les conditions standard⁽²⁾ de fonctionnement, le liquide ammoniac sort du condenseur à une température proche de 40°C . Le niveau de température souhaité à l'entrée du tube évaporateur est de -30°C ; il faut donc provoquer un refroidissement du liquide ammoniac de l'ordre de 70 K. La conception adoptée consiste à utiliser l'auto-évaporation de l'ammoniac pour refroidir la phase liquide. Ce phénomène se produit dans tous les cas lorsque un mélange gazeux à faible concentration en ammoniac rencontre du liquide ammoniac. Le choix d'une conception à contre-courant plutôt qu'à co-courant sera exposé au chapitre VI. Un échangeur liquide-gaz à contre-courant complète le dispositif de refroidissement du condensat d'ammoniac.

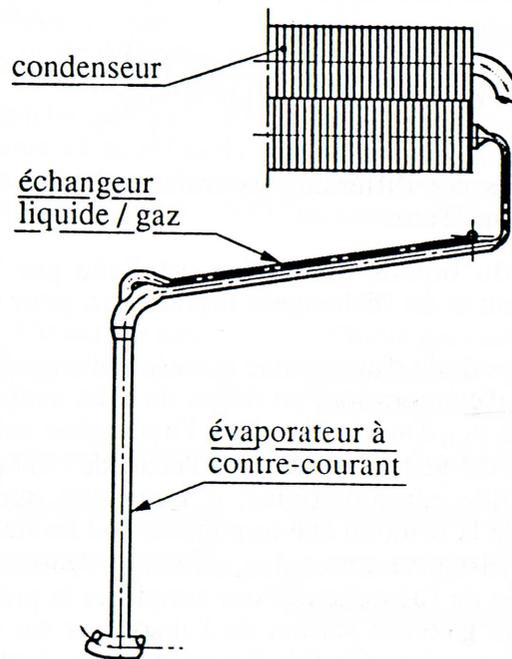


Figure 1-5 : Evaporateur à contre courant, échangeur de refroidissement de l'ammoniac

(2) Lorsque nous indiquons une température d'évaporation, cette donnée n'a de sens que si elle est rapportée à une température ambiante. Cette température moyenne de référence sera de 32°C , ce qui correspond aux exigences des normes ISO des réfrigérateurs de classe N (climat tempéré). Nous appellerons ces conditions les conditions standard.

1-5 L'évaporation diffusive

Dans les conditions standard, comment des températures de l'ordre de -30°C voire de -35°C peuvent-elles être obtenues localement à l'entrée du tube évaporateur ? En cet endroit, se rencontrent un débit gazeux d'un mélange hydrogène-ammoniac, pauvre en ammoniac, et du liquide ammoniac pur provenant de l'évaporateur à contre-courant.

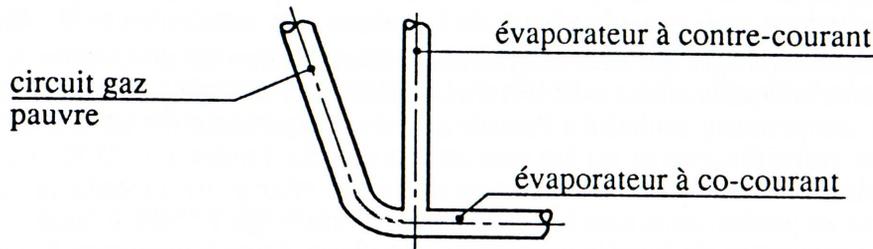


Figure 1-6 : Entrée du tube évaporateur à co-courant

La température la plus basse accessible dépend des paramètres suivants :

- la température du liquide ammoniac,
- la température et la composition du mélange hydrogène-ammoniac entrant,
- la charge thermique élémentaire reçue par le tube,
- les débits de gaz et de liquide.

Comment sont fixés ces différents paramètres ? Nous allons donner quelques brèves indications pour chacun d'eux.

- La température du liquide ammoniac est fixée par le dimensionnement de l'évaporateur à contre-courant et de l'échangeur liquide-gaz, pour un débit donné de gaz et de liquide.

- Plus la pression partielle d'ammoniac dans le mélange hydrogène-ammoniac est faible, plus la température d'évaporation, au début du tube évaporateur, peut être basse. Pour que la fraction molaire $y_{1,0}$ d'ammoniac dans l'hydrogène soit faible, l'absorbeur doit être correctement dimensionné afin de minimiser l'écart de concentration entre la vapeur sortante et la solution liquide eau-ammoniac; il faut aussi que la fraction molaire de l'ammoniac dans l'eau $x_{1,2}$ de la solution eau-ammoniac soit faible. La fraction molaire $y_{1,0}$ en ammoniac du mélange hydrogène-ammoniac, arrivant à l'entrée de l'évaporateur, dépend donc des conditions de sortie de l'absorbeur. Pour simplifier la présentation du système, on admet souvent que la phase gazeuse sortant de l'absorbeur est composée d'un mélange binaire d'hydrogène et d'ammoniac. En fait il n'en est rien, surtout lorsque la pression partielle d'ammoniac dans l'hydrogène est faible, le mélange gazeux est alors un mélange ternaire d'hydrogène, d'eau et d'ammoniac. Nous donnerons au chapitre VII, consacré à l'absorbeur, des éléments sur le diagramme d'équilibre ternaire du mélange gazeux hydrogène-eau-ammoniac. Nous définirons les courbes de rosée de ce mélange en fonction de la pression totale, de la fraction molaire d'ammoniac et de la température.

- La température du mélange gaz pauvre arrivant à l'entrée de l'évaporateur dépend du dimensionnement des différents échangeurs sous-refroidisseurs.

- La charge thermique élémentaire absorbée par le tube évaporateur est tout à fait différente selon les tronçons. Dans certaines parties l'évaporation diffusive est le phénomène prépondérant, dans d'autres une véritable ébullition se produit. Les niveaux des charges thermiques élémentaires, le long du tube, définissent des seuils entre évaporation et ébullition.

- Nous avons évoqué parmi les paramètres qui définissent l'évaporation diffusive, le rôle des débits du gaz et du liquide. La connaissance des vitesses du mélange gazeux hydrogène-ammoniac et du liquide ammoniac est un point clé pour déterminer le couplage des termes de convection et de diffusion, lors de l'évaporation de l'ammoniac le long du tube évaporateur. La vitesse du liquide définit en particulier, la hauteur du ménisque liquide dans le tube et donc la section de passage du gaz.

Le débit d'ammoniac sortant du condenseur dépend de la puissance thermique fournie au bouilleur, mais pour une même puissance fournie, le débit gazeux du circuit gravitaire peut varier fortement en fonction du dimensionnement des échangeurs et des compositions limites des branches riche et pauvre. Le débit gazeux fixe une limite supérieure de la puissance frigorifique. S'il est insuffisant, une partie du liquide ammoniac ne peut être évaporée.

1-6 Circulation gazeuse

La circulation liquide entre le bouilleur et l'absorbeur est provoquée par la charge thermique fournie au tube de pompe. Cette circulation peut s'étudier comme un thermosiphon. Par contre la circulation gazeuse s'entretient par des différences de densité qui sont produites à la fois par les gradients de température et les gradients de composition : l'hydrogène ($M=2$) s'alourdit quand il s'enrichit en vapeur d'ammoniac ($M=17$). Les mécanismes thermique et de diffusion ne se renforcent pas forcément l'un l'autre ; dans certaines portions du circuit, au contraire, ces mécanismes sont contradictoires. En particulier dans la branche gaz pauvre qui relie l'absorbeur à l'entrée de l'évaporateur (figure 1-7), le gaz monte et se refroidit, passant de 45°C au niveau (480) à -20°C au niveau (1660) ; dans la branche gaz riche le mélange gazeux descend et se réchauffe passant de -30°C au niveau (1660) à $+30^\circ\text{C}$ au niveau (480).

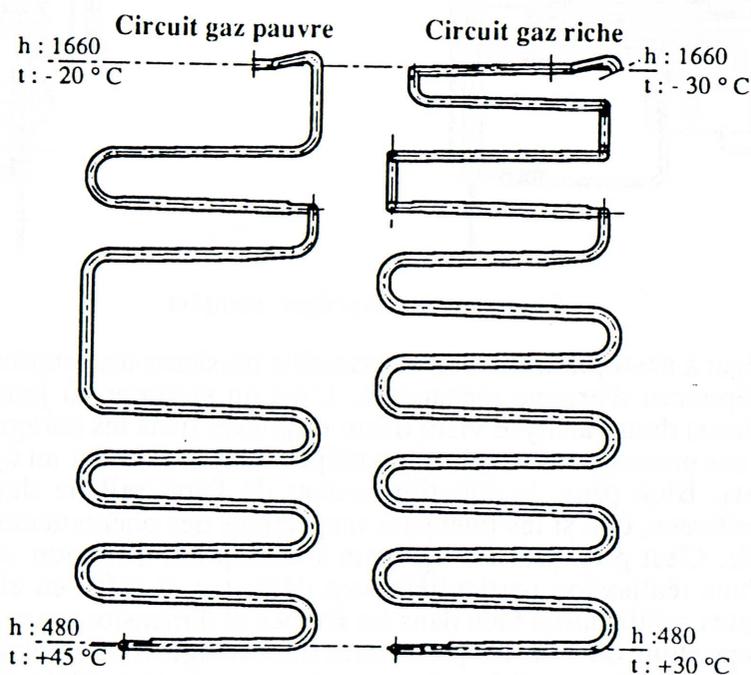


Figure 1-7 : Circuit gaz pauvre et gaz riche

Seule une décomposition minutieuse du circuit en tronçons permettra de calculer l'équilibre entre les forces motrices et résistantes. Le chapitre IX sera consacré à l'étude des équilibres qui déterminent le débit gazeux. Nous verrons que l'effet moteur gravitaire reste insuffisant et est sans doute complété par un effet dû à la diffusion.

1-7 Un système complexe, robuste, performant

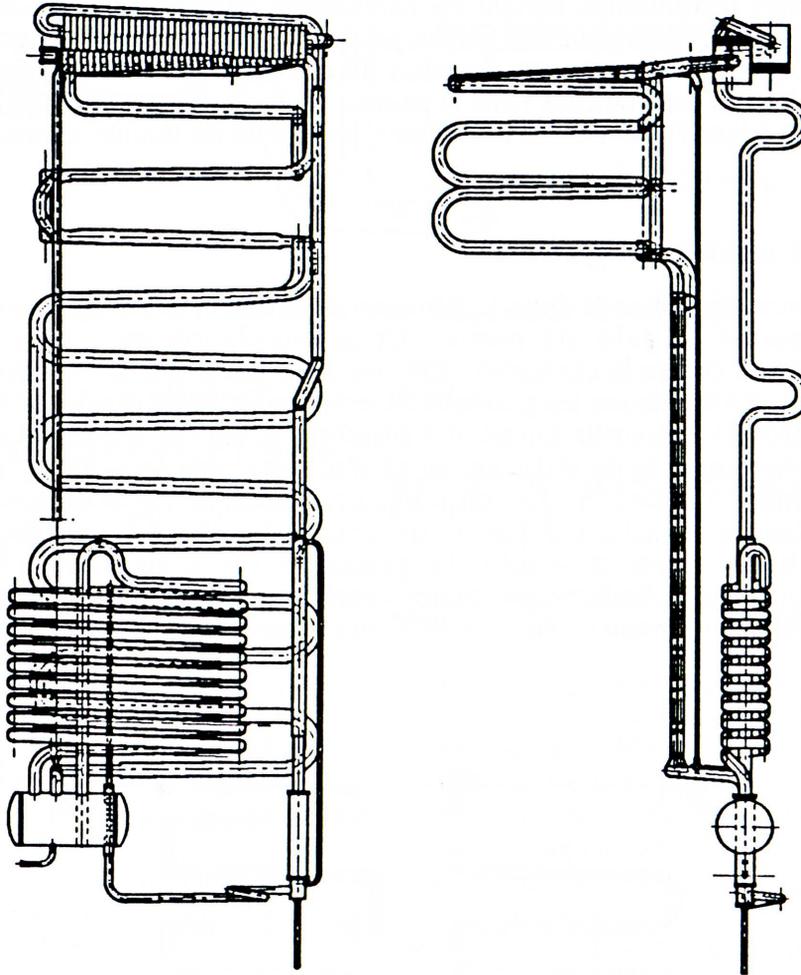


Figure 1-8 : Agrégat complet

Un agrégat à absorption-diffusion rassemble plusieurs tuyauteries échangeant de la chaleur et est dépourvu d'organe mécanique. C'est un système où joue un ensemble de processus complexes dont l'analyse vient d'être esquissée dans les paragraphes précédents. Il faut noter que ces processus se révèlent interdépendants et forment un cycle enchevêtré de causes et d'effets. Bien plus, le fonctionnement de l'appareil ne devient possible, et éventuellement efficace, que si les intensités respectives des phénomènes s'harmonisent de façon convenable. C'est pourquoi les agrégats à absorption-diffusion sont toujours d'une conception et d'une réalisation particulièrement délicates. Il suffit en effet de différences minimales, de défauts subtils aussi bien dans les formes et dimensions que dans la qualité des matériaux et des produits ou dans les procédures de formage, d'assemblage, de nettoyage et de remplissage pour que l'appareil fonctionne mal ou pas du tout. Mais si une mise au point soignée, rigoureuse, scientifique permet d'optimiser le système et si des contrôles minutieux permettent d'assurer la reproductibilité des produits, les appareils à absorption-diffusion se révèlent des équipements robustes, fiables, pérennes, et d'une efficacité étonnante, en ne demandant qu'une installation correcte, et un entretien minimal, mais régulier.

PARTIE I

Production de l'ammoniac et débits des solutions

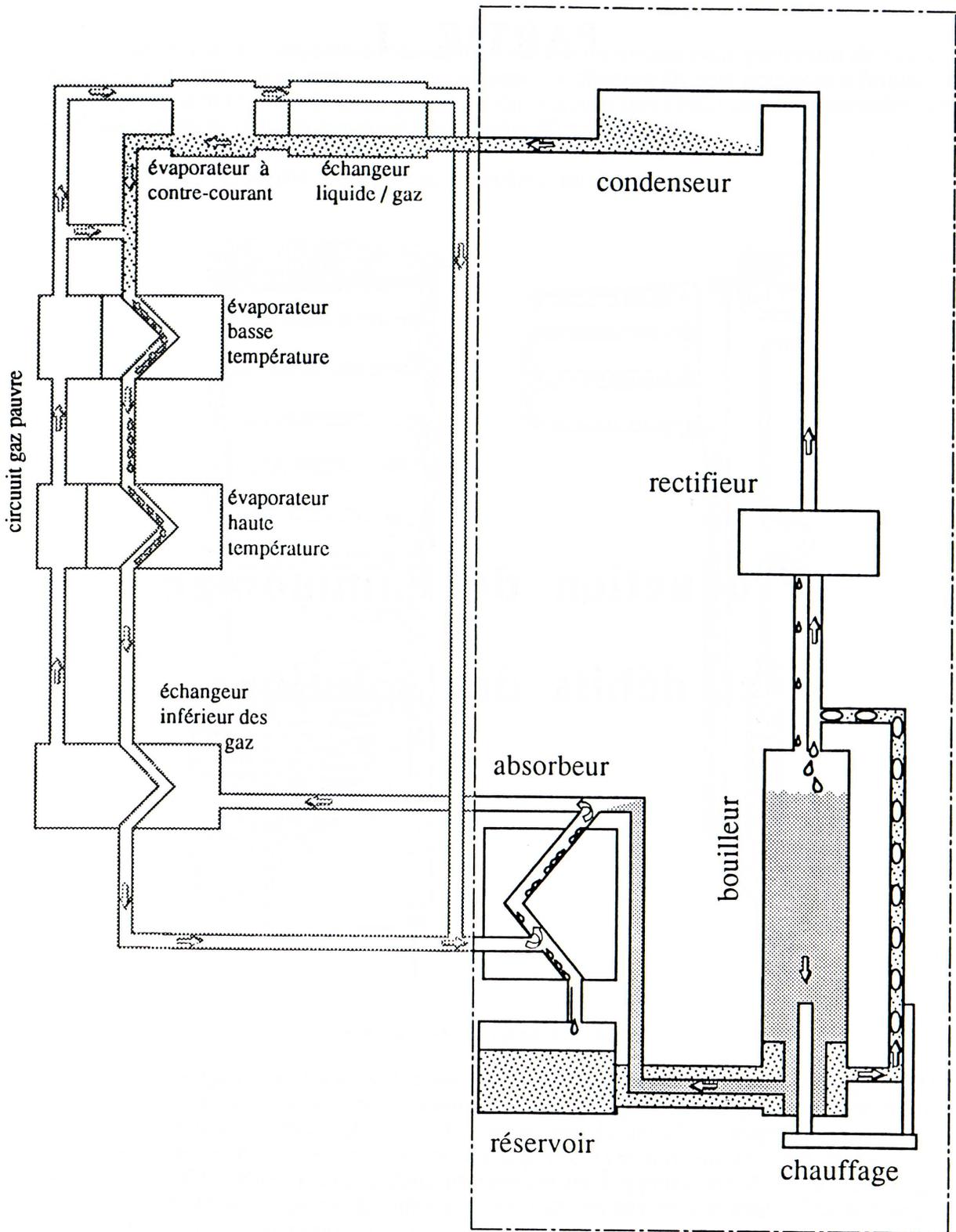


Figure 1 : Circuits de production d'ammoniac et de circulation des solutions

PRODUCTION DE L'AMMONIAC ET DEBITS DES SOLUTIONS

Ce travail de thèse vise à éclairer le fonctionnement global d'un système à absorption-diffusion. Nous venons, dans le chapitre précédent, d'en relever les particularités les plus marquantes.

La compréhension de la circulation gazeuse est au centre de notre préoccupation. Pour analyser les échanges thermiques et les échanges de masse dans le circuit gazeux, il faut connaître les conditions aux bornes, elles dépendent du sous-ensemble que nous avons étudié dans cette première partie. Ce sous-ensemble reçoit la chaleur à haute température et produit un débit liquide d'ammoniac pur et un débit de solution appauvrie.

Le sous-système de production d'ammoniac présente les mêmes comportements qu'un système à absorption sans gaz neutre. C'est le cas de la colonne de distillation dont l'analyse peut être menée, comme si il n'y avait pas d'hydrogène qui est d'ailleurs "chassé" de cette partie de l'agrégat.

Le circuit des solutions et en particulier le tube thermo-pompe, peut être lui aussi modélisé, sans tenir compte de l'hydrogène.

Dans les composants de l'agrégat représenté figure 1, le gaz neutre ne rappelle sa présence qu'indirectement :

- la pression totale est presque la même à l'absorbeur et au bouilleur
- le travail mécanique de circulation des solutions doit seulement compenser une hauteur manométrique de 50 cm de colonne d'eau-ammoniac.

Les résultats de modélisation et d'expériences qui nous intéressent pour les développements ultérieurs sont les conditions de la transformation de l'énergie fournie au bouilleur.

Pour une puissance fournie au bouilleur, les résultats essentiels sont :

- le débit liquide ammoniac pur,
- le débit de solution pauvre revenant à l'absorbeur,
- la composition de cette solution.

Les objectifs des deux chapitres consistent à expliciter les liens entre ces paramètres et leurs variations, selon la conception des échangeurs et la distribution de l'énergie à la source chaude.

Chapitre II

Le tube thermo-pompe

2-1 Bilans aux frontières

2-2 Configuration de l'écoulement

2-2-1 Ecoulement "bouchon complet"

2-2-2 Expression des débits et pertes de charge

2-3 Limites de l'écoulement "bouchon complet"

2-3-1 Le flux thermique critique

2-3-2 Passage au régime annulaire

2-3-3 Niveau d'alimentation et zone de chauffe

2-4 Résultats d'expériences

2-4-1 Variation de paramètres externes

2-4-1-1 Variation de la fraction massique de la solution riche

2-4-1-2 Variation de la pression totale

2-4-2 Variation du débit en fonction du diamètre

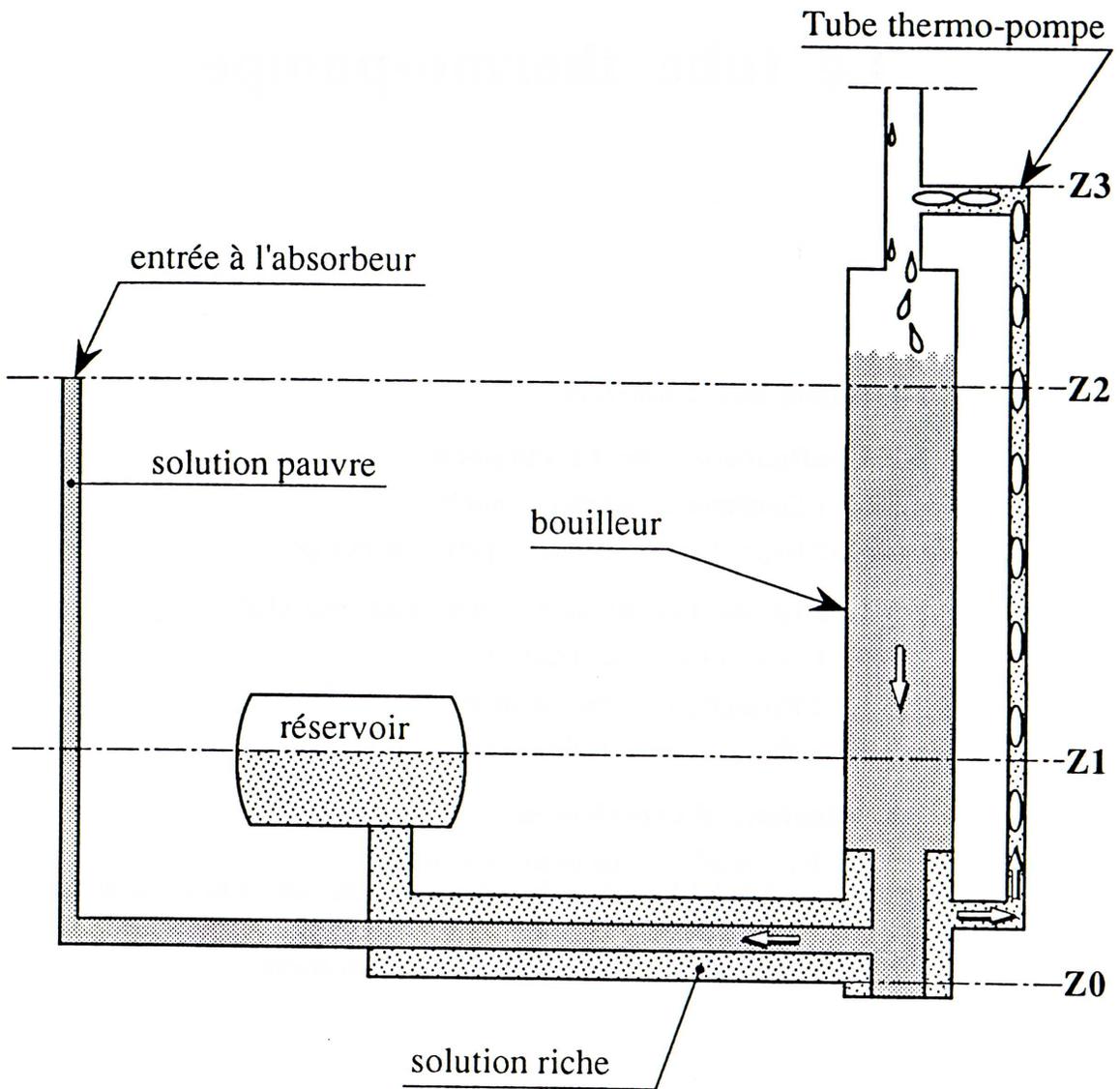


Figure 2-1 : Circuit des solutions et représentation des hauteurs

LE TUBE THERMO-POMPE

Ce dispositif apparemment simple demande un soin particulier de conception pour éviter les écueils qui amènent à de mauvais fonctionnements de l'agrégat, voire même à sa mise au rebut.

Le tube thermo-pompe est l'organe qui assure le débit du circuit des solutions. L'ébullition du mélange crée une alternance de bulles et d'anneaux liquides. Suivant l'intensité du flux thermique, le rapport du volume occupé par le gaz au volume total varie. Ce rapport, le taux de vide, est un indicateur précieux du régime thermique et hydrodynamique du tube de pompe.

Les fonctions mécanique et thermique sont très intimement liées ; nous nous intéresserons à établir les limites de fonctionnement de ce dispositif et à définir les paramètres d'influence principaux des débits liquide et vapeur. Des hypothèses simplificatrices permettent de calculer les pertes de charge de cet écoulement diphasique.

Le travail mécanique consiste à élever la solution pauvre du niveau d'alimentation z_1 au niveau z_3 et à compenser les pertes par frottement le long du circuit. L'examen de la figure 2-1 montre que le circuit des solutions n'est pas formé d'une phase liquide partout continue. On ne peut donc pas affirmer que la vitesse de l'écoulement est déterminée par l'équilibre entre les forces motrices et résistantes sur l'ensemble du circuit. En effet, à la sortie du tube de pompe, le terme dynamique $\bar{\rho}_3 \frac{v^2}{2}$ est perdu en tant qu'énergie mécanique et la vitesse de l'écoulement diphasique dans le tube thermopompe peut être bien supérieure à celle de l'écoulement du liquide dans la branche de retour. Il faut donc mener l'analyse de manière distincte pour le tube thermo-pompe et pour le reste du circuit.

2-1 Bilans aux frontières

Des programmes permettant de calculer les propriétés thermodynamiques du mélange eau-ammoniac ont été développés. Ils sont présentés avec les méthodes de résolution et les références bibliographiques en annexe 1. Les modules de base sont conçus comme des utilitaires et sont appelés par des programmes spécifiques. Ces derniers assurent les bilans de masse, d'espèces et d'énergie.

Sur le circuit des solutions, ces bilans masse et énergie ne posent pas de difficultés particulières. La présence de l'hydrogène fixe la pression de condensation et indirectement le point d'ébullition commençante. Tant que l'ammoniac ne commence pas à se condenser, on peut considérer qu'il n'y a que deux corps en présence dans le milieu gazeux: l'eau et l'ammoniac. A l'exception de l'hydrogène dissous dans la solution (concentration $< 10^{-8}$ mole/cm³), le réservoir, les deux branches de l'échangeur des solutions, le tube de pompe et le rebouilleur sont exempts d'hydrogène. Les équilibres peuvent alors être représentés par des équations d'état du mélange binaire eau-ammoniac.

Aux frontières du tube thermo-pompe, les relations de bilans s'écrivent :

- bilan masse global

$$\dot{m}_r - \dot{m}_p - \dot{m}_f = 0 \quad (2-1)$$

- bilan masse d'ammoniac

$$\dot{m}_r z_r - \dot{m}_p x_p - \dot{m}_f y_f = 0 \quad (2-2)$$

- bilan énergie thermique⁽¹⁾

$$\dot{m}_r h_r - \dot{m}_p h_p - \dot{m}_f h_f + Q_{tdp} - \text{pertes} = 0 \quad (2-3)$$

\dot{m}_r est le débit liquide entrant, \dot{m}_p celui de la solution appauvrie, \dot{m}_f le débit de vapeur ammoniac-eau sortant. On écrit z_r , pour la solution riche entrante, plutôt que x_r car l'ébullition peut commencer à l'intérieur de l'échangeur des solutions et il faut donc raisonner en composition globale et non plus en composition liquide; la valeur de h_r est aussi référée à l'état diphasique lorsque c'est le cas.

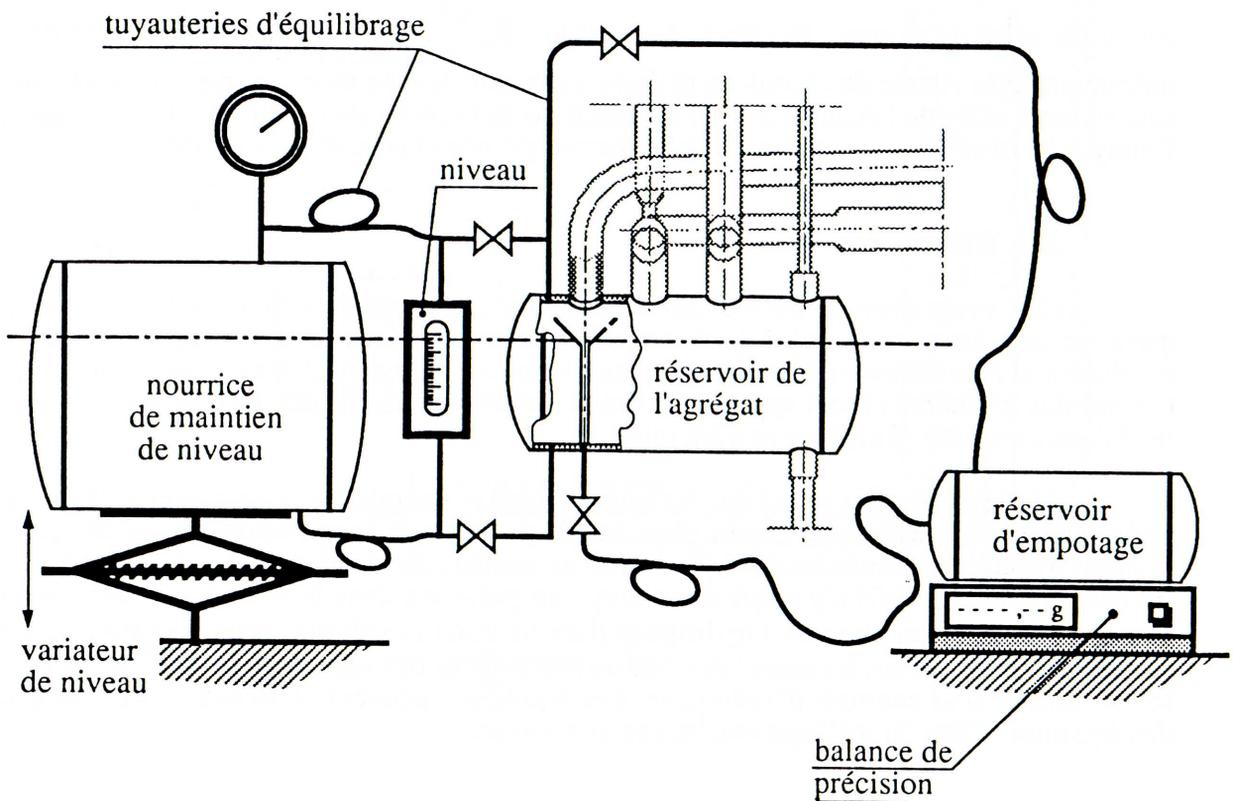


Figure 2-2 : Dispositif de mesure du débit de solution riche

(1) C'est à dire hors travail mécanique, car celui-ci est faible, nous l'estimerons au §2-2. Les pertes considérées sont uniquement les pertes thermiques provenant des imperfections de l'isolation.

On connaît :

- les fractions molaires x_r et x_p par prélèvements et titrages acidimétriques,
- la puissance nette reçue par le fluide Q_{tdp} par mesure de puissance et mesure des pertes sur des débits circulants connus,
- le débit de solution riche \dot{m}_r par empotage. La figure 2-2 présente le montage permettant de mesurer le débit. L'intérêt de ce dispositif réside dans le fait qu'il est non perturbant et le débit-masse est directement mesuré. Il n'y a pas d'hypothèse complémentaire à faire sur l'état comme pour les mesures de débit-volume.

Les résultats sont: la composition et le débit de la vapeur sortante, le débit de solution pauvre. Les masses volumiques des deux phases sont alors connues, les écoulements peuvent donc être caractérisés.

Mesures et calculs permettent de déterminer les relations entre débit de solution, débit de vapeur et puissance thermique pour différentes configurations géométriques.

2-2 Configuration de l'écoulement

2-2-1 Ecoulement "bouchon complet"

Pour rendre calculable les écoulements diphasiques, aussi bien du point de vue hydrodynamique que thermique, une typologie a été définie [8,14,21], les corrélations étant différentes suivant le taux de vaporisation. Ce qui rend le système thermo-pompe spécifique et donc partiellement hors typologie, c'est son diamètre. Le diamètre est tel que la bulle, une fois formée, occupe "toute" la section. La cloison liquide, coincée entre deux bulles successives, circule sensiblement à la même vitesse que le gaz.

La forme régulière de cet écoulement ne se produit que dans des conditions bien définies. La régularité de l'écoulement correspond aux fonctionnements optimaux du système, il est donc souhaitable de comprendre ce qui permet de maintenir cette stabilité.

La dénomination d'écoulement bouchon étant déjà utilisée pour décrire un phénomène différent, nous préférons la dénomination de bouchon "complet" pour définir cet écoulement. Dans la typologie générale, lorsque le gaz n'occupe qu'une fraction de la section de passage, on considère que l'écoulement bouchon ("slug" puis "churn", "bouchon" puis "poche") ne persiste que jusqu'à des taux de vide de l'ordre de 0,8. Nous verrons que l'écoulement annulaire, qui se traduit par l'éclatement des cloisons liquides, n'est atteint dans notre cas que pour des taux de vide supérieur à 0,99.

Le terme de "bouchon complet" mérite ces guillemets car le gaz n'occupe pas toute la section. Un mince film liquide se maintient entre la bulle et la paroi. L'épaisseur de ce film est variable en fonction du régime hydrodynamique; au-delà d'une certaine épaisseur, il est possible de mettre en évidence un reflux de liquide. Il existe donc aussi une épaisseur telle que les forces de viscosité équilibrent les forces de gravité qui tendent à faire retomber le film.

2-2-2 Expression des débits et pertes de charge

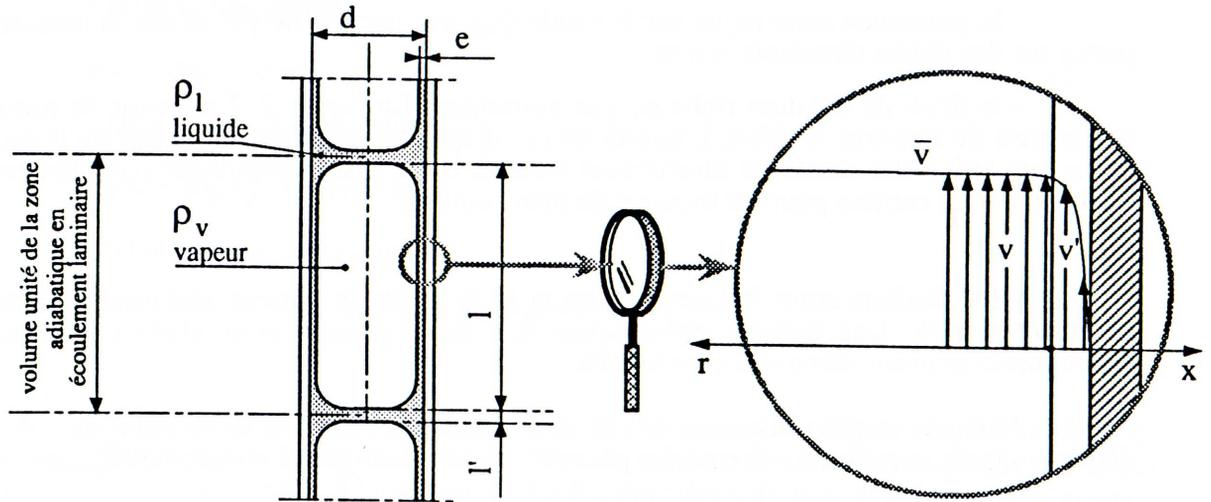


Figure 2-3 : Volume-unité dans la zone adiabatique

Nous supposons l'écoulement bouchon "complet" régulier ; dans ce cas, le volume unité de la figure 2-3 est représentatif de tout l'écoulement.

Cette hypothèse permet de donner la définition suivante du taux de vide :

$$\alpha = \frac{s_v l}{s (l + l')} \quad (2-4)$$

où l et l' sont respectivement la longueur de la bulle et celle du liquide dans le volume-unité; s est la section intérieure du tube et s_v la section occupée par la bulle, c'est-à-dire la section du tube moins celle du film d'épaisseur e du film liquide ; s_v s'écrit :

$$s_v = \frac{\pi d^2}{4} - \pi d e \quad (2-5)$$

Déterminons la loi de vitesse $v'(x)$ dans le film liquide d'épaisseur e . v' obéit à l'équation de Navier - Stokes en régime permanent (et en négligeant les forces d'inertie) :

$$\frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} = \frac{1}{\mu_l} \left[\frac{\partial p}{\partial z} - \rho_l g \right] = C \quad (z : \text{ascendant}) \quad (2-6)$$

- à la paroi $x = 1$ et $v' = 0$

- à l'interface avec la bulle de vapeur : $x = 0$ et $v' = v$

(pas de glissement entre les deux fluides)

ainsi que :

$$\mu_v \frac{\partial v}{\partial r} = \mu_l \frac{\partial v'}{\partial x} \quad (2-7)$$

(égalité des forces visqueuses de part et d'autre de l'interface). En pratique la viscosité de la vapeur μ_v est beaucoup plus petite que la viscosité μ_l du liquide et, d'autre part, le gradient de vitesse dans la bulle ne peut rester que faible puisque la bulle se déplace apparemment comme un bloc. Aussi nous ferons l'approximation :

$$\frac{\partial v'}{\partial x} = \frac{\mu_v}{\mu_l} \frac{\partial v}{\partial r} = 0 \quad (2-8)$$

On trouve alors la loi de vitesse :

$v = \text{constante} = \bar{v} = \text{vitesse moyenne des bulles}$

$$v' = \bar{v} \left[1 - \left(\frac{x}{e} \right)^2 \right] \quad (2-9)$$

et en intégrant encore une fois dans l'épaisseur du film :

$$\bar{v}' = \left(\frac{2}{3} \right) \bar{v} \quad (2-10)$$

Les cloisons liquides entre deux bulles se déplacent à la même vitesse que le gaz.

On obtient alors les deux expressions suivantes pour le débit vapeur et liquide :

$$\dot{m}_v = \rho_v s_v \bar{v} \frac{1}{1 + l'} \quad (2-11)$$

$$\dot{m}_l = \rho_l s_v \bar{v} \frac{l'}{1 + l'} + \rho_l (s - s_v) \frac{2\bar{v}}{3} \quad (2-12)$$

Les forces de frottement visqueux à la paroi ont pour expression :

$$\frac{F}{\Delta l} = \mu \frac{2\bar{v}}{e} \pi d = \frac{\Delta p^*}{\Delta l} s \quad (2-13)$$

$$\left(\frac{\Delta p^*}{\Delta l} = \Delta p - \rho_l g z, \text{ avec } z \text{ ascendant} \right)$$

et donc les pertes de charge par unité de longueur:

$$\frac{\Delta p^*}{\Delta l} = 8 \mu \frac{\bar{v}}{e d} \quad (2-14)$$

- Application numérique et vérification expérimentale

Les équations (2-11) et (2-12) forment un système de deux équations à trois inconnues qui sont :

- le rapport de la longueur de la bulle à la longueur du volume unitaire $\frac{l}{l + l'}$
- la vitesse moyenne \bar{v}
- l'épaisseur du film e (qui se trouve implicitement dans s_v).

On peut résoudre, en paramétrant e et en créant un test sur la valeur des pertes de charge qui ont été mesurées par un manomètre différentiel, dont les prises de pression sont disposées à l'entrée et à la sortie du tube thermo-pompe.

Soit un tube de 4 mm de diamètre. On considère qu'après la zone de chauffe le tube est adiabatique; on considèrera également que liquide et vapeur sont en équilibre à la sortie de cette zone, l'indice s pour sortie n'est indiqué que pour la composition.

Pour les conditions suivantes :

$$\begin{array}{lll}
 P = 24,4 \text{ bars} & T_e = 132^\circ\text{C} & T_s = 138^\circ\text{C} \\
 x_e = 0,35 & x_s = 0,31 & \rho_v = 13,4 \text{ kg/m}^3 \\
 \rho_l = 770 \text{ kg/m}^3 & \mu_l = 245 \text{ }\mu\text{Pa}\cdot\text{s} & \\
 \dot{m}_l = 721 \text{ g/h} & \dot{m}_v = 157 \text{ g/h.} &
 \end{array}$$

Les pertes de charge mesurées dans ces conditions sont de 4400 pascals en moyenne¹ ce qui correspond, selon le modèle, à une vitesse moyenne de 0,28 m/s, un taux de vide $\alpha = 0,91$ et une épaisseur e du film voisine de 1,9 centièmes de millimètre.

Dans cet exemple, on peut calculer la puissance mécanique mise en jeu . Elle vaut à peu près (en négligeant les pertes de charge entre le réservoir et l'entrée du tube de pompe):

$$P_{\text{méc}} = (\dot{m}_v + \dot{m}_l) \left(\frac{\Delta p^*}{\rho_l} + \frac{v^2}{2} \right) \quad (2-15)$$

$$\text{avec } \rho_l = \alpha \rho_v + (1 - \alpha) \rho_l = 73,93 \text{ kg/m}^3$$

$$P_{\text{méc}} = 15 \text{ mW}$$

On constate combien l'énergie mécanique est réduite.

Il serait possible de valider plus avant ce modèle en mesurant la température du jet à la sortie du tube de pompe et en analysant séparément les compositions de sortie de la phase liquide et gazeuse ; dans ce cas il serait possible de remonter à la valeur de taux de vide avec suffisamment de précision.

(1) En moyenne, car les valeurs oscillent à un rythme rapide en fonction du passage successif des bulles et des anneaux liquides.

2-3 Limites de l'écoulement "bouchon complet"

L'écoulement bouchon "complet" s'établit pour des conditions bien déterminées :

- il existe un flux thermique au-delà duquel la configuration de l'écoulement change
- il existe une hauteur minimale du niveau d'alimentation permettant l'écoulement

2-3-1 Le flux thermique critique

L'incident essentiel qui menace le fonctionnement pérenne des agrégats est le colmatage² du tube de pompe: cet incident se produit dans la zone de chauffe et on peut se demander si cet incident est apparenté ou non au flux critique.

Tout échangeur, siège d'un transfert thermique par ébullition, doit être conçu pour éviter le flux critique. Un accroissement très important de l'écart de température entre la paroi chauffante et le fluide circulant définit ce flux. Lorsque la source est telle que le flux soit constant, l'élévation de température peut aller jusqu'à la fusion du tube (*burn out*).

Il existe de nombreuses corrélations qui mettent en rapport le flux critique, la chaleur latente de vaporisation, les masses volumiques de la phase liquide et de la phase vapeur, éventuellement aussi la tension superficielle à l'interface liquide-vapeur.

La plus simple, proposée par Rosenhow et Griffith [14] s'écrit :

$$q_{\text{crit}}'' = k L_v \left(\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0,6} \quad (2-16)$$

avec $k = 0,012$ m/s.

En remplaçant la chaleur latente de vaporisation d'un corps pur par la variation d'enthalpie entre les phases liquide et vapeur du mélange saturant eau-ammoniac, dans les conditions de l'ébullition au tube de pompe, on obtient des valeurs de q_{crit}'' supérieures à 2000 kW/m².

Dans les conditions habituelles, en supposant que la surface active de transfert correspond bien à la zone de transfert avec le caloduc, le flux maximum est de l'ordre de 150 kW/m². Les incidents de fonctionnement au tube de pompe ne proviennent donc pas d'un dépassement du flux critique mais, vraisemblablement, de changements de régimes d'écoulement.

(2) On évoque ici un colmatage car la solution ammoniacale est associée à un passivant, généralement un dichromate, pour limiter la corrosion de l'acier. Lorsque des assèchements locaux se produisent, du fait de flux thermiques excessifs, le dichromate se solidifie sur ces parties asséchées.

2-3-2 Passage au régime annulaire

Il existe une limite supérieure de flux thermique pour l'écoulement bouchon "complet". L'écoulement passe vraisemblablement à un régime de type annulaire: le gaz circule au centre d'un film liquide, avec des entraînements de gouttelettes dans le gaz. Les cloisons liquides qui séparaient les bulles sont rompues. Le régime annulaire n'entraîne pas directement la destruction du système, mais le débit total décroît fortement ce qui entraîne une série d'effets destructeurs.

Le dépassement du régime bouchon "complet" suppose que le tube thermo-pompe reçoive un flux thermique important. La décroissance rapide du débit voit ses effets renforcés du fait du couplage entre le débit de solution pauvre sortant du bouilleur et le débit de solution riche y arrivant. Ce couplage provient de l'échangeur des solutions. La décroissance du débit de solution riche, entraîne une élévation brutale de température à l'entrée, du fait du "retard" thermique et hydrodynamique du circuit de retour. Cette élévation brutale de température produit une vaporisation intense avant l'entrée au tube de pompe, l'assèchement de la surface de chauffe du tube thermo-pompe peut alors se produire.

La connaissance des facteurs de déséquilibre de l'écoulement bouchon "complet" est donc une garantie pour la pérennité de fonctionnement du système.

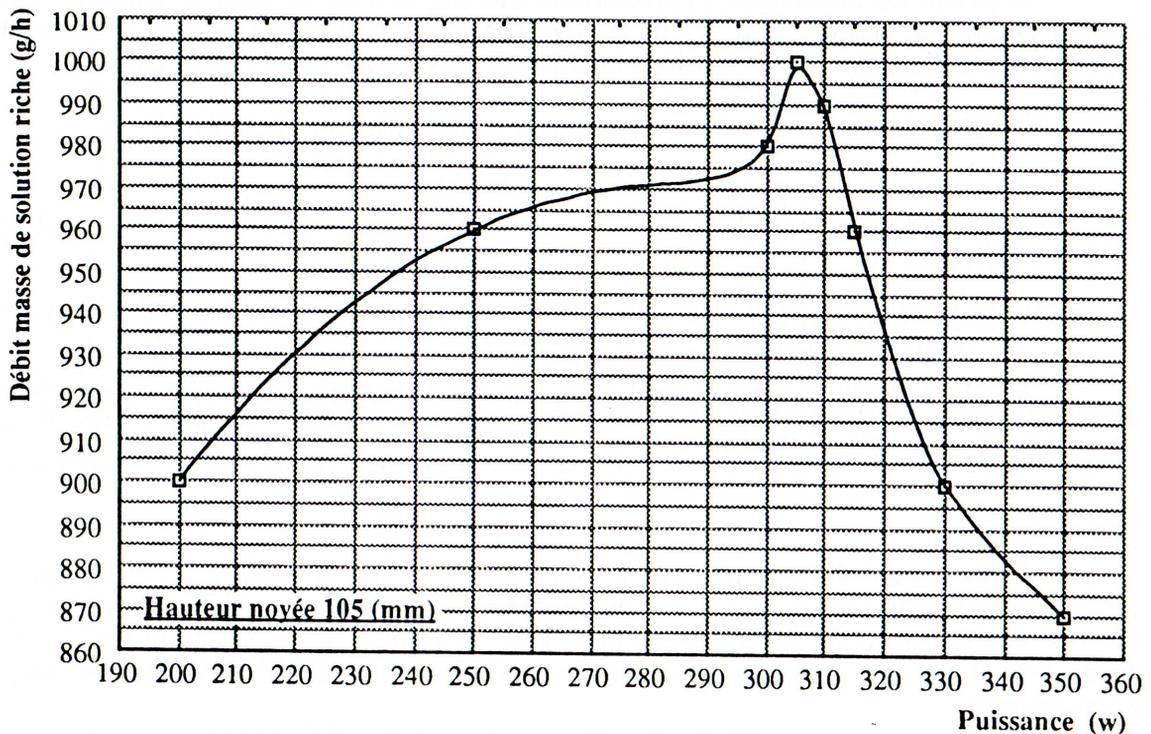


Figure 2-4 : Variation du débit en fonction de la puissance délivrée

Nous nous sommes contentés, ici, de connaître les valeurs de flux maximum sur le tube thermo-pompe pour les diamètres correspondant aux usages; la théorie du passage d'un type d'écoulement à un autre reste à faire. Les régimes qui suivent le maximum du débit ne sont pas des régimes établis; l'assèchement de la zone de chauffe résultant du couplage débit-température dû à l'échangeur des solutions peut se produire à tout moment. A l'assèchement le débit devient quasi nul, le caloduc ne peut plus délivrer sa chaleur, il explose. Ceci est la description d'un cas réel.

2-3-3 Niveau d'alimentation et zone de chauffe

Le rapport entre le niveau du liquide et la zone de chauffe est un paramètre entraînant des variations importantes du débit de solution. En régime établi, lorsque les bulles se forment, le gradient de pression dû à la formation de ces bulles est isotrope; le débit liquide arrivant du réservoir est repoussé de même que le liquide au-dessus de la bulle. Le dispositif est dissymétrique et donc l'écoulement global va dans un sens et non dans les deux à la fois. A régime thermique constant, il existe des hauteurs de charge qui favorisent les à-coups ; le débit d'alimentation n'est pas régulier mais pulsé ; à la formation sinon de chaque bulle, mais fréquemment, de longues bulles repoussent temporairement le liquide arrivant. Par contre il existe, pour un flux thermique donné, une hauteur de charge liquide telle que les à-coups disparaissent. Le débit liquide est ralenti, mais la vitesse nulle du débit arrivant n'est pas atteinte.

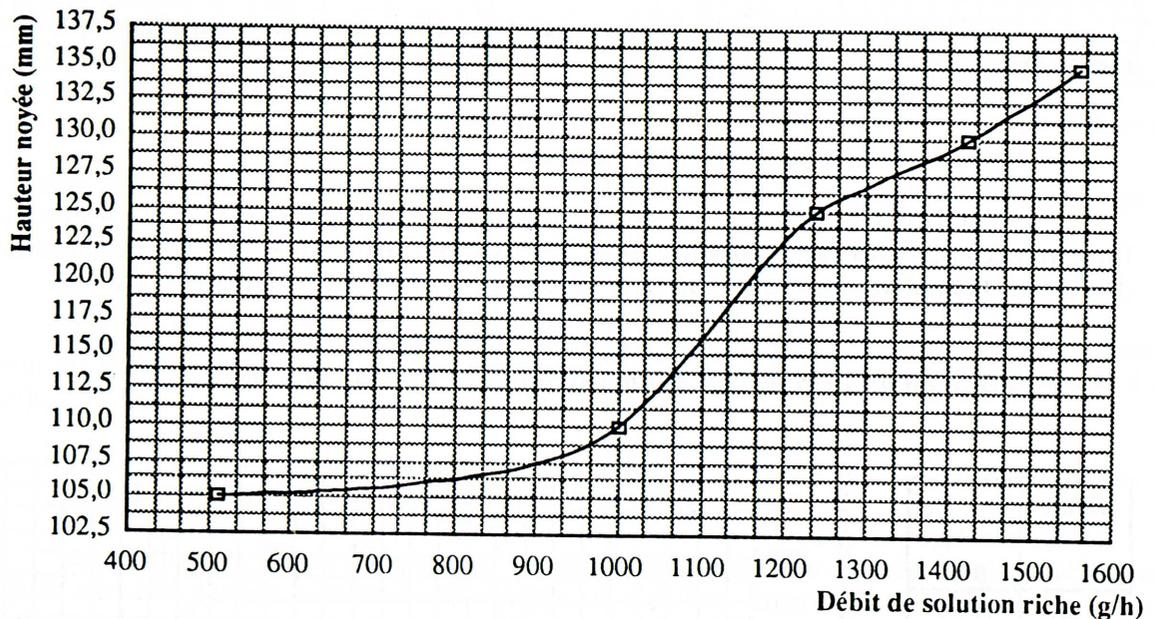


Figure 2-5 : Variation du débit en fonction de la hauteur du niveau d'alimentation

La variation possible de ce niveau liquide est relativement faible compte-tenu de l'ensemble des contraintes d'encombrement liées à la réalisation d'un agrégat intégré dans une armoire commercialisable. On notera qu'à l'intérieur de ce faible intervalle ($0,105 < h < 0,135$), le débit varie d'un facteur 3.

Le tube thermo-pompe est à la fois une pompe de solution et un bouilleur; il existe différents compromis possibles entre les deux fonctions. La fonction indispensable est la fonction de circulation des solutions.

La solution très simple qui consiste à fournir toute la chaleur au seul tube de pompe est en fait simpliste pour deux raisons :

- le couplage entre débit vapeur et débit liquide interdit de contrôler aisément la composition de sortie de la solution pauvre;

- la puissance calorifique nécessaire au fonctionnement d'un agrégat de grande dimension est proche des limites de l'écoulement bouchon "complet".

Dans la conception de bouilleur à caloducs que nous avons développé, la chaleur délivrée au tube de pompe correspond aux seuls besoins de circulation des solutions ; le complément de chaleur permettant d'appauvrir de manière contrôlée la solution est délivré dans un rebouilleur.

2-4 Résultats d'expériences

Il est important de connaître la réponse du tube de pompe à des paramètres qui peuvent varier selon des contraintes propres à d'autres composants de l'agrégat. Ces paramètres, contrairement à la hauteur du niveau d'alimentation ou au changement de régime d'écoulement, ne constituent pas des limites spécifiques au fonctionnement du tube de pompe. Deux de ces paramètres constituent des conditions externes au tube lui-même, ce sont : la pression totale du système et la fraction molaire de la solution riche.

Le dernier paramètre d'influence que nous étudierons est intrinsèque: le diamètre intérieur du tube.

2-4-1 Variation de paramètres externes

Pour isoler le rôle de chacun des paramètres, les autres sont fixés à des valeurs déterminées quand cela est possible. Pour les essais présentés: la puissance délivrée au tube de pompe, la hauteur d'alimentation et le diamètre du tube sont maintenus constants.

2-4-1-1 Variation de la fraction massique de la solution riche

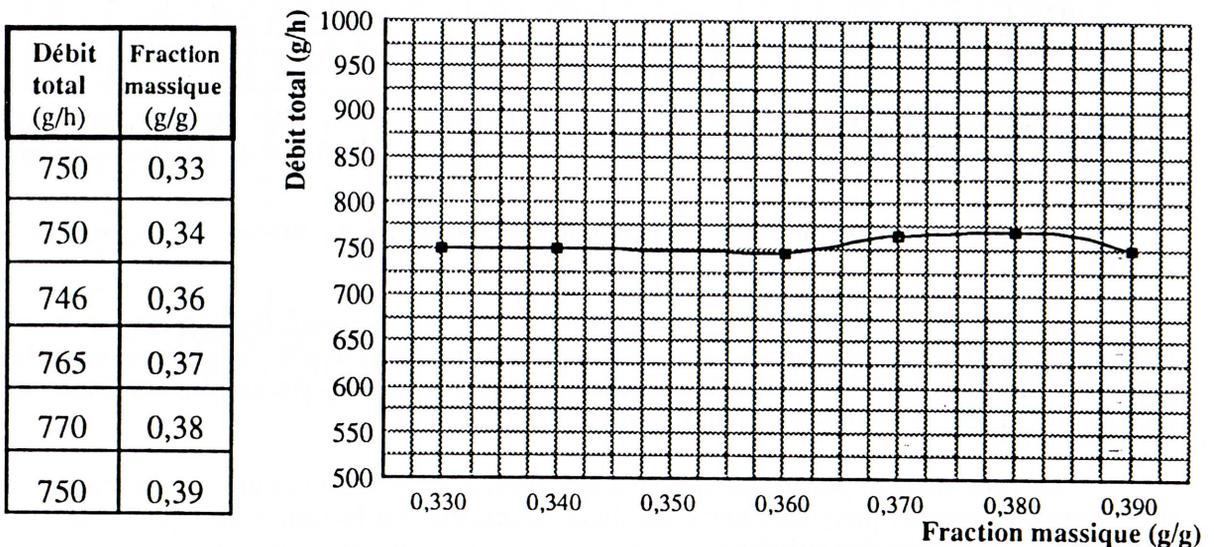


Figure 2-6 : Evolution du débit total en fonction de la fraction molaire

Le choix de la fraction massique de la solution riche est un des degrés de liberté dont dispose le concepteur. Ce paramètre définit des couplages entre le débit des solutions et le débit du frigorigène; son choix retentit sur plusieurs composants, principalement la colonne de rectification et l'absorbeur. La lecture de la figure 2-6 montre que la fraction massique de la solution riche n'a pas d'effet significatif sur le débit des solutions.

2-4-1-2 Variation de la pression totale

La pression totale constitue un autre degré de liberté de la conception de ce type de système. La diminution du débit total en fonction de la pression montre le rôle essentiel de la variation de la masse volumique de la vapeur.

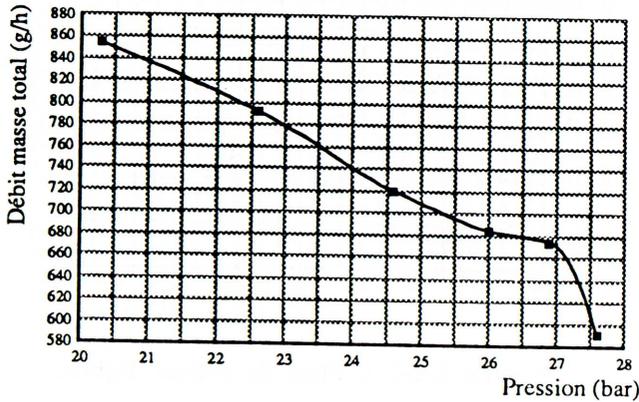


Figure 2-7-1 : Débit masse total

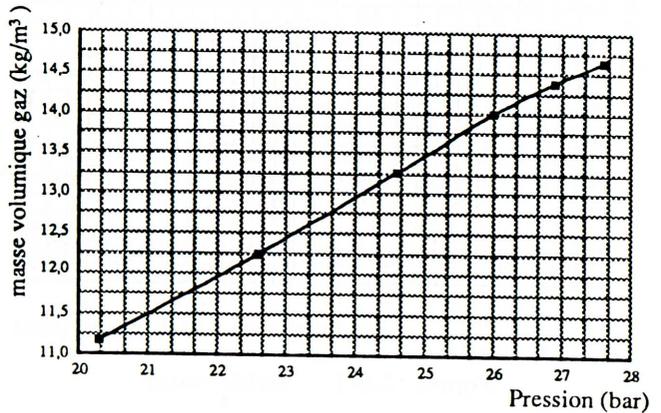


Figure 2-7-2 : masse volumique du gaz

Planche 2-7 : Variation du débit en fonction de la pression

Le système fonctionne presque à la production de vapeur constante, mais cette vapeur au fur et à mesure de l'élévation de pression perd de sa capacité de déplacement du liquide.

2-4-2 Variation du débit en fonction du diamètre

L'écoulement "bouchon complet" suppose une géométrie définie. Nous n'avons pu explorer une très grande gamme de diamètres, car il faut faire réaliser à façon ces tubes d'acier pour les diamètres non-standard. Nous avons mené des expériences sur 5 diamètres différents : 3,6 mm, 3,8 mm, 4 mm, 4,2 mm, 4,5 mm. La tolérance géométrique est de 0,02 mm.

Pour isoler le rôle du diamètre dans l'établissement du débit total, l'ensemble des autres paramètres, puissance, pression, composition, température d'entrée, ont été "bloqués".

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

- puissance thermique : 110 W
- pression : 25 bars
- fraction massique de la solution riche : 0,37
- température d'entrée au tube de pompe proche de la saturation.

Les mesures sont faites par empotage par le dispositif présenté figure 2-2. Les titrages des solutions circulantes sont effectués.

En connaissant le débit total, il est possible de connaître le débit liquide et vapeur par l'utilisation des relations de bilans, en supposant les phases liquide et gazeuse en équilibre à la sortie de la zone de chauffe. Il est alors possible d'analyser les variations des débits liquide et vapeur.

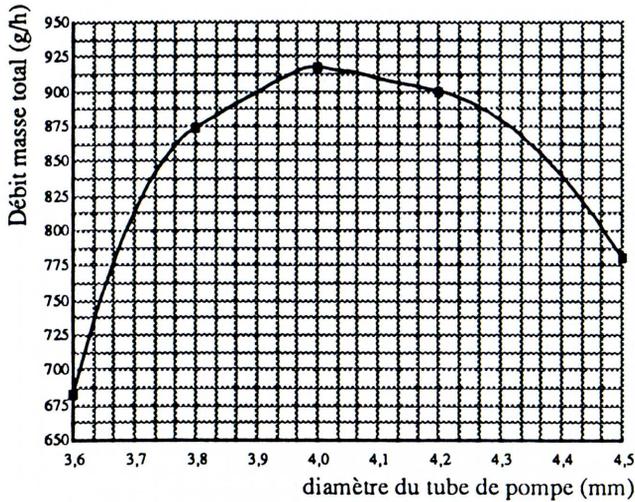


Figure 2-8-1 : Débit total

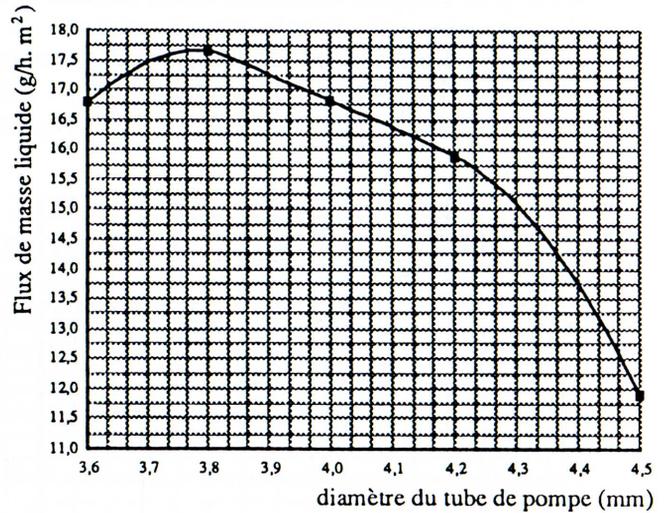


Figure 2-8-2 : Flux de masse liquide

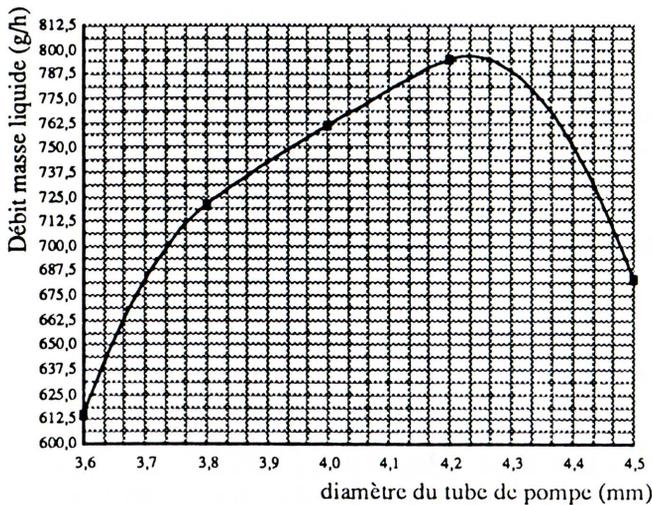


Figure 2-8-3 : Débit liquide

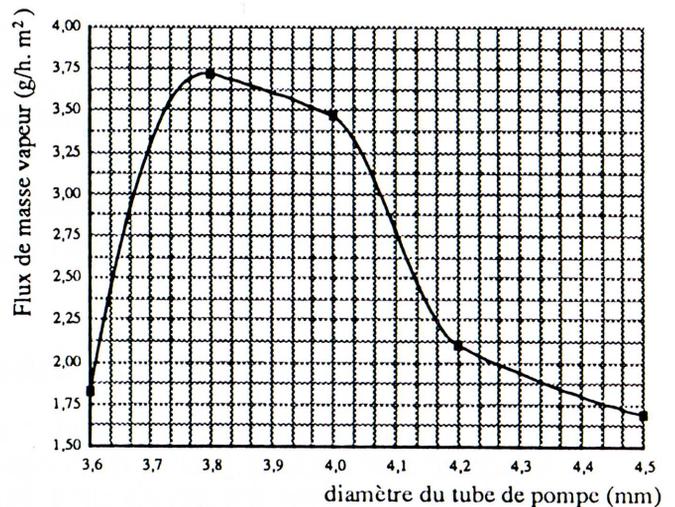


Figure 2-8-4 : Flux de masse vapeur

Planche 2-8 : Variation des débits liquide et vapeur en fonction du diamètre du tube

Il est intéressant d'analyser les variations des flux de masse. On constate que selon le critère privilégié, le diamètre optimal n'est pas le même. On retrouve les deux fonctions du tube de pompe: circulateur et bouilleur. Si l'optimisation porte sur la minimisation du reflux liquide, le diamètre optimal est celui qui présente les flux de masse les plus élevés, c'est le cas du diamètre 3,8.

Il peut exister d'autres critères liés à l'existence de seuil en débit; il peut alors être intéressant de faire circuler une quantité bien précise de liquide pour une puissance donnée.

Chapitre III

Le rebouilleur et la colonne de rectification

3-1 Colonne de rectification non adiabatique

3-1-1 La méthode de PONCHON-SAVARIT

3-1-1-1 Colonne adiabatique

3-1-1-2 Modifications pour une colonne non-adiabatique

3-1-1-3 Vérification

3-1-2 Limites d'une conception sans rebouilleur

3-2 Colonne de distillation complète

3-2-1 Modélisation d'une colonne complète

3-2-2 Répartition de la puissance au bouilleur

3-3 Conception originale utilisant des caloducs

3-3-1 Etat de l'art

3-3-2 Répartiteur thermique

Vue de face

Vue de profil

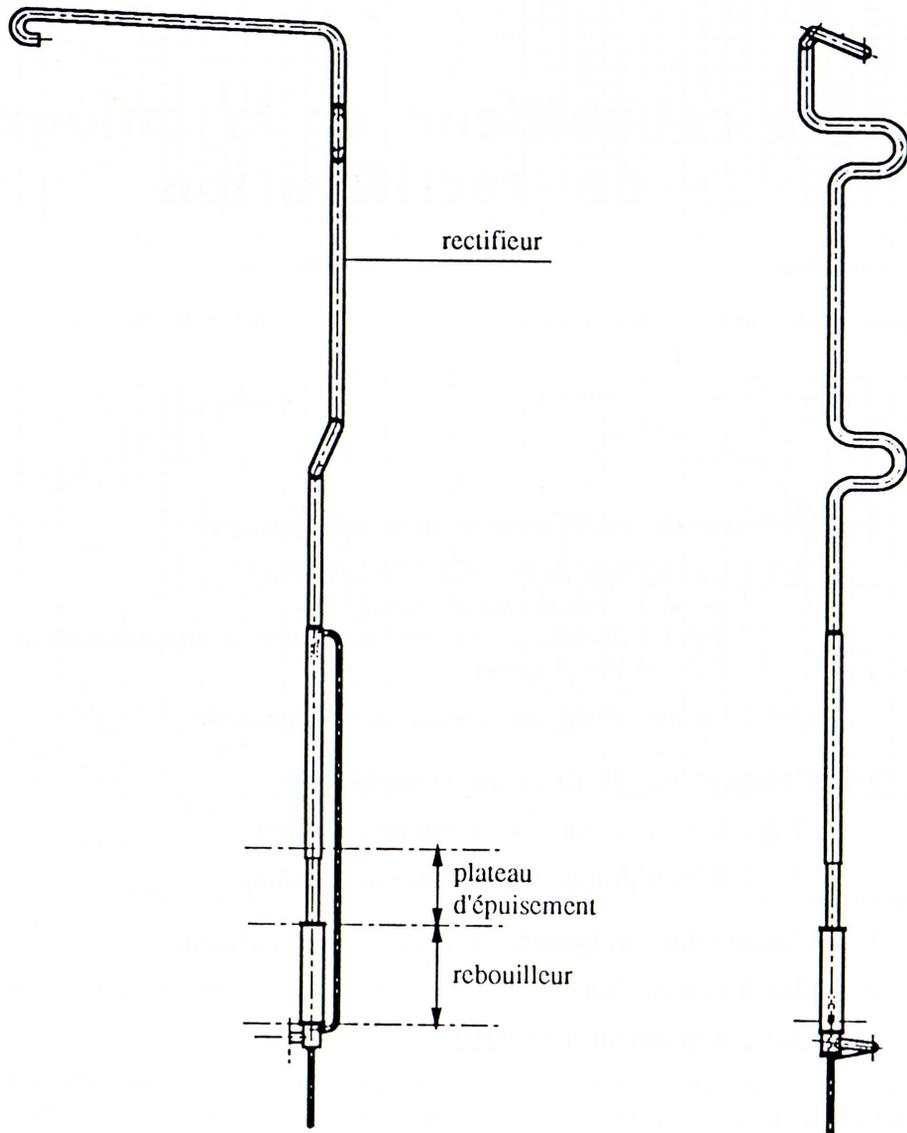


Figure 3-1 : Colonne de distillation

LE REBOUILLEUR ET LA COLONNE DE RECTIFICATION

La chaleur transmise au tube de pompe assure le débit des solutions et produit une vapeur dont la composition est variable suivant la température de fin d'ébullition. Pour le bon fonctionnement de l'agrégat, il existe plusieurs contraintes qui vont définir des régimes de fonctionnement souhaitables de la colonne de distillation. Le terme de colonne de distillation peut paraître surprenant en examinant la figure 3-1 et pourtant on reconnaît : une zone de rectification, une alimentation diphasique, une zone d'épuisement et un rebouilleur.

Les contraintes sont :

- une composition de tête, à la sortie de la zone de rectification, de 99,99% en ammoniac.
- une composition de pied, à la sortie du rebouilleur, qui ne doit pas être supérieure à $\omega_1 = 0,18$.
- une alimentation diphasique
- un coût faible des composants.

La séparation des constituants du mélange ammoniac-eau se fait aisément ce qui permet la conception de dispositifs relativement frustrés de séparation.

3-1 Colonne de rectification non adiabatique

La zone de rectification est constituée d'un tube de diamètre intérieur 16 mm, de la sortie du tube thermo-pompe à l'entrée du condenseur. L'expérience pratique montre qu'il n'est pas nécessaire de concevoir de garnissage quelconque pour constituer des plateaux de distillation à proprement parler. Le contact liquide-vapeur entre le liquide de reflux et la vapeur est suffisant par de simples changements de direction. Les coudes obligent les gouttes de condensat à quitter la paroi et favorisent le contact liquide-vapeur. Les variations de température entre l'entrée et la sortie de ces coudes confirment qu'ils peuvent être considérés comme des plateaux. De plus, ils ne sont pas adiabatiques, ce qui va complexifier la modélisation.

- Décompte des variables indépendantes du problème

Nous sommes en présence d'une série d'équilibres liquide-vapeur d'un mélange binaire, les variables extensives pour chaque étage sont le débit de vapeur, le débit du liquide de reflux et le flux thermique échangé avec l'extérieur.

La mesure des pertes de charge montre qu'il est tout à fait justifié de ne pas prendre en compte les variations de pression le long de la colonne. Pour un nombre de Reynolds de 450 correspondant au débit maximum de vapeur (les propriétés physiques sont référées à un état moyen de la colonne de rectification) la perte de charge est de 4 à 5 pascals. Les mesures de pertes de charge de l'agrégat ont été faites par similitude avec un écoulement d'azote et sont présentées au paragraphe 4-1-2 du chapitre IV.

L'état pour chaque plateau est entièrement défini par une température et une pression d'équilibre du liquide entrant avec la vapeur sortante d'une part et du liquide sortant avec la vapeur entrante d'autre part.

3-1-1 La méthode de PONCHON-SAVARIT

Cette méthode [40] est exacte et parfaitement maniable pour un mélange binaire dont les constituants sont assez facilement séparables. Ces critères correspondent bien à notre système. La seule complication vient du caractère non-adiabatique de la colonne de rectification.

Nous allons rappeler succinctement les relations exactes qui permettent d'établir les débits et les compositions plateau par plateau. Une fois la méthodologie générale établie, les modifications permettant de prendre en compte les échanges thermiques tout le long de la colonne de rectification seront introduites.

3-1-1-1 Colonne adiabatique

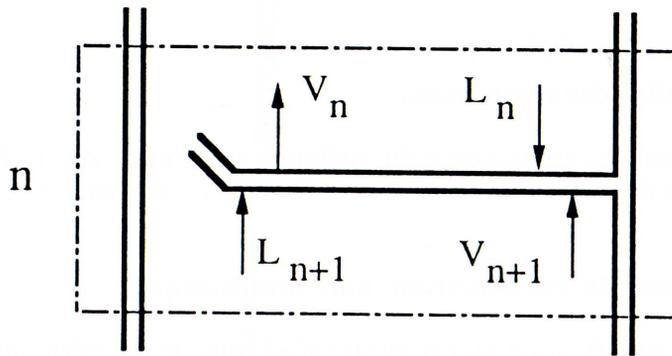


Figure 3-2 : Plateau théorique

Nous introduisons pour ce chapitre des notations spécifiques [23] pour des questions de lisibilité : \dot{V} et \dot{L} sont respectivement les débits-masse vapeur et liquide.

Pour la modélisation des colonnes, on introduit la notion de plateau théorique : l'équilibre est supposé atteint entre les produits sortants, \dot{L}_n est en équilibre avec \dot{V}_{n+1} .

Il suffit d'introduire un rendement de plateau pour passer du plateau théorique au plateau réel.

Pour chaque plateau on écrit les bilans masse, d'espèces et d'énergie :

$$\dot{V}_n - \dot{L}_n = \dot{V}_{n+1} - \dot{L}_{n+1} \quad (3-1-1)$$

$$\dot{V}_n y_n - \dot{L}_n x_n = \dot{V}_{n+1} y_{n+1} - \dot{L}_{n+1} x_{n+1} \quad (3-2-1)$$

$$\dot{V}_n h_n - \dot{L}_n h'_n = \dot{V}_{n+1} h_{n+1} - \dot{L}_{n+1} h'_{n+1} \quad (3-3-1)$$

Cette écriture souligne que la différence des deux termes de chaque membre est constante tout le long de la colonne.

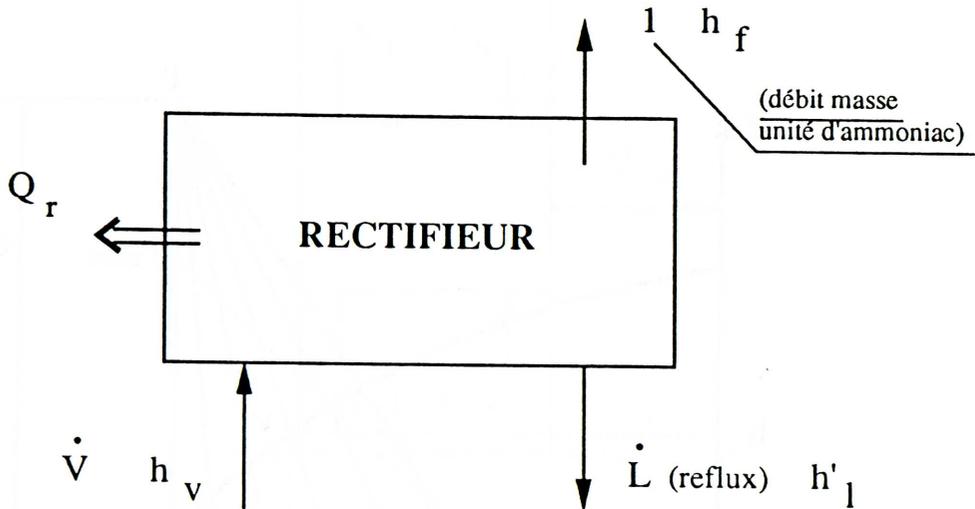


Figure 3-3 : Schéma du rectifieur

Au rectifieur qu'on peut considérer comme le dernier plateau et pour un débit unité de frigorigène les trois relations s'écrivent :

$$\dot{V} - \dot{L} = 1 \tag{3-1-2}$$

$$\dot{V} y_v - \dot{L} x_1 = y_f \tag{3-2-2}$$

$$\dot{V} h_v - \dot{L} h'_1 = Q_r + h_f \tag{3-3-2}$$

\dot{V} et \dot{L} sont les débits sur un plateau de référence quelconque, Q_r est la chaleur de rectification évacuée à l'extérieur. Ces relations permettent d'exprimer \dot{V} et \dot{L} en fonction de la chaleur de rectification et des compositions :

$$\dot{L} = \frac{(Q_r + h_f) - h_v}{h_v - h'_1} = \frac{y_f - y_v}{y_v - x_1} \tag{3-4}$$

$$\dot{V} = \frac{(Q_r + h_f) - h'_1}{h_v - h'_1} = \frac{y_f - x_1}{y_v - x_1} \tag{3-5}$$

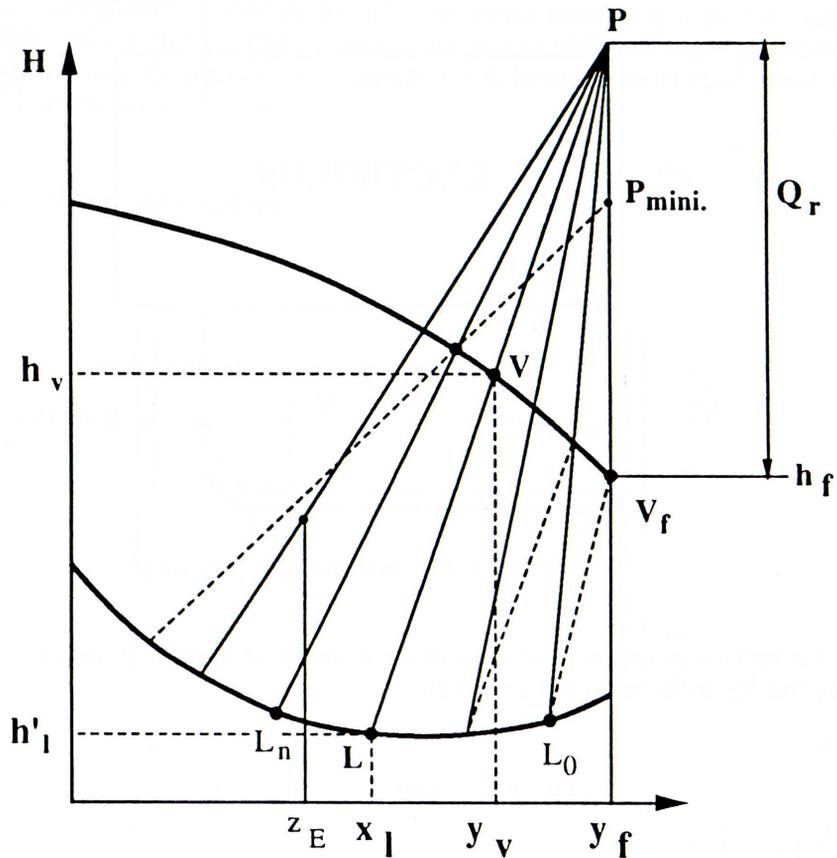


Figure 3-4 : Diagramme de Merkel

Représentées dans un diagramme de Merkel, les coordonnées y_f et $(Q_r + h_f)$ définissent un point que nous appellerons P , les coordonnées x_1 et h'_l définissent L et y_v et h_v définissent V . De par les relations de proportionnalité (3-4) et (3-5), ces trois points sont alignés. P est un point qui a des propriétés particulières: les relations de proportionnalité peuvent être établies avec n'importe quelle vapeur entrante et liquide sortant de chaque plateau, P s'appelle le pôle de rectification. Une fois la composition de tête et d'alimentation fixée, la fixation de Q_r permet de calculer (ou de tracer) le nombre de plateaux d'une colonne de rectification. La pente de la droite $P L V$ qu'on appelle droite opératoire doit être supérieure à l'isotherme d'équilibre. Cette pente définit en fait le déséquilibre entre la vapeur entrante et le liquide sortant pour chaque plateau, en effet plus Q_r , chaleur de rectification, est importante, plus la pente est accentuée, moins le nombre de plateaux est élevé.

Nous savons que pour le calcul de la zone de rectification de l'agrégat, l'hypothèse de l'absence d'échange thermique avec l'extérieur n'est pas recevable, mais il est possible d'adapter cette méthode générale à une colonne non-adiabatique.

3-1-1-2 Modifications pour une colonne non-adiabatique

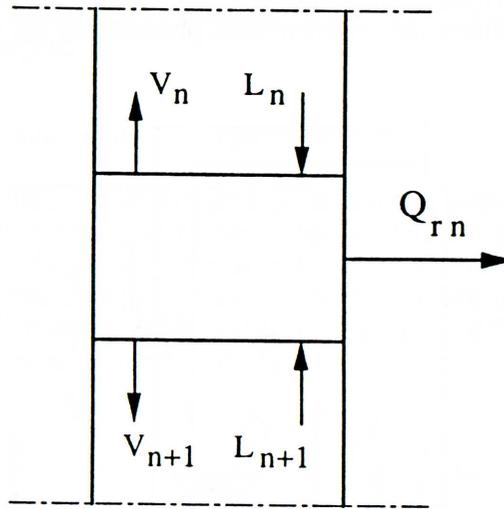


Figure 3-5 : Plateau non-adiabatique

Les relations (3-1-1) et (3-2-1) ne sont pas modifiées par contre (3-3-1) doit être réécrite de la manière suivante :

$$\dot{V}_{n+1} h_{n+1} - \dot{V}_n h_n + \dot{L}_n h_n - \dot{L}_{n+1} h_{n+1} - Q_{rn} = 0 \quad (3-3-3)$$

où Q_{rn} est la chaleur rejetée à l'extérieur à chaque plateau.

On ne peut plus parler de rectifieur, puisque tous les plateaux ont ce rôle d'échange thermique avec l'extérieur, mais au dernier plateau il est toujours possible d'introduire les mêmes simplifications dans les formulations, en particulier si on réécrit la relation (3-3-2) il vient :

$$\dot{V} h_v - \dot{L} h_l' = Q_r + Q_p + h_f \quad (3-3-4)$$

où Q_p est la chaleur rejetée au niveau du plateau de référence et Q_r la chaleur rejetée au dernier plateau. Il est donc possible de construire de la même manière un pôle de rectification pour une colonne non adiabatique à condition que **chaque plateau échange la même quantité de chaleur avec l'extérieur.**

Cette condition paraît très forte puisqu'on sait que la température varie de plus de 110 K entre l'entrée et la sortie de la zone de rectification. Pour contourner cette difficulté, il faut découper la zone de rectification en des tronçons "iso-diabatiques" correspondant au nombre de plateaux calculés.

Nous avons employé cette méthode pour estimer la puissance thermique à évacuer. Une fois que sont calculés les coefficients de transfert thermique, la surface de la section de rectification est alors définie.

3-1-1-3 Vérification

La connaissance de la loi de température le long de la section de rectification va nous permettre de vérifier si cette démarche aboutit à un dimensionnement correct. Il est possible d'écrire les bilans sur les frontières passant par les sections d'entrée et de sortie du système (figure 3-6).

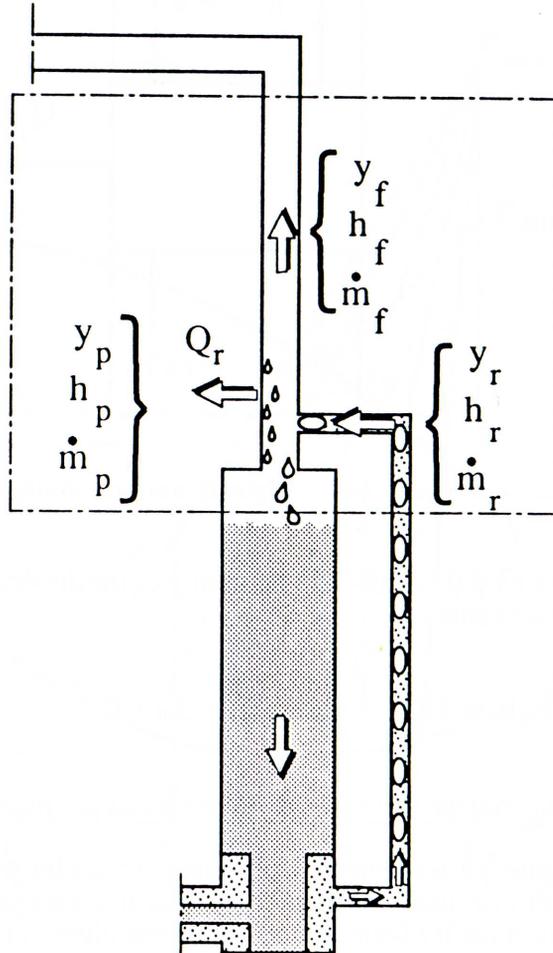


Figure 3-6 Frontière du bilan global

Les relations de bilans s'écrivent alors :

$$\dot{m}_r - \dot{m}_p - \dot{m}_f = 0 \quad (3-6)$$

$$\dot{m}_r y_r - \dot{m}_p x_p - \dot{m}_f y_f = 0 \quad (3-7)$$

$$\dot{m}_r h_r - \dot{m}_p h_p - \dot{m}_f h_f - Q_r = 0 \quad (3-8)$$

où \dot{m}_r est le débit de vapeur entrant, \dot{m}_p le reflux, \dot{m}_f le débit de vapeur d'ammoniac sortant.

Les compositions y_r à l'entrée et y_f à la sortie sont connues, les débits \dot{m}_r et \dot{m}_f aussi, donc la quantité de chaleur Q_r globale rejetée à l'extérieur peut être connue.

La différence entre les valeurs calculées de la quantité de chaleur Q_{rc} par le modèle présenté au paragraphe précédent et la mesure indirecte de Q_r par les débits et les compositions diffère de quelques pour-cent.

Une validation plus poussée suppose une analyse fine de convection naturelle pour déterminer les tronçons "iso-diabatiques", la méthode de calcul est en effet dépendante de la rigueur de découpage des tronçons.

3-1-2 Limites d'une conception sans rebouilleur

Rien n'interdit de concevoir un système où le tube de pompe joue à la fois son rôle mécanique de circulation de la solution riche et épuise seul la solution. La colonne de distillation est alors réduite à la seule partie rectification. Cette conception a même des avantages apparents puisque des comparaisons numériques entre une colonne avec et sans rebouilleur [27] tableau 3-7 montre qu'à puissance égale le débit d'ammoniac pur est supérieur de 9% pour une conception sans rebouilleur.

type	\dot{m}_r (g/h)	Q_{totale} (W)	\dot{m}_f (g/h)	Q_r (W)	x_r (g/g)
avec rebouilleur	1100	260	260	120	0,35
sans rebouilleur	1100	260	240	135	0,35

Tableau 3-7 : Comparaison de débits d'ammoniac

Rappelons les différentes contraintes :

- Pour disposer de froid à des températures inférieures à -25°C , la fraction massique de la solution pauvre revenant à l'absorbeur ne doit pas être supérieure à 0,18.
- La fraction massique de la solution riche ne peut être abaissée au-dessous d'une certaine limite, car le rapport masse d'ammoniac produite sur puissance fournie s'abaisse considérablement. La limite inférieure de composition de la solution riche est de l'ordre de 0,33.
- La puissance frigorifique à extraire définit le débit-masse d'ammoniac.

Une fois les compositions extrêmes du circuit des solutions fixées et le débit de frigorigène, le problème est contraint, le débit de solution riche est fixé.

L'étude du chapitre précédent permet de choisir un diamètre et une puissance à délivrer au tube thermo-pompe.

On remarque alors que la composition de sortie du tube thermo-pompe est très éloignée, de la composition souhaitable pour un fonctionnement adéquat du circuit évaporateur-absorbeur.

La fraction massique en sortie du tube de pompe est beaucoup trop riche, l'écart est de l'ordre de 5 à 8 "points" par rapport aux valeurs souhaitables. La seule issue serait d'appauvrir en proportion la solution riche, le coefficient de performance thermique devient alors particulièrement faible.

Cette conception présente des limites objectives trop importantes, l'introduction d'un rebouilleur permet de découpler les termes de débit et de composition.

3-2 Colonne de distillation complète

L'intérêt de la partie épuisement de la colonne complète est la maîtrise de la composition du pied de colonne.

3-2-1 Modélisation d'une colonne complète

La partie épuisement de la colonne peut être considérée comme adiabatique, de plus les conditions d'un bon contact liquide-vapeur peuvent être aisément remplies. Cette section ne pose donc pas de problèmes particuliers de modélisation.

La modélisation des équilibres de la colonne complète a été faite avec la même méthode de PONCHON-SAVARIT. Il suffit d'introduire les relations de bilans qui permettent de définir le deuxième pôle d'épuisement.

Les relations de proportionnalité qui ont permis de définir une droite opératoire de rectification, permettent dans le cas d'une colonne à rebouilleur de construire une droite des pôles.

La relation (3-6) ne change pas, par contre il faut tenir compte de l'entrée diphasique due à la première ébullition dans le tube de pompe, le bilan d'espèce s'écrit alors :

$$\dot{m}_r z_r - \dot{m}_p x_p - \dot{m}_f y_f = 0 \quad (3-9)$$

où z_r est la composition globale, c'est à dire la composition barycentrique définie par :

$$z_r = \frac{\dot{m}_l x_l + \dot{m}_v y_v}{\dot{m}_r} \quad (3-9-1)$$

\dot{m}_l et \dot{m}_v étant respectivement les débits liquide et vapeur sortant du tube de pompe. On introduira de même une enthalpie barycentrique à l'entrée de colonne :

$$h_r = \frac{\dot{m}_l h_l + \dot{m}_v h_v}{\dot{m}_r} \quad (3-9-2)$$

et le bilan énergie s'écrit :

$$\dot{m}_r h_r - \dot{m}_p h_p - \dot{m}_f h_f - Q_r + Q_b = 0 \quad (3-10)$$

où Q_r est la chaleur rejetée à l'extérieur dans l'ensemble de la zone de rectification et Q_b la chaleur fournie au rebouilleur.

3-2-2 Répartition de la puissance au bouilleur

Le critère de répartition de la puissance entre le tube thermo-pompe et le rebouilleur est la minimisation de la consommation énergétique. La consommation d'énergie est une préoccupation essentielle pour les concepteurs de système à absorption, car ces réfrigérateurs doivent respecter les mêmes normes que les réfrigérateurs à compression et leur performances sont toujours analysées sur leur configuration électrique.

Limite inférieure de la composition de la solution riche :

Des simulations ont été faites, avec le programme modélisant la colonne complète, pour déterminer l'accroissement de la puissance à fournir au rebouilleur en fonction de l'appauvrissement de la composition de la solution entrante.

Les conditions suivantes ont été définies :

- le débit de solution est fixé à une valeur constante, ce qui correspond au fonctionnement du tube de pompe
- la fraction molaire de la solution riche varie de 0,30 à 0,40
- les compositions de pied et de tête sont fixées $\omega_p = 0,15$ et $\omega_f = 0,999$.

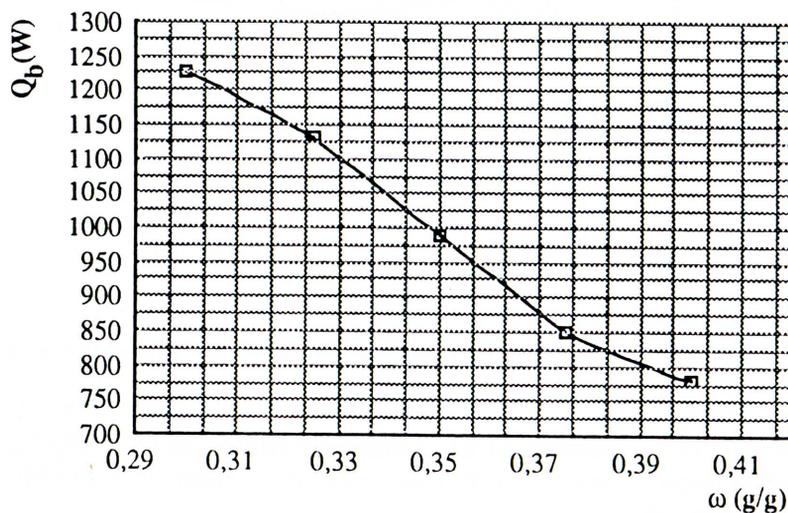


Figure 3-9 : Variation de la puissance de rectification

Plus la composition d'entrée au tube de pompe est pauvre, plus la quantité de chaleur fournie au rebouilleur devient importante pour produire le débit masse unitaire de frigorigène, c'est ce que montre la figure 3-9.

La pente de la droite des pôles s'accroît, la puissance de rectification aussi, la puissance du rebouilleur doit être accrue. C'est la conséquence même des règles de proportionnalité.

Si l'on veut obtenir un rapport des puissances frigorifiques sur la puissance consommée de l'ordre de 0,34, la composition de la solution riche ne doit pas être inférieure à $\omega_r = 0,35$.

Limite supérieure de la composition de la solution riche

A puissance fournie égale, plus la solution est riche, plus la masse d'ammoniac produite est grande. Pourtant il n'est pas possible lorsqu'on veut développer un système basse température de fixer des compositions de l'ordre de $\omega_r = 0,4$. La limite vient de l'absorbeur dont le fonctionnement sera étudié au chapitre VII.

Les fractions massiques de la solution riche se situent entre 0,35 et 0,37, pour le système développé ici. Il faut analyser le comportement des autres composants pour fixer des limites plus précises.

3-3 Conception originale utilisant des caloducs

Les contraintes dues à l'obtention de débit de solution et de frigorigène et au maintien de compositions précises en tête et en pied de colonne amènent à l'obligation de distribuer la chaleur sur deux puits différents: le tube thermo-pompe et le rebouilleur.

Ces puits sont à température différentes et les quantités de chaleur à répartir sont elles aussi différentes. Le problème technique à résoudre est de concevoir une distribution de la chaleur à deux niveaux de température et selon un ratio de puissance défini. La conception classique va être présentée, elle offre des intérêts certains ; la conception originale que nous avons développée [49], sera détaillée ensuite.

3-3-1 Etat de l'art

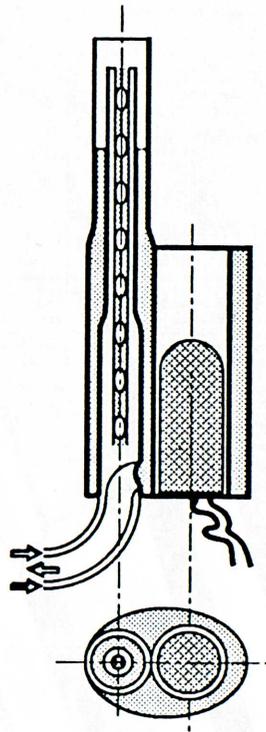


Figure 3-10 Exemple de conception en "pelure d'oignon"

En dehors de quelques systèmes peu performants, distribuant entièrement la chaleur sur le tube thermo-pompe, les firmes spécialisées ont mis au point des conceptions visant à obtenir une ré-ébullition après le passage au tube de pompe. Sur la figure 3-10, on peut voir une de ces conceptions classiques due à la firme Sibir [58], conception qu'on pourrait appeler en "pelure d'oignon": la chaleur est transmise par la solution déjà appauvrie à un tube de pompe central. En allant de la périphérie vers le centre, on passe du plus chaud au plus froid.

Ce type de dispositif demande la définition soignée des sections de passage de la solution pauvre pour parvenir à des vitesses fortement différenciées entre le tube de pompe et le rebouilleur. Dans cette conception : géométrie, puissance et composition sont très intimement liées.

L'utilisation de caloducs pour séparer les fonctions de circulation et d'épuisement ouvre une nouvelle voie pour la conception de bouilleurs performants.

3-3-2 Répartiteur thermique

Un caloduc est un dispositif, généralement un tube, contenant un fluide sous sa tension de vapeur. Le fluide est choisi suivant le niveau de température du puits thermique avec lequel il est en contact. Un caloduc met en rapport une source et un puits en minimisant les écarts de température, sa conductivité équivalente étant extrêmement élevée et adaptative. Ceci est dû aux coefficients de transfert associés à l'ébullition et à la condensation qui se produisent aux deux extrémités du caloduc. La pression d'équilibre à l'intérieur du caloduc est déterminée par la température de condensation et donc par la température du puits de chaleur. Cette propriété spécifique va être exploitée pour distribuer de la chaleur à deux niveaux de température à parti d'une seule source thermique.

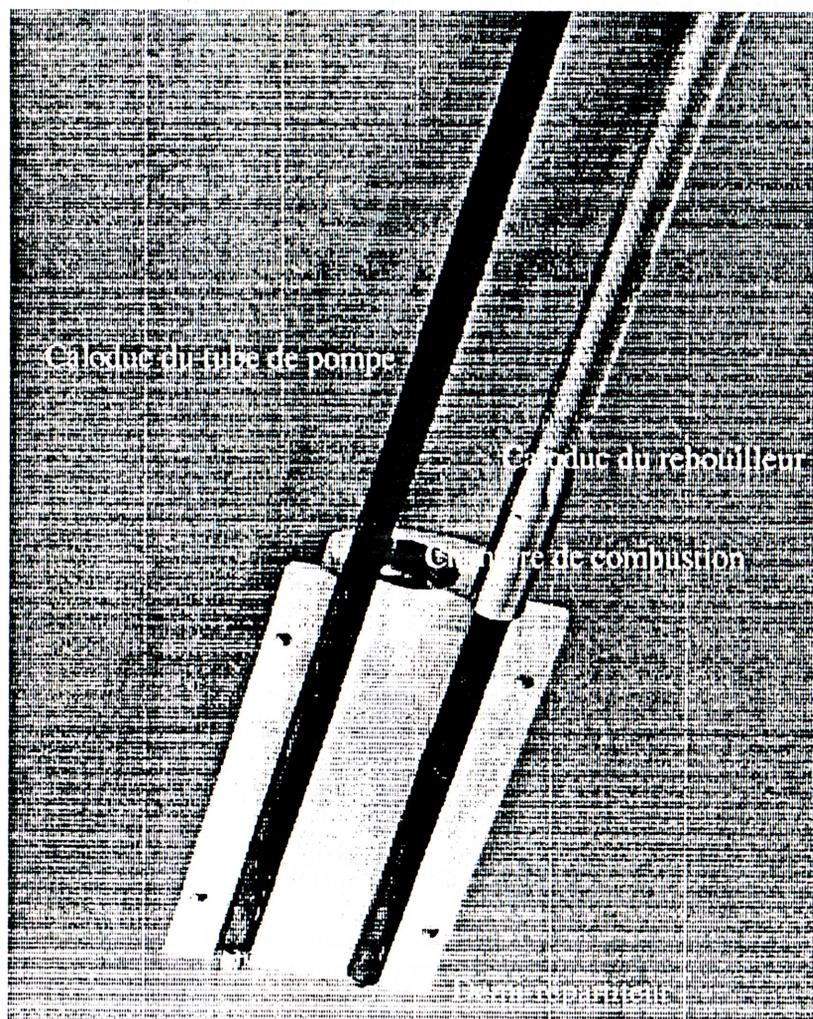


Figure 3-11 : Répartiteur thermique à caloducs

Pour distribuer la chaleur au tube de pompe et au rebouilleur, nous devons disposer de deux caloducs et d'un répartiteur de flux thermique. La température d'équilibre souhaitable au tube de pompe se situe autour de 150 °C, celle de sortie du rebouilleur se situe vers 180 °C. Ces températures sont définies par la pression totale dans l'agrégat et les compositions des solutions. Le caloduc en contact avec le tube thermo-pompe va adapter sa pression interne à la température d'équilibre du tube (aux pertes thermiques près). Il en va de même pour le caloduc en contact avec la solution du rebouilleur.

La chaleur de la source thermique à température fixe (résistance électrique ou flamme) peut donc être distribuée selon deux niveaux de température. Ces écarts de température dépendent aussi des flux. La position des caloducs vis-à-vis de la source de chaleur permet de distribuer les flux thermiques sur chacun des deux puits de manière prédéfinie. En dehors de la répartition des flux par la distance source-caloducs, il existe d'autres stratégies de distribution des flux : différenciation des résistances de contact thermiques, modulation des rapports de surface.

L'organe qui permet cette distribution est un "répartiteur thermique", la figure 3-11 présente un exemple de réalisation qui permet de répartir 40 % de la chaleur à 150 °C sur le tube thermo-pompe et le complément à 180 °C sur le rebouilleur.

PARTIE II

Evaporation de l'ammoniac et débits gazeux

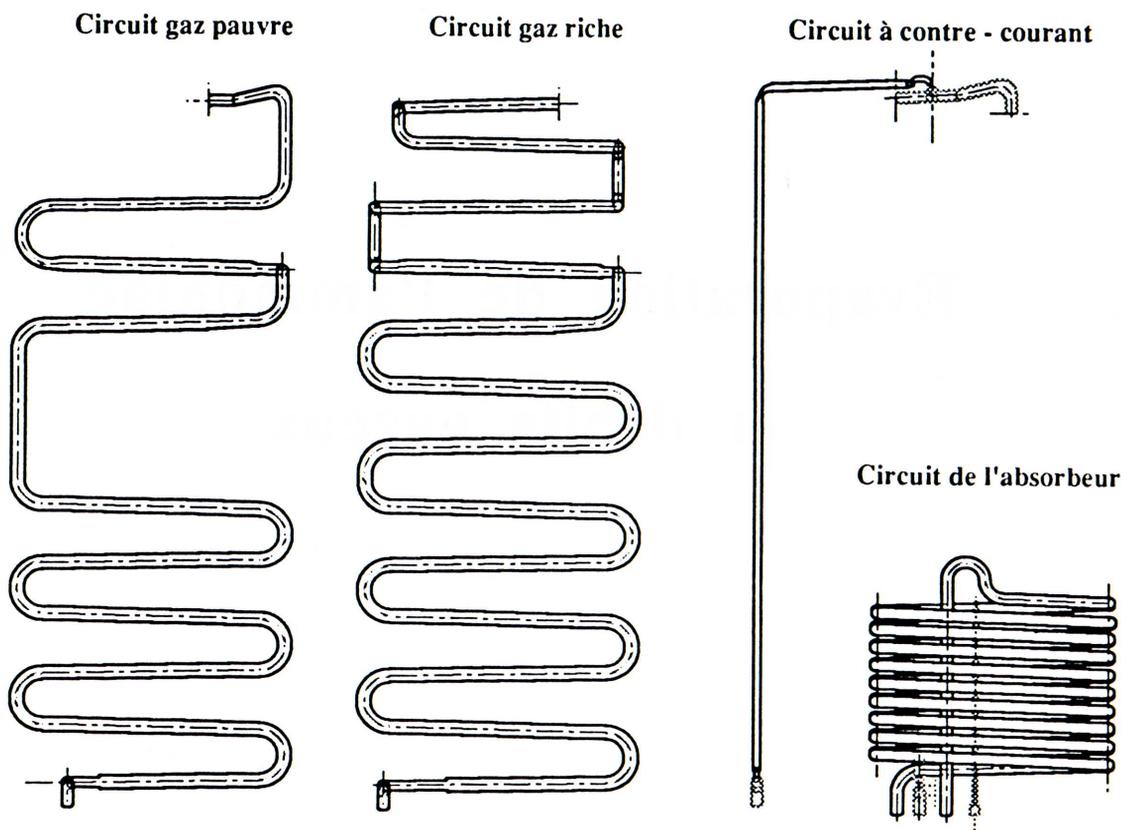


Figure 1 : Eclaté du circuit gazeux

EVAPORATION DE L'AMMONIAC ET DEBITS GAZEUX

Le circuit gazeux pris dans son ensemble comprend :

- deux circuits évaporateurs en parallèle, où le gaz pauvre s'enrichit en ammoniac au fur et à mesure de l'évaporation ;
- un absorbeur où le gaz riche restitue l'ammoniac à une solution d'eau-ammoniac qui circule à contre-courant ;
- des échangeurs internes où le gaz pauvre sortant de l'absorbeur est refroidi par la branche évaporatrice.

Définissons ce qui est connu par mesures, ce qui est calculé par différentes modélisations et ce qui est vérifié par mesures.

Que connaît-on ?

- Les températures d'une trentaine de points situés sur les différents tronçons du circuit gravitaire.
- Les flux thermiques en provenance des deux enceintes frigorifiques.
- La composition du gaz riche à l'entrée de l'absorbeur.
- La composition du gaz pauvre à la sortie du même absorbeur.
- La hauteur de l'écoulement liquide au début de l'évaporateur.

Que veut-on connaître ?

- La puissance thermique échangée entre le circuit gaz pauvre et gaz riche.
- La vitesse débitante du gaz et du liquide section par section.
- L'abscisse de fin d'évaporation.

Que vérifie-t-on ?

- La vitesse débitante du gaz à la sortie de l'absorbeur.

L'analyse va se développer sur six chapitres. Quatre de ces chapitres sont consacrés, chacun, à l'étude détaillée d'un échangeur ; ils sont précédés du chapitre IV où sont présentés certains outils généraux de modélisation et de mesures. Le chapitre IX reprend les acquis de cette deuxième partie et présente, sur un exemple, l'équilibre moteur-résistance du circuit gazeux.

Chapitre IV

La circulation gazeuse approche globale

4-1 Détermination des pertes de charge

4-1-1 Conditions de similitude

4-1-2 Mesures des pertes de charge

4-2 Un invariant en régime établi : le débit d'hydrogène

LA CIRCULATION GAZEUSE - APPROCHE GLOBALE

Le débit du circuit gazeux est défini par l'équilibre entre les forces motrices et les forces résistantes. Les forces motrices proviennent des écarts de masse volumique associés à l'altitude du volume élémentaire de composition donnée. Ces forces motrices sont une fonction de la température T , de la fraction molaire y et de l'altitude z . Les forces résistantes sont déterminées par les frottements visqueux, mais aussi par les forces de volume gravitaires, dans certains tronçons.

Les enjeux de connaissance sur l'établissement du débit gazeux peuvent être énoncés de la manière suivante: plus le débit gazeux est élevé, plus la charge thermique extraite est importante, pour un écart de composition fixe entre l'entrée et la sortie de l'évaporateur. En fait le moteur de la circulation gravitaire étant les écarts de masse volumique, il vaut mieux inverser la proposition et dire: plus l'écart est important entre la fraction molaire du gaz pauvre et celle du gaz riche, plus le débit gazeux et la charge thermique extraite peuvent être élevés.

4-1 Détermination des pertes de charge

Mesurer les pertes de charges dues à la circulation gazeuse de manière non intrusive, sous 25 bars, sur les différents tronçons du circuit, avec de nombreuses prises de pression, nous est apparu difficile à réaliser. Des mesures faites à pression ambiante avec de l'azote sont plus faciles à mettre en œuvre. Déduire la valeur des pertes de charge de débits hydrogène-ammoniac à partir des mesures faites sur des débits d'azote, implique que soient respectées les conditions de similitude physique. Rappelons rapidement ces conditions.

4-1-1 Conditions de similitude

Pour fonder la similitude entre phénomènes physiques, la rigueur impose de prendre en compte l'ensemble des équations de conservation: masse, quantité de mouvement, énergie, espèces et aussi l'équation d'état. Dans le cas qui nous intéresse, si l'on n'admet pas de simplifications permettant de découpler les éléments, il ne reste aucune place à la similitude; seule l'identité répond à l'ensemble des conditions. Il faut donc admettre certaines simplifications pour appliquer les conditions de similitude aux phénomènes qui nous intéressent.

Les mesures de pertes de charge sur la phase gazeuse, sont faites avec les hypothèses suivantes :

- le fluide est newtonien et la masse volumique est constante dans chaque section. Nous vérifierons au chapitre V que cette hypothèse est admissible et le champ de vitesse sera intégré par section.
- La pression est constante dans chaque section¹.

En mécanique des fluides [4,8,24] et en particulier pour les questions de similitude, on différencie écoulements en charge et écoulements à frontière libre. Les écoulements en charge sont ceux où n'interviennent que les frontières géométriques, les vitesses et les pressions. Les équations du mouvement sont identiques lorsque les nombres de Reynolds d'écoulements en charge sont égaux.

(1) En toute rigueur, les vitesses d'écoulement étant toutes parallèles à l'axe du tube, la distribution des pressions dans une section suit la loi hydrostatique.

Pour les écoulements à frontière libre, l'effet de la pesanteur doit être pris en compte explicitement dans les équations de conservation. Les règles de similitude impliquent que le nombre de Reynolds et le nombre de Froude ($Fr = \frac{v^2}{gl}$) des écoulements soient égaux. Sur la portion évaporatrice et dans l'absorbeur, nous sommes en présence d'écoulements à frontière libre, le débit liquide et le débit gazeux s'écoulent soit à co-courant soit à contre-courant.

La simplification que nous opérons, est d'admettre que les pertes de charge de l'écoulement gazeux pris seul, sont identiques aux pertes de charge du même écoulement gazeux en présence du liquide, au périmètre mouillé près. La surface frottante prise en compte est la surface solide-gaz.

En considérant l'écoulement gazeux comme un écoulement en charge, on peut alors regrouper le terme de pression statique et le terme gravitaire. On définit ainsi la pression motrice p^+ :

$$p^+ = p + \rho g h \quad (4-1)$$

Cette pression motrice est constante dans chacune des sections.

En définissant les variables réduites suivantes :

$$x^* = \frac{x}{d}; \quad y^* = \frac{y}{d}; \quad z^* = \frac{z}{d};$$

$$v_x^* = \frac{v_x}{V}; \quad p^* = \frac{p^+}{\rho V^2}; \quad (4-2)$$

On peut écrire :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 (v_x^* V)}{\partial (z^* d)^2} = \frac{V}{d^2} \frac{\partial^2 (v_x^*)}{\partial (z^*)^2};$$

$$\text{et } \frac{\partial p^+}{\partial x} = \frac{\partial (\rho V^2 p^*)}{\partial (x^* d)} = \frac{\rho V^2}{d} \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \quad (4-3)$$

où d est le diamètre, V une vitesse de référence par exemple la vitesse débitante. Ces deux dérivées nous sont utiles pour réécrire l'équation de conservation de la quantité de mouvement du gaz.

Pour un fluide incompressible, de viscosité constante, en prenant uniquement la composante de la vitesse selon x , l'équation de la conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial p^+}{\partial x} \quad (4-4)$$

Nous montrerons en détail au paragraphe 5-3 que cette équation du mouvement permet de définir le champ de vitesse aussi bien dans le milieu liquide que dans le milieu gazeux.

En utilisant les variables réduites, la relation (4-4) s'écrit :

$$\frac{\partial^2 v_x^*}{\partial (z^*)^2} + \frac{\partial^2 v_x^*}{\partial (y^*)^2} = \frac{\rho V d}{\mu} \frac{\partial p^*}{\partial x^*} \quad (4-5)$$

Cette équation est sans dimension, seul intervient un coefficient qu'on reconnaît : le nombre de Reynolds. Toutes les caractéristiques d'écoulements de ce type y sont prises en compte. On en déduit que les écoulements de fluides différents à nombres de Reynolds égaux, possèdent des caractéristiques identiques. Ceci fonde la possibilité de calculer par des règles de proportionnalité les relations recherchées sur un écoulement de référence, en effectuant des mesures dans des conditions différentes avec un fluide différent.

Dans notre cas, la relation entre la vitesse débitante et les pertes de charge sur le circuit hydrogène-ammoniac sous 25 bars sera établie à partir de la mesure de pertes de charge produites par des débits d'azote à pression atmosphérique.

La masse volumique n'est pas constante le long du circuit, sa variation même est le moteur de la circulation, il faut donc référer les pertes de charges à des tronçons élémentaires où les écarts de masse volumique entre l'entrée et la sortie du tronçon sont faibles.

4-1-2 Mesures des pertes de charge

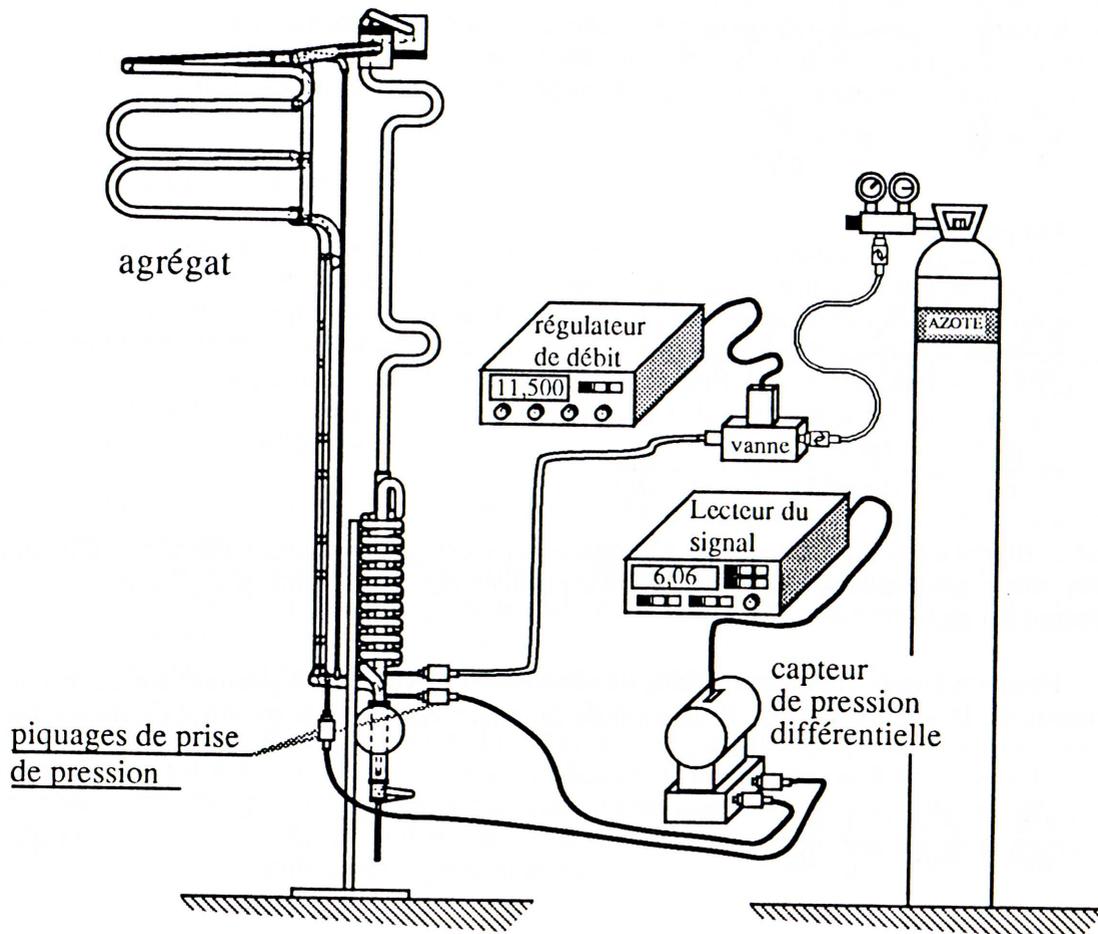


Figure 4-1 : Dispositif de mesures des pertes de charge

L'intérêt de la similitude est d'aboutir à un dispositif de mesure simple. La figure 4-1 confirme cette simplicité : des prises de pression statique (dont les orifices sont soigneusement ébavurés et de diamètre 1 mm) sont raccordées à un manomètre différentiel. Un débit d'azote sec, dont on connaît la valeur par un débitmètre thermique circule dans l'ensemble du circuit. Selon les raccordements entre les différentes prises de pression et le manomètre différentiel, les pertes de charge des différents tronçons sont mesurées.

On sait que les écoulements laminaires, stabilisés dans les tubes peuvent être représentés par une courbe adimensionnelle du coefficient de frottement en fonction du Reynolds.

On définit le coefficient de frottement c_f de la manière suivante :

$$c_f = \frac{\tau_{zx}}{\frac{1}{2}\rho v^2} \quad (4-6)$$

où τ_{zx} est la contrainte de cisaillement à la paroi.

On sait aussi que pour des tubes droits et lisses, la relation entre le coefficient de frottement et le Reynolds s'écrit :

$$c_f = \frac{16}{Re} \quad (4-7)$$

C'est la loi de Poiseuille. On s'attend donc à ce que les relevés de mesures indiquent une variation linéaire de la pression en fonction du débit volumique.

On constate ci-contre, sur la planche 4-2, que quels que soient les échangeurs, la variation de la pression est non linéaire (exposant 1,7), ce qui indique l'existence de termes dynamiques vraisemblablement dus aux coudes.

Deux expériences complémentaires permettent de préciser cette hypothèse :

1/ La longueur développée de l'absorbeur est d'environ 6,5 m. En prenant une longueur de tube droit identique et en insufflant le débit maximum de 10 l/mn, que constate-t-on ?

La variation de pression entre l'entrée et la sortie de ce tube est inférieure à 5 pascals, alors que pour le même débit dans l'absorbeur qui comprend 21 coudes, la perte de charge est de 30 pascals.

2/ La majeure partie du circuit gazeux est faite avec du tube strié, les stries ne devraient pas intervenir en régime laminaire. Ce point a été vérifié et on constate sur la planche 4-2 que les valeurs des pertes de charge sur un tube évaporateur strié et non strié sont identiques.

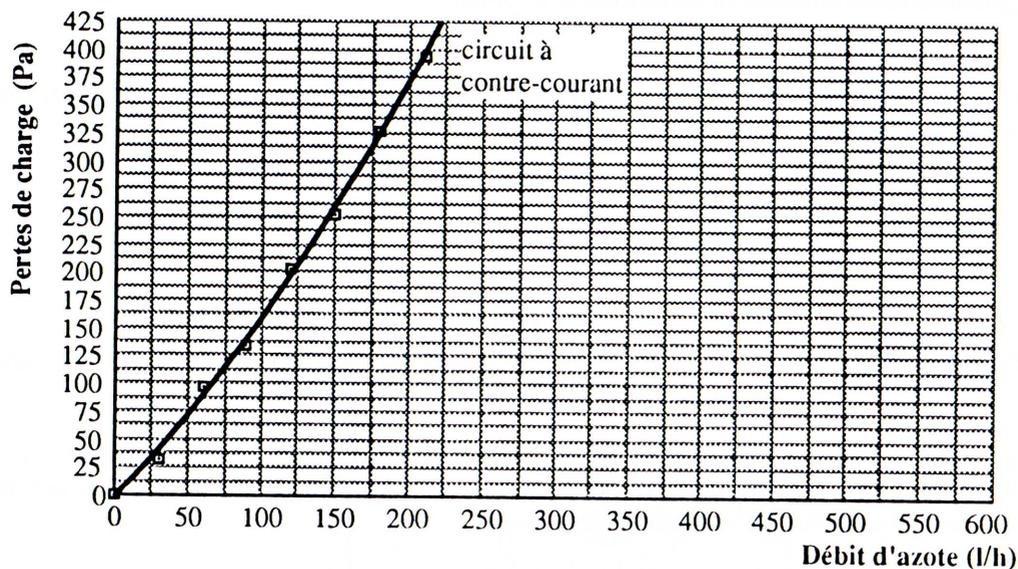
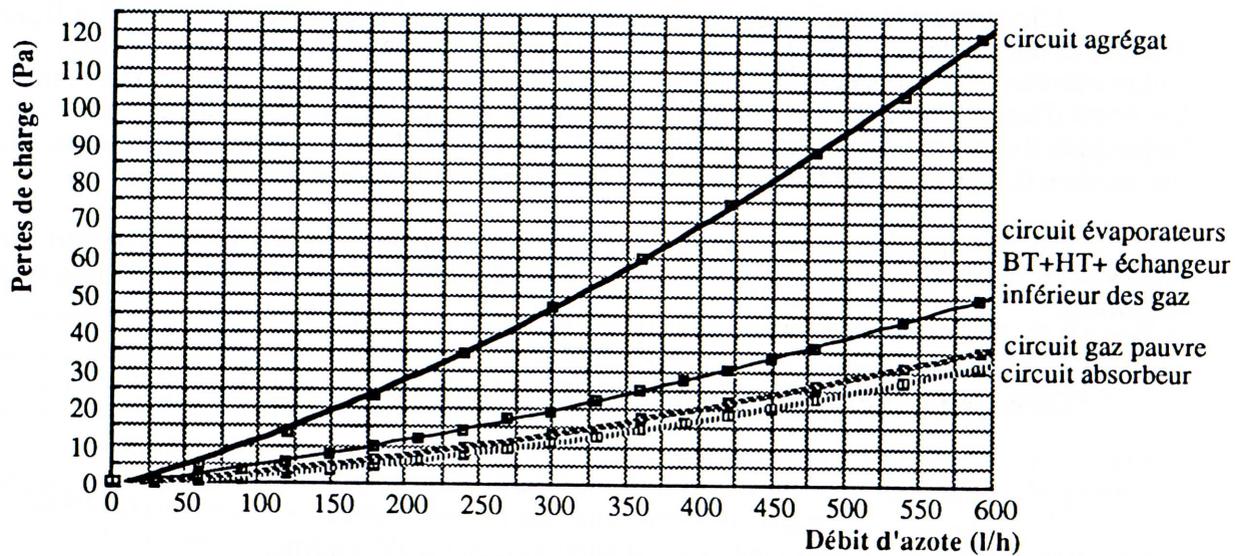


Planche 4-2 : Variation des pertes de charge en fonction du débit

La planche 4-2 montre les variations de pertes de charge en fonction du débit pour les différents échangeurs étudiés et pour le circuit global.

Ces mesures seront utilisées dans les chapitres suivants. Des analyses locales permettront de déterminer des nombres de Reynolds affectés à des tronçons suffisamment courts pour que la variation de masse volumique soit faible. L'analyse globale permettra de connaître l'équilibre entre les termes moteurs et résistants sur l'ensemble du circuit.

4-2 Un invariant en régime établi : le débit d'hydrogène

L'étude de la circulation gazeuse que nous allons mener se fera sur des régimes établis. Dans ce cas l'équation de conservation de la masse écrite pour l'hydrogène, aux frontières du tube évaporateur est particulièrement simple :

$$\rho_0 s v_0 = \text{Cte} = \dot{m}_0 \quad (4-8)$$

Le débit-masse est donc un invariant caractéristique d'un régime établi. Quels sont les paramètres qui influent sur ce débit ?

Nous allons montrer que les paramètres qui définissent le débit d'hydrogène sont: les fractions molaires à l'entrée et à la sortie du tube évaporateur, l'écart entre les valeurs de ces deux compositions et le débit d'ammoniac liquide évaporé.

Nous définissons ici le tube évaporateur à co-courant de la section d'entrée à la section où s'évapore la dernière goutte de l'ammoniac liquide.

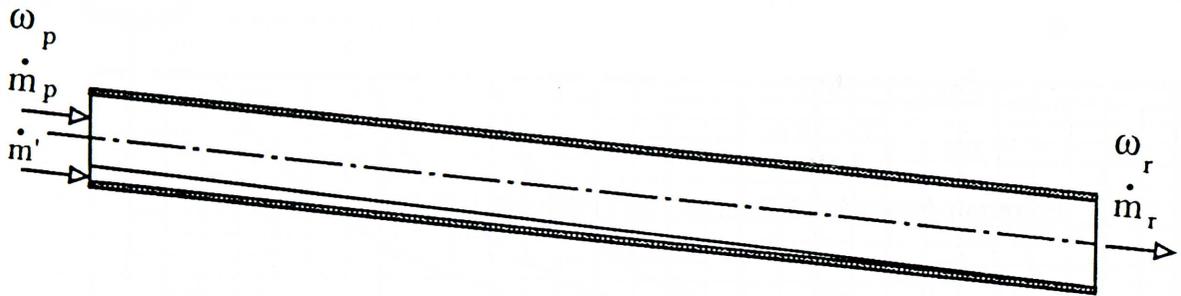


Figure 4-3 : Frontières du tube évaporateur

Sur ces frontières, les bilans de masse et d'ammoniac s'écrivent :

$$\dot{m}_p + \dot{m}' - \dot{m}_r = 0 \quad (4-9)$$

et

$$\omega_p \dot{m}_p + 1 \dot{m}' - \omega_r \dot{m}_r = 0 \quad (4-10)$$

où ω est la fraction massique.

Les fractions massiques d'ammoniac et d'hydrogène sont respectivement définies par :

$$\omega_1 = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_0} \quad (4-11)$$

et

$$\omega_0 = 1 - \omega_1 = \frac{\dot{m}_0}{\dot{m}_1 + \dot{m}_0} \quad (4-12)$$

Appelons n le rapport entre les deux relations :

$$n = \frac{\omega_1}{1 - \omega_1} = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_0} \quad (4-13)$$

Les conventions du diagramme de l'air humide ont été appliquées au mélange psychrométrique hydrogène-ammoniac, n est le rapport de mélange, qui pourrait aussi s'appeler : humidité absolue d'ammoniac dans l'hydrogène¹.

Ecrivons n pour les compositions extrêmes :

$$n_p = \frac{\dot{m}_{1p}}{\dot{m}_0} = \frac{\omega_{1p}}{1 - \omega_{1p}} \quad (4-14-1)$$

et

$$n_r = \frac{\dot{m}_{1r}}{\dot{m}_0} = \frac{\omega_{1r}}{1 - \omega_{1r}} \quad (4-14-2)$$

En retranchant (4-14-2) et (4-14-1) il vient :

$$\frac{\omega_{1r}}{1 - \omega_{1r}} - \frac{\omega_{1p}}{1 - \omega_{1p}} = \frac{\dot{m}_{1r} - \dot{m}_{1p}}{\dot{m}_0} \quad (4-15)$$

La différence $(\dot{m}_{1r} - \dot{m}_{1p})$ représente \dot{m}' le débit-masse d'ammoniac évaporé. On obtient alors une expression qui permet d'exprimer le débit-masse d'hydrogène en fonction des fractions massiques extrêmes et du débit-masse d'ammoniac :

$$\dot{m}_0 = \frac{\dot{m}'}{\frac{\omega_{1r}}{1 - \omega_{1r}} - \frac{\omega_{1p}}{1 - \omega_{1p}}} \quad (4-16)$$

Cette formule rassemble les paramètres qui définissent les rapports entre un débit d'hydrogène et un débit d'ammoniac liquide.

(1) On peut définir aussi une unité de référence qu'on écrira $(1 + n)$, représentant la masse du mélange d'hydrogène-ammoniac qui contient 1 kilogramme d'hydrogène pur. On remarque que l'unité de référence est égale à l'inverse de la fraction massique : $(1 + n) = \frac{1}{\omega}$

Ce parallélisme entre les usages des praticiens du diagramme de l'air humide et tout diagramme psychrométrique provient du fait que l'invariant est le débit ou la masse du gaz "incondensable".

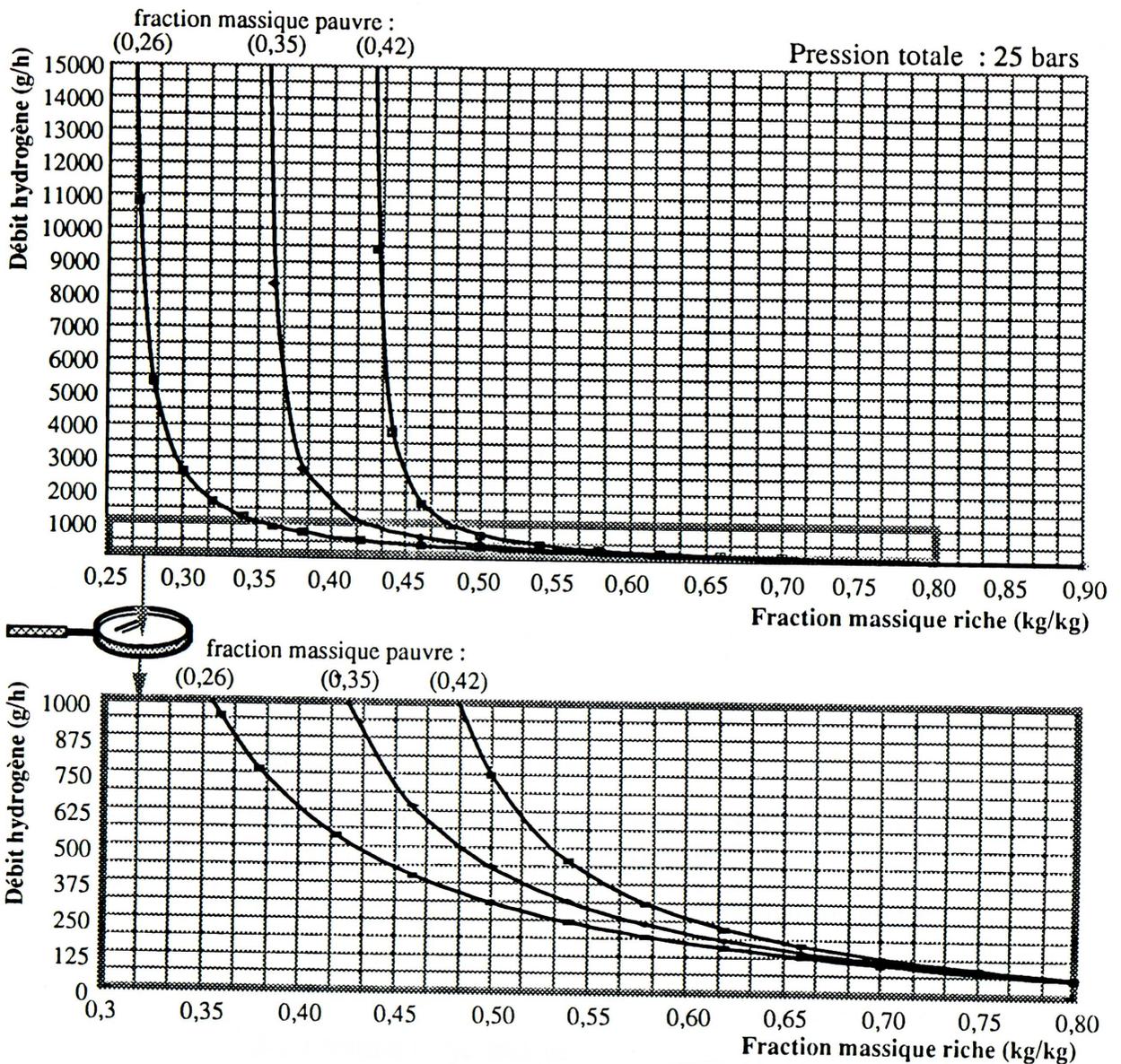


Figure 4-4 : Variation du débit d'hydrogène

La fraction massique du gaz pauvre sortant de l'absorbeur dépend de la surface d'échange de l'absorbeur et de la fraction molaire de la solution ammoniacale. Ces paramètres sont considérés ici comme des données.

Pour un débit fixé d'ammoniac à évaporer, il est possible de définir des réseaux de courbes du débit d'hydrogène \dot{m}_0 en régime établi en fonction de la composition de sortie de l'évaporateur ω_{1r} (cf figure 4-4).

De multiples usages de ce type de courbes sont possibles. Il est en particulier intéressant de prévoir la fraction molaire de sortie du gaz riche une fois que la puissance frigorifique souhaitée a été fixée. Cette fraction molaire indique la température de fin d'évaporation, température qui a un rôle clé dans l'établissement des équilibres.

Chapitre V

L'évaporateur à co-courant

5-1 Ecoulement liquide à frontière libre

5-1-1 Hauteur de l'écoulement - Approche expérimentale

5-1-2 Hauteur de l'écoulement - Modélisation

5-1-3 Calcul de la vitesse débitante de l'écoulement liquide

5-2 Ecoulement gazeux

5-2-1 Vitesse barycentrique

5-2-2 Masse volumique du mélange gazeux

5-3 Equations de conservation et résolution

5-3-1 Conservation de la masse

5-3-2 Conservation de la quantité de mouvement

5-3-3 Champ de vitesses dans la première section de l'évaporateur

5-3-3-1 Mesures et calculs préparatoires

5-3-3-2 Obtention du champ de vitesses

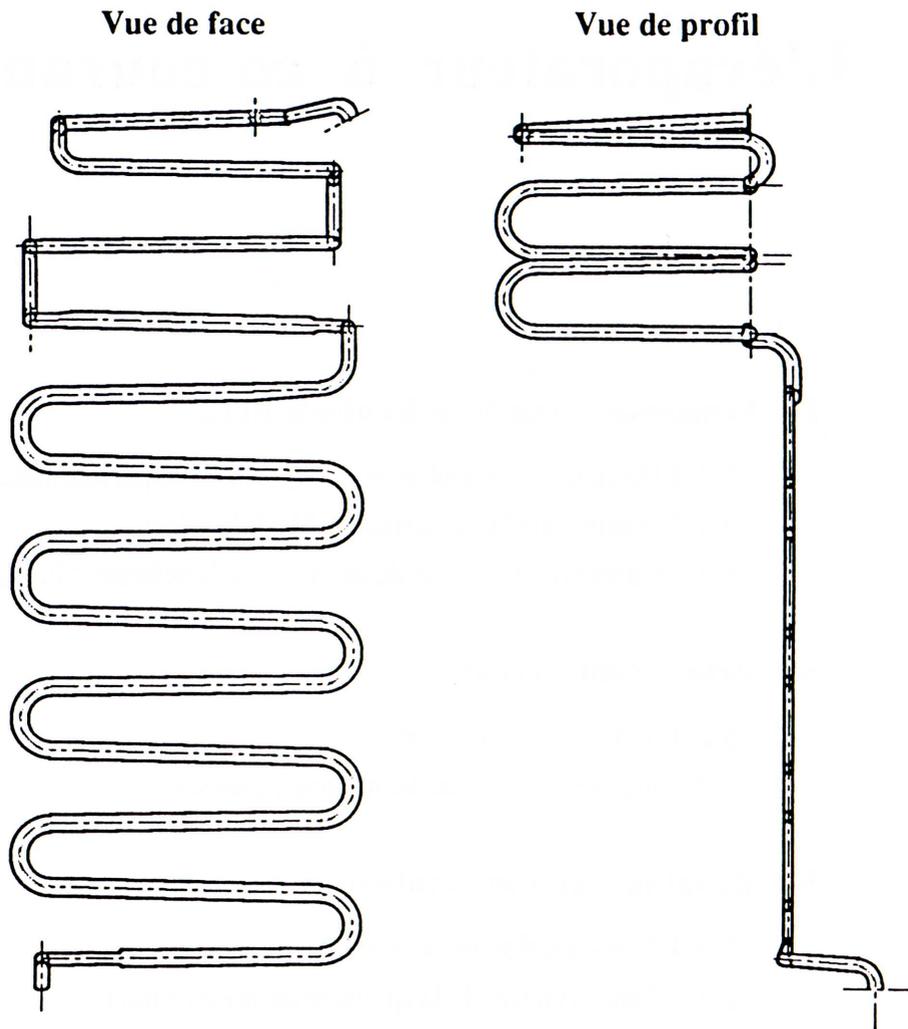


Figure 5-1 : Circuit évaporateur à co-courant

L'EVAPORATEUR A CO-COURANT

- Position du problème.

La loi d'évolution de la température le long du tube évaporateur est connue expérimentalement, la puissance dissipée pour maintenir ces températures est elle aussi accessible. La modélisation doit prévoir les valeurs du débit gazeux d'hydrogène-ammoniac pour des débits d'ammoniac liquide donnés et des puissances thermiques variées. Pour ce faire, il faut calculer l'évolution de la composition gazeuse au fur et à mesure de l'évaporation. L'ensemble des paramètres d'écoulement des débits liquide et gazeux sont à établir : vitesse débitante du liquide, vitesse barycentrique du courant gazeux. Le calcul des nombres de Reynolds locaux des deux écoulements, le calcul des coefficients de frottement liquide-solide et gaz-solide permettront de calculer les coefficients locaux de transfert thermique. Une fois connu les champs de vitesses et de températures on pourra déduire les valeurs des coefficients de transfert de masse.

- Description succincte du système

On rappelle brièvement les conventions d'écriture, les indices 0, 1, 2 correspondent respectivement à l'hydrogène, l'ammoniac et l'eau. Les grandeurs relatives à la phase gazeuse sont sans exposant, celles relatives à la phase liquide se distinguent par le signe '.

A l'entrée du tube évaporateur, deux débits se rejoignent et s'écoulent à co-courant : un débit m'_l d'ammoniac liquide à une température $t'_l(0)$, un débit d'un mélange gazeux d'hydrogène-ammoniac m_p , pauvre en ammoniac, de fraction molaire y_p , à la température $t_l(0)$.

La masse volumique de l'hydrogène ρ_0 , la masse volumique de l'ammoniac gazeux ρ_l , les vitesses du courant gazeux v_0, v_l , la vitesse du liquide ammoniac v'_l , la section s occupée par le débit gazeux sont des fonctions inconnues de x , l'abscisse courante.

5-1 Ecoulement liquide à frontière libre

Le moteur de l'écoulement du liquide est la gravité. Le circuit est constitué d'une succession de tronçons à faible pente (2%) et de tronçons quasi-verticaux qui sont généralement des coudes. Le liquide n'occupe qu'une très faible partie du tube, une des frontières de cet écoulement est donc libre. La valeur de la vitesse débitante, même dans un tronçon à pente constante, ne peut pas être déduite de celle du débit-masse ; il faut disposer d'un renseignement supplémentaire : la profondeur de l'écoulement.

A l'interface, il y a absence de glissement, les vitesses du gaz et du liquide sont égales. Il en va de même pour les contraintes de cisaillement : $\tau_g = \tau_l$, c'est-à-dire $\mu_l \frac{\partial v_l}{\partial n} = \mu_g \frac{\partial v_g}{\partial n}$ au voisinage immédiat de cette surface libre. Comme les gradients de vitesse sont limités nous ferons ici l'approximation $\tau_g = \tau_l = 0$.

Ces conditions n'induisent en rien l'égalité des vitesses moyennes dans les deux milieux. Nous montrerons qu'elles sont fort différentes, la vitesse moyenne du gaz peut être dix fois supérieure à la vitesse débitante du liquide. Dans les portions à co-courant, on mettra en évidence un entraînement du liquide par le gaz.

Le tube utilisé pour l'évaporateur est d'un type particulier (figure 5-2). Son diamètre intérieur est de 16 mm, son épaisseur de 1 mm et il présente des stries triangulaires d'un dixième de mm de profondeur qui sont réalisées le long des directrices du cylindre. Ces stries sont autant de "petites rigoles" perpendiculaires au sens de l'écoulement. Elles ont pour but de favoriser tout à la fois le ralentissement et l'étalement du liquide sur la paroi solide. Ce tube strié, à l'intérieur duquel se produit l'évaporation, demande une analyse détaillée tant sous l'aspect expérimental que sous l'aspect de la modélisation.

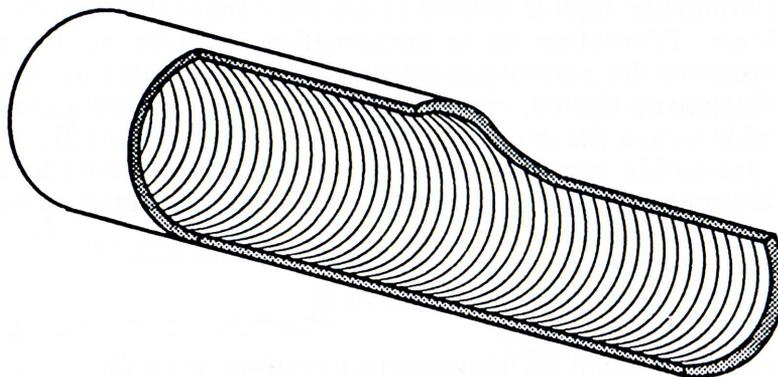


Figure 5-2 : Surface intérieure du tube évaporateur

L'objet des expériences est de connaître pour différents débits-masse, la vitesse débitante du liquide et la hauteur de l'écoulement pour chacune des vitesses débitantes.

L'objet de la modélisation est de représenter la carte des vitesses locales dans n'importe quelle section de l'évaporateur, pour les deux écoulements liquide et gazeux.

5-1-1 Hauteur de l'écoulement - Approche expérimentale

Pour le liquide, nous devons distinguer les questions de mouillabilité des questions d'écoulement. L'observation d'écoulements de différents fluides : acétone, éthanol, ammoniac dans un tube de ce type, montre qu'on peut différencier trois zones :

- une zone d'écoulement où s'écoule l'essentiel du débit liquide,
- une zone de remontée capillaire qu'on identifie comme deux légers renflements aux extrémités du ménisque,
- une zone d'étalement "pelliculaire" sur toute la surface interne du tube.

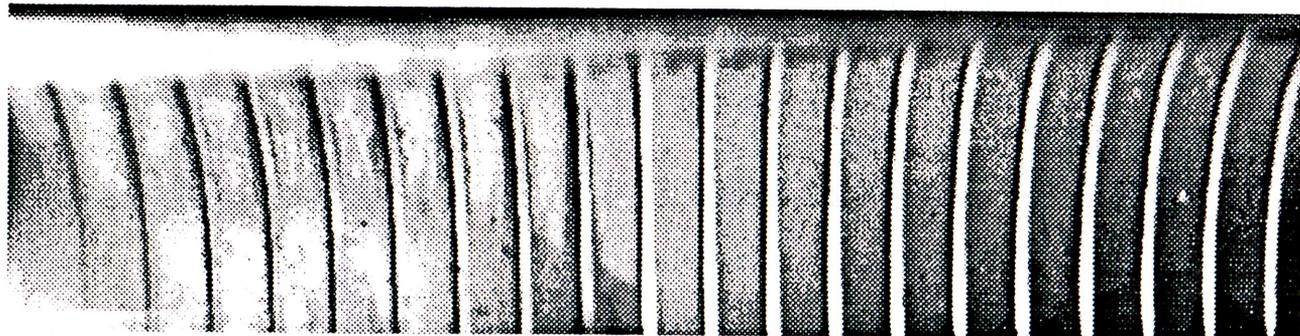


Figure 5-3 : Etalement de l'acétone sur la paroi d'un tube strié

L'étalement sur la paroi ne sera pas abordé, l'étude porte sur la portion où circule l'essentiel du liquide. La détermination de l'écoulement, en un point x d'abscisse courante, suppose la connaissance de l'épaisseur de l'écoulement et de la vitesse débitante.

L'écoulement réel de l'ammoniac liquide se fait sous une pression totale de 25 bars. Le liquide s'évapore continûment le long du trajet, il est donc difficile de l'observer. De plus, le matériel endoscopique sous un tel écart de pression est délicat à mettre en œuvre et cher. Nous n'avons donc pas exploré cette voie. Peut-on étudier l'écoulement dans des conditions plus aisées avec d'autres fluides en utilisant les relations de similitude ?

- Conditions de Froude et de Reynolds

Pour les écoulements à surface libre de fluides incompressibles, les conditions de similitude de deux écoulements ne sont remplies que si les nombres de Froude et de Reynolds des deux écoulements sont égaux.

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad \text{et} \quad Fr = \frac{v^2}{d g}$$

En examinant les formules qui définissent ces nombres, on voit que les deux conditions, prises ensemble, interdisent de comparer dans une même géométrie, deux écoulements de fluide à propriétés physiques différentes. Il existe en effet une relation entre la viscosité, la masse volumique et le diamètre qui implique que le rapport des diamètres des tubes est entièrement défini par le rapport de propriétés physiques des deux fluides :

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{3/2} = \frac{v_1}{v_2} \quad (5-1)$$

où v est la viscosité cinématique.

L'écoulement est déterminé par la vitesse et la hauteur d'écoulement. Si le diamètre du tube est différent, on n'obtient qu'un des deux renseignements. Il faut donc conserver la même géométrie, le rapport de viscosité cinématique doit être proche de l'unité.

La valeur des nombres adimensionnels nous renseigne sur leur importance vis-à-vis du phénomène étudié : la valeur du nombre de Reynolds de l'écoulement se situe autour de 50, celle du nombre de Froude autour de 0,03.

On peut donc appliquer les conditions de similitude, en prenant en compte la condition de Reynolds et en négligeant la condition de Froude. Il est cependant judicieux de choisir un fluide dont la viscosité cinématique à pression et température ambiante se rapproche de celle de l'ammoniac à -20°C et sous 25 bars. L'acétone correspond bien à cette exigence, la viscosité cinématique de l'ammoniac liquide à -20°C est de $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, celle de l'acétone à 20°C est de $5,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, alors que la viscosité cinématique de l'ammoniac à 20°C est de $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Pour l'étude des tronçons à basse température, l'acétone à température et pression ambiante est plus proche des conditions de similitude que l'ammoniac à température ambiante et sous sa tension de vapeur.

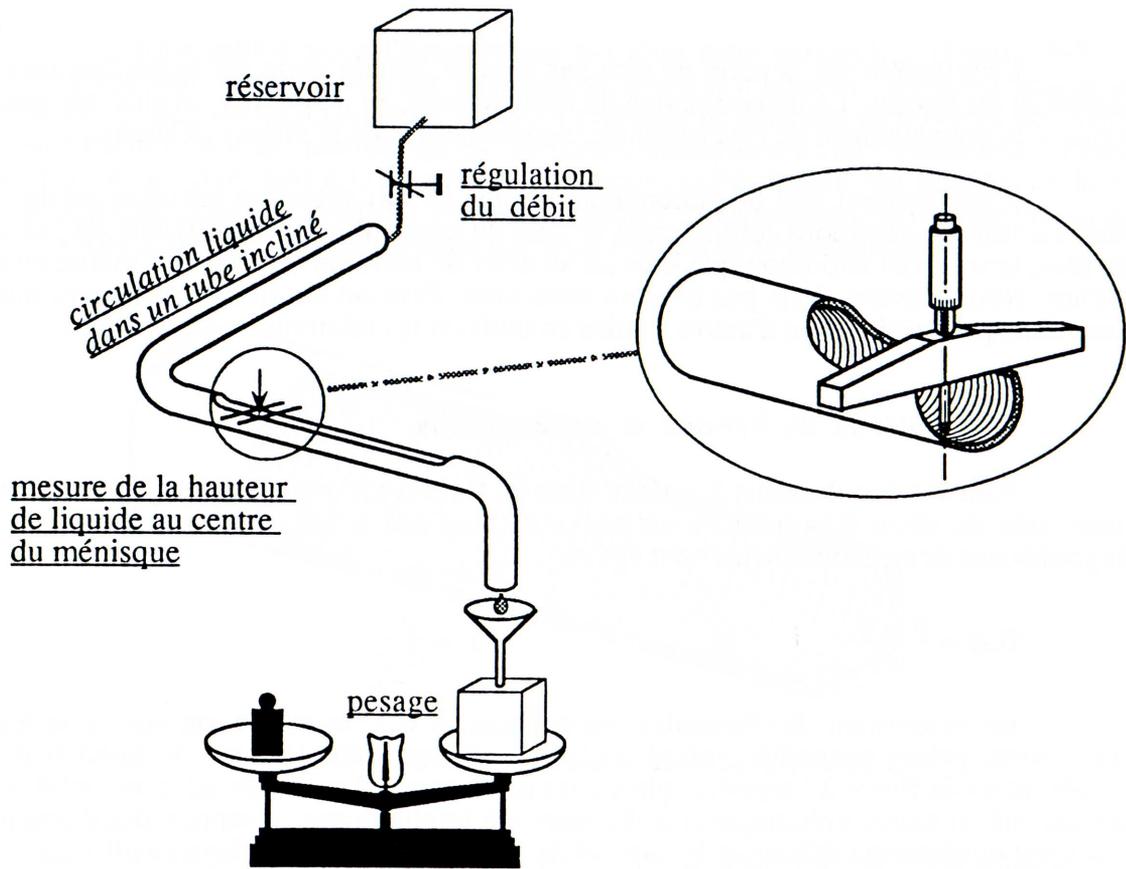


Figure 5-4-1 : Montage expérimental de mesure de la hauteur d'écoulement

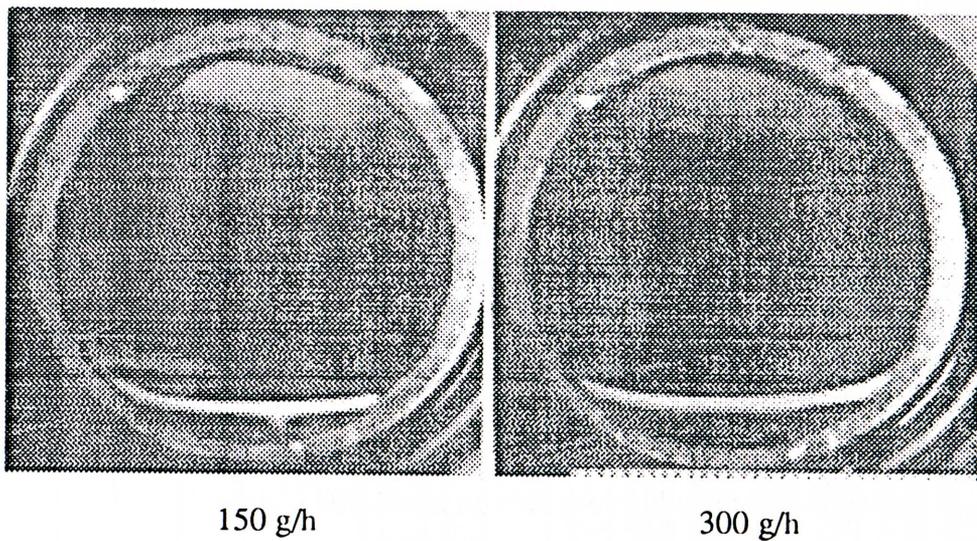


Figure 5-4-2 : Hauteurs d'écoulements (vue en bout de tube)

- Ecoulements d'acétone

L'écoulement de l'acétone liquide a été étudié, avec et sans évaporation.

Une première série d'essais a été menée permettant de mesurer la hauteur de l'écoulement pour différents débits-masse. Les valeurs de ces débits varient de 150 à 300 g/h, les hauteurs maximales de ménisques ont été relevées. Ces essais sont faits à température ambiante.

Le protocole de mesure est le suivant : une alimentation gravitaire est modulée par une vanne micrométrique, un empotage initial permet d'ajuster le débit. Une fois ce réglage effectué, on laisse s'écouler le débit d'acétone dans un tube strié d'une longueur de 1,5 m. Ce tube est disposé sur un montage qui assure une pente constante de 2 %, la première goutte tombant dans le pot de réception définit le temps de parcours initial. L'épaisseur de l'écoulement est mesurée par l'affleurement d'une jauge de profondeur au milieu du tube. L'observation photographique complète le dispositif. Ci-contre les figures 5-4-1 et 5-4-2 montrent l'ensemble du montage expérimental ainsi que deux hauteurs différentes du ménisque liquide. Des essais avec soufflage d'azote parallèlement au débit d'acétone ont été aussi effectués. Les débits gazeux ont été fixés aux mêmes valeurs que celle des débits typiques de l'agrégat. Les résultats de ces mesures serviront de vérifications aux calculs de hauteur de ménisque qui sont menés de proche en proche.

Débit (g/h)	Temps (s)	Hauteur (mm)
150	53,6	0,53
300	31,6	0,75

Tableau 5-5 : Hauteur et temps d'écoulement dans un tube strié

Le tableau 5-5 résume les résultats de ces mesures ; le temps correspond à une distance parcourue de 1 m. Les mesures sont réalisées hors des perturbations de la zone d'entrée. La vitesse de l'écoulement peut varier de 1,9 m/mn pour un débit de 300 g/h à 1,1m/mn pour un débit de 150 g/h.

Disposant de ces renseignements sur la hauteur dans une section déterminée, la modélisation va permettre de calculer cette hauteur dans toutes les sections ainsi que la vitesse débitante.

- Rôle des stries

Pour mettre en évidence le rôle des stries, il suffit de comparer deux écoulements du même fluide, sur un tube lisse et un tube strié, la pente du tube est constante et de 2%.

Débit (g/h)	Temps (s)	Hauteur (mm)
150	41,5	0,47
300	27,9	0,7

Tableau 5-6 : Hauteur et temps d'écoulement dans un tube lisse

On constate que le débit est d'autant plus ralenti qu'il est faible. Le ralentissement est de l'ordre de 15% pour un débit de 300 g/h et de 30 % pour un débit de 150 g/h.

- Rôle des coudes

Des mesures sur l'accélération du débit dans les coudes "gravitaires" ont été conduites. Elles montrent que vitesse et hauteur d'écoulement varient lors du passage des coudes, mais que l'écoulement reprend sa hauteur et donc sa vitesse dans les tronçons de pente 2 %, au bout d'environ 200 mm.

5-1-2 Hauteur de l'écoulement - Modélisation

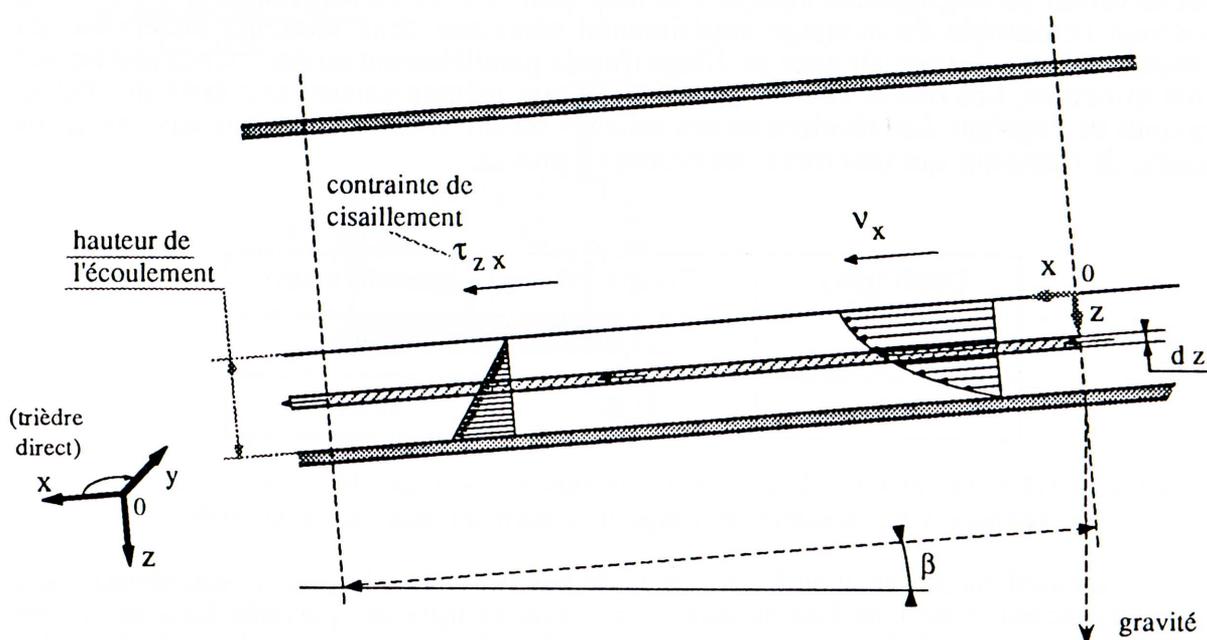


Figure 5-7 : Ecoulement liquide

Hypothèses : - L'ammoniac liquide est un fluide newtonien.
- L'écoulement est laminaire.

La définition du diamètre hydraulique d'un écoulement à frontière libre varie selon les auteurs. Pour le calcul du nombre de Reynolds, la définition de la référence [4] a été choisie :

$$D_h = 4 \frac{s}{p}$$

avec s aire de la section de l'écoulement et p périmètre mouillé.

Une fois le calcul de la section effectué, on vérifiera que le Reynolds du débit-masse le plus élevé définit bien un régime laminaire.

En régime établi, la variation du flux de quantité de mouvement entre l'entrée et la sortie du volume de contrôle est égale à la somme des forces agissant sur le fluide. Dans notre cas, seules les forces de pesanteur interviennent car la surface libre est considérée isobare.

On peut donc écrire selon la composante x et sur chaque verticale :

$$\tau_{zx} = -\mu \frac{dv_x}{dz} \quad (5-2)$$

ce qui exprime que le fluide est newtonien et :

$$\frac{d\tau_{zx}}{dz} = \rho g \sin \beta \quad (5-3)$$

ce qui traduit que la variation de quantité de mouvement plus la somme des forces agissant sur le fluide sont nulles. On néglige les forces de viscosité $d\tau_{yx}$ entre deux éléments voisins selon y , ce qui se justifie par le fait que les gradients transversaux de vitesse restent faibles devant les gradients selon la profondeur.

En intégrant la relation (5-3) il vient :

$$\tau_{zx} = \rho g \sin \beta z + C_1 \quad (5-4)$$

En prenant comme condition aux limites qu'à la surface libre la contrainte de cisaillement est nulle, on obtient à $z = z_{\max}$, $\tau_{zx} = 0$, et donc $C_1 = -\rho g \sin \beta z_{\max}$.

On peut alors écrire (5-2) :

$$\frac{dv_x}{dz} = \frac{-\rho g \sin \beta}{\mu} (z - z_{\max}) \quad (5-5)$$

En intégrant (5-5) et il vient :

$$v_x = -\frac{\rho g \sin \beta}{\mu} \left(\frac{z^2}{2} - z_{\max} z \right) + C_2 \quad (5-6)$$

A l'interface liquide-solide, la condition aux limites est que la vitesse du liquide est nulle, à $z = 0$, $v_x = 0$ donc $C_2 = 0$.

De cette relation on peut déduire la vitesse à la surface libre, c'est la vitesse maximale dont l'expression est :

$$v_{x,\max} = \frac{\rho g \sin \beta z_{\max}^2}{2\mu} \quad (5-7)$$

La vitesse moyenne sur chaque verticale, a pour expression :

$$\langle v \rangle = \frac{1}{z_{\max}} \int_0^{z_{\max}} v dz = \frac{-\rho g \sin \beta}{\mu} \left(\frac{z_{\max}^2}{6} - \frac{z_{\max}^2}{2} \right) = \frac{\rho g \sin \beta}{\mu} \frac{z_{\max}^2}{3} \quad (5-8-1)$$

et donc:
$$z_{\max} = \sqrt{\frac{3\mu \langle v \rangle}{\rho g \sin \beta}} \quad (5-8-2)$$

Cette expression de $z_{\max,x}$ sera utilisée pour calculer l'épaisseur maximale de film tronçon par tronçon.

C'est au milieu de l'écoulement que l'épaisseur de film est la plus grande. Ce z_{\max} particulier peut être exploité de deux manières :

- il permet la confrontation du modèle et des expérimentations ;
- il permet le calcul de la section mouillée et du diamètre hydraulique une fois connu le rayon de courbure du ménisque liquide. L'hypothèse simplificatrice que nous prendrons est que le ménisque est plat; l'observation des photos de la planche 5-4-2 montre que la fraction du liquide qui est ainsi négligée est de quelques pourcents.

5-1-3 Calcul de la vitesse débitante de l'écoulement liquide

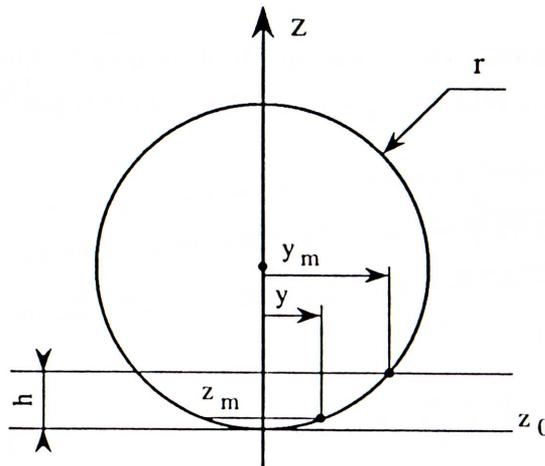


Figure 5-8 : Conventions de calcul

Le calcul de la vitesse débitante du débit liquide se fait en intégrant sur toute la largeur de l'écoulement. On définit la demi-largeur y_{\max} en fonction du rayon intérieur du tube :

$$y_{\max}^2 = r^2 - (r - h)^2 = h(2r - h) \quad (5-9)$$

pour chaque y on définit z_{\max} :

$$z_{\max} = \sqrt{r^2 - y^2} - (r - h) \quad (5-10)$$

la vitesse débitante de l'écoulement s'écrit alors :

$$\bar{V} = \frac{1}{y_{\max}} \int_0^{y_{\max}} \langle v \rangle z_{\max}(y) dy \quad (5-11)$$

$$\bar{V} = \frac{\rho g \sin \beta}{3\mu y_{\max}} \int_0^{y_{\max}} z_{\max}^3 dy \quad (5-12)$$

En reprenant la valeur de z_{\max} telle qu'elle est définie en (5-10) :

$$I = \int_0^{y_{\max}} z_{\max}^3 dy = \int_0^{y_{\max}} [\sqrt{r^2 - y^2} - (r - h)]^3 dy \quad (5-13)$$

En développant I il vient :

$$I = \int_0^{y_{\max}} [(\sqrt{r^2 - y^2})^3 dy - 3(r-h)(r^2 - y^2) dy + 3(r-h)^2 \sqrt{r^2 - y^2} dy - (r-h)^3 dy] \quad (5-14)$$

soit $I = I_1 - I_2 + I_3 - I_4$

$$I_1 = \int_0^{y_{\max}} (\sqrt{r^2 - y^2})^3 dy = \left| \frac{y(\sqrt{r^2 - y^2})^3}{5} + \frac{3r^2 y \sqrt{r^2 - y^2}}{8} + \frac{3}{8} r^4 \text{Arc sin} \left(\frac{y}{r} \right) \right|_0^{y_{\max}} \quad (5-15-1)$$

$$I_2 = 3(r-h) \int_0^{y_{\max}} (r^2 - y^2) dy = 3(r-h) \left| \left(r^2 y - \frac{y^3}{3} \right) \right|_0^{y_{\max}} \quad (5-15-2)$$

$$I_3 = 3(r-h)^2 \int_0^{y_{\max}} \sqrt{r^2 - y^2} dy = 3(r-h)^2 \left| \frac{y \sqrt{r^2 - y^2}}{2} + \frac{r^2}{2} \text{Arc sin} \left(\frac{y}{r} \right) \right|_0^{y_{\max}} \quad (5-15-3)$$

$$I_4 = (r-h)^3 \int_0^{y_{\max}} dy = (r-h)^3 \left| y \right|_0^{y_{\max}} \quad (5-15-4)$$

Pour un écoulement sans évaporation, la connaissance de la hauteur en un point permet de déterminer l'écoulement pour une pente donnée. Lorsqu'il y a évaporation, une fois connue la hauteur dans la section s_I , il faut calculer la variation de débit-masse entre deux sections. Cette variation correspond à la masse d'ammoniac évaporée, le nouveau volume permet de définir la hauteur à la section s_{n+I} et la nouvelle vitesse débitante.

5-2 Ecoulement gazeux

L'écoulement gazeux se caractérise par une variation continue de composition le long du tube évaporateur. A cette variation de composition est associée une variation de masse volumique qui est le moteur même de la circulation gazeuse. Pour rendre compte de cet écoulement il faut tout d'abord définir une vitesse de référence.

5-2-1 Vitesse barycentrique

Lorsque transfert convectif et transfert de masse sont couplés, plusieurs vitesses de référence peuvent être définies [3,5]. Elles permettent de séparer les contributions de la diffusion de masse de celles de la convection.

La loi de Fick pour un flux de diffusion massique unidimensionnel s'écrit :

$$J_i = - D s \frac{dc_i}{dz} \quad (5-16)$$

où D est le coefficient de diffusion, c_i la concentration massique du constituant i dans le milieu, s la surface à travers laquelle la diffusion se produit, et z la distance.

Cette équation ne vaut que pour la diffusion d'une espèce dans une autre et lorsque la concentration est faible. L'utilisation que nous faisons des formulations les plus générales ne vise ici qu'à la définition des grandeurs. Le but est de parvenir à une écriture qui permette de séparer la contribution diffusives de celle de la convection.

Pour ce faire, on écrit :

$$n_1 = c_1 v_1 \quad (5-17)$$

n_1 est le flux de masse total pris par rapport à un référentiel donné, v_1 est une vitesse moyenne du mélange gazeux, c_1 la concentration de l'espèce 1.

On décompose v_1 en deux contributions :

$$n_1 = c_1 (v_1 - v^a) + c_1 v^a = J_1 + c_1 v^a \quad (5-18)$$

où v^a est une vitesse convective. J_1 représente le flux de diffusion, le deuxième terme $c_1 v^a$ représente le flux convectif.

La vitesse de référence que nous utiliserons est la vitesse **massique** moyenne ou vitesse barycentrique. La relation qui la définit, s'écrit :

$$v = \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 \quad (5-19)$$

où ω_1 et ω_2 sont les fractions massiques des corps 1 et 2.

Relation qui peut aussi s'écrire :

$$\rho v = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 \quad (5-20)$$

La vitesse barycentrique est une vitesse fictive qui possède les mêmes propriétés que la vitesse réelle d'un milieu continu homogène. La vitesse barycentrique est un mouvement moyen par rapport aux mouvements de chacun des constituants.

La relation (5-20) montre que la masse totale d'un domaine reste constante dans la transformation cinématique définie par la vitesse barycentrique, bien que la frontière du domaine laisse passer le flux de diffusion J_1 . Un exposé détaillé sur l'intérêt de l'utilisation de la vitesse barycentrique pour les systèmes ouverts est développé dans la référence [6] de F.FER.

5-2-2 Masse volumique du mélange gazeux

- Composition de référence

La modélisation section par section de l'écoulement du liquide et du mélange gazeux suppose que les masses volumiques des deux phases soient calculables dans chaque section. Pour le liquide, nous sommes en présence d'un corps pur à saturation donc la seule connaissance de la température T permet de calculer ρ . Par contre pour le mélange gazeux, le problème est complexe. Il existe un gradient de concentration entre l'interface liquide-gaz et le courant gazeux. Seule la composition moyenne est calculable. Il faut connaître trois variables pour définir l'état du milieu gazeux.

L'entrée du tube évaporateur est un site privilégié qui permet de connaître la composition de proche en proche. En effet, avant l'évaporation du liquide, la composition du gaz pauvre est fixée par le fonctionnement de l'absorbeur et le refroidissement dans le circuit gaz pauvre ; cette composition est mesurée (voir chapitre V). Les bilans masse et énergie, effectués tronçon par tronçon permettent de calculer la masse de liquide évaporée et pour une vitesse barycentrique connue à l'entrée, la composition peut être calculée de proche en proche.

- Mélange idéal de gaz réels

Le mélange hydrogène-ammoniac est un mélange psychrométrique: les deux fluides n'ont pas de phase liquide commune, l'hydrogène reste un gaz incondensable dans les évolutions qui nous intéressent.

Nous disposons [42] d'une équation de la forme :

$p_0 = p_0(\rho_0, T)$ pour l'hydrogène et $p_1 = p_1(\rho_1, T)$ pour l'ammoniac.

Ces équations d'état sont de la forme B-W-R (BENNEDICT-WEBB-RUBIN), elles permettent de calculer très précisément toutes les fonctions d'état de ces gaz réels. Les formulations détaillées sont données en annexe 2.

Nous ne disposons pas dans la bibliographie de données expérimentales sur les interactions des molécules d'ammoniac et d'hydrogène en mélange gazeux. Le diagramme d'équilibre hydrogène-ammoniac est construit en prenant comme hypothèse que ce mélange peut être considéré comme un mélange idéal de gaz réels. L'absence de phase liquide commune autorise à faire cette hypothèse et surtout il n'existe pas de données expérimentales qui permettent de construire la fonction d'excès. Nous discutons dans l'annexe 2 les différentes hypothèses qui peuvent être retenues pour la modélisation de diagrammes psychrométriques.

En chaque point courant x , la fraction molaire s'écrit, en fonction de la masse volumique :

$$\frac{\frac{\rho_1}{M_1}}{\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = y_1 \quad (5-21)$$

5-3 Equations de conservation et résolution

L'écriture des relations de conservation définit le cadre qui permet de faire l'analyse rigoureuse des transferts dans chaque section du tube. Ceci pourrait rester un exposé académique, puisque souvent il n'existe pas de résolutions directes des équations les plus générales sauf dans certains cas bien choisis. Le système que nous étudions peut être ramené à un de ces cas bien choisis.

Dans le tube évaporateur, et en général dans l'ensemble des échangeurs où circule le mélange gazeux, les écoulements sont laminaires. Les hypothèses physiquement admissibles permettent de simplifier l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Cette équation de conservation peut alors être mise sous la forme d'une équation aux dérivées partielles et être résolue numériquement. La résolution numérique permet d'aboutir à la représentation du champ de vitesses bidimensionnel des écoulements liquide et vapeur.

Cette représentation ne vaut que dans les sections droites hors des effets dynamiques dus aux coudes. Des mesures sur les pertes de charge de l'écoulement gazeux ont été menées, elles ont été exposées au chapitre précédent. Une des conclusions essentielles est que l'écoulement est bien laminaire mais que la contribution des coudes aux pertes de charge de l'ensemble du circuit est prépondérante. Par contre à une distance donnée, hors des effets dynamiques dus au changement de direction, on peut admettre que l'écoulement est non perturbé.

5-3-1 Conservation de la masse

En régime établi la conservation de la masse de l'ammoniac et de l'hydrogène s'écrit :

- Conservation de la masse d'ammoniac :

$$\rho_1 s v_1 + \rho'_1 s' v'_1 = \dot{m}_1 \quad (5-22)$$

- Conservation de la masse d'hydrogène :

$$\rho_0 s v_0 = \text{Cte} = \dot{m}_0 \quad (5-23)$$

On a déjà noté au chapitre précédent que la connaissance de cet invariant qu'est le débit d'hydrogène est un levier utile à la résolution générale.

5-3-2 Conservation de la quantité de mouvement

La forme la plus concise et la plus générale s'écrit :

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = - \text{grad } p - \text{div } \tau + \rho \text{ grad } u \quad (5-24)$$

On reconnaît la loi fondamentale de la dynamique appliquée au volume unité qui se déplace avec le fluide, en d'autres termes la loi de Newton :

$$\rho \gamma = \sum F. \quad \text{Masse} \times \text{accélération} = \text{somme des forces.}$$

L'ensemble des forces du deuxième membre sont :

$grad p$: les forces de pression

$div \tau$: les forces de viscosité

$\rho grad u$: les forces de volume dérivant d'un potentiel u . Il s'agit ici des forces de pesanteur qui s'écrivent alors ρg .

L'opérateur $\frac{D}{Dt}$ est la dérivée particulaire, c'est à dire l'opérateur qui "suit" une particule élémentaire le long de son trajet.

Utiliser cette formule pour déterminer le profil de vitesse d'un écoulement suppose d'exprimer les contraintes visqueuses en terme de gradient de vitesse. Pour un fluide newtonien les expressions de la contrainte de cisaillement, en se limitant au problème bidimensionnel sont :

$$\tau_{xx} = -2 \mu \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{2}{3} \mu (\text{div } v) \quad (5-25)$$

De même selon la composante y on obtient :

$$\tau_{yy} = -2 \mu \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{2}{3} \mu (\text{div } v) \quad (5-26)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = - \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (5-27)$$

Pour un fluide incompressible et de viscosité constante, $\text{div } v = 0$, l'équation (5-24) s'écrit :

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = - grad p - \mu \Delta v + \rho g \quad (5-28)$$

On reconnaît l'équation de Navier-Stokes, Δv étant le laplacien de v .

En écriture développée, il vient pour la composante selon x :

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \quad (5-29)$$

Appliqué au problème de l'écoulement du liquide et du gaz, en prenant l'orientation x, y, z telle qu'elle figure sur la figure 5-7 et en régime établi, la relation (5-29) devient :

$$0 = - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) + \rho g \sin \beta \quad (5-30)$$

en réarrangeant les termes il vient :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \sin \beta \right) \quad (5-31)$$

Le deuxième membre regroupe les termes qui caractérisent l'équilibre dans une section tant pour le liquide que pour le gaz.

La relation (5-31) s'écrit de manière générale :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = a(x) \quad (5-32)$$

Sous cette forme, on reconnaît une équation aux dérivées partielles en z et y dite équation de Poisson dont les solutions numériques existent. Le calcul du champ de vitesses est fait section par section, l'intégration de l'équation est menée en même temps dans le liquide et dans le gaz. Pour mener cette intégration dans les deux phases, il faut définir le terme $a(x)$ spécifiquement pour chacun des deux milieux et établir les conditions aux limites. A l'interface, nous l'avons défini plus haut, c'est une condition de contact parfait : la vitesse du gaz et du liquide sont égales et les produits du gradient de vitesse par la viscosité, dans chaque phase, sont égaux. Les conditions aux parois pour le contact liquide-solide et gaz-solide sont bien sûr des conditions de vitesse nulle.

5-3-3 Champ de vitesses dans la première section de l'évaporateur

Le terme $a(x)$ est calculé pour le gaz et le liquide. Ce calcul permet de passer d'une section à une autre en déterminant les valeurs particulières du terme source $\rho g \sin\beta$ et du terme résistant $\frac{\partial p}{\partial x}$. Le gradient de pression selon x est par définition constant pour chaque phase de chaque section. La détermination du terme $\frac{\partial p}{\partial x}$ qui représente la perte d'énergie par frottement, demande le recours à des expérimentations.

Le champ de vitesses dans une section déterminée est à la fois défini par les conditions locales et par l'équilibre général de la circulation gravitaire gazeuse. Les calculs locaux devront être agrégés. Pour que les vitesses soient déterminées tout le long du circuit, il faudra un bouclage itératif. La décomposition, puis l'agrégation des tronçons du circuit gravitaire gazeux sont traitées au chapitre IX. Ici, la méthode de résolution est présentée pour déterminer les champs de vitesses dans une section du tube évaporateur.

L'intégration de l'équation de Poisson s'impose dans les tronçons, évaporateur et absorbeur, où circulent le mélange gazeux et un débit liquide. Dans les autres sections, on peut aussi l'appliquer ou calculer la vitesse barycentrique globalement, sans passer par le calcul du champ de vitesses.

5-3-3-1 Mesures et calculs préparatoires

- Calcul des termes moteurs

Les conditions initiales connues à l'entrée du tube évaporateur sont : la pression totale p , la fraction molaire gazeuse y , la température du liquide et la température du gaz.

La valeur initiale du terme $\frac{\partial p}{\partial x}$ est arbitraire, nous la fixerons à 0 dans cette première section de l'évaporateur.

L'état gazeux est défini par le triplet de variables: p, T, y . Le programme H₂-NH₃, présenté en annexe 2, permet de calculer toutes les variables d'état et en particulier la masse volumique et l'enthalpie.

De même la masse volumique et l'enthalpie de l'ammoniac liquide sont calculées par un utilitaire spécifique.

Pour une pente déterminée, les termes sources $\rho g \sin\beta$ du gaz et du liquide sont alors déterminés.

- **Calculs des termes résistants**

• **Phase liquide**

Pour la perte de charge de la phase liquide, deux types de tronçon sont à distinguer: les tronçons à pente 2 % et les tronçons quasi-verticaux. Les pertes de charge sont calculables seulement dans les premiers. Une fois vérifié que le régime est bien laminaire, la perte de pression est calculée par la corrélation générale :

$$\Delta p = \xi \frac{1}{d} \rho \frac{v^2}{2} \quad (5-33)$$

En laminaire et pour les parties rectilignes, de section circulaire, ξ vaut : $\frac{64}{Re}$.

Le diamètre hydraulique de l'écoulement à frontière libre a été défini plus haut :

$$D_h = 4 \frac{S}{p}$$

La valeur de la hauteur initiale provient des mesures présentées au paragraphe 5-1-1. Les hauteurs des sections suivantes sont calculées en fonction de l'évaporation du liquide. La vitesse débitante est calculée par l'intégration présentée au paragraphe 5-1-3. Le calcul de la section permet alors de définir le diamètre hydraulique. Pour connaître le Reynolds de chaque section il suffit de connaître la viscosité du liquide, calculée par un utilitaire.

Une fois le Reynolds connu, le terme $\frac{\partial p}{\partial x}$ est déterminé pour chaque tronçon rectiligne ; une correction est apportée à la vitesse débitante pour tenir compte de l'accélération due aux coudes à partir de valeurs expérimentales relevées.

• **Phase vapeur**

Les mesures des pertes de charges ont été faites sur l'ensemble du circuit et par échangeur. Ces mesures ont été réalisées à l'azote sous la pression atmosphérique ; pour des nombre de Reynolds égaux, on peut connaître la perte de charge d'un tronçon pour une vitesse barycentrique du mélange gazeux (cf. paragraphe 4-2-2).

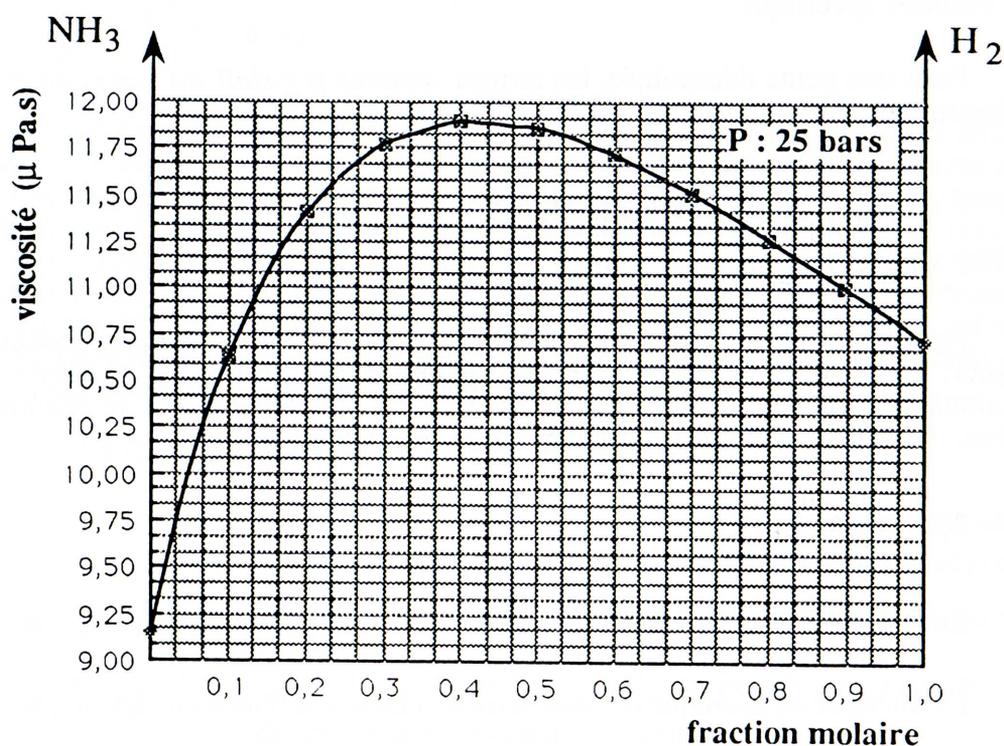


Figure 5-9 : Viscosité du mélange H₂-NH₃ à 25 bars et 20°C

Un autre programme, lui aussi présenté en annexe 2, permet de calculer la viscosité d'un mélange gazeux connaissant p, T, y . On notera sur la figure 5-9 que la viscosité du mélange passe par une valeur maximale pour une composition donnée [12].

5-3-3-2 Obtention du champ de vitesses

Patran® est un progiciel qui comprend un pré-processeur, un post-processeur et des modules "solveurs" dédiés à des applications spécifiques : thermique, mécanique, écoulements...

Le pré-processeur comprend un modèleur géométrique qui permet de définir une géométrie tridimensionnelle, un maillage automatique comprenant de nombreux degrés de liberté: choix du pas de maillage sur les différentes surfaces, conditionnement optimisé des matrices, définition de propriétés de matériaux.

Une fois la géométrie réalisée, le maillage effectué, il est possible de générer des codes spécifiques pour résoudre un problème ou une classe de problèmes. Il est possible aussi d'utiliser des solveurs. Nous sommes dans ce cas puisque la résolution d'une équation aux dérivées partielles est typiquement un des objectifs de ce genre de solveur.

La déclaration des propriétés physiques du mélange gazeux et du liquide, la fixation des conditions aux limites et des termes sources permettent de calculer le champ de vitesses pour chaque section étudiée.

Le post-processeur permet d'obtenir la représentation du champ de vitesses des différentes sections, sous forme par exemple de courbes d'iso-vitesse.

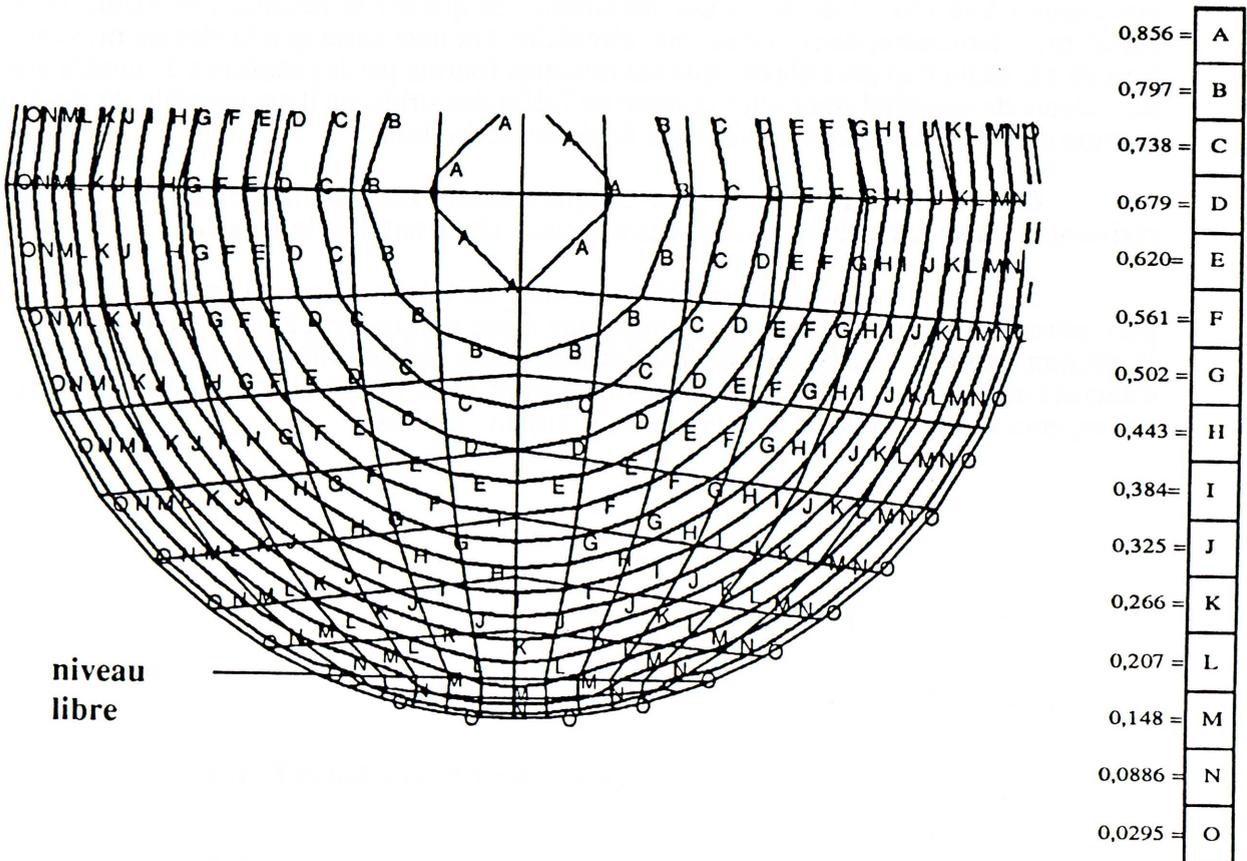


Figure 5-10 : Champ de vitesses des écoulements liquide et gazeux

La figure 5-10 reproduit les champs de vitesses dans le liquide et le gaz au début du tube évaporateur pour les conditions suivantes :

$$P = 25 \text{ bars}, \quad T_{\text{gaz}} = -18^\circ\text{C}, \quad y = 0,04, \quad T_{\text{liq}} = -23^\circ\text{C}.$$

D'où :

$$\mu_{\text{liq}} = 240 \mu\text{Pa}\cdot\text{s} ; \quad \mu_{\text{gaz}} = 8 \mu\text{Pa}\cdot\text{s} ; \quad \rho_{\text{liq}} = 666 \text{ kg/m}^3 ; \quad \rho_{\text{gaz}} = 2,5 \text{ kg/m}^3 ; \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Conditions aux limites :

- aux parois $v = 0$ pour le gaz et le liquide.

- à l'interface : $v_{\text{gaz}} = v_{\text{liq}}$ et $\mu_{\text{liq}} \frac{\partial v_{\text{liq}}}{\partial z} = \mu_{\text{gaz}} \frac{\partial v_{\text{gaz}}}{\partial z}$.

Termes de source :

$$\rho_{\text{gaz}} g \sin\alpha = 1,1 \text{ Pa/m} \quad \text{et} \quad \rho_{\text{liq}} g \sin\beta = 235 \text{ Pa/m}.$$

En intégrant numériquement les surfaces élémentaires définies par le maillage et en faisant le barycentre des valeurs de vitesse aux nœuds qui entourent ces surfaces, on obtient les vitesses débitantes des écoulements gazeux et liquide.

Pour les conditions fixées la vitesse barycentrique du gaz est de 0,44 m/s pour le gaz et de 0,08 m/s pour le liquide. On constate bien pour le gaz que la valeur moyenne correspond à la moitié de la valeur maximale, ce qui est le résultat prévisible pour un écoulement laminaire, dans une section circulaire. On note aussi que la vitesse moyenne du liquide est beaucoup plus élevée que les résultats fournis par les mesures. Il faudra ajuster les valeurs de viscosité pour tenir compte de l'effet des stries, qu'il est possible de modéliser comme un accroissement de la viscosité équivalente du fluide.

Ces calculs sont répétés pour chaque section. Les calculs des termes moteurs et résistants sont spécifiques à chacun des tronçons, ils seront développés dans le chapitre IX.

Sur chacun des volumes élémentaires, les bilans masse, d'espèces et d'énergie permettront de définir l'état thermodynamique d'une section aval à partir de l'état connu de la section amont. L'analyse des tronçons successifs composant le tube évaporateur sera effectuée au chapitre IX. Préalablement, il est nécessaire de détailler le fonctionnement des échangeurs composant avec l'évaporateur, le circuit gazeux.

Chapitre VI

Circuit à contre-courant

6-1 Transferts d'hydrogène

6-2 Débit gazeux à dériver, masse d'ammoniac à évaporer

6-2-1 Abaissement de la pression partielle

6-2-2 Fraction massique de sortie de l'évaporateur à contre-courant

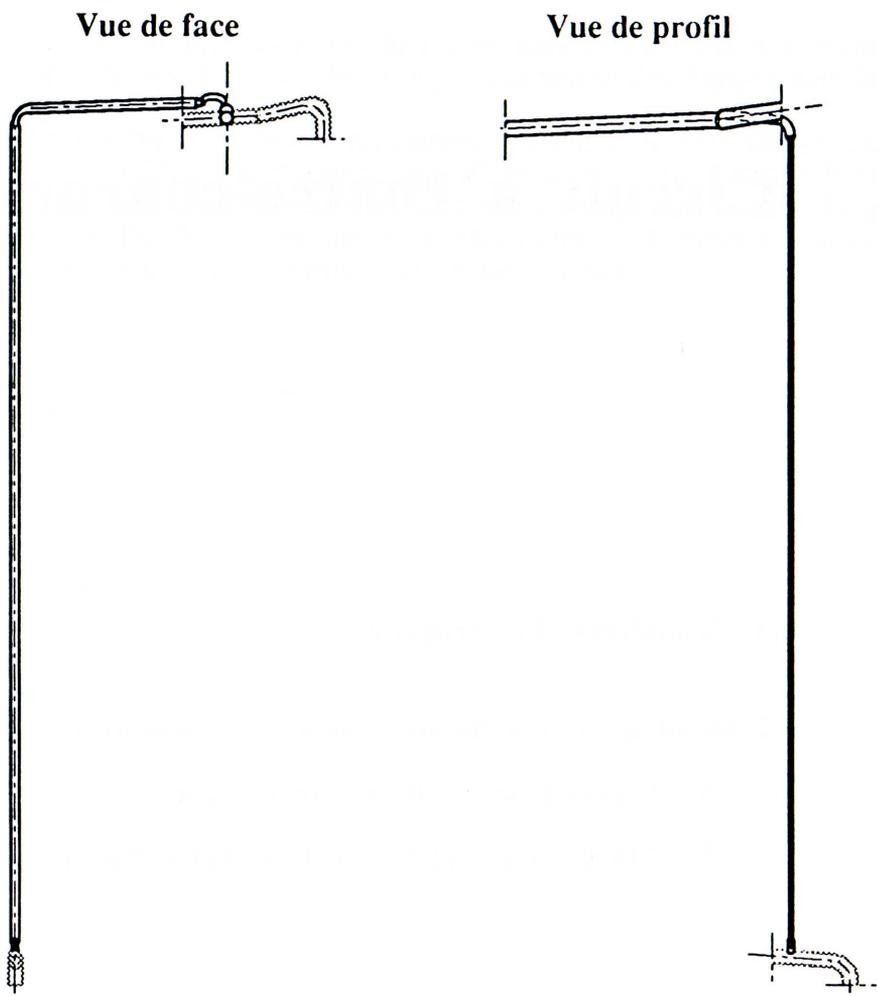


Figure 6-1 : Circuit à contre-courant

CIRCUIT A CONTRE-COURANT

Le circuit à contre-courant constitue une branche parallèle à l'évaporateur principal. Sa fonction est double : le refroidissement du liquide ammoniac et l'égalisation de pression entre le circuit de production (bouilleur, condenseur) et le circuit d'évaporation de l'ammoniac.

Pour obtenir une production frigorifique "utile" à partir de l'évaporation de l'ammoniac dans l'hydrogène, il faut, dans tous les cas, refroidir et le gaz pauvre et le liquide ammoniac. Cette dépense frigorifique indirecte est d'autant plus importante que le niveau de température de la production frigorifique utile est bas. Il existe des agencements variés d'échangeurs permettant de parvenir à de basses températures du liquide. L'agencement le plus performant est celui que nous allons étudier. Nous justifierons pourquoi il en est ainsi.

Sur la figure 6-1 on peut reconnaître un évaporateur où l'hydrogène circule à contre-courant du liquide ammoniac et un échangeur liquide-gaz où le mélange gazeux, sortant à basse température de cet évaporateur, refroidit le débit d'ammoniac liquide, sortant du condenseur. Dans l'évaporateur à contre-courant, transfert de masse et d'énergie sont couplés; dans l'échangeur liquide-gaz, les échanges sont uniquement thermiques, le refroidissement du liquide par le gaz se fait à travers des parois et non plus par contact direct.

Cette conception a été développée la première fois par H. STIERLIN et protégée jusqu'en 1987 par le brevet [58]. Nous avons repris le même principe de deux échangeurs successifs, car cet agencement permet d'obtenir un refroidissement de l'ammoniac de plus de 60 K dans un encombrement réduit.

Une première question se pose: pourquoi deux échangeurs successifs et non pas un seul évaporateur à contre-courant ? La réponse de principe est assez simple : l'échangeur liquide-gaz permet d'abaisser la température du liquide en utilisant la "froideur" de la vapeur produite dans l'évaporateur à contre-courant. Nous allons montrer qu'il existe un optimum à la récupération thermique et qu'un dimensionnement adéquat des deux échangeurs permet d'atteindre l'optimum.

Dans un premier temps, nous porterons notre attention sur des agencements de tuyauteries permettant les transferts d'hydrogène, entre le condenseur et le circuit évaporateur. Ces transferts ont lieu lors des variations de pression totale.

6-1 Transferts d'hydrogène

Le condenseur et l'évaporateur principal constituent deux milieux qu'il convient de séparer. A la jonction entre ces deux sous-ensembles de l'agrégat, se rencontrent les fractions molaires extrêmes du mélange hydrogène-ammoniac.

La fraction molaire du mélange sortant de la branche gaz pauvre est de l'ordre de $y_p = 0,04$, soit une pression partielle de l'ammoniac d'environ 1bar, alors que la fraction molaire du mélange hydrogène-ammoniac sortant du condenseur est de $y_c = 0,64$, soit une pression partielle de l'ammoniac d'environ 16 bars. La rencontre directe de ces deux mélanges aboutirait à une destruction brutale de la production frigorifique, en particulier de la partie basse température de cette production.

- Séparation des milieux gazeux

Les conceptions initiales des systèmes à absorption-diffusion sont caractérisées par :

- une séparation des milieux gazeux du condenseur et de l'évaporateur au moyen d'un siphon d'ammoniac liquide,
- un tube dit "égalisateur" de pression permet les transferts d'hydrogène entre le condenseur et l'absorbeur.

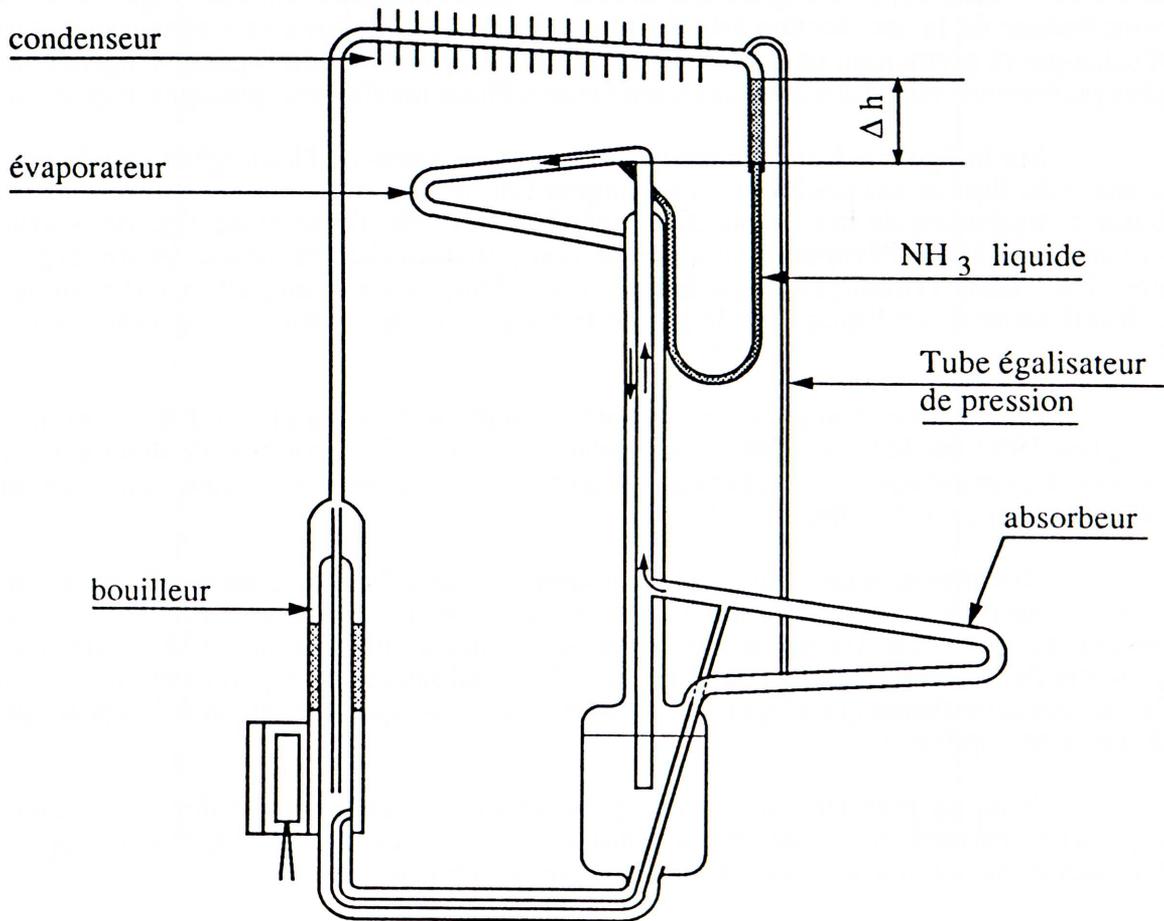


Figure 6-2 : Conception classique de la connexion condenseur-évaporateur

La conception présentée [58] figure 6-2 permet de rendre plus clairs certains problèmes. On notera que le siphon liquide doit présenter une différence de hauteur entre les deux branches. La différence de masse volumique entre le liquide saturant à $36^{\circ}C$ et à $-20^{\circ}C$ est de 12%. En considérant que chaque branche du siphon est à une température moyenne, un dénivelé Δh d'au moins 65mm est nécessaire à l'écoulement du liquide. Si ces conditions sont respectées, l'écoulement se fait de manière régulière, sinon l'écoulement du liquide se fait par à-coups gênant l'établissement du débit gazeux.

En régime permanent, ce dispositif convient, mais il est doit être complété dès que la pression totale varie. La séparation complète que réalise le siphon d'ammoniac est inadéquate, il est nécessaire de créer un dispositif permettant des transferts gazeux entre le sous-ensemble de production d'ammoniac et le sous-ensemble évaporatif.

- Variations de la pression totale

Le dispositif dit égalisateur de pression, est le tube qui relie le condenseur à l'absorbeur. Ce tube permet le transfert d'hydrogène lors des variations de pression totale. La variation la plus importante a lieu lors du démarrage du système: le gaz hydrogène est chassé du circuit rectifieur et d'une partie du condenseur. Le gaz chassé est en fait un mélange d'hydrogène et d'ammoniac, il est donc judicieux de le réintégrer à l'absorbeur qui est le puits d'ammoniac du système.

Lors des variations de température extérieure ou lors des variations de puissance au bouilleur (en régulation), la quantité d'hydrogène dans le circuit de production d'ammoniac est variable. Cette quantité ne peut être ajustée que par la communication entre les deux sous-ensembles gazeux.

Les transferts peuvent se produire dans les deux sens : de l'absorbeur vers le condenseur ou inversement.

L'agencement de "deuxième" génération que présente la figure 6-1 comporte bien une tuyauterie reliant la partie supérieure du condenseur au circuit à contre-courant permettant les transferts d'hydrogène en fonction des besoins en "co-pression" d'hydrogène du circuit de production d'ammoniac. Mais la circulation gazeuse y est continue, car la fonction est double: pré-évaporation et égalisation de pression, aux pertes de charge près.

6-2 Débit gazeux à dériver, masse d'ammoniac à évaporer

Une fois précisé le rôle égalisateur de pression de la tuyauterie de raccordement, il faut fixer ses dimensions. Son diamètre hydraulique détermine en grande partie le débit dérivé dans la branche à contre-courant.

6-2-1 Abaissement de la pression partielle

Dans un système classique à compression, la mise hors équilibre du frigorigène dans l'évaporateur se fait par une détente, généralement isenthalpe. Cette facilité est interdite dans un système à pression totale constante, la pression de l'ammoniac ne peut être abaissée que par voie thermique. Il faut consacrer une partie de la production frigorifique au refroidissement de l'ammoniac. Il s'agit bien d'un refroidissement et non d'un sous-refroidissement, l'évolution de la température se faisant le long de la ligne de saturation.

La variation de pression partielle de l'ammoniac est extrêmement importante. Dans les conditions nominales, le liquide ammoniac quitte le condenseur à une température de 42°C soit une pression partielle d'environ 16,5 bar ; il entre à l'évaporateur à co-courant à une température d'environ -27°C soit une pression de 1,4 bar. Cette variation de presque 15 bar exige un confinement relatif du liquide ammoniac pour que l'abaissement de la pression se fasse au plus près de la ligne de saturation au cours du refroidissement. La "détente" thermique se fait successivement dans les deux échangeurs : l'échangeur liquide-gaz puis l'évaporateur à contre-courant.

6-2-2 Fraction massique de sortie de l'évaporateur à contre-courant

Il est possible de calculer tranche par tranche l'évolution de la fraction massique du gaz par les bilans masse et énergie en faisant l'hypothèse que ces deux échangeurs sont adiabatiques vis à vis de l'extérieur. Cette hypothèse peut être retenue: les échangeurs sont de petites dimensions, noyés dans du polyuréthane qui est à une température moyenne peu différente des échangeurs eux-mêmes.

Un des buts de la conception est de définir le débit massique à dériver dans le circuit parallèle, pour une configuration donnée d'échangeurs. De plus, il est possible de définir un ratio entre la production frigorifique utile à un niveau de température donné et la quantité d'ammoniac nécessaire pour l'obtenir.

Une conception adéquate doit permettre d'obtenir une température du liquide ammoniac la plus proche possible de la pression de saturation fixée par la composition du gaz pauvre entrant à l'évaporateur "utile". Cette température doit être obtenue en évaporant la quantité d'ammoniac la plus faible possible.

Au chapitre IV des relations générales ont été présentées, elles permettent de déterminer le débit d'hydrogène pour des conditions fixées de composition gazeuse aux extrémités du tube évaporateur et pour un débit d'ammoniac liquide.

La fraction massique d'entrée à l'évaporateur à contre-courant, le débit de sortie d'ammoniac du condenseur sont les données du problème. Les degrés de liberté permettant de définir au mieux le système sont : la fraction massique de sortie de l'évaporateur à contre-courant, le débit gazeux à dériver.

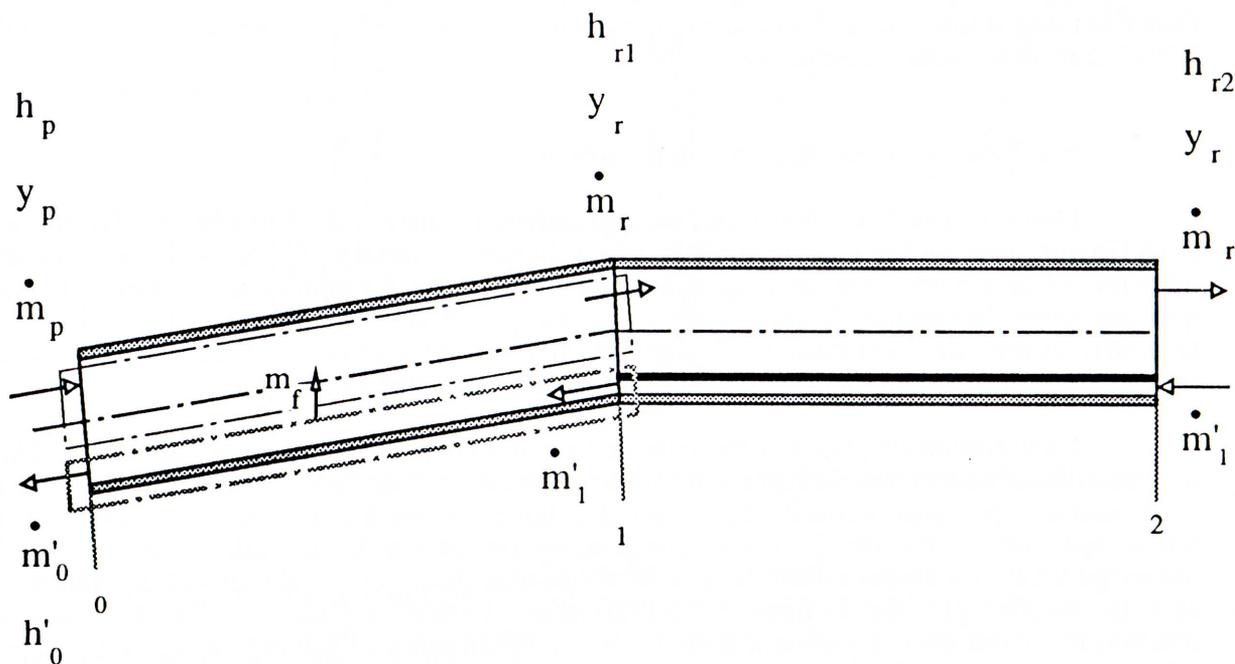


Figure 6-3 : Frontières du bilan énergie

Dans l'évaporateur à contre-courant il faut définir deux frontières, l'une autour du milieu liquide, l'autre autour du milieu gazeux.

Pour le milieu liquide les bilans masse et énergie s'écrivent :

$$\dot{m}'_1 - \dot{m}'_f - \dot{m}'_0 = 0 \quad (6-1)$$

$$\dot{m}'_1 h'_0 - \dot{m}'_f h_f - \dot{m}'_0 h'_0 = 0 \quad (6-2)$$

Pour le gaz il vient :

$$\dot{m}'_p + \dot{m}'_f - \dot{m}'_{r1} = 0 \quad (6-3)$$

$$y_p \dot{m}'_p + 1 \dot{m}'_f - y_{r1} \dot{m}'_{r1} = 0 \quad (6-4)$$

$$\dot{m}'_p h_p + \dot{m}'_f h_f - \dot{m}'_{r1} h_{r1} = 0 \quad (6-5)$$

Le bilan énergie pour l'échangeur liquide-gaz s'écrit :

$$\dot{m}'_{r1} (h_{r1} - h_{r2}) + \dot{m}'_1 (h'_2 - h'_1) = 0 \quad (6-6)$$

En faisant l'hypothèse que le refroidissement de l'ammoniac se fait le long de la ligne de saturation liquide, l'écart d'enthalpie $(h'_2 - h'_0)$ est calculable. La température de l'ammoniac sortant du condenseur est d'environ 4 K supérieure à la température ambiante. La température du liquide ammoniac entrant à l'évaporateur à co-courant est de 3 K supérieure à la température saturante correspondant à la fraction molaire du gaz pauvre. La masse d'ammoniac sortant du condenseur est connue.

Comment définir la masse minimale d'ammoniac permettant de refroidir ce débit entrant ? Par un arrangement adéquat entre l'évaporateur à contre-courant et l'échangeur liquide-gaz.

La borne supérieure de ce débit est aisée à calculer, elle correspond à une conception sans échangeur liquide-gaz.

La fraction massique optimale est fixée par la froideur que le gaz peut céder au liquide le long de l'échangeur liquide-gaz.

La méthode de résolution est itérative et résumée dans le schéma 6-4.

Les grandeurs fixées sont :

- la fraction molaire du gaz pauvre à l'entrée de l'évaporateur à contre-courant,
- la température à atteindre par le liquide ammoniac en ce même point,
- la température du liquide ammoniac à la sortie du condenseur,
- le débit d'ammoniac à la sortie du condenseur.

Les variables libres sont :

- le débit gazeux,
- la fraction molaire à la sortie de l'évaporateur à contre-courant,
- la masse d'ammoniac entrant à l'évaporateur.

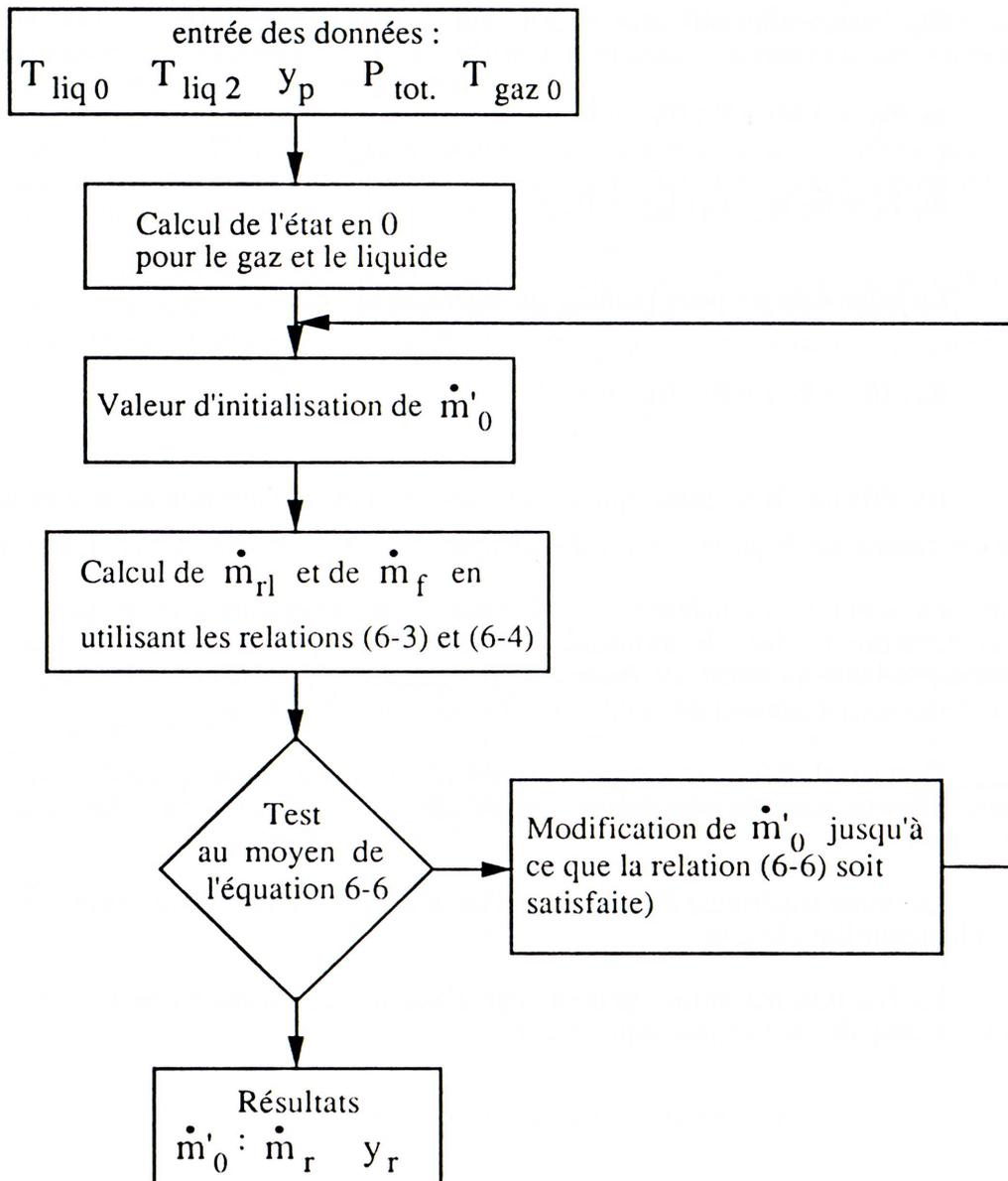


Figure 6-4 Schéma de résolution permettant de définir la fraction molaire de sortie de l'évaporateur à contre-courant

Le critère d'optimisation est la minimisation de la masse d'ammoniac à évaporer pour refroidir le débit "utile".

La méthode de résolution est la suivante :

- On fixe une valeur d'initialisation à \dot{m}'_0 , masse d'ammoniac entrant à l'évaporateur "utile".

En utilisant les relations (6-3) et (6-4) le débit d'ammoniac évaporé \dot{m}_f et la composition de sortie y_{r1} sont fixés, le débit gazeux qui doit traverser l'évaporateur à contre-courant est alors déterminé.

- Le débit et l'état du gaz en sortie de l'évaporateur à contre-courant étant fixés, le bilan de l'échangeur gaz-liquide est entièrement déterminé. Il faut vérifier que la puissance frigorifique disponible sur la branche gazeuse correspond à la puissance à prélever sur la branche liquide. Si ce n'est pas le cas le calcul est refait en modifiant la masse d'ammoniac à la sortie de l'évaporateur à contre-courant.

Une fois cette optimum défini, deux sortes d'opérations sont à réaliser :

- des essais pour définir les longueurs des deux échangeurs pour le débit ou la gamme de débits;
- réaliser les diamètres hydrauliques qui permettent d'obtenir effectivement le débit gazeux calculé, le plus simple étant de définir un diamètre et un écrasement de ce tube.

Le circuit parallèle est alors déterminé et on dispose, de plus, de l'outil conceptuel permettant de calculer la fraction évaporée.

Pour des températures d'évaporation commençante de l'ordre de -30°C , il faut évaporer environ 10% du débit sortant du condenseur pour obtenir un liquide sortant de l'évaporateur à contre-courant à une température d'environ -27°C .

Chapitre VII

L'absorbeur

- 7-1 Singularités d'un absorbeur diffusif**
- 7-2 Un mélange gazeux ternaire**
- 7-3 Calcul de la puissance échangée**
- 7-4 Champs de vitesses des écoulements liquide et gazeux**
- 7-5 Mesures par spectrométrie en phase gazeuse**
 - 7-5-1 Le dispositif de mesure
 - 7-5-2 Principe de la mesure
 - 7-5-3 Compositions étalons

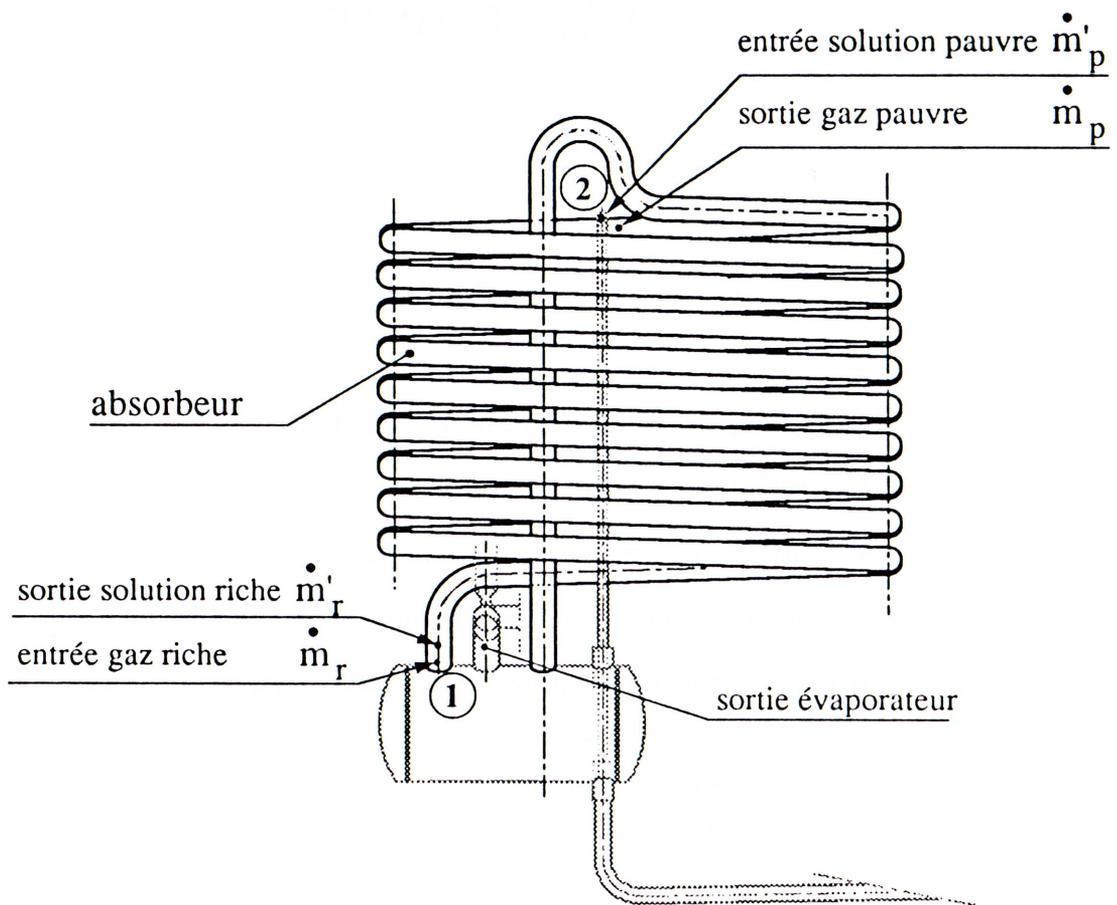


Figure 7-1 : L'absorbeur

L'ABSORBEUR

L'absorbeur est défini par la mise en contact d'un gaz et d'un liquide circulant à contre-courant.

L'absorption de l'ammoniac dans la solution d'eau-ammoniac reconstitue la solution riche \dot{m}'_r sortant en 1 de l'absorbeur à partir de la solution pauvre \dot{m}'_p entrant en 2.

De manière concomitante le mélange hydrogène-ammoniac riche en ammoniac \dot{m}_r en 1, devient en 2, un mélange gazeux ternaire \dot{m}_p hydrogène-eau-ammoniac, pauvre en ammoniac.

L'absorbeur est un échangeur où l'ammoniac gazeux s'absorbe dans une solution d'eau-ammoniac. Cette définition vaut pour les systèmes à absorption aussi bien que pour les systèmes à absorption-diffusion. Mais une comparaison détaillée permet de souligner certains avantages dus à la présence d'un gaz neutre comme l'hydrogène.

7-1 Singularités d'un absorbeur diffusif

- Absorbeur classique

Dans les systèmes classiques eau-ammoniac, sans hydrogène, la pression à l'évaporateur est la même qu'à l'absorbeur, aux pertes de charge près.

La limite inférieure de la pression d'évaporation est fixée par la composition et la température de la solution riche sortant de l'absorbeur. A conditions de fonctionnement égales, lorsque la température du milieu ambiant s'élève, la pression dans l'absorbeur s'élève, celle de l'évaporateur aussi. Cet asservissement de la pression et de la température d'évaporation au régime thermique de l'absorbeur constitue une des contraintes essentielles des systèmes à absorption. Lorsque l'écart de température entre la source de refroidissement de l'absorbeur et l'évaporateur dépasse une cinquantaine de kelvins il faut abandonner une conception mono-étagée pour une conception bi-étagée plus complexe et plus coûteuse.

- Absorbeur diffusif

Dans une machine à absorption-diffusion le couplage entre la composition de la solution **riche** et la pression d'évaporation n'existe pas. En fait il ne s'agit pas d'une pression d'évaporation mais d'un intervalle de pressions partielles du frigorigène dans le gaz neutre.

Pour un absorbeur diffusif, la **limite supérieure** de la pression partielle d'ammoniac dans l'hydrogène n'est pas liée à la **fraction molaire la plus élevée** de la solution eau-ammoniac. La fraction molaire du gaz, sortant de l'évaporateur, peut être bien plus riche en ammoniac que la fraction molaire du gaz en équilibre avec la solution eau-ammoniac sortant de l'absorbeur. Une conception adéquate du circuit gazeux permet le découplage entre les conditions d'équilibre de la solution d'eau-ammoniac et le mélange gazeux hydrogène-ammoniac, la surface d'échange de l'absorbeur peut alors être réduite.

A l'extrémité gaz pauvre de l'absorbeur, le couplage entre les fractions molaires du gaz et du liquide sont de même nature, que les absorbeurs soient diffusifs ou non; la fraction molaire du gaz pauvre est légèrement supérieure à la fraction molaire en équilibre avec la solution ammoniacale.

Pour une température extérieure donnée, la composition de la solution pauvre eau-ammoniac et le dimensionnement de l'absorbeur fixent la composition de sortie du mélange gazeux. Cette composition détermine, en partie, la limite inférieure de la température d'évaporation.

Le comportement thermique de l'absorbeur dépend des compositions extrêmes de la solution ammoniacale et du mélange gazeux. Le contrôle de ces écarts de compositions est une des clés de la conception de ce système de réfrigération. L'absorbeur est le lieu du couplage entre les deux circulations: le débit des solutions et le débit gazeux.

7-2 Un mélange gazeux ternaire

On pourrait penser que la phase gazeuse circulant à contre-courant de la solution ammoniacale est composée d'hydrogène et d'ammoniac. En fait dans la gamme de compositions qui nous intéresse, il y a toujours un composant supplémentaire dans la phase gazeuse : la vapeur d'eau.

L'absorbeur, utilisé dans les conditions standard, contient un mélange gazeux ternaire. L'hydrogène n'a pas de phase liquide commune avec l'ammoniac, il en est de même avec le mélange eau-ammoniac; le mélange hydrogène-eau-ammoniac est aussi un mélange psychrométrique. A l'équilibre, il est possible de définir l'état du mélange gazeux à partir de la pression totale, de la température et de la fraction molaire d'un des deux composants liquides. Sinon l'état ne pourrait être défini que par la mesure des fractions molaires gazeuses d'ammoniac et d'eau. Un programme informatique a été développé permettant de calculer les états [44,48] de ce mélange gazeux ternaire en équilibre avec la solution eau-ammoniac.

Il est cependant nécessaire de mesurer la fraction molaire de l'ammoniac en phase gazeuse à la sortie de l'absorbeur, pour connaître l'écart à l'équilibre en fin d'absorption. Cette composition est de plus une des données nécessaires à la résolution générale de l'équilibre gravitaire du circuit gazeux.

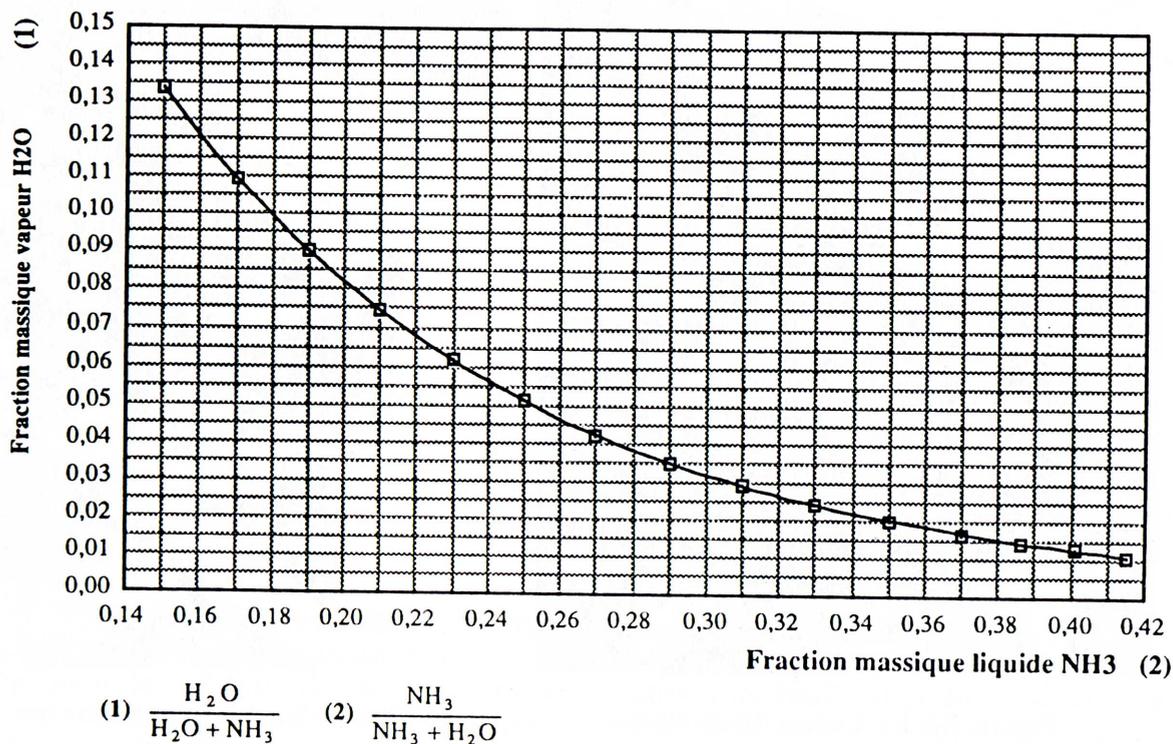


Figure 7-2 : Evolution de la fraction molaire en eau dans l'absorbeur

A partir des différents programmes il est possible de reconstituer l'évolution de la composition en vapeur d'eau le long de l'absorbeur. Il faut pour cela définir des conditions de fonctionnement de l'absorbeur, qui sont déterminées par les deux fractions liquides extrêmes, les deux fractions gazeuses et le débit liquide.

Prenons un exemple : les fractions molaires liquides et gazeuses, aux extrémités de l'absorbeur, sont les suivantes :

$$x_r = 0,34 \quad , \quad x_p = 0,14 \quad , \quad y_r = 0,14 \quad , \quad y_p = 0,046 \quad \text{et la pression totale de } P = 25 \text{ bars.}$$

La figure 7-2 représente l'évolution de points à la saturation, seul l'état saturant est calculable avec les données dont on dispose.

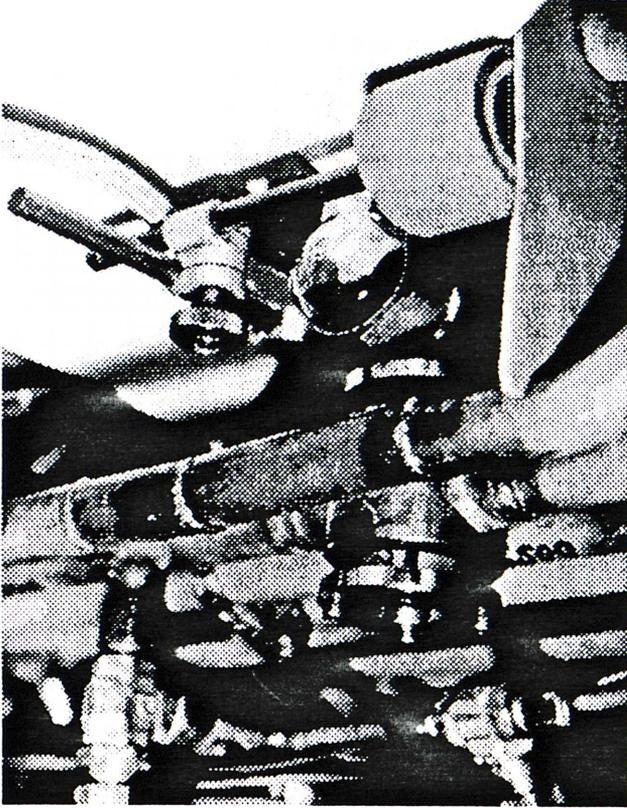


Figure 7-3-1 : Lampe Deutérium

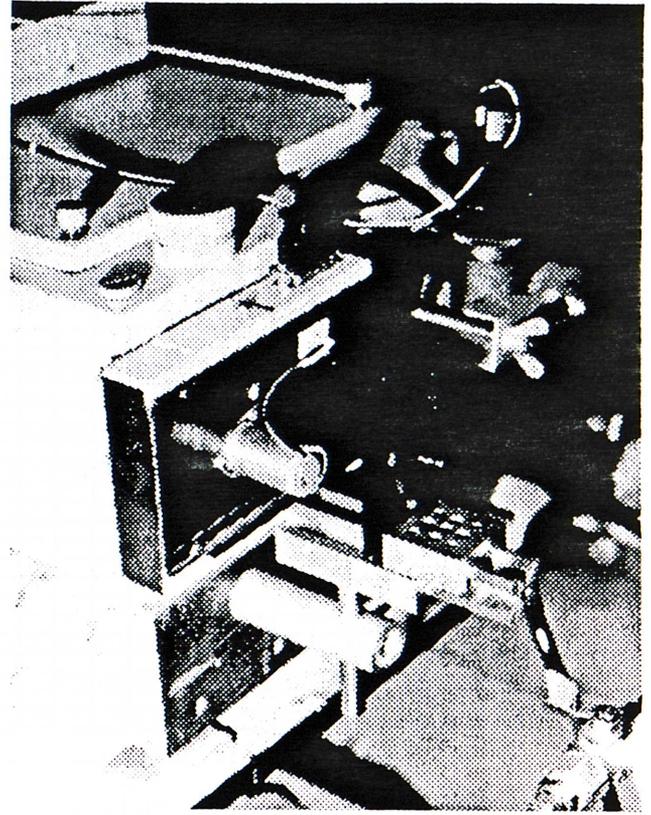


Figure 7-3-2 : Spectromètre

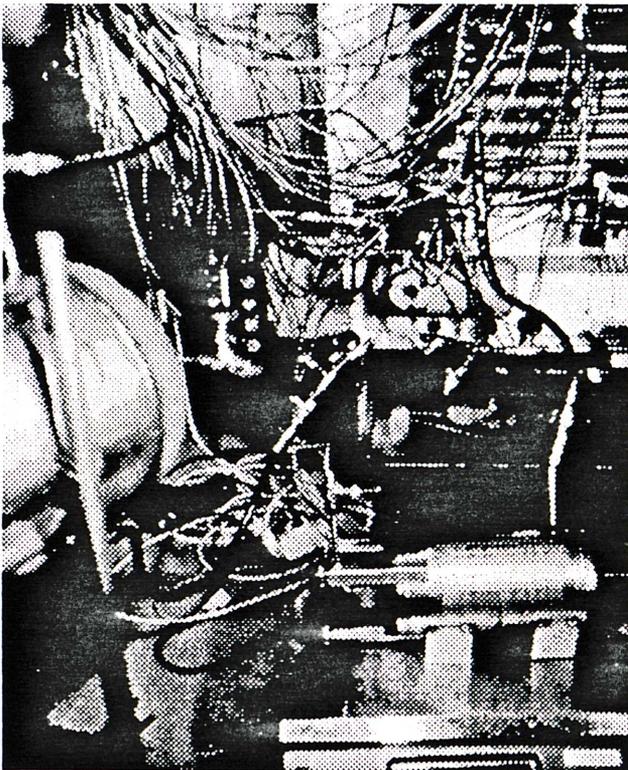


Figure 7-3-3 : Système d'empotage

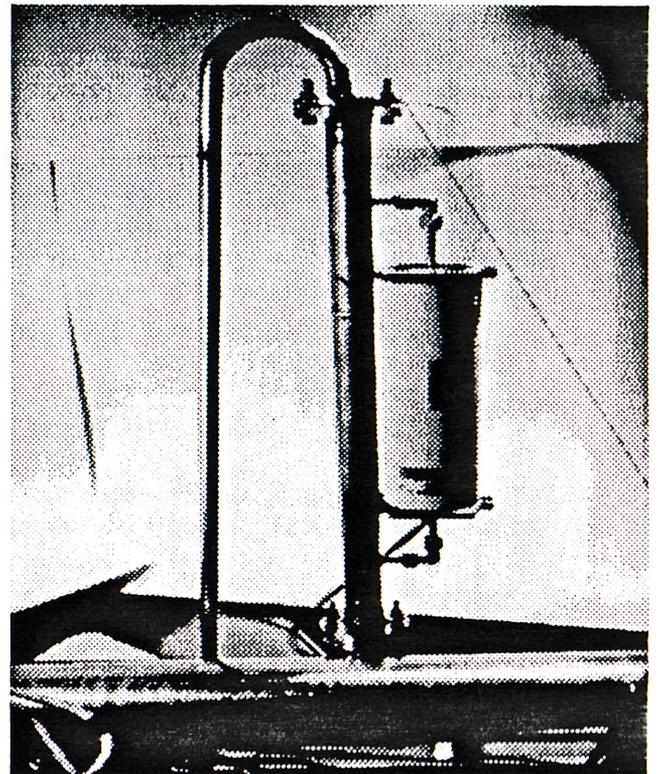


Figure 7-3-4 : Débitmètre thermique
(position de mesure horizontale)

Planche 7-3 : Moyens de mesure

7-3 Calcul de la puissance échangée

Parmi les échangeurs du circuit gazeux, l'absorbeur est le seul qui ne soit pas noyé dans de la mousse de polyuréthane. Il est donc beaucoup plus commode et beaucoup moins perturbant d'y installer des dispositifs de mesures autres que les sondes de température.

On distingue sur la planche 7-3 :

- le dispositif de mesure spectrométrique dont nous exposerons le principe de mesure ci-après
- le débitmètre thermique qui permet de valider les calculs sur l'équilibre gravitaire
- la lampe au Deutérium
- le système d'empotage pour la mesure du débit liquide.

Cet ensemble de mesures permet de rendre compte des échanges de chaleur à l'absorbeur de manière globale et à partir de bilans internes. Nous nous intéresserons à l'absorbeur non pour effectuer une modélisation détaillée de cet échangeur, mais pour déterminer sa contribution à l'ensemble du circuit gazeux gravitaire. C'est pour cela que les fractions molaires liquide et gazeuse sont mesurées aux deux extrémités de l'échangeur ainsi que le débit de solution riche.

Ces cinq mesures associées aux mesures de températures et de pressions permettent de déterminer les états aux entrées et sorties de l'absorbeur ainsi que le débit gazeux. En appliquant les relations de conservations aux frontières du bouilleur et du rectifieur, il est aisé de déterminer le débit d'ammoniac pur sortant du rectifieur en connaissant les fractions massiques des trois débits et le débit de solution riche par exemple. Ces relations ont été présentées au chapitre III.

Au chapitre IV nous avons établi la relation (4-16) permettant de calculer le débit d'hydrogène une fois les fractions massiques gazeuses extrêmes connues ainsi que le débit d'ammoniac liquide évaporé. Les débits entrant et sortant sont tous connus, les fractions molaires d'ammoniac aussi, pour les frontières choisies, le système est entièrement déterminé.

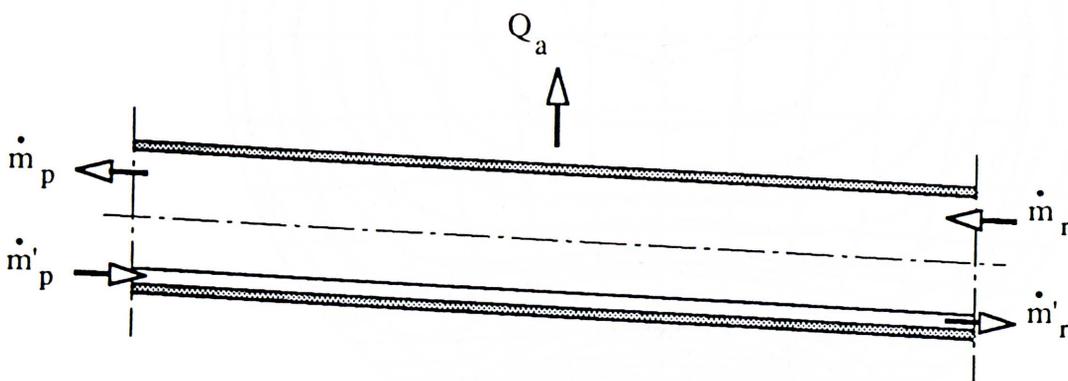


Figure 7-4 : Frontières du bilan énergie

Le bilan énergie global s'écrit :

$$h_r \dot{m}_r - h_p \dot{m}_p + h'_p \dot{m}'_p - h'_r \dot{m}'_r - Q_a = 0 \quad (7-1)$$

Cette relation permet de calculer la chaleur évacuée à l'absorbeur.

7-4 Champs de vitesses des écoulements liquide et gazeux

La méthode développée au chapitre V pour déterminer la carte des vitesses du liquide et du gaz est d'une portée générale. Les écoulements gazeux et liquide sont eux aussi laminaires à l'absorbeur et les conditions aux limites sont identiques même si le gaz circule à contre-courant du liquide.

Aux interfaces liquide-solide et gaz-solide on a, bien sûr, la condition de vitesse nulle.

A l'interface liquide-gaz, l'absence de glissement permet d'écrire pour la composante selon x de la vitesse :

$v_l = v_g$, les vitesses du liquide et du gaz sont égales.

Et les produits de la viscosité par le gradient de vitesse de chaque phase sont égaux :

$$\mu_l \frac{\partial v_l}{\partial z} = \mu_g \frac{\partial v_g}{\partial z}$$

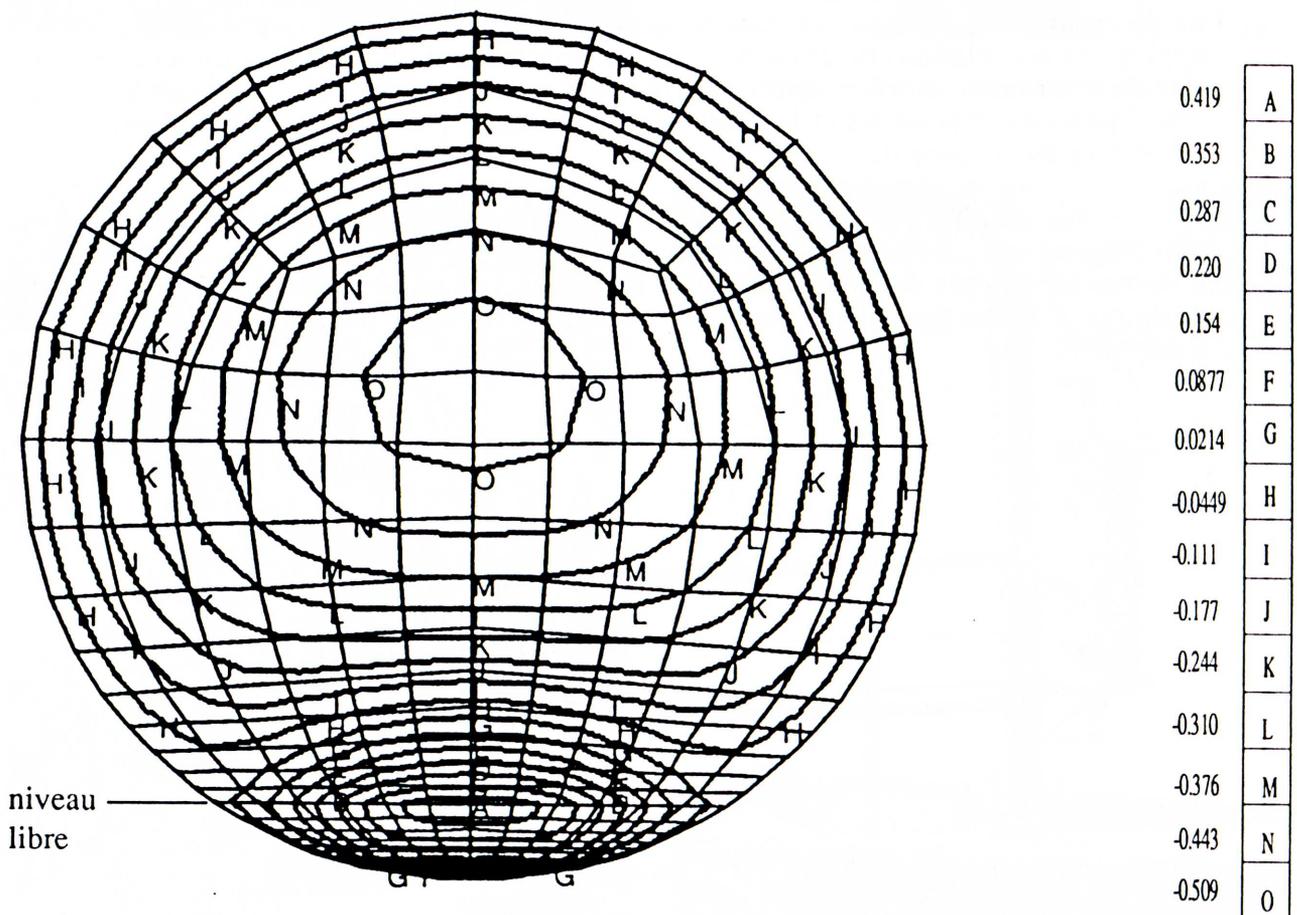


Figure 7-5 : Ecoulements à contre-courant de la solution et du mélange gazeux à la sortie de l'absorbeur

On observe sur la figure 7-5 que le liquide entraîne le gaz sur une certaine épaisseur et qu'on retrouve une vitesse nulle dans le gaz à une certaine distance de l'interface liquide-gaz.

On observe aussi que la vitesse maximale dans le liquide n'est pas à l'interface, contrairement à ce que l'on a trouvé pour l'écoulement à co-courant.

Pour calculer le champ des vitesses du liquide et du gaz, les informations suivantes sont nécessaires :

- pour le gaz : deux fractions molaires du mélange ternaire, la température, la pression totale, la viscosité ;

- pour le liquide : la fraction molaire du mélange liquide, la température, la viscosité, la pression étant constante dans chaque section.

Il est clair que les informations nécessaires ne sont disponibles qu'aux deux sections où sont mesurées les fractions molaires gazeuses.

7-5 Mesures par spectrométrie en phase gazeuse

L'absorbeur présente de nombreux avantages du point de vue métrologique : il est un organe où se rencontrent les concentrations extrêmes du mélange gazeux et du mélange liquide. C'est un échangeur externe, dont la température d'équilibre est supérieure à la température ambiante.

Le dispositif de mesure des compositions est non intrusif, seul un faisceau lumineux traverse le courant gazeux. Enfin, bien que le but soit essentiellement de réaliser des mesures pour des régimes établis, la mesure est quasi continue avec un pas de temps de 10 secondes.

La mise au point de ces mesures a été pilotée par le laboratoire de physique de l'E.N.S. de Cachan. MM. A. GALAIS et G. FORTUNATO ont dirigé la réalisation d'un spectromètre adapté à notre besoin.

7-5-1 Le dispositif de mesure

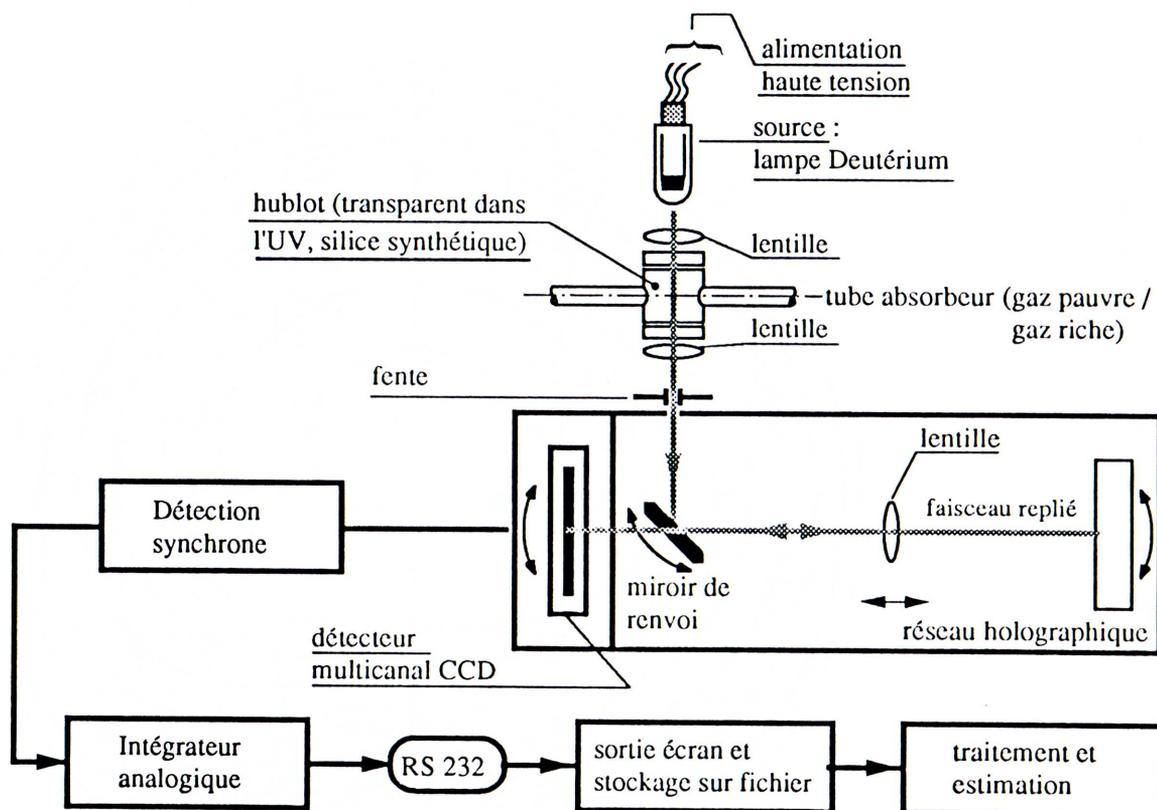


Figure 7-6 : Schéma du dispositif

Les points d'accès consistent en deux hublots équipés de fenêtres en silice fondue dont la transmission spectrale doit couvrir le spectre de l'ultra-violet jusqu'à la limite basse de 215 nm ; de plus les fenêtres doivent présenter une résistance à la pression jusqu'à 40 bars. Les hublots sont disposés aux deux extrémités de l'absorbeur.

Le faisceau lumineux provient d'une lampe au Deutérium qui présente une émission continue, sans raie, jusqu'à 400 nm.

Le spectromètre est composé :

- d'une fente d'entrée de 70 μm sur laquelle l'image de la source est formée ;
- d'un réseau holographique comportant 1200 traits/mm en montage Czerny - Turner ;
- d'une fente de sortie de même taille que la fente d'entrée avec un détecteur (photomultiplicateur) adapté au rayonnement ultra-violet ;
- d'un dispositif d'acquisition qui comprend :
 - une modulation et une détection synchrone (la bande passante est de l'ordre de 5 Hz) ;
 - un convertisseur analogique/numérique ;
 - une liaison RS 232 vers un ordinateur de type PC.

Le signal spectral est échantillonné en 512 points.

7-5-2 Principe de la mesure

Un spectromètre dispersif fournit la densité spectrale d'énergie après traversée du mélange gazeux. Cette propriété permet de réaliser des corrélations de spectre et des corrélations des dérivées de ces spectres.

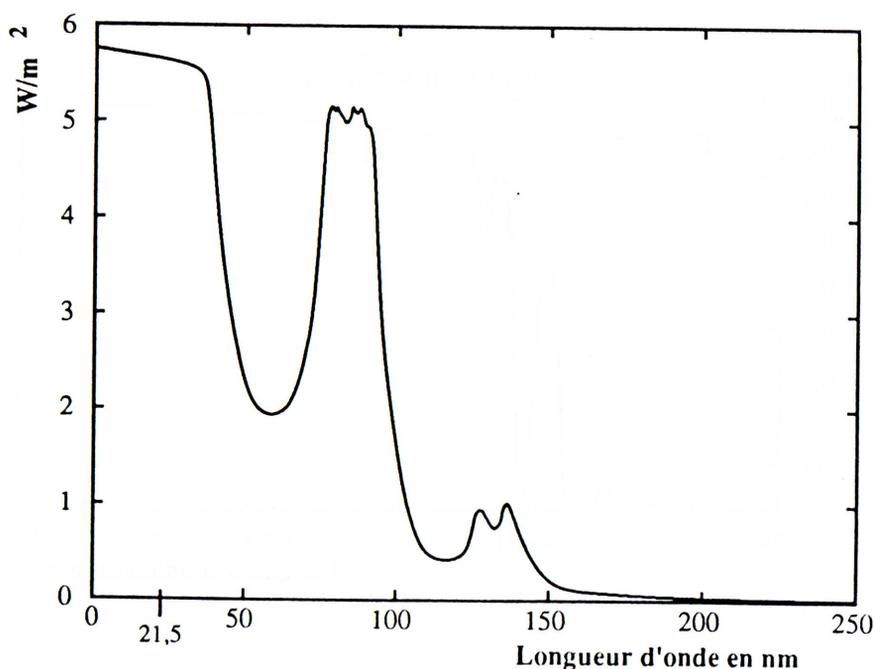


Figure 7-7 : Spectre d'absorption de l'ammoniac dans l'ultra-violet

Le domaine spectral choisi est celui de l'ultra-violet de 215 nm à 250 nm où l'ammoniac présente un spectre d'absorption caractéristique. Dans notre cas, le problème est simplifié du fait de la transparence de l'hydrogène et de l'eau dans cette bande de longueur d'onde.

La loi de Beer-Lambert permet de définir la transmittivité spectrale pour une bande de longueur d'onde :

$$T(\lambda) = \exp [- l y_{NH_3} A_{NH_3}(\lambda)] \quad (7-2)$$

où l est la longueur du trajet optique dans le mélange gazeux, y_{NH_3} la fraction molaire d'ammoniac dans le milieu, A_{NH_3} est l'absorptivité spectrale de référence pour une concentration donnée et des conditions de pression et de température.

On pourrait objecter qu'en une des localisations où sont faites les mesures, la vapeur d'eau est en quantité non négligeable. Cette présence d'eau modifie-t-elle la mesure ? Les spectres de l'eau ne présentent pas de pics d'absorption entre 215 et 250 nm mais le problème de la condensation sur les hublots doit être pris en compte.

Si $L(\lambda)$ est la luminance¹ spectrale de la source éclairant le mélange, alors la puissance $\varphi(\lambda)$, entrant dans l'appareil de mesure, est proportionnelle à :

$$\varphi(\lambda) \sim L(\lambda) T_{NH_3}(\lambda) T'(\lambda) U \quad (7-3)$$

La fonction $T'(\lambda)$ englobe l'ensemble des causes d'atténuation du signal : salissures des hublots, rosée, variations de la source.

U l'étendue de faisceau admise par l'instrument en $m^2 \cdot sr$.

$L(\lambda)$ est mesurée et caractérise la source.

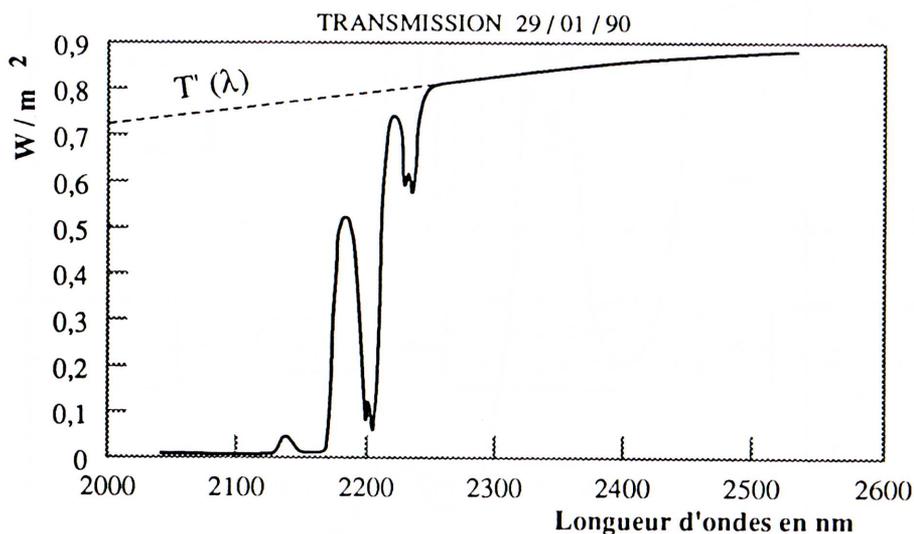


Figure 7-8 : Atténuation du signal

(1) puissance rayonnée par unité d'angle solide, de surface et de longueur d'onde, exprimée en $W/m^3 \cdot sr$

La fonction $T'(\lambda)$, éminemment variable, doit être évaluée autant que de besoin et les recalages associés seront effectués. Un exemple de contribution de $T'(\lambda)$ est présenté figure 7-8.

Le filtrage des données permet d'éliminer aisément les contributions parasites englobées dans $T'(\lambda)$.

On distingue deux types de contributions parasites : les variations de niveau et la variation spectrale du signal.

La variation de niveau provient :

- des variations de puissance de la source,
- des pertes par diffusion (rosée),
- des variations de sensibilité du détecteur.

Pour une mesure donnée, la variation de niveau est une constante, en absorbance il suffit de retrancher cette constante.

Les variations spectrales lentes de la source : ce n'est pas le nombre d'ondes ($1/\lambda$ en cm^{-1}) qui en est la cause mais la différence de marche (cm), les variations affectent le contenu fréquentiel du signal. Les causes de ces variations sont des facteurs d'origine géométrique, par exemple la position de la source par rapport à la fente d'entrée, l'alignement des miroirs, etc... On admet que la correction des termes de degré 1 est suffisante.

Le but de ce double traitement est d'estimer la ligne de base, pour pouvoir calculer l'absorption due à l'ammoniac. A partir de là il est possible de faire une mesure quantitative. La ligne de base est estimée par ajustement aux moindres carrés d'une droite sur la fin de la courbe m (cf. figure 7-9-1). Dans cette région il n'y a pas d'absorption par l'ammoniac, seuls interviennent les phénomènes parasites de la mesure.

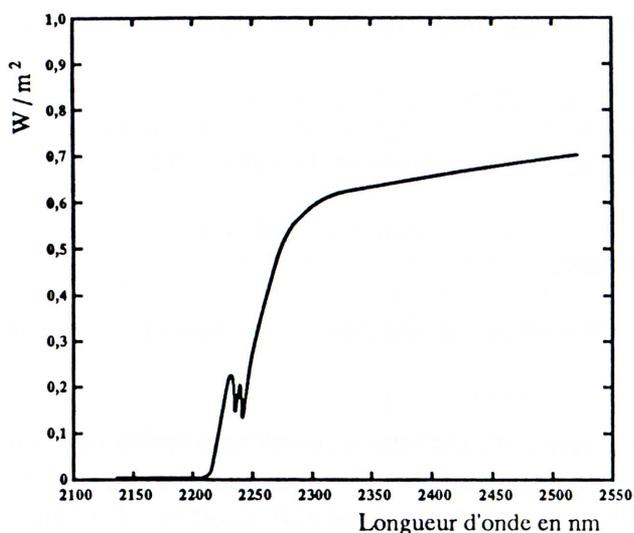


Figure 7-9-1 : données brutes (densité spectrale de puissance) $m(\lambda)$

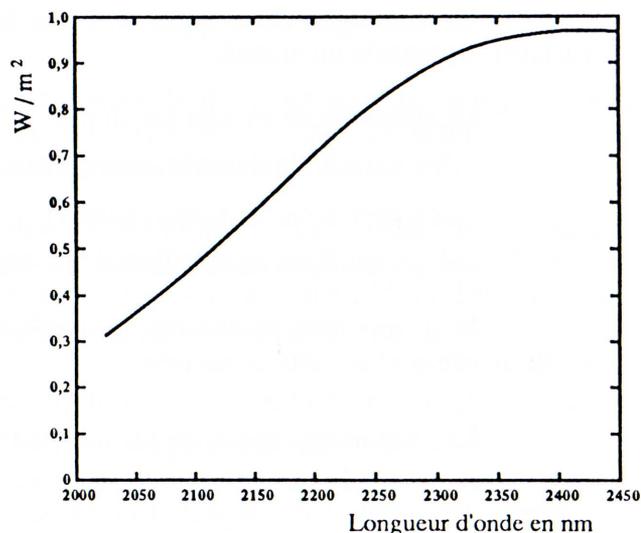


Figure 7-9-2 : $L(l)$ luminance de la source (référence)

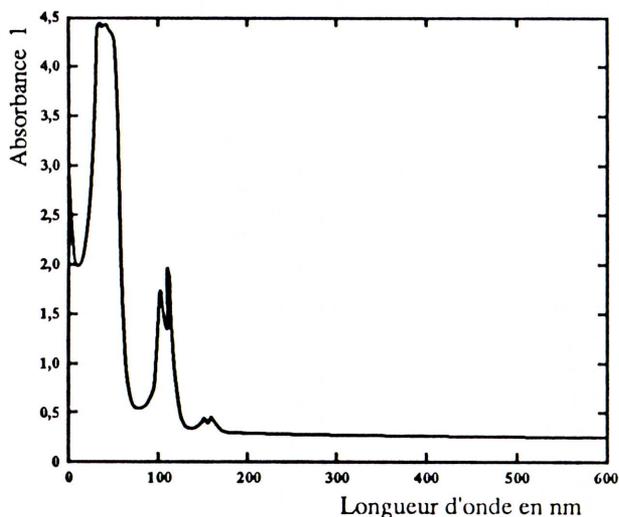


Figure 7-9-3 : Première estimation de l'absorbance avec la source $-\ln\left(\frac{m(\lambda)}{L(\lambda)}\right)$

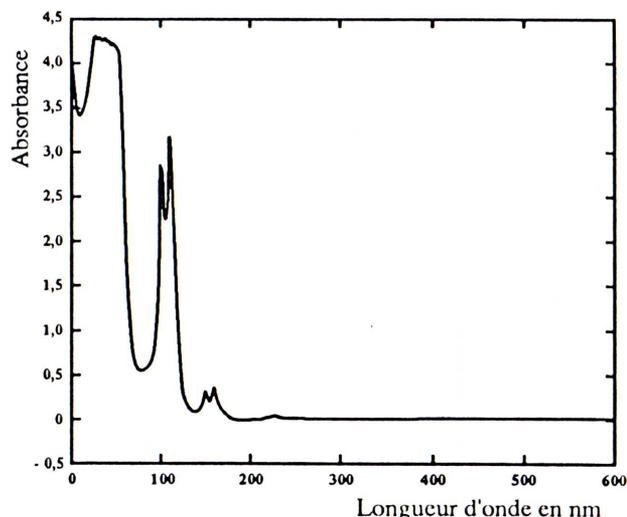


Figure 7-9-4 : Deuxième correction (filtrage, soustraction de la ligne de base) $A(\lambda)$

Planche 7-9 : Traitements successifs des données

La planche 7-9 montre le passage des données brutes à l'absorbance. La caractéristique de la source est représentée en 7-9-2 ; en 7-9-3 la densité spectrale est divisée par la luminance de la source, le filtrage permet d'obtenir l'absorbance $A(\lambda)$.

La méthode présente une sensibilité et une précision suffisantes pour passer de l'absorption spectrale à la fraction molaire d'ammoniac. Ceci suppose la création d'une référence qui relie les compositions aux absorbances. Disposant d'une fonction de référence $A_{NH3}(\lambda)$ réalisée dans des conditions proches, lors de la calibration, on peut estimer la fraction molaire y en ammoniac par un ajustement aux moindres carrés :

$$y = A(\lambda) (A_{NH3}^T) (A_{NH3} \cdot A_{NH3}^T)^{-1} \quad (7-4)$$

Nous allons expliciter l'obtention de $A_{NH3}(\lambda)$, l'absorptivité spectrale de référence de l'ammoniac dans l'hydrogène à 25 bars.

7-5-3 Compositions étalons

On a vu qu'il est indispensable de créer une référence. Le plus adéquat est de réaliser une mesure intrinsèque de la composition et non pas une mesure relative. On sait que la fraction molaire d'un composant dans un mélange gazeux, c'est la pression partielle de ce composant dans le mélange. On définit p_i , pression partielle du $i^{\text{ème}}$ constituant d'un mélange gazeux par la relation :

$$p_i = y_i p \quad (7-5)$$

où p est la pression totale du mélange gazeux.

Pour un mélange binaire tel que hydrogène-ammoniac, la relation (7-5) peut s'écrire :

$$y_{NH3} = \frac{p_{NH3}}{p_{NH3} + p_{H2}} \quad (7-6)$$

Des cellules (cylindres dotés de hublots) ont été fabriquées permettant de créer des mélanges gazeux de compositions connues, par contrôle des pressions d'ammoniac et d'hydrogène. Les cellules sont remplies, dans des conditions fixes de température, successivement d'ammoniac et d'hydrogène ; les pressions sont contrôlées par des manomètres de précision. On connaît ainsi la fraction molaire de chacune des cellules-étalons. L'absorptivité spectrale de ces échantillons est mesurée au moyen du spectromètre. Les mesures sont répétées pour différentes concentrations afin d'obtenir un échantillonnage statistique.

Le traitement des mesures est réalisé selon la méthode présentée au paragraphe précédent, mais les concentrations sont connues.

L'ensemble de l'échantillon est constitué de 100 points sur 20 échantillons, c'est la matrice $[A_i]$ (100x20), dans une gamme de concentration de 0,04 à 0,12. Ils constituent la matrice de la fonction de référence $[A_{NH3}]$ (1x100). La matrice des compositions $[y_i]$ (1x20) est connue et l'ajustement est fait par les moindres carrés sur l'ensemble des mesures.

$$A_{NH3} = (y \cdot y^T)^{-1} (y^T) A$$

Cette méthode fournit de plus un ordre de grandeur de l'incertitude commise sur la détermination de la fonction de référence. La réestimation des concentrations de l'ensemble de mesures par la fonction de référence fournit un écart-type de 18 pour 1000. L'erreur sur les concentrations mesurées est de l'ordre de 5 %.

Un dispositif de contrôle de la pression de très grande précision et un échantillonnage d'une centaine de concentrations étalons permettrait vraisemblablement d'obtenir une précision plus grande, c'est un objectif que nous nous fixons.

Chapitre VIII

Le circuit gaz pauvre et l'échangeur inférieur des gaz

8-1 Rectification du mélange ternaire

8-2 Refroidissement du gaz pauvre

8-3 Variations de l'abscisse de fin d'évaporation

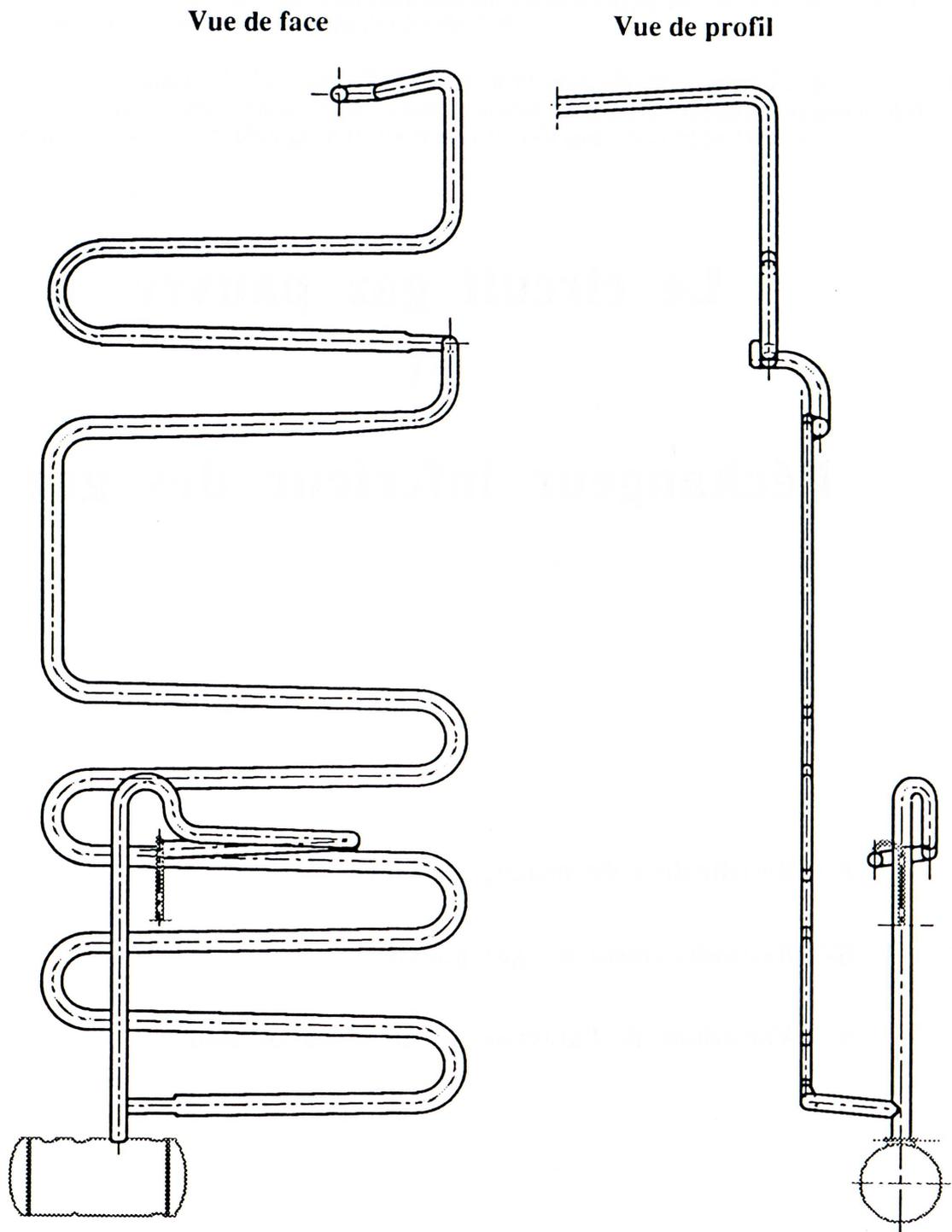


Figure 8-1 : Circuit gaz pauvre

LE CIRCUIT GAZ PAUVRE

ET

L'ECHANGEUR INFERIEUR DES GAZ

La nécessité du refroidissement du débit gazeux s'est imposée dès le début de la conception des agrégats à absorption-diffusion [53,54]. Le gaz sortant de l'absorbeur est à une température d'environ 20°C supérieure à la température ambiante. Si l'on ne conçoit pas des échangeurs internes, la mise en contact, à l'entrée de l'évaporateur, du liquide ammoniac et d'un gaz pauvre, mais chaud, détruit une partie significative de la production frigorifique "basse" température. Il faut refroidir le gaz pauvre en minimisant les écarts de température avec la branche évaporatrice. Le problème de base est simple: concevoir un échangeur à contre-courant. La complexité vient de ce que les échanges le long du circuit sont de natures différentes.

Il est commode de décomposer le circuit gaz pauvre en différents tronçons, soit en raison de la nature des échanges, soit en raison des variations de composition dans le circuit. Nous avons vu au chapitre précédent que le mélange gazeux sortant de l'absorbeur est un mélange ternaire hydrogène-ammoniac-eau. Au cours du refroidissement, le mélange gazeux se rectifie, une rosée ammoniacale se forme tout au long du circuit jusqu'à une température d'environ 0°C. Le tronçon où s'effectue cette condensation partielle doit être traité spécifiquement en raison de la variation de composition du mélange gazeux.

D'un point de vue pratique, le circuit doit être conçu de telle manière que le condensat, formé au cours du refroidissement, soit réintégré dans la circulation liquide générale.

Pour ce qui est des échanges, le circuit gaz pauvre peut être décomposé en trois parties.

- Un premier tronçon, simple à caractériser, puisqu'il échange avec l'air ambiant. Le circuit gaz pauvre commence, en effet, dès que le mélange gazeux n'est plus en contact avec la solution d'eau-ammoniac qui s'écoule à contre-courant dans l'absorbeur.

- Un deuxième tronçon où le refroidissement a pour origine la seule phase gazeuse du tube évaporateur, c'est l'échangeur inférieur des gaz.

- Dans le troisième tronçon qui s'étend jusqu'à l'entrée de l'évaporateur, le gaz pauvre est refroidi par évaporation de l'ammoniac dans le tube évaporateur. Il faudra distinguer plus en détail le tronçon où l'ammoniac liquide s'évapore au seul "bénéfice" du refroidissement du gaz pauvre et les tronçons où le tube évaporateur refroidit à la fois le circuit gaz pauvre et les compartiments du réfrigérateur.

L'échangeur inférieur des gaz, pris du côté gaz lourd, présente une particularité: sa longueur est variable. Selon les charges thermiques et les compositions gazeuses, cette variation de longueur entraîne des modifications significatives de la production frigorifique utile.

8-1 Rectification du mélange ternaire

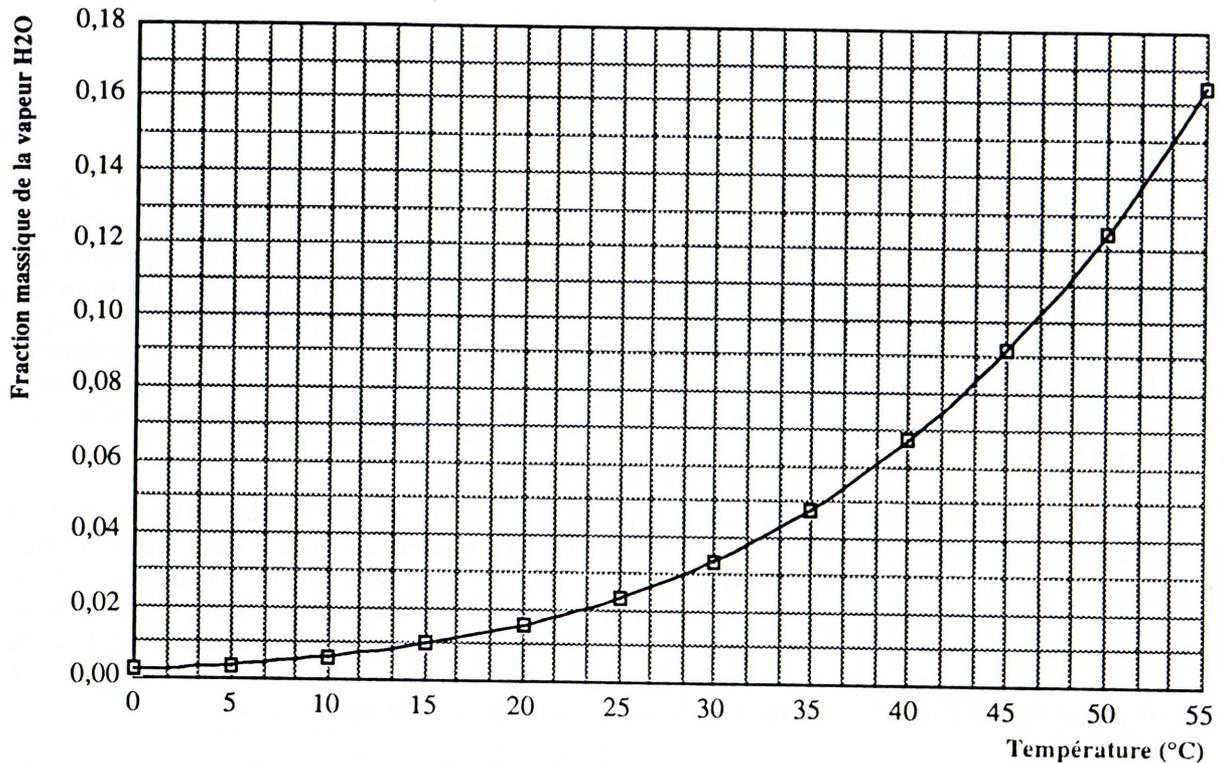


Figure 8-2-1 : Variation de la composition en eau de la vapeur

Lorsque le gaz n'est plus en contact avec la solution eau-ammoniac, le tronçon n'est plus un élément de l'absorbeur. L'évolution de la composition gazeuse ne dépend plus que de la température. Le refroidissement s'accompagne d'une recondensation. Au moyen des divers programmes de calcul, il est possible de représenter l'évolution de la teneur en eau du mélange ternaire en fonction de la température. Cette représentation est faite à pression totale constante et en supposant que la pression partielle d'ammoniac reste constante. Les conditions initiales permettant de définir la courbe de la figure 8-2-1 sont les suivantes :

$$T=50^{\circ}\text{C}, \quad p = 25 \text{ bars}, \quad \omega_{1-2} = 0,17, \quad \omega_{1-02} = 0,27.$$

- Frontières de la zone de rectification

On peut considérer que l'hydrogène et l'eau-ammoniac forment un mélange psychrométrique. La détermination de l'état à la sortie de l'absorbeur suppose que soient connues quatre variables, par exemple: la pression totale, la température, les fractions molaires de l'eau et de l'ammoniac dans la phase gazeuse.

Pression totale et température sont des données aisément disponibles, la fraction molaire de l'ammoniac y_{1-02} dans le mélange ternaire est connue par spectrométrie. Il est possible de déduire la fraction molaire en eau de la phase gazeuse à partir de la connaissance de la fraction molaire x_{1-2} de la phase liquide eau-ammoniac entrant à l'absorbeur. L'état du mélange gazeux ternaire à la sortie de l'absorbeur est alors calculable.

La fin de la section de rectification du circuit gaz pauvre est déterminée par la température du gaz. A une température de l'ordre de 0°C , on peut considérer que le mélange gazeux est exempt de vapeur d'eau (teneur en eau de l'ordre du dix-millième). Le fait qu'il n'y ait plus que de l'hydrogène et de l'ammoniac ne permet pas pour autant de déduire directement la fraction molaire de ce mélange binaire, le condensat qui s'est formé est une rosée ammoniacale et non pas une simple rosée d'eau, la teneur en ammoniac du gaz pauvre s'est abaissée.

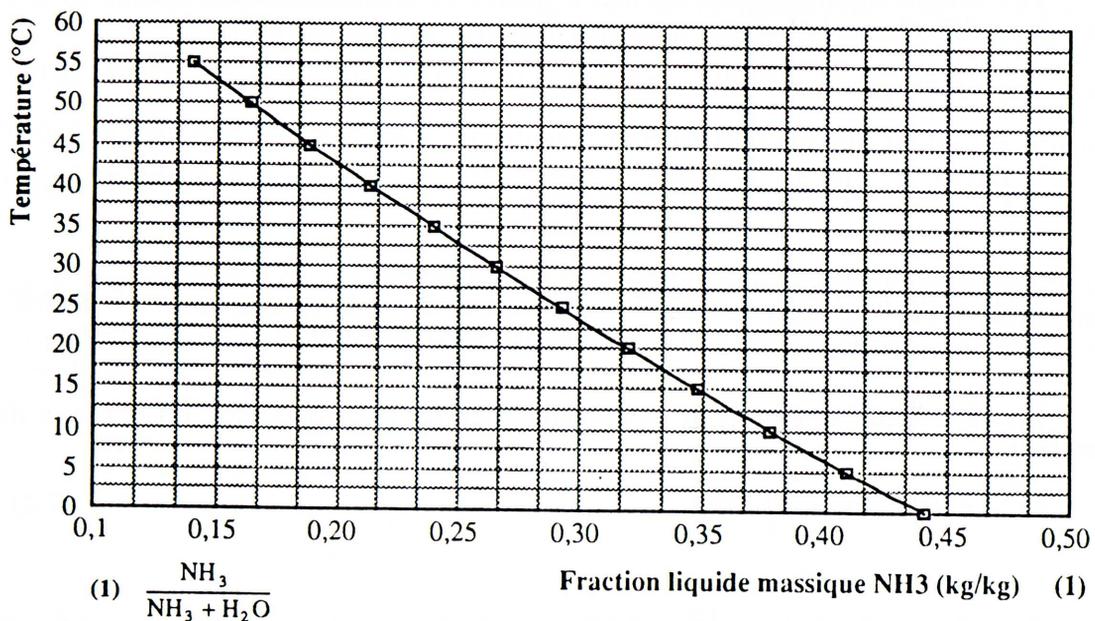


Figure 8-2-2 : Composition du condensat en fonction de la température

Il est possible de calculer l'évolution du condensat au moyen des mêmes programmes. L'exemple présenté à la figure 8-2-2 correspond aux mêmes conditions initiales que celles qui ont été fixées pour la vapeur.

La valeur moyenne de la composition s'obtient par intégration entre les deux compositions extrêmes. Le titrage du condensat confirme les valeurs calculées. La connaissance de la composition du condensat va permettre la résolution du système d'équations correspondant aux bilans masse, d'espèces et d'énergie effectués aux frontières de la zone de rectification.

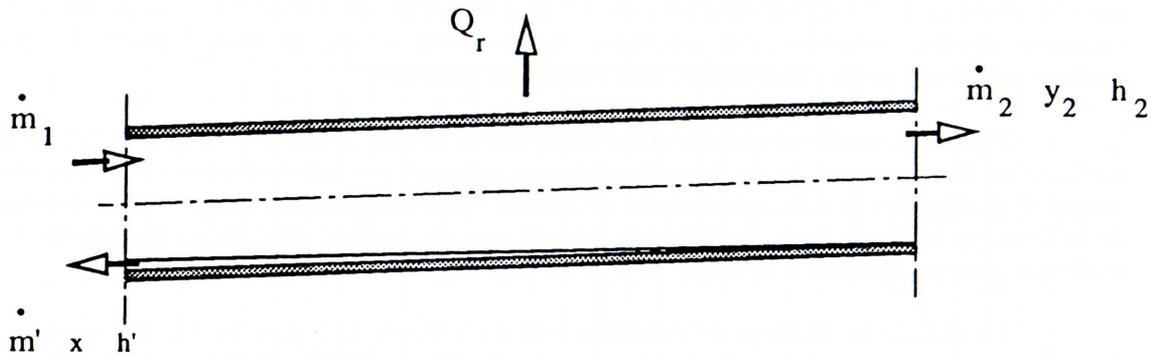


Figure 8-3 : Frontières de la section de rectification

La frontière à 0°C est mobile suivant le régime de fonctionnement.

Les relations permettant de calculer le débit de condensat, le débit gazeux sortant de la zone de rectification et la fraction massique d'ammoniac en sortie s'écrivent :

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}' = 0 \quad (8-1)$$

$$\omega_1^{1-02} \dot{m}_1 - \omega_2^{1-0} \dot{m}_2 - \omega^{1-2} \dot{m}' = 0 \quad (8-2)$$

$$\dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}' h_1' - Q_r = 0 \quad (8-3)$$

Le débit d'eau se déduit de la connaissance de la composition en eau aux deux extrémités :

$$\dot{m}'^2 = \omega_1^{1-2} \dot{m}_1 - \omega_2^{1-2} \dot{m}_2 \quad (8-4)$$

Dans l'exemple choisi $\omega_1^{1-2} = 0,04$ et, en fin de zone de rectification, $\omega_2^{1-2} = 0$ ce qui permet de résoudre l'ensemble du système sans mesure ou hypothèse supplémentaires.

ω^{1-02} est la fraction massique gazeuse d'ammoniac dans le mélange ternaire H₂-NH₃-H₂O,

ω^{1-2} la fraction massique liquide x d'ammoniac dans la solution ammoniac-eau.

Le terme Q_r est connu par le bilan sur la branche évaporatrice. Les bilans thermiques des différents tronçons de la branche évaporatrice sont présentés au chapitre IX paragraphe 9-4.

- Exemple de résolution

Données :

$$P = 25 \text{ bars} , T_{\text{sortie}} = 52^{\circ}\text{C} , \omega_1^{1-02} = 0,24 \text{ kg/kg} , \omega_1^{2-01} = 0,04 \text{ kg/kg} ,$$

un débit massique gazeux $\dot{m}_1 = 420 \text{ g/h}$.

Tous calculs faits, on trouve :

- une fraction massique de sortie : $\omega_2^{1-0} = 0,24 \text{ kg/kg}$

- un débit de condensat : $\dot{m}' = 17 \text{ g/h}$

- une puissance échangée : $Q_r = 50\text{W}$ dont 12W correspondent à la condensation de la rosée ammoniacale.

L'évolution de la fraction massique d'ammoniac dans le mélange paraît surprenante. Le paradoxe n'est qu'apparent. En effet, ω_1^{1-02} est la fraction d'ammoniac dans le mélange ternaire, alors que ω_2^{1-0} est la fraction d'ammoniac dans le mélange binaire H₂-NH₃ puisque la vapeur d'eau a disparu. La fraction molaire de l'ammoniac dans le binaire H₂-NH₃ à la sortie de l'absorbeur est $\omega_1^{1-0} = 0,25$.

On constate que ce condensat n'est pas négligeable, cependant pour ce qui est des échanges thermiques, plus de 75 % de l'énergie extraite l'est pour le seul refroidissement du débit gazeux. Ce refroidissement est effectué soit par l'atmosphère, soit par le circuit évaporateur.

8-2 Refroidissement du gaz pauvre

Au sortir de la zone de rectification, la composition du mélange gazeux n'évolue plus; les états sont calculables par la seule connaissance du triplet p, T, y , en particulier à la section de sortie du circuit gaz pauvre.

La quantité de chaleur totale nécessaire au refroidissement du débit gazeux pauvre est la somme de la chaleur évacuée lors de la rectification du mélange ternaire et de la chaleur de refroidissement du binaire hydrogène-ammoniac.

Il faut distinguer les échanges internes et la production frigorifique indirecte. Nous appelons production frigorifique indirecte, la quantité de chaleur correspondant à l'évaporation d'une fraction du débit-masse d'ammoniac pour d'autres postes que le refroidissement des enceintes.

Les deux postes de dépense frigorifique indirecte sont :

- le refroidissement du liquide ammoniac,
- le refroidissement du gaz pauvre,

avant leur entrée dans le circuit évaporateur principal.

Ces deux dépenses sont indispensables à l'obtention de basses températures nécessaires au fonctionnement d'un compartiment congélateur.

Un ordre de grandeur est essentiel à connaître: la puissance nécessaire au refroidissement du gaz pauvre, entre l'absorbeur et l'évaporateur, est équivalente à la production frigorifique utile. Selon les compositions extrêmes du mélange gazeux, la puissance dévolue au refroidissement du gaz pauvre varie entre 80% et 120% de la production frigorifique utile.

Le développement de conceptions qui permettent de minimiser la production frigorifique indirecte par l'accroissement des échanges internes, est nécessaire pour obtenir un rapport énergies utiles sur énergie consommée favorable.

8-3 Variations de l'abscisse de fin d'évaporation

Nous avons déjà été amené à faire la distinction entre échanges internes et production frigorifique indirecte au chapitre VI, lors de l'étude du circuit de refroidissement du liquide ammoniac. La problématique est la même, par contre il n'est plus possible d'associer les échanges internes à un circuit déterminé et toujours identique. Selon les scénarios thermiques, le rapport entre la portion évaporatrice et la portion échangeur à gaz du circuit gaz riche est très différent.

Les échanges internes sont les échanges qui se font sans évaporation de liquide ammoniac, seule la froideur des gaz est utilisée pour extraire la chaleur de la branche gaz pauvre. La partie du circuit qui relève de cette analyse est donc l'échangeur inférieur des gaz et très exactement sa portion "gaz-gaz" qui, on va le voir sur deux exemples extrêmes, peut-être fort variable.

- Identification de la section gaz-gaz

La donnée permettant de définir l'abscisse de fin d'évaporation est la valeur de la fraction molaire mesurée par spectrométrie à l'entrée de l'absorbeur¹. La valeur de la pression partielle de l'ammoniac et donc la température de fin d'évaporation sont alors connues. On peut retrouver le tronçon où s'effectue cette modification du régime des transferts par la connaissance des valeurs des températures mesurées.

- Echangeur gaz-gaz

La longueur de cet échangeur est variable selon le scénario thermique, la difficulté est de connaître précisément l'abscisse de fin d'évaporation, car les distances entre deux sondes de température sont de l'ordre du mètre; l'incertitude est donc, dans le plus mauvais cas, de 50 cm. Par contre, comme la composition est connue et constante sur la branche gaz riche, les états sont aisément calculables à l'entrée comme à la sortie de l'échangeur gaz-gaz. Si on considère que l'échangeur est adiabatique² vis-à-vis de l'extérieur, le bilan énergie s'écrit simplement :

$$q'' = \dot{m}_r h_{r1} - \dot{m}_r h_{r2} \quad (8-5)$$

(1) Nous passons ici sur une difficulté que nous ne résoudrons qu'au chapitre IX : la composition à l'entrée de l'absorbeur est celle du mélange des deux branches évaporatrices. Il faut donc faire certaines hypothèses et des calculs pour passer de la composition mesurée à celle de chacune des deux branches.

(2) Les tubes sont noyés dans le polyuréthane. En toute rigueur, il faut tenir compte des échanges entre le tronçon et l'isolant. Le sens de l'échange est variable suivant l'abscisse courante du tube évaporateur : il peut y avoir réchauffement ou refroidissement, on peut considérer qu'il y a compensation en moyenne. De plus les flux échangés sont particulièrement faibles.

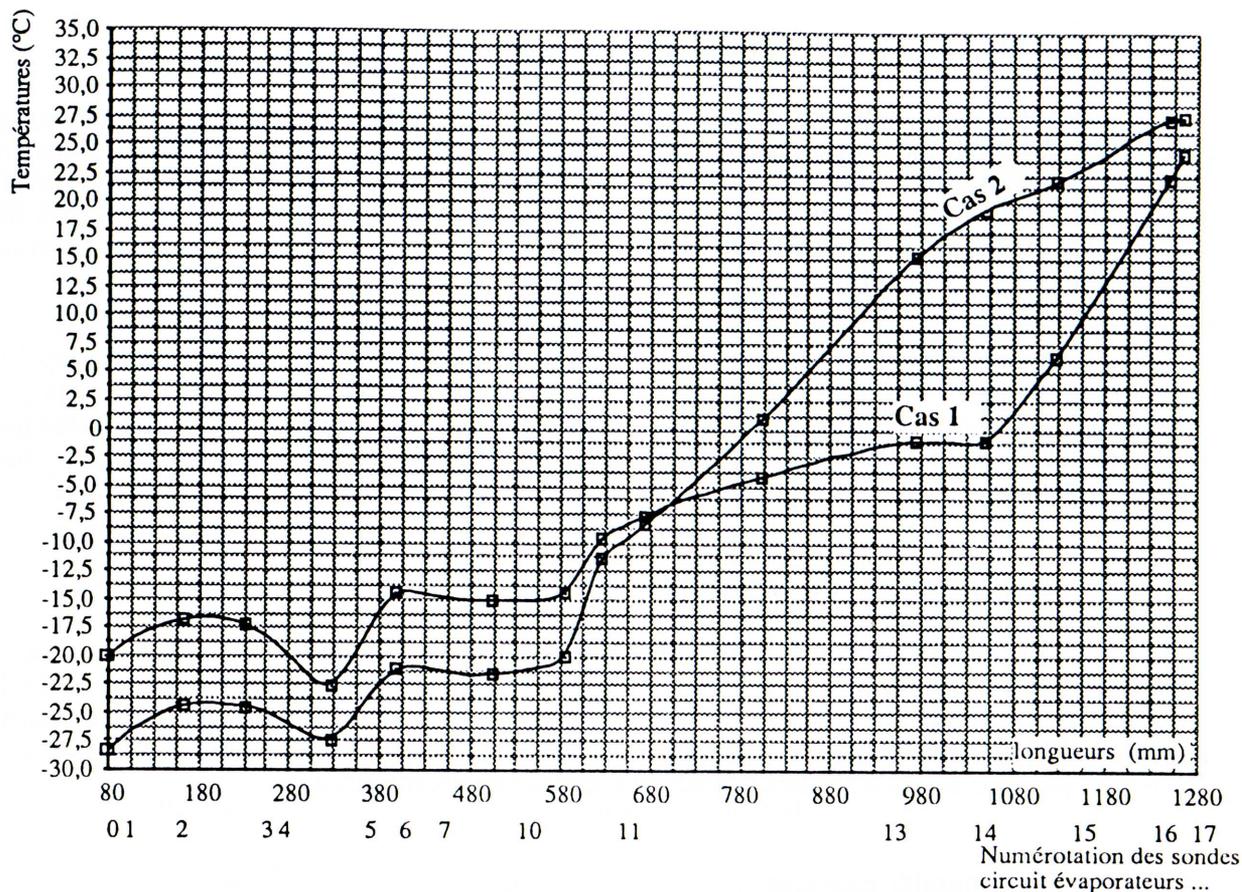


Figure 8-4 Evolution des températures le long du tube évaporateur

- Deux cas "extrêmes"

La figure 8-4 présente l'évolution des températures le long du tube évaporateur.

Dans le cas 1, l'évaporation de l'ammoniac se poursuit jusqu'à la sonde 14. Le couplage du renseignement spectrométrique et du champ de température est très précis: l'abscisse de fin d'évaporation est déterminée sans ambiguïté.

Pour le cas 2, l'évaporation se termine entre la sonde 7 et 10. La précision est moins assurée, quant à l'abscisse, l'évaporation prenant fin dans le tronçon où le flux thermique est le plus intense: l'évaporateur du compartiment de réfrigération. Mais la température est connue par la mesure spectrométrique de la composition. Les bilans sont donc réalisés avec les mêmes précisions dans les deux cas.

Ces exemples sont proches des limites qui bornent les échanges du tronçon "échangeur inférieur des gaz":

- pas d'échange gaz-gaz : l'évaporation se poursuit jusqu'à l'extrémité du tube gaz riche.
- les échanges gaz-gaz commençant dans l'évaporateur du compartiment réfrigérateur.

- Représentation dans le diagramme h- ω

Pour interpréter correctement les 2 champs de température il faut disposer des renseignements qui permettent de déterminer l'état. Les données P,T, ω sont fort différentes entre ces deux cas, T est ici la température de fin d'évaporation.

Cas 1 : P = 25,5 bars, T=0°C, $\omega = 0,63$ Le débit gazeux est de 335g/h.
la puissance échangée sur la partie gaz de l'échangeur inférieur est $q'' = 17 \text{ W}$

Cas 2 : P = 24,2 bars, T = -6°C, $\omega = 0,53$ Le débit gazeux est de 400 g/h.
La puissance échangée sur la partie gaz de l'échangeur inférieur est $q'' = 35 \text{ W}$.

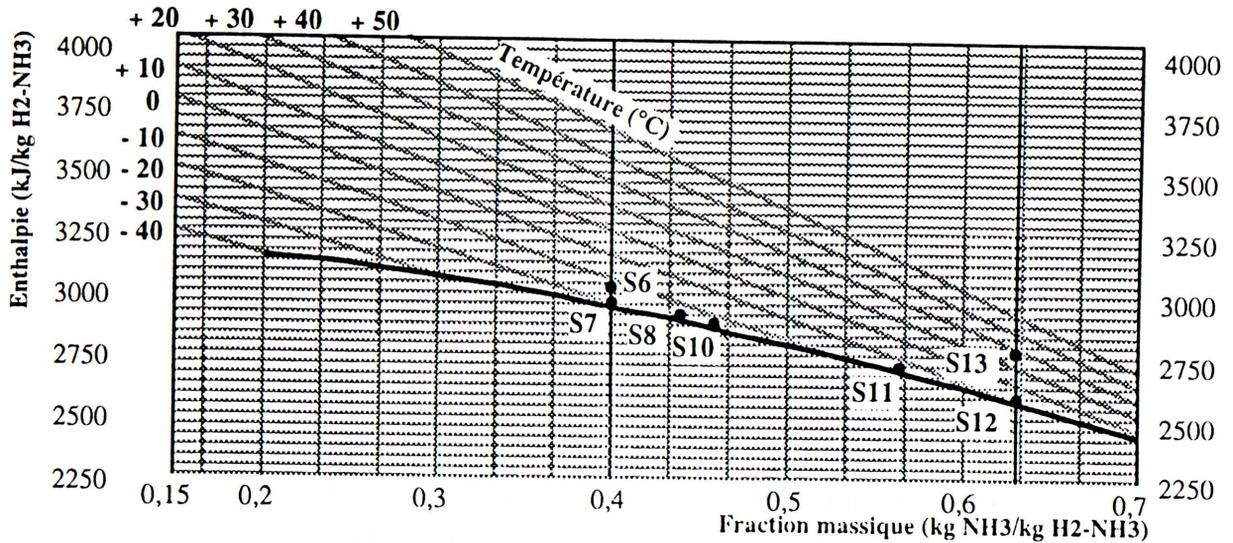


Figure 8-5-1 : Cas 1

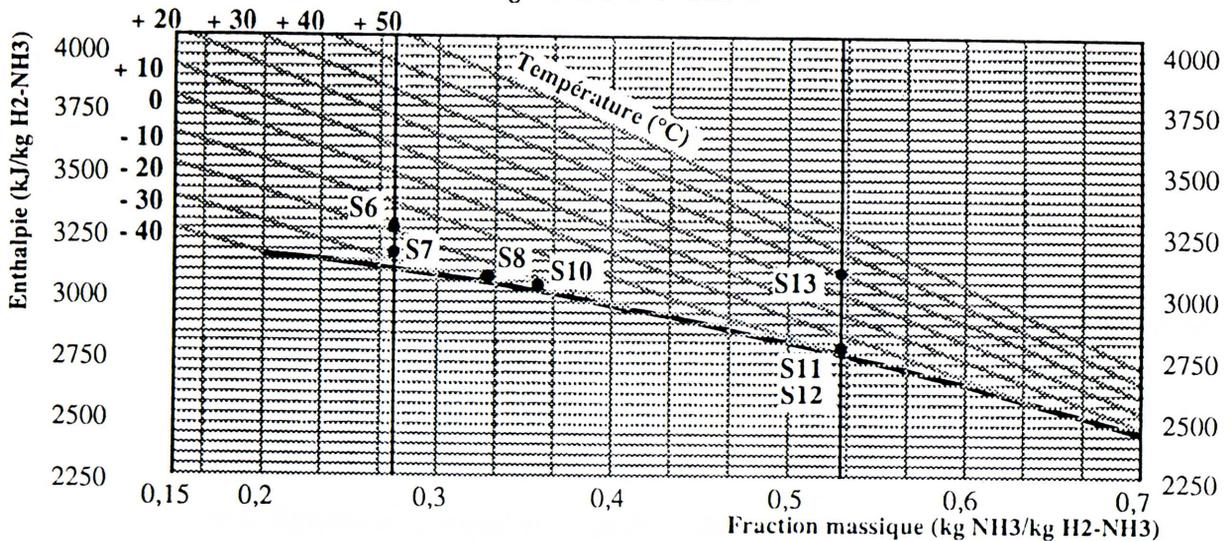


Figure 8-5-2 : Cas 2

Planche 8-5 : Evaporation et échanges internes

Le rapport énergies utiles sur énergie consommée du cas 2 est supérieur à celui du cas 1 de plus de 6 points. De plus, seul le cas 2 permet d'obtenir des températures commençantes suffisamment basses pour répondre à la norme 4 étoiles. On note sur les diagrammes h- ω la différence significative des compositions gazeuses d'entrée et de sortie de l'évaporateur.

Chapitre IX

La circulation gazeuse

- 9-1 Mesure des charges thermiques des compartiments
- 9-2 Calculs et mesures de la vitesse moyenne
- 9-3 Résolution de proche en proche
 - 9-3-1 Température d'équilibre du tube et fraction molaire
 - 9-3-2 Méthode
- 9-4 Bilans par tronçon et champ de vitesses
 - 9-4-1 Tronçon absorbeur
 - 9-4-2 Tronçon gaz pauvre
 - 9-4-2-1 *Tronçon gaz pauvre avec rectification*
 - 9-4-2-2 *Tronçon gaz pauvre à composition constante*
 - 9-4-3 Tronçon de l'évaporateur basse température
 - 9-4-3-1 *Bilans sur un volume élémentaire*
 - 9-4-3-2 *Calcul des champs de vitesses de sections du congélateur*
 - 9-4-4 Evaporateur du compartiment réfrigérateur
 - 9-4-5 Echangeur inférieur des gaz
 - 9-4-6 Jonction des deux circuits évaporateurs
- 9-5 Synthèse : équilibre global du circuit
- 9-6 Synthèse : le paradoxe

LA CIRCULATION GAZEUSE

Les chapitres précédents ont établi les résultats suivants :

- des relations de bilans propres à chaque tronçon;
- des mesures de pertes de charge et des relations permettant, en régime établi, de calculer le débit d'hydrogène (chapitre IV);
- des méthodes de résolution aboutissant à la détermination des vitesses des écoulements liquide et gazeux (chapitre V).

Nous allons maintenant "reconstituer" le circuit général en reliant les différents tronçons entre eux. Nous nous proposons en premier lieu de vérifier et de justifier le bilan thermique de l'appareil à partir des circulations liquides et gazeuses.

Nous tenterons par ailleurs de comprendre le mécanisme qui entretient la circulation gazeuse au moins en ce qui concerne les effets visqueux et gravitaire.

Les éléments permettant de calculer la production frigorifique indirecte et les échanges internes ont été établis. Il faut déterminer l'essentiel : les charges en provenance des enceintes ; elles ont été mesurées.

9-1 Mesure des charges thermiques des compartiments

Les normes [66,67,68] fixent un certain nombre de critères pour évaluer les performances des réfrigérateurs ménagers. Elles fixent, entre autres, les conditions de température de la salle d'essai. En régime établi, les charges frigorifiques se décomposent en des termes fixes pour des conditions extérieures données ; ce sont les infiltrations d'air et les déperditions par les parois. Le coefficient de déperdition du réfrigérateur englobe ces deux termes. De plus, les normes définissent des scénarios de chargement thermique : pouvoir de congélation, fabrication de glace, mise en froid des enceintes. Ces scénarios déterminent des puissances crêtes qui doivent être disponibles en réfrigération et en congélation.

Nous allons déterminer ici la circulation gravitaire pour un fonctionnement où la production frigorifique compense les déperditions. La méthode de mesure des coefficients de déperdition mérite d'être présentée, en raison de l'existence de deux zones à température différente.

Les deux compartiments, réfrigérateur et congélateur, constituent de bonnes enceintes de mesures thermiques. Les flux thermiques arrivant sur les tronçons successifs du tube évaporateur pourront donc être calculés à partir des mesures des déperditions.

Le refroidissement de l'enceinte peut être décrit comme suit. Du liquide ammoniac arrive sous basse température dans un tube en contact thermique avec les parois du congélateur ; ces parois en aluminium font office d'ailettes, elles sont à une température inférieure à celle du compartiment et constituent un puits thermique. Le tube lui-même est plus froid que les parois. Enfin gaz et liquide à l'intérieur du tube sont encore à une température inférieure. Le tube est le puits de température vis-à-vis de l'enceinte. Pour connaître le flux thermique arrivant sur ce tube, le problème thermique doit être résolu en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, il est commode de considérer le compartiment lui-même comme un puits volumique de température par rapport au milieu extérieur. La déperdition globale du compartiment, sous un écart de température fixe, peut être mesurée précisément. La méthode consiste à inverser le champ de température entre l'intérieur du compartiment et le milieu extérieur. Il faut donc chauffer l'intérieur. En régime établi, la puissance thermique qui permet de maintenir le même écart de température mais inversé, est égale à la puissance frigorifique qui permet de maintenir l'enceinte au niveau de température défini.

Les relations entre la puissance mesurée, la puissance frigorifique et le coefficient de déperdition G s'écrivent très simplement :

$$P_{\text{mes}} = G (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) = - P_{\text{frig.}} \quad (9-1)$$

Pour une enceinte seule, l'obtention du résultat est directe. Seules des précautions de métrologie sont à respecter.

- Pour la salle de mesures : gradient de température inférieur à 2°C par mètre, vitesse d'air inférieure à 0,25 m/s, maintien d'une température constante.

- Pour le compartiment : source de chaleur à faible écart de température avec l'air, émission de chaleur au centre du compartiment, mesures de température tenant compte de la stratification de l'air.

- Particularités de l'enceinte

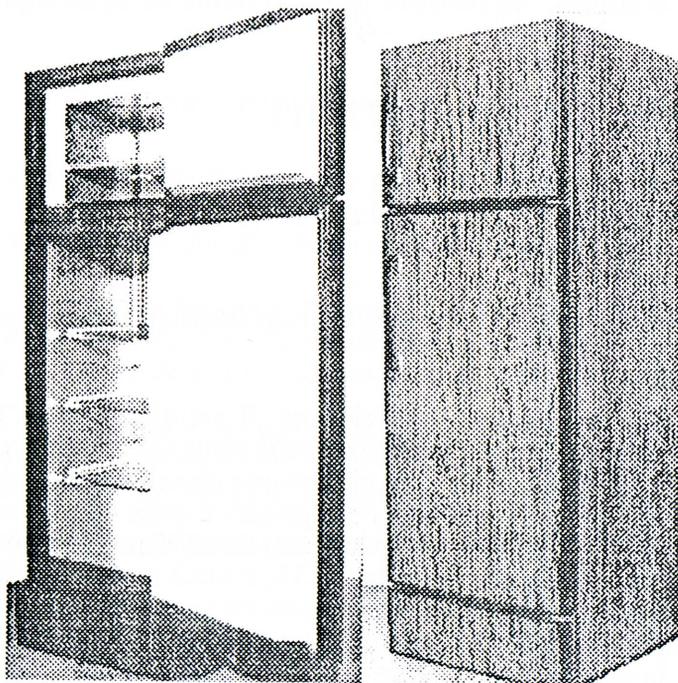


Figure 9-1 : Armoire frigorifique

L'armoire frigorifique comporte deux enceintes séparées par une paroi. Cette particularité appelle une mise en œuvre spécifique de la méthode générale. Les niveaux de température sont différents entre le congélateur et le réfrigérateur et les échanges des deux compartiments sont couplés via la paroi commune. Il faut donc identifier trois coefficients de déperdition :

- entre le congélateur et le milieu ambiant,
- entre le réfrigérateur et le milieu ambiant,
- entre le congélateur et le réfrigérateur.

Les équations qui décrivent les transferts sont :

$$P_{e-bT} = G_{e-bT} (T_{ext} - T_1) \quad P_{e-hT} = G_{e-hT} (T_{ext} - T_2) \quad (9-2-1 \text{ et } 9-2-2)$$

$$P_{bT} = P_{e-bT} + P_c \quad P_{hT} = P_{e-hT} - P_c \quad (9-3-1 \text{ et } 9-3-2)$$

$$P_c = G_c (T_2 - T_1) \quad (9-4)$$

avec les conventions suivantes :

- P_{e-bT} est la puissance échangée entre l'extérieur et le compartiment basse température, G_{e-bT} est le coefficient de déperdition associé aux 5 parois externes. Les conventions sont identiques pour le compartiment de réfrigération.

- P_c est la puissance échangée entre les deux compartiments par la 6^{ème} paroi commune.

Ces cinq relations ne forment qu'un système de deux équations indépendantes qu'on peut écrire :

$$P_{bT} = G_{e-bT} (T_{ext} - T_1) + G_c (T_2 - T_1) \quad (9-5-1)$$

$$P_{hT} = G_{e-hT} (T_{ext} - T_2) - G_c (T_2 - T_1) \quad (9-5-2)$$

Elles contiennent trois inconnues, les trois coefficients de déperditions G .

Il faut donc réaliser deux expériences. Il est clair que si $T_2 = T_1$, le flux P_c de couplage est nul. On connaît donc les deux coefficients G_{e-bT} et G_{e-hT} , en supposant qu'ils ne varient pas avec la température. On réalise une deuxième expérience où les écarts de température sont identiques, mais de signes opposés à ceux du régime thermique souhaité, c'est-à-dire un écart de 57°C pour le congélateur et de 32°C pour le réfrigérateur.

G_{e-bT} (W / K)	G_c (W / K)	G_{e-hT} (W / K)
0,35	0,11	1,5

Tableau 9-2 : Coefficients de déperdition

- identification du λ in situ

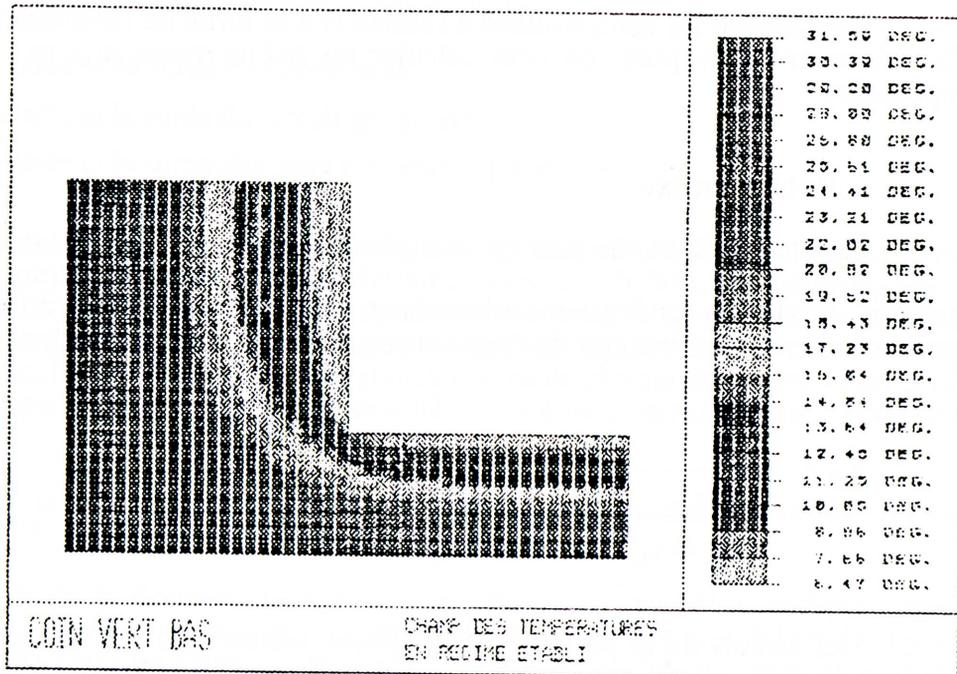


Figure 9-3 : Isothermes dans la paroi commune

On sait que les déperditions d'une enceinte de ce type se décomposent en deux termes :

- un terme conductif, qui dépend en régime établi de la conductivité du matériau et de son épaisseur;
- les infiltrations d'air extérieur dans les compartiments qui constituent un terme difficile à évaluer et dont les variations peuvent être significatives. Le moteur de ces infiltrations est la différence de masse volumique entre l'air froid et l'air extérieur.

L'intérêt de connaître le ratio entre les infiltrations et le terme conductif vient de la réalisation de scénarios thermiques différents. On peut admettre que le coefficient G est proportionnel à l'écart de température uniquement si le terme lié aux infiltrations est faible.

Les champs de températures de l'armoire ont été modélisés, en deux dimensions, sur un logiciel développé au Centre d'Energétique : Persée. Les sorties graphiques de ce logiciel permettent de représenter les champs de températures. On a extrait sur la figure 9-3 les isothermes de la paroi intermédiaire. On constate qu'à quelques centimètres du coin, les isothermes redeviennent parallèles, le champ est alors mono-dimensionnel. D'autre part, on peut considérer les propriétés du polyuréthane comme isotropes; on peut donc identifier la valeur de la conductivité thermique du polyuréthane, en connaissant les températures des deux surfaces et le flux.

Cette mesure de λ est utile car le polyuréthane injecté est un matériau dont les propriétés physiques et surtout la conductivité, peuvent varier de $\pm 20\%$. Connaître λ , permet de contrôler les éventuelles dérives dans la qualité de fabrication, ainsi que de calculer de manière précise le terme conductif du coefficient de déperdition. De là, par différence, le terme dû aux infiltrations est connu.

Sur l'armoire de référence étudiée, le λ est de 0,028 W/m.K, c'est-à-dire une valeur supérieure d'environ 20 % à celle des données qu'on relève dans les compilations. On peut de plus conclure que le terme conductif représente 80 % de l'ensemble des déperditions.

9-2 Calculs et mesures de la vitesse moyenne

Connaissant les compositions à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur, ainsi que le débit d'ammoniac évaporé, on peut calculer les débits-masse aux extrémités du tube évaporateur.

- Débits-masse

La relation (4-16) ne peut être utilisée que si on a vérifié que le débit d'ammoniac liquide \dot{m}' sortant du condenseur est bien évaporé. Il est en effet possible, sur un appareil fonctionnant mal, de réintégrer de l'ammoniac pur au réservoir de solution.

$$\dot{m}_0 = \frac{\dot{m}'}{\frac{\omega_{1r}}{1 - \omega_{1r}} - \frac{\omega_{1p}}{1 - \omega_{1p}}} \quad (4-16)$$

Les calculs de la puissance frigorifique indirecte, des échanges internes et les mesures de flux en provenance des enceintes permettent de suivre l'évaporation de l'ammoniac dans les tronçons des deux circuits d'évaporation. Une vérification de l'exactitude des calculs de proche en proche est faite sur la valeur de la composition du mélange gazeux en fin d'évaporation. Les bilans de masse, d'espèces et d'énergie permettent de définir les états le long du circuit évaporateur et l'évaporation de la dernière goutte d'ammoniac est prévisible. Cette valeur de composition déterminée par les calculs est confrontée à la mesure de composition gazeuse en sortie du tube évaporateur.

Dès lors qu'on est assuré que le débit d'ammoniac est bien évaporé, la connaissance des états aux deux extrémités du tube évaporateur permet, en régime établi, de définir :

- le débit-masse d'hydrogène,
- les débits-masse du gaz pauvre et du gaz riche.

La vitesse en ces deux points est donc elle aussi déterminée. On peut se considérer satisfait et s'arrêter là. La méthode permet de rendre compte du fonctionnement d'un agrégat. Mais lors de la conception des échangeurs du circuit gazeux, il est nécessaire de connaître les ressources motrices et résistantes pour définir les pertes de charge acceptables dans une géométrie donnée. C'est le travail que nous allons ébaucher ici.

- Ressources motrices et résistances

Une autre approche, pour calculer les vitesses de circulation, est d'apprécier les ressources motrices d'origine gravitaire dans chaque tronçon et d'en comparer le bilan global à l'ensemble des résistances, c'est à dire les pertes de charge. Elles sont estimées, on l'a vu au chapitre IV, par similitude à partir de mesures sur l'agrégat empli d'azote à pression atmosphérique. Cette façon de faire pourrait donner des enseignements intéressants pour la conception des échangeurs. Malheureusement, nous allons voir que les vitesses ainsi obtenues diffèrent grandement de celles provenant des calculs de la première méthode ou des mesures directes.

Les états sont connus par les calculs des bilans, la masse volumique en particulier est déterminée; il est possible de rendre compte de l'effet gravitaire, en connaissant la masse volumique du mélange gazeux en huit points du circuit :

- l'entrée et la sortie de l'absorbeur,
- l'entrée et la sortie du circuit gaz pauvre,
- l'entrée et la sortie des deux circuits évaporateurs.

Une fois connus la masse volumique et l'altitude de ces huit points, les ressources gravitaires motrices ou résistantes sont définies. Tous calculs faits, sur différents régimes de fonctionnement, la ressource motrice globale varie entre 6 et 10 pascals. On sait que pour une circulation gravitaire, le terme moteur est strictement équilibré par le terme de frottement visqueux. En calculant le nombre de Reynolds moyen de chacun des quatre échangeurs cités plus haut, on peut identifier le débit déterminé en similitude correspondant à cette ressource motrice.

Les vitesses correspondant aux ressources motrices sont incompatibles avec les vitesses calculées à partir des compositions extrêmes.

La méthode de mesure des pertes de charge est peut-être inadaptée, toutes les conditions de similitude n'étaient pas remplies. Pour vérifier la validité des hypothèses faites, il faut mesurer les pertes de charge sur le système en fonctionnement sous pression de 25 bars, avec le mélange d'hydrogène-ammoniac.

On peut remarquer que la vitesse prévue par l'équation (4-16) est bien, à 10 % près, la valeur mesurée par le débitmètre thermique disposé à la sortie de l'absorbeur. Ce dispositif a été installé justement aux fins de vérifier le bouclage des différentes méthodes.

Une fois ce constat fait, il faut une "morale provisoire". Les mesures des compositions riche et pauvre, liquide et gazeuse, la mesure du débit liquide, les mesures des charges thermiques définissent des conditions qui permettent de prévoir le débit gazeux avec une grande économie d'hypothèses. La confrontation entre les mesures et les bilans effectués sur les tronçons successifs du circuit gazeux bouclent de manière satisfaisante comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Nous retiendrons les valeurs de débits-masse prévues par ces calculs.

Il n'en demeure pas moins qu'il faut rendre compte de l'équilibre des termes moteurs et résistants du circuit gazeux.

Une hypothèse peut être avancée : n'existe-il pas des termes moteurs supplémentaires à la seule poussée d'Archimède ? Il faudrait vraisemblablement aller chercher du côté des gradients de composition extrêmement forts dans la zone qui sépare les circuits de production et d'évaporation de l'ammoniac.

Ces constats appellent des travaux complémentaires pour parvenir à rendre compte convenablement du bilan mécanique.

9-3 Résolution de proche en proche

9-3-1 Température d'équilibre du tube et fraction molaire

L'évolution de la température **du tube** le long du circuit est connue. Comment inférer la température du gaz ou du liquide à partir de celle du tube ? Pour donner une réponse satisfaisante à cette question, seules des mesures de la température du gaz et du liquide, associées à celle de la paroi permettraient de vérifier l'adéquation des corrélations convectives classiques à notre problème. Nous admettrons qu'elles sont adaptées.

- De la température du tube à la température moyenne du gaz

Le flux étant constant dans chaque tronçon, on sait qu'en régime laminaire le nombre de Nusselt est constant. Dans les sections circulaires il vaut :

$$Nu = 4,36 \quad (9-6-1)$$

et dans les sections oblongues selon la référence [19]:

$$Nu = 5,35 \quad (9-6-2)$$

Le coefficient d'échange entre la face intérieure du tube et le gaz s'écrit donc :

$$h_i = Nu \frac{\lambda}{d} \quad (9-7)$$

Dans les sections où le flux q'' est connu, on pourra déduire T du gaz par :

$$T = \frac{q''}{h_i} - T_{\text{tube}} \quad (9-8)$$

Lorsque la fraction molaire est connue et ne varie pas dans la section considérée, l'état est alors parfaitement défini.

- Section à fraction molaire variable

Lorsque la composition varie soit par évaporation, soit par absorption de l'ammoniac, il est aussi possible de passer de la température du tube à la température moyenne du gaz et du liquide par l'utilisation de la même corrélation. Par contre, la connaissance de cette température ne permet pas de définir l'état. La cinétique d'évaporation implique l'existence d'un gradient de composition : la composition saturante, à l'interface liquide-gaz, et la composition moyenne de l'écoulement.

L'objet même de l'analyse de proche en proche est de ne pas faire d'hypothèse sur la composition moyenne de chaque tranche de l'évaporateur, mais de les calculer.

9-3-2 Méthode

- Définition d'un tronçon thermiquement homogène.

Les tronçons sont découpés de manière à ce que le flux thermique soit constant sur chacun d'eux. Ce critère permet d'utiliser les corrélations qui viennent d'être présentées et de définir la frontière adéquate pour les bilans.

- Propriétés thermodynamiques et de transport d'une section.

A l'entrée de chaque tronçon, la composition, la température et la pression du courant gazeux sont connues, l'état est donc déterminé. Viscosité, masse volumique, enthalpie massique de la section sont calculées. En connaissant la pente $\sin\beta_i$, le terme moteur ou résistant $\rho_i g \sin\beta_i$ de la $i^{\text{ème}}$ section est alors défini.

- Bilans sur chaque tronçon.

Pour chaque tronçon les bilans masse, d'espèces et d'énergie spécifiques au type d'échangeur sont calculés. Les relations ont été établies dans les chapitres précédents, elles le seront au paragraphe 9-3-4 pour l'évaporateur principal. Ces bilans permettent de calculer, entre autres, la composition de sortie du tronçon.

- Somme des forces gravitaires

Nous avons constaté que la pression motrice globale est insuffisante pour obtenir le débit effectif; il n'en reste pas moins qu'il faut la calculer tronçon par tronçon. La variation entre deux termes $\rho_i g h_i$ successifs peut déterminer une résultante motrice ou résistante, la somme des termes successifs définit la pression motrice disponible.

$$p_m = \sum_i \rho_i g h_i \quad (9-9)$$

- Vitesse moyenne d'un tronçon

Le champ de vitesses local est calculé par intégration de l'équation de Poisson dans les différents tronçons où s'écoulent gaz et liquide.

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \sin \beta \right) \quad (9-10)$$

Ne connaissant pas le terme résistant propre à chaque tronçon étudié $\frac{\partial p_i}{\partial x_i}$, il est toujours possible de le fixer égal à 0 et de calculer une première valeur de vitesse moyenne du mélange gazeux. En comparant cette valeur de vitesse théorique à celle de la vitesse débitante connue par ailleurs, il est possible de trouver itérativement la valeur du terme de frottement visqueux.

- Fin d'évaporation.

Un cas particulier se présente : la section où s'achève l'évaporation. Les bilans énergie effectués de proche en proche permettent de prévoir une abscisse de fin d'évaporation. La mesure de composition du gaz riche vérifie si la composition calculée par les bilans est la même, ou plutôt si elle se situe bien à l'intérieur de la fourchette d'erreurs.

9-4 Bilans par tronçon et champ de vitesses

Un point du circuit gazeux où l'état est parfaitement connu constitue l'origine à partir de laquelle seront agrégés les bilans. L'état des points suivants sera déterminé de proche en proche. Les résultats principaux sont la composition et la masse volumique de la section de sortie, l'énergie transférée sur le tronçon étudié et la vitesse moyenne de chacune des sections.

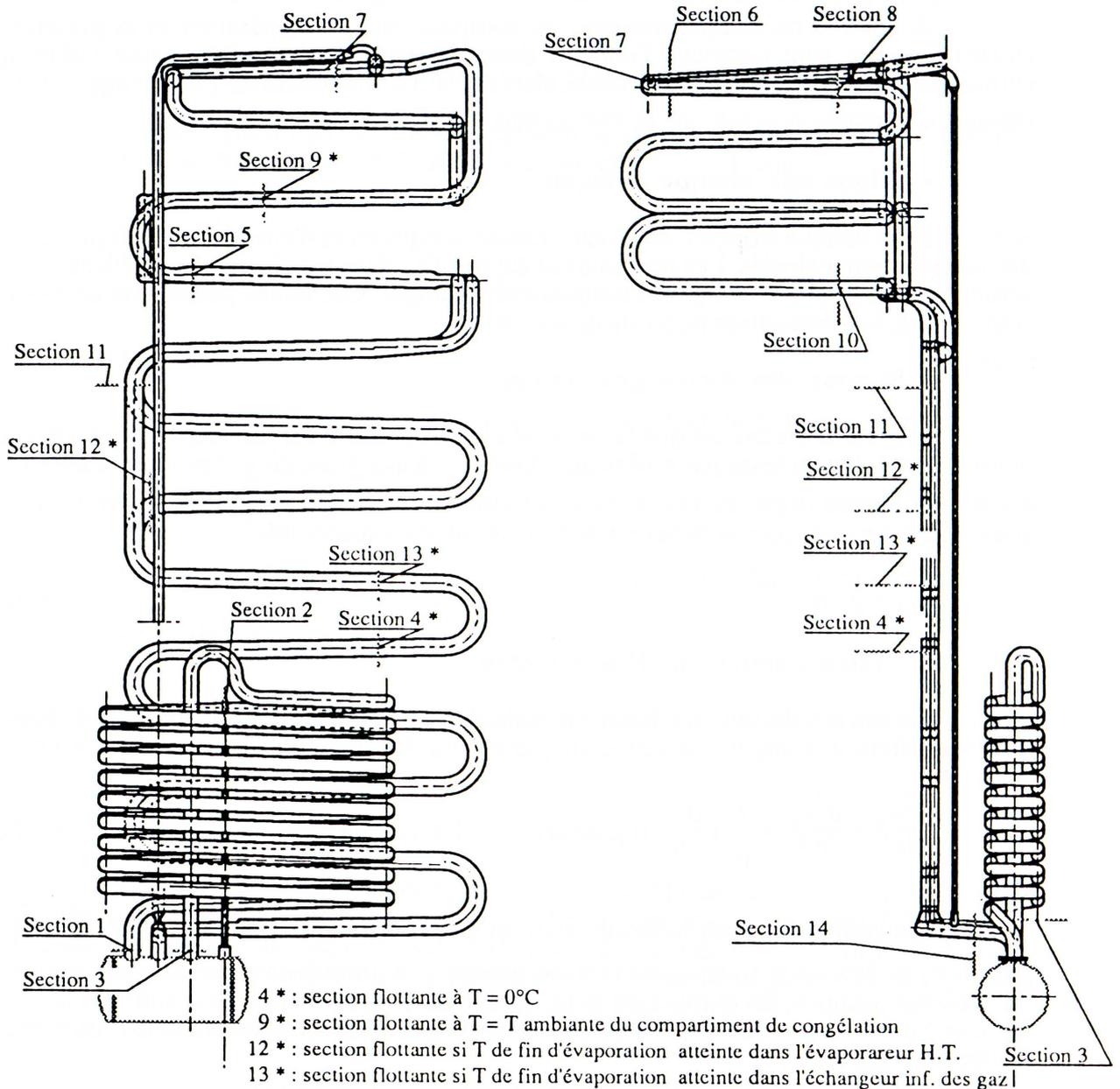


Figure 9-4 : Sections étudiées du circuit gazeux

Le circuit principal a été décomposé en 14 sections définissant 13 tronçons à flux constants. Certaines sections sont flottantes, les limites de ces sections étant déterminées par des températures qui sont variables d'un régime thermique à un autre.

9-4-1 Tronçon absorbeur

Le choix de la première section est arbitraire. Il est cependant judicieux de choisir une section qui soit l'origine d'un tronçon où les bilans thermiques ne comportent pas d'inconnues imposant des calculs itératifs supplémentaires. Le choix de l'absorbeur s'impose car les compositions des sections d'entrée et de sortie sont mesurées aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse.

Décomposons les étapes :

- Le terme gravitaire est déterminé par l'écart de masse volumique entre les sections d'entrée et de sortie du tronçon.

A la section d'entrée les conditions sont :

$$T_1 = 44^\circ\text{C}, \quad P = 25 \text{ bar}, \quad y_{1-0} = 0,136, \quad \rho_1 = 3,78 \text{ kg/m}^3, \\ \mu_1 = 12 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s},$$

A la section de sortie :

$$T_2 = 48^\circ\text{C}, \quad P = 25 \text{ bar}, \quad y_{1-02} = 0,05, \quad x_{1-2} = 0,17, \\ \rho_2 = 2,74 \text{ kg/m}^3, \quad \mu_2 = 10 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s}, \quad \Delta\rho_{1-2} \text{ g h}_{1-2} = 3,55 \text{ Pa}.$$

- A l'initialisation, le champ de vitesses de la section 2 est calculé en fixant $\frac{\partial p_2}{\partial x_2} = 0$.

Il faut, d'autre part, connaître la hauteur du débit liquide qui circule à contre-courant et les propriétés physiques du liquide.

La hauteur moyenne est d'environ 1,3 mm, $\rho'_1 = 844 \text{ kg/m}^3$, $\rho'_2 = 910 \text{ kg/m}^3$,
 $\mu_1 = \mu_2 = 680 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s}$.

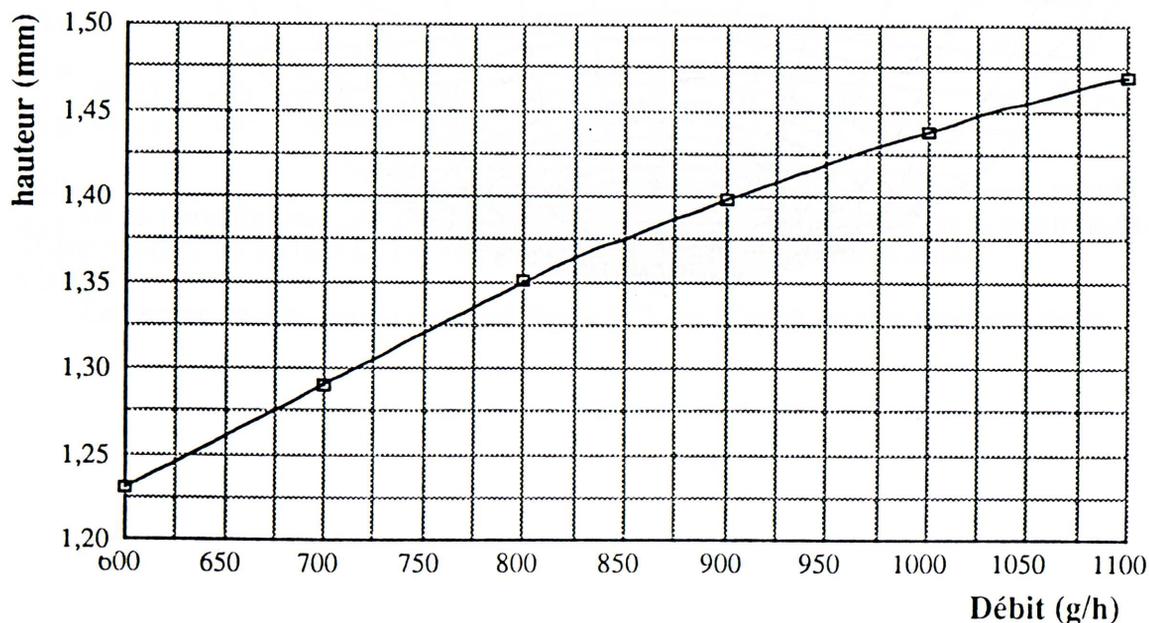


Figure 9-5 : Variation de la hauteur de l'écoulement d'eau-ammoniac

- La hauteur de l'écoulement liquide a été mesurée pour différents débits selon la méthode présentée au paragraphe 5-1-1. La courbe de variation de la hauteur en fonction du débit de la figure 9-5 permet de définir la hauteur pour un débit-masse connu.

- Le champ de vitesses de la section est calculé sur Patran[®] selon la méthode explicitée au chapitre V paragraphes 5-3-2 et 5-3-3.

- Les valeurs locales sont intégrées pour obtenir la vitesse débitante du gaz \bar{v}_{g2} et la vitesse moyenne de la solution riche eau-ammoniac \bar{v}_1 .

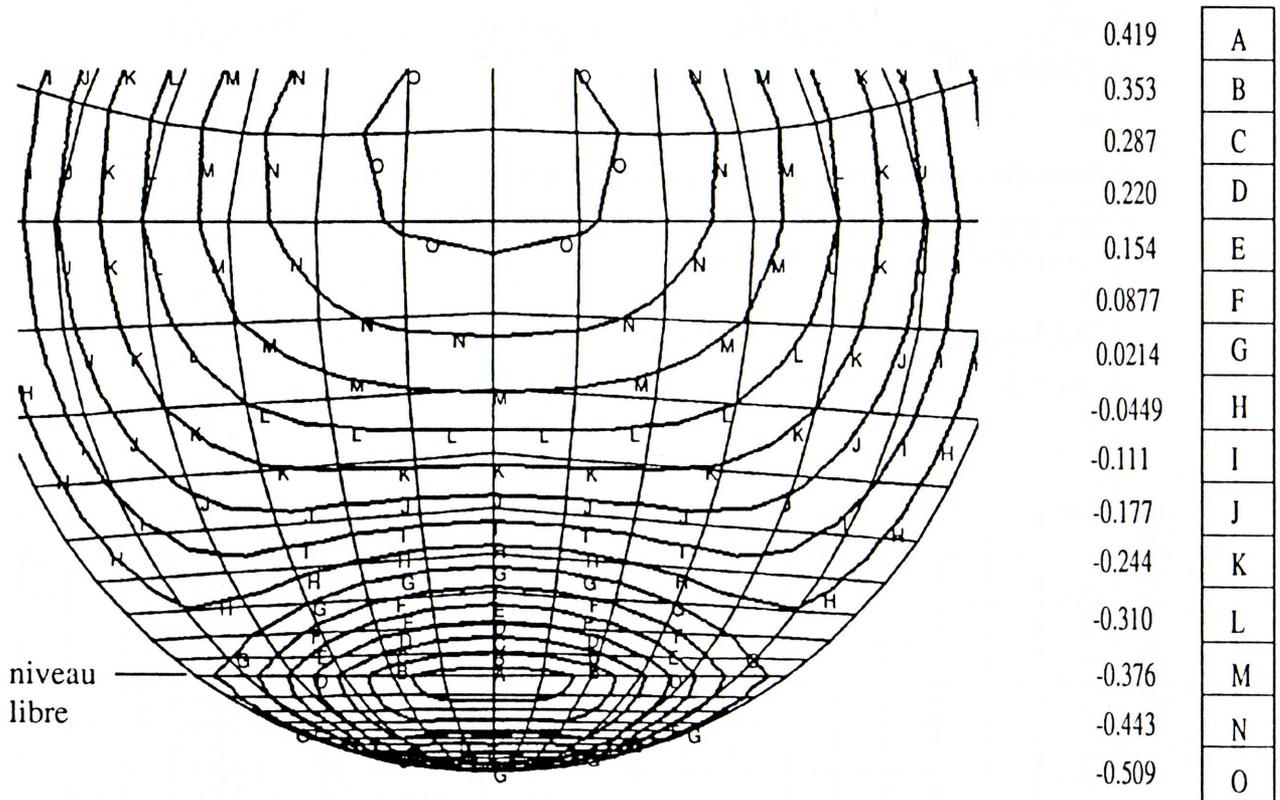


Figure 9-6 : Champ de vitesses de la section 1

- En deux ou trois itérations, la valeur adéquate de $\frac{\partial p_1}{\partial x_1}$ est trouvée. Ceci permet de poursuivre l'analyse de proche en proche avec une valeur adéquate de vitesse pour la section suivante.

Le champ de vitesses correspondant à la vitesse moyenne d'équilibre est représenté ci-contre figure 9-6.

9-4-2 Tronçon gaz pauvre

9-4-2-1 Tronçon gaz pauvre avec rectification

Cette portion correspond à la rectification en eau du mélange ternaire sortant de l'absorbeur. Cette rectification entraîne un appauvrissement en ammoniac du mélange gazeux. La fraction molaire à la section à 0°C est déterminée par la résolution du système d'équations présenté au paragraphe 8-1.

Dans l'exemple traité :

$$y_4 = 0,058; \quad \rho_4 = 3,16 \text{ kg/m}^3; \quad \rho_4 g \sin \alpha_4 = -1,2 \text{ Pa./m}$$

La quantité de chaleur extraite dans ce tronçon est de 37 W dont 30 W par la branche évaporatrice; le reste est échangé dans la partie extérieure du circuit.

- Champ de vitesses dans la quatrième section.

Le terme $\frac{\partial p_i}{\partial x_i}$ est intégré à partir d'une même origine pour toutes les sections, la section 1 en bas de l'absorbeur. Ceci permet de raccorder la (i+1)^{ème} à la i^{ème} et ce, tout le long du circuit. Pour la (i+1)^{ème} section, il vaut mieux développer le terme $\frac{\partial p_{i+1}}{\partial x_{i+1}}$ de la manière suivante :

$$\frac{\partial p_{i+1}}{\partial x_{i+1}} = \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i} - \rho_i g h_i \right) + \frac{\partial p_{ri}}{\partial x_i} \quad (9-11)$$

où la perte de pression par frottement est affectée de l'indice *r* et la contribution gravitaire, motrice ou résistante, est intégrée tronçon après tronçon, elle aussi.

Le champ de vitesses est présenté figure 9-7 avec l'autre section monophasique.

9-4-2-2 Tronçon gaz pauvre à composition constante

La composition du mélange gazeux n'évolue plus de 0°C jusqu'à la température d'entrée au tube évaporateur qui est de l'ordre de -20°C. Les états sont donc aisément calculables.

Le flux thermique est le critère qui amène à distinguer deux tronçons dans le circuit gaz pauvre à composition constante. Le tube à section oblongue diffère et par sa surface de contact, et par ses coefficients de transfert. Les tubes oblongs sont associés aux échanges avec le compartiment de réfrigération, les tubes à section circulaire aux échanges avec le compartiment de congélation. Selon la forme, le régime évaporatoire est différent, c'est la raison même de la distinction.

- A la section 5 : $P = 25 \text{ bars}$, $T_5 = -14^\circ\text{C}$, $y_5 = 0,058$
on en déduit $\rho_5 = 3,34 \text{ kg/m}^3$

La quantité de chaleur échangée sur le tronçon 4 est : $q_4 = 15 \text{ W}$.

- A la section 6, $T_5 = -17,4^\circ\text{C}$, $\rho_5 = 3,38 \text{ kg/m}^3$

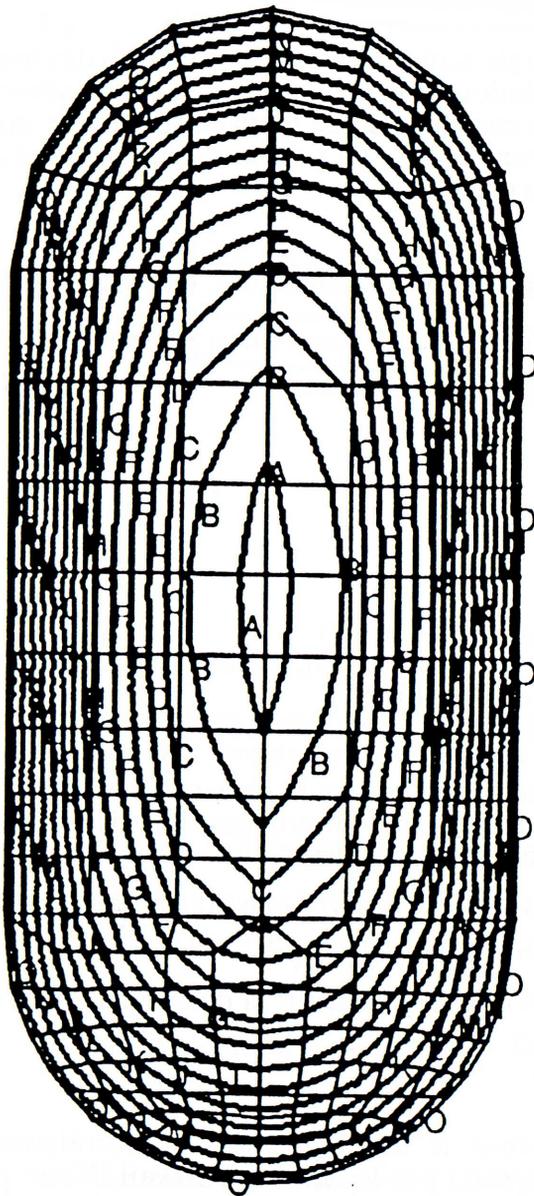
La quantité de chaleur échangée est : $q_5 = 4 \text{ W}$.

La connaissance des puissances échangées est indispensable pour la détermination des flux sur les différents tronçons de l'évaporateur.

Les termes $\frac{\partial p_3}{\partial x_3}$ et $\frac{\partial p_4}{\partial x_4}$ sont calculés au moyen de la formule (9-11), les champs de vitesses sont alors déterminés. Les vitesses barycentriques de chaque section sont :

$$v_5 = 0,153 \text{ m/s}$$

$$v_6 = 0,151 \text{ m/s}$$



0.271	A
0.252	B
0.233	C
0.215	D
0.196	E
0.177	F
0.159	G
0.140	H
0.121	I
0.103	J
0.0840	K
0.0653	L
0.0467	M
0.0280	N
0.00933	O

Figure 9-7 : Champ de vitesses d'une section de la branche gaz pauvre

9-4-3 Tronçon de l'évaporateur basse température

Nous reprenons l'étude de l'évaporateur à co-courant, les chapitres et les paragraphes précédents constituent le "détour" indispensable nous permettant de suivre l'évaporation de l'ammoniac de proche en proche.

Les bilans masse, d'espèces et d'énergie sont effectués aux frontières des tronçons successifs et permettent de déterminer l'évolution de la composition gazeuse, section par section. Il est nécessaire, dans tous les cas, de connaître le flux tombant sur chaque tronçon. En effet, les flux thermiques varient fortement le long du parcours; l'analyse des autres composants du circuit a été nécessaire pour les déterminer.

Pour modéliser l'évaporation ou/et l'ébullition de l'ammoniac, en présence d'un gaz neutre, l'hypothèse principale est que le terme d'échange convectif q_c'' est superposable au terme propre à l'ébullition q_b'' .

$$q'' = q_c'' + q_b'' \quad (9-12)$$

Rohsenow a montré la validité de cette hypothèse [15], en corrélant de nombreuses données sur différents régimes d'écoulement et d'ébullition.

Dans l'analyse qui va suivre, les transferts convectifs seront décomposés en un terme propre à l'échange paroi-liquide et un autre à l'échange paroi-gaz. Pour la modélisation des transferts convectifs, deux grandes possibilités s'ouvraient :

- vérifier, voire adapter les corrélations convectives classiques s'appliquant aux transferts dans des géométries circulaires et oblongues ;
- employer des méthodes de bilans qui s'appuient sur la détermination des états thermodynamiques.

Nous avons choisi la deuxième voie, le développement de corrélations sur l'évaporation en présence d'un gaz neutre n'étant pas le but de ce travail. Notre propos essentiel est de comprendre les rapports entre les charges thermiques et les équilibres gravitaires du circuit gazeux d'un système à absorption-diffusion.

9-4-3-1 Bilans sur un volume élémentaire

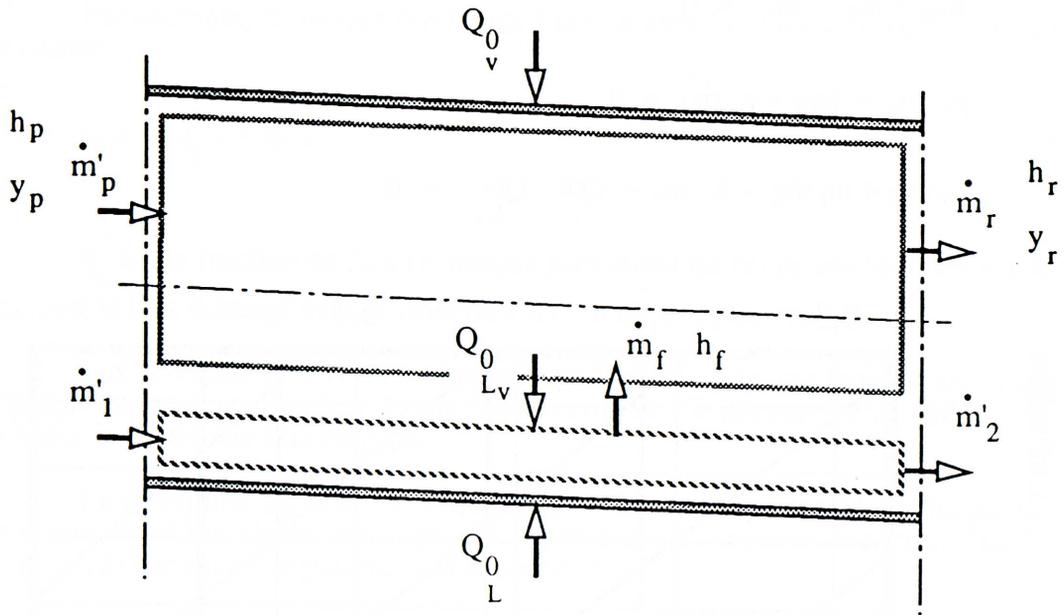


Figure 9-8 : Frontières du bilan énergie

Pour rendre compte des échanges de masse, d'espèces et d'énergie le volume élémentaire doit être décomposé en deux sous-ensembles : le volume gazeux et le volume liquide.

Pour le liquide, les bilans masse et énergie s'écrivent :

$$\dot{m}'_i - \dot{m}'_f - \dot{m}'_{i+1} = 0 \quad (9-13)$$

$$\dot{m}'_i h'_i - \dot{m}'_f h_f - \dot{m}'_{i+1} h'_{i+1} + Q_{0i} + Q_{0Lv} = 0 \quad (9-14)$$

Le terme Q_{0i} correspond à l'énergie transférée sur la surface mouillée par le liquide au $i^{\text{ème}}$ tronçon, le terme Q_{0Lv} correspond à la chaleur absorbée par la vaporisation du débit \dot{m}'_f .

Pour la phase gazeuse les bilans s'écrivent :

$$\dot{m}_{pi} + \dot{m}_{fi} - \dot{m}_{ri} = 0 \quad (9-15)$$

$$y_{pi} \dot{m}_{pi} + 1\dot{m}_f - y_{ri} \dot{m}_{ri} = 0 \quad (9-16)$$

$$h_{pi} \dot{m}_{pi} + h_{fi} \dot{m}_{fi} - h_{ri} \dot{m}_{ri} + Q_v^{0i} - Q_{Lv}^{0i} = 0 \quad (9-17)$$

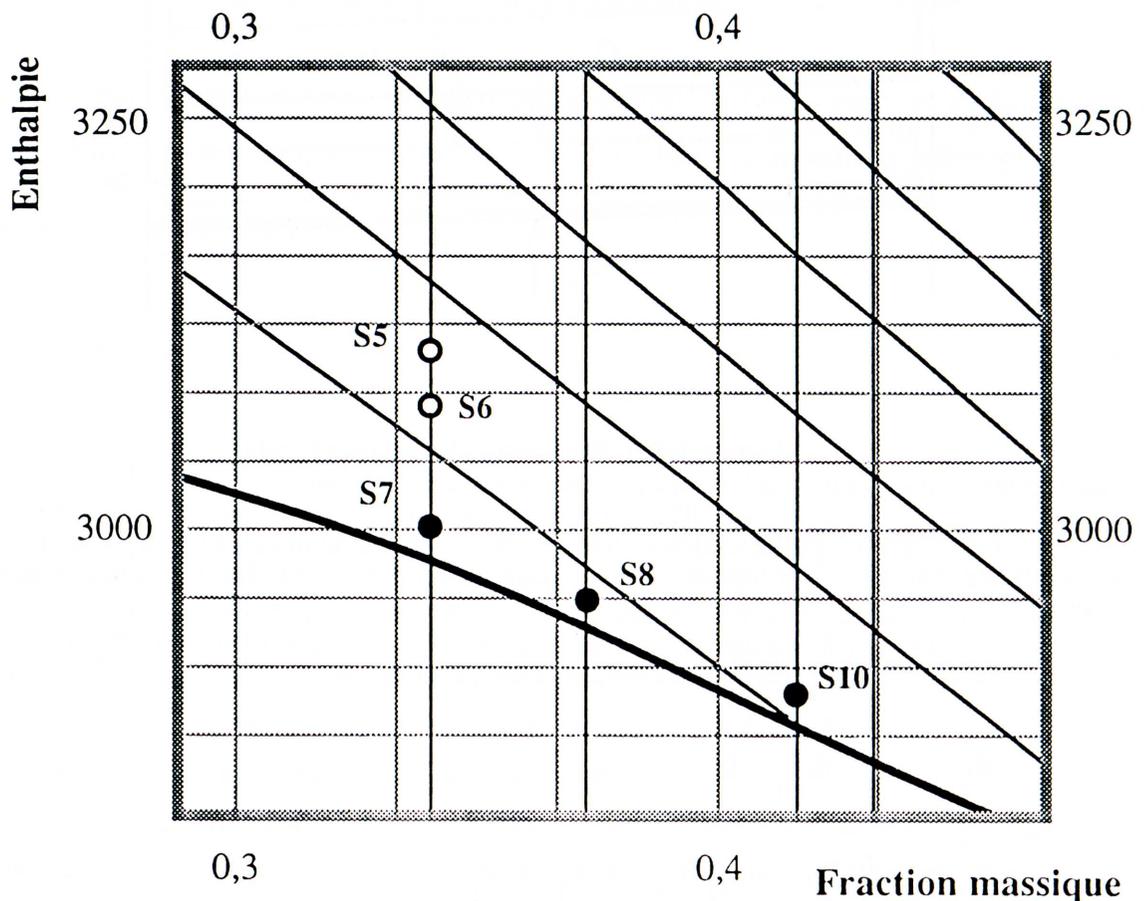


Figure 9-9 : Etats du mélange gazeux présentés sur le Diagramme h-ω

Q_v^{0i} correspond à la chaleur reçue par le débit gazeux entre l'entrée et la sortie du $i^{\text{ème}}$ tronçon.

L'énergie transférée au tube se décompose en deux termes :

- l'énergie transférée au gaz,
- l'énergie transférée au liquide.

$$Q_{0i} = Q_v^{0i} + Q_l^{0i} \quad (9-18)$$

Le liquide se réchauffe et se vaporise, l'énergie de vaporisation est transmise au gaz.

Selon les tronçons, le terme Q_{0i} correspond au flux thermique provenant du refroidissement de l'enceinte ou au flux d'échange avec le circuit gaz pauvre, ou à ces deux termes à la fois.

Par exemple, le tronçon 6 échange à la fois avec la paroi du congélateur et le circuit gaz pauvre :

$$Q_{06} = q_6'' s + q_{6-4} \quad (9-19)$$

q_6'' est la fraction de flux thermique provenant de l'enceinte tombant sur le tronçon 6, q_{6-4} est le flux échangé avec le tronçon 4 du circuit gaz pauvre.

Les relations (9-13) à (9-17) sont applicables à chaque tronçon de l'évaporateur, jusqu'à l'évaporation complète du liquide ammoniac. Le découpage de chaque tronçon est fondé sur le critère de flux constant.

La résolution du système d'équations est itérative. A l'entrée de chaque tronçon les débits gazeux et liquide, et la composition sont connus ; la puissance frigorifique aussi. Le débit liquide sortant est le paramètre d'ajustement.

Les tronçons 5, 6, et 8 de la figure 9-4 sont uniquement en contact avec les parois "ailettes" du congélateur. La puissance frigorifique à basse température a été déterminée par la mesure du coefficient de déperdition du congélateur. Les charges thermiques élémentaires Q_{0i} sont déterminées par la longueur, les surfaces de contact étant identiques.

Selon les régimes de fonctionnement, certains tronçons ne participent que très peu à l'échange, c'est en particulier le cas pour les tronçons finaux de l'évaporateur basse température qui peuvent être à une température égale à celle de l'enceinte; leur contribution est alors considérée comme nulle.

Le diagramme psychrométrique $h-\omega$ permet de représenter l'état du mélange gazeux aux sections sélectionnées. Sur la figure 9-9 sont représentées les sections 5,6,7,8,9 de l'évaporateur basse température .

- Cas particulier : le tronçon d'entrée

Le tronçon d'entrée n'est pas en contact avec la paroi, sur quelques 10 centimètres il est quasi adiabatique. La chute de température est toujours notable entre le gaz sortant du tube gaz pauvre et les premiers centimètres du tube évaporateur lorsque le gaz rencontre le liquide ammoniac. Si on met en rapport cette température et la composition du gaz pauvre, on remarque que l'écart entre la température saturante correspondant à la fraction molaire du gaz pauvre et cette température est de l'ordre de 3 à 5 K. L'évolution du gaz dans ces premiers centimètres du tube évaporateur à co-courant s'approche des conditions de saturation adiabatique qui définissent la température de bulbe humide.

De cette observation on peut tirer plusieurs enseignements, en particulier que l'évaporation de l'ammoniac se fait dans un milieu gazeux dont la composition moyenne est peu différente de la composition saturante.

9-4-3-2 Calcul des champs de vitesses de sections du congélateur

Les champs de vitesses ont été calculés pour les différentes sections étudiées.

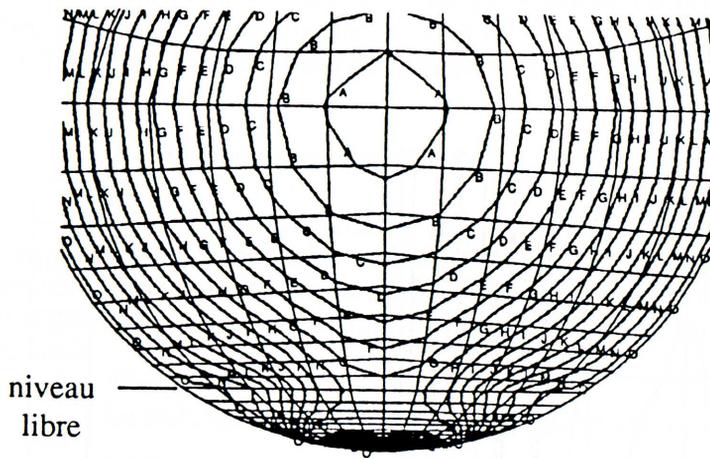
Pour un débit massique liquide de 200 g/h à l'entrée, le niveau liquide est de 0,6 mm, la masse d'ammoniac évaporée dans cette portion du circuit jusqu'à la section 10 est d'environ 50 g/h, la hauteur du ménisque est de 0,55 mm en sortie.

- Les coudes gravitaires

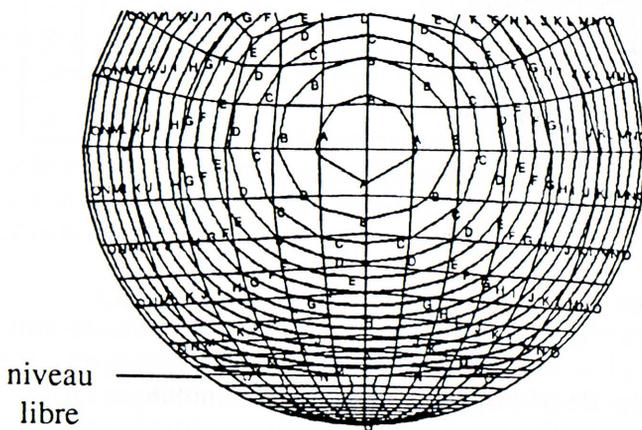
La contribution des coudes aux pertes de charge et à la motricité est essentielle, leur contribution thermique au refroidissement de l'enceinte est quasi nulle. En effet le contact avec les parois reste très imparfait pour des questions de facilité de fabrication. Ces coudes sont quasi adiabatiques et on peut noter une température inférieure de 1 à 2 K entre chaque coude et le tronçon droit précédent. Le mélange gazeux est refroidi par l'évaporation de l'ammoniac.

Les coudes, à une exception près (dans le tronçon 5), associent un changement d'altitude au changement de direction; on pourrait les appeler "coudes gravitaires" tant leur contribution à l'équilibre gravitaire est significative.

Les mesures des pertes de charge nous indiquent aussi que les coudes sont les termes résistants principaux. L'allure parabolique des courbes de pertes de charge en fonction du débit, implique l'existence de termes dynamiques ; seuls les coudes peuvent en être l'origine. L'expérience de vérification a été réalisée : les pertes de charge mesurées sur une longueur de tube droit égale à la longueur développée du tube évaporateur est inférieure à 5 pascals pour un débit de 600 l/h, alors qu'elle est de 50 pascals pour les tronçons étudiés, comme on peut le vérifier sur la planche 4-2 du chapitre IV.



0.268	A
0.249	B
0.231	C
0.212	D
0.194	E
0.175	F
0.157	G
0.138	H
0.120	I
0.101	J
0.0828	K
0.0643	L
0.0458	M
0.0274	N
0.00888	O



0.295	A
0.274	B
0.254	C
0.234	D
0.213	E
0.193	F
0.173	G
0.152	H
0.132	I
0.111	J
0.0911	K
0.0707	L
0.0504	M
0.0300	N
0.00967	O

Planche 9-10 : Champs de vitesses de sections de l'évaporateur basse température

Pour associer une perte de charge à un tronçon, il doit comporter un ou plusieurs coudes. Compte tenu des pertes de charge relativement faibles de l'évaporateur basse température, nous avons représenté les champs de vitesses aux sections 5 et 8.

9-4-4 Evaporateur du compartiment réfrigérateur

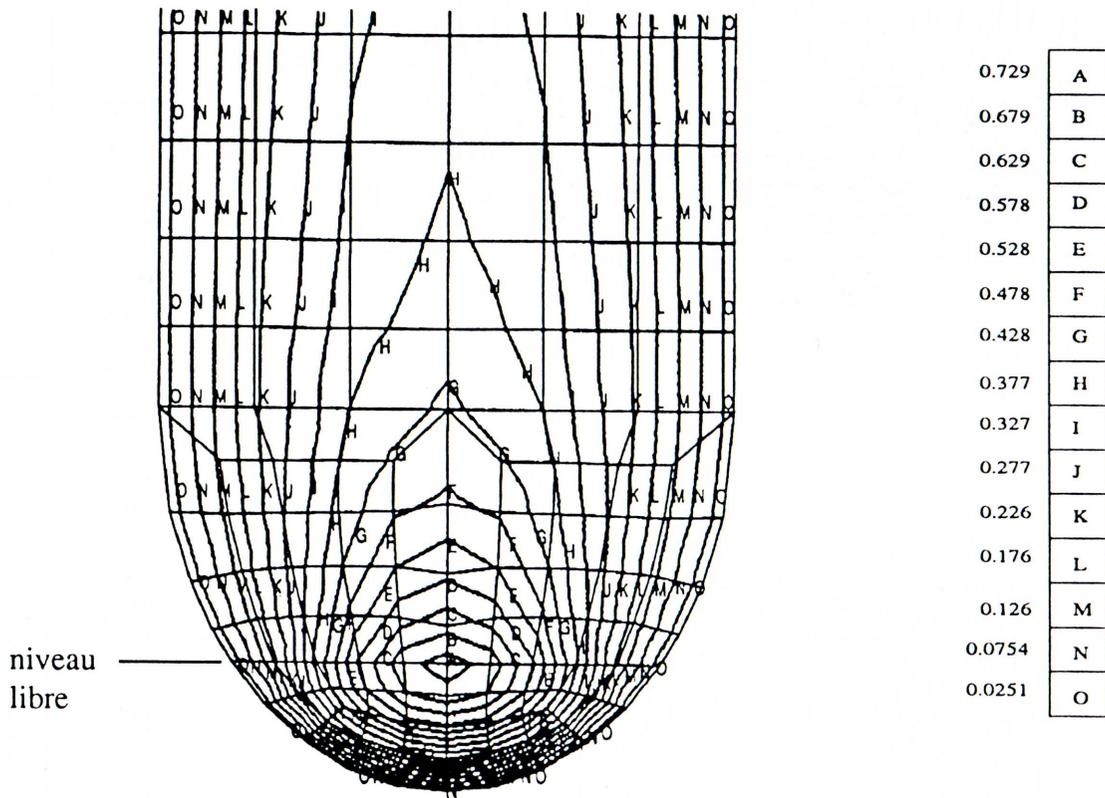


Figure 9-11 : Champ de vitesses de l'évaporateur oblong

Ce sous-ensemble est constitué d'un tube strié, écrasé en forme d'oblong, le diamètre hydraulique est peu différent, de l'ordre de 15 mm. Par contre la surface d'échange utile est plus importante, adaptée au contact avec le diffuseur thermique du réfrigérateur. La hauteur de l'écoulement liquide à l'entrée est de 0,6 mm pour un débit de 150 g/h.

Pour le scénario thermique choisi, le débit en sortie est nul. Le flux thermique linéaire est d'environ 30 W/m, compte tenu de la puissance échangée avec la branche gaz pauvre.

De même que nous l'avons fait pour l'évaporateur basse température, il faut décomposer l'évaporateur haute température en trois sous-ensembles. Les tronçons 10 et 12 sont à la fois en contact avec le tube gaz pauvre et le diffuseur du compartiment de réfrigération, le tronçon intermédiaire uniquement avec le diffuseur. L'écrasement du tube permet un bon contact thermique entre la plaque et le tube, y compris pour les coudes qui participent donc à l'échange contrairement aux coudes de l'évaporateur basse température.

Le champ de vitesses de la section d'entrée est représenté sur la figure 9-11.

L'évaporation de la dernière goutte se fait à une composition calculée de $y_r = 0,13$ et à une composition mesurée de $y_r = 0,136$ correspondant à une température de fin d'évaporation comprise entre -7 °C et -6 °C , ce qui constitue une incertitude sur l'abscisse de fin d'évaporation de l'ordre de quelques centimètres.

9-4-5 Echangeur inférieur des gaz

Cette portion s'étend de la section 13 jusqu'au point de rencontre avec le circuit à contre-courant. L'évolution se fait à fraction molaire constante, la température du gaz évolue d'environ -6 °C à $+27\text{ °C}$, la masse volumique évolue de $3,16\text{ kg/m}^3$ à $4,16\text{ kg/m}^3$; le terme gravitaire de moteur qu'il était, devient résistant, la vitesse moyenne décroît de $0,25\text{ m/s}$ à $0,2\text{ m/s}$.

La puissance échangée avec la branche gaz pauvre est d'environ 39 W .

9-4-6 Jonction des deux circuits évaporateurs

Du piquage du tube "égalisateur" de pression à l'entrée dans le réservoir, ce tronçon est le lieu d'homogénéisation des deux circulations gazeuses de l'évaporateur à co-courant et à contre-courant.

Les seules forces gravitaires ne permettent pas de mettre en mouvement le débit-masse du circuit principal, tel est le constat que nous avons fait en confrontant les relations de bilans et les mesures de pertes de charge faites en similitude.

L'écart entre la force motrice disponible et le débit calculé par les relations de bilans sur le circuit à contre-courant se manifeste aussi. On peut constater une différence : l'écart entre le débit nécessaire au bouclage des relations de bilans de (6-1) à (6-6) et le débit calculé par la ressource gravitaire est beaucoup plus grand.

Ceci est une des raisons qui nous font retenir l'hypothèse que dans l'échangeur à contre-courant, la variation de pression partielle de l'ammoniac qui est de l'ordre de 4 bars peut engendrer des termes moteurs dûs à la diffusion rapide de l'ammoniac dans l'hydrogène. De même, dans l'échangeur liquide-gaz, la variation de pression de l'ordre de 12 bars représente aussi une source éventuelle des termes moteurs "manquants".

Le protocole expérimental à imaginer doit s'affranchir des forces de gravité pour pouvoir mettre en évidence une vitesse de diffusion qui soit suffisante pour produire une pression dynamique qu'on peut évaluer à environ 70 pascals.

Nous avons fait le même choix que pour le circuit principal : devant les données contradictoires, nous avons choisi de déterminer le débit à partir des compositions mesurées et des bilans aux frontières des deux échangeurs du circuit à contre-courant.

A partir des données connues de température et de la composition à l'entrée de ce circuit, il est possible de prévoir le débit et la composition de sortie. On dispose alors des éléments qui permettent de définir la composition et le débit à la sortie du tronçon de mélange avant l'absorbeur. Le circuit est bouclé, on retrouve la section dont on est parti.

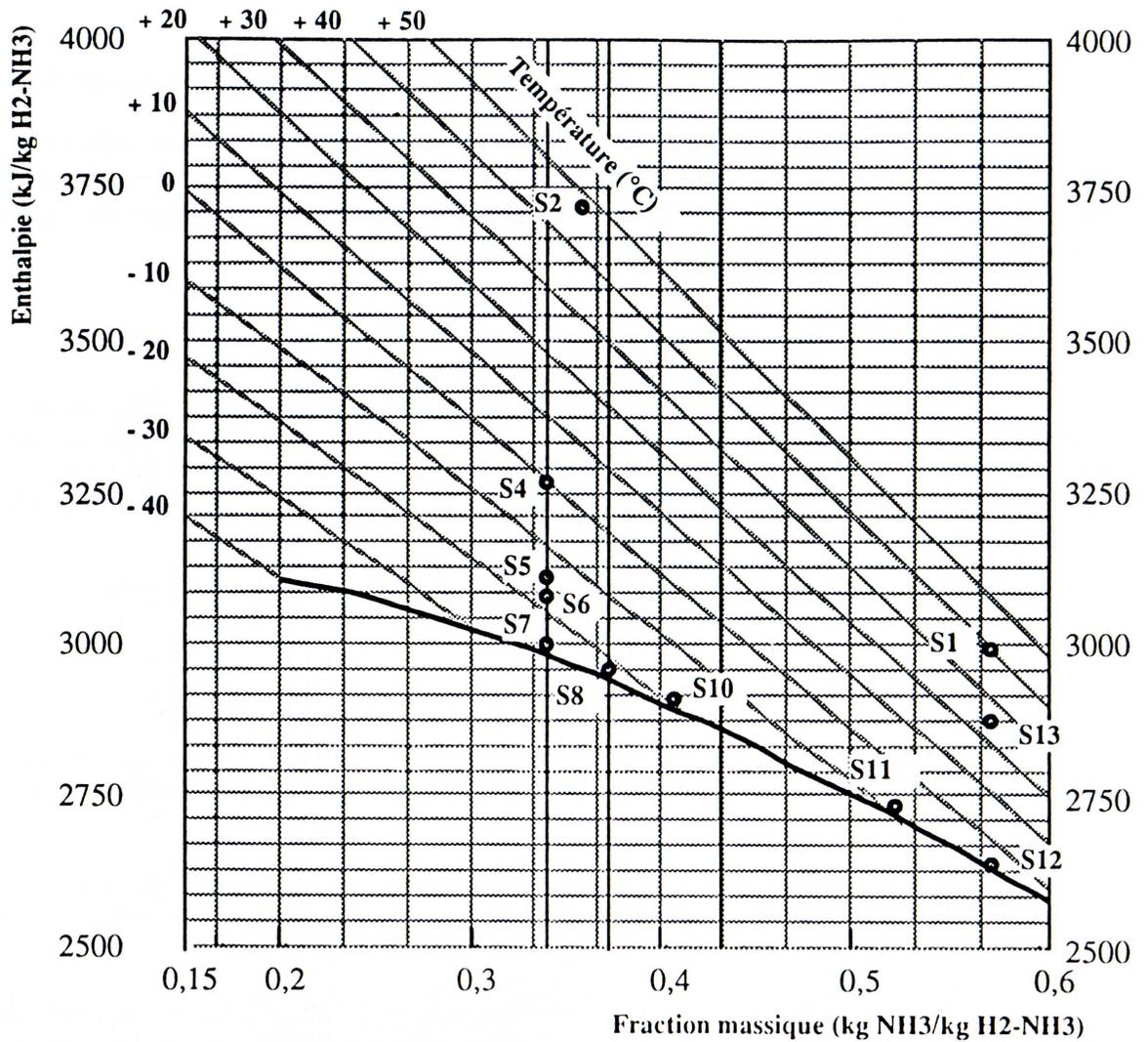


Figure 9-12 : Etats des sections du circuit gravitaire

9-5 Synthèse : équilibre global du circuit

Nous présentons sur la figure 9-12, les états gazeux aux 13 sections qui déterminaient les tronçons thermiquement homogènes du cas étudié.

Le tableau 9-13 présente les valeurs numériques correspondant au diagramme de la figure 9-12.

Section		T (°C)	ρ (g/l)	ω (g/g)	V (m/s)
S1	Entrée absorbeur	40	4	0,579	0,2
S2	Sortie absorbeur	49	2,74	0,358	0,2
S4 *	branche gaz pauvre jusqu'à 0° C	0	3,16	0,341	0,187
S5	branche gaz pauvre oblong	- 14	3,35	0,341	0,176
S6	Sortie branche gaz pauvre	- 17,5	3,38	0,341	0,15
S7	Entrée évaporateur B.T.	- 25,5	3,5	0,341	0,10
S8	premier coude B.T.	- 22	3,8	0,373	0,11
S9	quatrième coude B.T.	- 21,5	4		0,11
S10	septième coude B.T.	- 18	4,06	0,41	0,12
S11	onzième coude H.T.	- 9	4,45	0,513	0,14
S12 *	Fin d'évaporation	- 6	4,78	0,572	0,16
S13	sortie échangeur inférieur des gaz	27	4,2	0,572	0,18

Tableau 9-13 : Valeurs aux 13 sections

L'essai qui a été choisi comme exemple correspond à un débit de solution riche relativement faible de 700 g/h. La température moyenne de l'air de la salle d'essai est de 32 °C. Les températures moyennes du congélateur et du réfrigérateur sont respectivement de -22 °C et de 5 °C.

Les caractéristiques essentielles peuvent être résumées ainsi :

- La puissance frigorifique utile à la basse température est d'environ 21 W à -22 °C, celle du compartiment de réfrigération 40 W à +5 °C. L'instrumentation a entraîné des coefficients de déperdition supérieurs et le débitmètre perturbe légèrement le système. Les performances typiques sont généralement de 21 W à -26 °C et de 40 W à -2 °C pour les agrégats non instrumentés.

- La puissance échangée entre le circuit gaz pauvre et le circuit évaporateur est de l'ordre de 50 W, dont environ le tiers suppose une évaporation de l'ammoniac, les deux tiers étant un échange interne gaz-gaz.

- Le refroidissement du liquide ammoniac dans le circuit pré-évaporateur représente 10 % du débit total utile.

- La vitesse varie continûment le long du circuit, l'amplitude de variation est de l'ordre de 30 %.

- L'équilibre des forces de frottement visqueux et des seules forces gravitaires ne permet pas de retrouver le débit effectivement circulant.

On a évalué l'ordre de grandeur des termes moteurs "manquants" à 70 pascals. En exprimant les pascals en unité équivalente que sont les joules par mètre cube et, en sachant que l'ordre de grandeur du débit volumique en sortie de l'absorbeur est de 150 l/h, la contribution énergétique des termes moteurs que nous cherchons est de 3 millièmes de watt. Il est clair que la méconnaissance de ces termes n'entraîne pas d'erreur sur les bilans énergie qui sont bien loin de ces précisions. Par contre, cette contribution motrice est décisive pour boucler le bilan mécanique. La compréhension de cet équilibre constitue une des tâches scientifiques non résolue dans cette thèse et appelle de futurs travaux.

9-6 Synthèse : Le paradoxe

Au point de départ de cette étude, il semblait aller de soi que le moteur unique de la circulation gazeuse était les forces gravitaires. Les variations de masse volumique dans la branche évaporatrice et dans l'absorbeur créent des termes moteurs, le circuit de refroidissement du gaz pauvre crée des termes gravitaires résistants. Si la circulation a lieu, cela suppose que la résultante entre les termes gravitaires moteurs et résistants est positive. La vitesse de la circulation gazeuse est déterminée par l'équilibre entre la pression motrice résultante et les forces de frottement visqueux. La connaissance de la masse volumique en huit points significatifs du circuit permet de calculer cette pression motrice.

La mesure des termes résistants a été effectuée sur un agrégat avec de l'azote à pression atmosphérique. L'hypothèse a été faite que le respect de la condition de REYNOLDS suffisait pour connaître, par similitude, les pertes de charge de l'écoulement du mélange hydrogène-ammoniac sous 25 bars.

Le paradoxe consiste en ce que les termes gravitaires moteurs ne permettent pas d'obtenir les débits calculés et mesurés. Une première décision a été prise qui est de mesurer les pertes de charge sur le système réel. Les résultats des mesures ne sont pas disponibles au moment de cette rédaction.

Avant même que les résultats des mesures directes confirment ou non les mesures par similitude, il faut noter qu'il existe des fonctionnements de l'agrégat où la pression "motrice" résultante est quasi nulle. C'est en particulier le cas à puissance réduite au bouilleur (170W). La difficulté ne porte donc pas simplement sur la validité des mesures de pertes de charge par similitude. Par contre la vérification de l'exactitude des valeurs de pertes de charge permettra de connaître de manière certaine la valeur des termes moteurs.

Si l'on admet qu'il existe des termes moteurs autres que les seules forces gravitaires de volume, on peut penser au rôle que doivent jouer les gradients de diffusion dans certaines parties de l'agrégat, en particulier entre le condenseur et l'évaporateur (figure 9-13).

Pression totale = 25 bars

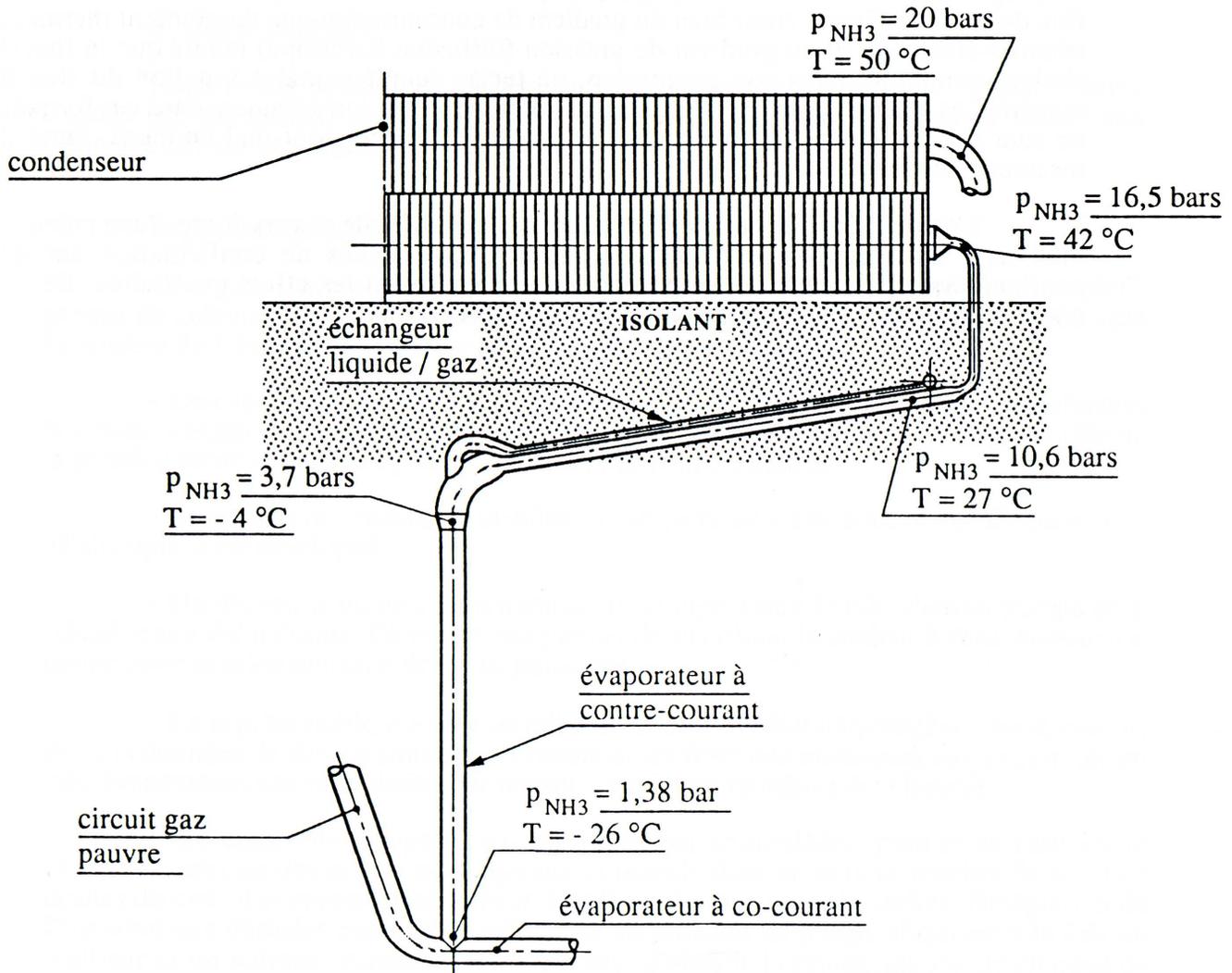


Figure 9-14 : Pressions partielles d'ammoniac entre condenseur et évaporateur

La figure 9-14 met bien en évidence l'extrême importance des gradients de composition sur des distances courtes: la pression partielle d'ammoniac passe de 20 bars à 16 bars sur une distance de 800 mm puis de 16 bars à 1 bar en 500 mm environ. La pression partielle d'hydrogène varie bien sûr de manière complémentaire.

La mise en évidence d'une vitesse engendrée par un transfert de masse ne serait pas, à proprement parler, une découverte. Les ouvrages de référence [3,14,] sur la diffusion mettent en évidence l'existence d'une convection créée par la diffusion pour des solutions concentrées (le terme de solution vaut aussi bien pour les gaz que pour les liquides). La diffusion peut engendrer une convection même dans les systèmes isobares ou isothermes. CUSSLER conclut que tout flux de masse comprend diffusion et convection associées.

On peut remarquer que l'évaporation brutale de l'ammoniac dans le tube à contre-courant a peu de chose à voir avec la diffusion classique, étudiée surtout pour les solutions diluées. Au contraire, les échangeurs sont, dans notre cas, conçus pour que le déséquilibre soit le plus grand possible entre le courant gazeux et le liquide.

Il s'agit donc de phénomènes relevant de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Or les auteurs, FER [6], LANDAU [22] s'accordent pour souligner que les couplages entre les divers effets physiques prennent alors une importance essentielle. Le flux de matière dépend aussi bien du gradient de concentration que du gradient thermique (thermo-diffusion) et du gradient de pression (diffusion barotrope) tandis que le flux de chaleur comporte, dans son expression, un terme supplémentaire fonction du flux de matière. Les auteurs indiquent aussi que les coefficients qui interviennent dans ces formules ne sont pas forcément des constantes et que leurs valeurs sont mal connues, faute de mesures suffisantes.

L'étude théorique de ces effets moteurs étant difficile et sans doute d'une précision médiocre, nous envisageons néanmoins des expériences de confirmation sur des configurations plus simples, en particulier en supprimant les effets gravitaires. De tels résultats ne pourront être disponibles qu'avec un certain délai.

Conclusions

1. Les acquis

Nous avons développé, dans les neuf chapitres précédents, un certain nombre d'outils qui permettent de faire l'analyse des transferts thermiques et de masse aux frontières des dix échangeurs constituant l'agrégat.

Rappelons les principaux acquis:

- Au tube thermo-pompe, un modèle, adapté à l'écoulement bouchon "complet", permet de calculer les pertes de charge de l'écoulement diphasique en prenant en compte l'épaisseur du film liquide pris entre bulle et paroi.

- Des résultats d'expériences permettent de définir des limites de l'écoulement bouchon "complet". L'influence des variations de diamètre sur le débit, ainsi que le rôle de la pression totale et de la composition de la solution ont été étudiés.

- Un modèle de colonne de distillation complète avec une zone de rectification non-adiabatique a été développé.

- Un dispositif breveté de répartition thermique entre le tube thermo-pompe et le rebouilleur a été présenté. Ce répartiteur permet de distribuer la chaleur à deux niveaux de température et selon une ratio défini de puissance.

- En régime établi, il existe un débit invariant: le débit d'hydrogène. En disposant de trois données: le débit d'ammoniac évaporé et les fractions massiques aux extrémités du tube évaporateur, une formulation permettant de calculer ce débit a été élaborée.

- Un ensemble d'hypothèses physiquement admissibles, permet de calculer le champ de vitesses des écoulements gazeux et liquide dans un certain nombre de sections droites du circuit évaporateur-absorbeur. Les formulations ont été établies, l'intégration de l'équation aux dérivées partielles a été réalisé en utilisant un progiciel qui est à la fois un mailleur et un solveur: Patran[®]. Ceci a permis d'obtenir la représentation de champs de vitesses de diverses sections du circuit.

- Une méthode de calcul spécifique permet d'optimiser le rôle de l'échangeur liquide-gaz dans le circuit de refroidissement de l'ammoniac liquide.

- Le développement d'une méthode originale de mesure de la fraction molaire de l'ammoniac dans l'hydrogène a été réalisé à partir des acquis du département de physique de l'E.N.S. à Cachan. L'utilisation de la spectrométrie en mesure quantitative sur des mélanges hydrogène-ammoniac constitue une première.

- L'existence d'un mélange gazeux ternaire dans l'absorbeur a été mis en évidence. Au cours du refroidissement de ce mélange dans l'échangeur inférieur des gaz, une rectification de la vapeur se produit. Le calcul de l'évolution de la composition gazeuse ainsi que celui du débit de reflux ont été effectués.

- Les bilans masse, d'espèces et d'énergie permettent de suivre l'évaporation le long des deux circuits évaporateurs. Les débits et les vitesses calculés, à partir de cet ensemble d'équations, sont en accord avec les mesures directes de débit effectuées sur l'agrégat. Cette méthodologie a été présentée sur un cas, une dizaine d'autres expériences ont été traitées confirmant le bouclage des bilans et thermiques et de masse.

2. Les perspectives

Elles sont de plusieurs sortes et les délais de mise en oeuvre seront certainement fort variables. Certains points pourront être développés à peu de frais, d'autres supposent des fonds importants pour le développement d'appareils.

- Validation et Précision

- Validation des mesures par similitude

La méthode de mesure par similitude est précieuse, pour ses facilités de mise en oeuvre. Le découplage entre les phénomènes physiques, qu'on opère en retenant certains critères de similitude, est en lui même de l'information. Cela suppose cependant de faire une double démarche: la mesure par similitude et la mesure sur le système réel. Une fois ces deux séries de mesures effectuées, on obtient par comparaison l'évaluation des termes négligés. Soit ils sont effectivement négligeables, et la méthode par analogie est fondée, soit elle ne l'est pas et on a appris le poids particulier des autres critères de similitude. Nous allons procéder ainsi et pouvoir conclure sur les valeurs des pertes de charge de la circulation gazeuse.

- La méthode de mesure spectrométrique

On a noté que la mesure quantitative de l'ammoniac dans l'hydrogène suppose que soit créée une référence, une des étapes essentielle du traitement des mesures étant la comparaison entre le relevé et une référence établie sur des compositions étalons.

Le traitement statistique des compositions de référence a été présenté au chapitre VII. Il est clair que plus le nombre d'échantillons est grand, plus la précision est potentiellement importante, mais surtout l'évaluation de cette précision est affinée.

L'ensemble de l'échantillon actuel est constitué de 100 points sur 20 échantillons, dans une gamme de concentration de 0,04 à 0,12. L'objectif est de passer à 100 points sur 100 échantillons dans la gamme 0,04 à 0,16.

Le traitement sera aussi mené sur le mélange Helium-ammoniac pour effectuer des comparaisons détaillées entre ces deux mélanges psychrométriques, tous deux adaptés à l'absorption-diffusion.

- Utilisation intensive des mesures spectrométriques

Des renseignements ont déjà été obtenus permettant d'évaluer à l'absorbeur les écarts de pression partielle entre la solution eau-ammoniac et le mélange gazeux et ceux au deux extrémités. L'écart varie entre 0,2 et 0,6 bar. L'évaluation est faite en moyenne, les prélèvements de la solution et le titrage sont manuels, la simultanéité entre les mesures est donc pour l'instant grossière. Ceci convient avec les hypothèses de régime permanent, mais peut être insuffisant pour analyser finement le gradient de composition, dans une section et le long de l'échangeur. On dispose d'un outil qui va permettre de générer des connaissances de base sur la cinétique d'absorption.

- Sophistication des méthodes de calcul aux éléments finis

L'outil Patran® a été utilisé à la fois comme mailleur et comme solveur. Il est parfaitement possible de l'utiliser uniquement dans ses fonctions de pré- et de post-processeur, en écrivant soi-même les programmes de résolution.

Il est possible d'écrire un ensemble d'équations aux dérivées partielles permettant de représenter les transferts de masse et d'énergie sur des volumes élémentaires du tube évaporateur. Cet objectif constitue à lui seul le programme de travail d'une future thèse.

- Mesure de la vitesse de transfert de masse

Il est indispensable de vérifier l'ordre de grandeur de la vitesse engendrée par le transfert de masse dû à la rencontre du gaz pauvre hydrogène-ammoniac et du liquide ammoniac. Nous travaillons à la définition de principe d'un montage expérimental qui permette de s'affranchir des termes gravitaires. Ce montage permettra dans un premier temps de vérifier de la réalité du mouvement, puis si l'hypothèse est validée, il faudra se disposer à mesurer la valeur des termes correspondants.

- Développement de dispositifs permettant d'accroître le COP

Le développement pour un industriel d'un agrégat de hautes performances a permis de développer une méthodologie scientifique dans un domaine qui était mal connu en France. Les acquis des quatre dernières années permettent d'envisager l'amélioration de certaines parties de l'agrégat déjà réalisé.

En particulier l'utilisation de caloducs pour développer un bouilleur à efficacité améliorée est un objectif à court terme parfaitement réalisable. En effet la récupération de la chaleur de rectification permet d'abaisser la consommation de l'agrégat de plus de 20% en gardant bien sûr les puissances frigorifiques constantes.

Un certain nombre d'autres idées sont en gestation, elles demandent mûrissement et vérifications.

Les systèmes frigorifiques à absorption-diffusion sont une technologie sophistiquée qui doit trouver des mises en oeuvre relativement banalisées. Cette contradiction génère l'inventivité des spécialistes du domaine. Les percées réalisées ces dernières années sur l'amélioration des échanges devrait amener à des évolutions significatives de la structure des agrégats.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages

- 1 - BIRD R. B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N.- Transport phenomena; Wiley New-York 1960.
- 2 - COLLIER J.G. - Convective boiling and condensation 2° Edition; McGraw Hill New-York 1972.
- 3 - CUSSLER E.L. - Diffusion Mass transfer in fluid systems; Cambridge university press New-York 1984.
- 4 - COMOLET R. - Mécanique expérimentale des fluides; 2° Edition Masson Paris 1976.
- 5 - CRANK J. - The mathematics of diffusion; Oxford University Press N-York 1975.
- 6 - FER F. - Thermodynamique macroscopique; Gordon & Breach Paris 1971.
- 7 - HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B. - Molecular theory of gases and liquids; 2° Edition. Wiley New-York 1964.
- 8 - HUG M. - Mécanique des fluides appliquée; Eyrolles. Paris 1975.
- 9 - LEGOFF P. - Energétique industrielle; Technique et Documentation. Paris 1975.
- 10 - MINCOWYCZ W.J., SPARROW E.M., SCNEIDER G.E., PLETCHER R.H. - Handbook of numerical heat transfer; Wiley New-York 1988.
- 11 - NOWAKOWSKI C. - Méthodes de calcul numérique; P.S.I. Torcy 1983.
- 12 - REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING B.E. - The properties of gases & liquids 4° Edition; McGraw Hill New-York 1987.
- 13 - ROCARD Y. - Thermodynamique; Masson. Paris 1967.
- 14 - ROHSENOW W.M., HARTNETT J.P., GANIC E.N. - Handbook of heat transfert Fundamentals & Applications 2° Edition; McGraw Hill New-York 1985.
- 15 - ROHSENOW W.M., CHOI H. - Heat, mass and momentum transfert; Prentice-Hall Englewood cliffs, New Jersey 1961.
- 16 - SACADURA J.F. & alii - Initiation aux transferts thermiques; Technique et Documentation. Paris 1980.
- 17 - SHERWOOD T.K., PIGFORD R.L., WILKE C.R. - Mass transfer; McGraw Hill New-York 1985.
- 18 - SIBONY M., MARDON J-Cl. - Approximations et équations différentielles; Hermann, Paris 1984.
- 19 - SOUMERAI H. - Practical thermodynamics tools for heat exchangers design engineers; Wiley New-York 1987.

20 - VIDAL J. Thermodynamique, méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique; Ed. Technip Paris 1975.

21 - WALLIS G.B. - One dimensional two-phase flow, McGraw Hill New-York 1969.

22 - LANDAU L., LIFCHITZ E. - Mécanique des fluides, MIR Moscou 1971.

Cours photocopiés

23 - DUMINIL M. - Absorption cours de cycle C; CNAM Paris 1983.

24 - REBOUX P., MARTINON J. - Mécanique des fluides; EMP Paris 1982.

24'- DEHAUSSE R. - Machines hydrauliques; EMP Paris 1989.

Publications

25 - ALMEN C.G. Mesures de différents paramètres du circuit d'hydrogène d'un appareil frigorifique à absorption à gaz auxiliaire inerte. in Les pompes à chaleur à absorption. Pyc Edition Paris 1983 pp.217-229.

26 - BÄCKSTRÖM M. - The theory of the evaporator working with diffusion; SÄrtryck ur Kylteknisk Tidskrift, N° 2, 1954.

27 - CHEN Z - Colonne de rectification à faible débit pour un mélange NH₃-H₂O; Dea Université de Nice, 1988.

28 - EBER N. - New compact heat exchangers for absorption cooling units Paper n° B2.46, Comptes rendus du XIV congrès international du froid Moscou, 1975.

29 - FORTUNATO G. - Application de la corrélation interférentielle de spectres à la détection de polluants atmosphériques. J.Optics, 1978, vol. 9, n°5, pp 281-290.

30 - GALAIS A., FORTUNATO G., CHAVEL P. - Gas concentration measurement by spectral correlation: rejection of interferent species. Applied Optics, 1985, vol 24, n°14, pp.2127-2134.

31 - INFANTE FERREIRA C. A. - Combined momentum, heat and mass transfer in vertical slug flow absorbers, International Journal of Refrigeration 1985 Vol. 8.pp.326-334;

32 - JENNINGS B.H.- The thermodynamic properties of Ammonia-Water mixtures: a reassessment in tabular format; Ashrae Transactions n°2671; 1981 pp.419-433.

33 - KOUREMENOS D.A., STEGOU-SAGIA A. - Measuring the evaporation of NH₃ in triple-fluid gas absorption units. Revue Int. du froid 1988 vol.11 pp.153-158.

34 - KOUREMENOS D.A. - The thermodynamic properties of ammonia-hydrogen gas mixtures; a temperature-mass fraction diagram for evaporation purposes. Comptes rendus du XIII congrès international du froid Washington DC 1971 vol. 2.

35 - KOUREMENOS D.A., HATZIANDREOU B.A. - Thermodynamic and transport properties of NH₃-H₂ mixtures at 25 bars. Comptes rendus du XVI congrès international du froid Paris 1983 vol. 2.

- 36 - LE GOFF H.** - Transferts simultanés de chaleur et de matière dans l'absorption gaz-liquide en film ruisselant. Thèse INPL Nancy 1983.
- 37 - LUCAS P.** - A boiler for absorption units of the inert gas type having a wide range of input power. Paper n° 3.50, Comptes rendus du XII congrès international du froid Madrid 1967.
- 38 - NARAYANKHEDKAR K.G., PRAKASH MAYA M.** - Investigations on triple fluid vapour absorption refrigerator. Revue inter. du froid 1985 vol. 8 pp.335-342.
- 39 - OTTO D.** - Theoretical and experimental investigation of absorption refrigerating circuits with hydrogen as the conveying medium, Paper n°3.18, Comptes rendus du XII congrès international du froid Madrid 1967.
- 40 - PONCHON M.** - Etude graphique de la distillation fractionnée industrielle; La technique moderne 1921 tome XIII n°1 pp.20-24 et n°2 pp.55-58.
- 41 - REISTAD B.** - Thermal conditions in heat driven refrigerating units for domestic use. Särtryck ur Kylteknisk Tidskrift, N° 3, 1968.
- 42 - REYNOLDS W.C.** - Thermodynamic properties in SI; Stanford University, 1979 Stanford CA 94305.
- 43 - SCHIRP W.** - Come back des absorbers bei kühl-schränken, Haustechnischer Anzieger 1979, Helft 9.
- 44 - SCHULZ S.C.G.** - Equations of state for the system ammonia-water for use with computers, Comptes rendus du XIII congrès international du froid Washington DC 1971 vol. 2.
- 45 - STIERLIN H.** - Latest developments in domestic absorption refrigerators and the futur outlook, Paper n° 3.43, Comptes rendus du XII congrès international du froid Madrid 1967.
- 46 - STIERLIN H.** - Multiple hydrogen circuits in absorption deep freezers, Paper n° 2.60, Comptes rendus du XIII congrès international du froid Washington DC 1971.
- 47 - WATTS F.G., GULLAND C.K.** Triple fluid vapour-absorption refrigerators; J. Refrigeration n°1, 1958 pp.107-115.
- 48 - ZIEGLER B., TREPP C.** - Equation of state for ammonia-water mixtures; Revue int. du froid 1984 vol.4 n°2 pp.101-106.

Brevets

- 49 - CLODIC D., DEHAUSSE R.** - 2 615 603 (FR) - Bouilleur à caloduc pour appareil à absorption. 31 Juillet 1986.
- 50 - CLODIC D., DEHAUSSE R.** - 2 602 317 (FR) - Réfrigérateur à absorption. Agrégat démontable. 25 Novembre 1986.
- 51 - MAIURI G., ROSSINI R.F.** - 1 905 727 (US) - Absorption refrigeration system. 29 Octobre 1929.

- 52 - PLATEN B.C., MUNTERS C.G. - 1 620 843 (US) - Absorption refrigerating apparatus. 4 Août 1923.**
- 53 - PLATEN B.C., MUNTERS C.G. - 698 600 (FR) - Procédé de réfrigération et appareils fonctionnant à absorption. 4 Juillet 1930.**
- 54 - PLATEN B.C., MUNTERS C.G. - 819 810 (FR) - Procédé et dispositif de transmission de chaleur pour appareil réfrigérateur et autres applications. 27 Mars 1937.**
- 55 - PÖHLMANN E. - 28 51 867 (RFA) - Absorptionskühlgerat. 30 Novembre 1978.**
- 56 - SARLAG AG. - 2 164 672 (Fr) - Procédé pour améliorer le rendement thermique d'un appareil à absorption. 19 Décembre 1972.**
- 57 - STIERLIN H. - 1 214 714 (Fr) - Groupe réfrigérateur à absorption avec un gaz équilibreur de pression. 30 Janvier 1959.**
- 58 - STIERLIN H.- 1 163 199 (G-B) - Absorption Refrigeration Systems. 31 Mars 1967.**
- 59 - STIERLIN H. - 1 563 999 (Fr) - Installation frigorifique à absorption, à gaz auxiliaire compensant la pression et son procédé d'exploitation. 21 Mars 1968.**
- 60 - STIERLIN H., FERGUSON J.R. - 2 402 843 (Fr) - Installation frigorifique à absorption. 5 Septembre 1978.**
- 61 - STIERLIN H. - 3 820 356 (US) - Absorption-refrigeration plant with auxiliary gaz. 1 Mai 1972.**

Normes

- 62 - D 38-005 - Réfrigérateurs ménagers - Détermination des volumes. Fev. 1961.**
- 63 - D 38-301 - Réfrigérateurs ménagers à compression - Caractéristiques. Mai 1980.**
- 64 - D 38-302 - Réfrigérateurs ménagers à absorption - Caractéristiques. Mai 1980.**
- 65 - D 38-303 - Equipement de chauffe de réfrigérateurs à absorption utilisant les combustibles gazeux - Sept. 1982.**
- 66 - D 38-305 - Réfrigérateurs ménagers avec compartiments congélateurs- Déc. 1981.**
- 67 - D 38-311 - Réfrigérateurs ménagers - Partie I Généralités - Définitions - Détermination des dimensions linéaires, des volumes et des surfaces. Méthodes d'essai. Juin 1986.**
- 68 - D 38-312 - Réfrigérateurs ménagers - Partie II Caractéristiques de fonctionnement. Juin 1986.**
- 69 - D 38-313 - Réfrigérateurs ménagers - Partie III Règles de sécurité. Juin 1986.**
- 70 - D 38-314 - Réfrigérateurs ménagers - Partie IV Désignation, marquage et notice d'emploi. Juin 1986.**

ANNEXE 1

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES EAU-AMMONIAC ET HYDROGENE-AMMONIAC.

1. Mélange eau-ammoniac

Les données expérimentales existent depuis longtemps, un des premiers diagrammes permettant de représenter l'équilibre liquide-vapeur de mélange : le diagramme de MERKEL, a justement été développé sur l'eau-ammoniac.

Les valeurs étaient issues de tabulations, les données étaient disponibles jusqu'à 20 bars. Il faut attendre 1971, pour disposer d'équations permettant de calculer les états d'équilibre jusqu'à 25 bars. Ce travail est dû à S.C.G. SCHULZ [44]. En 1984 B. ZIEGLER et CH. TREPP ont étendu le domaine de validité jusqu'à 50 bars et 500 K. Les programmes ont été construits à partir des travaux les plus récents. Les équations ne sont pas présentées ici, on peut les retrouver dans la référence [48].

Les propriétés thermodynamiques sont calculées par dérivation de l'enthalpie libre. Les variables de calcul direct sont la pression et la température. Des routines de recherche de racines ont été construites pour calculer à partir d'autres couples de variables d'entrée : T,x ou p,y etc...

Ces programmes de base sont conçus comme des utilitaires qui sont appelés autant que de besoin par les programmes de calcul de bilans. L'ensemble des bilans concernant l'échangeur des solutions, le tube de pompe et la colonne de distillation ont été réalisés par appel des routines de calcul des états.

2. Mélange hydrogène-ammoniac

Les propriétés de chacun des deux corps purs ammoniac et hydrogène sont connues et bien établies. Nous avons pris pour l'élaboration des programmes de calcul de l'ammoniac et de l'hydrogène, le travail de synthèse de W.C.REYNOLDS [42].

Les équations de base sont des équations de type BENNEDICT, WEBB, RUBIN. Elles ont été choisies pour leur grande précision et leur domaine de validité.

Nous avons adopté, en l'absence de données expérimentales incontestables[35], une modélisation classique pour les mélanges psychrométriques : considérer le mélange des deux gaz comme un mélange *idéal* de gaz *réels*. Précisons ces règles de mélanges.

Un mélange psychrométrique de deux gaz est caractérisé par les éléments suivants : un des gaz du mélange reste, quelles que soient les évolutions thermodynamiques, très loin de ces conditions de condensation, ici ce gaz est l'hydrogène. Par contre l'autre corps (l'ammoniac) ne sera jamais très éloigné de ses conditions de saturation, les surchauffes maximales de la vapeur d'ammoniac dans le mélange hydrogène-ammoniac sont de l'ordre de 40°C. L'hydrogène et l'ammoniac n'ont pas de phase liquide commune, le corps le plus volatil restant toujours en phase gazeuse. Selon les évolutions, le mélange d'hydrogène ammoniacé présentera une teneur plus ou moins riche en ammoniac. La représentation du diagramme d'équilibre hydrogène-ammoniac peut être identique à celle de l'air humide. En climatisation, le diagramme de l'air humide permet de définir toutes les évolutions thermodynamiques intéressant la conception des installations, de même le diagramme de "l'hydrogène ammoniacé" permet l'étude de l'évaporation diffusive.

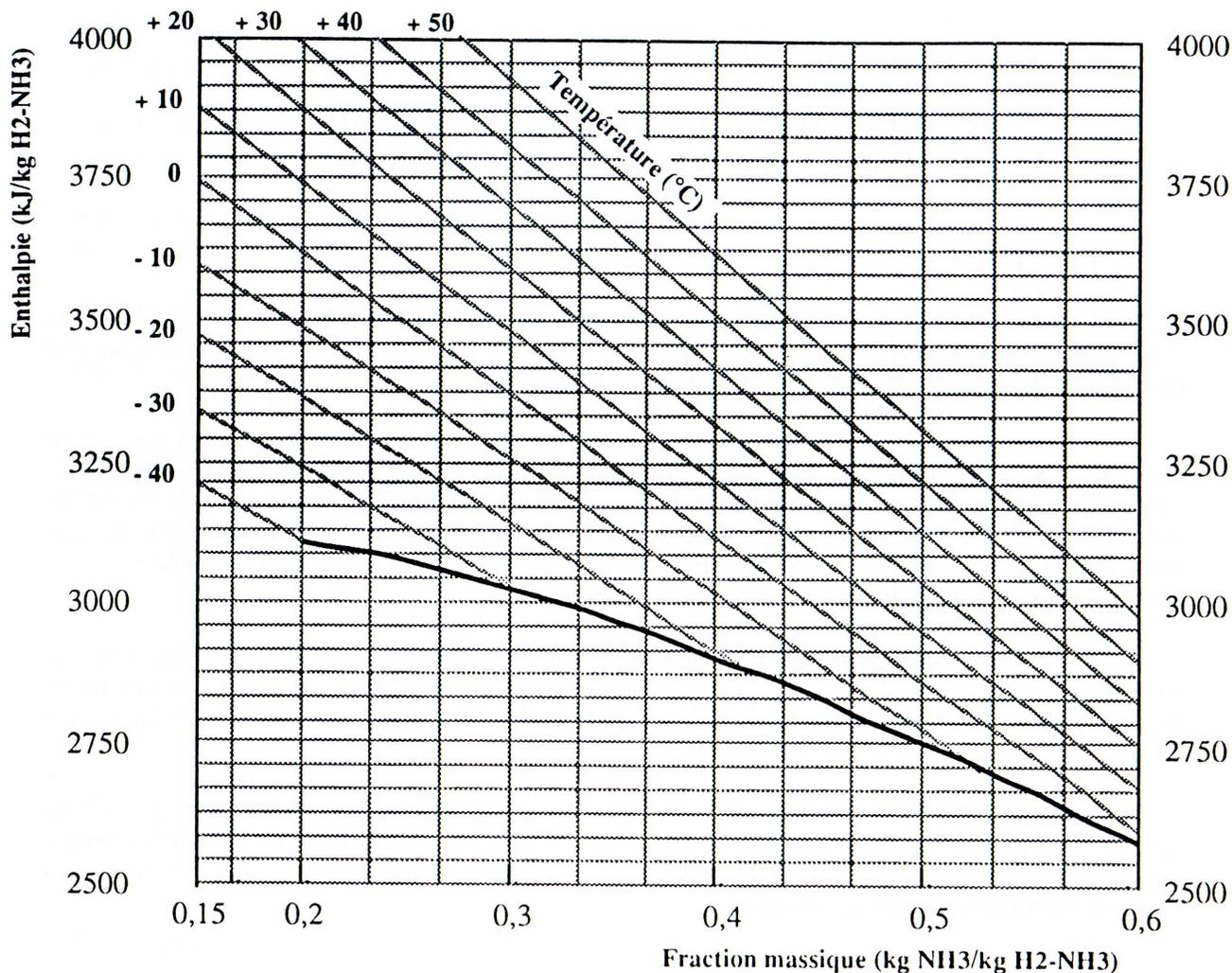


Figure A-1 : Diagramme hydrogène-ammoniac

La réalisation d'un diagramme psychrométrique permet d'étudier aisément l'évaporation ou la condensation de l'ammoniac dans des mélanges d'hydrogène de richesse variable en ammoniac. Nous précisons ici les relations qui ont permis d'écrire le code de calcul de ce diagramme.

3. Relation générale

On pose par définition que la pression partielle p_i du $i^{\text{ème}}$ constituant d'un mélange gazeux est le produit de la pression totale p par la concentration molaire y_i de ce constituant:

$$p_i = y_i p \quad (1)$$

Pour un mélange binaire tel que hydrogène-ammoniac, la relation (1) peut s'écrire :

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

Cette relation, reliant la pression partielle et la fraction molaire, est vraie, que le mélange soit un mélange de gaz parfaits ou un mélange de gaz réels. Cette relation n'implique aucune hypothèse particulière sur la loi de mélange des constituants.

Nous allons préciser maintenant ce qui différencie les trois modèles : **mélange idéal de gaz réels, mélange idéal de gaz parfaits et mélange de gaz réels**.

4. Mélange idéal de gaz parfaits

Ce modèle ne peut décrire le comportement des gaz que dans le domaine des faibles pressions. Il constitue la référence permettant de saisir aisément les modifications introduites pour une représentation plus complexe et plus réaliste des états d'un mélange.

La loi de mélange est la loi de Dalton qui indique que la pression partielle d'un constituant i du mélange est celle qu'il aurait s'il occupait seul le volume du mélange à la même température.

De plus pour qu'un mélange de gaz parfaits soit idéal, il faut :

1 - que l'énergie interne du mélange à une température T soit égale à la somme des énergies internes des gaz séparés, chacun à la température T :

$$U = \sum_i U_i \quad (3)$$

2 - que l'enthalpie du mélange à une température T soit égale à la somme des enthalpies des gaz séparés, chacun à la température T :

$$H = \sum_i H_i \quad (4)$$

La propriété de former un mélange idéal ne découle pas de la propriété de gaz parfait des constituants du mélange. C'est une propriété supplémentaire et indépendante. L'état "parfait" d'un gaz est lié à l'absence de forces d'interaction entre les molécules **toutes identiques** de ce gaz. La propriété de mélange idéal est liée à l'absence d'interaction entre **molécules différentes** de gaz distincts.

L'enthalpie libre est une des fonctions d'état particulièrement importante pour l'étude des mélanges gazeux. Son expression générale, $G = H - TS$, s'écrit pour un gaz parfait et pour une mole de gaz :

$$g(T,P) = \int_{\tau_0}^{\tau} c_p dT + h(T_0) - T [c_p \ln T - R \ln P + K_0] \quad (5)$$

où K_0 est une fonction linéaire indéterminée de T . Il est intéressant de mettre l'expression (5) sous une forme plus concise :

$$g(T,P) = \varphi(T) + RT \ln P \quad (6)$$

en remarquant que la fonction $\varphi(T)$ ne dépend que de la seule température.

Pour un mélange gazeux, la fonction g dépend du nombre de moles n_i de chaque espèce, g est alors fonction de T, P, n_i . L'enthalpie libre molaire g d'un mélange gazeux parfait s'écrit :

$$g(T,P, n_i) = \sum_i n_i [RT \ln P_i + \varphi_i(T)] \quad (7)$$

L'enthalpie libre molaire g_i du constituant i , pris sous la pression P du mélange est aussi le potentiel chimique $\mu_i^0(P,T)$ de ce constituant i à l'état pur :

$$g_i(T,P) = \mu_i^0(P,T) = RT \ln P + \phi_i(T) \quad (8)$$

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange idéal de gaz parfait s'écrit :

$$\mu_i(T,P, n_i) = \mu_i^0(P,T) + RT \ln \frac{P_i}{P} = \mu_i^0(P,T) + RT \ln y_i \quad (9)$$

La relation (9) montre que le potentiel chimique d'un constituant i pris dans un mélange idéal de gaz parfait est fonction de sa seule fraction molaire y_i et ne dépend pas de celle des autres constituants.

5. Mélange de gaz réels

Pour un mélange de gaz réels, la loi de Dalton ne s'applique plus, la pression partielle p_i n'est pas la pression du constituant i s'il occupait seul le volume total du mélange.

Si l'enthalpie libre d'un mélange de gaz réels est connue, le mélange est parfaitement défini du point de vue thermodynamique. Le seul potentiel chimique $\mu_i(T,P,n_i)$ suffit à déterminer l'état d'un constituant d'un mélange. On introduit les notions de fugacité f_i et d'activité a_i du constituant i d'un mélange, ce qui permet de préserver le formalisme développé pour les gaz parfaits. La fugacité a la dimension d'une pression, l'activité d'une fraction molaire.

La fugacité est fonction de la pression, de la température et des fractions molaires. Le potentiel chimique du constituant i est de la forme :

$$\mu_i(T,P,n_i) = \mu_i^0(T,P) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10)$$

f_i^0 est la fugacité du gaz dans un état de référence donné. De plus le rapport $\frac{f_i}{P_i}$ tend vers 1 quand p tend vers 0, ce qui est homogène avec le fait qu'aux basses pressions tout gaz se comporte comme un gaz parfait. De là on peut déterminer la fugacité par la relation suivante :

$$\ln \frac{f_i}{P_i} = \int_0^p \left(\frac{1}{RT} \frac{dV}{dn_i} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (11)$$

Pour un mélange de gaz réels, la relation (9) s'écrit :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i \quad (12)$$

Où a_i est l'activité du constituant i . On introduit le coefficient d'activité $\alpha_i = \frac{a_i}{y_i}$.

a_i tend vers 1 quand α_i tend vers 1 avec y_i . Entre l'activité a_i et la fugacité f_i , on a la relation :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\#} \quad (13)$$

où $f_i^\#$ est la fugacité du gaz considéré comme un gaz parfait, $f_i^\#$ est alors la pression partielle de ce gaz parfait. En phase gazeuse l'activité peut aussi s'appeler coefficient de fugacité.

6. Mélange idéal de gaz réels

Pour le mélange hydrogène-ammoniac, nous ne disposons pas de données expérimentales permettant de définir les interactions moléculaires entre les molécules d'ammoniac et les molécules d'hydrogène. Nous prendrons en compte les seules interactions moléculaires entre les molécules de chacune des espèces prises isolément.

Quelle que soit l'équation d'état utilisée, on peut exprimer l'écart entre le gaz réel étudié et ce gaz, considéré comme gaz parfait, au moyen du facteur de compressibilité Z :

$$Z = \frac{v}{v^\#} \quad (14)$$

où v est le volume massique du gaz réel et $v^\#$ le volume massique du gaz s'il était parfait. On peut aussi écrire :

$$Z = \frac{P v}{r T} \quad (15)$$

Les équations présentées au premier paragraphe, permettent de calculer respectivement le volume massique des gaz réels ammoniac et hydrogène. On peut donc facilement calculer Z_{NH_3} et Z_{H_2} .

On peut d'autre part faire un développement du facteur de compressibilité en fonction des coefficients du Viriel. On prendra ici un développement à l'ordre 2. Z s'écrit alors :

$$Z = 1 + \frac{B}{v} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (16)$$

Le coefficient du Viriel s'écrit :

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (17)$$

où les B_{ii} sont les coefficients du Viriel des constituants purs (ils prennent en compte les interactions entre molécules d'une même espèce) et les B_{ij} , avec $i \neq j$, relatifs aux interactions binaires. Il y a symétrie de ces interactions : $B_{ij} = B_{ji}$. Pour un mélange binaire il vient :

$$B = B_{11} y_1^2 + 2 B_{12} y_1 y_2 + B_{22} y_2^2 \quad (18)$$

En absence d'informations sur les interactions binaires, on écrit la relation (17) :

$$B = \sum_{i=1}^n y_i B_{ii} \quad (19)$$

Ce qui définit le mélange idéal de gaz réels. Le volume molaire du mélange s'écrit alors :

$$v = \sum_{i=1}^n y_i \left(\frac{RT}{p} + B_{ii} \right) = \sum_{i=1}^n y_i v_i^* \quad (20)$$

$$\text{et } v_i^* = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad (21)$$

v_i^* représente le volume molaire du corps pris isolément. L'astérisque rappelle que le volume molaire d'un corps pris isolément ou le volume molaire du même corps pris dans le mélange sont différents. Pour un mélange idéal on fait, par définition, l'approximation qu'ils sont identiques.

Par contre lorsqu'on connaît la loi d'interaction entre molécules d'espèces différentes, la relation (20) s'écrit alors :

$$v = \frac{RT}{P} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (22)$$

Le volume molaire partiel du $i^{\text{ème}}$ constituant s'écrit de la manière la plus générale :

$$v_i = v + \sum_{k=1}^n y_k \left[\left(\frac{dv}{dy_i} \right)_{P,T,z_j} - \left(\frac{dv}{dy_k} \right)_{P,T,z_j} \right] \quad (23)$$

En utilisant les relations précédentes il vient :

$$v_i = \frac{RT}{P} + 2 \sum_{i=1}^n B_{ij} y_j - B \quad (24)$$

soit pour un mélange binaire et pour le corps 1 par exemple :

$$v_1 = \frac{RT}{P} + 2 (B_{11} y_1 + B_{12} y_2) - B \quad (25)$$

Le développement de B se fait selon la relation (18).

La comparaison des relations (23), (24) d'une part, et de la relation (21) d'autre part, permet de saisir dans le formalisme particulier du "Viriel" les différences entre mélange idéal de gaz réels et mélange non idéal.

ANNEXE 2

CALCULS DES PROPRIETES DE TRANSPORT DE MELANGES BINAIRES ET TERNAIRES COMPORTANT DES CORPS POLAIRES

La théorie cinétique des gaz permet de prévoir l'évolution des propriétés de transport des gaz lorsqu'ils sont peu denses. De même que le modèle du gaz parfait correspond au comportement limite de tous les gaz réels aux faibles pressions, de même la théorie cinétique donne un cadre conceptuel qui permet de développer des formules qui rendent compte du comportement des gaz réels. Nous étudierons successivement la viscosité, la conductivité thermique et la diffusion de masse.

Le gaz peu dense est modélisé par des molécules qui sont des sphères rigides de diamètre σ , se déplaçant au hasard avec une vitesse moléculaire moyenne $\langle v \rangle$. Les flux de quantité de mouvement, de masse ou d'énergie sont proportionnels aux gradients de concentration de quantité de mouvement, de masse et d'énergie. Le coefficient de proportionnalité pour tous ces flux, prévu par la théorie cinétique des gaz, est $\langle v \rangle \frac{L}{3}$ où L est le libre parcours moyen.

Les formulations deviennent moins simples lorsque la polarité des molécules ou les interactions moléculaires doivent être prises en compte. Les mélanges dont nous traitons constituent les cas les plus complexes. Il faut donc faire le point sur les formulations les plus précises permettant de calculer les propriétés de transport sur le domaine de pression et de température qui nous intéresse.

1. Viscosité

La théorie cinétique des gaz permet de prévoir que la formulation générale pour la viscosité s'écrit : (1)

$$\eta = \frac{m\rho \langle v \rangle L}{3} = (\text{const}) \frac{\sqrt{TM}}{\sigma^2} \quad (1)$$

Cette égalité est justifiée car la vitesse moléculaire moyenne est proportionnelle à $\left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}$ et le libre parcours moyen L est inversement proportionnel à $(n \sigma^2)$.

(1) On désigne la viscosité par η , notation différente de celle du corps du texte (car on a besoin de μ pour le moment dipolaire).

1-1 Viscosité des corps purs

Parmi les différentes approches possibles, celle des états correspondants permet avec une même formulation, de prévoir la viscosité des corps purs et des mélanges. De plus, l'influence de la pression peut être prise en compte.

On définit une viscosité η_r adimensionnelle qui est une fonction de la température réduite T_r :

$$\eta_r = \xi \eta \quad (2)$$

où :

$$\xi = \left[\frac{(RT_c) (N_0)^2}{M^3 P_c^4} \right]^{1/6} \quad (3)$$

N_0 est le nombre d'Avogadro, P_c et T_c sont respectivement la pression et la température critique, ξ a la dimension de l'inverse d'une viscosité en unités SI. Une formule plus commode est souvent utilisée :

$$\xi = 0,176 \left[\frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right]^{1/6} \quad (4)$$

L'unité employée est alors l'inverse de la micro-Poise (10^{-5} Pa.s).

Pour tenir compte de la température, des effets quantiques et de la polarité, Lucas [12] propose la forme suivante :

$$\eta \xi = \left[0.807 T_r^{0.618} - 0.357 e^{(-0.449T_r)} + 0.34 e^{(-4.058T_r)} + 0.018 \right] F_p^0 F_q^0 \quad (5)$$

où ξ se calcule selon (4), F_p^0 et F_q^0 sont respectivement les facteurs de corrections pour la polarité et les effets quantiques.

F_p^0 s'obtient en utilisant le moment dipolaire réduit, μ_r définit comme suit :

$$\mu_r = 52,46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (6)$$

μ est en debyes. Suivant la valeur du moment réduit μ_r , on trouve F_p^0 selon :

$$\begin{aligned}
 F_p^0 &= 1 & 0 < \mu_r < 0,022 \\
 F_p^0 &= 1 + 30,55 (0,292 - Z_c)^{1,72} & 0,022 < \mu_r < 0,075 \\
 F_p^0 &= 1 + 30,55 (0,292 - Z_c)^{1,72} [0,96 + 0,1 (T_r - 0,7)] & 0,075 < \mu_r
 \end{aligned} \tag{7}$$

Pour les gaz quantiques He, H₂, D₂, le facteur de correction F_q^0 s'écrit :

$$F_q^0 = 1,22 Q^{0,15} \{1 + 0,00385 [(T_r - 12)^2]^{1/M} \text{sign}(T_r - 12)\} \tag{8}$$

où $\text{sign}(\text{argument}) = +1$ ou -1 selon que l'argument est positif ou négatif.

Pour H₂, $Q = 1,38$, pour He, $Q = 0,76$.

Lorsqu'on compare les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, l'erreur moyenne est d'environ 3%.

1-2 Viscosité des mélanges

Un des intérêts de la méthode de Lucas est de ne s'appuyer que sur les propriétés des corps purs pour prévoir les propriétés du mélange et de garder la même équation (5) pour le calcul de la viscosité du mélange. De manière classique, lorsqu'on utilise une méthode des états correspondants, sont introduites les grandeurs de mélanges suivantes :

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci} \tag{9}$$

$$P_{cm} = RT_{cm} \frac{\sum_i y_i Z_{ci}}{\sum_i y_i V_{ci}} \tag{10}$$

$$M_m = \sum_i y_i M_{ci} \tag{11}$$

$$F_{Pm}^0 = \sum_i y_i F_{Pi}^0 \tag{12}$$

$$F_{Qm}^0 = (\sum_i y_i F_{Qi}^0) A \tag{13}$$

avec $A = 1 - 0,01 (M_{\max}/M_{\min})^{0,87}$ si $(M_{\max}/M_{\min}) > 9$ et $0,05 < y_H < 0,7$ sinon $A = 1$, les indices max et min représentent le corps dont la masse molaire est respectivement la plus élevée et la moins élevée des composants du mélange.

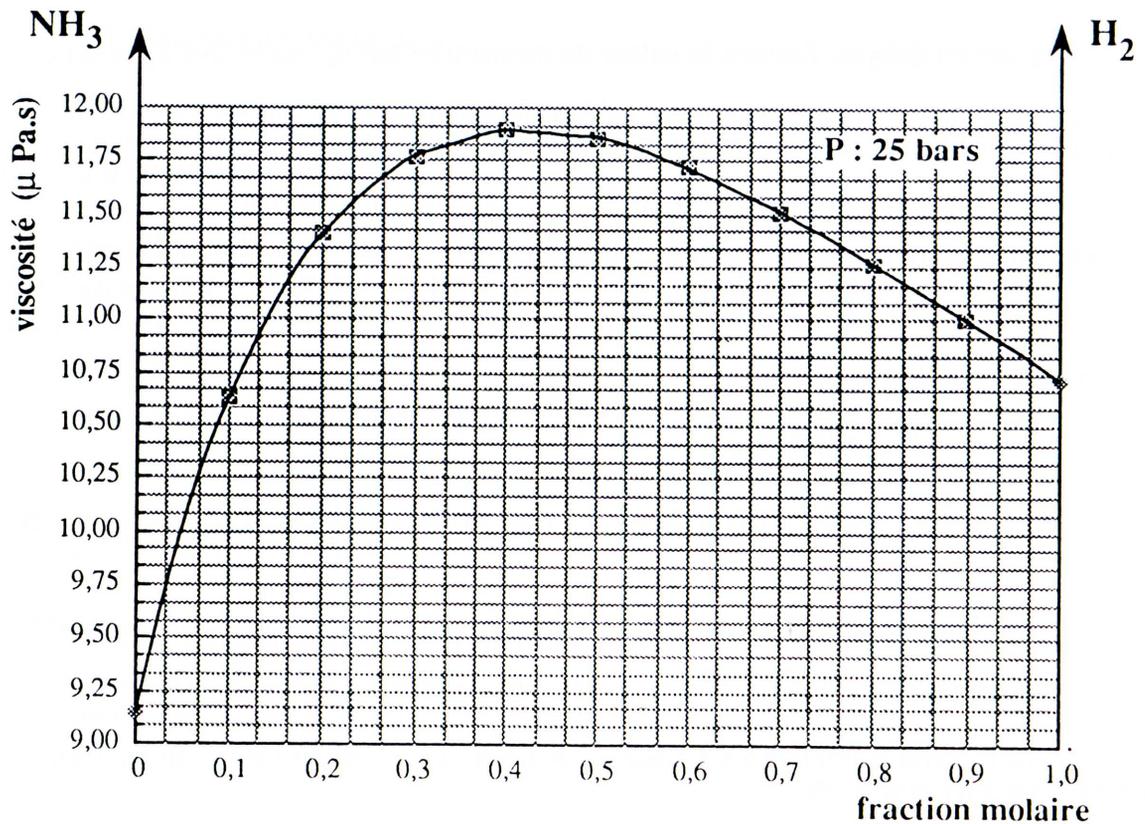


Figure A-2 : Viscosité du mélange Hydrogène-Ammoniac sous 25 bars

La méthode de Lucas permet de prévoir l'évolution du mélange hydrogène-ammoniac qui est représentée Figure A-1. Ce mélange présente une particularité : la viscosité passe par un maximum pour une fraction molaire donnée.

1-3 Influence de la pression

Autour du point critique et aussi pour des températures réduites comprises entre 1 et 2 la viscosité varie fortement avec la pression. Pour des états de gaz denses, la variation de la viscosité gazeuse est de même type que celle des liquides à savoir qu'elle diminue lorsque la température augmente, alors que pour des états peu denses, la viscosité s'accroît avec la température.

Pour calculer la viscosité d'un corps pur aussi bien que d'un mélange dans un état de gaz dense, plusieurs étapes sont nécessaires.

- On calcule tout d'abord le groupement adimensionnel :

$$Z_1 = \eta^0 \xi$$

selon la formule (5), où η^0 est la viscosité à basse pression.

- On calcule un groupement adimensionnel Z_2 qui prend en compte l'effet de la pression de la manière suivante :

Si $T_r < 1$ et $P_r < (P_{vp}/P_r)$

$$Z_2 = 0,6 + 0,76 P_r^\alpha + (6,99 P_r^\beta - 0,6) (1 - P_r) \quad (14)$$

Si $1 < T_r < 40$ et $0 < P_r < 100$

$$Z_2 = \eta^0 \xi \left[\frac{a P_r^e}{b P_r^f + (1 + c P_r^d)^{-1}} \right] \quad (15)$$

les coefficients et les exposants a,b,c,d,e,f sont des fonctions de T_r .

- On définit le rapport $Y = Z_1 / Z_2$ qui intervient dans le calcul de F_p^0 et de F_q^0 , facteurs de corrections pour la polarité et les effets quantiques, qui ont été introduits plus haut.

- On obtient alors la viscosité gazeuse en phase dense selon la formule :

$$\eta = \frac{Z_2 F_p F_q}{\xi} \quad (16)$$

Pour un mélange de gaz, on reprend les règles de mélanges introduites au paragraphe 1-2.

2. Conductivité thermique

2-1 Conductivité des corps purs

Autant la théorie cinétique des gaz permet une approche qui peut se révéler intéressante pour le calcul de la viscosité des gaz, autant elle devient par trop inexacte pour le calcul de la conductivité thermique.

On rappelle cependant que la théorie cinétique permet d'écrire :

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle L C_v n}{3} = (\text{const.}) \frac{T^{1/2}}{M^{1/2} \sigma^2} \quad (17)$$

Pour les gaz monoatomiques la constante a pu être évaluée. D'autre part, la tentative d'Eucken [12] pour prévoir la conductivité thermique des gaz polyatomiques est basée sur une analyse dimensionnelle qui fait intervenir le nombre de Prandtl. La prédiction devient inadéquate pour les corps polaires. La seule méthode (Roy - Thodos) permettant de traiter certains corps polaires, n'est pas applicable aux corps inorganiques.

Nous nous trouvons devant une absence de théorie et de corrélations pour les corps qui nous intéressent.

Seule des corrélations purement numériques permettent de calculer la relation entre la conductivité thermique à pression modérée (1 bar) et la température. Pour calculer de manière automatique la conductivité dans nos programmes, nous utiliserons ces corrélations polynomiales.

2-2 Conductivité thermique de mélange de gaz

Les mélanges de gaz sur lesquels des mesures ont été réalisées, ont permis de constater que la conductivité thermique du mélange n'est pas toujours une fonction linéaire de la composition. On note que pour des mélanges où les corps ont une polarité différente, la conductivité mesurée est supérieure à celle qui est calculée en pondérant la conductivité de chaque constituant par sa fraction molaire. Pour l'hydrogène, l'eau, l'ammoniac, aucune donnée expérimentale n'est à l'heure actuelle disponible.

2-3 Influence de la pression

L'effet de la pression, comme pour la viscosité est notable autour de la pression critique. Pour des pressions modérées (jusqu'à 10 bars), l'effet de la pression sur la conductivité thermique est négligeable.

3. Coefficient de diffusion

Les coefficients de diffusion correspondent au transfert de masse dû au seul gradient de concentration.

Le mélange binaire hydrogène-ammoniac ou le mélange ternaire hydrogène-ammoniac-eau pose l'un et l'autre de délicats problèmes, car l'eau et l'ammoniac sont des corps polaires. Même si la théorie de Chapman et Enskog nous servira de référence, il faut introduire plusieurs modifications. D'autant que le système que nous étudions est à relativement haute pression : on peut noter qu'en première approximation, les coefficients de diffusion sont inversement proportionnels à la pression.

Comme nous l'avons rappelé au début de cette annexe, la forme originelle des équations repose sur la théorie cinétique des gaz. Les molécules sont représentées comme des sphères rigides de diamètre σ et de masse m s'agitant avec une vitesse moyenne $\langle v \rangle$. D'une couche élémentaire à une autre, le flux de masse est proportionnel au gradient de concentration, la théorie cinétique prévoit que le coefficient de proportionnalité s'écrit :

$$D = \frac{\langle v \rangle L}{3} \quad (18)$$

où $\langle v \rangle$: vitesse moléculaire moyenne
 L : libre parcours moyen

D'autre part la vitesse moléculaire moyenne est proportionnelle à $(RT/M)^{1/2}$ et le libre parcours moyen à $(n\sigma)^{-1}$, il vient donc :

$$D = (\text{const.}) \left(\frac{T^{3/2}}{M^{1/2} P \sigma^2} \right) \quad (19)$$

Pour des mélanges de gaz réels, Chapman et Enskog[12] proposent l'équation suivante :

$$D_{AB} = 1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} \frac{\left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (20)$$

où :

D_{AB} : coefficient de diffusion en cm^2/s
 M_A, M_B : masse molaire des corps A et B
 T : température en K
 P : pression en atmosphère (1 atmosphère = 1,013 bar)
 σ_{AB} : longueur caractéristique en Å (10^{-10} m)
 Ω_D : intégrale de collision sans dimension

Pour utiliser cette formule, il faut choisir une loi d'interaction moléculaire pour l'évaluation de σ_{AB} et de Ω_D . La corrélation de base, pour laquelle de nombreuses données expérimentales sont accessibles, est la corrélation reliant l'énergie intermoléculaire à la distance r séparant deux molécules, c'est la formule du potentiel de Lennard-Jones :

$$\psi(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (21)$$

ε : énergie intermoléculaire

On trouve des tabulations pour ε/k , et pour obtenir les valeurs de σ_{AB} et de ε_{AB} on applique les règles suivantes :

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad \text{et} \quad \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

Il est possible de calculer l'intégrale de collision Ω_D par la relation de Neufeld :

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{eDT^*} + \frac{E}{eFT^*} + \frac{G}{eHT^*} \quad (22)$$

où A, B, C, D, E, F, G, H sont des coefficients ou des exposants déterminés empiriquement et $T^* = kT/\varepsilon_{AB}$.

Pour les corps polaires Brokaw ajoute à cette intégrale de collision, un terme correcteur I qui prend en compte le moment dipolaire.

$$I = \frac{0.19 \delta_{AB}^2}{T^*} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{1.94 \times 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (23)$$

μ_p : moment dipolaire en debye
 V_b : volume molaire liquide saturant à 1 bar
 T_b : température d'ébullition sous 1 bar

Mots clés

absorption

absorption-diffusion

eau-ammoniac

hydrogène-ammoniac

thermosiphon

gravitaire

spectrométrie