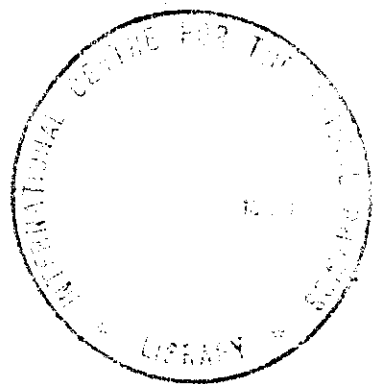




INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 589 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 400392-I

H4.SMR/193 - 33

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"ETUDE COMPARATIVE DES PROCÉDES PHOTOCHIMIQUES DE REFRIGÉRATION".

Pr. J. P. Flechon
Laboratoire de Physique
Nancy, France

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

Professeur Michel CADENE
Laboratoire d'Infrarouge
UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DU LANGUEDOC
Place e. Bataillon
34060 MONTPELLIER Cedex
Tel. 67.63.91.44 postes 427-236

Montpellier le 23 Juillet 1986

Objet: Colloque sur la Science des Matériaux
pour l'Energie (TRIESTE 1986)

Pr. FLECHON Jean
Labo. des Dépôts métalliques
Université de NANCY I
C.O. 140, 54037 NANCY Cedex

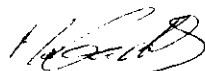
J'ai l'avantage de vous adresser le programme du
Colloque International sur la Science des Matériaux pour l'Energie
(TRIESTE Aout-Sept. 1986).

Un billet Avion ou Train, vous sera adressé par
l'Agence Air France de MONTPELLIER (Madame BER), à qui vous voudrez bien
vous adresser en cas de problème (Tel. 67 58 81 94) ou par l'Agence
TOURISME SNCF, à MONTPELLIER (Mr. LEMOAL Tel. 67 92 85 85).

Vous voudrez bien prendre contact avec Miss IANITTI,
(ou avec Monsieur HAMENDE) à l'I.C.T.P., P.O. Box 586, I-34100 TRIESTE
(ITALIE) ou par téléphone au 19-39 40 22401, pour qu'un logement vous soit
réservé.

En cas d'urgence, le Secrétariat du Colloque sera
assuré, pendant le mois d'Aout, par le Professeur AVEROUS, directeur du
G.E.S., U.S.T.L. 34160 MONTPELLIER Cedex. (Tel. 67 54 48 49 ou 67 84 19 20).

Vous remerciant par avance d'avoir accepté de
participer à ce Colloque, Je vous prie d'agréer l'expression de nos
sentiments les meilleurs.


Michel CADENE

TRES IMPORTANT: Le texte complet de votre communication dactylographié avec
originaux des figures à l'encre de chine (et photos éventuelles) devra être
remis à Monsieur le Professeur DONNADIEU dès votre arrivée au Colloque.

Etude Comparative des procédés Photothermiques de Refrigération

I chaleur latente de vaporisation.

But: expliquer l'effet
Expérience courante: éther ou le même -
Exemple de Clapeyron: ex NH_3 L.T.

cycle de Carnot: $p = \frac{dT}{T} = \frac{dP}{(u_v - u_l)}$

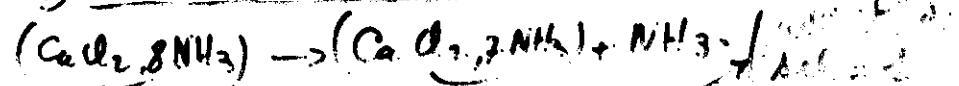
si 1 mole $PV = RT \approx \frac{dP}{L} \cdot \frac{L}{u_v - u_l} = \frac{dP}{P} \cdot \frac{L}{u_v - u_l}$

$\frac{dP}{P} = \frac{L}{RT^2} dT$ si $L \approx A - BT$

$\left\{ \begin{array}{l} L_{\text{vco}} = 606,5 - 0,695T \\ L_{\text{vco}} = 896,5 - 0,695T \end{array} \right.$ Regnault

$\ln P = -\frac{A}{RT} - \frac{B}{R} \log T + C$ 1^{re} forme

c) Dissociation d'1 ammoniaque (équilibre hétérogène)



loi d'action de masse

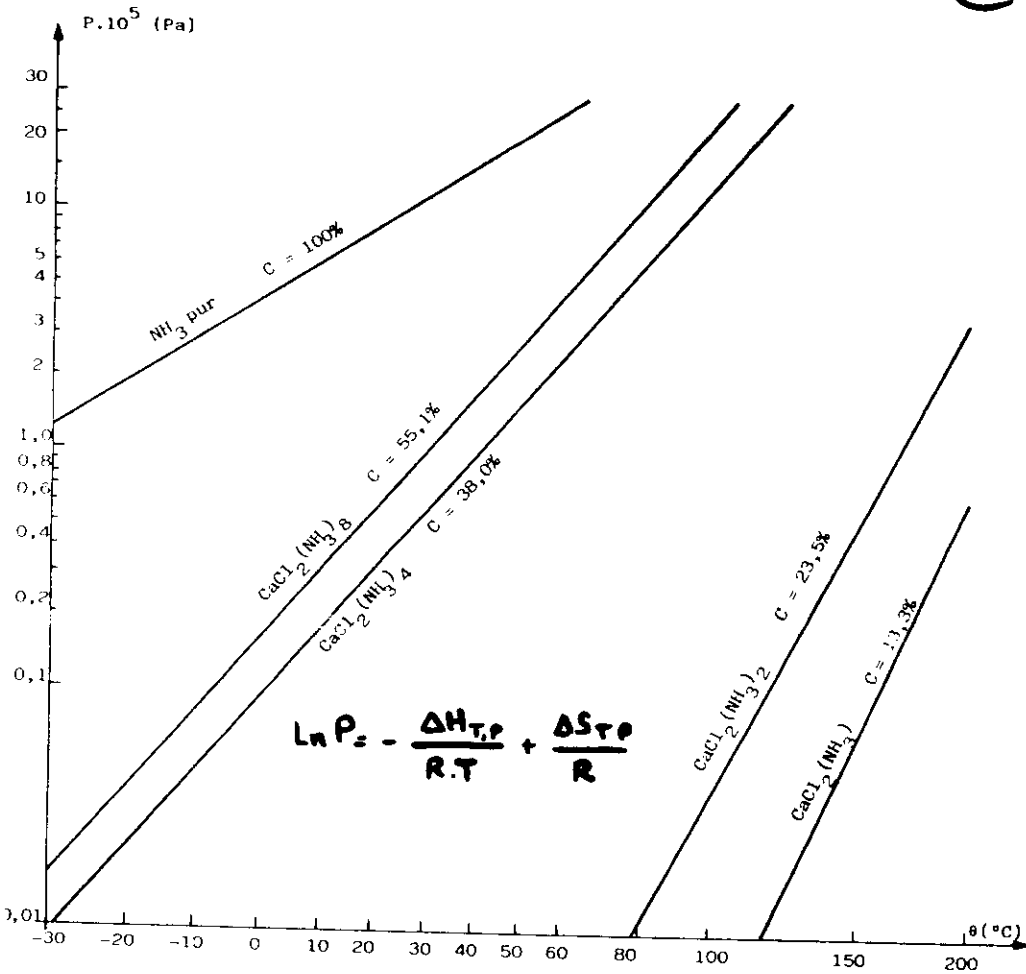
$$\frac{[P_{\text{NH}_3}]^2 \cdot [P_{\text{O}_2}]}{[P_{\text{NH}_3}]^2} = \log K_p = \log P$$

en enthalpie libre: $G = H - T \cdot S$

à T:cte $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln P$

d'où intérêt des
isothermes: $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Diagramme d'équilibre $\ln P = f(T)$ des différents ammoniacates de calcium et de NH_3 pur.



$C = 100\%: \ln P = -\frac{2770}{T} + 23,10 \quad (-30 < T < 60^\circ\text{C})$

$C = 55,1\%: \ln P = -\frac{5060}{T} + 28,23 \quad (20 < T < 60^\circ\text{C})$

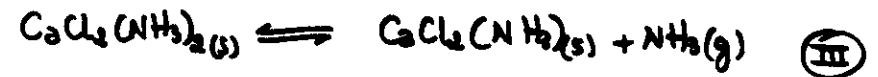
$C = 38,0\%: \ln P = -\frac{5062}{T} + 27,63 \quad (20 < T < 80^\circ\text{C})$

$C = 23,5\%: \ln P = -\frac{8100}{T} + 29,94 \quad (70 < T < 200^\circ\text{C})$

$C = 13,3\%: \ln P = -\frac{9400}{T} + 30,94 \quad (80 < T < 200^\circ\text{C})$

Variation d'enthalpie et d'entropie au cours des réactions chimiques: déduction à partir du diagramme d'équilibre $\ln P = f(T)$

Soient les réactions suivantes:



A la température moyenne $\bar{T}$ (K) de l'expérience, on tire d'après la pente des droites et l'ordonnée à l'origine des abscisses $\Delta H_{\bar{T}}$ et $\Delta S_{\bar{T}}$ (à un coefficient près):

Réaction	$\bar{T}$ (Kelvin)	$\Delta H_{\bar{T}}$ KJ.mol ⁻¹	$\Delta S_{\bar{T}}$ J.K ⁻¹
I	314	42,4	239,7
II	325	42,4	229,7
III	395	67,3	248,7
IV	412	78,2	257,2

3) Conséquences :

3l faut

$\theta \rightarrow$ capteur plan : semi-concentration
pas d'échange (gr)

$P \rightarrow$ enveloppe
résistante

NH_3 unique : étanchéité
agressivité : Cu ?? $\rightarrow$ acier

But :

fin < tous les autres

finer "matériau usique plus
"quincaillerie" poussières
concurrence les autres appareils

cas d'intervention
de l'usage

autonomie : automatisation totale
(pas de pièces mobiles : pas de
pas d'entretien

II L'appareil de recherche en vraie grandeur.

a) paramètres : $2 m^2$ - $12 kg CaH_2$ - $13 kg NH_3$
 $250 l$ éclairage : spots $E_{moyen} 1 kW m^{-2}$

$2:140^\circ C$ 9-15h horloges mesures NH_3

nous proposons facteur de qualité $Q = \frac{F \times \Delta a}{F_0 \times \Delta r}$ (écart amb. / réchauff.)

$$F = M (\theta_i - \theta_f) \quad F_0 = M_{NH_3} \times L_{vNH_3}$$

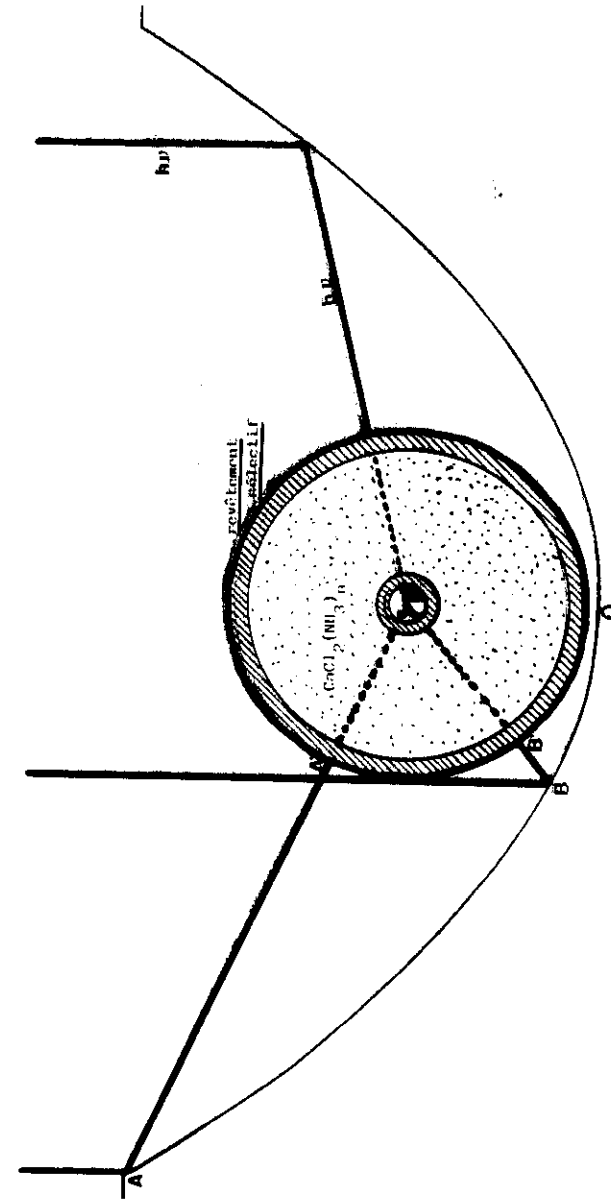
$$\eta_{cor} = \frac{F}{F_0} \quad \eta_{net} = \frac{F}{W_e} = \frac{F}{F_0} \times \frac{F_0}{W_e} = \eta_{cor} \times \eta_{général}$$

ex : $3 l NH_3 \approx 2 kg \rightarrow 700 kcal$
 $6 h \times 2 kW \times 3600$

$$\frac{4}{7} \approx 0,065 \rightarrow 6,7\%$$

b) Construction

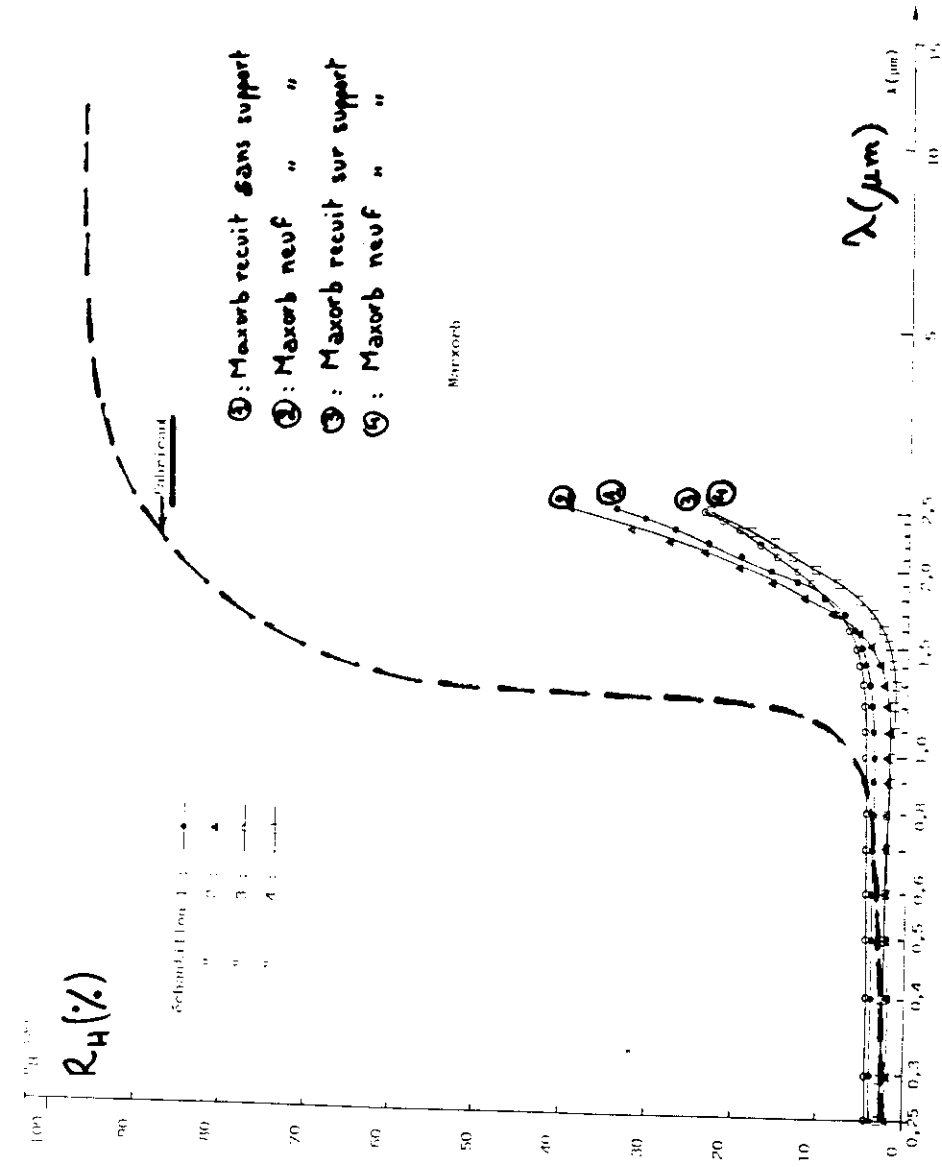
c) Résultats



Coupe transversale du capteur.

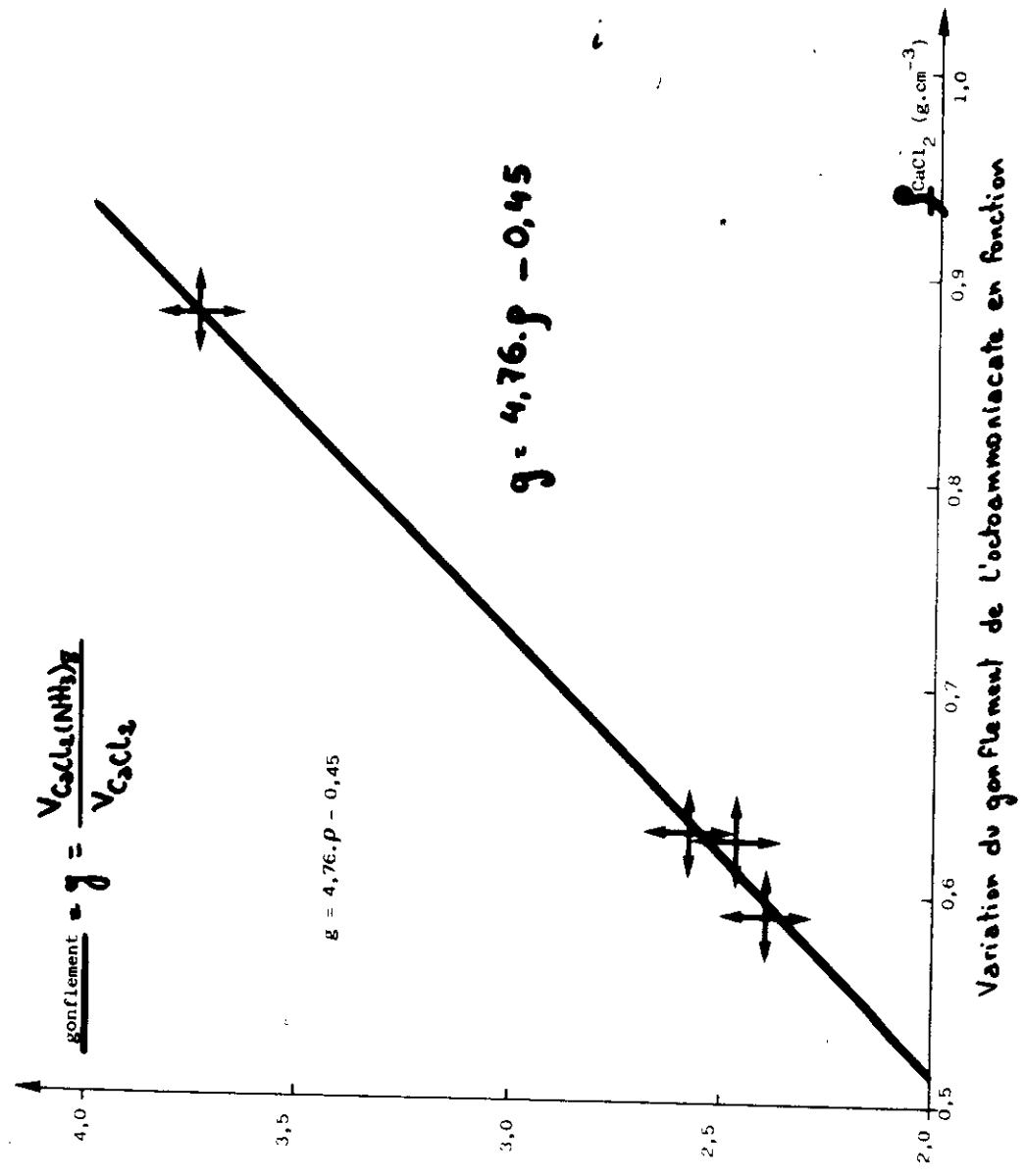
Trajet d'un rayon lumineux // à l'axe principal.

(4a)



(4b)

Variations du pouvoir réflecteur hémisphérique R_H en fonction de la longueur d'onde pour les 4 échantillons de Maxorb.



(4c)

Variation du gonflement de l'octoammoniate en fonction

Conclusion: Il n'y a absorption de NH_3 qu'au refroidissement : absorption intermittente.

Utilisation possible:

au chauffage { condenseur } réfrigérant
 { générateur } et
 au refroidissement : évaporateur pompe de chaleur.

III Réalisations: a) idée: On peut jouer sur (wet)
 1) nature du mélange binaire : liquide abs. humide
 { solide - sèche (dry)
 2) durée de l'absorption { continue ($H_2 \rightarrow$ cuivre)
 (régénération) { intermittente ex: zeolite

b) absorption continue: Chung (1963) $LiBr + H_2O$

Zuffe, Sheridan (1965)

en Australie (1970) programme expérimental

Chinnappa (1967)

Falber (1960-70)

$NH_3 - H_2O$ coll. plan dans stock

c) absorption intermittente:

(conservation de nourriture)

Phylas, Daniels (1962) $NH_3 - NaSCN$

Sargent - Beckman (1968)

Swartman Swaminathan (1970) $NH_3 - H_2O$
 (générateur et absorbeur séparés)

(glace) Bromberg et Fox (1957): $NH_3 - H_2O$
 miroir cylindro-parabolique

Eggers - Lura (1976): $NH_3 - CaCl_2$ (abs. sèche)

(adsorption) Meunier (Orsay) zeolite - eau:

B) Absorption humide.

I But: a) étude comparative de 2 couples frigorigènes

liquides | $NH_3 - H_2O$ perspective: emploi
 $NH_3 - CNNaS$ possible en Z. Tropicale

b) Raisons: 1) chercher le couple le plus rentable

ou: appréciations divergentes

ex:

	$NH_3 - H_2O$	$NH_3 - NaSCN$
Swartman COP	0,05 - 0,14	0,11 - 0,27
Eggers - Lura COP	0,10	0,08
(bouilllement 120°C)		

 Les expliquer.

2) chercher les limites d'emploi f (lieu d'installation)

II Méthode: a) sur 24h: 2 équilibres essentiels

15h: $T_{\text{bouilllement}}$ la + élevée }
 lever du soleil: _____ } bas

b) associer à schéma le diagramme ($\frac{1}{T}$, $\log$)



c) Les températures en Z.T

T_{mb} 20°C 25°C 30°C (ambiante nuit)
 T_{me} -10 (évaporateur)
 T_{pb} 90 100 110 120 140
 T_{mc} 30 40 50 (condenseur)

II Étude sur un exemple.

a) températures et diagramme $\frac{1}{T}, \log P$

passer de $C_{\min}$ à 15h
à $C_{\max}$ au lever du soleil

ΔC : $\rightarrow$ liquide frigorigène utilisable f (Température de milieu)

b) Qualités d'un "bon diagramme"

1) forte pente des isothermes (isothermes)

faible $\Delta T \rightarrow \Delta P$ fort à C est

2) réseau serré

faible $\Delta T \rightarrow \Delta C$ fort à P est

c) Le diagramme $NH_3 - NaSCN$

1) Le travail de Blytas et Daniels

(physico-chimistes)

2) pour entiers le diagramme $(\frac{1}{T}, \log P)$

Le comparer à celui de $NH_3 - H_2O$

d) Résultats comparés des 2 binaires

1) données: B: $110^\circ C \rightarrow 30^\circ C$ C: $40^\circ C$ E: $-10^\circ C$

2) les 2 couples

2 kg 500 $\left\{ \begin{array}{l} H_2O \rightarrow 0,6 \text{ kg } NH_3 \rightarrow 120 \text{ K frigorigères} \\ NaSCN \rightarrow 0,36 \text{ — } \rightarrow 72 \text{ — } \end{array} \right.$



m

IV Thermostatique et thermocinétique.

a) Analogie avec l'étude des capteurs

La brièveté de la durée de l'insolation conditionne la mise en œuvre de toutes les applications de l'énergie solaire.

b) Conséquences en réfrigération:

2 stades d'étude nécessaires:

Thermostatique de la réfrigération:

Établissement préalable des diagrammes $(\frac{1}{T}, \log P)$

pour le couple frigorigène. (diagrammes thermodynamiques)

But: Connaître les limites des possibilités des couples. (Analogie avec les capteurs plans $G = 5, T_e^4$)

Thermocinétique de la réfrigération.

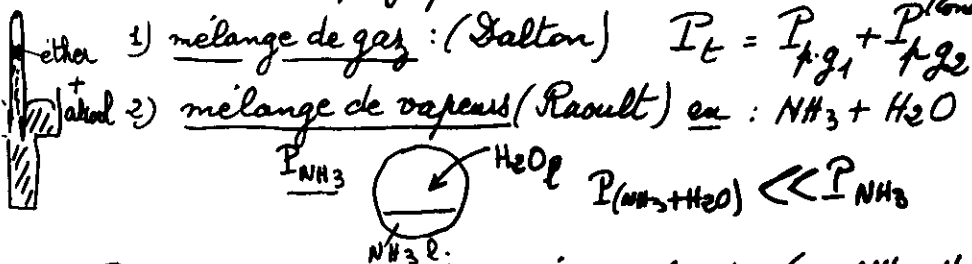
On ne peut jamais atteindre les limites prévues par les diagrammes.

2 types de cinétique

$\left\{ \begin{array}{l} \text{celle de la libération de frigorigène (jour)} \\ \text{— réabsorption — (nuit)} \end{array} \right.$

II Principe de la réfrigération à absorption (9)

a) le phénomène physique : Lois de Dalton et de Raoult.



La Pression au-dessus d'un mélange, binaire (ex : $NH_3 + H_2O$) est $\ll$ Pression du corps le plus volatil.

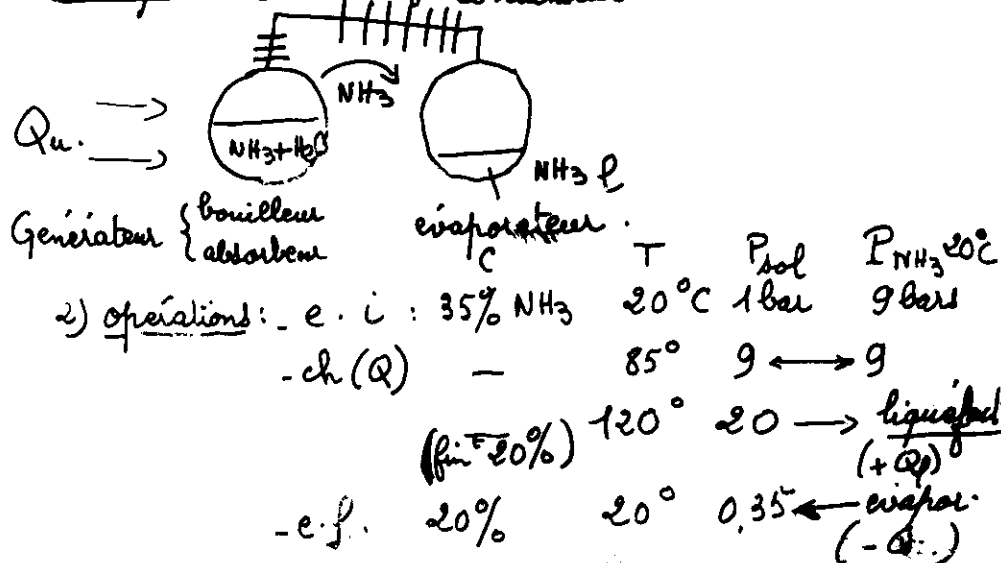
3) Traduction de cette propriété :

Les diagrammes ($\frac{1}{T}$, $\log P$)

ex : diagramme de Potryjakovic et Wuckers ($NH_3 + H_2O$)

(IIF)

Exemple : 1) montage



NH_3 l s'évapore en prenant Q_e à l'évap dont $T \downarrow$
 NH_3 g se dissout - dégageant Q_{ch} dans le bouilleur - $T \uparrow$

c) Adsorption et absorption solide (sèche ou chimique)

I Absorption solide : s'il y a réaction X entre l'absorbant et l'absorbé.

Intérêt : Prop solide $\rightarrow 0 \rightarrow$ pas de rectification.

Interface solide gaz $>$ liquide-gaz

Inconvénient : gonflement de l'absorbant.

Conditions : Il faut

Jour au chauffage : $P_g \gg P_c$ pour $\theta_g < 200^\circ C$

Nuit au refroidissement : $P_g < P_c$ pour $\theta_g > \text{ambiante}$

(ou au générateur : l'absorption dégage Q .)

donc $\theta_g \rightarrow > \text{ambiante}$

cinétique d'absorption assez rapide ~ 10 à 12 h.

II Exemples de couples

ne pas oublier que : la réfrigération solaire est destinée aux pays tropicaux :

$\theta_{amb} \left\{ \begin{array}{l} 43^\circ C \text{ jour} \\ 30^\circ C \text{ nuit} \end{array} \right\}$ normes de l'O.M.S

et que l'absorption est exothermique