HAL
open science

Etude rhéologique et thermique d'une boucle de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates

J. Oignet, P. Clain, S. Jerbi, Anthony Delahaye, L. Fournaison, P. Haberschill

To cite this version:

J. Oignet, P. Clain, S. Jerbi, Anthony Delahaye, L. Fournaison, et al.. Etude rhéologique et thermique d'une boucle de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates. 14ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2013), Oct 2013, Lyon, France. 8 p. hal-01511170

HAL Id: hal-01511170

https://hal.science/hal-01511170v1

Submitted on 20 Apr 2017

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.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 - 2013
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

Etude rhéologique et thermique d'une boucle de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates

OIGNET Jérémy[a*], CLAIN Pascal[a], JERBI Salem[a], DELAHAYE Anthony[a], FOURNAISON Laurence[a] et HABERSCHILL Philippe[b]

[a] LGP2ES (EA 21) – Irstea GPAN

1 rue Pierre Gilles de Gennes. CS 10030 Antony, 92761 cedex, France

[b] Institut National des Sciences Appliquées

20 Avenue Albert Einstein Villeurbanne, 69621, France

Résumé

Les fluides réfrigérants classiques sont néfastes pour l'environnement en raison de leur potentiel de réchauffement global (GWP), c'est pourquoi leur utilisation doit être réduite. L'une des solutions est d'employer des fluides frigoporteurs diphasiques, comme les coulis d'hydrates, pour transporter le froid. Le travail réalisé a pour objectif d'étudier les propriétés rhéologiques et thermiques des coulis de CO_2. Le dispositif expérimental est constitué d'une boucle pilote permettant la circulation des fluides. Les hydrates sont formés par refroidissement à des températures de l'ordre de 275 K et des pressions allant jusqu'à 3 MPa. Les coefficients d'échange thermique locaux et moyens du coulis ont également été évalués par l'utilisation d'un tube chauffant. La rhéologie a montré que le coulis présentait un comportement de type rhéofluidifiant pour des fractions d'hydrates en volume allant jusqu'à 22 %. L'étude thermique a quant à elle montré que le coulis présentait des coefficients d'échange locaux de l'ordre de 2900 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour une fraction en hydrates de 19 %, ce qui est supérieur à l'eau et légèrement plus élevé que le coulis de glace. Ainsi, ces résultats permettent de mettre en évidence les bonnes capacités du coulis d'hydrates à stocker, à véhiculer et à restituer l'énergie emmagasinée.

Mots-clés : Hydrates, Coulis, CO_2, Rhéologie, Thermique.

1. Introduction

De nos jours, le respect et la protection de l'environnement sont un des principaux enjeux de société, de même que la diminution de la consommation énergétique des procédés technologiques. Dans le domaine du froid, pour la climatisation domestique et le stockage alimentaire, cette consommation représente plus de 15 % de la dépense électrique, que ce soit en France ou à l'échelle mondiale. De plus, il est souvent difficile de concilier efficacité énergétique et respect de l'environnement. Depuis plusieurs années les fluides frigorigènes font débat pour leur impact sur l'atmosphère. Certains détruisent la couche d'ozone et d'autres sont considérés comme gaz à effet de serre participant au réchauffement climatique. Depuis quelques années, en réfrigération secondaire, un nouveau type de fluide est étudié pour limiter l'usage des fluides frigorigènes : le coulis d'hydrates de CO_2. C'est un mélange diphasique composé d'une phase solide, des particules à changement de phase en suspension dans une phase liquide servant de fluide de transport. Ils possèdent une forte densité énergétique pouvant aller jusqu'à 500 kJ/kg. En comparaison, la chaleur latente de fusion de la glace est de 333 kJ/kg. Ils se présentent sous la forme de structures cristallines comparables à de la glace possédant la capacité de piéger une molécule de gaz comme le CO_2 sous pression et à des températures positives (Mao et al. 2007), (Koh et al. 2012). Ils permettent ainsi de combiner à la fois respect de l'environnement et performances énergétiques importantes.
Les études réalisées à Irstea au cours de ces dernières années (Marinhas et al. 2007; Delahaye et al. 2008), (Delahaye et al. 2011) sur le coulis d'hydrates de CO_2 ont permis de montrer son intérêt majeur en tant

[*] Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : jeremy.oignet@irstea.fr

que fluide frigoporteur. L'objectif du présent article est de caractériser les propriétés rhéologiques et thermiques du coulis d'hydrates de manière à pouvoir d'une part déterminer expérimentalement les différents paramètres de son écoulement tel que sa viscosité, puis de les comparer au modèle semi-empirique de type Herschel-Bulkley afin de vérifier sa validité. D'autre part, évaluer la capacité du coulis à restituer la chaleur qu'il absorbe en déterminant ses coefficients d'échange thermique. Ces études ont été réalisées sur un dispositif dynamique constitué d'un réacteur agité et d'une boucle de circulation. Ce dispositif expérimental permet de former des coulis d'hydrates concentrés jusqu'à 25 % de fraction solide volumique et d'étudier les coefficients d'échange locaux via un tube chauffé par effet joule.

2. Matériel et méthodes

De manière à étudier le coulis d'hydrates, une boucle pilote a été montée afin de réaliser les différents travaux mentionnés précédemment. (Jerbi et al. 2010). Elle se compose d'un réacteur permettant de générer le coulis d'hydrates couplé à une boucle de circulation afin de permettre son écoulement. Différents instruments de mesure sont associés à la boucle dont un tube chauffant pour mesurer les coefficients d'échange thermique.

2.1 Système réacteur + boucle

Le réacteur est en acier inoxydable d'un diamètre de 27.3 cm sur une hauteur de 49.5 cm et possède des parois d'une épaisseur de 5 mm. Il possède un volume de 26.4 l et une pression de fonctionnement limité à 3.5 MPa. Une double enveloppe lui est associée pour permettre la circulation du fluide réfrigérant venant du groupe froid, nécessaire à la réfrigération du réacteur permettant la formation des hydrates. Le tout est recouvert d'une couche d'isolant de type Armaflex afin d'isoler thermiquement le système de l'environnement. La boucle expérimentale est constituée d'éléments tubulaires standards en acier inoxydable de diamètre intérieur D_{int} = 7,74 mm, et de diamètre extérieur D_{ext} = 9,52 mm. La boucle est reliée au réacteur par un système de vannes qui permet de fonctionner en réservoir fermé, en boucle fermée, ou bien avec les deux connectés. Le fluide circule grâce à une pompe 220-type Axflow Micro Pump (pression différentielle 0,4 MPa, pression statique 10 MPa) à vitesse réglable. Un échangeur de chaleur relié à un Vulcatherm est également associé à la boucle dans le but de simuler un apport de chaleur au système afin de pouvoir quantifier l'énergie relâchée lors de la dissociation des hydrates. Le schéma du système boucle-réacteur est représenté sur la figure 1 ci-dessous.

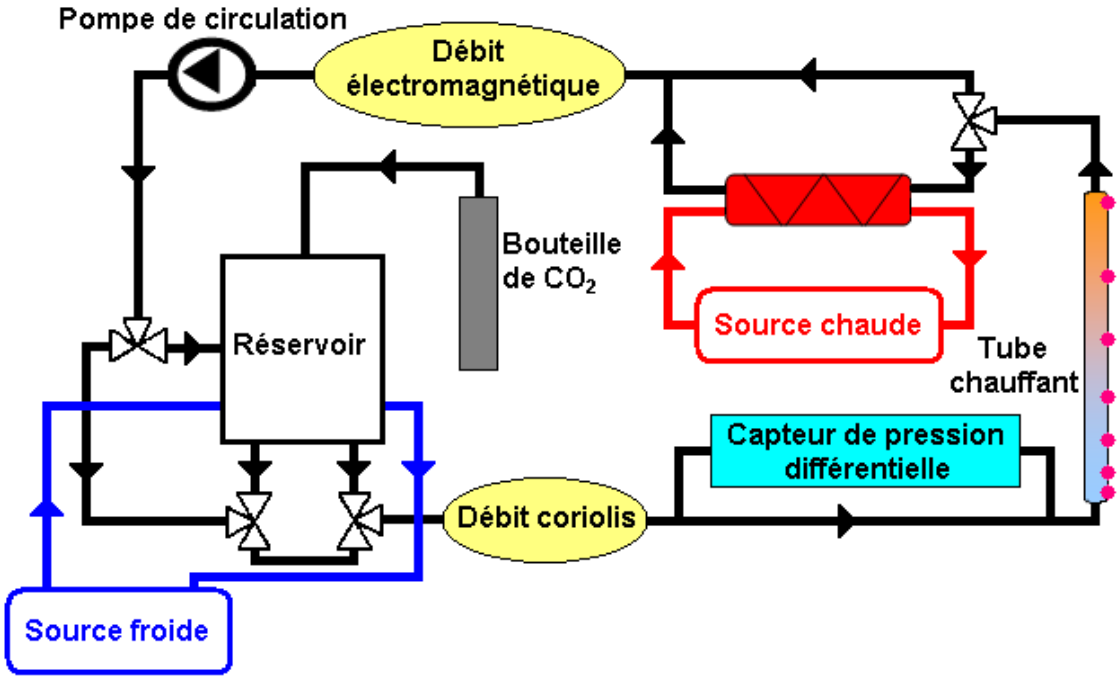

Figure 1. Schéma simplifié de la boucle pilote

2.2 Tube chauffant

Il s'agit d'un dispositif inséré sur la boucle de circulation mesurant 620 mm de long et ayant pour but de mesurer les coefficients de transfert de chaleur locaux, ce qui permet d'avoir une approche plus fine des échanges thermiques. Ce dispositif permet ainsi de caractériser les coefficients d'échange selon le type de régime d'écoulement (établi, transitoire) afin de déterminer la zone d'établissement thermique. Des travaux réalisés précédemment (Ionescu et al. 2007) ont ainsi pu montrer qu'il était possible de déterminer les coefficients d'échange locaux et moyens sur un tube chauffé par effet Joule. Le principe consiste à faire passer un courant électrique sur la surface du tube de manière à chauffer les parois de ce dernier. Ce chauffage génère une différence de température entre le tube et le coulis d'hydrates qui est mesurée par sept thermocouples répartis sur toute la longueur du tube chauffant. Le schéma de fonctionnement est montré sur la figure 2 ci-dessous.

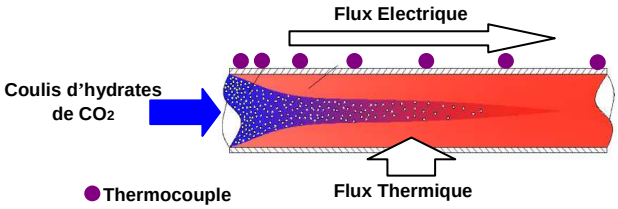

Figure 2. Coulis d'hydrates traversant un tube chauffé par un flux thermique

2.3 Etude rhéologique

Comme décrit précédemment, un coulis d'hydrates est composé d'une phase solide en suspension dans une phase liquide de transport. Pour maitriser les propriétés d'écoulement du coulis, il est important de connaitre l'impact des hydrates sur la circulation du fluide. Pour cela, un modèle empirique a été mis en place et une étude rhéologique du coulis a été menée, afin d'en déduire les pertes de charge dues aux frottements le long des canalisations, mais aussi être capable de déterminer la viscosité apparente du fluide (Mayoufi et al. 2010). Le coulis est généré par refroidissement : les hydrates se forment par rupture de surfusion à des températures de l'ordre de 275 K et des pressions supérieures à 1.5 MPa. Durant l'expérimentation, les températures, pressions, pertes de charges et débits sont enregistrés via un ensemble de capteurs équipant le système. La caractérisation rhéologique est basée sur le principe du viscosimètre capillaire. Les hypothèses associées à cette méthode concernent le régime d'écoulement qui doit être laminaire, le glissement à la paroi, négligeable et le fluide doit être incompressible. Dans ces conditions, les paramètres rhéologiques comme la contrainte de cisaillement à la paroi τ_p (Pa) et la vitesse de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_p$ (s^{-1}) peuvent être déterminés à partir de l'équation de Rabinowitsch et Mooney (Skelland 1966) qui après traitement permet d'obtenir :

$$\tau_p = \frac{D}{4}\frac{\Delta P}{L} \tag{1}$$

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3n+1}{4n}\,\frac{8\,u_d}{D} \tag{2}$$

$$n = \frac{\partial\left(\ln \tau_p\right)}{\partial\left(\ln \frac{8u_d}{D}\right)} \tag{3}$$

Dans ces équations, u_d ($m.s^{-1}$) caractérise la vitesse de l'écoulement, D (m) représente le diamètre de la boucle, L (m) la longueur sur laquelle est mesurée la perte de charge ΔP (Pa) par un capteur de pression différentielle. Afin de caractériser le coulis d'hydrates, le modèle semi-empirique d'Herschel-Bulkley a été mis en place à l'aide des paramètres mentionnés précédemment et peut s'écrire de la manière suivante:

$$\tau_p = \tau_0 + k\,\dot{\gamma}_p^{\,n} \tag{4}$$

Dans cette relation, τ_0 (Pa) représente la contrainte de cisaillement minimale (contrainte seuil), k (Pa.s^{-1}), l'indice de consistance du fluide et n (sans dimension) son indice de comportement. Si (0 < n < 1), le fluide est dit rhéofluidifiant. A l'inverse, si (n > 1), il est dit rhéoépaississant. Il sera alors utile de vérifier si ce modèle est pertinent pour représenter les données de viscosités issues de l'expérimentation.

2.4 Détermination des coefficients d'échange thermique

Les coefficients d'échange thermique locaux sont déterminés expérimentalement à partir du flux de chaleur imposé à la paroi par l'alimentation électrique $\dot{Q}_{a\lim}$, de la différence entre la température de paroi T_p mesurée par chacun des sept thermocouples et la température du fluide T_f. Deux PT 100 sont installés à l'entrée et à la sortie du tube pour mesurer la température moyenne du coulis d'hydrates et ainsi en déduire le coefficient d'échange thermique moyen.

$$h_{loc} = \frac{\dot{Q}_{a\lim}}{2\,\pi\, r\, L\left(T_p - T_f - \Delta T_p\right)} \tag{5}$$

Avec r, le rayon du tube et L, sa longueur totale (m). ΔT_P, représente la différence de température au travers de la paroi. Elle est calculée en intégrant l'équation locale de la conduction de la chaleur en supposant une source volumique de chaleur uniformément répartie. Il est alors possible de la déterminer à l'aide de la relation suivante.

$$\Delta T_p = \left[\frac{\dot{Q}_{a\lim}}{4.\pi.\lambda_{inox}.L}\right].\left[\frac{\xi\left(1-\ln\xi\right)-1}{1-\xi}\right] \tag{6}$$

Où ξ représente le rapport au carré du diamètre extérieur sur le diamètre intérieur du tube. Ainsi, le coefficient d'échange moyen est égal à la somme des coefficients d'échange locaux une fois que l'équilibre thermique est atteint, c'est à dire lorsque le coefficient d'échange local devient constant le long du tube chauffé.

3. Résultats et discussions

3.1 Modèle rhéologique

Lors de cette étude, les différents paramètres permettant de former le modèle d'Herschel-Bulkley, sont déterminés, comme l'indice de comportement n et l'indice de consistance k. Une fois ces données recueillies, il est alors possible de proposer une représentation du modèle en traçant un rhéogramme et en déterminant les valeurs de viscosité apparente. Une fois le modèle développé, une comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues lors des manipulations est réalisée afin de vérifier la pertinence du modèle. Expérimentalement, une fois les hydrates formés par refroidissement, différents paliers de débit d'écoulement sont appliqués par variation de la puissance de la pompe allant de 100 % à 15 % de la pleine échelle. Les différentes valeurs de pertes de charge et de vitesse d'écoulement sont alors mesurées via le capteur de pression différentielle et le débitmètre. A partir de ces données, il est alors possible d'en déduire l'évolution de l'indice de comportement n et de consistance k, visible sur la figure 3 ci-dessous.

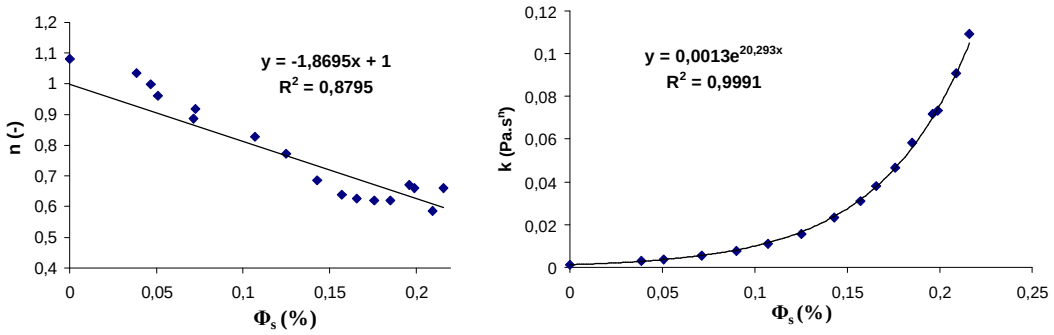

Figure 3. Evolution de l'indice de comportement à gauche et de consistance à droite.

Après avoir vérifié que la contrainte seuil est nulle à la paroi, avec les valeurs d'indice de comportement et de consistance calculées précédemment, il est alors possible d'écrire le modèle d'Herschel-Bulkley de la manière suivante, qui se réduit à un modèle d'Ostwald-de Waele (loi puissance) :

$$\tau_p = 0{,}0013 e^{20{,}29\phi_s} \dot{\gamma}_p^{\,-1{,}87\phi+1} \tag{7}$$

Le rhéogramme du coulis d'hydrates de CO_2 peut alors être tracé pour différentes fractions d'hydrates, comme le montre la figure 4 ci-dessous.

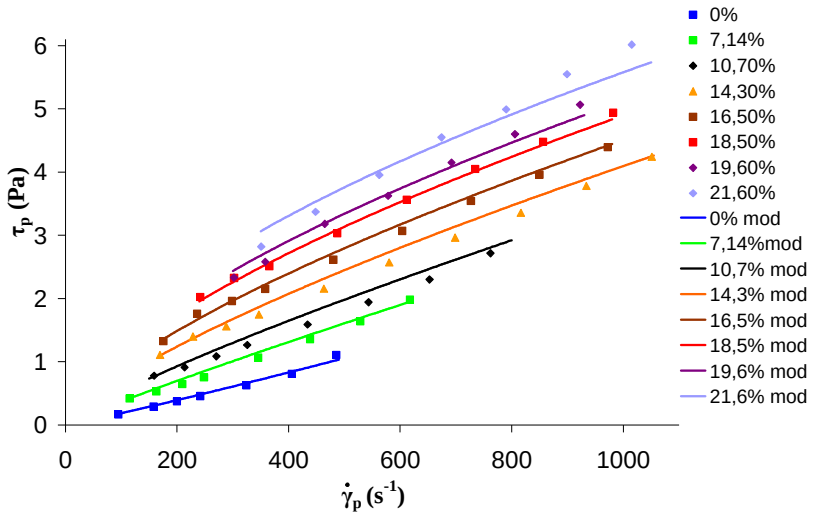

Figure 4. Rhéogramme du coulis d'hydrates de CO_2.

L'observation principale concerne le bon accord entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Ceci tend à montrer que, sous certaines conditions, ce modèle est adapté pour déterminer les paramètres rhéologiques du coulis d'hydrates de CO_2. Les valeurs de viscosité, calculées par le rapport de la contrainte sur la vitesse de cisaillement, exprimées en mPa.s, sont alors représentées dans le tableau ci-dessous.

Table 1 Données de viscosité (mPa.s) pour différentes vitesses et fractions solides.

Vitesse de cisaillement	Fraction solide volumique				
$\gamma_w(s^{-1})$	Φ_s=0%	Φ_s=10,7%	Φ_s=14.3%	Φ_s=18.5%	Φ_s=21.6%
100	1.9	5.2	7.3	11.1	14
200	1.9	4.6	6.2	8.7	10.5
400	2.0	4.1	5.2	6.8	7.9
800	2.2	3.6	4.3	5.3	5.9
1000	2.2	3.5	4.1	4.9	5.4

Une comparaison peut être faite entre ces valeurs et celles obtenues pour d'autres systèmes employant les coulis d'hydrates de CO_2. Les viscosités obtenues par (Delahaye et al. 2008) à partir d'une formation d'hydrates par injection de gaz au sein d'une boucle seule sont supérieures à celles obtenues pour ce travail. Cette différence de viscosité peut provenir du montage expérimental. En effet, le dispositif utilisé dans le cadre de cette étude comprend un réacteur de formation équipé d'un agitateur. Cette agitation continue permet d'homogénéiser le coulis limitant ainsi l'agglomération d'hydrates, ce qui peut favoriser l'écoulement. Les viscosités obtenues sont donc plus faibles que celles réalisées par (Delahaye et al. 2008), qui disposait d'une boucle de circulation sans réacteur. Afin de poursuivre l'étude rhéologique sur

le coulis d'hydrates, il est possible d'utiliser sur la boucle plusieurs sections de diamètres différents afin de vérifier l'hypothèse liée au glissement à la paroi.

3.2 Approche thermique

Pour l'étude des coefficients d'échange thermique locaux, on utilise la méthode du tube chauffant décrite précédemment. La méthode de détermination des coefficients d'échange thermique locaux par le tube chauffant a tout d'abord été validée dans la boucle pilote avec un écoulement d'eau. Les essais sont réalisés pour différents flux uniformes de chaleur imposés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5. Quelque soit le régime d'écoulement, laminaire ou turbulent, on observe une décroissance importante du coefficient d'échange local à l'entrée du tube (jusqu'au second thermocouple), suivie par une zone avec une valeur quasi constante. Cette évolution classique souligne la présence d'une longueur d'établissement thermique qui, dans le cas présent est relativement courte.

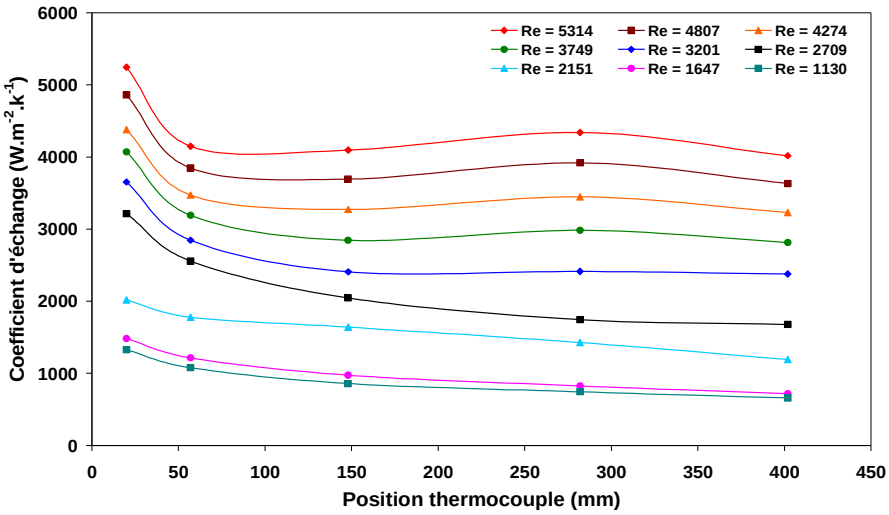

Figure 5. Coefficient d'échange local pour l'eau en fonction de la position des thermocouples le long du tube

Concernant l'étude des coulis d'hydrates, des essais préliminaires ont été menés afin de déterminer la limite de fonctionnement en continu du système. En effet, en raison des différences de transfert thermique entre le réacteur agité et le tube chauffant, un compromis a du être trouvé entre les différents paramètres opératoires afin d'éviter un échauffement excessif du coulis lors des essais. Afin de pouvoir réaliser des mesures en régime permanent, les premiers essais ont ainsi été réalisés à faibles flux de chaleur dans le tube chauffant, avec des intensités de 40 A et 60 A. La température de la chambre froide dans laquelle se trouve la boucle expérimentale a été abaissée à 2°C et la température de consigne du groupe froid à -4°C. Ainsi, le coulis d'hydrates n'a subi qu'un échauffement limité sur des temps d'essai de l'ordre de 50 min, soit 10 plateaux de débits de 5 mn chacun. Par la suite, des essais ont été réalisés avec des intensités plus importantes de 90 A et 120 A pour les mêmes conditions opératoires, mais avec des plateaux de débits réduits à 2 mn, soit des temps d'essai globaux de 20 mn. Ainsi, la température du coulis d'hydrates entre l'entrée et la sortie du tube chauffant varie de moins de 1°C, ce qui peut être considéré comme un régime quasi-établi. La figure 6 présente l'évolution des coefficients d'échange locaux pour différents Reynolds avec un coulis contenant 13 % d'hydrates à l'entrée du tube chauffant et pour une intensité de 90 A. De même que pour le fluide monophasique, une diminution du coefficient d'échange local à l'entrée du tube suivie d'une évolution quasi-constante est observée. Ainsi, le coefficient d'échange thermique local à la sortie du tube est d'autant plus important que le nombre de Reynolds est élevé. On observe que ce coefficient d'échange local varie de 1300 à 2700 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour un nombre de Reynolds variant de 917 à 4149.

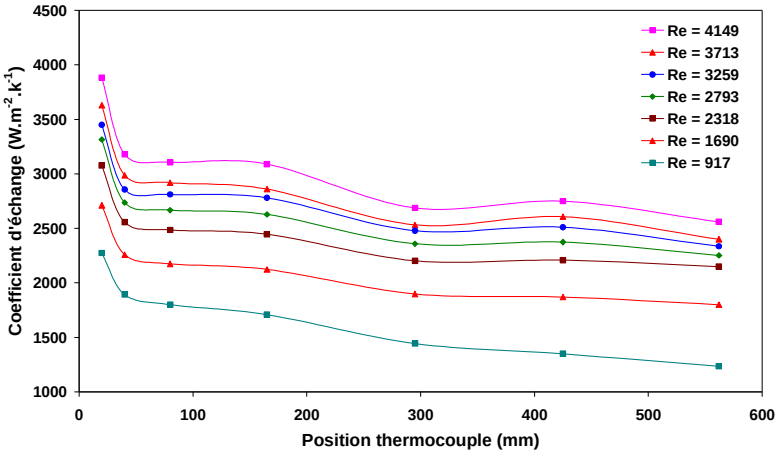

Figure 6. Coefficient d'échange local pour un coulis d'hydrates de $C0_2$ de 13 %

La figure 7 montre la variation du coefficient d'échange thermique local pour différentes fractions solides et intensités pour un nombre de Reynolds de 2400. On observe que le coefficient d'échange augmente avec la concentration en particules d'hydrates de CO_2. Pour une même intensité de 90A, une nette amélioration du coefficient d'échange par rapport à l'eau est observée avec un coulis de 13 %. Dans la zone établie, le coefficient d'échange est de 1778 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour l'eau contre 2148 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour le coulis, soit un facteur 1,20 d'écart. Concernant le rapport entre la fraction solide de 13 % et 18,81 %, le coefficient d'échange augmente d'un facteur de 1,35.

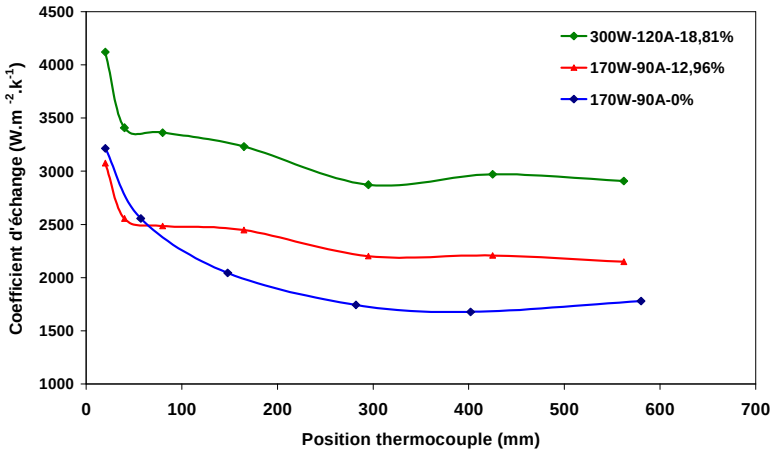

Figure 7. Coefficient d'échange local pour différentes intensités et fractions solide d'un coulis d'hydrates de $C0_2$.

Conclusion

Les études rhéologiques et thermiques réalisées ont pu montrer un comportement rhéofluidifiant du coulis d'hydrates de CO_2 pour une gamme de fractions allant de 0 % à 22 % en volume à des pressions de l'ordre de 3 MPa et des températures d'environ 275 K, avec des viscosités apparentes inférieures à 15 mPa.s dans la gamme de fractions d'hydrates étudiées. De plus, il a été montré que le modèle semi-empirique d'Herschel-Bulkley réduit à l'expression d'Ostwald-de Waele (loi puissance) était adéquat pour déterminer les valeurs de viscosités. L'étude thermique par la méthode du tube chauffant a permis de caractériser les coefficients d'échange locaux du coulis d'hydrates de CO_2 en écoulement. Ces résultats en première approche permettent de représenter l'évolution du coefficient d'échange le long du tube avec une augmentation par rapport à l'eau d'un facteur 1,2 pour un coulis à environ 13 % d'hydrates et d'un facteur de 1,6 pour un coulis à environ 19 % d'hydrates. Ces résultats montrent que le coulis d'hydrates de CO_2 possède des propriétés intéressantes pour la réfrigération secondaire en tant que fluide frigoporteur.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 - 2013
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

Références

Delahaye A., L. Fournaison, S. Jerbi et N. Mayoufi, 2011, Ind. Eng. Chem. Res. 50, 8344-8353.
Delahaye A., L. Fournaison, S. Marinhas et M.C. Martinez, 2008, Chem. Eng. Sci. 63, 3551-3559.
Ionescu C., P. Haberschill, I. Kiss et A. Lallemand, 2007, Int. J. Refrig. 30, 970-977.
Jerbi S., A. Delahaye, L. Fournaison et P. Haberschill, 2010, Int. J. Refrig. 33, 1625-1631.
Koh C.A., A.K. Sum et E.D. Sloan, 2012, J. Nat. Gas Sci. Eng. 8, 132-138.
Mao W.L., C.A. Koh et E.D. Sloan, 2007, Physics Today 60, 42-47.
Marinhas S., A. Delahaye et L. Fournaison, 2007, Int. J. Refrig. 30, 758-766.
Mayoufi N., D. Dalmazzone, W. Furst, A. Delahaye et L. Fournaison, 2010, J. Chem. Eng. Data 55, 1271-1275.
Skelland A.H.P., 1966, Non-newtonian flow and heat transfer. John Wiley & sons Inc, New York.

Rheological and thermal study of a secondary refrigeration loop by hydrate slurry

OIGNET Jérémy[a*], CLAIN Pascal[a], JERBI, Salem[a], DELAHAYE Anthony[a], FOURNAISON Laurence[a] and HABERSCHILL Philippe[b]

[a] LGP2ES (EA 21) – Irstea GPAN
1 rue Pierre Gilles de Gennes. CS 10030 Antony, 92761 cedex, France

[b] Institut National des Sciences Appliquées
20 Avenue Albert Einstein Villeurbanne, 69621, France

Abstract

Conventional refrigerant fluids are harmful to the environment due to their GWP and thus it is necessary to reduce their use. One of the solutions could be to employ secondary refrigerant fluids, such as CO_2 hydrate slurry. In this context, the aim of this work is to carry out a rheological and thermal study on CO_2 hydrate slurry. The experimental device is composed of a pilot loop in which the hydrate slurry is studied. Gas hydrates are formed under positive temperatures and pressures up to 3 MPa. Furthermore, the local and global heat transfer coefficients are also evaluated. Rheology revealed that slurry has a rheofluidifiant behavior between 0 % and 22 % of hydrate volume fraction. Thermal study showed that the slurry has a local heat transfer coefficient of around 2900 $W.m^{-2}.K^{-1}$ for 19 % of hydrate volume fraction. That value is higher than that of single phase water and slightly higher of ice slurry. These results point out the strong potential of hydrate slurry for energy storage and transfer.

Keywords : Hydrates, CO_2, Slurry, Rheological, Thermal.

[*] Authors(s) to whom the correspondence should be sent : jeremy.oignet@irstea.fr