

## REFRIGERATION SOLAIRE PAR PHOTOTHERMIE: PREMIERS RESULTATS D'UN APPAREIL REEL

J. FLECHON, F. MACHIZAUD, K. BENHAMMOU et G. GODMEL

*Laboratoire de Physique des Dépôts Métalliques, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cédex (France)*

(Reçu le 26 mars 1984)

### Résumé

Après un an d'essais systématiques au laboratoire, nous exposons les premiers résultats relatifs à la thermocinétique d'une installation frigorifique solaire à absorption solide utilisant le couple ( $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ ) utilisable en zone tropicale. L'énergie solaire est simulée par un ensemble de spots lumineux très faiblement divergents et délivrant une puissance constante de  $1 \text{ kW m}^{-2}$ . Nous décrivons, durant le fonctionnement de l'appareil, l'évolution des paramètres physiques des trois organes principaux qui le composent: absorbeur + générateur, condenseur et évaporateur. Nous en déduisons que la température d'ébullition de l'ammoniac dans l'évaporateur suit une loi de la forme  $\theta_{\text{évap}} = ae^{-t/\tau} + b$ .

### Summary

After one year of systematic tests in the laboratory, we present the first results relative to the thermokinetics of a solar cooling plant with solid absorption using the couple ( $\text{CaCl}_2, \text{NH}_3$ ) which can be used in a tropical zone. The solar energy is simulated by a battery of very weakly divergent spotlights, giving a constant power of  $1 \text{ kW m}^{-2}$ . While the apparatus was functioning we observed the evolution of the physical parameters of the three principal parts which form it: generator + absorber, condenser and evaporator. We deduce that the boiling temperature of the ammonia in the evaporator follows a law of the form  $\theta_{\text{evap}} = ae^{-t/\tau} + b$ .

---

### 1. Introduction

L'objet du présent travail se situe dans un ensemble d'études sur la réfrigération solaire par photothermie.

En effet, après avoir examiné les performances comparées de plusieurs couples frigorigènes adaptés à la zone tropicale [1] puis les pertes thermiques d'un système réfrigérant situé en milieu torride [2], nous avons constaté que l'emploi de capteurs plans ne conduisait pas à des températures de travail suffisamment élevées pour tirer de ces couples un nombre pratiquement exploitable de frigories [3]. Ces capteurs présentent d'ailleurs d'autres inconvénients liés à la tenue en pression de larges surfaces [4].

Pour ces deux raisons, nous nous sommes orientés vers l'emploi de capteurs cylindro-paraboliques à semi-concentration dont nous avons précisé les performances [5].

Il nous est apparu que le couple ( $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ ) [6] semblait le mieux adapté aux exigences climatiques rigoureuses des pays tropicaux. Nous en avons tracé un réseau [1] à l'aide d'un appareil de laboratoire.

Le comportement des ammoniacates de calcium nous engageait alors vers la réalisation d'un appareil de taille réelle, soit un caisson réfrigérant de 250 litres relié à un capteur de  $2 \text{ m}^2$  qui, sur le terrain, devra s'étendre davantage soit  $6 \text{ m}^2$  environ.

Nous présentons ci-après les premiers résultats obtenus après un an d'essais systématiques. Notre exposé comportera trois parties:

- (a) brève description du dispositif;
- (b) phase diurne de désorption ou de condensation;
- (c) phase nocturne d'absorption ou d'évaporation.

## 2. Description de l'appareil étudié

Nous disposons d'une installation frigorifique à absorption solide actionnée à l'aide d'une batterie de lampes délivrant une puissance de  $1 \text{ kW m}^{-2}$  mesurée au pyranomètre. Cette installation est constituée de trois organes principaux:

(a) Absorbeur + générateur: c'est un ensemble de huit tubes d'acier communiquant entre eux et recouverts d'une surface sélective, Maxorb; ils sont placés sur l'axe focal de miroirs cylindro-paraboliques. A l'intérieur de ces tubes, nous avons introduit  $12 \text{ kg}$  de chlorure de calcium anhydre. L'ensemble de ces tubes et du capteur cylindro-parabolique de  $2 \text{ m}^2$  de surface est recouvert d'une vitre ordinaire de  $3 \text{ mm}$  d'épaisseur.

(b) Condenseur: c'est un système tubulaire de  $0,016 \text{ m}^3$  de volume intérieur.

(c) Evaporateur: c'est un système de tubes de  $0,010 \text{ m}^3$  de volume reposant au fond d'une enveloppe calorifugée de volume  $0,25 \text{ m}^3$ .

Toute l'installation, capteur y compris, se trouve à l'intérieur d'une chambre de tropicalisation dont on peut fixer la température qui sera considérée comme la température ambiante de l'installation (Fig. 1).

La possibilité qu'a le chlorure de calcium de fixer de l'ammoniac pour former des ammoniacates est bien connu [7]: une molécule  $\text{CaCl}_2$  peut s'associer par liaison chimique jusqu'à huit molécules  $\text{NH}_3$ . Certaines des

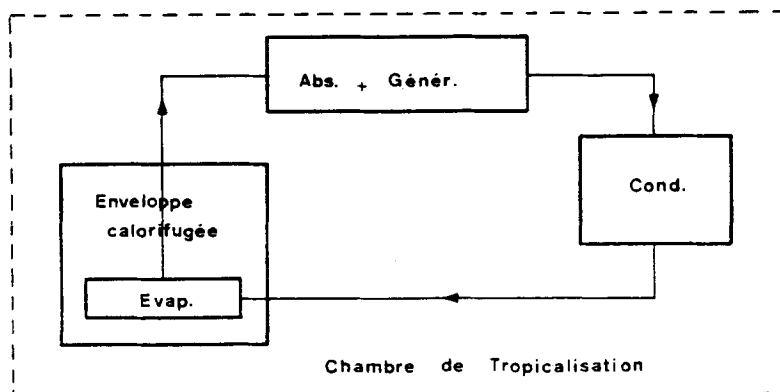
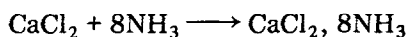


Fig. 1. Schéma de l'installation.

Fig. 1. Schema of the installation.

liaisons chimiques formées peuvent être rompues par apport d'une énergie thermique modérée et en particulier compatible avec celle délivrée par le soleil moyennant une collecte soignée des radiations lumineuses.

Nous distinguerons dans ce qui suit quatre expériences différentes par les quantités d'ammoniac fixées par le chlorure de calcium. Si l'on tient compte de la masse de sel supposé anhydre placée dans le générateur, on constate que 12 kg de  $\text{CaCl}_2$  peuvent s'unir au maximum à 24,1 litres de  $\text{NH}_3$ . En effet,



111 g    136 g

Soit 14,7 kg de  $\text{NH}_3$  dont la densité à l'état liquide et à la température normale est de 0,61, ce qui correspond à 24,1 litres.

Cette observation appelle deux remarques: la première est qu'une simple mesure de volume du liquide condensé permettra une étude quantitative des cinétiques de condensation et d'évaporation en évitant des mesures de masse difficilement envisageables en cours d'expérience; la seconde pose le problème de la dessiccation du chlorure avant son emploi. Or, l'ouvrage de Pascal [8] donne du système ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Tableau 1).

TABLEAU 1

$t$ (°C)	$\text{CaCl}_2$ (%)	Pressions (mmHg)	Phases solides
-55	29,8	—	$\text{CaCl}_2$ , $6\text{H}_2\text{O}$ ; glace
+29,2	53,0	5,67	$\text{CaCl}_2$ , $6\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CaCl}_2$ , $4\text{H}_2\text{O}_\gamma$
29,8	50,1	6,80	$\text{CaCl}_2$ , $6\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CaCl}_2$ , $4\text{H}_2\text{O}_\alpha$
38,4	56,0	7,80	$\text{CaCl}_2$ , $4\text{H}_2\text{O}_\gamma$ ; $\text{CaCl}_2$ , $2\text{H}_2\text{O}$
45,3	56,5	11,77	$\text{CaCl}_2$ , $4\text{H}_2\text{O}_\alpha$ ; $\text{CaCl}_2$ , $2\text{H}_2\text{O}$
175,5	74,8	842,0	$\text{CaCl}_2$ , $2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CaCl}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$
260	—	Plusieurs atm	$\text{CaCl}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CaCl}_2$

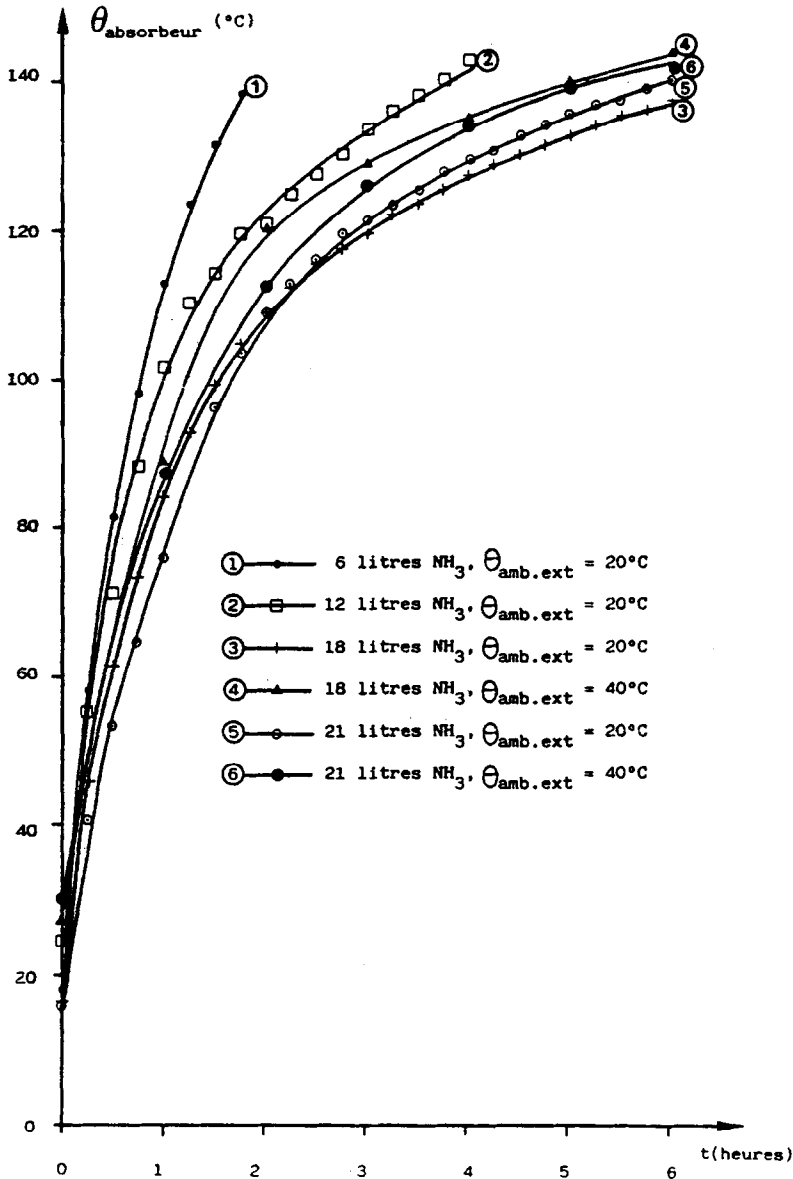


Fig. 2. Températures instantanées du mélange ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) à différentes concentrations et différentes ambiances.

Fig. 2. Instantaneous temperatures for the mixture ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) at different concentrations and different ambient temperatures.

Ceci signifie que la température de dessiccation du sel a une incidence importante sur son degré de déshydratation. Par exemple, un séjour prolongé sous vide à  $140^\circ\text{C}$  ne conduit pas nécessairement au-delà de ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) ce qui risque de réduire son affinité pour  $\text{NH}_3$  dans des proportions qu'il conviendrait de déterminer.

Nous avons dû procéder à une déshydratation du chlorure durant une quinzaine de jours à cette température en suivant quotidiennement la quantité d'eau exsudée correspondante. L'affinité extrême du sel pour l'eau est certainement un point très délicat à surveiller pour la pratique de cette méthode.

Si nous supposons parfaite la déshydratation, dans une première étape, nous faisons absorber au chlorure de calcium 6 litres d'ammoniac, ce qui correspond sensiblement à la formation du couple  $(\text{CaCl}_2, 2\text{NH}_3)$ . Puis,

12 litres  $\longrightarrow$   $(\text{CaCl}_2, 4\text{NH}_3)$

18 litres  $\longrightarrow$   $(\text{CaCl}_2, 6\text{NH}_3)$

21 litres  $\longrightarrow$   $(\text{CaCl}_2, 7\text{NH}_3)$

### 3. Phase de condensation

Pour libérer l'ammoniac de l'absorbeur, on irradie le capteur héliothermique durant 6 heures en gardant une puissance rayonnée incidente constante de  $1 \text{ kW m}^{-2}$ . Nous devons impérativement respecter cette durée qui correspond sensiblement à une insolation efficace réelle.

La Fig. 2 montre comment varie la température de l'absorbeur  $(\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3)$  soumis à une irradiation de puissance constante dans une ambiance prédéterminée, soit  $20^\circ\text{C}$  ou  $40^\circ\text{C}$ , pour simuler les conditions réelles d'utilisation en zone tropicale. On remarque que la courbe 1 diffère des autres en ce qu'elle ne présente pas de point singulier, tandis que les cinq autres en présentent un aux environs de 2 heures après le début de l'éclaircissement. Ce point singulier coïncide avec l'apparition du liquide dans le condenseur.

La Fig. 3 représente la vitesse de liquéfaction de l'ammoniac dans le condenseur. Cette vitesse est constante du début de la liquéfaction à la fin de l'exposition du capteur soumis au rayonnement lorsque le sel contient 12, 18 et 21 litres d'ammoniac.

Si le chlorure de calcium n'a fixé que 6 litres d'ammoniac, la liaison chimique  $\text{CaCl}_2-2\text{NH}_3$  est si forte qu'aucune variation de pression ne se produit dans le générateur bien que la température du mélange  $(\text{CaCl}_2, 2\text{NH}_3)$  soit  $140^\circ\text{C}$ .

Si le mélange renferme 12 litres d'ammoniac, la vitesse de liquéfaction conduit en 6 heures, dans les conditions précédentes, à une libération d'environ 2 litres d'ammoniac ce qui, compte tenu du but poursuivi, n'a aucun intérêt pratique, les fuites thermiques compensant les 700 frigories produites durant les 18 heures d'évaporation.

Il convient donc, pour les quantités considérées, d'introduire un minimum de 18 litres de  $\text{NH}_3$ , soit à la saturation:  $(\text{CaCl}_2, 6\text{NH}_3)$ . Au-delà, bien que la vitesse de liquéfaction continue à croître, la capacité calorifique du couple limite le processus d'élévation de température, donc, finalement, la puissance frigorifique. Notons que ces quantités diminuent lorsque s'élève la température ambiante.

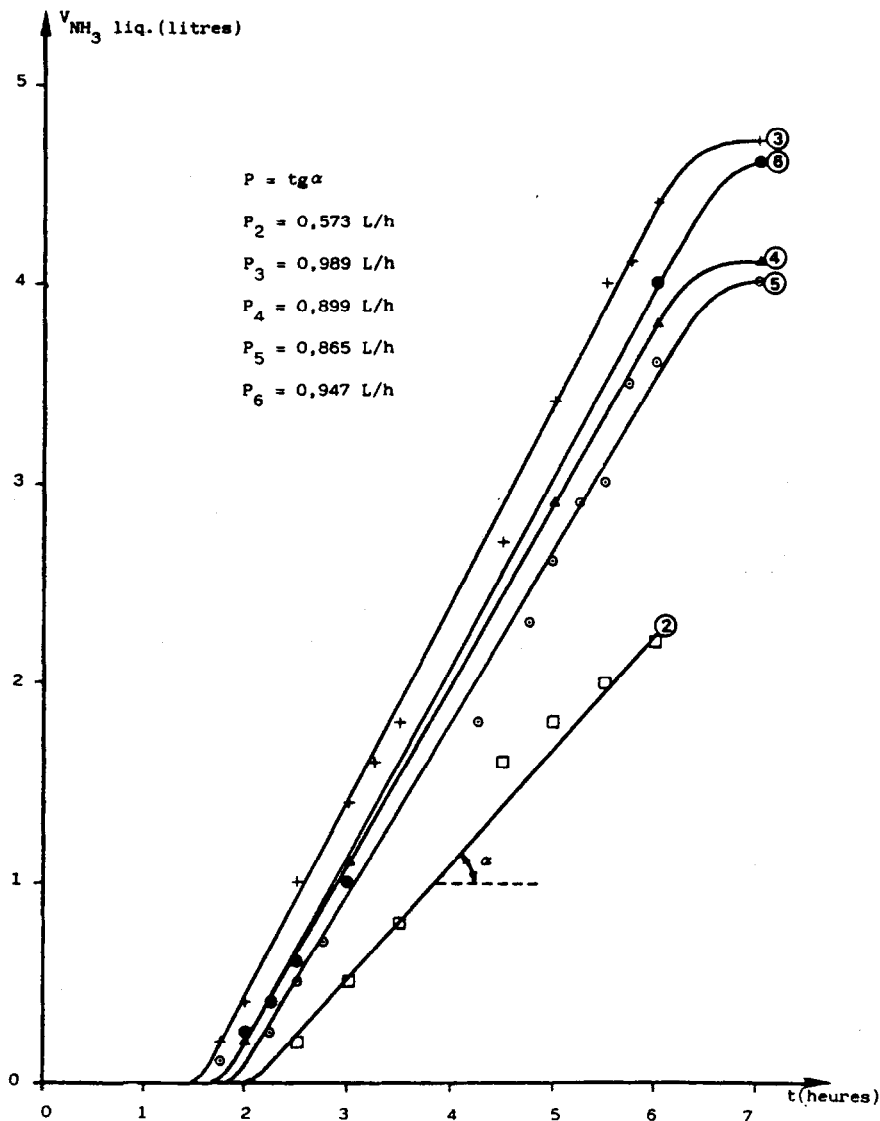


Fig. 3. Vitesses de liquéfaction de l'ammoniac.

Fig. 3. Liquefaction rates of the ammonia.

Sur la Fig. 4, les différentes courbes rendent compte de l'évolution de la température de l'ammoniacate calcique en fonction du volume d'ammoniac liquéfié. Leur ordonnée à l'origine définit la température de l'absorbéur pour laquelle commence la liquéfaction dans le condenseur.

On peut en déduire que pour 18 litres et 21 litres de  $\text{NH}_3$  dans le générateur, plus la température dans l'absorbéur est basse au début de l'éclair-

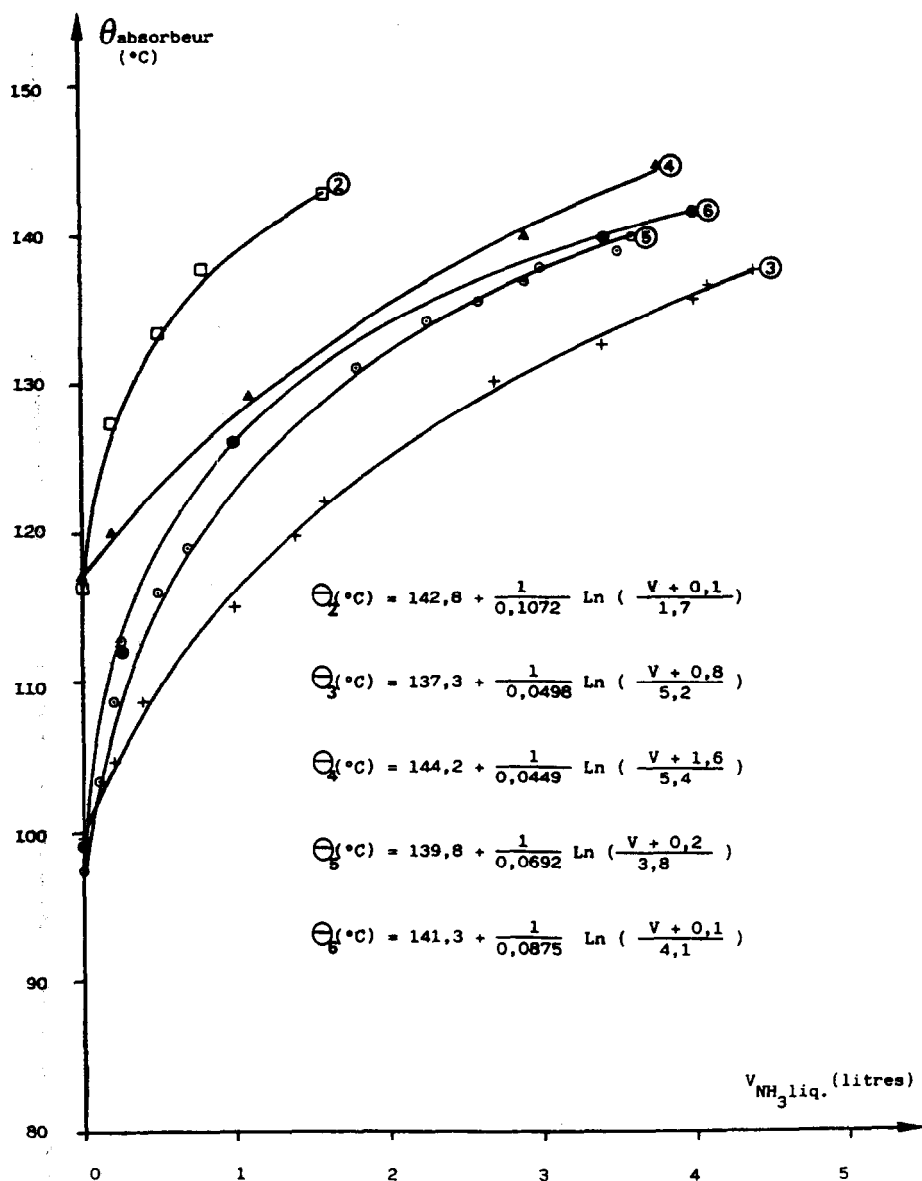


Fig. 4. Températures du mélange ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) durant la liquéfaction.

Fig. 4. Temperatures of the mixture ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) during liquefaction.

ment, plus sa température est faible au début de la liquéfaction. Pour les courbes 3 et 5 correspondant à une température ambiante de l'ordre de  $20^\circ\text{C}$ , cette température est alors d'environ  $100^\circ\text{C}$ . Par contre, pour des ambiances de  $40^\circ\text{C}$  durant l'éclaircissement, la température à laquelle commence la liquéfaction est plus élevée dans l'absorbteur, elle est comprise entre  $110$  et  $120^\circ\text{C}$ .

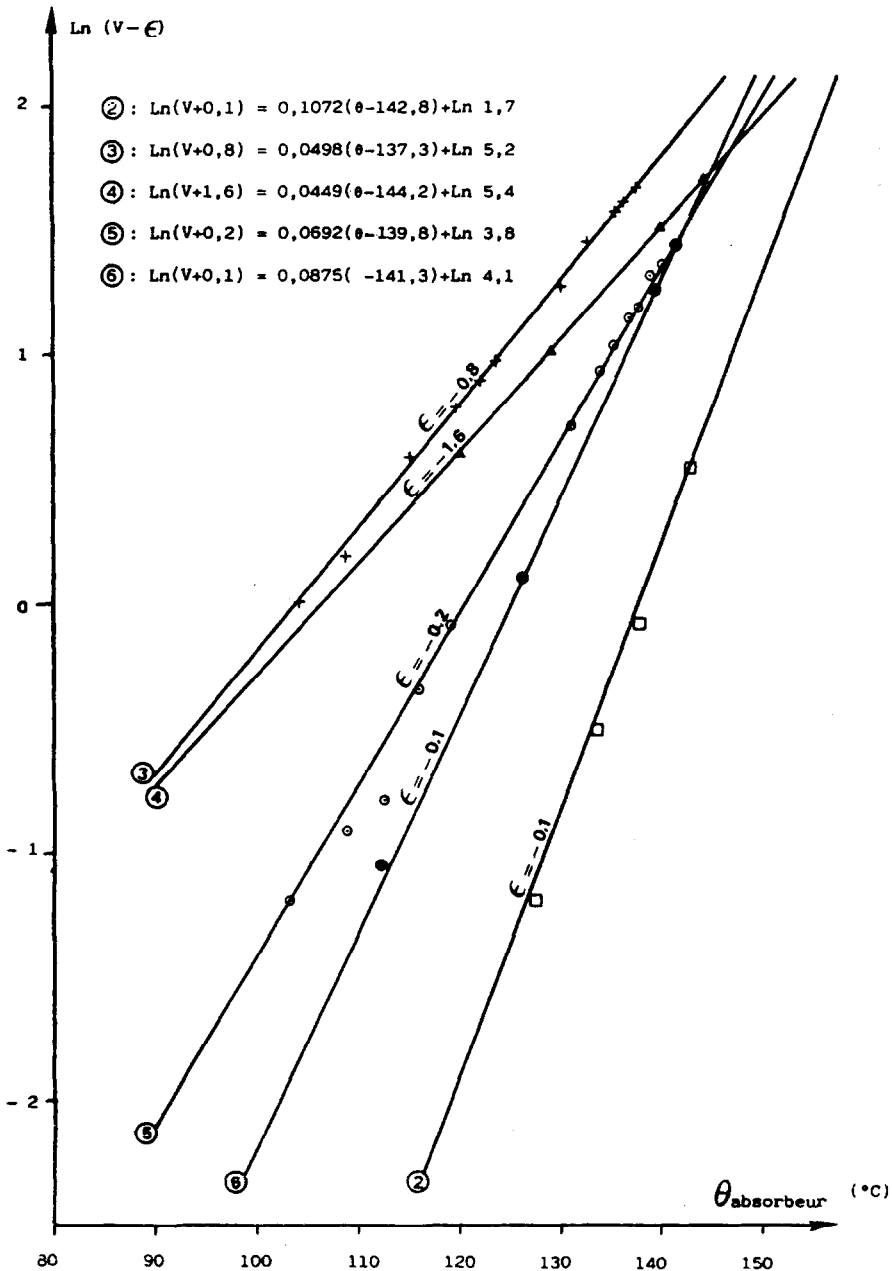


Fig. 5. Représentation logarithmique de la Fig. 4.

Fig. 5. Logarithmic representation of Fig. 4.

Ce résultat est parfaitement prévisible à partir de la fonction  $P(T)$  définissant l'équilibre liquide-vapeur: en effet, si la température ambiante est basse, le point de rosée se situe à une pression plus faible, donc plus facile



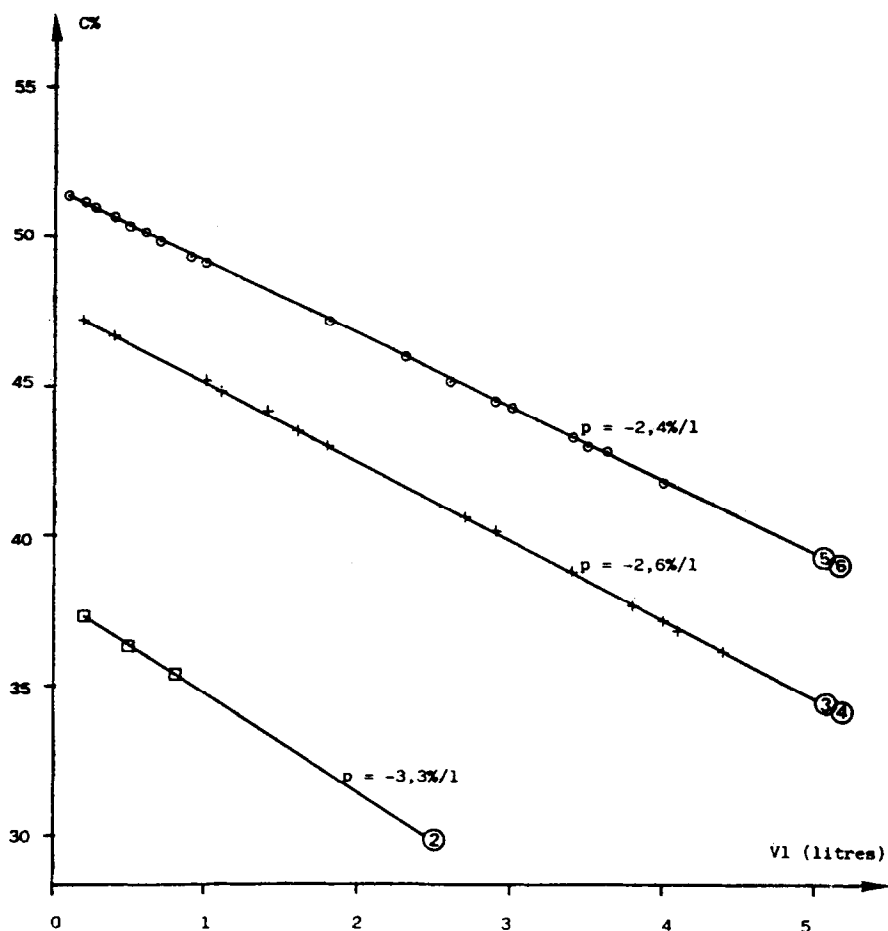


Fig. 6. Variation de la concentration en fonction du volume de  $\text{NH}_3$  liquéfié.

Fig. 6. Variation of the concentration as a function of the volume of  $\text{NH}_3$  liquefied.

à atteindre sous un rayonnement de puissance donnée, que si l'ambiance est plus haute.

Quand on a un mélange de 12 litres de  $\text{NH}_3$  et 12 kg de  $\text{CaCl}_2$ , la liquéfaction dans le condenseur commence lorsque la température de l'ammoniacate est de  $125^\circ\text{C}$ . Ces résultats étaient naturellement prévisibles puisque le phénomène d'ensemble est conditionné par l'équilibre liquide-vapeur de l'ammoniac contenu dans le condenseur, c'est-à-dire le système monovariant  $P = f(T)$ . Or, dans la réalité, il nous est impossible de modifier la température diurne ambiante qui sera toujours très élevée dans les régions pour lesquelles la réfrigération apparaît comme un besoin vital.

La Fig. 5 est une représentation linéaire de la Figure précédente. Nous observons que le volume  $V$  donc la masse d'ammoniac condensé sous une puissance incidente rayonnée fixe est de la forme  $\ln(V + \epsilon) = a(\theta - b) + c$ , où les constantes  $\epsilon$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont fonction du taux initial d'ammoniac dans le sel et de la température ambiante.

*Variations de la concentration d'ammoniac dans le mélange (CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>)*

La concentration d'ammoniac dans l'absorbant sera définie comme étant:

$$C\% = \frac{\text{masse d'absorbat}}{\text{masse d'absorbant} + \text{masse d'absorbat}} \times 100$$

l'absorbat étant l'ammoniac et l'absorbant le chlorure de calcium.

Le mélange (CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) étant réparti uniformément et occupant tout le volume des tubes focaux du capteur, l'ammoniac désorbé se trouve donc confiné à tout instant dans le condenseur de volume 16 litres. En considérant NH<sub>3</sub> comme un gaz parfait, on peut déterminer alors à tout moment (par lecture de pression et du volume de liquide dans le condenseur) la masse exacte d'ammoniac désorbé.

Durant la première phase de compression (pas de liquide dans le condenseur), la masse est donnée par

$$m_{\text{gaz}} \text{ (kg)} = \frac{V}{R} \frac{P \times 10^5}{T} m_0 \quad (1)$$

$V$  = volume du condenseur =  $16 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $P$  = pression absolue dans le condenseur en bar,  $R$  = constante des gaz parfaits =  $8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  = température absolue de la paroi interne du condenseur en  $K$ ,  $m_0$  = masse molaire de NH<sub>3</sub> =  $17,04 \times 10^{-3} \text{ kg}$ .

Durant la deuxième phase de compression (mélange liquide-vapeur), la masse totale désorbée est donnée par la somme des deux masses:  $m_{\text{vapeur}} + m_{\text{liquide}}$ , où

$$m_v \text{ (kg)} = \frac{(V - V_1)P \times 10^5}{RT} m_0$$

et

$$m_1 = V_1 \rho$$

$V_1$  = volume du liquide dans le condenseur en  $\text{m}^3$ ,  $\rho$  = masse volumique de l'ammoniac qui est fonction de la température en  $\text{kg m}^{-3}$ .

Donc la masse totale désorbée pour un mélange liquide-vapeur est

$$m \text{ (kg)} = \frac{(V - V_1)P \times 10^5 m_0}{RT} + V_1 \rho \quad (2)$$

A l'aide de (1) et (2), on déduit la concentration du début de la désorption à la fin.

Sur la Fig. 6, nous observons que la concentration décroît linéairement par rapport au volume du liquide liquéfié dans le condenseur. De plus, les pentes des différentes droites croissent en valeur absolue en sens contraire du taux initial d'ammoniac dans l'absorbant.

Sur la Fig. 7, sont portées les variations de la concentration pour différents taux de remplissage et différentes ambiances en fonction du temps. Nous remarquons que la désorption s'accélère dès l'apparition du liquide, c'est-à-dire deux heures environ après le début d'ensoleillement, ensuite, elle varie linéairement par rapport au temps.

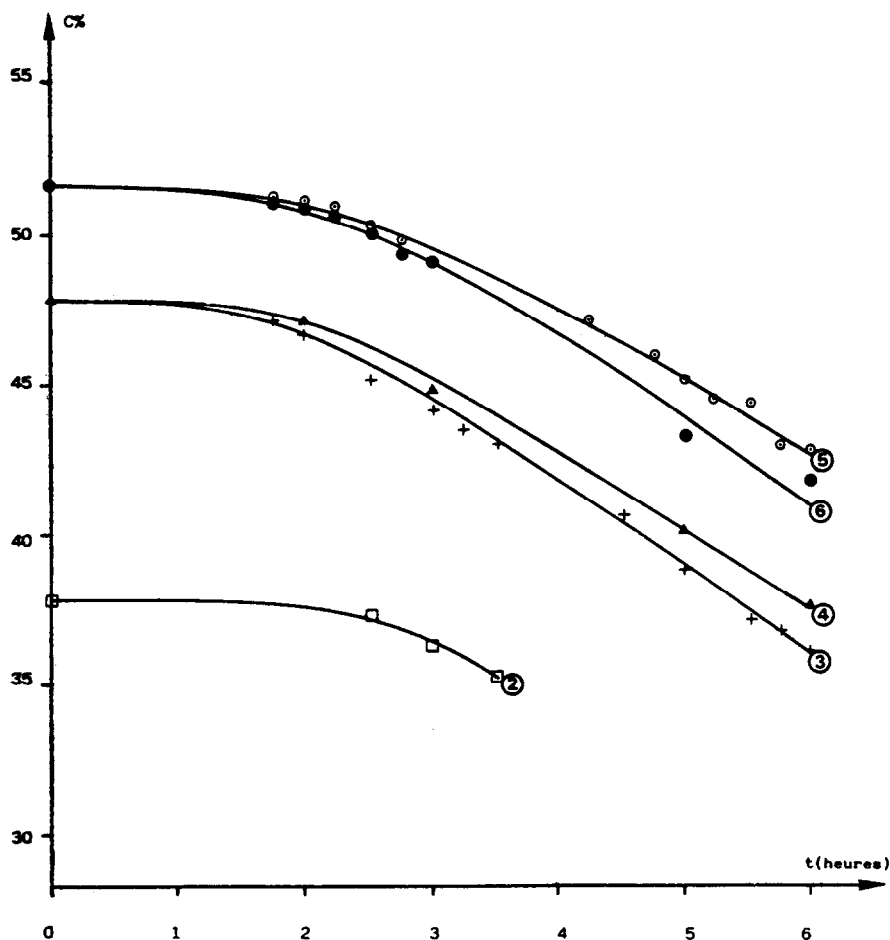


Fig. 7. Variation de la concentration en fonction du temps.

Fig. 7. Variation of the concentration as a function of time.

A partir de la Fig. 8, nous pouvons, comme dans le cas de la Fig. 4, connaître la température dans l'absorbeur à laquelle commence la liquéfaction, c'est-à-dire la chute rapide de la concentration en ammoniac dans l'absorbeur.

Portons sur la Fig. 9 la température de l'ammoniac contenu dans le condenseur en fonction du volume liquéfié. Les courbes 3, 4, 5 et 6 montrent que pour un volume de liquide inférieur à 1,5 litres, la température de  $\text{NH}_3$  varie très rapidement alors que pour un volume supérieur à 1,5 litres, la température se stabilise en raison des fuites thermiques importantes recherchées par le dimensionnement du condenseur et qui équilibrent l'apport de chaleur résultant de la condensation si bien que la température garde ensuite une valeur sensiblement constante jusqu'à la fin de l'éclaircissement.

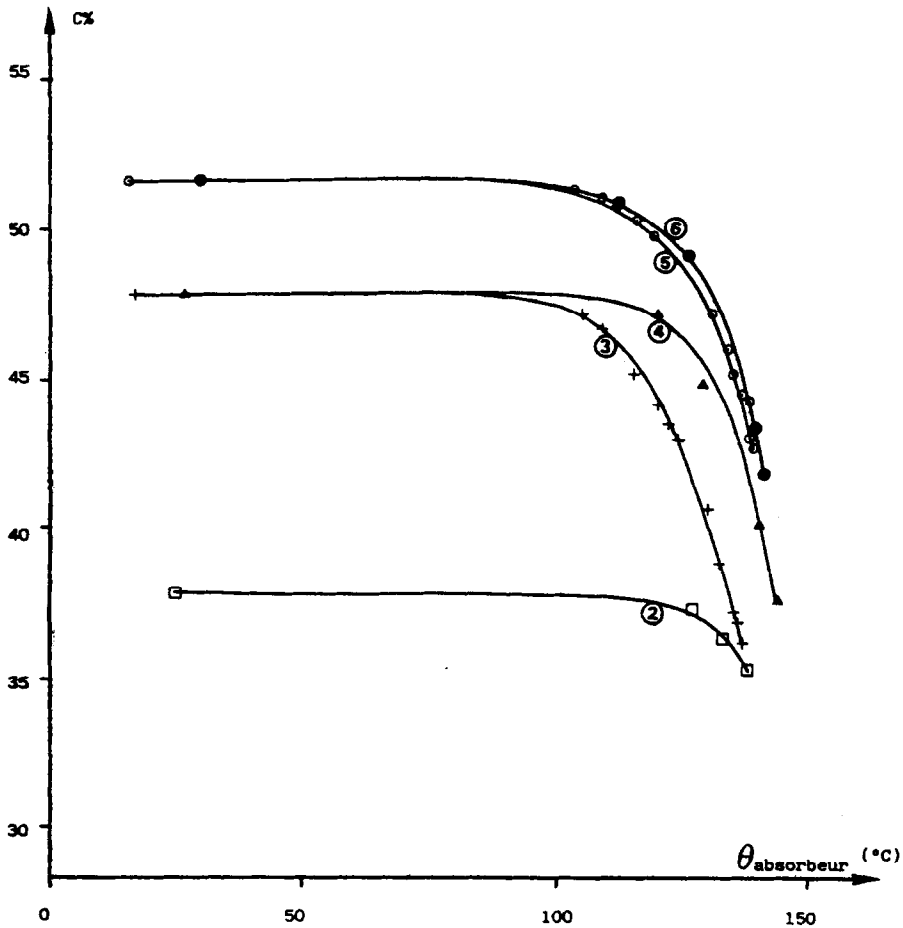


Fig. 8. Variation de la concentration en fonction de la température du mélange ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).

Fig. 8. Variation of the concentration as a function of the temperature of the mixture ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).

En effet, les faibles volumes  $V$  correspondent à l'apparition du liquide dans le condenseur, c'est-à-dire à la libération  $Q$  de la chaleur latente  $L$  de condensation de l'ammoniac,  $Q = mL$ ,  $m$  étant la masse d'ammoniac condensée. Celle-ci chauffe le métal dont la température s'élève rapidement. Il est bien évident que plus  $V$  croît, plus  $Q$  augmente et c'est cette chaleur parasite qu'il convient d'évacuer le plus rapidement possible, même dans une ambiance torride. Cette idée aura des incidences pratiques à la fois sur le calcul du condenseur et sur la nécessité d'imaginer un mode statique d'évacuation de calories. Celles-ci en effet provoquant l'élévation de température du condenseur au-dessus de l'ambiante entraîne une augmentation de la pression de travail du générateur qui exigera des températures plus élevées, donc des énergies rayonnantes incidentes plus importantes pour libérer l'ammoniac.

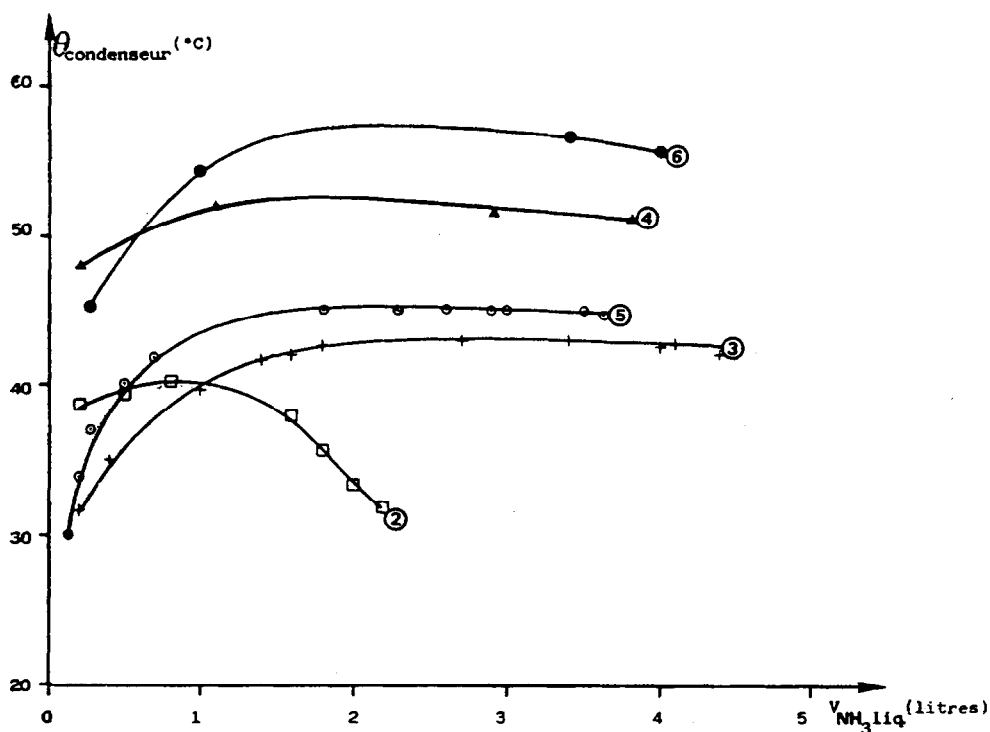


Fig. 9. Températures du condenseur en fonction du volume de  $\text{NH}_3$  liquéfié.

Fig. 9. Condenser temperatures as a function of the volume of  $\text{NH}_3$  liquefied.

Or nous sommes limités par la puissance solaire incidente et par l'ambiante qui résulte du climat local. Il faut donc réaliser une élévation de température minimale au condenseur, sinon la condensation risque d'être insuffisante.

#### 4. Phase d'évaporation

L'appareil envisagé fonctionnant par intermittence avec un rythme de un cycle par 24 heures, deux stades d'inégale durée se succèdent au cours de cette période: le premier de 9h à 15h permet la libération d'ammoniac liquéfié dans le condenseur, le second de 15h à 9h le lendemain matin correspond à l'évaporation du liquide générateur de froid. Celle-ci se produit parce que la tension de vapeur en équilibre de  $(\text{CaCl}_2, \text{NH}_3)$  soit  $P = f(T)$ , est très basse comparée à celle du système liquide-vapeur d'ammoniac. C'est ce que montre clairement le réseau de courbes  $\ln P = f(1/T)$  relatif au couple en question [1].

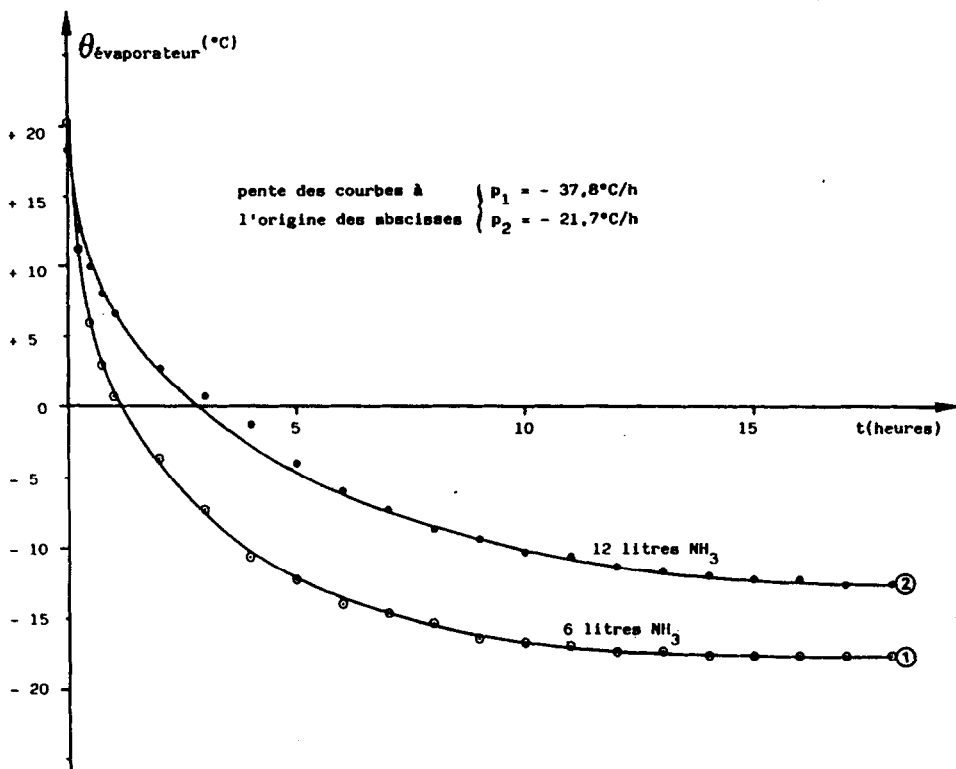


Fig. 10. Températures d'ébullition de l'ammoniac durant les deux premiers essais.

Fig. 10. Ammonia boiling temperatures during the first two experiments.

Ainsi la Fig. 10 représente la température d'ébullition de l'ammoniac contenu dans l'évaporateur en fonction du temps dans une ambiance nocturne donnée.

La courbe 1 est relative à l'absorption de 6 litres d'ammoniac, l'absorbant étant au départ du chlorure de calcium pur (anhydre): expérience réalisée pour la mise en route du réfrigérateur.

La courbe 2 est relative à l'absorption de 6 litres de  $\text{NH}_3$ , l'absorbant étant déjà  $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3)$ . On remarque que les pentes à l'origine des temps sont différentes ( $p_1 = -37,8^\circ\text{C h}^{-1}$  et  $p_2 = -21,7^\circ\text{C h}^{-1}$ ) malgré le faible écart de température au départ. L'absorption se fait mieux en 1 qu'en 2 et ce fait est lié à la cinétique de formation des ammoniacates: le sel anhydre fixant plus facilement et plus vite l'ammoniac que le sel au 1/4 saturé.

Observons que durant l'absorption, la température du sel est maintenue relativement haute, les fuites thermiques étant masquées par la chaleur de formation des ammoniacates libérée au cours de la réaction. Suivant l'ambiance, cette température se maintient entre 50 et 70 °C. La chaleur nocturne ainsi libérée pourrait d'ailleurs, à l'aide d'un dispositif simple, être récupérée dans des zones désertiques.

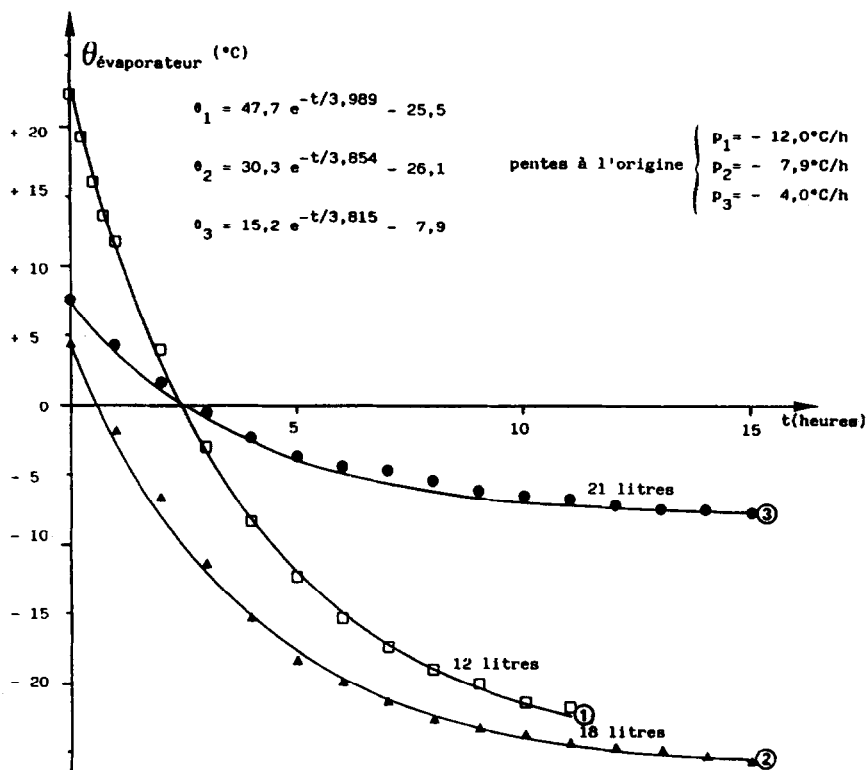


Fig. 11. Températures d'ébullition de l'ammoniac pour 12, 18 et 21 litres de  $\text{NH}_3$  dans  $\text{CaCl}_2$ .

Fig. 11. Ammonia boiling temperatures for 12, 18 and 21 litres of  $\text{NH}_3$  in  $\text{CaCl}_2$ .

Sur la Fig. 11, les trois courbes 1, 2 et 3 décrivent la variation de la température d'ébullition du fluide durant la phase d'évaporation:

courbe 1: évaporation de 3 litres d'ammoniac pur, le générateur contenant au départ le couple  $(\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3)$  correspondant à 9 litres de fluide;

courbe 2: 2,4 litres;  $(\text{CaCl}_2 \cdot 4,7\text{NH}_3) \rightarrow 14,1$  litres;

courbe 3: 4,5 litres;  $(\text{CaCl}_2 \cdot 5,5\text{NH}_3) \rightarrow 16,5$  litres.

La température d'ébullition de l'ammoniac diminue naturellement durant l'évaporation. C'est la période énergétiquement utilisable de l'appareil.

La chaleur latente de vaporisation de l'ammoniac, bien que plus faible que celle de l'eau ( $L_v(\text{NH}_3) = 309,64 \text{ kcal kg}^{-1}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ ) reste importante, comme dans tout liquide polaire présentant des phénomènes d'association moléculaire.

D'autre part, la température d'ébullition normale de l'ammoniac ( $\theta$  (ébul. norm.  $\text{NH}_3$ ) =  $-33^{\circ}\text{C}$ ) étant largement inférieure à celle de l'eau, les frigories ainsi libérées sont plus exploitables ou plus 'nobles' que les autres. Il est alors possible d'espérer obtenir par ce procédé les températures les plus basses. Pour une absorption continue, cette température décroît exponentiellement.

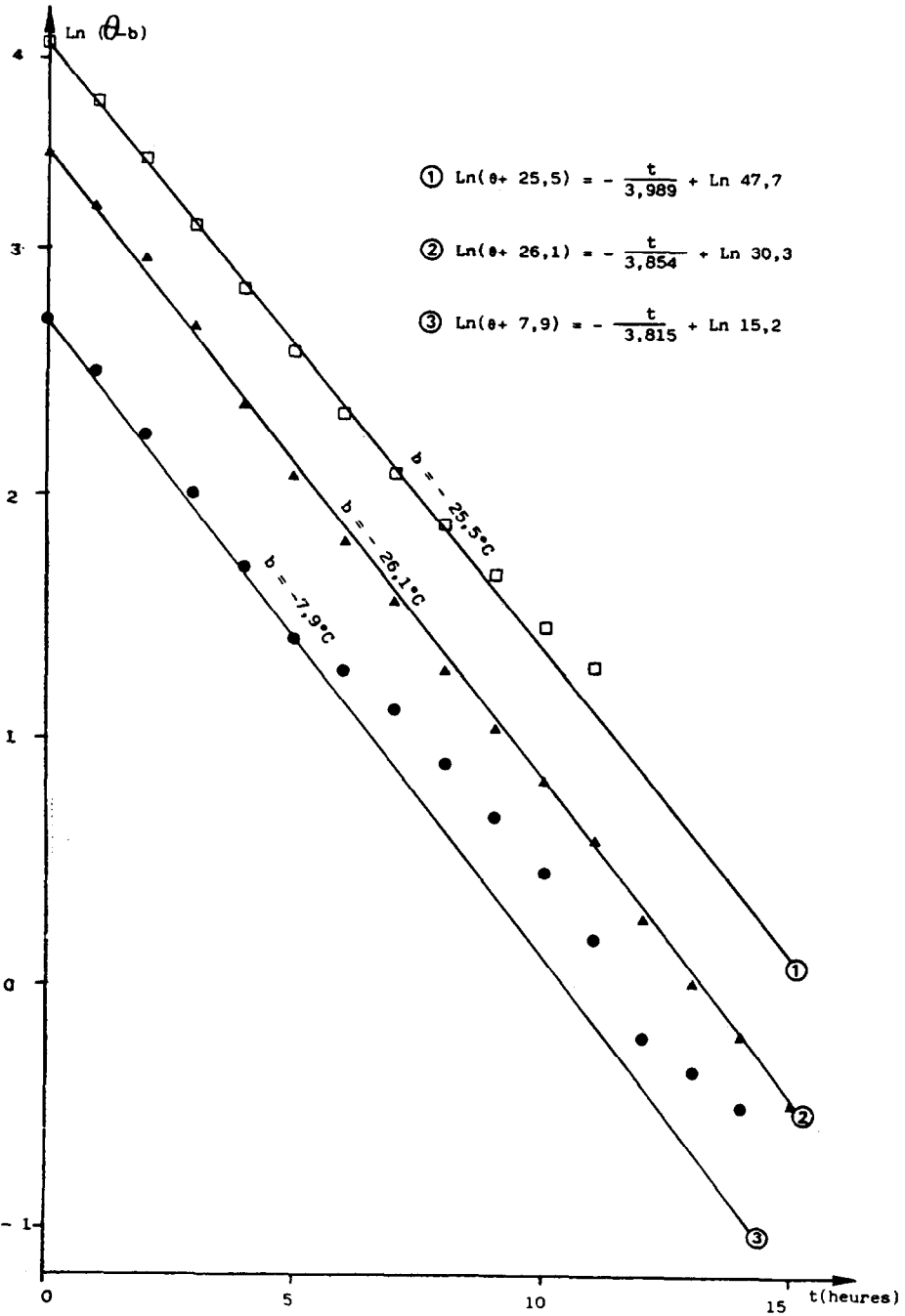


Fig. 12. Représentation logarithmique de la Fig. 11.

Fig. 12. Logarithmic representation of Fig. 11.



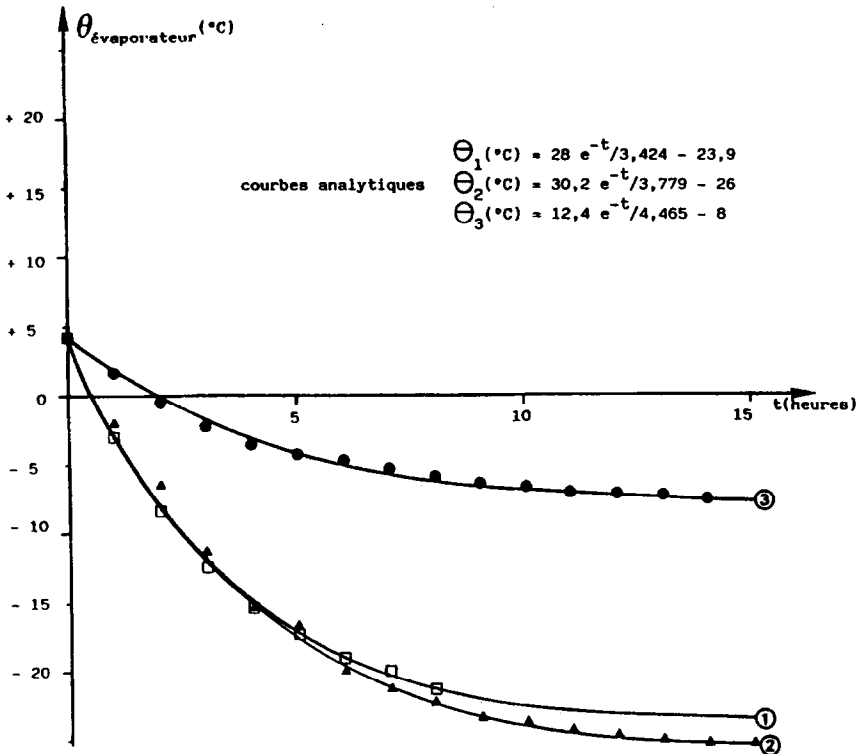


Fig. 13. Variations de la température d'ébullition de l'ammoniac, les trois courbes étant normées à l'origine.

Fig. 13. Variation of the ammonia boiling temperature, the three curves being normalized to the origin.

On peut généraliser à ces trois courbes la propriété suivante: l'équation générale de la température d'ébullition en fonction du temps (dans les conditions expérimentales retenues) est sensiblement de la forme:

$$\theta (^{\circ}\text{C}) = ae^{-t/\tau} + b$$

où  $a$ ,  $b$  et  $\tau$  sont constants dans le temps.

Cette fonction est solution d'une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants avec second membre:

$$\tau \frac{d\theta}{dt} + \theta = b$$

$b$  est une solution particulière qui représente le régime permanent (atteint ici en fin d'évaporation).  $\tau$  caractérise la rapidité de la décroissance de la température variable. Elle correspond à une constante de temps.  $a$  est une constante qui intervient lors de l'intégration.

Expérimentalement et avec une incertitude sur la température inférieure à  $1^{\circ}\text{C}$ , on obtient, si  $t$  est exprimé en heures:

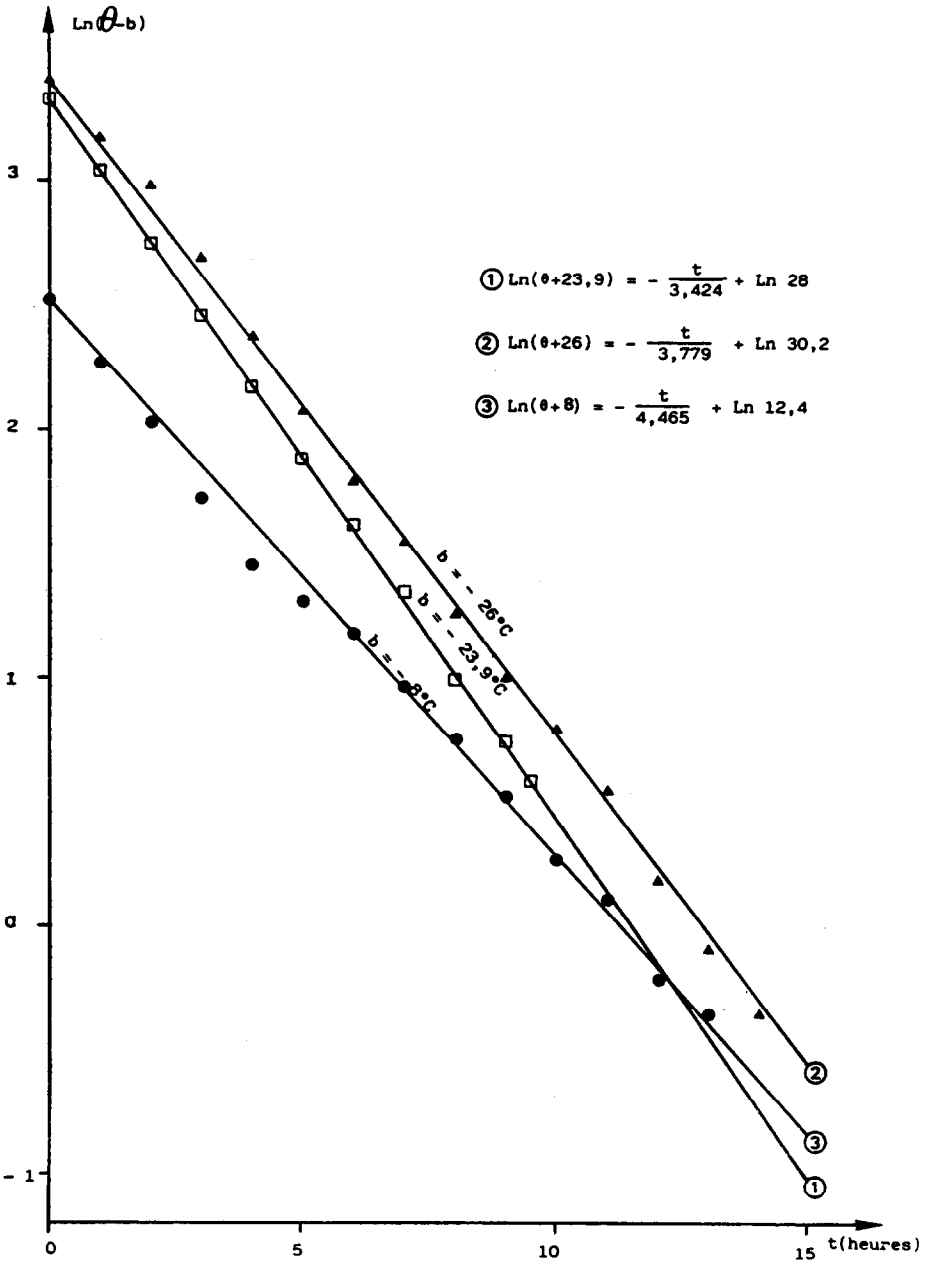


Fig. 14. Représentation logarithmique de la Fig. 13.

Fig. 14. Logarithmic representation of Fig. 13.

$$\text{courbe 1: } \theta \text{ (}^\circ\text{C)} = 47,7e^{-t/3,989} - 25,5$$

$$\text{courbe 2: } \theta \text{ (}^\circ\text{C)} = 30,3e^{-t/3,854} - 26,1$$

$$\text{courbe 3: } \theta \text{ (}^\circ\text{C)} = 15,2e^{-t/3,815} - 7,9$$

Il est possible de légitimer cette formulation en passant à une représentation logarithmique dont la simplicité permet une appréciation plus fine des résultats (Fig. 12).

Notons que les valeurs de la constante de temps suivent un ordre logique en ce sens qu'en 1, il n'y avait en début d'évaporation que le couple ( $\text{CaCl}_2$ ,  $3\text{NH}_3$ ) alors qu'en 3, il était ( $\text{CaCl}_2$ ,  $5,5\text{NH}_3$ ) (Tableau 2).

TABLEAU 2

$\tau$ (h)	Absorbeur au début de l'évaporation
3,989	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$
3,854	$\text{CaCl}_2 \cdot 4,7\text{NH}_3$
3,815	$\text{CaCl}_2 \cdot 5,5\text{NH}_3$

Plus la concentration en ammoniac dans l'absorbeur est importante, plus  $\tau$  est faible:

$$\tau_1 - \tau_3 = 10 \text{ min} = \Delta\tau \frac{\Delta\tau}{\tau} \times 100 = 5\%$$

La Fig. 13 est déduite de la précédente par normation à une température d'ébullition de départ identique pour les trois expériences. On remarque que les pentes des courbes 1 et 2 sont égales.

La Fig. 12 est déduite de la Fig. 11 et représente les fonctions

$$\log(\theta - b) = -t/\tau + \log a.$$

Il est significatif d'observer que sous rayonnement de puissance constante, la température du générateur est liée au temps et au volume de frigorigène condensé par une fonction exponentielle. De même celle du générateur diminue en fonction du temps suivant une loi analogue. Dans le premier cas, deux régimes apparaissent suivant qu'il y a ou non condensation de liquide. Dans le second une seule cinétique existe mais elle est toujours fonction de la concentration en frigorigène de l'absorbant.

Sur la Fig. 14, les pentes des droites suivent logiquement les richesses en ammoniac du chlorure de calcium.

L'aspect énergétique des échanges sera examiné dans une prochaine étude.

## Références

- 1 J. Fléchon et F. Machizaud, Recherche d'un couple frigorigène adapté à la réfrigération solaire en zone tropicale, *Rev. Phys. Appl.*, 14 (1979) 97 - 105.

- 2 J. Fléchon et F. Machizaud, Thermal losses in solar refrigeration, *J. Power Sources*, 7 (1982) 375 - 390.
- 3 J. Fléchon, Température d'équilibre d'un collecteur plan dans des conditions réelles définies, *Rev. Phys. Appl.*, 11 (1976) 743 - 750.
- 4 J. Fléchon et F. Machizaud, Etude thermostatique du diagramme d'équilibre du couple frigorigène  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 288 (1979) 5 - 8.
- 5 J. Fléchon, A. Kotowski, F. Machizaud et G. Godmel, Emploi de capteurs solaires cylindro-paraboliques pour la réfrigération dans les zones tropicales, *Rev. Phys. Appl.*, 17 (1982) 577 - 584.
- 6 J. Fléchon, Limites de la réfrigération solaire dans les pays tropicaux, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 285 (1977) 413 - 416.
- 7 P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, Tome IV, Masson, Paris, 1956 - 70, p. 323.
- 8 P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, Tome IV, Masson, Paris, 1956 - 70, p. 325.