
Un procédé industriel

Les fluides frigopORTEURS diphasiques

La production de froid a un impact non négligeable sur l'environnement. Si la pollution générée est due, à 80%, à la consommation énergétique des installations, les 20% restant sont attribués aux fuites de gaz frigorigènes. Les deux principaux objectifs pour limiter cet impact sont alors la réduction des émissions de réfrigérants dans l'atmosphère et l'amélioration de la performance énergétique des installations.

L'application visée à travers notre étude est l'utilisation de fluides frigopORTEURS diphasiques dans le domaine de la congélation ou de la climatisation.

Nous souhaitons, dans un premier temps, préciser les enjeux environnementaux du développement d'une telle technologie. Nous décrivons ensuite le principe de ce procédé de production et de distribution du froid.

1. Enjeux environnementaux

Les fluides frigorigènes traditionnellement utilisés dans les systèmes de production de froid sont les CFC (ChloroFluoroCarbones), les HCFC (HydroChloroFluoroCarbones) et les HFC (HydroFluoroCarbones). Néanmoins, ces fluides ne sont pas sans effet sur l'environnement. Ainsi, les débats mondiaux sur le développement durable, la protection de la couche d'ozone ou encore le réchauffement de la planète, ont donné lieu à une forte législation concernant leur utilisation.

1.1. Protocole de Montréal

Le protocole de Montréal (1987) réglemeNte les produits nuisibles à la couche d'ozone. Dès 1996, les pays développés ont été amenés à ne plus utiliser les CFC. Les HCFC, quant à eux, devront être complètement supprimés à échéance 2030. De plus, à partir de 2020, ils seront uniquement tolérés dans les systèmes de climatisation ou de réfrigération déjà existants.

En revanche, les HFC, qui ne contiennent pas de Chlore et qui sont sans effet sur la couche d'ozone, ne sont pas réglementés par ce protocole.

1.2. Protocole de Kyoto

Le protocole de Kyoto (1997) porte, quant à lui, sur les changements climatiques et réglemeNte l'utilisation des gaz contributeurs à l'effet de serre. Concernés, les HFC devront alors également progressivement disparaître des installations industrielles.

1.3. Conséquences sur la production de froid

Ces réglementations successives ont ainsi imposé la réduction des quantités de réfrigérants utilisées. Par ailleurs, des fluides de remplacement, à moindre effet sur l'environnement ont été étudiés (Calm, 2002a et 2002b). Dans un premier temps, les recherches ont porté sur des mélanges de HFC, dans le but d'obtenir des coefficients de performance aussi bon que ceux

des CFC (ex : R-407C et R-410A). Des fluides naturels (air, eau) ont également été étudiés, dans la mesure où leurs effets sur la couche d'ozone et l'effet de serre sont nuls ou quasi-nuls.

La Figure 1.1-1 est issue d'une publication de J.M. Calm (2002b). Elle présente la succession de fluides utilisés depuis les années 1830 en fonction des différentes priorités et réglementations.

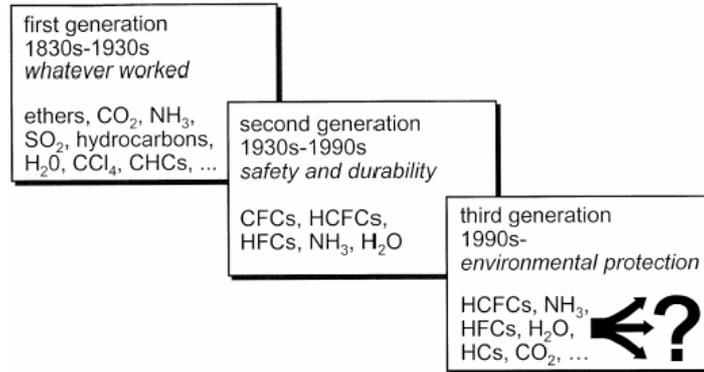


Figure 1.1-1: Succession des fluides frigorigènes utilisés. (Calm, 2002b)

Par ailleurs, au-delà de l'effet sur l'environnement et de l'efficacité ou COP (Coefficient Of Performance), la recherche sur les fluides réfrigérants doit prendre en considération d'autres critères, notamment de sécurité. Les deux principaux critères sont ainsi la toxicité et l'inflammabilité de ces fluides. Ceux-ci doivent également être compatibles avec les lubrifiants ajoutés dans les circuits de réfrigération pour éviter la corrosion des boucles de circulation du réfrigérant. Enfin, leur coût de revient doit être raisonnable et leur disponibilité sur le marché suffisamment importante.

2. Technologie des boucles secondaires

2.1. Principe de fonctionnement

Les machines frigorifiques classiques fonctionnent avec un fluide frigorigène qui est successivement détendu et comprimé, ce qui permet de réaliser des transferts thermiques entre une source chaude et une source froide. Le système de production de froid comporte alors :

- **un évaporateur** dans lequel l'énergie prélevée à la source chaude (à refroidir) permet d'évaporer le fluide frigorigène ;
- **un compresseur** qui permet une mise en pression du fluide et une augmentation de la température du fluide frigorigène ;
- **un condenseur** dans lequel le fluide frigorigène cède sa chaleur à une source froide et se condense ;
- **un détendeur** dans lequel le fluide frigorigène subit une baisse de pression.

Cette technologie ne fait donc intervenir qu'une seule boucle de circulation, et un seul fluide : le fluide frigorigène.

Dans le procédé qui nous intéresse ici, et qui fait intervenir une boucle secondaire, l'évaporateur est le lieu où se font les échanges de chaleur entre le fluide frigorigène contenu dans la boucle primaire, et le fluide frigoporteur contenu dans la boucle secondaire. C'est

ensuite ce dernier qui transporte le froid jusqu'aux postes utilisateurs (MFV dans le cas de la réfrigération, plafonniers dans le cas de la climatisation). Ainsi, le fluide frigorigène circule uniquement dans la boucle primaire, de dimension réduite par rapport à un système classique.

Le schéma d'une telle installation est représenté sur la Figure 1.1-2.

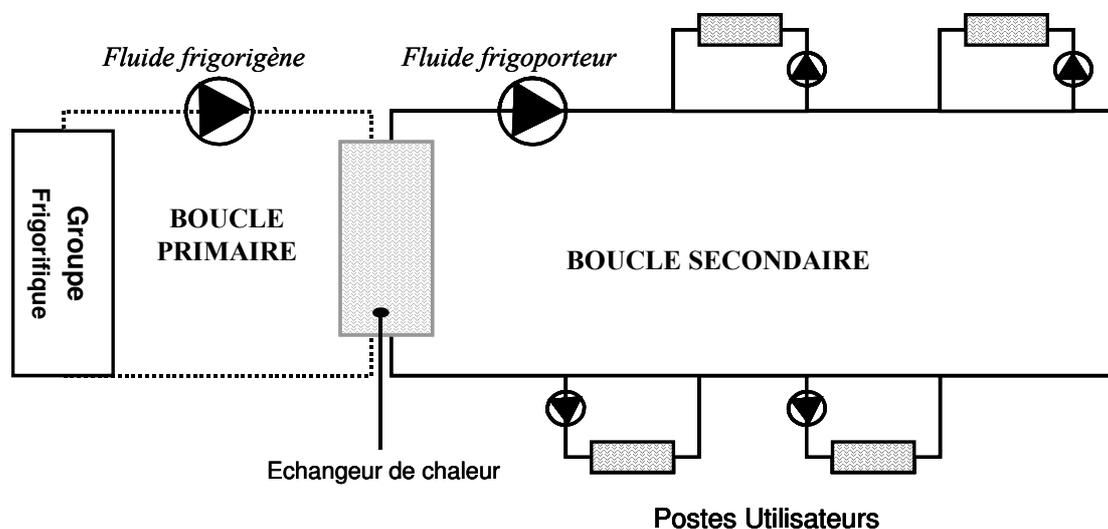


Figure 1.1-2 : Principe de fonctionnement d'une installation utilisant une boucle secondaire

2.2. Avantages et Inconvénients

Les avantages d'une telle technologie, liés à la réduction de la taille de la boucle primaire, sont les suivants :

- Réduction de la charge en réfrigérant classique ;
- Confinement de la boucle primaire, et du réfrigérant qu'elle contient, en salle des machines. Les contacts directs avec les utilisateurs sont évités ;
- Minimisation des risques de fuite de réfrigérant.

Les inconvénients, liés à la complexification du procédé sont les suivants :

- Nécessité d'aménager une boucle supplémentaire ;
- Pertes énergétiques au niveau de l'échangeur entre les boucles primaire et secondaire.

3. Principe des installations avec coulis de glace

Les coulis de glace sont des suspensions formées de cristaux de glace dispersés dans une phase liquide aqueuse. Ils sont obtenus à partir de solutions aqueuses contenant un additif chargé d'abaisser la température de cristallisation de la solution. Le choix de l'additif est fait de façon à adapter la température de cristallisation du mélange à l'application visée. Des additifs couramment utilisés sont, par exemple, l'éthanol, le monopropylène glycol, le formiate de potassium, *etc...*

Les coulis de glace sont d'excellents fluides secondaires d'un point de vue énergétique, dans la mesure où ils permettent d'exploiter le phénomène de fusion de la glace et de mettre en jeu une chaleur latente de changement d'état beaucoup plus importante que la chaleur sensible d'une phase dense. Ils présentent néanmoins des inconvénients, notamment leur difficile

transportabilité. De plus, les installations fonctionnant avec des fluides secondaires diphasiques nécessitent des éléments spécifiques pour leur production et leur conservation.

3.1. Avantages et inconvénients des fluides secondaires diphasiques

Dans le cas du transport du froid, l'utilisation de ces coulis de glace présente alors plusieurs avantages :

- *Réduction de la taille des conduites et du débit massique nécessaire* : l'intervention de la chaleur latente de changement d'état induit une plus grande capacité thermique volumique du fluide ;
- *Température de la solution plus uniforme dans l'échangeur* : lors du changement de phase, la température de la solution est imposée par le changement de phase ;
- *Possibilité de stockage du froid* : le coulis liquide/solide peut être formé la nuit, pendant les heures creuses de consommation électrique, ce qui réduit les coûts de formation du coulis .

Les inconvénients d'un tel système sont liés à l'existence de deux phases (solide et liquide).

- Augmentation de la *viscosité* due à la présence des particules ;
- Augmentation de la *complexité* du système, avec possibilité de manifestation de phénomènes ma maîtrisés : stratification des cristaux lors du stockage et du transport, agglomération des particules, instabilité de la phase solide.

3.2. Eléments d'une installation

Les installations qui fonctionnent actuellement avec des fluides secondaires diphasiques comportent les éléments représentés sur la Figure 1.1-3 :

- *Un générateur de coulis (1)* dans lequel les cristaux de glace sont formés et mis en suspension dans le liquide ;
- *Une cuve de stockage (2)* qui permet la conservation d'un coulis depuis le moment de sa production jusqu'au moment de son utilisation ;
- *Une boucle de distribution du froid (3)* dans laquelle le coulis est mis en circulation par l'intermédiaire d'une pompe. Cette boucle alimente en froid les différents postes utilisateurs. La quantité de glace transportée par le coulis dans cette boucle doit donc être suffisante pour assurer la présence de glace au sein de tous les postes installés.

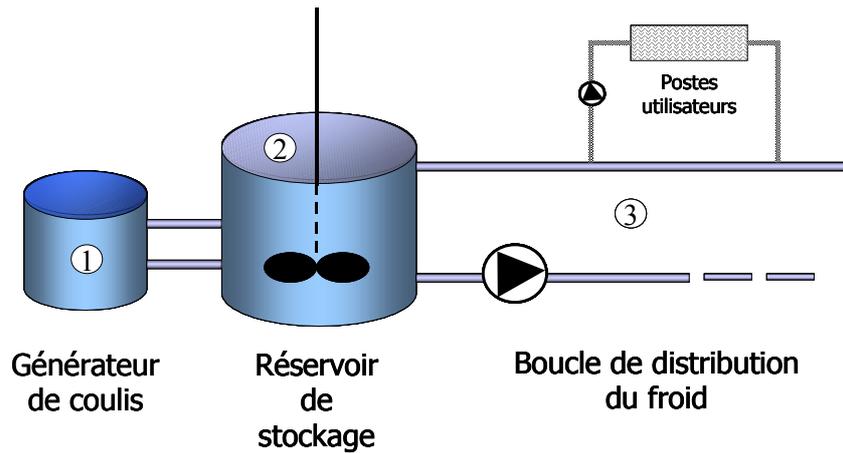


Figure 1.1-3: Eléments d'une installation fonctionnant avec un frigoroporteur diphasique

3.3. Générateur de coulis

Lors du refroidissement d'une solution {eau + additif} en dessous de sa température de cristallisation, des cristaux de glace apparaissent. Si cette cristallisation est homogène, il se forme ainsi une suspension de particules solides de glace appelée également « coulis de glace ». Le transfert des molécules d'eau depuis la phase liquide vers la phase solide fait que la phase liquide se concentre peu à peu en additif.

Différentes technologies ont été imaginées afin de produire des coulis de glace aussi homogènes que possible. Les générateurs de coulis ((1) sur la Figure 1.1-3) les plus courants sont décrits ci-après.

- ❑ **Les échangeurs de chaleur à surface raclée** (Figure 1.1-4a) sont inspirés des techniques de production des sorbets. Ils sont composés d'un réacteur à double enveloppe, refroidi par un fluide frigorigène, dont les parois intérieures sont périodiquement raclées par une lame en rotation. Cette dernière arrache à la paroi les cristaux de glace s'y formant pour les mettre en suspension dans le coulis. Cette technique évite l'accumulation de la glace sur les parois froides de l'échangeur et, par conséquent la création d'une couche de glace nuisant aux échanges thermiques. De plus, elle est censée permettre la production d'un coulis de qualité constante et homogène.
- ❑ **Les échangeurs de chaleur à surface brossée** (Figure 1.1-4b) sont basés sur le même principe, la lame étant simplement remplacée par une brosse. Cette technique a été développée par HeatCraft. Ces brosses ont pour avantage d'être moins agressives pour les parois du générateur que les lames. L'inconvénient est qu'elles peuvent s'user plus rapidement.

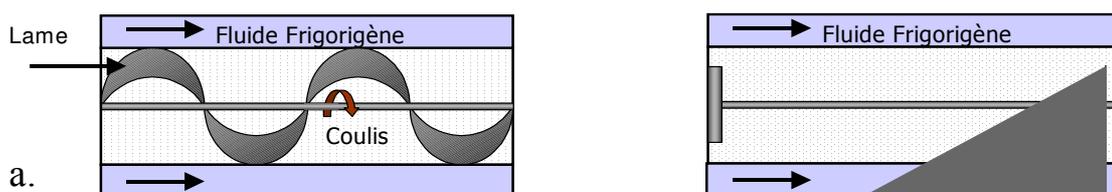


Figure 1.1-4 : Différents types d'échangeurs à surfaces raclées ou brossées

- ❑ **La technologie des films tombants** consiste à former, dans un premier temps, une couche de glace par circulation du fluide sur un échangeur à plaques vertical dans lequel circule un fluide frigorigène. Lorsque l'épaisseur de glace est suffisamment importante, le fluide froid est remplacé par un fluide chaud, ce qui provoque le détachement de la plaque de glace qui tombe alors par gravité dans une cuve prévue à cet effet.
- ❑ Un coulis de glace peut également être formé par **contact direct** entre le fluide frigorigène froid et la solution aqueuse dans le cas où ces deux fluides ne sont pas miscibles.
- ❑ Enfin, le **phénomène de surfusion** est également utilisé pour créer des coulis de glace. Le principe consiste à refroidir la solution aqueuse en dessous de sa température théorique de cristallisation. La cristallisation est ensuite provoquée par une perturbation, comme l'apport d'un cristal de glace par exemple, et le coulis généré directement dans un réservoir de stockage.

Les trois dernières techniques ne garantissent pas l'obtention d'un coulis homogène. Parmi les deux premières nous avons préféré préparer nos coulis par brossage des surfaces pour les raisons évoquées précédemment.

3.4. Cuve de stockage

Comme son nom l'indique, la cuve de stockage joue le rôle de tampon entre les moments de production et d'utilisation du coulis.

Le coulis est brassé de façon à maintenir un coulis le plus homogène possible et, ainsi, faciliter son transport. En effet, une stratification du coulis a tendance à se produire lorsque celui-ci est au repos. Cette stratification a notamment été mise en évidence par les travaux de O. Bel (1996). Dans le cas d'un coulis obtenu à partir d'un mélange eau/éthanol au repos, la phase solide, moins dense que la phase liquide se concentre dans la partie supérieure de la cuve. On observe alors l'apparition de trois zones principales dans la cuve : une zone supérieure où le solide est majoritaire, une zone liquide dans le fond de la cuve et une zone intermédiaire de « fusion/stratification », diphasique. Cette stratification conduit à un gradient vertical des températures dans la cuve, comme illustré sur la Figure 1.1-5.

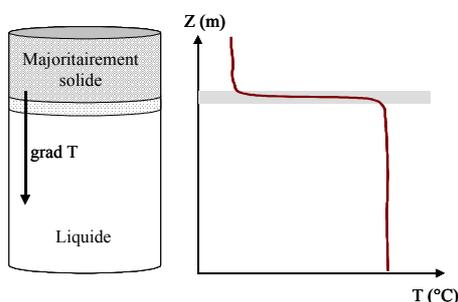


Figure 1.1-5: Phénomène de stratification observé dans une cuve de stockage d'un coulis de glace (Bel, 1996)

4. Des coulis de glace aux coulis d'hydrates

L'ajout d'additifs dans une solution aqueuse permet d'en abaisser la température de cristallisation en dessous de 0°C. Cette température de cristallisation peut alors être ajustée, selon le type et la concentration d'additif utilisé, afin de se placer dans le domaine de température correspondant à l'application industrielle considérée.

Ainsi, dans le cas de la réfrigération, on utilise des températures de coulis de l'ordre de -5°C, afin de conserver les aliments aux alentours de 5°C. Dans le cas de la congélation, cette conservation s'effectue autour de -18°C, ce qui impose de produire un coulis à une température proche de -35°C. Pour ces deux applications, les coulis de glace sont particulièrement bien adaptés.

En revanche, dans le cas de la climatisation, la température de l'air ambiant doit avoisiner 20°C. La température du coulis à produire doit ainsi être proche de 10°C, ce qui est incompatible avec les coulis de glace. Par contre, l'utilisation d'hydrates, composés très ressemblants à la glace, semble appropriée pour une telle application. En effet, ce sont également des matériaux à changement de phase intéressants, aussi bien pour le stockage que pour le transport du froid.

4.1. Des composés similaires

Les hydrates sont des composés qui se forment, de manière générale, à des températures fraîches et à des pressions relativement élevées. Ces composés appartiennent à la famille des « *clathrates* », ce qui signifie qu'une molécule, dite « *hôte* », emprisonnée dans une cage, formée par plusieurs molécules d'eau liées par liaisons hydrogène. Par conséquent, les hydrates présentent de grandes ressemblances avec la glace. Ils peuvent être classifiés selon leur structure cristallographique. On distingue en particulier deux structures cubiques (« sI » et « sII ») et une structure « sH » hexagonale. C'est la taille de la molécule cloîtrée qui détermine donc en grande partie la structure de l'hydrate.

4.2. Des systèmes à changement de phase

Comme pour la glace, la dissociation des hydrates met en jeu la destruction de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau formant la structure cristalline. La chaleur latente associée (ΔH_D) est par conséquent très importante. Cette énergie de dissociation dépend donc principalement de la structure concernée, c'est-à-dire de son nombre de liaisons hydrogène.

Le stockage de froid sous forme de coulis d'hydrates est une technique très employée au Japon, où les consommations électriques atteignent des valeurs très importantes au cours des journées d'été. Cette possibilité de stockage permet alors de produire le coulis la nuit, pendant les heures creuses, en profitant d'un coût de l'électricité plus avantageux. Le coulis est alors conservé pour être consommé la journée. En conséquence, les hydrates de réfrigérants ont fait l'objet de nombreuses études.

Le Tableau 1.1-1 présente les conditions de formation et les propriétés énergétiques de différents hydrates de réfrigérants, étudiés dans le but de stocker une plus grande quantité d'énergie sous forme de chaleur latente de changement de phase. Il est intéressant de souligner ici que les températures de formations des hydrates de réfrigérants présentés dans ce

Tableau 1.1-1 sont positives. Cependant, ces hydrates sont formés à partir de gaz réfrigérants réglementés par les protocoles de Kyoto et Montréal.

Réfrigérant	Formule chimique	Propriétés physiques de l'hydrate correspondant		
		Température de Formation (°C)	Pression de Formation (MPa)	Enthalpie de Formation (kJ/mol)
R30 ^a	CH ₂ F ₂	1,7	0,021	141
R21 ^a	CHCl ₂ F	8,6	0,101	157
R11 ^a	CCl ₃ F	8,4	0,057	144
R141b ^a	CH ₃ CCl ₂ F	8,4	0,042	146
R134a ^b	CH ₂ FCF ₃	10,1	0,415	146

^a : Akiya *et al.* (1991)

^b : Oowa *et al.* (1990)

Tableau 1.1-1: Propriétés de quelques hydrates de réfrigérants

Takao *et al.* (2002a, 2002b, 2004) proposent l'utilisation d'une autre classe d'additifs (Ammonium quaternaire) qui permettent de former des hydrates à pression atmosphérique et pour des températures positives. Dans le cas de hydrates de TBAB, par exemple, ces températures sont comprises entre 0°C et 12°C en fonction de la concentration de la solution. Les travaux novateurs réalisés par cette équipe ont permis de développer un procédé industriel. La société JFE Engineering commercialise les coulis d'hydrates (Obata 2003).

Très peu d'informations sont cependant disponibles sur les propriétés physiques des solutions liquides de TBAB d'une part, et d'autre part sur les hydrates qu'elles sont susceptibles de former.

Notions de Rhéologie

L'objectif de la rhéologie est de déterminer la réponse d'un fluide ou d'un solide soumis à une contrainte mécanique. On aboutit ainsi à une équation d'état rhéologique exprimant la réponse, en vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, à une sollicitation, en contrainte de cisaillement τ .

1. Généralités

Les lois de dépendance entre $\dot{\gamma}$ et τ permettent de définir différents comportements rhéologiques des fluides. Ainsi, on distingue d'une part les fluides visqueux des fluides non-visqueux. Par ailleurs, parmi les fluides visqueux, on différencie également ceux dont le comportement est indépendant du temps de ceux dont le comportement dépend de la durée de sollicitation.

Le Tableau 1.2-1 récapitule les différents comportements rhéologiques susceptibles d'être rencontrés, du plus simple : le fluide parfait, au plus complexe.

Constatation expérimentale	Expression formelle de τ	Dénomination
$\dot{\gamma} = 0$	$\tau = 0$	Fluide non visqueux (parfait ou pascalien)
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	Fluide visqueux newtonien
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$	Fluide visqueux non-newtonien, indépendant du temps
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \tau(\dot{\gamma}, t)$	Fluide inélastique dépendant du temps (thixotrope, rhéopexie)
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \tau(\gamma, \dot{\gamma}, t)$	Fluide visco-élastique (linéaire ou non)

Tableau 1.2-1 : Classement des matériaux en fonction de leur comportement en cisaillement simple. (Midoux, 1993)

2. Comportements indépendants du temps

La Figure 1.2-a représente graphiquement trois comportements rhéologiques différents mais tous indépendants de la durée de sollicitation. Ce type de représentation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement est appelé « rhéogramme ».

Le cas particulier du fluide newtonien est bien connu puisqu'il s'agit du comportement rhéologique de la plupart des fluides simples, tels que l'eau ou l'huile. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement varie linéairement avec la vitesse de cisaillement, selon la loi de Newton (Eq. 1.2-1). La viscosité dynamique μ est indépendante de la vitesse de cisaillement.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 1.2-1}$$

On peut définir, de la même manière, une viscosité apparente pour les fluides non-newtonien aux comportements indépendants du temps. Celle-ci varie alors avec la vitesse de cisaillement ou l'intensité de la contrainte mécanique. Elle est visualisée sur le rhéogramme présenté en Figure 1.2-**a** par la pente de la courbe $\tau(\dot{\gamma}) = \mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$.

Ainsi, les fluides rhéofluidifiants voient leur viscosité diminuer lorsque l'intensité de la contrainte augmente. Les fluides rhéoépaississants, au contraire, deviennent plus visqueux sous une contrainte mécanique importante. Dans ces cas-là, il est plus approprié de décrire le comportement du fluide à l'aide de son indice d'écoulement n , et de sa consistance k , tous deux indépendants de la contrainte de cisaillement. (voir Tableau 1.2-2)

Les suspensions de particules asymétriques, les solutions de polymères ou les ciments, par exemple, présentent en général un comportement pseudo-plastique (ou rhéofluidifiant). En effet, l'augmentation de la contrainte de cisaillement entraîne une réorientation des particules dans le sens de l'écoulement qui devient alors plus facile.

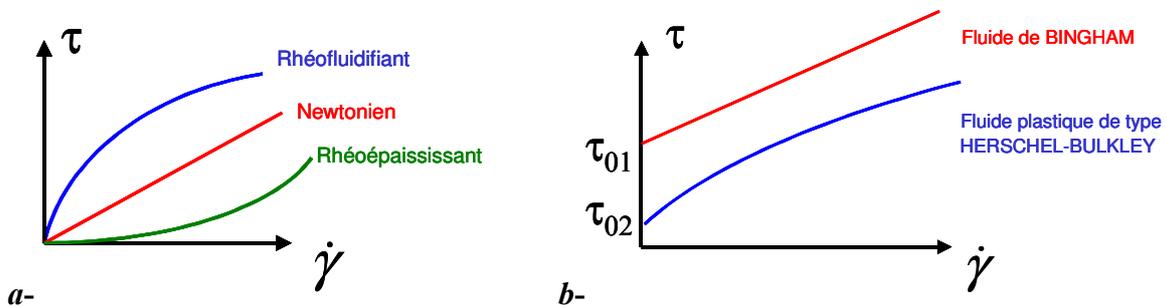


Figure 1.2-1 : Différents comportements rhéologiques des fluides
a- Sans contrainte critique, **b-** Avec contrainte critique. (Midoux, 1993)

Les trois types de comportement décrits sur la Figure 1.2-1**a** sont tels que, dans un fluide au repos, contrainte et vitesse de cisaillement sont nulles. Par contre, dès que le fluide est soumis à une contrainte mécanique non nulle, il se met en écoulement.

Il existe des fluides dits « à contrainte critique », sur lesquels il faut exercer une contrainte minimale τ_0 pour en permettre l'écoulement (Figure 1.2-1**b**). On distingue par exemple dans cette catégorie les fluides de type « BINGHAM », qui adoptent un comportement linéaire dès que la contrainte exercée est suffisante, et les fluides plastiques de type « HERSHEY-BULKLEY », dont la viscosité apparente dépend de la vitesse de cisaillement.

Les lois les plus fréquemment utilisées sont récapitulées dans le Tableau 1.2-2. Elles introduisent des paramètres caractéristiques du fluide et de la loi choisie pour décrire son comportement. Il s'agit en fonction des cas d'une consistance (k), une viscosité apparente μ_0 , une contrainte seuil τ_0 ou un indice d'écoulement (n).

Dénomination	Loi de comportement	Exemple de fluide
Fluide rhéofluidifiant (ou pseudo-plastique)	Loi d'Ostwald-de-Waele $\tau = k\dot{\gamma}^n$ avec $0 < n < 1$ et $\mu_0(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}$	Suspensions de particules Ciments Polymères fondus Savon
Fluide rhéoépaississant (ou dilatant)	Loi d'Ostwald-de-Waele $\tau = k\dot{\gamma}^n$ avec $n > 1$ et $\mu_0(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}$	Suspensions de fortes teneurs en solide (Type de fluide plus rare)
Fluide de Bingham	$\begin{cases} \text{Si } \tau \leq \tau_0, \dot{\gamma} = 0 \\ \text{Si } \tau > \tau_0, \tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma} \end{cases}$	Bonne première approximation pour : Suspension de particules solides Peintures à l'huile Dentifrice Pâte à papier
Fluide plastique de type Herschel-Bulkley	$\begin{cases} \text{Si } \tau \leq \tau_0 & \dot{\gamma} = 0 \\ \text{Si } \tau > \tau_0 & \tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \end{cases}$	

Tableau 1.2-2 : Différents comportements rhéologiques (Midoux, 1993)

Il existe bien d'autres modèles qui permettent de décrire le comportement rhéologique des fluides. Le Tableau 1.2-3 complète cette liste en présentant d'autres modèles rencontrés dans la littérature.

MODELE	LOI RHEOLOGIQUE	PARAMETRES
OSTWALD DE WAELE (13,14)	$\tau = k\dot{\gamma}^n$	k, n
ELLIS (15)	$\tau = \left[\frac{\mu_0}{1+(\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}} \right] \dot{\gamma}$	$\mu_0, \tau_{1/2}, \alpha$
PRANDTL-EYRING (16,17)	$\tau = \tau_0 \text{sh}^{-1}(t_0 \dot{\gamma})$	τ_0, t_0
POWELL-EYRING (18)	$\tau = \mu_1 \dot{\gamma} + \frac{\mu_0}{t_0} \text{sh}^{-1}(t_0 \dot{\gamma})$	μ_0, μ_1, t_0
SISKO (B.S.,28)	$\tau = \mu_0 \dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^n$	μ_0, k, n
REINER PHILLIPOFF (15,19)	$\tau = \left[\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1+(\tau/\tau_s)^2} \right] \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \tau_s$
LOI PUISSANCE TRONQUEE DE SPRIGGS (B.S.,35)	$\tau = \mu_0 \dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_0$ $\tau = \mu_0 (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^{n-1} \dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_0$	$\mu_0, \dot{\gamma}_0, n$
METER (B.S.,34)	$\tau = \mu_0 \left[\frac{1+(\tau/\tau_m)^{\alpha-1} (\mu_\infty/\mu_0)}{1+(\tau/\tau_m)^{\alpha-1}} \right] \dot{\gamma}$	μ_0, τ_m, α
CROSS (20)	$\tau = \left[\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1+(\dot{\gamma}t_1)^p} \right] \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, t_1, p$
WILLIAMS (21)	$\tau = \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{(1+2t_1^2 \dot{\gamma}_1^2)^p}$	$\mu_0, \mu_\infty, t_1, p$
CARREAU (22)	$\tau = \left[\mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right)^{\frac{n-1}{2}} \right] \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \lambda, n$
HAMERSMA (23)	$\tau = \mu_\infty \dot{\gamma} + \tau_0 (1 - \exp(-a\tau))$	$\mu_\infty, \tau_0, a = \frac{1}{\tau_0} \left(1 - \frac{\mu_\infty}{\mu_0} \right)$

Tableau 1.2-3 : D'autres lois rhéologiques des fluides « indépendants du temps » (Midoux, 1993)

3. Comportements dépendant du temps

Comme nous l'avons vu précédemment (Tableau 1.2-1), il existe des fluides dont le comportement varie avec la durée de la sollicitation. Deux comportements sont envisageables lorsqu'un fluide est soumis à un cisaillement constant pendant un temps fini : L'écoulement peut soit devenir de plus en plus facile, si le fluide subit une fluidification, soit de plus en plus difficile, si le fluide tend à se solidifier.

Les fluides thixotropes sont des fluides qui subissent une désorganisation de leur structure par cisaillement. Leur viscosité diminue alors peu à peu avec le temps, pour une contrainte exercée constante.

Les fluides rhéopexes, au contraire, voient leur structure s'organiser au cours du temps lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement inférieur à une valeur critique. Ils ont alors tendance à se solidifier et leur viscosité augmente peu à peu avec le temps de sollicitation.

Pour ces types de fluide, il n'est pas possible de définir une viscosité apparente ni de tracer un rhéogramme, puisque la notion de temps intervient.

Ces types de fluides sont alors à l'origine de phénomènes d'hystérésis.

4. Quelques rhéomètres classiques

Le comportement rhéologique d'un matériau est étudié à l'aide de rhéomètres qui permettent soit d'imposer une contrainte et de mesurer un déplacement, soit, au contraire, d'imposer un déplacement et de mesurer la contrainte mécanique correspondante. Les rhéomètres les plus couramment utilisés, ainsi que leur principe de fonctionnement, sont présentés dans le Tableau 1.2-4.

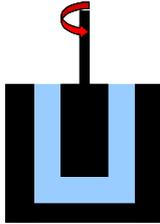
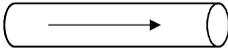
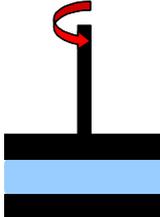
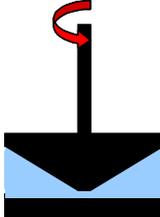
Dénomination	Schéma	Principe
Couette		Mesure de la contrainte exercée sur un mobile en rotation. Ecoulement laminaire
Capillaire		Mesure de pression différentielle entre l'entrée et la sortie du tube à vitesse imposée. Ecoulement de Poiseuille
Plan-Plan		Imposition d'un déplacement en rotation Mesure d'une force de réaction sur l'arbre
Cône-Plan		Imposition d'un déplacement en rotation Mesure d'une force de réaction sur l'arbre

Tableau 1.2-4 : Description de quelques rhéomètres classiques

Viscosité des suspensions homogènes

Dans le chapitre précédent ont été présentés des outils utiles la description du comportement des fluides soumis à un cisaillement. Nous nous plaçons maintenant dans le cas particulier où les fluides étudiés sont des suspensions homogènes.

Une suspension est composée d'objets solides dispersés dans une phase porteuse liquide. Elle est considérée comme homogène si la quantité d'objets par unité de volume ne dépend pas de l'emplacement considéré.

L'écoulement des suspensions est un phénomène assez complexe dans la mesure où divers paramètres peuvent, en même temps, jouer des rôles plus ou moins importants. Il s'agit bien entendu de la fraction volumique en particules, mais aussi de la nature des interactions entre particules, de la taille des particules et de leur comportement général en suspension dans la phase liquide. Ainsi, l'interprétation des phénomènes macroscopiques passe par la prise en compte et la compréhension des phénomènes microscopiques.

Nous présentons dans ce Chapitre 1.3 l'influence de la fraction volumique en particules sur la viscosité de la suspension. Les effets des interactions entre particules sur le comportement macroscopique de la suspension sont abordés dans le Chapitre 1.4. Le Chapitre 1.5 présente enfin l'influence d'une distribution non-homogène des particules sur la rhéologie d'une suspension.

1. Lois de viscosité des suspensions

La viscosité d'une suspension est, de manière générale, supérieure à la viscosité de la phase liquide seule (μ_l). Plusieurs modèles ont été établis pour estimer une viscosité apparente des suspensions lorsque l'écoulement est supposé homogène.

1.1. Suspensions diluées

Pour des suspensions très diluées ($\Phi < 0,02$) de particules sphériques monodisperses, la relation d'Einstein (1906) exprime l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en particules solides (Eq. 1.3-2). Cette relation prend en compte les effets du mouvement brownien, aléatoire, lié à l'agitation moléculaire des particules solides dispersées dans la phase continue.

$$\mu_0 = \mu_l(1 + 2,5\Phi) \quad \text{Eq. 1.3-2}$$

Il s'agit d'une solution exacte, calculée en ne prenant en compte que le mouvement brownien des particules dans la phase liquide, en négligeant toute éventuelle interaction entre particules. Elle n'est donc plus valable lorsque la concentration en particules devient supérieure à 0,02 et les interactions plus importantes. Cependant, l'expérience montre que cette relation continue à donner une bonne approximation jusqu'à des teneurs en solide plus importantes, de l'ordre de 5-10% volumique.

1.2. Suspensions concentrées

Thomas (1965) a proposé, quant à lui, une relation semi-empirique valable pour des suspensions plus concentrées ($\Phi < 0,62$) qui permet de prendre en compte les interactions entre particules (Eq. 1.3-3).

$$\mu_0 = \mu_l \left[1 + 2,5\Phi + 10,05\Phi^2 + 0,00273 \exp(16,6\Phi) \right] \quad \text{Eq. 1.3-3}$$

Cette relation est telle qu'elle se superpose à la relation d'Einstein pour de très faibles concentrations en particules solides (1% de différence pour les fractions volumiques inférieures à 2,5%). Lorsque la fraction volumique en particules augmente, cette relation prend en compte les phénomènes de collision et de réarrangement des particules les unes par rapport aux autres, grâce aux termes supplémentaires en Φ^2 et $\exp(\Phi)$ respectivement.

Les différents coefficients de la relation (Eq. 1.3-3) ont été déterminés expérimentalement par Thomas (1965) à l'aide d'une série de mesures réalisées sur des suspensions d'oxydes métalliques. Cette relation est cependant largement utilisée, de manière souvent concluante, pour divers types de suspensions.

De nombreuses lois exprimant la viscosité d'une suspension en fonction de la fraction volumique en particules sont disponibles dans la littérature. Quelques-unes de ces lois sont récapitulées dans le Tableau 1.3-1.

Auteur	Année	Expression proposée	Remarques
Einstein	1906	$\mu_0 = \mu_l (1 + 2,5\Phi)$	$\Phi \leq 0,02$
Batchelor ^b	1977	$\mu_0 = \mu_l [1 + 2,5\Phi + 6,2\Phi^2 + O(\Phi^3)]$	$\Phi \leq 0,20$ Relation semi-empirique
Thomas	1965	$\mu_0 = \mu_l [1 + 2,5\Phi + 10,05\Phi^2 + 0,00273 \exp(16,6\Phi)]$	$\Phi \leq 0,62$ Relation semi-empirique
Chong <i>et al.</i> ^c	1971	$\mu_0 = \mu_l \left(1 + \frac{3}{4} \left(\frac{\Phi}{\Phi_m - \Phi} \right) \right)^2$	Relation empirique
Kitano <i>et al.</i> ^c	1981	$\mu_0 = \mu_l \left(1 - \left(\frac{\Phi}{\Phi_m} \right) \right)^{-2}$	
Mooney ^{a,c}	1951	$\mu_0 = \mu_l \exp\left(\frac{[\eta]\Phi}{1 - K\Phi} \right)$	$0,75 < K < 1,50$ dépend du système
Krieger et Dougherty ^{b,c}	1959	$\mu_0 = \mu_l \left(1 - \left(\frac{\Phi}{\Phi_m} \right) \right)^{-[\eta]\Phi_m}$	
Dabak <i>et al.</i> ^c	1986	$\mu_0 = \mu_l \left(1 + \frac{[\eta]\Phi_m \Phi}{n(\Phi_m - \Phi)} \right)^n$	$n = 2$

Graham, Steele et Bird	1984	$\mu_0 = \mu_l (1 - V_0 \Phi)^{-2,5}$ $V_0 = 1 + 0,35 \left[1 - \left(\frac{0,7404 - \Phi}{0,7404} \right)^2 \right]^{1/2}$
Mills	1985	$\mu_0 = \mu_l \frac{1 - \Phi}{\left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^2}$

^a : cité par Kitanovski (2002)

^b : cité par Tadros (1996)

^c : cité par Tseng et al. (2002)

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque

$[\eta] = 2,5$ pour des sphères

Tableau 1.3-1 : Exemples de lois de viscosité de suspensions en fonction de la teneur en particules

1.3. Fraction de compactage maximal

Alors que les lois les plus simples ne font intervenir que la fraction volumique en particules, certaines font apparaître une fraction volumique de compactage maximal (Φ_m). Cette fraction volumique maximale représente la fraction volumique pour laquelle toutes les particules entrent en contact, la suspension tendant alors à se comporter comme un solide. Pour cette valeur de fraction volumique, la viscosité de la suspension diverge.

La fraction volumique de compactage maximal dépend donc de la forme des particules élémentaires et de la structure de leur empilement. Des informations supplémentaires sur la taille des particules et leurs forces d'interaction sont nécessaires pour bien décrire le système.

Graham *et al* (1984) proposent une expression de la viscosité d'une suspension dans le cas où des agrégats peuvent se former. L'expression proposée dépend de la fraction volumique en particules (Φ) et de la fraction volumique maximale pouvant être atteinte dans cette suspension (Φ_m). Notons que cette relation converge vers la relation d'Einstein lorsque l'on considère des solutions très diluées.

La relation proposée par Graham *et al.* (1984), pour $\Phi_m = 0,74$, est généralisée ci-dessous par l'Eq. 1.3-4 en introduisant la fraction volumique de compactage maximal.

$$\mu_0 = \mu_l (1 - V_0 \Phi)^{-2,5} \tag{Eq. 1.3-4}$$

$$V_0 = 1 + \left(\frac{1}{\Phi_m} - 1 \right) \left[1 - \left(\frac{\Phi_m - \Phi}{\Phi_m} \right)^2 \right]^{1/2}$$

L'approche adoptée par Graham *et al.* (1984) consiste à introduire une fraction de volume de fluide (V_0) immobilisé par la formation d'agglomérats dans la suspension. En effet, lorsque les particules s'agglomèrent, elles emprisonnent un certain volume de liquide, qui est alors immobilisé. Le volume de l'agrégat est alors supérieur au volume propre des particules qui le forment (Figure 1.3-1).

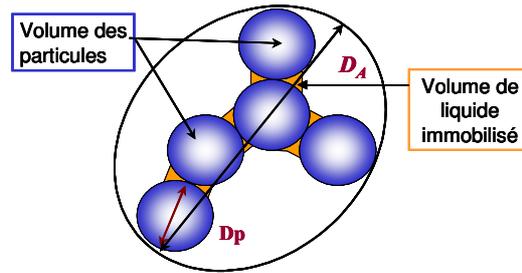


Figure 1.3-1 : Volume effectif d'un agrégat

Le mécanisme de formation d'agrégats est décrit plus en détail dans le Chapitre 1.4.

Ce phénomène d'agrégation de particules peut permettre d'expliquer le phénomène de « bouchage » de conduite lors de l'écoulement de suspensions, même pour des valeurs de fraction volumique en particules raisonnables.

2. Différents domaines de concentration

Nous l'avons vu précédemment, le comportement rhéologique d'une suspension dépend fortement de sa fraction volumique en particules. Nous proposons ci-après une description des comportements rencontrés en fonction des différents domaines de concentration.

Jusqu'à présent, nous avons caractérisé le chargement d'une suspension par sa fraction volumique, qui est le rapport entre le volume propre des particules solides et le volume total disponible. Une autre possibilité est d'introduire le diamètre des particules (D_p) et la distance moyenne entre elles (L). C'est l'approche qu'adopte Quemada (1996) en définissant les trois domaines suivants :

➤ $L \gg D_p$

Les particules sont libres de se déplacer dans la phase continue sans interagir les unes avec les autres. Leur probabilité d'entrer en collision est donc très faible. Le comportement global de la suspension est proche de celui de la phase liquide seule.

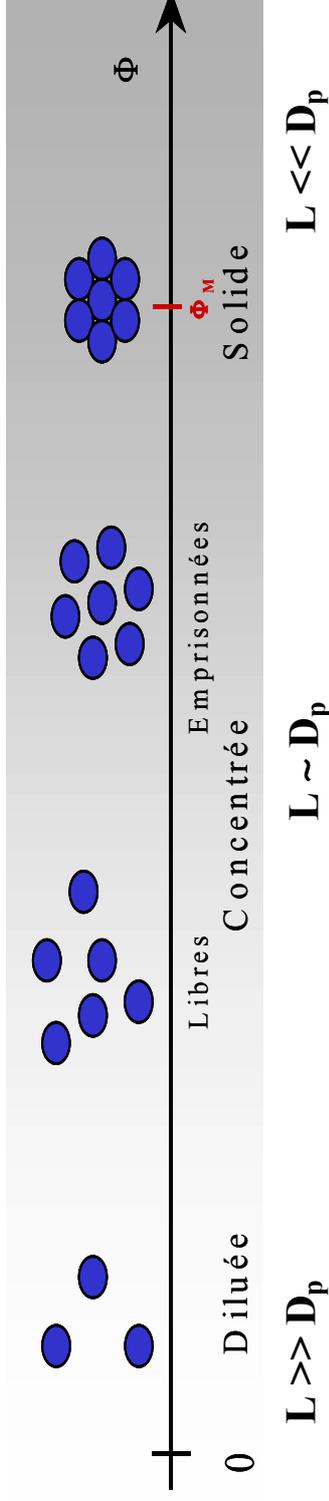
➤ $L \approx D_p$

Les chocs et interactions entre particules sont beaucoup plus nombreux et leur influence sur le comportement global de la suspension devient non-négligeable. Le comportement d'une particule est fortement influencé par la présence d'autres particules.

➤ $L \ll D_p$

Les interactions entre particules déterminent le comportement macroscopique de la suspension.

La Figure 1.3-2 récapitule les différents types de comportement d'une suspension en fonction de sa concentration.



- Mouvement brownien (pour des particules submicroniques)
- Très peu d'interactions entre particules (Rares chocs entre deux sphères rigides)
- Fortes interactions (hydrodynamiques, surfaciques)
- Arrangement spatial, la position et le déplacement d'une particule sont influencés par les autres particules
- Très fortes interactions entre une particule et ses proches voisines
- Comportement proche de celui d'un solide « Suspension solide »
- Réponse élastique

• Relation d'Einstein

$$\mu_0 = \mu_f(1 + 2,5\Phi)$$

• Relation de Thomas

$$\mu_0 = \mu_f[1 + 2,5\Phi + 10,05\Phi^2 + 0,00273\exp(16,6\Phi)]$$

- Comportement indépendant du temps
- Rares applications industrielles
- Etudes pour informations fondamentales
- Comportement dépendant du temps si agrégation
- Nombreuses applications industrielles : Transport de particules solides sous forme de coulis, industrie alimentaire, etc....
- Comportement indépendant du temps
- Suspensions pour la production des céramiques (barbotines)

Figure 1.3- 2 : Influence de la concentration sur le comportement d'une suspension.

(Quemada 1996, Tadros 1996)

