

ETUDES THERMIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS BINAIRES AQUEUSES LORS D'UN CHANGEMENT DE PHASE

A. Arid ^(a,b), A. Jamil ^(c), T. Kousksou ^(a), Y. Zeraouli ^(a), A. Mimet ^(b) and J-P. Dumas ^{(a)*}
(a) *Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, Université de Pau et des Pays de l'Adour
64000 - Pau (France)*
(b) *Laboratoire d'Energétique, Mécanique des Fluides et Sciences des Matériaux, Université
Abdelmalek Essaidi 90000-Tétouan (Maroc)*
(c) *Ecole Supérieure de Technologie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, route
d'Imouzzer, B.P. 2427, Fès (Maroc)*
*ahmed.arid@etud.univ-pau.fr, abdelmajid.jamil@univ-pau.fr, tarik.kousksou@univ-pau.fr,
youssef.zeraouli@univ-pau.fr, az.mimet@menara.ma, jean-pierre.dumas@univ-pau.fr*

RESUME

Dans le cadre de l'utilisation des coulis de glace (mélange de solutions binaires aqueuses et de cristaux de glace), nous proposons une étude expérimentale sur le changement de phase (fusion-cristallisation) au sein de ces fluides. Au réchauffement, la fusion a lieu à la température d'équilibre thermodynamique, tandis qu'au refroidissement, il est observé une très large surfusion (>5 K) entraînant une cristallisation soudaine et rapide. L'expérimentation, réalisée à l'aide d'une cellule cylindrique plongée dans un bain d'alcool régulé, a concerné un corps pur (eau) et des solutions (eau-éthanol et eau-KCl). Dans les deux cas on observe la remontée brusque de la température caractéristique de la rupture de surfusion lors du refroidissement. Pour les solutions, on observe au réchauffement une fusion progressive non isotherme. La modélisation présentée pour décrire la fusion de la glace et celle des solutions cristallisées est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

MOTS CLES

Changement de phase, solutions binaires, coulis de glace, fusion, cristallisation, surfusion

NOMENCLATURE

C_p	capacité thermique massique	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	w_{ai}	fraction massique initiale de la solution
f_l	fraction du liquide locale		w_a	fraction massique de l'éthanol
L_F	chaleur latente massique de fusion	(J/kg)	w_g	fraction massique de la glace
T_f	température d'équilibre glace-solution	(°C)	ρ	masse volumique (kg/m ³)
T_E	température eutectique	(°C)	ρ_g	masse volumique de la glace (kg/m ³)
T_i	température initiale	(°C)	λ	conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)

1. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, suite au Protocole de Montréal (1987), il est recommandé de diminuer l'utilisation de fluides frigorigènes pour protéger la couche d'ozone. Pour les installations de distribution du froid, une des solutions est d'utiliser des fluides frigoporteurs et notamment des fluides frigoporteurs diphasiques, tels que les coulis de glace : ceux-ci sont des mélanges de solutions binaires aqueuses et de cristaux de glace. L'énergie transportée est largement augmentée par la chaleur latente de fusion des cristaux de glace.

Un des problèmes industriels est la fabrication du coulis. Une des méthodes consiste à cristalliser de l'eau ou une solution binaire surfondue [1]. Il est connue que la surfusion de l'eau ou des solutions

binaires peut être importante (plusieurs K) indiquant une dissymétrie entre les changements de phase au refroidissement (stockage énergie) et au réchauffement (déstockage).

Dans cet article, nous proposons une étude expérimentale sur le changement de phase (fusion ou cristallisation) de solutions binaires. Nous décrivons les transferts thermiques et les cinétiques de changement d'état dans ces milieux en combinant les lois de la thermodynamique et de la thermique. Il s'agira donc d'étudier séparément les cas complètement différents de la fusion et de la cristallisation. En effet, au réchauffement la fusion a lieu à la température d'équilibre thermodynamique. Par contre, au refroidissement, la cristallisation soudaine et rapide du liquide surfondu entraîne un dégagement de chaleur rapide. La température remonte très rapidement dans le récipient qui se retrouve brusquement en déséquilibre thermique par rapport à l'environnement extérieur. Les transferts thermiques sont alors très différents de ceux observés au réchauffement.

2. SURFUSION

La surfusion (retard à la cristallisation des liquides) est un phénomène étudié depuis longtemps au laboratoire [2]. La surfusion se caractérise essentiellement :

- par son caractère aléatoire : des échantillons apparemment identiques ne cristalliseront pas, au cours d'un refroidissement, à la même température. Ils ne sont pas non plus prédestinés à cristalliser à une température propre puisque la cristallisation est différente d'un cycle fusion-cristallisation à l'autre. Il est simplement possible de déterminer une probabilité de cristallisation conforme aux théories de la nucléation. Lorsqu'on fait des expériences sur plusieurs échantillons, les cristallisations (ruptures de surfusion ou de métastabilité) sont observées sur un intervalle de température de plusieurs K.

- par l'influence du volume sur le degré de surfusion $\Delta T = T_f - T$ où T_f est la température de fusion et T la température de cristallisation : plus le volume est faible plus ΔT est important. Par exemple pour l'eau on peut observer des ΔT de 5 à 15 K pour des volumes de l'ordre du cm^3 et de plus de 36 K avec des volumes de l'ordre du μm^3 .

Au moment de la cristallisation, il y a normalement un dégagement de chaleur dû à la chaleur latente de transformation. La température de l'échantillon augmente brusquement. La température haute atteinte dépend de l'évacuation possible ou non de cette énergie thermique. Avec des échantillons tels que ceux présentés ici la cristallisation est suffisamment rapide pour la considérer dans les premiers instants comme adiabatique. Il s'en suit que cette température haute atteinte peut être quasiment ou exactement la température d'équilibre cristal-liquide.

Avec les solutions [3], on doit tenir compte du fait que chaque constituant peut avoir une surfusion propre. Par exemple nous présentons à la Figure 1 un schéma donnant un diagramme de phases eau-sel. La glace et le sel cristallisé qui apparaissent sont purs, les liquidus étant T_e et T_c . Les bandes grisées représentent, en fonction de la fraction massique, les intervalles de cristallisation de l'eau (T_c) ou du sel (T_e).

Prenons l'exemple d'une solution de fraction massique initiale w_{ai} , au refroidissement, la rupture de surfusion a lieu dans l'intervalle $[a, b]$ (par exemple à T^*). Il y a apparition de glace pure et d'une solution dont la concentration est donnée par T_e . La température peut remonter quasiment jusqu'à T_f . Le refroidissement externe induit un refroidissement ultérieur où la quantité de glace augmente, la solution se concentrant suivant les valeurs représentées par T_e . Cette augmentation de la concentration va même au-delà de la concentration du point eutectique E , à partir duquel apparaît une surfusion relative à l'apparition du sel. Celle-ci a lieu dans l'intervalle représenté par $[c, d]$ (température T^{**} par exemple) entraînant aussi la cristallisation du reste d'eau. Tout est alors cristallisé aux températures plus basses.

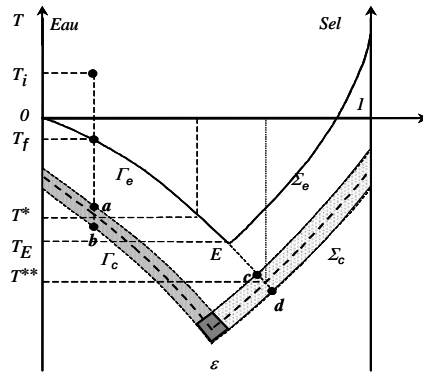


Figure 1 : Exemple de surfusion d'une solution binaire eau-sel

Au réchauffement, nous observons la fusion eutectique à la température fixe T_E puis la fusion progressive conforme à la relation (T, x) donnée par Γ_e jusqu'à T_f .

3. METHODE EXPERIMENTALE

Cette étude a été réalisée à l'aide d'une cellule cylindrique (Figure 2) constituée par un cylindre en cuivre de diamètre $d=10$ mm et d'une hauteur totale $h=80$ mm ; les parois supérieure et inférieure sont isolées afin de réduire, le plus possible, les conductions thermiques verticales et considérer l'expérience comme étant axisymétrique à 1 dimension. Ainsi, les résultats présentés concernent les températures à mi-hauteur, sur l'axe, sur la paroi extérieure et dans le bain, mesurées à l'aide de thermocouples branchés sur une centrale d'acquisition. La cellule est plongée dans un bain d'alcool réglé à l'aide d'un échangeur raccordé à une source froide (Cryothermostat). La gamme de température est entre -35 °C et 20 °C, les vitesses de réchauffement et de refroidissement étant de l'ordre de 1 K/min.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une première étude a été réalisée avec l'eau pure. Comme l'indique la Figure 3, la fusion est caractérisée par un palier de la température axiale traduisant l'équilibre thermodynamique solide-liquide à la température de fusion $T_f=0$ °C. Par contre, la cristallisation du liquide surfondu se traduit par une remontée brusque jusqu'à la température de fusion, par une stabilisation à T_f puis par un retour à l'équilibre quand tout le liquide a cristallisé. Dans cette expérience le degré de surfusion est de 5 K.

L'étude sur les solutions concerne deux cas : le binaire éthanol/eau utilisé souvent pour le coulis de glace et le binaire eau-KCl dont les diagrammes de phases sont donnés sur les Figures 4 et 5. Les résultats des expériences sont donnés sur les Figures 6 a) et b).

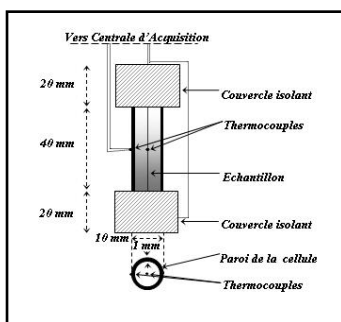


Figure 2 Cellule expérimentale

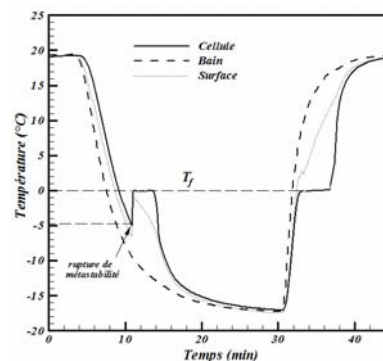


Figure 3 Températures du bain, de la surface de la cellule et du centre de la cellule remplie d'eau pure au cours d'un refroidissement suivi d'un réchauffement

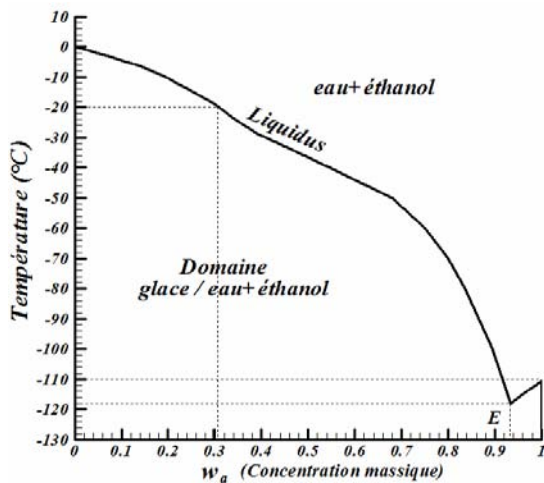


Figure 4 Diagramme eau-éthanol

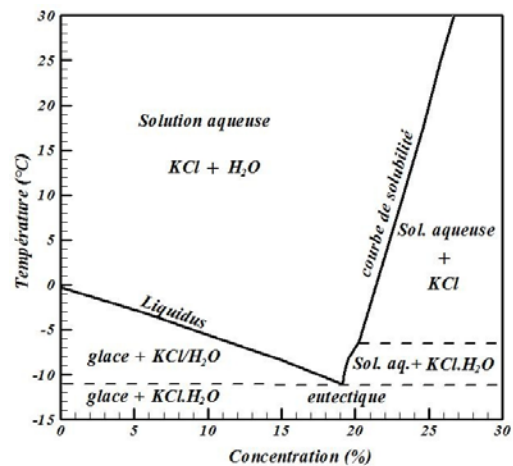


Figure 5 Diagramme eau-KCl

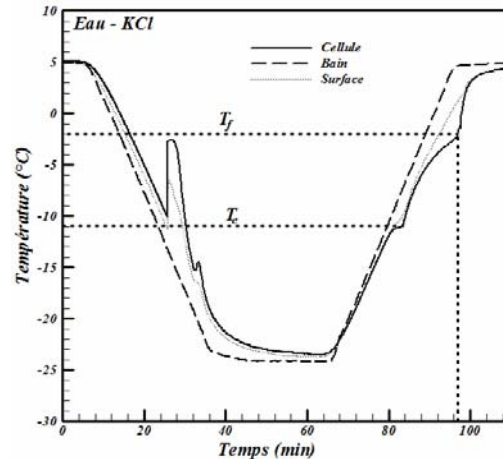
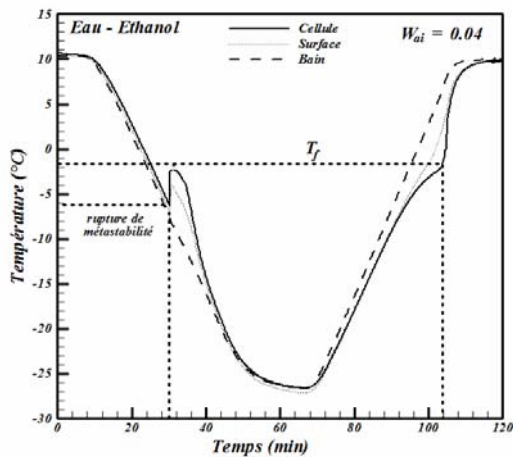


Figure 6 Températures du bain, de la surface de la cellule et du centre de la cellule emplies d'eau pure au cours d'un refroidissement suivi d'un réchauffement a) binaire eau-éthanol $w_{ai} = 0,04$ b) binaire eau-KCl $w_{ai} = 0,04$

On y constate sur les courbes de refroidissement les ruptures de surfusion par la remontée brusque de la température. Une seule est observée dans le cas du binaire eau-éthanol traduisant l'apparition de la glace pure (degré de surfusion de l'ordre de 4 K). L'eutectique est trop bas en température (Figure 4) pour observer la cristallisation de l'éthanol. Par contre, avec le binaire eau-KCl on observe bien deux remontées en température : l'une correspondant à l'apparition de la glace (degré de surfusion de l'ordre de 9 K) et l'autre à l'apparition du sel qui entraîne la cristallisation de l'eau qui reste (retard par rapport à l'eutectique d'environ 4 K).

Au réchauffement, le palier à température constante n'est observé que pour l'eutectique eau-KCl (équilibre monovariant). Nous observons, à plus haute température, la fusion progressive de la glace en équilibre avec la solution. La fin de cette fusion progressive est observée à T_f par un brusque changement de pente de la courbe de température.

5. MODELE DE LA FUSION

En ce qui concerne la fusion, tant pour l'eau pure que pour les solutions, nous avons pu établir un modèle [4, 5, 6] que l'on a confronté à nos expériences. Les hypothèses retenues sont :

- la convection est négligeable et le problème devient axisymétrique à une dimension radiale r
- les transferts de chaleur se font par conduction avec une équation du type :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + S(T, r, t) \quad (1)$$

où $S(T, r, t)$ est la source (puits) de chaleur dans les zones où a lieu le changement d'état

- à l'instant initial la température dans le cylindre est supposée homogène
- pour des raisons géométriques le flux sur l'axe est nul

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (2)$$

- la conductivité du cuivre étant largement supérieure à celle du MCP, le bloc de cuivre est considéré comme un élément purement capacitif, de telle manière que la température de paroi puisse être considérée comme la condition limite en tant que température imposée [1] :

$$T(R_0, t) = T(t) \quad (3)$$

La résolution sera numérique utilisant un maillage fixe et une méthode implicite.

Pour exprimer la source $S(T, r, t)$, nous emploierons deux méthodes suivant que l'on traite le corps pur ou les solutions. Dans le cas du corps pur la singularité de la fusion à température fixe nous a amené à utiliser la méthode enthalpique de Voller et al [7, 8, 9] qui définit une fraction liquide f_l telle que :

$f_l = 0$ pour les mailles constituées entièrement de solide, $f_l = 1$ pour les mailles constituées entièrement de liquide et $0 < f_l < 1$ pour les mailles contenant l'interface liquide-solide. La source (puits) de chaleur s'écrit alors :

$$S(T, r, t) = \rho_g L_F \frac{\partial f_l}{\partial t} \quad (4)$$

Dans le cas des solutions, la fusion est donnée par :

$$S(T, r, t) = \rho_g L_F \left(\frac{\partial w_g(T)}{\partial t} \right) \quad (5)$$

où $w_g(T)$ la fraction massique de glace est reliée au diagramme de phase par :

$$w_g = 1 - \frac{w_{ai}}{w_a(T)} \quad (6)$$

$w_a(T)$ étant l'expression « inversée » des liquidus donnés aux Figure 4 et 5.

De part la singularité signalée pour le corps pur ou de la non linéarité de $w_a(T)$, il est nécessaire de mettre en œuvre un certain nombre d'itérations à chaque pas de temps.

6. RESULTATS ET CONCLUSION

Sur la Figure 7, nous donnons le résultat de la modélisation comparée aux résultats expérimentaux dans le cas d'une expérience avec de l'eau pure. La comparaison nous montre un très bon accord entre les phases du réchauffement sensible et également de la partie latente.

En ce qui concerne les solutions, nous donnons à la Figure 8 des résultats relatifs au binaire eau-éthanol à différentes fractions massiques initiales w_{ai} . On constate que le modèle représente bien les fusions progressives observées. Sur cette même Figure est indiquée, à chaque instant, la fraction massique calculée de l'éthanol dans la solution en équilibre avec la glace.

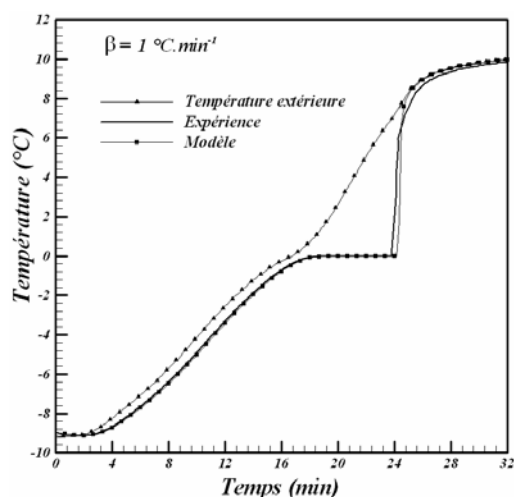


Figure 7 Comparaison modèle et expérience des la fusion de la glace pure

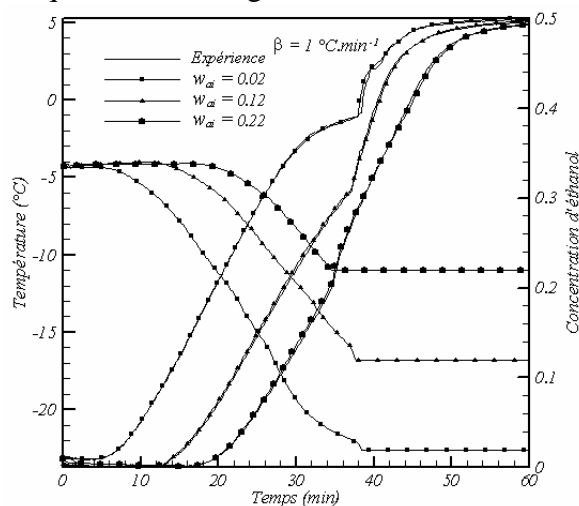


Figure8 Comparaison modèle-expérience pour solutions aqueuses de méthanol à différentes concentrations

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé grâce au soutien du Comité Mixte Interuniversitaire Franco-Marocain dans le cadre de l'Action Intégrée VOLUBILIS n° MA/06/152

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.-P. Bédécarrats, T. David, J. Castaing-Lasvignottes, J.-P. Dumas (3-6 Juin 2008), *Etude d'un générateur de coulis de glace basé sur le phénomène de surfusion*, Congrès de la Société Française de Thermique, Toulouse
2. J.-P. Dumas (1976), *Etude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme des corps organiques*, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau
3. J.-P. Dumas (2002), *Le stockage du froid par chaleur latente*, Techniques de l'Ingénieur Tome Génie Energétique BE 9 7751-22
4. T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli et J.-P. Dumas (2007), *Experimental and modelling study of ice melting*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. (89) 1, 31-36
5. T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli et J.-P. Dumas (2006), *DSC study and computer modelling of the melting process in ice slurry*, Thermochimica Acta vol. 448, Issue 2, Pages 123-129
6. A. Jamil (2006), *Etude expérimentale et modélisation de l'analyse calorimétrique des fusions et des déséquilibres de phases dans les coulis de glace*, Thèse Doctorat, Pau
7. V. R. Voller (1990), *Fast implicit finite-differences method for the analysis of phase change problems*, Numerical Heat Transfer, vol 17 (B), p 155-169
8. V. R. Voller (1985), *Implicit finite-difference solutions of the enthalpy formulation of stefan problems*, IMA, Journal of Numerical Analysis, vol 5, p 201-214
9. V. R. Voller, C. R. Swamanithan (1991), *General source-based method for solidification phase change*, Numerical Heat Transfer, vol 19 (B), p 175-189