

MODELISATION THERMIQUE DE LA DSC A LA FUSION DES SOLUTIONS BINAIRES MACROSCOPIQUES

T. Kousksou^(a), A. Jamil^(b), Y. Zeraouli^{(a),*}

(a) Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, Université de Pau et des Pays de
l'Adour 64000 - Pau (France)

(b) Ecole Supérieure de Technologie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, route
d'Imouzzer, B.P. 2427, Fès (Maroc)

tarik.kousksou@univ-pau.fr, abdelmajid.jamil@univ-pau.fr, youssef.zeraouli@univ-pau.fr

RESUME

L'emploi des fluides frigoporteurs diphasiques se présente comme une alternative prometteuse. L'usage de ces derniers permet de réduire d'une manière significative les quantités de réfrigérants nocifs dans les installations frigorifiques. Cette technique concerne à la fois la production et le transport de froid. Il s'agit d'intégrer un circuit intermédiaire entre le dispositif utilisateur du froid et la machine frigorifique. Dans ce travail, nous décrivons les transferts thermiques dans une solution saline (eau-NH₄Cl) utilisée comme fluide frigoporteur diphasique. Nous avons appliqué la calorimétrie à balayage pour valider les résultats numériques. Le modèle numérique proposé pour décrire ces transferts thermiques permet d'avoir des résultats en très bon accord avec ceux issus de l'expérience.

NOMENCLATURE

C_p : capacité thermique massique de la solution (J.kg⁻¹.K⁻¹)

h_1, h_2 : coefficients d'échanges thermiques (W.m⁻².K⁻¹)

L_F : chaleur latente de fusion de la glace (J.kg⁻¹)

L_D : chaleur de dissolution du sel (J.kg⁻¹)

T : température (K)

T_E : température du point eutectique (K)

T_0 : température initiale (K)

X : proportion massique de glace fondue

Symboles grecs

β : vitesse de réchauffement (K.s⁻¹)

λ : conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)

ρ : masse volumique (kg.m⁻³)

Φ : flux de chaleur enregistré par le DSC (W.g⁻¹)

1. INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs [1-3], nous avons étudié les transferts thermiques lors d'un changement de phase de corps purs ou de solutions binaires dispersés sous forme de gouttelettes dans un support émulsionnant. Des modèles ont été développés et validés avec succès grâce à des expérimentations menées sur des gros volumes d'émulsions (quelques cm³) comme sur des petits volumes (mm³) caractéristiques des échantillons utilisés en calorimétrie à balayage.

Dans ce travail, nous proposons un nouveau modèle permettant de décrire la fusion eutectique et progressive au sein des fluides frigoporteurs diphasiques. En effet, les recherches menées récemment au sein de notre laboratoire se sont clairement intéressées aux problèmes thermiques soulevés par l'utilisation des fluides frigoporteurs diphasiques, tels que les coulis de glace (mélange de solutions binaires aqueuses et de cristaux de glace) dans les installations de distribution du froid. L'utilisation de ce type d'installation permet de diminuer, voire de supprimer les fluides frigorifiques traditionnels ainsi que les problèmes qu'ils engendrent, de réduire les volumes de stockage et les consommations d'électricité [4].

Le modèle proposé est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur, par une méthode enthalpique, avec un terme de puits d'énergie due à la fusion eutectique et progressive de la glace pendant la phase du déstockage. Il est appliqué dans le cas d'un mélange diphasique composé de glace et d'une solution saline eau-NH₄Cl. Les résultats numériques sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux obtenus par l'analyse calorimétrique à balayage.

2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE D'UNE SOLUTION BINAIRE

Le diagramme d'équilibre décrit une relation entre la température d'équilibre et la fraction massique de la solution en présence. Sur la figure 1, nous présentons le diagramme du binaire eau-NH₄Cl [2]. Ce diagramme est constitué de deux branches : l'une correspond aux états d'équilibre entre la glace et la solution appelée courbe de congélation, l'autre décrit les états d'équilibre entre le sel solide et la solution appelée courbe de solubilité. Ces deux courbes se coupent au point eutectique E, point où peuvent coexister les cristaux de glace, ceux du sel et la solution ($T_E = -15,7\text{ }^\circ\text{C}$ et $X_E = 0,195$). Dans nos études, nous nous limiterons à des concentrations en sel X_{ai} comprises entre 0 et X_E . Dans ce cas, il est d'habitude de déterminer la quantité de glace dans le mélange, en supposant l'existence d'un équilibre thermodynamique, par l'expression donnant la fraction massique de glace dans le coulis [5] :

$$X_g(T) = 1 - \frac{X_{ai}}{X_a(T)} \quad (1)$$

avec X_a la fraction du sel dans la solution binaire qu'on peut la déterminer à partir du diagramme d'équilibre (Fig.1).

3. CALORIMETRIE A BALAYAGE

Pour valider nos résultats numériques, nous avons utilisé une cellule cylindrique en aluminium, son schéma réel, ainsi que son schéma simplifié utilisé dans le modèle est donné par la figure 2. Les solutions aqueuses que nous avons utilisées ont subi des cycles thermiques entre $-30\text{ }^\circ\text{C}$ et $10\text{ }^\circ\text{C}$, avec des vitesses variant entre $\beta = \pm 2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $\pm 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats, obtenus sous forme de thermogrammes permettent de déterminer les températures des transformations, les énergies mises en jeu ainsi que les concentrations initiales des solutions binaires étudiées. Le calorimètre utilisé est un calorimètre différentiel à balayage de type Pyris Diamond de Perkin Elmer.

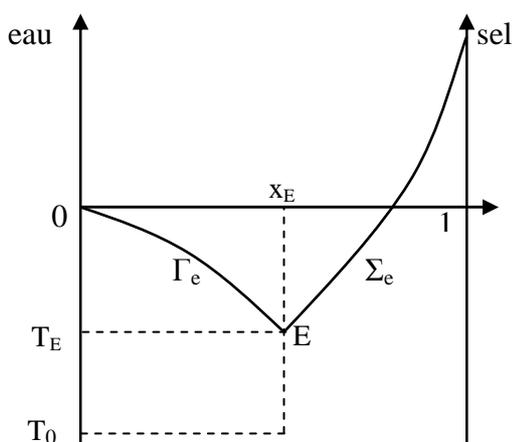


Figure 1 : Diagramme d'équilibre eau-NH₄Cl

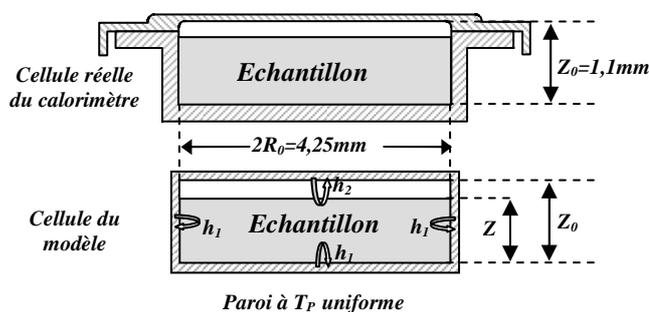


Figure 2 : Cellule porte-échantillon du calorimètre

4. FUSION EUTECTIQUE ET PROGRESSIVE : MODELE PHYSIQUE

D'une manière générale, si on réchauffe une solution binaire préalablement cristallisée de concentration massique $X < X_E$, on assiste à $T = T_E$ à la fusion eutectique. Celle-ci se traduit par la fusion d'une partie du soluté (sel solide) et d'une partie du solvant (glace) pour former une solution dont la concentration est la concentration eutectique X_E . Nous avons un équilibre thermodynamique entre la glace, le sel solide et la solution. Pendant cette fusion, la température reste constante et égale à T_E .

La fusion eutectique se termine quand le dernier cristal de soluté fond. A partir de cet instant commence la fusion progressive : il ne reste plus que de la glace qui est en équilibre thermodynamique avec la solution. Au fur et à mesure que la température augmente, il y a de plus en plus de glace qui fond. La solution en présence se dilue et sa concentration diminue et suit la courbe d'équilibre donnée par la figure 1 jusqu'à la concentration initiale X_{ai} où le dernier cristal de glace finit de fondre.

Le modèle que nous avons adopté pour décrire les transferts thermiques lors du changement de phase de la solution étudiée est basé sur une formulation enthalpique proposée par Voller [5] pour laquelle l'énergie totale est séparée en deux composantes, la chaleur sensible et la chaleur latente. Une description détaillée de cette méthode est fournie dans la référence [5].

4.1 Fusion eutectique

Durant la fusion eutectique, la solution binaire se comporte comme un corps pur. La méthode enthalpique que nous avons adoptée pour étudier la fusion eutectique repose sur l'écriture de l'équation de la chaleur avec un terme puits d'énergie qui traduit le changement de phase. En coordonnées cylindriques celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \rho A \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2)$$

où ρ , C_p et λ , désignent respectivement la masse volumique, la capacité thermique massique et la conductivité thermique de la solution (grandeurs équivalentes). X désigne la proportion massique de la glace fondue ($1 - X_g$). Le coefficient A est donné par :

$$A = L_F + \left(\frac{x_E}{1 - x_E} \right) L_D \quad (3)$$

où L_F et L_D représentent respectivement la chaleur latente de fusion de la glace et la chaleur de dissolution du sel dans la solution formée. Lors du changement de phase, l'échantillon est considéré comme un matériau homogène dont les propriétés physiques dépendent de la concentration en sel et de la fraction massique de la glace fondue.

4.2 Fusion progressive

Pour la fusion progressive, l'équation de la chaleur avec puits d'énergie s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T - \rho_g L_f \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right) \quad (4)$$

Cette équation fait intervenir un terme puits proportionnel à la fraction massique de glace fondue pendant l'unité de temps. Cette fraction est liée par l'équation (1) à la concentration initiale X_{ai} et à celle à l'instant t donnée par $X_a(T)$ qui représente le diagramme d'équilibre de la figure 1.

En tenant compte de la couche fine d'air qui existe entre la solution et le couvercle de la cellule, les conditions aux limites peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R_0} = h_1 (T - T_{plt}) \quad (5)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{z=0} = h_1 (T - T_{plt}) \quad (6)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{z=Z} = h_2 (T - T_{plt}) \quad (7)$$

La cellule présente une symétrie radiale. Ceci se traduit par la condition sur l'axe du cylindre :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (8)$$

Du fait de sa grande conductivité thermique, on suppose que le métal qui constitue l'enveloppe de la cellule est à la température T_{plt} du plateau. Celle-ci est supposée uniforme et évolue suivant une loi linéaire :

$$T_{plt} = \beta t + T_0 \quad (9)$$

A l'instant initial, on considère que la température et la fraction massique en glace sont uniformes dans tout l'échantillon. Ceci se traduit par les équations suivantes :

$$T(r, z, 0) = T_0 \quad \text{et} \quad X_g(r, z, 0) = 0 \quad (10)$$

Les résultats sont donnés sous forme de thermogramme. Celui-ci présente le flux d'énergie échangé à travers toutes les parois entre l'échantillon et le plateau :

$$\Phi = \sum_i h_i \Delta S_i (T_p - T) \quad (11)$$

La résolution numérique est basée sur la méthode enthalpique avec un maillage fixe. Cette méthode est retenue car elle est simple, robuste, et ne nécessite pas la connaissance à priori de la position de l'interface solide-liquide. Les équations (2-4), sont discrétisées à l'aide d'une méthode aux volumes finis. Un schéma pleinement implicite est utilisé pour la discrétisation temporelle et un schéma centré du deuxième ordre pour la discrétisation spatiale.

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES

La solution saline étudiée est composée du chlorure d'ammonium NH_4Cl et d'eau. Le diagramme de phase, de cette solution répond à l'allure générale de la figure 1. Les coefficients d'échanges h_1 et h_2 ont été déterminés par simulation. Toutes les autres grandeurs physiques intervenant dans les différentes équations ont été déterminées expérimentalement ou prises dans la littérature. Après ajustement de h_1 et h_2 , on peut obtenir des thermogrammes calculés par le modèle très proches des thermogrammes expérimentaux.

Sur la figure 3, nous donnons, à titre d'exemple, le thermogramme calculé par le modèle superposé au thermogramme obtenu expérimentalement pour une vitesse de réchauffement $\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$. Cette figure montre qu'il y a une bonne concordance entre le résultat du modèle et celui de l'expérience : le domaine de températures, la hauteur et la largeur du pic sont reproduits.

Les résultats numériques nous permettent de déterminer la distribution de la température au sein de l'échantillon, grandeur inaccessible expérimentalement.

Nous avons tracé sur la figure 4 la répartition des températures au sein de la cellule en fonction du rayon à mi-hauteur pour une vitesse de réchauffement $\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$. Malgré la très faible dimension de l'échantillon, on observe des écarts de températures non négligeables suivant le rayon, cet écart peut atteindre 3K entre le centre et l'extérieur de l'échantillon pendant le changement de phase.

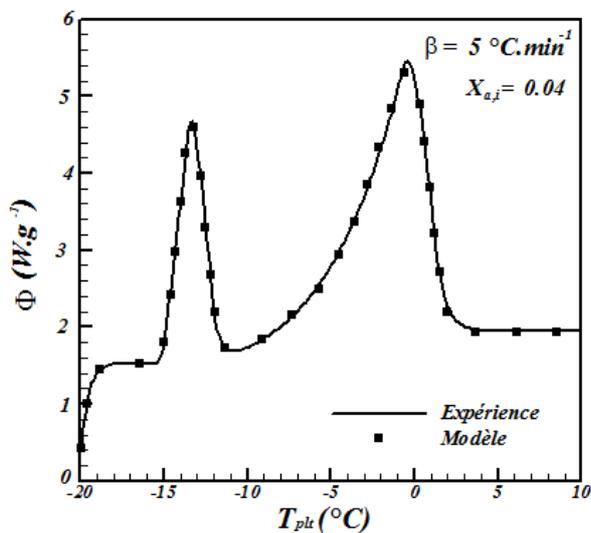


Figure 3 : Fusion eutectique et progressive de la solution saline

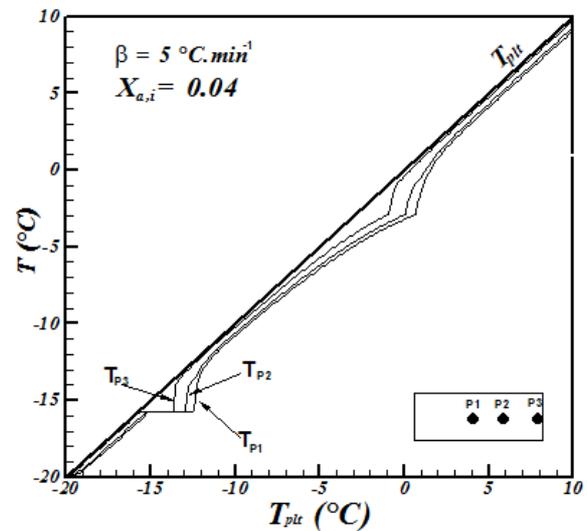


Figure 4 : Répartition de la température dans la cellule

Sur la figure 5, nous avons superposé des thermogrammes expérimentaux et numériques pour différentes concentrations. Afin d'éviter d'encombrer ce schéma, nous avons omis de tracer les températures imposées. Les résultats obtenus montrent un très bon accord : l'allure des courbes est respectée quelle que soit la concentration étudiée. Le tracé de la variation de la concentration du sel en fonction du temps (figure 6) permet de prévoir la cinétique de fusion eutectique et progressive de la solution binaire. Dans ce cas, celle-ci dépend essentiellement, de la forme du diagramme d'équilibre. L'influence d'autres facteurs peut être quantifiée tels que la vitesse du destockage, les volumes de fluides diphasiques traités, la température de fin de destockage, etc.

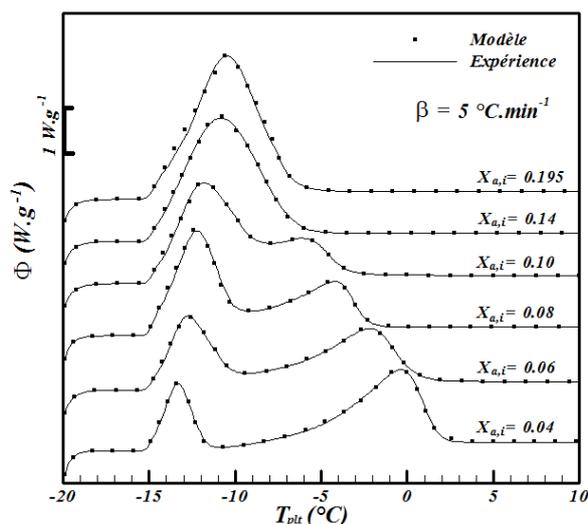


Figure 5 : Effet de la concentration initiale sur les thermogrammes

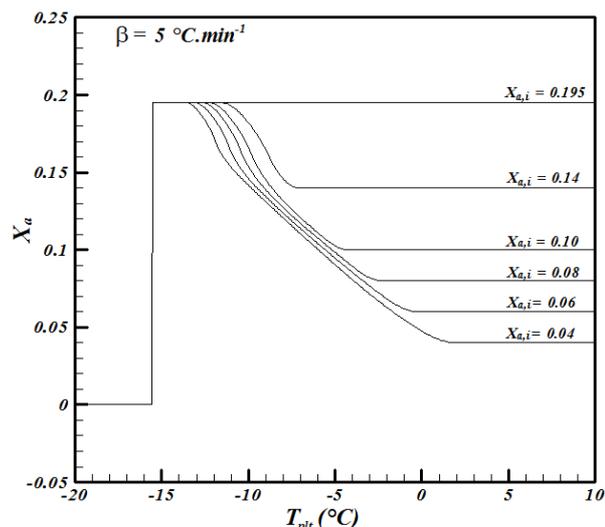


Figure 6: Variation de la concentration du sel en fonction de T_{plt} .

6. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté un modèle décrivant les transferts thermiques au sein d'une solution binaire aqueuse saline. Ce modèle tient compte de la conduction et du puits de chaleur engendré par la fusion de la glace et la dissolution du sel dans la solution formée. La méthode enthalpique s'est avérée particulièrement efficace pour résoudre les différents systèmes d'équations : elle permet dans notre cas de déterminer l'évolution de la température de la solution durant la fusion eutectique et progressive. La bonne concordance entre les résultats expérimentaux et numériques permet de valider le modèle. Son exploitation a permis de mettre en évidence d'importants gradients de température (quelques degrés) au sein d'un échantillon dont la masse est de l'ordre d'une dizaine de milligramme.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Y. Zeraouli, A.J. Ehmimed, J.P Dumas, Modèles de transferts thermiques lors de la fusion d'une solution binaire disperse, International Journal of Thermal Science, 39(2000)780-796.
2. A. Jamil, T. Kousksou, Y. Zeraouli et J.-P. Dumas, Simulation of the thermal transfer during an eutectic melting of a binary solution, Thermochima Acta, 441(2006)129-132.
3. T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli et J.-P. Dumas, Experimental and modelling study of ice melting, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. (89) 1, 31-36, (2007)
4. T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli et J.-P. Dumas, DSC study and computer modelling of the melting process in ice slurry Thermochimica Acta vol. 448, Issue 2, Pages 123-129, (2006)
5. V. R. Voller, C. R. Swamanithan, General source-based method for solidification phase change, Numerical Heat Transfer, vol 19 (B), p 175-189, (1991)