

Etude expérimentale de la cristallisation de solutions aqueuses dans un cylindre horizontal.

Jean-Pierre BÉDÉCARRATS*, Béatriz CRESPO RAMAL, Stéphane GIBOUT, Erwin FRANQUET, Jean-Pierre DUMAS, Jean CASTAING-LASVIGNOTTES.

Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés
Rue Jules Ferry, BP 7511, 64 075 Pau Cedex, France.

*(auteur correspondant : jean-pierre.bedecarrats@univ-pau.fr)

Résumé – Le but de notre travail est de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de la cristallisation de matériaux à changement de phase à l'aide d'un couplage entre la mesure de l'évolution de la température du matériau et la visualisation du mécanisme de cristallisation.

La présente étude s'intéresse à l'influence de divers paramètres (vitesse de refroidissement, température finale, présence d'un agent nucléant, composition de la solution...) sur le processus de cristallisation de l'eau et de solutions aqueuses dans un cylindre horizontal.

1. Introduction

La connaissance des mécanismes de cristallisation des matériaux à changement de phase s'avère indispensable afin d'optimiser le fonctionnement de systèmes dans lesquels les changements d'états liquide-solide ont lieu. Ces systèmes [1] peuvent être des installations dans lesquelles la cristallisation est recherchée comme pour le stockage d'énergie par chaleur latente, pour le transport d'énergie grâce à des fluides frigoporteurs diphasiques, mais aussi des installations où cette cristallisation veut être évitée comme c'est le cas lors du transport de fluide liquide dans des conduites.

Dans le domaine du froid, l'eau est le matériau à changement de phase le plus utilisé car il présente de nombreux avantages. La chaleur latente de l'eau est élevée, sa disponibilité est grande et son coût faible, elle est non-toxique et non polluante. Toutefois, elle présente un inconvénient de taille : la surfusion, i.e. une cristallisation à une température plus basse que sa température d'équilibre liquide solide [2]. Les processus mis en jeu lors de cette cristallisation ont fait l'objet de nombreuses études et en particulier dans des cylindres [3-6].

Des travaux sur la cristallisation de l'eau distillée dans des cylindres horizontaux ont montré l'influence de la vitesse de refroidissement sur la probabilité de cristallisation [3] et sur le type de croissance cristalline [4], l'influence de la nature de la paroi et de la dimension de l'échantillon [3] [5] et enfin l'influence de la nature et de la quantité d'agent nucléant [3]. Ayel et al. [6] ont étudié la cinétique de cristallisation de l'eau et de solutions aqueuses de MPG (Mono Propylène Glycol) dans un cylindre vertical.

Il subsiste néanmoins quelques points délicats à approfondir comme, par exemple, l'apparition et la propagation de la croissance cristalline sous la forme de dendrites lors de la rupture de surfusion et les paramètres influençant cette croissance dendritique.

Le but de notre travail est donc de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de la cristallisation de l'eau [7, 8] et de solutions aqueuses à l'aide d'un couplage entre la mesure de l'évolution des températures du matériau et la visualisation du mécanisme de cristallisation.

L'étude a pour objectif de déterminer l'influence de divers paramètres (vitesse de refroidissement, température finale, présence d'un agent nucléant, composition de la solution...) sur le processus de cristallisation.

Après avoir décrit le dispositif expérimental, les résultats expérimentaux les plus intéressants sont présentés et analysés afin d'expliquer les phénomènes présents lors de la cristallisation en insistant particulièrement sur la rupture de surfusion.

2. Dispositif expérimental

Le matériau à changement de phase (MCP) étudié est confiné dans une cellule horizontale de forme cylindrique de 154 mm de longueur et de 66 mm de diamètre interne pouvant contenir un volume de 527 cm³. Les détails des dimensions de la cellule sont donnés sur la figure 1. Cette cellule est constituée de deux tubes cylindriques coaxiaux en acier inoxydable. Un fluide caloporteur circule dans l'espace annulaire constituant une double enveloppe autour du cylindre intérieur. Ce fluide permet le refroidissement ou le réchauffement du matériau. L'intérieur du cylindre est équipé de 4 thermocouples de type K de diamètre 0,25 mm placés entre la paroi et l'axe central du cylindre (un thermocouple au centre $r = 0$ et 3 thermocouples à $r = 3/4 * r_{interne}$). La section avant est équipée d'un double vitrage afin d'observer le processus de cristallisation.

Le dispositif expérimental complet est représenté sur la figure 2. Un cryothermostat (Huber Unistat 390 W) permet de refroidir ou chauffer le fluide caloporteur avec une température contrôlée.

Le système d'acquisition se compose d'une centrale de mesure (NetDAQ Fluke) pilotée par un ordinateur permettant de relever l'évolution des températures en fonction du temps. L'acquisition vidéo (25 images par seconde) se fait à l'aide d'une caméra noir et blanc de marque Sony (modèle SPT-M308CE) équipée d'un objectif 18-208/2.5 de marque Computar. Cette caméra est pilotée par un ordinateur grâce au logiciel de capture et de traitement vidéo VirtualDub.

Afin d'améliorer la qualité des images, la cellule est éclairée par une source de lumière froide (Fort GLI154) d'intensité et de couleur réglables équipée de conducteurs en fibre optique.

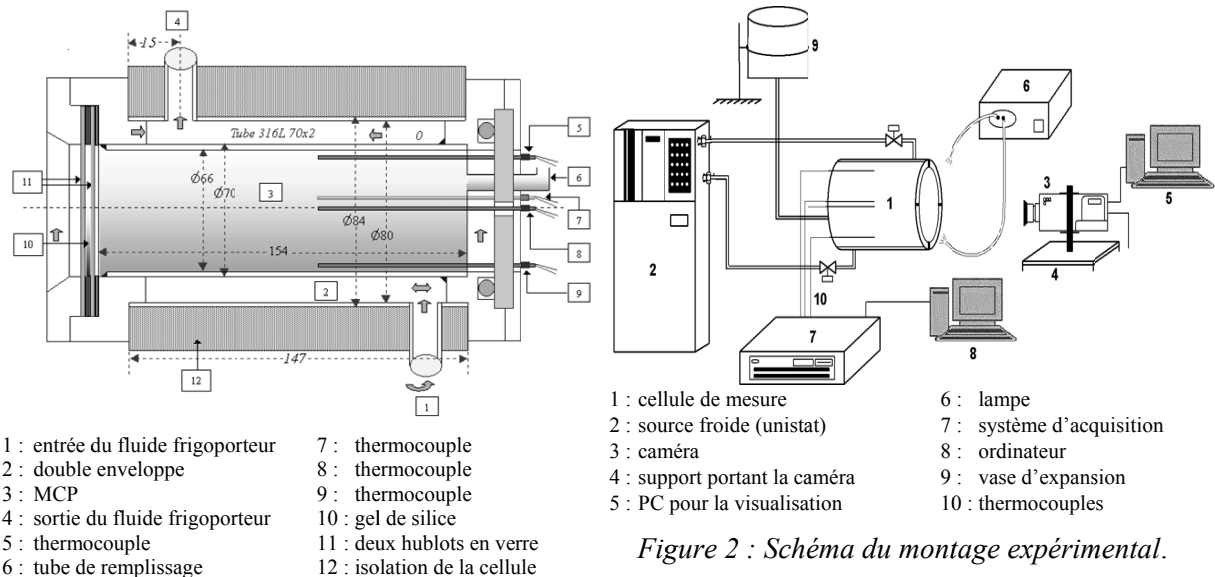


Figure 1 : Schéma détaillé de la cellule de mesure.

Figure 2 : Schéma du montage expérimental.

Le dispositif de mesure des températures permet d'obtenir une précision de 0,1 K.

La cellule, bien que munie d'un vase d'expansion, n'est pas remplie complètement afin d'éviter de casser le double vitrage lors de l'augmentation de volume lors de la cristallisation. Le volume de l'échantillon est de 385 cm³.

3. Résultats expérimentaux avec de l'eau

3.1. Analyse du processus de cristallisation

Chaque essai est réalisé en programmant le refroidissement du fluide caloporteur à une certaine vitesse jusqu'à une température finale, cette température étant maintenue jusqu'à la cristallisation complète du MCP présent dans la cellule. Les températures sont mesurées avec un intervalle de temps de 1 s.

Analysons en détail un résultat expérimental correspondant à un refroidissement à une vitesse $R = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, de la température $T_i = 20^\circ\text{C}$ à la température finale $T_{\text{fin}} = -10^\circ\text{C}$. L'évolution des températures en fonction du temps est représentée sur la figure 3. La figure 4 présente un zoom de l'évolution de ces températures dans la zone de la rupture de surfusion.

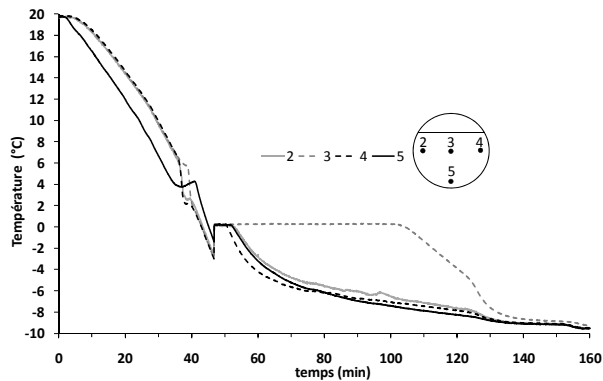


Figure 3 : Variation de la température en fonction du temps dans la cellule ($R = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, $T_i = 20^\circ\text{C}$, $T_{\text{fin}} = -10^\circ\text{C}$).

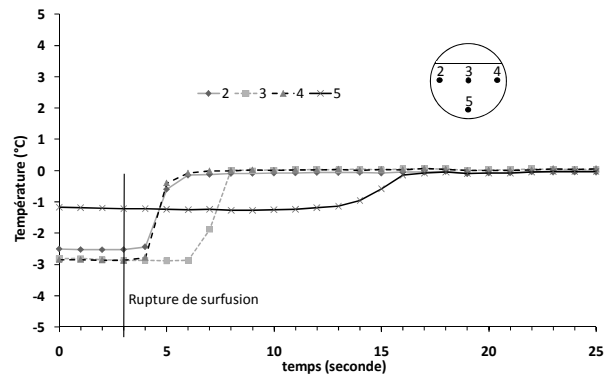


Figure 4 : Variation de la température en fonction du temps dans la cellule lors de la rupture de surfusion.

Les photos de la figure 5 correspondent à la cristallisation du MCP de la rupture de surfusion jusqu'à la cristallisation complète. On voit au premier plan le gel de silice destiné à absorber l'humidité de l'air piégé dans le double vitrage.

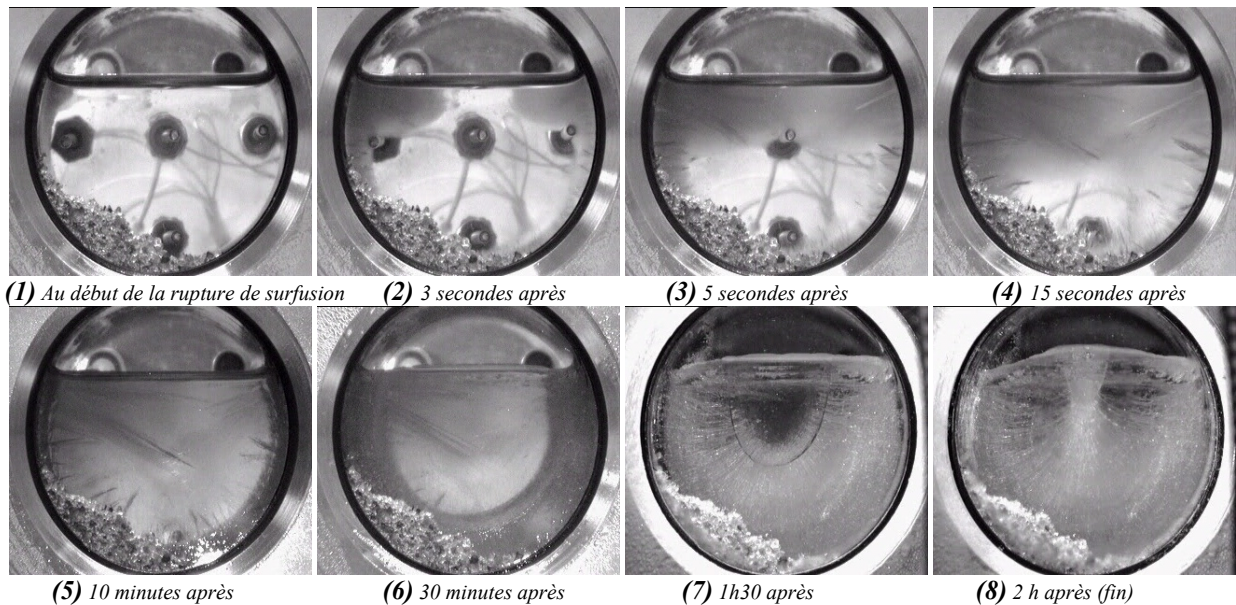


Figure 5 : Visualisation du processus de cristallisation

Le refroidissement peut être décomposé en 4 étapes :

- La première étape comprend le début du refroidissement de la température initiale T_i jusqu'à l'état métastable précédent la cristallisation qui ne débute qu'à $T_C = -3^\circ\text{C}$,

comme l'illustre le thermogramme de la figure 3. Le degré de surfusion est $\Delta T = T_F - T_C = 3 \text{ K}$, T_F étant la température de fusion égale à 0°C .

Au cours de cette première étape correspondant au refroidissement sensible de l'eau, les transferts thermiques sont principalement dus à la convection naturelle au sein du liquide. On voit clairement une modification des échanges convectifs à environ 4°C . Cette température correspond au maximum de densité de l'eau. En effet, au cours d'un refroidissement, la densité de l'eau augmente progressivement jusqu'à $+4^\circ\text{C}$ puis diminue à des températures plus basses. A cause de ce phénomène, la température au bas du cylindre (thermocouple 5) correspondant à l'endroit le plus froid au dessus de $+4^\circ\text{C}$ devient la plus élevée en dessous de $+4^\circ\text{C}$.

- La deuxième étape correspond à la rupture de surfusion qui se traduit par une remontée rapide des températures jusqu'à T_F . Cette remontée est présentée en détails sur la figure 4. Le processus correspond aux photos 1 à 4 de la figure 5. La rupture de surfusion a lieu à l'instant indiqué par un trait vertical sur la figure 4 et correspond à la photo 1 de la figure 5. Dès que la cristallisation débute, de fines dendrites se propagent rapidement du site de nucléation (ici à gauche de la cellule à l'interface eau-air, photo 1) vers le centre du cylindre et en même temps la glace se propage le long de la zone la plus froide correspondant à la paroi interne du cylindre (photo 2). Il est à noter que cette propagation le long de la paroi n'est pas présente lors de tous les essais. Les dendrites se forment donc en débutant à l'endroit où a commencé la nucléation. Elles se développent dans la direction des gradients de température négatifs. C'est la différence de température $T_F - T$ qui contrôle la croissance de celles-ci.

Durant le processus de croissance des dendrites, la chaleur latente dégagée par la cristallisation réchauffe localement l'eau surfondue à la température d'équilibre liquide-solide. Une fois la température d'équilibre atteinte dans tout le MCP, la formation des dendrites est terminée. La durée de cette étape est assez rapide et dure moins de 15 secondes pour l'essai présenté. On note que la température indiquée par chaque thermocouple atteint T_F lorsque la dendrite atteint la position du thermocouple.

- La troisième étape correspond au processus de cristallisation complet de la fin de la rupture de surfusion à la cristallisation totale. Cette étape débute dès la fin de la formation des dendrites. La couche mince de glace qui a commencé à se former sur la surface interne de la capsule augmente concentriquement vers le centre jusqu'à la cristallisation complète (photos 5 à 8).

On peut noter que la température ne diminue de nouveau en dessous de la température d'équilibre liquide solide que lorsque cette couche de glace atteint le thermocouple, et on refroidit alors par conduction.

- La dernière étape comprend le refroidissement par conduction de la glace jusqu'à la température finale. C'est le refroidissement sensible de la glace.

La durée totale de cristallisation est de l'ordre de 2h.

La cristallisation n'est pas forcément parfaitement concentrique à cause du volume libre laissé au dessus de l'eau et destiné à absorber la dilatation lors du changement d'état.

3.2. Influence du degré de surfusion

La surfusion est un phénomène aléatoire [2]. Si on refroidit un même échantillon à plusieurs reprises dans les mêmes conditions, il ne cristallise pas forcément à la même température. On peut donc, en faisant plusieurs essais dans les mêmes conditions, voir l'influence du degré de surfusion sur le début du processus de cristallisation. On peut aussi réduire le degré de surfusion en ajoutant un agent nucléant. L'agent nucléant testé est l'iodure de cuivre (ajout de 1g). On peut affirmer que l'apparition des dendrites est associée au phénomène de surfusion et que plus il est grand, plus les dendrites sont grandes et se

propagent rapidement. Lors des essais avec l'agent nucléant, la cristallisation commence systématiquement au niveau de l'agent nucléant en accord avec la théorie de la nucléation.

3.3. Influence de la température finale

Cette température finale a peu d'influence sur le degré de surfusion et la croissance des dendrites. On peut néanmoins noter que pour un même degré de surfusion, plus la température finale imposée est faible, plus la cristallisation est rapide.

3.4. Influence de la vitesse

Si on compare les résultats de plusieurs essais où la cristallisation a lieu à la même température mais pour des vitesses de refroidissement différentes, on constate que le processus de cristallisation est similaire, mais que la longueur et la quantité de dendrites sont moins importantes lorsque la vitesse augmente. En effet, une vitesse de refroidissement plus importante crée un plus grand gradient thermique, dans le liquide avant la cristallisation, que lors d'un essai à plus faible vitesse. Ce plus grand gradient entraîne, dès que la rupture de surfusion a lieu, un écart de température local $T_F - T$ plus faible d'où une propagation des dendrites moins rapide.

On peut conclure que plus la vitesse de refroidissement est importante, moins la taille et la quantité des dendrites sont importantes à cause des forts gradients thermiques.

4. Résultats expérimentaux avec une solution aqueuse d'éthanol

Deux solutions aqueuses d'éthanol ont été testées : 5 % et 10 % en masse correspondant respectivement à une température d'équilibre liquide-solide de $-2,2$ et $-4,5$ °C.

Comme pour de l'eau pure, le refroidissement des solutions peut-être décomposé en 4 étapes. Après le refroidissement sensible de la solution liquide jusqu'à un état métastable où la température est inférieure à la température d'équilibre liquide-solide initiale T_{eq} (dépendant de la concentration initiale d'éthanol), la rupture de surfusion a lieu. On peut alors constater une remontée de la température à une température $T' < T_{eq}$. En effet, étant donné que les solutions testées ont une concentration en éthanol en dessous de la concentration eutectique, c'est l'eau pure qui cristallise au cours du refroidissement ; la solution liquide se trouvant de plus en plus concentrée en éthanol, du fait de la cristallisation d'eau pure, la température d'équilibre liquide solide diminue [6]. La cristallisation a lieu concentriquement et est suivie du refroidissement sensible de la glace.

Il est difficile de voir l'influence de la concentration de la solution sur le degré de surfusion.

Le développement des dendrites est ralenti par rapport à celui observé dans le cas de l'eau pure et d'autant plus que la solution est concentrée. La force motrice contrôlant leur croissance est ici la différence de température $T_{eq}(x_e) - T$ où x_e et T sont respectivement la concentration d'éthanol et la température de la phase liquide devant le front de cristallisation. Cette différence, qui peut être interprétée comme une valeur locale de la surfusion, diminue lors de la cristallisation.

En dehors de cette variation de la croissance des dendrites, on retrouve la même influence des paramètres (vitesse de refroidissement, température finale, présence d'un agent nucléant) qu'avec l'eau pure.

5. Conclusion

L'étude expérimentale de la cristallisation de MCP à l'intérieur d'un cylindre horizontal a permis de déterminer le processus de cristallisation associé à la rupture de surfusion. L'analyse de la cristallisation a permis de différencier différentes phases.

Ainsi, lorsque le fluide caloporteur est programmé pour un refroidissement continu, le processus de fabrication de la glace, à partir d'eau pure, peut être décomposé en 4 étapes. La première étape comprend le refroidissement de l'échantillon liquide jusqu'à l'état de surfusion, avant que toute cristallisation ne débute. La deuxième étape correspond à la rupture de surfusion où de fines dendrites de glace se propagent rapidement du site de nucléation vers l'axe du cylindre, et dans le même temps la glace peut se propager le long de la paroi interne du cylindre (zone la plus froide). Durant le processus de croissance des dendrites, la chaleur latente dégagée par la cristallisation réchauffe localement l'eau surfondue jusqu'à la température d'équilibre liquide-solide. Quand celle-ci est atteinte, on observe un mélange d'eau liquide et de dendrites de glace dans la zone où on était en surfusion. La troisième étape correspond au processus de cristallisation complet sous l'influence de la différence entre la température du liquide caloporteur froid et la température d'équilibre du MCP. La couche de glace augmente concentriquement plus lentement vers le centre jusqu'à cristallisation complète. La dernière étape correspond au refroidissement sensible de la glace.

On retrouve le même processus de cristallisation pour les solutions aqueuses d'éthanol. La différence notable est que lors de la cristallisation, la température d'équilibre liquide solide de la solution encore liquide diminue avec l'augmentation de la concentration en éthanol de la solution.

Nous avons montré que l'importance de chaque phase est liée et influencée directement par les paramètres de refroidissement et en particulier pour la phase de rupture de surfusion. En effet, l'apparition des dendrites est conditionnée par la présence de surfusion : plus le degré de surfusion est important, plus la taille des dendrites est grande et la vitesse de propagation rapide. En outre, nous avons remarqué que plus la vitesse de refroidissement est importante, moins la taille et la quantité des dendrites sont importantes à cause des forts gradients thermiques.

Il est cependant difficile de mesurer la forme et la taille des dendrites ainsi que leur vitesse de formation. La prochaine étape de ce travail va consister à améliorer le dispositif expérimental, en particulier, le système de visualisation afin de mesurer ces paramètres.

Références

- [1] H. Mehling, L.F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [2] J.P. Bédécarrats, J.P. Dumas, Etude de la cristallisation de nodules contenant un matériau à changement de phase en vue du stockage par chaleur latente, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 40, Issue 1 (1997), 149-157.
- [3] S. L. Chen, T. S. Lee, A study of supercooling phenomenon and freezing probability of water inside horizontal cylinders, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 41, Issues 4-5, (1998), 769-783.
- [4] J. I. Yoon, C. G. Moon, E. Kim, Y. S. Son, J. D. Kim, T. Kato, Experimental study on freezing of water with supercooled region in a horizontal cylinder, *Applied Thermal Engineering*, 21 (2001), 657-668.
- [5] S. L. Braga, J. J. Milon Guzman, H. G. Jiménez Pacheco, A study of cooling rate of the supercooled water inside of cylindrical capsules, *International Journal of Refrigeration*, 32 (2009), 953-959.
- [6] V. Ayel, O. Lottin, M. Fauchoux, D. Sallier, H. Peerhossaini, Crystallisation of undercooled aqueous solutions: Experimental study of free dendritic growth in cylindrical geometry. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49 (2006), 1876-1884.
- [7] J.P. Ribeiro, Etude thermique et dynamique des cristallisations rapides. Thèse de Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (12 Décembre 2007).
- [8] J.P. Ribeiro, M. Strub, J.P. Bédécarrats, F. Strub, J.P. Dumas, Thermal and dynamic study of water crystallization at the supercooling breakdown, *J. Electron Device*, 4 (2006) 97-100.