

Etude des équilibres thermodynamiques lors de la cristallisation des solutions surfondues

Tarik KOUSKSOU^{1*}, Abdelmajid JAMIL², Tarik EL RHAFIKI³, Youssef ZERAOU LI¹

¹Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et au génie Electrique (SIAME).
Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France

²Ecole Supérieure de Technologie, route d'Imouzzer, B.P. 2427, Fès, Maroc

³Ecole Nationale des Arts et Métiers, Département Energétique, Université Moulay Ismail, BP. 4024, Beni M'Hamed, Meknès, Maroc

* (tarik.kousksou@univ-pau.fr)

Résumé - Afin d'étudier la cinétique de cristallisation dans un coulis de glace, nous avons proposé un modèle basé sur la formulation générale de la méthode enthalpique. Ce modèle a été appliqué dans un premier temps à la cristallisation isotherme dans le cas des corps purs. Ensuite, il a été utilisé pour analyser la cristallisation non-isotherme (i.e progressive) dans le cas de mélanges diphasiques composés de glace et d'une solution aqueuse d'éthanol. Un protocole expérimental composé d'une cellule cylindrique centimétrique instrumentée par des thermocouples est utilisé pour valider les résultats numériques.

Nomenclature

C chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$

L_f chaleur latente, $J.kg^{-1}$

r rayon, m

R_0 rayon du cylindre, m

t temps, s

T température, K

w proportion massique

Symboles grecs

β vitesse de balayage, $K.s^{-1}$

λ conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$

ρ masse volumique, $kg.m^{-3}$

Indices

a alcool (éthanol)

E eutectique

i initial

g glace

l liquide

1. Introduction

Au cours de travaux antérieurs [1], nous avons étudié les transferts thermiques lors d'un changement de phase de corps purs ou de solutions binaires dispersées 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 cm^3) comme sur des petits volumes (mm^3) caractéristiques des échantillons utilisés en calorimétrie à balayage.

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 les quantités des fluides frigorigènes traditionnels ainsi que les problèmes qu'ils engendrent, de réduire les volumes de stockage et les consommations d'électricité. Dans ce travail, nous proposons des résultats expérimentaux, ainsi qu'un modèle physique décrivant la cristallisation d'une solution surfonduée stockée dans un cylindre centimétrique.

Le modèle proposé s'appuie sur la formulation générale de la méthode enthalpique, qui

consiste à résoudre l'équation de la chaleur avec un terme de source d'énergie dû à la cristallisation d'une solution binaire durant la phase de refroidissement (stockage). L'approche que nous avons utilisée permet aussi de tenir compte du phénomène de surfusion durant le processus de changement de phase. Elle a été appliquée dans un premier temps à des cristallisations isothermes concernant des corps purs. Ensuite, elle sera utilisée pour analyser la cristallisation non isotherme (progressive) dans le cas d'un mélange diphasique composé de glace et d'une solution à base d'eau et d'éthanol.

Le schéma des volumes finis est adopté pour discrétiser l'équation de conservation d'énergie. L'équation algébrique est obtenue en intégrant l'équation d'énergie sur chaque volume de contrôle. Les résultats numériques sont ensuite comparés aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'un protocole présenté ci-dessous.

2. Diagramme d'équilibre d'une solution binaire aqueuse

Le diagramme d'équilibre décrit une relation entre la température d'équilibre et la fraction massique de la solution en présence. La figure 1 illustre le diagramme d'équilibre d'une solution binaire eau-éthanol [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 l'éthanol 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 d'éthanol et la solution ($T_E = -118^\circ\text{C}$ et $x_E = 0,935$). Dans nos études, nous nous limiterons à des concentrations en éthanol w_{ai} comprises entre 0,05 et 0,3 utilisées dans les installations de distribution de froid par coulis de glace.

En s'appuyant sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, nous pouvons déterminer facilement la proportion de glace dans le mélange à l'aide de l'expression suivante [2] :

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

3. Dispositif expérimental

Le cylindre schématisé sur la figure 2 est rempli d'une solution aqueuse d'éthanol (ou d'un corps pur). Celle-ci subit des cycles refroidissement-réchauffement avec une vitesse $\beta = \pm 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ grâce à un bain thermostaté d'alcool. La gamme de température de balayage varie de -25°C à 15°C . Les concentrations massiques en éthanol utilisées sont comprises entre $w_{ai} = 0$ et 0,3. A l'aide d'une centrale d'acquisition, on relève en fonction du temps les températures, à mi-hauteur du cylindre, aux positions $r = 0$ et $r = R_0 = 4\text{mm}$.

4. Modèle physique

Pour décrire les transferts thermiques lors de la cristallisation isotherme d'un corps pur ou non isotherme d'une solution binaire, nous avons opté pour la formulation générale de la méthode enthalpique proposée par V. R. Voller. Une description détaillée de cette formulation est présentée dans la référence [3]. Elle repose sur l'écriture de l'équation de l'énergie avec un terme source dû au changement de phase.

En coordonnées cylindriques, et du fait de la symétrie axiale et de la hauteur supposée infinie du cylindre, le problème devient unidimensionnel suivant l'axe r . L'équation de l'énergie s'écrit de la manière suivante :

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

où ρ , C et λ , désignent respectivement la masse volumique, la capacité thermique massique et la conductivité thermique du coulis de glace.

Les conditions aux limites et initiales s'écrivent de la manière suivante :

- La conductivité du cuivre étant largement supérieure à celle du coulis, 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 :

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

- Le flux est nul sur l'axe du cylindre :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (4)$$

- A l'instant $t = 0$, la température et la fraction liquide sont uniformes dans tout l'échantillon :

$$T(r, 0) = T_i \quad \text{et} \quad w_g(r, 0) = w_{gi} \quad (5)$$

4.1. Cristallisation isotherme

Dans ce cas, la cristallisation (celle de l'eau pure par exemple) s'effectue à température constante et le terme source s'écrit sous la forme suivante :

$$S = -\rho_g L_F \left(\frac{\partial w_g}{\partial t} \right) \quad (6)$$

où w_g est la proportion massique de la glace en présence et L_F la chaleur latente.

4.2. Cristallisation non isotherme

Dans ce cas, la cristallisation de la glace restante du mélange binaire suit le diagramme d'équilibre (courbe du liquidus). Cette dernière se termine à la température où le soluté précipite. Dans ce cas, le terme source dépend de la fraction massique de la glace qui est une fonction de la température. Il prend la forme suivante :

$$S(T) = -\rho_g(T) L_F(T) \left(\frac{\partial w_g(T)}{\partial t} \right) \quad (7)$$

La résolution de l'équation (2) nécessite de passer par un processus itératif en raison des valeurs des propriétés physiques. Celles-ci dépendent à la fois de la température du milieu, de la fraction massique de glace en chaque nœud et de la présence du terme source dans l'équation, dont la valeur est fortement couplée avec la température. Pour cela, la méthode générale (A general source-based method) avec un maillage fixe proposée par V. R. Voller [3] est utilisée pour résoudre ce problème.

4.3. Phénomène de surfusion

Pour modéliser le phénomène de surfusion durant le processus du changement de phase, nous avons utilisé le modèle de Nakamura [4] :

$$\frac{\partial w_g}{\partial t} = n \cdot J(T) \cdot (1 - w_g) \cdot [-\ln(1 - w_g)]^{\frac{1}{n}-1} \quad (8)$$

Avec n l'exposant d'Avrami qui dépend de la géométrie des cristaux dans la solution et $J(T)$ la probabilité de cristallisation que nous avons déterminée expérimentalement à l'aide de la calorimétrie pour chaque concentration [5].

5. Validation expérimentale

5.1. Cristallisation isotherme

Pour valider la cristallisation isotherme, nous avons choisi la transformation glace-eau qui s'effectue à la température $T_F = 0^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique avec une chaleur latente $L_F = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Nous présentons sur la figure 3 la comparaison entre les températures du modèle et de l'expérience en fonction du temps au centre de la cellule. Nous observons une très bonne concordance entre ces deux températures. Nous remarquons aussi que le modèle de Nakamura utilisé permet de bien décrire la rupture de cristallisation ainsi que le phénomène de surfusion.

Le modèle donne la possibilité de calculer à tout instant la fraction massique de glace w_g dans l'échantillon. Sur figure 4, nous avons présenté la fraction de la glace pour différentes positions en fonction du temps.

Nous constatons qu'avant cristallisation, les gradients de températures dans l'échantillon sont négligeables. Ces derniers deviennent importants dès que le changement de phase intervient. Ils prennent une valeur maximale au moment où toute la solution est cristallisée sur l'axe du cylindre. Après la rupture de la surfusion, la cristallisation prend l'allure d'un front qui se déplace de l'extérieur vers l'intérieur du cylindre à des cinétiques différentes.

5.2. Cristallisation non isotherme

Pour valider le modèle de la cristallisation non isotherme, nous avons considéré la cristallisation d'un mélange glace-eau-éthanol. Sur la figure 5, nous présentons en fonction du temps l'évolution des trois températures, imposée, expérimentale et du modèle pour une concentration initiale d'éthanol $w_{ai} = 0,02$. Cette figure montre que les résultats issus du modèle numérique semblent tout à fait satisfaisants et restent très proches des valeurs expérimentales. Le modèle proposé nous permet de décrire la répartition des températures à l'intérieur des échantillons à tout instant et à n'importe quelle position. Ceci, permet de mieux comprendre l'importance des transferts thermiques dans les échantillons et de prévoir la cinétique des transformations ainsi que le phénomène de la surfusion. La comparaison entre la température expérimentale et celle du modèle a permis l'estimation de quelques grandeurs physiques intervenant dans les équations du modèle telles que l'évolution de la concentration d'éthanol, ainsi que la proportion de glace fondue.

Sur la figure 6, nous donnons l'évolution de la fraction d'éthanol à mi-hauteur en fonction du temps. Au cours de la cristallisation progressive, les gradients de température prennent une valeur maximale pouvant dépasser 3K en fin de transformation. Comme pour le cas eau-glace, nous pouvons montrer que la répartition de la fraction massique d'éthanol suivant le rayon, montre aussi un front de cristallisation qui se déplace de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon. Cette cristallisation s'effectue à des cinétiques essentiellement dépendantes de la forme du diagramme d'équilibre. La figure 7 illustre les résultats expérimentaux et numériques, concernant l'évolution de la température, au centre du cylindre pour différentes concentrations initiales ($w_{ai}=0,02$, $w_{ai}=0,12$ et $w_{ai}=0,22$). Afin de ne pas encombrer ce schéma, nous avons omis de tracer les températures imposées.

Là aussi, les résultats obtenus montrent qu'il y a un très bon accord entre l'expérience et le modèle, l'allure des courbes est respectée quelle que soit la concentration étudiée. La courbe qui décrit la variation de la concentration en fonction du temps permet de prévoir la cinétique de la cristallisation progressive du coulis. L'évolution de la fraction massique de glace en fonction du rayon est tracée sur la figure 8 pour les trois concentrations considérées ($w_{ai}=0,02$, $w_{ai}=0,12$ et $w_{ai}=0,22$). Pour toutes les concentrations, la propagation du front de la cristallisation se fait de la paroi vers le centre de la cellule. Conformément au diagramme d'équilibre, nous constatons que plus la concentration initiale en éthanol diminue plus les températures de changement de phase sont "hautes", plus le "palier" d'équilibre est marqué. Ce "palier" est moins marqué pour les fortes concentrations à cause de la quantité d'eau qui diminue au détriment de celle de l'alcool, ainsi que la chaleur latente de cristallisation qui chute quand la température baisse.

6. Conclusion

Ce travail a permis de confronter des résultats numériques à ceux issus de l'expérience dans le cas de la cristallisation d'un corps pur ou d'une solution binaire aqueuse. La géométrie cylindrique des échantillons simplifie le modèle proposé en permettant une résolution unidimensionnelle. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance entre les températures mesurées par l'expérience et celles calculées par le modèle, et ce sans ajustement d'aucun paramètre du modèle physique. Cette validation a permis la détermination de quelques paramètres tels que la cinétique du front de cristallisation qui se déplace vers l'axe du cylindre et la répartition spatio-temporelle de la fraction de l'eau surfondue qui cristallise au sein du cylindre.

Références

- [1] T. Kousksou, A. Jamil, S. Gibout, Y. Zeraoui, Thermal Analysis of Phase Change Emulsion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 96 (2009) 841-852
- [2] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraoui, JP. Dumas, Equilibrium liquidus temperatures of binary mixtures from differential scanning calorimetry. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 6516-6523.
- [3] V. R. Voller, Fast implicit finite-differences method for the analysis of phase change problems, *Numerical Heat Transfer*,17(1990)155-169
- [4] K. Nakamura, T. Watanabe, Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers: I. Relation ship between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions, *Journal of applied Polymer*, 26(1972)1077-1091.
- [5] S. Gibout, A. Jamil, T. Kousksou, Y. Zéraoui and J. Castaing-Lasvignottes. Experimental determination of the nucleation probability in emulsions. *Thermochemica Acta* 454 (2007) 57-63.

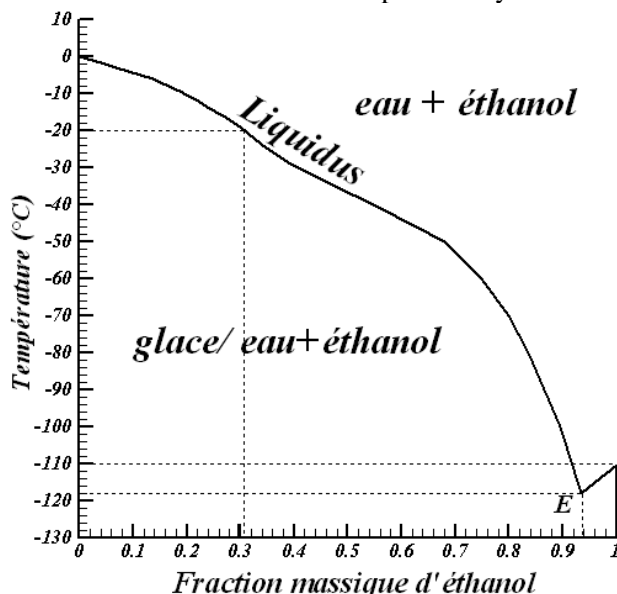


Figure 1 : Diagramme d'équilibre eau-éthanol

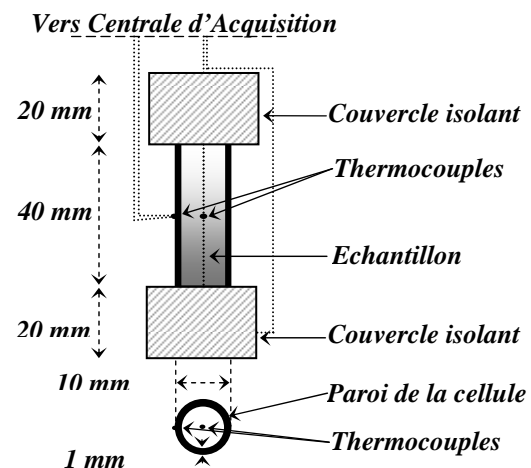


Figure 2 : Cylindre porte-échantillon

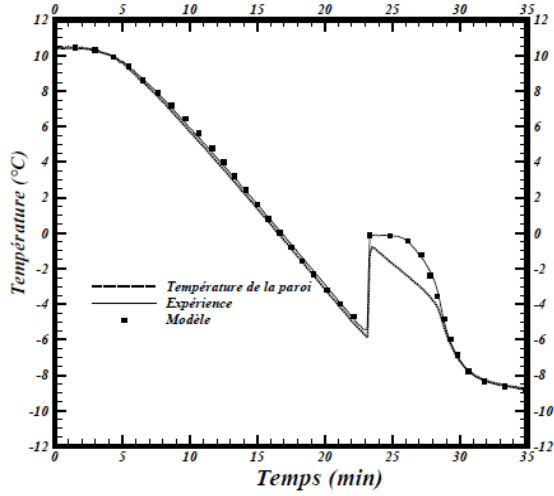


Figure 3 : Température dans la cellule

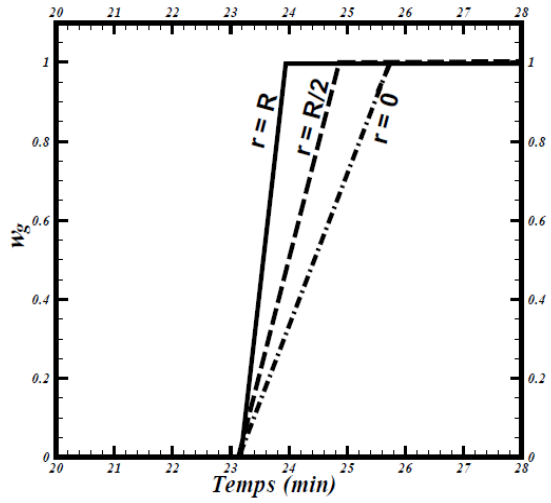


Figure 4 : Fraction massique de la glace

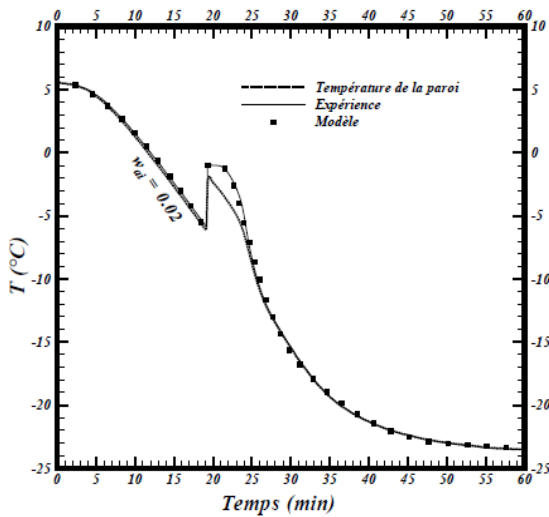


Figure 5 : Températures extérieure et au centre du cylindre. Expérience et Modèle

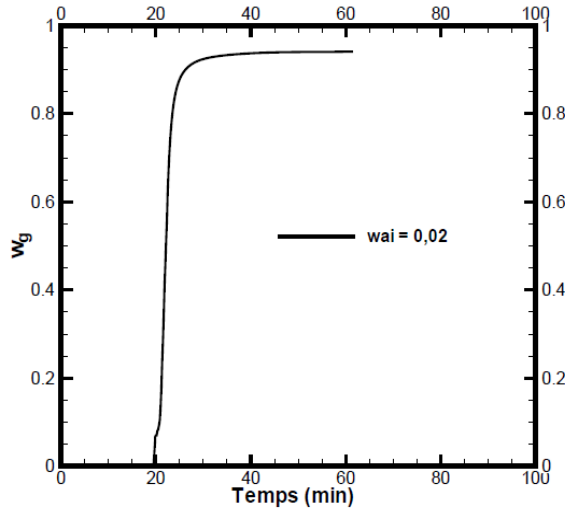


Figure 6 : Fraction de la glace au centre du cylindre

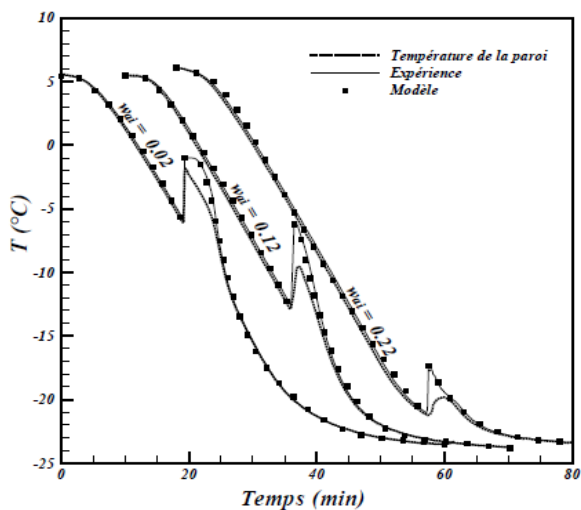


Figure 7 : Température au centre du cylindre pour différentes w_{ai} .

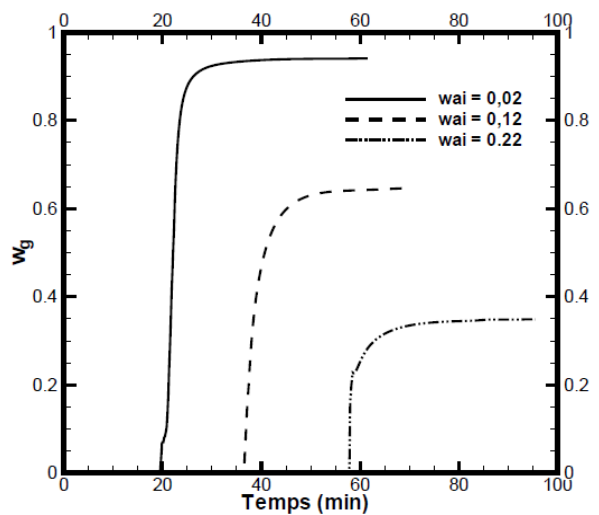


Figure 8 : Fraction de la glace au centre du cylindre pour différentes w_{ai} .