



## Modèle de transferts thermiques lors de la cristallisation d'une solution binaire dispersée

### Heat transfers model during the crystallization of a dispersed binary solution

Jamal Ahmed Ehmimed<sup>a</sup>, Youssef Zeraouli<sup>b</sup>, Jean-Pierre Dumas<sup>b,\*</sup>, Abdelaziz Mimet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire d'énergétique et mécanique des fluides, faculté des sciences, BP 2121, 93000 Tétouan, Maroc*

<sup>b</sup> *Laboratoire de thermodynamique et énergétique, UFR sciences et techniques, Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université, 64000 Pau, France*

Reçu le 16 juillet 2001 ; accepté le 31 janvier 2002

#### Résumé

Dans ce texte, nous présentons une modélisation concernant les transferts thermiques lors de la cristallisation des gouttes surfondues de solutions binaires salines aqueuses dispersées. Ce modèle est différent de celui déjà présenté concernant la fusion à cause du phénomène de surfusion. Il tient compte du caractère aléatoire de la cristallisation des liquides surfondus, en séparant l'influence de la probabilité de cristallisation de l'eau d'une part, et de celle de la probabilité d'apparition du sel d'autre part. Le modèle est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur par conduction avec un terme de source d'énergie, dû au dégagement de la chaleur provoqué essentiellement par la cristallisation de chaque goutte. Ce modèle a été appliqué à la calorimétrie à balayage dans le cas d'une solution aqueuse de chlorure de sodium dispersée dans une huile industrielle. Les échantillons étudiés ont la forme cylindrique de quelques mm<sup>3</sup> de volume caractéristique de la cellule du calorimètre. La bonne concordance entre les résultats numériques et expérimentaux nous a permis de valider le modèle, et par conséquent de mieux décrire les transferts thermiques dans ces dispersions. Nous avons ainsi déterminé la répartition spatio-temporelle de la température dans la cellule, du pourcentage des gouttes cristallisées et des proportions transformées de chaque goutte. Une estimation des différents coefficients d'échanges intervenant dans le modèle est également proposée.

© 2002 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

#### Abstract

In this paper, we propose a model concerning the thermal transfers inside an emulsion of aqueous saline binary solution during the crystallization of the dispersed undercooled droplets. This model takes into account the erratic character owed to the probability of water crystallization, and to the probability of salt apparition. It also takes into account the phenomenon of the progressive crystallization owed to the thermodynamic balance in every drop. The model is based on the resolution of the energy equation with a heat source depending on the probability of crystallization of every drop. It has been applied to the scanning calorimetry in the case of an aqueous solution of sodium chloride dispersed within an industrial oil. The studied samples have a cylindrical shape of a few mm<sup>3</sup> in volume. The good agreement between the numerical results and the experimental results permitted to validate the model, and therefore to better describe the thermal transfers in these dispersions. We determined the space–time distribution of the temperature and transformed part of every drop. An evaluation of the different exchange coefficients of involved in the model has also been brought.

© 2002 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

*Mots-clés* : Transferts thermiques ; Systèmes dispersés ; Solutions binaires ; Calorimétrie ; DSC ; Chlorure de sodium ; Cristallisation ; Surfusion

*Keywords* : Heat transfer; Dispersed system; Binary solution; Calorimetry; DSC; Sodium chloride; Crystallisation; Undercooling

\* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : ehmimed@fst.ac.ma (J.A. Ehmimed), youssef.zeraouli@univ-pau.fr (Y. Zeraouli), jean-pierre.dumas@univ-pau.fr (J.-P. Dumas), mimet@fst.ac.ma (A. Mimet).

## Nomenclature

$C$	capacité thermique massique de la dispersion . . . . .	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$n_t$	nombre total de gouttes par unité de volume de dispersion . . . . .	$m^{-3}$
$E$	barrière énergétique due à la viscosité . . . . .	$J$	$P$	fraction massique de la dispersion	
$h^{ext}$	coefficient d'échange thermique entre la dispersion et la cellule en métal . .	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	$\dot{q}$	source de chaleur par unité de temps et de volume . . . . .	$W \cdot m^{-3}$
$h'^{ext}$	coefficient d'échange thermique entre la dispersion et la cellule en métal mais séparées d'une couche d'air . . . . .	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	$T$	température locale de la dispersion . . . . .	$K$
$H$	énergie dégagée par la cristallisation des gouttes jusqu'à l'instant $t$ . . . . .	$J$	$T_E$	température de l'eutectique . . . . .	$K$
$H_t$	énergie totale de cristallisation . . . . .	$J$	$T_0$	température d'équilibre thermodynamique pour $x_0$ . . . . .	$K$
$J_1(T)$	probabilité de cristallisation de l'eau à la température de la goutte $T$ . . . . .	$s^{-1}$	$T_i$	température initiale . . . . .	$K$
$J_2(T)$	probabilité de cristallisation du sel à la température de la goutte $T$ . . . . .	$s^{-1}$	$T_P(t)$	température du plateau du DSC . . . . .	$K$
$k$	constante de Boltzmann . . . . .	$J \cdot K^{-1}$	$t$	temps . . . . .	$s$
$K(T)$	fonction généralement dépendante de la température . . . . .	$s^{-1}$	$V$	volume de la goutte . . . . .	$m^3$
$L_c(T)$	chaleur latente de cristallisation à la température $T$ . . . . .	$J \cdot kg^{-1}$	$V_S$	volume de l'échantillon . . . . .	$m^3$
$L_{ce}(T)$	chaleur latente de cristallisation de l'eau à la température de la goutte $T$ . . . . .	$J \cdot kg^{-1}$	$x(T)$	concentration massique de la solution dans la goutte à l'équilibre à la température $T$	
$L_{cs}(T)$	chaleur latente de cristallisation du sel à la température de la goutte $T$ . . . . .	$J \cdot kg^{-1}$	$x_0$	fraction massique initiale de la solution	
$m_g(T)$	masse de la glace dans une goutte à la température de la goutte $T$ . . . . .	$kg$	$x_E$	fraction massique à l'eutectique	
$m_{sel}$	masse du sel dans une goutte . . . . .	$kg$	$X_g(T)$	fraction massique de glace dans la goutte	
$m_{tot}$	masse totale de la goutte . . . . .	$kg$			
$N$	nombre de gouttes cristallisées dans l'échantillon		<i>Symboles grecs</i>		
$N_t$	nombre total de gouttes dispersées dans l'échantillon		$\alpha$	diffusivité thermique de la dispersion . .	$m^2 \cdot s^{-1}$
$n_1$	nombre de gouttes où l'eau a cristallisé par unité de volume de dispersion . . . . .	$m^{-3}$	$\beta$	vitesse de refroidissement . . . . .	$K \cdot s^{-1}$
$n_2$	nombre de gouttes où le sel a cristallisé par unité de volume de dispersion . . . . .	$m^{-3}$	$\Delta A^*$	barrière énergétique due à la tension superficielle . . . . .	$J$
			$\varphi_1$	proportion de nombre gouttes cristallisées par unité de volume où la glace est d'abord apparue (effet de $J_1(T)$ )	
			$\varphi_2$	proportion de nombre de gouttes cristallisées par unité de volume où le sel a cristallisé aussi (effet de $J_2(T)$ )	
			$\phi$	puissance échangée entre les deux plateaux du DSC . . . . .	$W$
			$\lambda$	conductivité thermique de la dispersion . . . . .	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
			$\rho$	masse volumique de la dispersion . . . . .	$kg \cdot m^{-3}$
			$\rho_0$	masse volumique de la goutte . . . . .	$kg \cdot m^{-3}$

## 1. Introduction

Au cours de travaux antérieurs [1,2], nous avons présenté des modélisations concernant les transferts thermiques lors d'un changement de phase de corps purs dispersés sous forme de gouttelettes. La cristallisation et la fusion étant deux phénomènes complètement différents à cause du phénomène de surfusion, nous avons donné deux modèles distincts pour décrire les transferts thermiques dans ces milieux. Ainsi, lors de la fusion les phases liquide et solide sont en équilibre thermodynamique alors que les cristallisations ont lieu à des températures plus basses et sont régies par les lois de la nucléation. Ces lois indiquent le caractère erratique et probabiliste des ruptures de métastabilité.

Nous nous proposons de présenter une étude similaire pour des solutions binaires. C'est ainsi que dans un article précédent [3], nous avons développé un autre modèle concernant la fusion des gouttes cristallisées de solutions binaires aqueuses dispersées dans une huile industrielle. Là aussi à l'intérieur des gouttes, il y avait équilibre entre les différentes phases.

Dans ce travail, nous proposons un modèle décrivant les transferts thermiques dans une dispersion de solution saline subissant une cristallisation lors d'un refroidissement continu. Il concerne des émulsions de solutions binaires salines aqueuses dispersées sous forme de gouttes dans un support émulsionnant. Ces dispersions présentent un degré de surfusion assez important à cause du faible volume

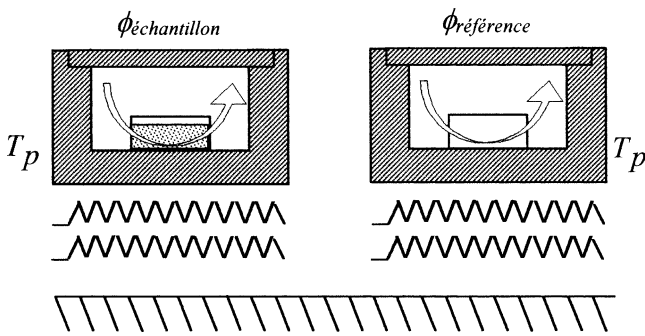


Fig. 1. Tête de mesure du calorimètre.

Fig. 1. Head of the calorimeter.

des gouttes (quelques  $\mu\text{m}^3$ ). Comme il sera expliqué à la Section 4, le sel et la glace constituant des phases solides immiscibles, on se placera dans le cas où les cristallisations de ces deux solides sont séparées.

Nous appliquerons ensuite ce modèle dans le cas de la calorimétrie à balayage (DSC), pour déterminer à l'intérieur de la cellule de mesure qui est d'assez faible dimension (quelques  $\text{mm}^3$  de volume) et de forme cylindrique la description spatio-temporelle des phénomènes. Pour ce faire, nous appliquerons l'équation de la chaleur par conduction avec un terme de source d'énergie, proportionnel au nombre de gouttes qui cristallisent et à la quantité de chaleur dégagée, avec les conditions aux limites de la cellule.

Après une résolution numérique, nous comparerons les thermogrammes calculés à l'aide du modèle à ceux fournis par le calorimètre. Ceci nous permettra de déterminer la répartition spatio-temporelle de quelques grandeurs physiques dans les échantillons, inaccessibles expérimentalement, telles que : température, concentration, proportions transformées, etc ...

## 2. Calorimétrie à balayage

L'appareil que nous avons utilisé est un calorimètre différentiel à balayage Perkin–Elmer (DSC4). Sa tête de mesure est présentée par la Fig. 1 : elle est composée de deux plateaux dont l'un porte la cellule contenant l'échantillon et l'autre porte une cellule de référence généralement vide.

Son principe de fonctionnement consiste à imposer à chaque instant des températures égales aux deux plateaux. Ainsi, si l'échantillon est le siège d'un phénomène thermique, la puissance mise en jeu est transmise au plateau à travers la cellule. Ceci devrait avoir pour effet soit d'augmenter, soit de diminuer la température du plateau  $T_P$ . En fait, l'appareil réagit grâce aux résistances électriques placées en dessous des plateaux en délivrant des flux d'énergies différents, afin de maintenir égale la température des deux plateaux. C'est cette différence de flux énergétiques, appelée thermogramme, que l'appareil enregistre :

$$\Phi = \Phi_{\text{échantillon}} - \Phi_{\text{référence}} \quad (1)$$

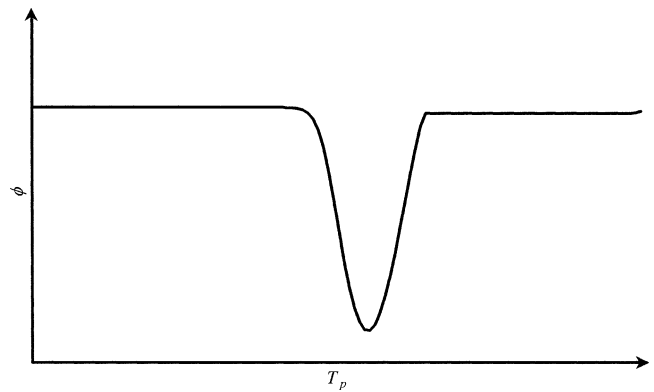


Fig. 2. Thermogramme type de cristallisation d'une dispersion d'un liquide pur.

Fig. 2. Typical thermogram for the crystallization of a dispersed under-cooled pure liquid.

L'allure générale des thermogrammes obtenus par calorimétrie dans le cas de cristallisation des gouttelettes d'une dispersion d'un corps pur [1] est donnée par la Fig. 2.

Dans nos expériences, nous ne nous intéresserons qu'aux refroidissements continus des plateaux. La température  $T_P$  varie alors suivant une loi linéaire en fonction du temps  $t$  :

$$T_P = \beta t + T_i \quad (2)$$

où  $\beta$  est la vitesse de refroidissement (constante négative).

## 3. Vitesse de nucléation dans le cas d'un corps pur [4]

La rupture de la surfusion présente un caractère stochastique qui dépend essentiellement de l'état d'agitation du liquide. En effet, les molécules sont en mouvement et peuvent s'associer pour former un amas appelé agrégat dont la structure est proche de celle du cristal qui apparaît à la cristallisation. En dessous de la température de fusion pour les liquides surfondus, ces agrégats cristallins peuvent se développer pour entraîner la cristallisation complète du liquide.

Pour qu'un agrégat se développe, il faut qu'il ait une taille suffisante de manière que le système franchisse une barrière énergétique  $\Delta A^*$  due à la tension superficielle  $\sigma$  entre le liquide et l'agrégat. Quand ce dernier se forme au sein du liquide, la barrière énergétique à franchir est donnée par l'expression suivante [5] :

$$\Delta A^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 v^2 T_F^2}{L_F^2 \Delta T^2} \quad (3)$$

avec

- $v$  : volume molaire du liquide considéré comme constant
- $T_F$  : température de fusion
- $\Delta T = T_F - T$  : degré de surfusion
- $L_F$  : chaleur latente massique de fusion

Dans le cas des liquides surfondus, on rencontre une barrière d'énergie supplémentaire  $E$ , dépendant de la viscosité.

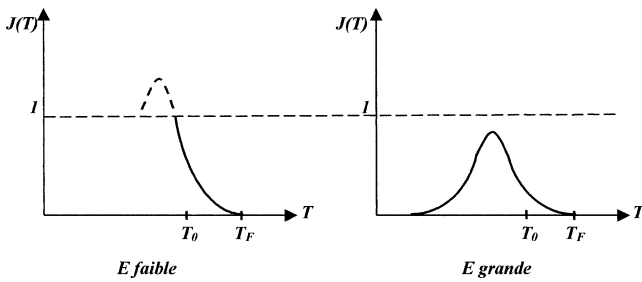


Fig. 3. Courbe de probabilité de cristallisation  $J(T)$ .  
 Fig. 3. The probability of crystallization function  $J(T)$ .

Celle-ci vient se rajouter à la barrière  $\Delta A^*$  due à la tension superficielle.

La formation des agrégats au sein du liquide se fait au gré des fluctuations qui sont de nature aléatoire, on conçoit que les cristallisations soient aléatoires mais régies par des lois probabilistes. En fait, il est seulement possible de trouver une fonction  $J(T)$ , dite vitesse de nucléation, qui représente la probabilité de cristallisation par unité de temps. Cette fonction représente le nombre d'agrégats critiques par unité de temps [5]. Son expression peut être donnée par :

$$J(T) = K(T)e^{-[E+\Delta A^*]/(kT)} \tag{4}$$

où  $K(T)$  est une fonction qui dépend généralement de la température.

Comme indiqué sur la Fig. 3 la probabilité  $J(T)$  reste pratiquement nulle sur un large intervalle de température en dessous de la température de fusion  $T_F$ , puis augmente très rapidement. Dans le cas où la viscosité du liquide est faible ( $E$  faible),  $J(T)$  peut dépasser 1. Dans ce cas on peut affirmer qu'il y a au moins une température où la transformation a lieu en une unité de temps. Par contre, si la viscosité est importante ( $E$  grand), on peut traverser tout le domaine où  $J(T)$  est différente de 0 sans qu'il y ait cristallisation. Dans cet article, nous traiterons de cas où  $E$  est faible.

**4. Cristallisation des solutions binaires surfondues**

Dans cet article, nous limiterons notre étude au cas d'un système binaire ne présentant que des phases solides non miscibles. L'exemple présenté sera une solution saline aqueuse.

Nous avons choisi de donner toutes les concentrations en fractions massiques.

Ainsi les dispersions sont composées d'une phase dispersée (solution) de fraction massique de départ  $x_0$ , avec :

$$x_0 = \frac{\text{masse du sel}}{\text{masse de la solution}} = \frac{m_{\text{sel}}}{m_{\text{tot}}} \tag{5}$$

et d'une phase continue composée généralement d'une huile et d'un surfactif en quantité plus ou moins importante (voir Fig. 4).

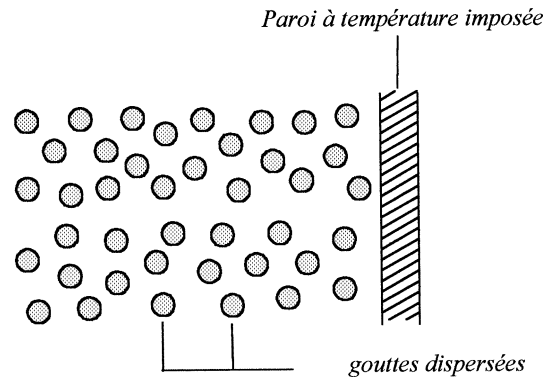


Fig. 4. Schéma d'une dispersion.  
 Fig. 4. Scheme of a dispersion.

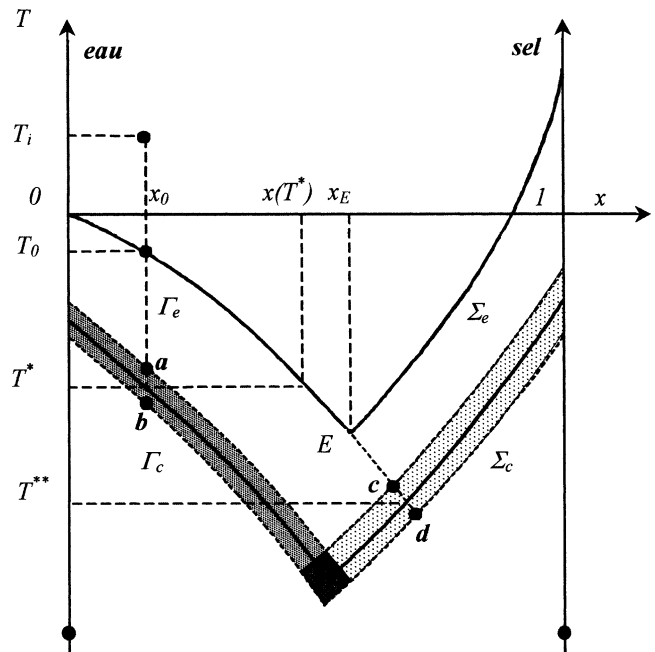


Fig. 5. Diagramme de phase d'une solution binaire.  
 Fig. 5. Phase diagram for a binary solution.

Soit  $P$  la fraction massique de cette dispersion :

$$P = \frac{\text{masse de la solution}}{\text{masse totale de la dispersion}} \tag{6}$$

Le diagramme donnant la température d'équilibre en fonction de la fraction massique de la solution est schématisé par la Fig. 5. On y distingue les courbes d'équilibres thermodynamiques  $\Gamma_e$  (glace-solution),  $\Sigma_e$  (sel-solution) et le point eutectique  $E$  (glace-sel-solution).

Le fait principal est que dans la solution, il y a la possibilité de formation d'agrégats cristallins de glace d'une part et de sel d'autre part. Chacune de ces formations est régi par les lois probabilistes de la nucléation et il est donc possible de trouver deux vitesses de nucléation  $J_1(T)$  (apparition de la glace) et  $J_2(T)$  (apparition du sel). Ces deux fonctions dépendent aussi de la fraction massique.

Ainsi, nous avons également indiqué sur la Fig. 5 les zones  $\Gamma_C$  et  $\Sigma_C$ , qui représentent les domaines de température et de concentration où les probabilités  $J_1(T)$  et  $J_2(T)$  ne sont plus négligeables.

Prenons le cas d'une solution dont la fraction massique  $x_0$  est inférieure à celle de l'eutectique  $x_E$ . Si on la refroidit d'une manière continue à partir de  $T_i$ , la probabilité de cristallisation relative à l'apparition de la glace  $J_1(T)$  n'est plus négligeable à partir de  $T(a)$ . Les premières cristallisations se déclenchent et deviennent plus nombreuses aux alentours de  $T^*$ . Nous avons dans les gouttes concernées par la cristallisation un équilibre thermodynamique entre la glace et une solution de fraction massique  $x(T^*)$ . Si on continue le refroidissement, les solutions dans les gouttes déjà concernées par la cristallisation deviennent de plus en plus concentrées à cause de l'équilibre thermodynamique et leur concentration suit la courbe d'équilibre  $\Gamma_e$  (ou son prolongement). A la température  $T(b)$ , toutes les gouttes sont touchées par la cristallisation due à  $J_1(T)$ . Si on continue le refroidissement, la probabilité de cristallisation relative au sel  $J_2(T)$  devient à son tour non négligeable à partir de  $T(c)$ . L'apparition du sel entraîne la cristallisation de l'eau qui reste dans la goutte. A la température  $T(d)$ , toutes les gouttes ont entièrement cristallisé, et la majorité de ces gouttes a fini de cristalliser aux alentours de  $T^{**}$ .

### 5. Modèle de la cristallisation d'une solution binaire dispersée

Dans le modèle on supposera que toutes les gouttes dispersées ont la même taille (diamètre de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) et que leur température  $T$  est uniforme. Par contre, elle sera différente d'une goutte à l'autre en fonction du temps et de sa position dans la cellule.

Pour étudier les transferts thermiques dans une dispersion d'une solution binaire qui subit un changement de phase, il suffit de considérer l'équation de la chaleur par conduction avec une source d'énergie  $\dot{q}$  :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + \dot{q} \quad (7)$$

Dans ce modèle, on va considérer quatre cas d'un refroidissement continu selon la température de la goutte  $T$  (voir Fig. 6). Dans chaque cas on va calculer la source d'énergie  $\dot{q}$  due à la cristallisation de l'eau ou du sel dans les gouttelettes dispersées.

1<sup>er</sup> cas :  $J_1(T) = 0$  et  $J_2(T) = 0$  ( $T > T(a)$ ) ou bien  $\varphi_1 = 1$  et  $\varphi_2 = 1$  ( $T < T(d)$ )

Dans ce cas, toutes les gouttes sont soit à l'état liquide : solution de concentration  $x_0$  ; soit à l'état solide : 2 phases solides : glace + sel (Fig. 6(a) et (b)) :

Il n'y a pas de changement de phase, seule la conduction intervient dans les transferts thermiques. La source d'énergie  $\dot{q}$  est donc nulle :

$$\dot{q} = 0 \quad (8)$$

2<sup>ème</sup> cas :  $J_1(T) \neq 0$  (pour la 1<sup>ère</sup> fois) et  $J_2(T) = 0$  ( $T = T(a)$ )

Si au cours du refroidissement continu la probabilité  $J_1(T)$  devient non nulle, alors le nombre de gouttes dont l'eau cristallise par unité temps et de volume de dispersion  $\frac{dn_1}{dt}$  est proportionnel à  $J_1(T)$  et au nombre de gouttes restantes qui n'ont pas encore eu d'apparition de glace :

$$\frac{dn_1}{dt} = J_1(T)(n_t - n_1) \quad (9)$$

où  $n_t$  est le nombre total de gouttes par unité de volume :

$$n_t = \frac{\rho P}{\rho_0 V} \quad (10)$$

Si  $\varphi_1$  désigne la proportion des gouttes par unité de volume concernée par la cristallisation de l'eau due à  $J_1(T)$ , alors :

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_t} \quad (11)$$

d'où

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = J_1(T)(1 - \varphi_1) \quad (12)$$

Comme indiqué plus haut, la quantité de glace qui apparaît est telle que la goutte est en équilibre thermodynamique et il se forme donc une solution de fraction massique  $x(T)$  donnée par la courbe  $\Gamma_e$  (Fig. 5) ou son prolongement métastable si  $T(c) < T < T_E$  (voir Fig. 6(c)).

La fraction  $x(T)$  est donnée par le diagramme d'équilibre calculé par la référence [6]. Elle peut être représentée par une loi polynomiale de type :

$$x(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \quad (13)$$

La proportion de la glace qui apparaît dans chaque goutte est :

$$X_g(T) = \frac{\text{masse de la glace}}{\text{masse de la goutte}} = \frac{m_g(T)}{m_{\text{tot}}} \quad (14)$$

$$X_g(T) = 1 - \frac{x_0}{x(T)} \quad (15)$$

Dans ce cas, le terme de source  $\dot{q}$  est proportionnel au nombre de gouttes dont l'eau cristallise par unité de temps et de volume et donc à  $\frac{d\varphi_1}{dt} = J_1(T)(1 - \varphi_1)$ , à la chaleur latente de cristallisation de l'eau  $L_{ce}(T)$  et à la masse qui se transforme :

$$\dot{q} = \rho P L_{ce}(T_g)(1 - \varphi_1) J_1(T_g) \quad (16)$$

D'après la référence [7], on peut calculer la chaleur latente de transformation  $L_{ce}(T)$  suivant une relation de type :

$$L_{ce}(T) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (17)$$

3<sup>ème</sup> cas :  $J_1(T) \neq 0$  et  $J_2(T) = 0$  ( $T(b) < T < T(a)$ )

En plus des nouvelles cristallisations qui sont dues à  $J_1(T)$ , il y a la cristallisation progressive imposée par l'équilibre thermodynamique (Fig. 6(d)).

Soit une goutte qui a été concernée pour la première fois par la cristallisation due à  $J_1(T)$ . Dans la goutte nous avons

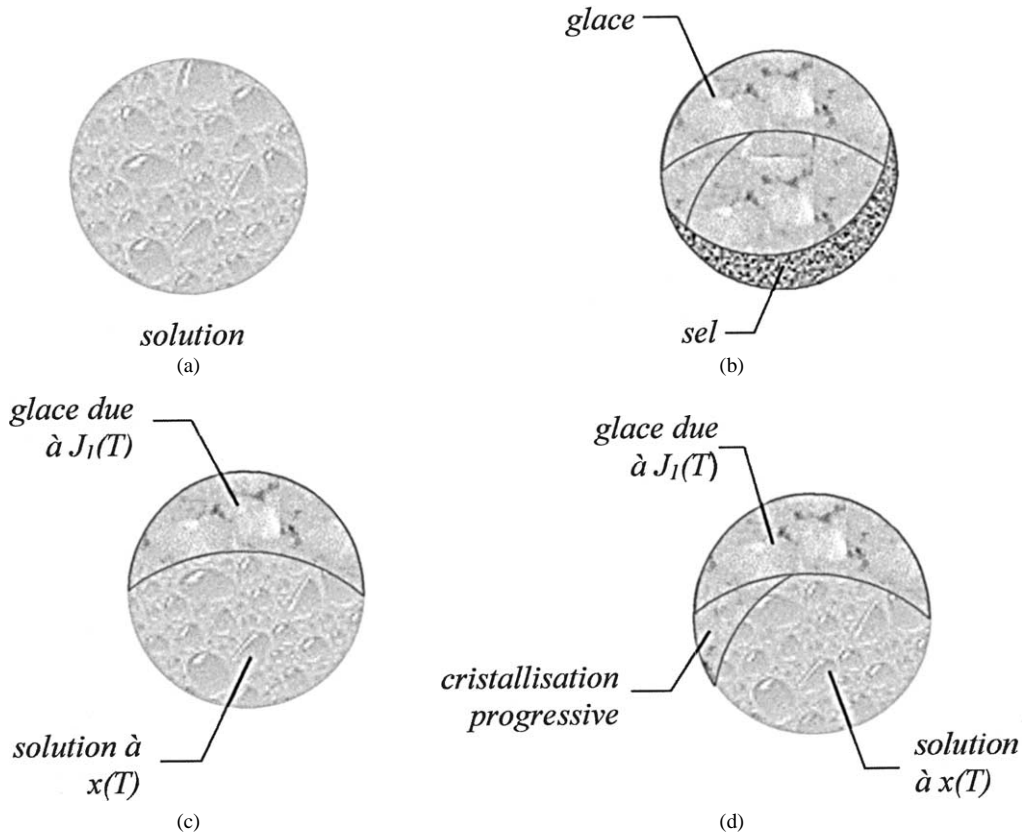


Fig. 6. Différentes phases de cristallisation de la goutte (voir texte).

Fig. 6. The different stages of crystallization (see text).

une proportion de glace qui vaut  $X_g(T)$ , en équilibre avec une solution de fraction massique  $x(T)$ .

Si  $\frac{dX_g(T)}{dt}$  désigne la variation de la proportion d'eau qui cristallise par unité de temps à cause de l'équilibre thermodynamique, alors la puissance dégagée par cette cristallisation progressive vaut :

$$\dot{q}_{pr} = \rho P \frac{dX_g(T)}{dt} L_{ce}(T) \varphi_1 \quad (18)$$

4<sup>ème</sup> cas :  $J_2(T) \neq 0$  ( $T(d) < T < T(c)$ )

Si on continue le refroidissement, la probabilité de cristallisation du sel  $J_2(T)$  devient non nulle. Dans les  $n_t \varphi_1$  gouttes qui contiennent de la glace et la solution métastable par rapport à l'apparition du sel, le sel va apparaître, entraînant la cristallisation de l'eau qui reste comme expliqué à la Section 4 (passage de la Fig. 6(d) à la Fig. 6(b)).

La fraction massique d'eau qui reste à cristalliser est :

$$\frac{m_{tot} - m_{sel} - m_g}{m_{tot}} = 1 - x_0 - X_g(T) \quad (19)$$

Le nombre de gouttes dont le sel cristallise par unité de temps et de volume de dispersion vaut :

$$\frac{dn_2}{dt} = J_2(T)(n_t \varphi_1 - n_2) \quad (20)$$

Si  $\varphi_2$  désigne la proportion des gouttes par unité de volume, dont la glace est déjà apparue, concernées par la cristallisation du sel :

$$\varphi_2 = \frac{n_2}{n_t \varphi_1} \quad (21)$$

alors

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = J_2(T)(1 - \varphi_2) \quad (22)$$

Dans ce cas, le terme de source  $\dot{q}_g$  dû à l'apparition de la glace est proportionnel au nombre de gouttes qui cristallisent et donc proportionnel à la probabilité de cristallisation  $J_2(T)$ , à la proportion de gouttes qui restent à cristalliser, à la chaleur latente de cristallisation  $L_{ce}(T)$  et à la masse qui se transforme :

$$\dot{q}_g = \rho P (1 - x_0 - X_g(T)) L_{ce}(T) (1 - \varphi_2) J_2(T) \quad (23)$$

A ce terme, il faut rajouter le terme de source dû à la chaleur latente de cristallisation du sel  $L_{cs}(T)$ , étant donné que pour les sels utilisés, la chaleur de dilution est négligeable [6] :

$$\dot{q}_s = \rho P x_0 L_{cs}(T) (1 - \varphi_2) J_2(T) \quad (24)$$

L'expression générale du terme de source  $\dot{q}$  au cours du refroidissement est due à la somme des différentes contributions décrites ci-dessus :

$$\begin{aligned} \dot{q} = & \underbrace{\rho P X_g(T) L_{ce}(T) (1 - \varphi_1) J_1(T)}_I \\ & + \underbrace{\rho P \frac{dX_g(T)}{dt} L_{ce}(T) \varphi_1}_II \\ & + \underbrace{\rho P (1 - x_0 - X_g(T)) L_{ce}(T) (1 - \varphi_2) J_2(T)}_III \\ & + \underbrace{\rho P x_0 L_{cs}(T) (1 - \varphi_2) J_2(T)}_IV \end{aligned} \quad (25)$$

avec

- I : énergie par unité de temps et de volume due à la cristallisation de l'eau
- II : énergie par unité de temps et de volume des cristallisations progressives
- III : énergie par unité de temps et de volume due à la cristallisation de l'eau restante
- IV : énergie par unité de temps et de volume due à la cristallisation du sel.

### 6. Détermination des probabilités de cristallisation $J_1(T)$ et $J_2(T)$

La méthode que nous avons adoptée pour le calcul des probabilités de cristallisation  $J(T)$  découle de l'exploitation des thermogrammes de cristallisation obtenus à partir du DSC4. Cette méthode a déjà été employée par le passé [8] mais elle n'est pas très satisfaisante comme le montre le présent article. Toutefois il est logique et il a été confirmé [9] qu'elle est d'autant meilleure que la vitesse de refroidissement est plus faible réduisant la différence entre la température  $T_p$  des plateaux (directement fonction du temps) et les différentes températures  $T$  à l'intérieur de la cellule. Dans notre cas, nous avons exploité des mesures effectuées avec une vitesse de refroidissement relativement faible ( $\beta = -2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour considérer la température comme uniforme [9].

En effet, la cristallisation d'une dispersion en calorimétrie est caractérisée par un pic similaire à celui de la Fig. 2. La surface de ce pic est directement proportionnelle à l'énergie libérée au cours de cette cristallisation.

Pour déterminer  $J(T)$ , on calcule à partir du pic, à l'aide de découpage à chaque instant, le nombre de gouttes  $\frac{dN}{dt}$  qui cristallisent par unité de temps dans le volume  $V_S$  de l'échantillon :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{V_S \rho L_c} \frac{dH}{dt} \quad (26)$$

$\frac{dH}{dt}$  étant la puissance développée au cours de cette transformation.

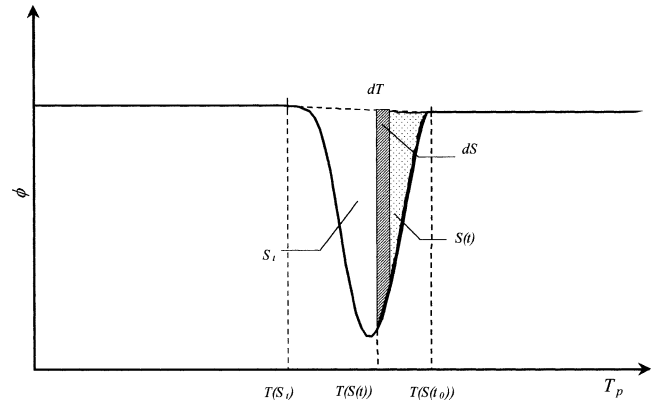


Fig. 7. Calcul de  $J(T)$  à partir d'un thermogramme de cristallisation.

Fig. 7.  $J(T)$  calculation from a steady cooling thermogram.

La quantité de gouttes qui cristallisent dépend de la probabilité de cristallisation  $J(T)$ , soit dans le cas de la nucléation homogène :

$$\frac{dN}{dt} = (N_t - N) J(T) \quad (27)$$

Sachant que l'énergie  $H$  est proportionnelle au nombre de gouttes qui cristallisent  $N$ , on peut écrire :

$$J(T) = \frac{1}{(H_t - H)} \frac{dH}{dt} \quad (28)$$

où  $H_t$  représente l'énergie de cristallisation totale (proportionnelle à la surface totale du pic  $S_t$ ), et  $H$  l'énergie de cristallisation libérée jusqu'à l'instant  $t$  et dont la surface correspondante est  $S(t)$  (Fig. 7).

Compte tenu de l'uniformité de la température, on peut utiliser l'approximation donnant la proportion des gouttes qui cristallisent pendant une durée  $t$  à la température  $T$  :

$$\frac{N(t)}{N_t} = \frac{S(t)}{S_t} \quad (29)$$

En introduisant l'équation (27), et sachant que  $J(T)$  ne dépend que de la température, on aboutit à l'expression finale :

$$J(T) = \frac{1}{S_t - S(t)} \frac{dS}{dt} \quad (30)$$

Cette expression donne une bonne approximation de la variation de  $J(T)$  en fonction de la température. Bien entendu, elle ne peut être validée que dans le cas où la vitesse de refroidissement est très faible de façon à pouvoir supposer que la température de l'échantillon est uniforme et qu'elle est très peu différente de celle du plateau  $T_p$ .

### 7. Application du modèle à la calorimétrie à balayage

La cellule de mesure du DSC4 de Perkin Elmer est un microcreuset cylindrique en aluminium. Elle est partiellement remplie de dispersion. Ses schémas réel et simplifié sont donnés par la Fig. 8. Cette cellule peut être assimilée

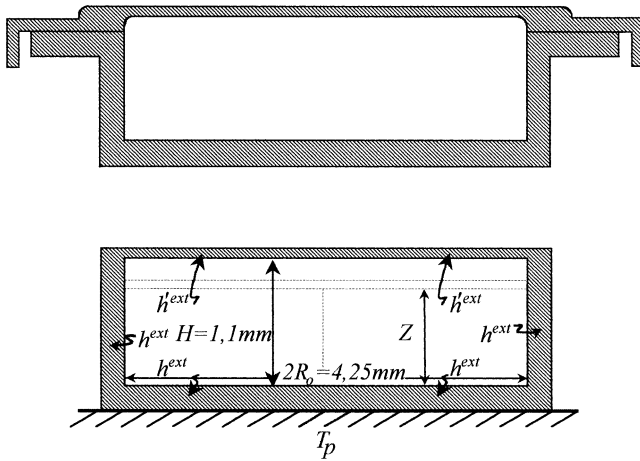


Fig. 8. Cellule expérimentale et cellule modélisée.

Fig. 8. Experiment cell and scheme for the model.

à un cylindre de paroi métallique très conductrice prenant la température du plateau. Il faudra tenir compte des coefficients d'échanges  $h^{\text{ext}}$  entre l'émulsion et la paroi métallique dans le cas de contact direct ou un coefficient  $h'^{\text{ext}}$  dans le cas où le contact se fait par l'air du dessus.

Les dispersions que nous avons étudiées ont une viscosité suffisante pour qu'il n'y ait pas de mouvement d'ensemble. Dans ce cas, seule la conduction thermique doit être prise en compte.

Il s'agit d'appliquer dans un volume unité de la dispersion l'équation de la chaleur par conduction avec une source d'énergie  $\dot{q}$  résultant de la transformation de chaque goutte :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\rho C} \quad (31)$$

La géométrie de la cellule contenant l'échantillon étant cylindrique, la température du modèle  $T$ , les différentes fractions transformées et la concentration vont dépendre des deux variables d'espace : le rayon  $r$  et la hauteur  $z$ , et du temps  $t$ . Il convient donc d'exprimer le laplacien de l'équation de la chaleur à l'aide des coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\dot{q}}{\rho C} \quad (32)$$

La source d'énergie  $\dot{q}$  est donnée par l'équation (25).

Ainsi, le problème est de déterminer à tout instant et en chaque point la température  $T$ , la concentration de la solution  $x(T)$ , la fraction de glace  $X_g(T)$  et les proportions transformées  $\varphi_1(T)$  et  $\varphi_2(T)$ .

Pour tous les cas décrits ci-dessus dans la Section 5, le système à résoudre est composé essentiellement des équations (25) et (32). Nous avons à chaque fois un système d'équations différentielles, et pour le résoudre, il est nécessaire de le compléter par des conditions aux limites et des conditions initiales.

### 7.1. Conditions aux limites

Du fait de sa grande conductivité thermique, on suppose que le métal qui constitue l'enveloppe de la cellule est à la température  $T_P$  du plateau qui évolue suivant une loi linéaire donnée par l'équation (2).

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

$$\left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (33)$$

En tenant compte des hypothèses posées auparavant, les conditions aux bords peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R_0} = h^{\text{ext}} (T - T_P) \quad (34)$$

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = h^{\text{ext}} (T - T_P) \quad (35)$$

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=Z} = h'^{\text{ext}} (T - T_P) \quad (36)$$

### 7.2. Conditions initiales

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

$$T(r, z, 0) = T_P(0) = T_i \quad (37)$$

$$\varphi_1(r, z, 0) = \varphi_2(r, z, 0) = 0 \quad (38)$$

$$x(r, z, 0) = x_0 \quad (39)$$

### 7.3. Thermogramme calculé par le modèle

Pour résoudre les différents systèmes d'équations, nous avons choisi une méthode numérique explicite par différences finies en tenant compte de la symétrie axiale. Ainsi, on peut représenter sur la Fig. 9 un élément de volume quelconque de l'échantillon compris entre deux rayons  $r$  et  $r + dr$  et de hauteur  $dz$ .

Ainsi pour cet élément de volume général l'équation de la conservation de l'énergie permet de déterminer la température  $T_{i,j}$  d'un élément quelconque dont le volume est compris entre deux rayons  $(i - \frac{1}{2}) dr$  et  $(i + \frac{1}{2}) dr$  et dont la hauteur est située entre  $(j - \frac{1}{2}) dz$  et  $(j + \frac{1}{2}) dz$  à partir du bas de la cellule. Dans ce cas, la température de cet élément peut être exprimée à l'instant  $t + dt$  en fonction de sa propre température et des températures des éléments de volumes voisins à l'instant  $t$ . On peut montrer que son expression est donnée par l'équation suivante :

$$T_{i,j}^{t+dt} = \left( 1 - \frac{2\alpha dt}{dz^2} - \frac{2\alpha dt}{dr^2} \right) T_{i,j}^t + \frac{\alpha dt}{dz^2} T_{i,j-1}^t + \frac{\alpha dt}{dz^2} T_{i,j+1}^t$$



$$\begin{aligned}
 & + \frac{\alpha dt}{dr^2} \left( \frac{i-1/2}{i-1} \right) T'_{i+1,j} + \frac{\alpha dt}{dr^2} \left( \frac{i-3/2}{i-1} \right) T'_{i-1,j} \\
 & + \frac{\dot{q} dt}{\rho C} \tag{40}
 \end{aligned}$$

C'est l'équation générale pour un élément quelconque du cylindre. Des équations similaires ont été écrites dans les cas particuliers des éléments de frontière, c'est à dire pour  $r = R_0$ ,  $z = 0$  et  $z = Z$  conformément aux équations (34), (35) et (36).

Toute la chaleur mise en jeu dans l'échantillon est récupérée par l'intermédiaire des parois par le plateau, le flux échangé à travers toutes les parois est alors donné à tout instant par :

$$\begin{aligned}
 \Phi = & - \int_{z=0}^{z=Z} h^{\text{ext}} dS_{r=R_0} (T_{r=R_0} - T_P) \\
 & - \int_{r=0}^{r=R_0} h^{\text{ext}} dS_{z=0} (T_{z=0} - T_P) \\
 & - \int_{r=0}^{r=R_0} h'^{\text{ext}} dS_{z=Z} (T_{z=Z} - T_P) \tag{41}
 \end{aligned}$$

avec

- $dS_{r=R_0}$  : élément de surface latérale pour  $r = R_0$  de l'élément de volume à la hauteur  $z$  ;
- $dS_{z=0}$  : élément de surface du bas pour  $z = 0$  de l'élément de volume situé au rayon  $r$  ;
- $dS_{z=Z}$  : élément de surface du haut pour  $z = Z$  de l'élément de volume situé au rayon  $r$ .

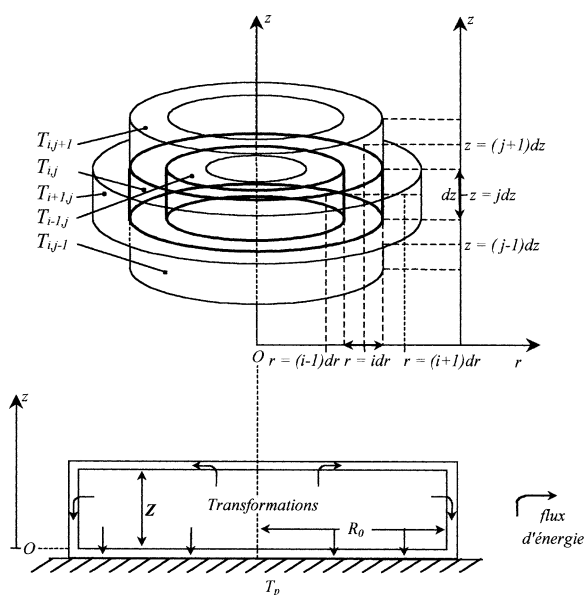


Fig. 9. Éléments de volume (i, j) et flux d'énergie à travers la cellule du calorimètre.

Fig. 9. Element of volume (i, j) and energy fluxes through the cell.

## 8. Résultats numériques et expérimentaux

### 8.1. Étude des thermogrammes

Les solutions salines étudiées sont composées de chlorure de sodium NaCl et d'eau ( $x_E = 0,229$  et  $T_E = -21,6^\circ\text{C}$ ). Le diagramme de phase de cette solution est donné à partir de la référence [6] par la Fig. 10.

En réalité, compte tenu de la disposition relative de la courbe  $\Gamma_e$  et des domaines  $\Gamma_C$  et  $\Sigma_C$ , et donc de la valeur de  $T^{**}$ , il n'a été possible que d'étudier des solutions de fractions massiques assez faibles car au delà la quantité de glace apparaissant à  $T^{**}$  aurait été trop faible et non détectable par DSC.

Les solutions ont été dispersées dans une phase continue à base d'huile de moteur de nature industrielle contenant ses surfactifs avec une fraction massique  $P = 0,2$ . La vitesse de refroidissement a été fixée à  $\beta = -5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Toutes les grandeurs physiques intervenant dans les différentes équations ont été déterminées expérimentalement ou prises dans la littérature, sauf les coefficients d'échanges  $h^{\text{ext}}$  et  $h'^{\text{ext}}$  qui ont été déterminés par ajustement de thermogrammes au cours des expériences de fusion à différentes concentrations [3]. Après ajustement de ces coefficients, on peut obtenir des thermogrammes calculés par le modèle très proches des thermogrammes expérimentaux. Les valeurs de ces deux paramètres ont ainsi été trouvées égales à  $h^{\text{ext}} \approx 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  et la valeur de  $h'^{\text{ext}}$  dépend du taux de remplissage de la cellule mais reste, bien sûr, tou-

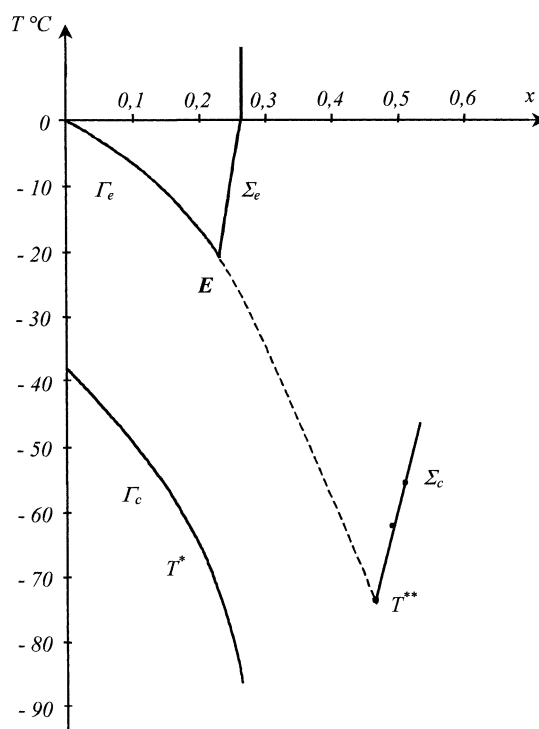


Fig. 10. Diagramme de phases d'équilibre NaCl-eau.

Fig. 10. Equilibrium phases diagram of NaCl-water.

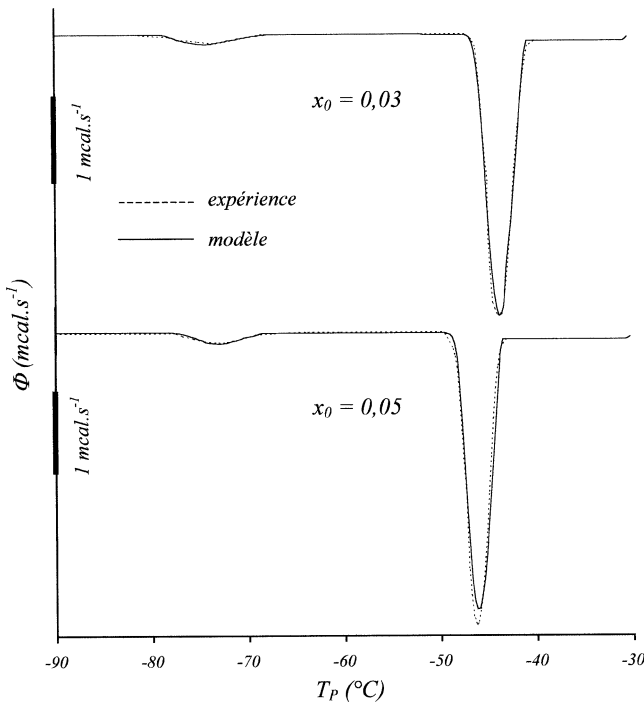


Fig. 11. Thermogrammes théoriques et expérimentaux pour différentes concentrations.

Fig. 11. Theoretical and experimental thermograms for different concentrations.

jours inférieure ou égale à  $h^{\text{ext}}$ . Ce coefficient varie entre 500 et 1000  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ .

A titre d'exemple, nous donnons sur la Fig. 11, les thermogrammes calculés par le modèle superposés aux thermogrammes obtenus expérimentalement à l'aide du calorimètre, et ce pour deux concentrations. Ces deux concentrations ont été choisies dans un domaine où le pic de cristallisation relatif à  $J_2(T)$  est le plus significatif possible.

Les thermogrammes calculés par le modèle présentent un accord satisfaisant par rapport à ceux fournis par l'expérience. La forme des deux pics est reproduite, leurs surfaces, proportionnelles aux énergies mises en jeu, sont comparables, et les températures des différentes transformations sont de même ordre de grandeur.

A partir de la Fig. 11, on remarque que la plus grande partie de chaque goutte cristallise à cause de la probabilité  $J_1(T)$ , c'est à dire entre  $-40^\circ\text{C}$  et  $-50^\circ\text{C}$ . En effet, la surface du pic basse température qui est dû à  $J_2(T)$  est pratiquement négligeable par rapport à celle du pic engendré par  $J_1(T)$ .

La bonne concordance entre les thermogrammes calculés et les thermogrammes obtenus expérimentalement nous permet de valider le modèle proposé. Ainsi, on peut l'utiliser pour remonter à quelques grandeurs physiques inaccessibles expérimentalement telles que la répartition spatio-temporelle de température  $T$ , les proportions cristallisées  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , la proportion de glace formée dans chaque goutte dispersée  $X_g$  et la concentration  $x$ .

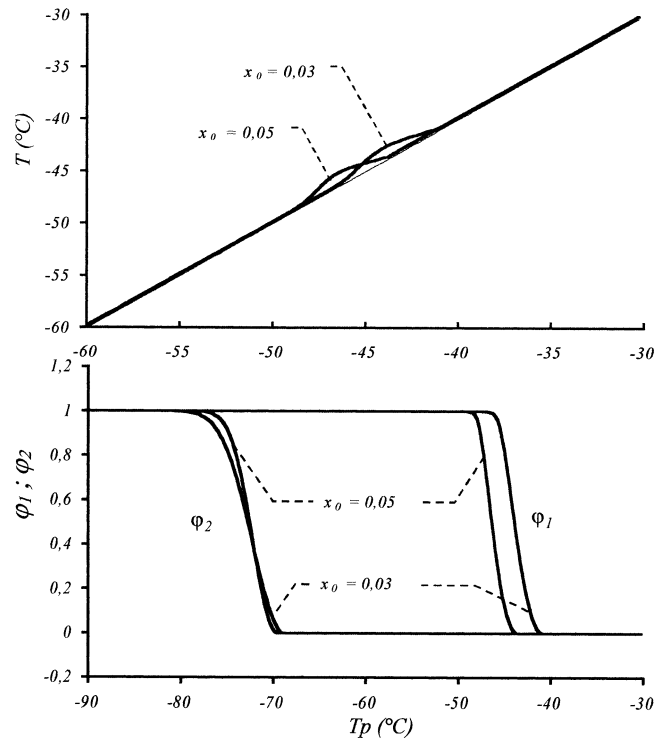


Fig. 12. Valeurs de  $T$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ , pour différentes concentrations.

Fig. 12. Values of  $T$ ,  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  for different concentrations  $x_0$ .

Sur la Fig. 12, nous donnons pour les deux concentrations, l'évolution de la température  $T$  et des proportions des gouttes cristallisées  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  en fonction de la température imposée aux plateaux  $T_p$ , donc du temps par l'intermédiaire de la relation (2). Cette évolution est représentée pour le point situé au centre de l'échantillon ( $r = 0$ ;  $z = \frac{Z}{2}$ ), point pour lequel on observe les différences les plus importantes lorsque l'échantillon remplit la cellule et permettant de donner un maximum d'informations sur la cinétique des transferts thermiques à l'intérieur de tout l'échantillon [10].

A partir de cette figure, on remarque que les gradients de température sont pratiquement nuls en dehors de tout changement de phase. Par contre, les températures s'écartent de  $T_p$  lorsque les cristallisations sont amorcées par la probabilité  $J_1(T)$ . Ce décrochement est décalé vers des températures plus faibles quand la concentration augmente. Pour toutes ces concentrations, cette cristallisation est suivie par la cristallisation progressive et celle due à  $J_2(T)$ . L'énergie mise en jeu au cours de ces deux cristallisations est tellement faible qu'elle ne peut influencer les échanges thermiques locaux, c'est pour cette raison que nous avons représenté la variation de la température  $T$  uniquement jusqu'à  $-60^\circ\text{C}$ .

A cause de la faible valeur de la fraction  $P$ , on n'observe pas d'importants gradients de température à l'intérieur de l'échantillon pour  $\beta = -5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . A titre d'exemple, un maximum de

$$\Delta T_{\text{max}} = \left[ T \left( r = 0, r = \frac{Z}{2} \right) - T_p \right]_{\text{max}} \approx 1,3 \text{ K}$$

est observé dans le cas de la concentration  $x_0 = 0,05$  en fin de chaque processus de cristallisation ( $\varphi_1 = 1$ ). Bien entendu, ces gradients peuvent augmenter considérablement avec la fraction massique de la dispersion  $P$  et la vitesse de refroidissement  $\beta$  comme le montre la Section 8.2.

Les courbes représentant les fractions cristallisées  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  en fonction de  $T_p$  et donc du temps  $t$  présentent des allures semblables à des sigmoïdes, forme caractéristique de la cinétique de cristallisation des émulsions [4]. Ces deux fractions sont décalées en température et leurs valeurs sont comprises entre 0 et 1 dans les plages où  $J_1(T)$  et  $J_2(T)$  augmentent rapidement. Les courbes  $\varphi_1$  présentent des allures parallèles en fonction de la concentration. Elles sont décalées vers les températures les plus faibles quand la concentration augmente puisque les températures d'équilibre diminuent suivant le diagramme de phases de la Fig. 10. Par contre, les courbes  $\varphi_2$  se chevauchent et traduisent bien que l'intervalle de température d'apparition du sel est fixe et indépendant de la concentration de départ. Les caractéristiques de cet intervalle dépendent de la quantité de glace restante qui cristallise à  $T^{**}$ , différente en fonction de  $x_0$ , et de son influence sur les transferts thermiques locaux.

### 8.2. Application du modèle au cas $x_0 = 0,03$

Nous avons présenté sur la Fig. 13 le thermogramme de cette solution pour  $P = 0,2$  et  $\beta = -5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nous remarquons deux pics dont les températures les plus probables de cristallisation (température du maximum du pic) sont :  $T^* = -44^\circ\text{C}$  correspondant à la cristallisation de l'eau et à  $T^{**} = -73^\circ\text{C}$  correspondant à la cristallisation du sel et de l'eau qui reste.

Nous avons superposé à ce thermogramme les probabilités  $J_1(T)$  et  $J_2(T)$ , calculées à partir de la méthode exposée à la Section 6.

Sur la Fig. 14, nous avons représenté la répartition de la température  $T$  en fonction du rayon  $r$  à mi-hauteur ( $z = \frac{Z}{2}$ ) et en fonction de la hauteur  $z$  pour  $r = 0$ . On observe des écarts de températures assez faibles en fonction de ces deux directions. Suivant le rayon, les gradients de température restent plus importants dans les régions du centre (entre  $r = 0$  et  $r = \frac{R_0}{2}$ ), et varient faiblement quand on s'approche de l'extérieur de l'échantillon ( $r = R_0$ ). L'écart de température entre le centre et l'extérieur de l'échantillon ne dépasse guère 1,3 K. Suivant la hauteur, on observe également des écarts de température assez faibles. Ces écarts dépendent des valeurs des coefficients d'échange thermique  $h^{\text{ext}}$  et surtout  $h^{\text{ext}}$  qui est fonction du taux de remplissage de la cellule de mesure du calorimètre comme expliqué à la Section 8.

Sur la Fig. 15, nous montrons l'évolution de la fraction transformée  $X_g(T)$  d'une goutte située au centre de la cellule en fonction de  $T_p$ . Cette évolution indique l'importance de la cristallisation due à  $J_1(T)$  par rapport à celle due à la cristallisation progressive et à  $J_2(T)$ . En effet, la plus grande partie d'eau dans la goutte (plus de 90 %) cristallise quand  $J_1(T)$  devient pour la première fois non nulle (augmenta-

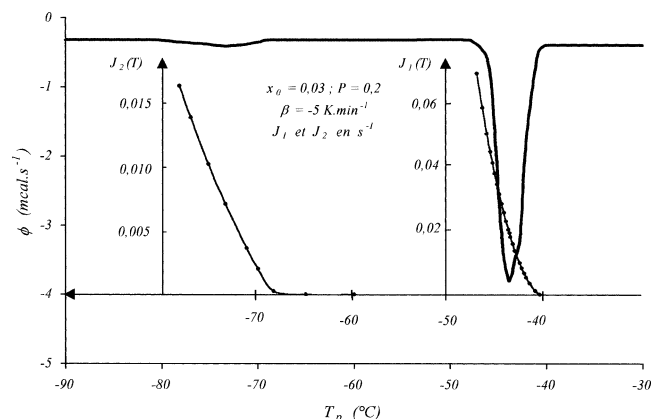


Fig. 13. Thermogramme pour  $x_0 = 0,03$  avec en regard les fonctions  $J_1(T)$  et  $J_2(T)$ .

Fig. 13. Thermogram for  $x_0 = 0,03$  related to the  $J_1(T)$  and  $J_2(T)$  functions.

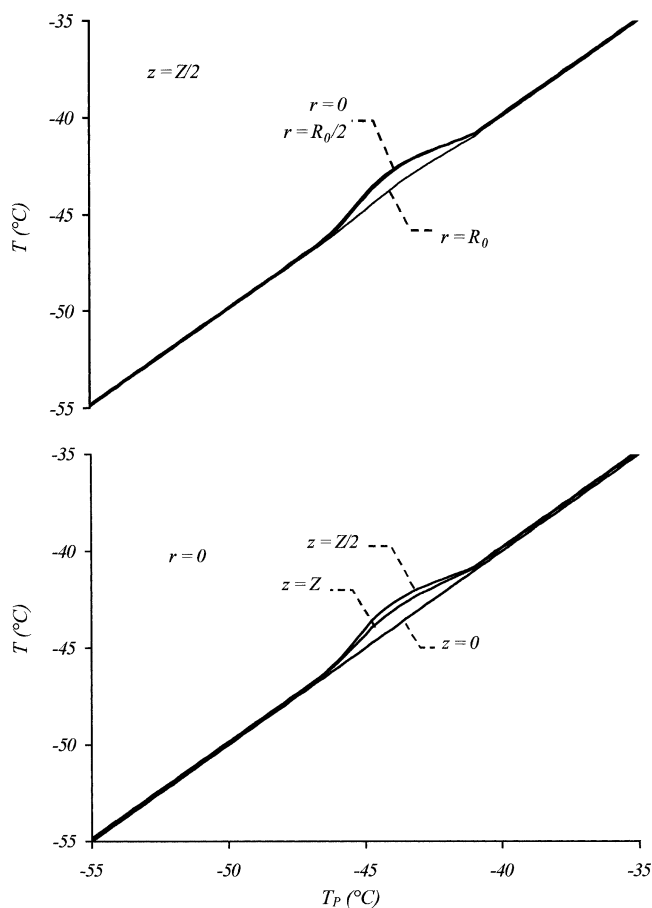


Fig. 14. Température en fonction du rayon  $r$  et de la hauteur  $z$  pour  $x_0 = 0,03$ .

Fig. 14. Temperature for different radius  $r$  or different height  $z$  for  $x_0 = 0,03$ .

tion brutale de  $X_g(T)$ ). Ensuite la cristallisation progressive commence, et entraîne la transformation d'une très faible quantité de la goutte (moins de 5 %) sur un large intervalle de température. Ceci est confirmée par la très faible pente de

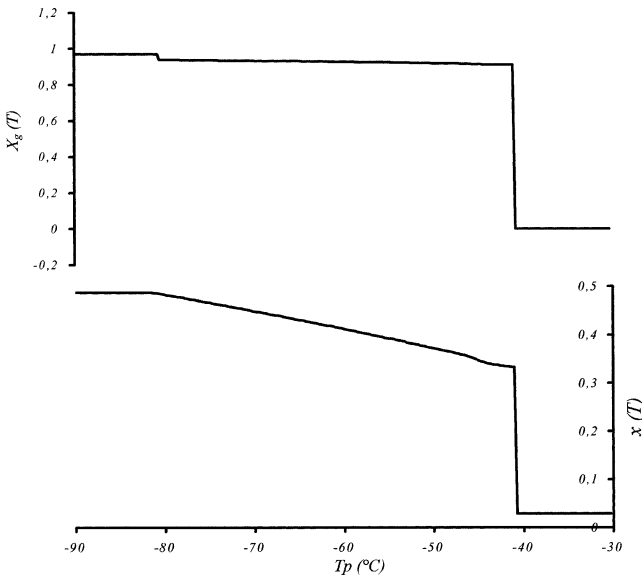


Fig. 15. Valeurs de  $X_g(T)$  et  $x(T)$  pour  $x_0 = 0,03$  pour la position  $r = 0$  et  $z = Z/2$ .

Fig. 15. Values of  $X_g(T)$  and  $x(T)$  for  $x_0 = 0.03$  in the case of  $r = 0$  and  $z = Z/2$ .

$X_g(T)$ . Enfin, le reste d'eau dans la goutte cristallise quand  $J_2(T)$  devient non nulle.

Les courbes donnant les concentrations en fonction de la température confirment la montée brutale déjà observée sur la fraction transformée  $X_g(T)$ . En effet, la transformation de la quasi-totalité de la goutte en glace quand  $J_1(T)$  devient non nulle, entraîne une augmentation importante de la concentration de la solution imposée par l'équilibre thermodynamique. Ensuite la variation reste pratiquement linéaire, et suit l'équation de l'équilibre thermodynamique jusqu'à la transformation totale de la goutte. A partir de ce moment, la goutte est en réalité composée de deux phases solides : glace et sel anhydre. Pour des commodités de calculs, sur la courbe  $x(T)$ , nous avons gardé la dernière valeur de la concentration entre l'instant où toute la goutte s'est transformée et l'instant où on atteint la température finale  $-90^\circ\text{C}$ . Cette concentration est voisine de  $x(T^{**}) \approx 0,47$ .

8.2.1. Influence de la vitesse de refroidissement  $\beta$

Sur la Fig. 16, nous avons représenté les thermogrammes obtenus par le modèle en fonction de la vitesse de refroidissement  $\beta$ .

Ces thermogrammes présentent des pics dont la hauteur et la largeur varient dans le même sens que la vitesse de refroidissement. Les pentes descendantes et ascendantes du pic de cristallisation de l'eau restent identiques dans les différents cas. Les abscisses des sommets des différents pics de cristallisation augmentent en valeur absolue avec  $\beta$ .

Comme le montre la Fig. 17, la variation de la température au centre de l'échantillon indique que plus la vitesse augmente, plus l'écart avec la température imposée augmente. Cet écart peut dépasser 3,1 K, dans le cas de

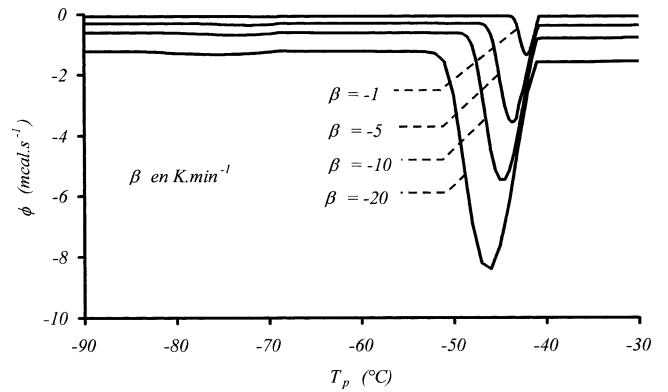


Fig. 16. Influence de la vitesse de refroidissement sur la forme des thermogrammes.

Fig. 16. Influence of the cooling rate  $\beta$  on the shape of the thermograms.

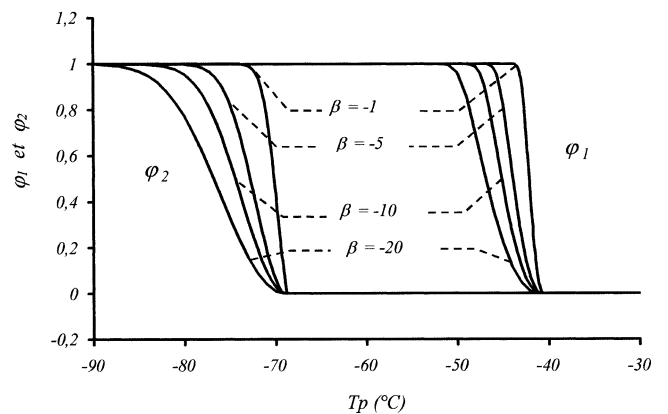
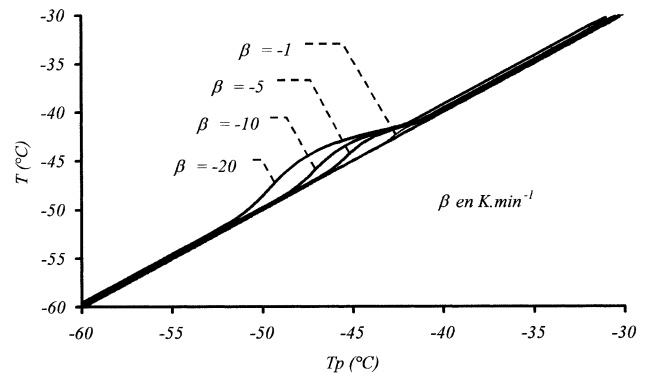


Fig. 17. Répartition de  $T$ ,  $\varphi_1$ , et  $\varphi_2$  pour différentes vitesses de refroidissement.

Fig. 17. Influence of the cooling rate  $\beta$  on  $T$ ,  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$ .

$\beta = -20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $P = 0,2$ . Par contre, dans le cas où la vitesse de refroidissement est faible ( $\beta = -1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), l'écart maximum entre  $T$  et  $T_P$  dépasse à peine 0,4 K.

Sur la même figure, les courbes des proportions cristallisées  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  montrent que les cinétiques sont différentes (courbes non parallèles). Plus la vitesse de refroidissement augmente en valeur absolue, plus les cristallisations sont décalées vers des températures  $T_P$  plus faibles et donc à des moments ultérieurs. C'est particulièrement vrai pour les cris-

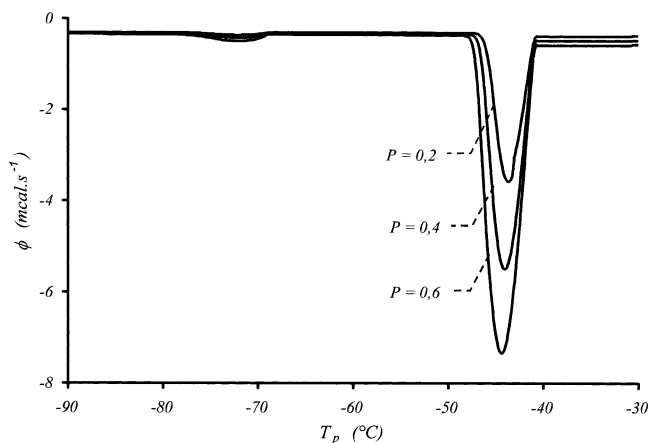


Fig. 18. Influence de la fraction massique sur la forme des thermogrammes.

Fig. 18. Influence of the mass fraction  $P$  on the shape of thermograms.

tallisations basse température, c'est pourquoi le pic correspondant est de plus en plus étalé ce qui ne le rend pas beaucoup plus visible (à l'échelle utilisée) aux grandes vitesses  $\beta$ .

### 8.2.2. Influence de la fraction massique $P$

En supposant les caractéristiques des échantillons inchangées (diffusivité thermique, chaleur massique,  $h^{\text{ext}}$ ,  $h'^{\text{ext}}$ , ...), nous avons tracé sur la Fig. 18, les thermogrammes obtenus par le modèle (pour  $\beta = -5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en faisant varier la fraction massique  $P$ .

Comme précédemment, la hauteur et la largeur des pics varient dans le même sens que  $P$ . Mais, dans ce cas, on remarque que la pente du pic de la première cristallisation augmente en fonction de  $P$ . Par contre, les abscisses des extrema des deux pics restent pratiquement inchangées. Le seul paramètre qui varie est la puissance mise en jeu au cours de ces transformations. Ce résultat est confirmé par la Fig. 19 donnant les fractions cristallisées qui présentent des courbes pratiquement confondues et parallèles. Sur la même figure, on peut noter que les gradients de température augmentent avec  $P$ , c'est ainsi qu'on peut observer en fin de première cristallisation, pour le centre de l'échantillon, un écart maximum entre  $T$  et  $T_p$  supérieur à 2,6 K dans le cas où  $P = 0,6$ . Cet écart est réduit à 1,3 K pour  $P = 0,2$ .

## 9. Conclusion

Dans cette étude, nous avons présenté un modèle décrivant les transferts thermiques dans une dispersion de gouttes d'une solution binaire. Ce modèle traite le cas de la cristallisation lors d'un refroidissement continu. Il a été appliqué à la calorimétrie à balayage dans le cas d'une solution saline de chlorure de sodium dispersée dans une huile de moteur de type industriel.

La cristallisation est caractérisée par deux probabilités de cristallisation avec une importante surfusion, une concernant

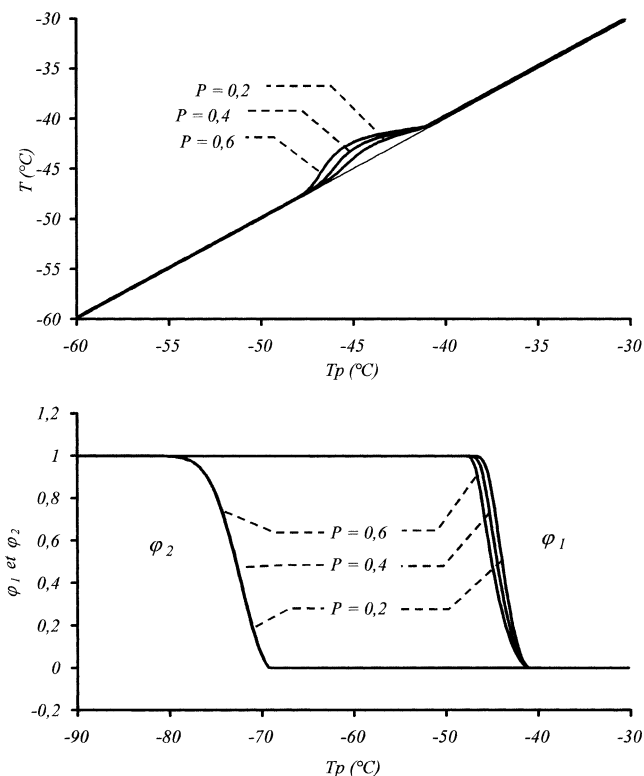


Fig. 19. Répartition de  $T$ ,  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  pour différentes fractions massiques.

Fig. 19. Influence of the mass fraction  $P$  on  $T$ ,  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$ .

la glace, l'autre le sel, agissant dans deux intervalles de température différents.

Nous avons tenu compte dans le modèle, des transferts thermiques, c'est à dire de la conduction thermique à l'intérieur de l'émulsion.

Ainsi le modèle présenté est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur par conduction avec une source d'énergie résultant de la transformation de chaque goutte. Cette transformation résulte soit de la cristallisation de l'eau soit de celle du sel.

Le modèle a été validé par une étude expérimentale en se servant de la calorimétrie à balayage, les solutions étudiées ont des concentrations inférieures à celle de l'eutectique. La répartition spatio-temporelle de la température montre son faible gradient à l'intérieur de l'échantillon pour les cas étudiés. On remarque toutefois une légère différence dans les zones où les probabilités de cristallisation deviennent non nulles.

La validation du modèle nous a également permis de déduire quelques grandeurs physiques inaccessibles par l'expérience telles que la répartition des températures dans l'échantillon, la proportion des gouttes cristallisées, la proportion transformée des gouttes ainsi que l'évolution de la concentration en fonction de la température imposée à l'échantillon.

Dans cette étude nous avons confirmé, qu'au cours du changement de phases la forme du thermogramme ne donnait qu'imparfaitement la description de la cinétique

des transformations de phases. Cette cinétique ne peut être découplée des transferts de chaleur dégagée par les cristallisations. Ici, nous avons bénéficié de la connaissance de la solution mais pour l'étude de milieux inconnus ou/et naturels (produits agro-alimentaires, biologiques ...) des précautions sont à prendre afin de conclure sur la température et la cinétique de cristallisation des différentes espèces qui les constituent.

### Abridged English version

#### Heat transfers model during the crystallization of a dispersed binary solution

In this paper, we present a model concerning the thermal transfers inside an emulsion during the crystallization of the dispersed undercooled droplets. The studied samples are the binary solutions of sodium chloride NaCl dispersed in water at different concentrations, smaller than the concentration of the eutectic  $x_E = 0.229$ . These solutions have been dispersed in a continuous phase based on industrial oil. The mass fraction has been fixed at  $P = 0.2$ .

For the study of the steady cooling of the solution, we considered four stages according to the succession of the phase transforms of water and or salt:

- (i) all the droplets contains an undercooled solution,
- (ii) water only first crystallizes,
- (iii) it follows an equilibrium between ice and solution (progressive crystallization), and
- (iv) crystallization of the salt followed by the crystallisation of the remained water.

It is demonstrated that the crystallisation of water occurs at a temperature depending on the concentration whereas the appearance of the crystallised salt occurs at a fixed lower temperature. Between these two temperatures a metastable phases equilibrium is described. The erratic character of the nucleation phenomenon leads to the definition of two probabilities of crystallisation per unit time, one probability  $J_1(T)$  concerning the crystallisation of water and the other  $J_2(T)$  concerning the crystallisation of the salt.

For the study of the heat transfers the presented model is based on the resolution of the equation of the heat conduction with a heat source resulting of the crystallisation of the droplets. The expression of the heat source function takes into account the four stages presented above.

This model has been applied to the Differential Scanning Calorimetry (DSC4) which permitted to understand the

thermal transfer inside the cell and to compare the theoretical and experimental thermogram. The values of different physical parameters required in this model are determined experimentally or taken in the literature, except the exchange coefficients which have been determined by simulation from previous experiments.

These results are in good agreement because the shape of the two peaks of the thermogram resulting from the crystallisation of water or from the crystallisation of salt (and the remained water) respectively, is reproduced.

This concordance having validated the model, we made a more advanced study to deduce some values inaccessible by the experiments such as the repartition of the temperature inside the calorimeter cell, the transformed fractions of drops, the evolution of the concentration according to the temperature imposed to the sample, and the kinetics of the different transformations, this for different concentrations. Moreover, we studied the influence, for one chosen concentration, of the mass fraction and the cooling rates on these values.

### Références

- [1] J.P. Dumas, Y. Zeraouli, M. Strub, M. Krichi, Models for the heat transfers during the transformations inside an emulsion: Crystallization of the undercooled droplets, *Internat. J. Heat Mass Transfer* 37 (1994) 737–746.
- [2] J.P. Dumas, M. Krichi, M. Strub, Y. Zeraouli, Models for the heat transfers during the transformations inside an emulsion: Melting of the crystallized droplets, *Internat. J. Heat Mass Transfer* 37 (1994) 747–752.
- [3] Y. Zeraouli, A.J. Ehmimed, J.P. Dumas, Modèles de transferts thermiques lors de la fusion d'une solution binaire dispersée, *Internat. J. Therm. Sci.* 39 (2000) 780–796.
- [4] D. Clause, J.P. Dumas, P.H.E. Meijer, F. Broto, Phases transformations in emulsions: Part I—Effects of thermal treatments on nucleation phenomena. Experiments and models, *J. Dispersion Sci. Technol.* 8 (1) (1987) 1–28.
- [5] D. Turnbull, *Phase Changes Solid State Physics*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1956, pp. 226–306.
- [6] I. Sifri, Phénomènes de cristallisations dans des solutions salines aqueuses à l'état dispersé et sous forme de gouttes, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1983.
- [7] V.H. Peter, *Ice Physic*, Oxford University Press, Bristol, 1974.
- [8] J.P. Cordiez, Contribution à l'étude des phénomènes de nucléation en bain fondu. Etude de l'acide stéarique en émulsion dans l'eau, Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille, 1981.
- [9] Y. Zeraouli, Étude thermique des transformations des émulsions concentrées : application à la calorimétrie à balayage, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1991.
- [10] S. Gibout, M. Strub, J.P. Dumas, Identification par une méthode inverse de la vitesse de nucléation de liquides surfondus dispersés, *Société Française des Thermiciens, Arcachon, France*, 17–19 (mai 1999) 39–44.