

## OBSERVATIONS SUR LE COMPORTEMENT A LA FUSION–SOLIDIFICATION DU CHLORURE DE CALCIUM HEXAHYDRATE

JEAN PARIS \* et REMI JOLLY

*Département de génie chimique, Ecole Polytechnique De Montréal, C.P. 6079, Succursale A,  
Montréal, Québec H3C 3A7 (Canada)*

(Reçu le 2 janvier 1989)

### ABSTRACT

Calcium chloride hexahydrate is a potentially interesting material for heat storage by latent heat. However, it can exhibit pronounced supercooling and its non-congruent fusion leads to progressive degradation of the material with repeated fusion–solidification cycles. The behaviour of compounds containing calcium chloride hexahydrate has been studied using a specially constructed experimental apparatus in which a large number of fusion–solidification cycles (up to 50 cycles for some experiments) can be performed automatically without interruption and with continuous monitoring of the temperature of the sample. From observations made in experiments in which  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were added to the calcium chloride, a crystallization mechanism with heterogeneous nucleation can be inferred; nuclei effects were observed. Strontium chloride hexahydrate is an effective nucleating agent, by use of which almost total suppression of supercooling can be achieved. An unexpected observation was made when 1% by weight of  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  was added, for which no satisfactory explanation can be proposed for the time being. The temperature of fusion dropped by about 3°C over the first three cycles and remained stable thereafter. Compounds containing 3% by weight of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  exhibited very stable thermal behaviour over 50 fusion–solidification cycles. Performance tests involving a higher number of cycles need to be performed in order to assess the practical usage life of a heat storage material; however, the present work has shown that the addition of a small quantity of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  suppresses supercooling and prevents performance degradation of calcium chloride hexahydrate.

### RESUME

Le chlorure de calcium hexahydraté est un matériau potentiel pour accumuler l'énergie sous forme de chaleur latente. Cependant, il présente un fort degré de surfusion, et sa fusion n'est pas congruente, ce qui provoque une dégradation du composé avec le temps. Le comportement de compositions à base de chlorure de calcium hexahydraté a été étudié grâce à un dispositif expérimental qui permet de réaliser de façon automatique les cycles fusion–

---

\* Auteur pour correspondance.

solidification, et de mesurer la température de l'échantillon en continu. A partir d'expériences réalisées en ajoutant du  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , et du  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , un mécanisme de cristallisation est proposé, mettant en évidence l'effet d'une nucléation hétérogène, et l'influence de la nature des particules présentes dans la solution. Le chlorure de strontium hexahydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ajouté en excès s'avère être un bon agent de nucléation, permettant de supprimer toute surfusion. Avec l'ajout de 1% en poids de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , un comportement étrange du sel est mis en évidence, sans qu'il soit possible actuellement de l'expliquer: au cours des trois premiers cycles, la température de fusion chute de plusieurs degrés, puis reste stable lors des trois cycles suivants. Avec l'ajout de 3% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aucune modification du comportement thermique n'a été observée en 50 cycles. Bien que des essais portant sur un plus grand nombre de cycles s'avèrent nécessaires pour mieux simuler la durée de vie d'un matériau à changement de phase, il semble possible de conclure que l'ajout de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en excès permet de supprimer la surfusion, et de prévenir toute dégradation du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## INTRODUCTION

Le chlorure de calcium hexahydraté est un matériau potentiel pour accumuler la chaleur sous forme de chaleur latente. Il est disponible en grande quantité à bas prix, sa chaleur latente de fusion est élevée, et sa température de fusion se situe dans un domaine intéressant. Cependant, comme de nombreux sels hydratés, il présente un fort degré de surfusion, et sa fusion n'est pas congruente, ce qui provoque une dégradation du composé avec la répétition du cyclage thermique. Le problème lié à la surfusion est que si l'on ne prend pas de précaution particulière, on peut atteindre une température inférieure à  $20^\circ\text{C}$  sans que la cristallisation n'apparaisse et donc sans restitution de la chaleur emmagasinée. La séparation de phase est provoquée par la formation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus dense que le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et qui a tendance à se déposer. En absence d'agitation, il apparaît une stratification en concentration avec du tétrahydrate au fond du récipient, de l'héxahydrate au dessus et, en surface, une solution appauvrie en  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec l'excès d'eau. Cet effet est singulièrement amplifié dans le cas où l'on utilise des éprouvettes ou des contenants ayant une grande dimension verticale.

Carlsson et al. [1] ont montré que l'ajout de 2% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  permet de prévenir la formation du tétrahydrate. Ils ne mentionnent cependant aucun essai de cyclage thermique avec un tel mélange de produits purs. Un essai avec du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de grade technique a cependant montré une diminution importante de la chaleur accumulée. Ils ont attribué cette dégradation à l'absence d'auto-agitation de la solution. Feilchenfeld et al. [2] ont étudié le comportement de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec ajout de 2% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en mesurant la chaleur de fusion du composé. Ils ont observé deux comportements différents selon la vitesse à laquelle ils refroidissent l'échantillon. Dans le cas d'un refroidissement lent, ils observent la croissance de cristaux depuis le bas et le déplacement vers le haut d'une solution

diluée. Pour un refroidissement rapide, la cristallisation démarre partout dans l'éprouvette. La chaleur latente de fusion est alors supérieure de  $0.03 \text{ J kg}^{-1}$  à celle du cas précédent. Par ailleurs, ils ont observé que dans le cas d'une première cristallisation, où lors de la cristallisation d'une solution complètement fondue, il est nécessaire d'ajouter un cristal d'hexahydrate si l'on veut éviter une forte surfusion. Young et Collicutt [3] ont étudié l'effet de plusieurs ajouts à l'aide d'une éprouvette contenant le sel, placée dans un bain thermostaté, et en enregistrant la température pendant la cristallisation à l'aide d'un thermocouple placé au centre de l'échantillon. Les résultats ont montrés que l'ajout du chlorure de strontium à peu d'influence sur la température de cristallisation. Ils ont préféré utiliser l'hydroxyde de barium octahydrate qui s'averait être un bon agent de nucléation. La stabilité à long terme n'a pas été étudiée.

#### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le but de ce travail était de tester l'ajout de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dans des conditions proches d'une utilisation pratique et de vérifier la stabilité des propriétés au cours de cycles fusion–solidification.

Les échantillons ont été préparés à partir d'un grade technique  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (calcium chloride, Anachemia Technical AC-1946T, Lot 280112) contenant environ 75% de  $\text{CaCl}_2$ . Le degré d'hydratation était mesuré par perte de masse après chauffage à  $250^\circ\text{C}$  pendant 5 h.

L'échantillon était placé dans un tube d'acrylique horizontal de 60 mm de longueur et 19 mm et 22 mm de diamètres intérieur et extérieur, fermé à ces extrémités par une plaque d'acrylique de 6 mm d'épaisseur.

L'éprouvette était équipée de thermocouples de type T (Cuivre–Constantan) placés radicalement et dont l'extrémité est située au milieu de la masse de sel. L'éprouvette est placée dans une enceinte ou circule de l'eau permettant de réaliser la fusion et la cristallisation. L'appareillage permet de réaliser automatiquement des cycles fusion–solidification entre  $40$  et  $18^\circ\text{C}$ . L'alternance était commandée lorsque la température de l'échantillon atteignait  $35^\circ\text{C}$  (fusion → cristallisation) et  $20^\circ\text{C}$  (cristallisation → fusion). La mesure de température et la commande des alternances de cycle était effectués par un microordinateur IBM–PC et une interface A/D "Labmaster" de Tecmar Inc. La température était déterminée toutes les 20 s et était la moyenne de dix mesures consécutives. Le dispositif expérimental est décrit en détail dans la réf. 4.

Avec les conditions utilisées, un cycle complet prenait approximativement 1 h 30 min. Un exemple de courbe de fusion est présenté à la Fig. 1 et un exemple de courbe de cristallisation à la Fig. 2. Par la suite, nous n'utiliserons que la courbe de cristallisation qui permet d'évaluer la température de

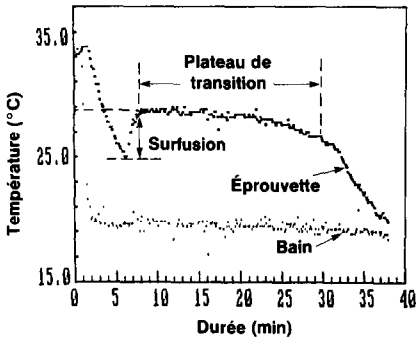


Fig. 1. Profile de température typique en cristallisation.

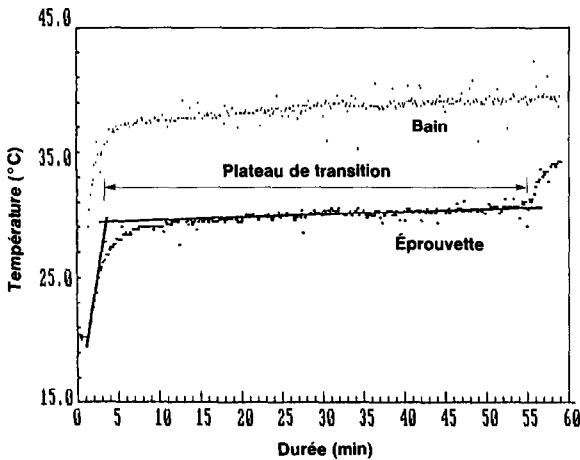


Fig. 2. Profile de température typique en fusion.

transition et le degré de surfusion qui sont les deux paramètres fondamentaux d'intérêt.

## RESULTATS

### *Effet de la dégradation*

Par comparaison des courbes obtenues au cours du cyclage thermique, on peut observer la dégradation de l'échantillon. La Fig. 3 illustre l'évolution du profil de la courbe de température lorsqu'il y a dégradation du sel. Dans ce cas, le sel était légèrement moins hydraté que le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  afin que la dégradation soit plus rapide. Le phénomène particulièrement net, lié à la dégradation, est l'absence d'une transition franche entre la cristallisation et

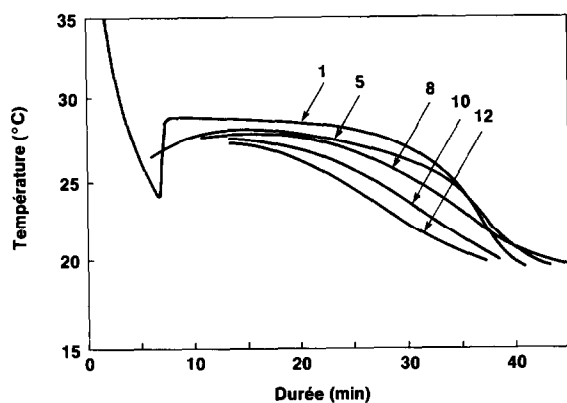


Fig. 3. Evolution de la cristallisation en fonction de la dégradation du sel. (Le nombre de cycle fusion-cristallisation effectué est indiqué sur chaque courbe.)

le refroidissement du système monophasique. De plus, il était possible visuellement d'observer la stratification en concentration.

### Surfusion

La précaution importante que l'on doit prendre pour étudier la surfusion, est de maintenir l'éprouvette au dessus de la température de fusion pendant un temps assez long afin de bien dissoudre tous les cristaux résiduels de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons préparé trois éprouvettes avec ajout respectivement de 1% en poids de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 2% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et 3% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Trois comportements différents ont pu être mis en évidence selon la façon dont se déroule la cristallisation.

(1) Si la solution est limpide, sans aucune impureté, la surfusion est importante.

(2) Si la solution contient des impuretés en suspension, la surfusion est faible. Un dispositif devra cependant maintenir cette suspension stable.

(3) Si la solution contient des impuretés déposées, la nature de l'ajout influera fortement l'ampleur de la surfusion:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en excès n'aura aucun effet, tandis que  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en excès ramènera la surfusion à environ  $1^\circ\text{C}$ .

Ainsi, la nucléation ne semble pas être homogène, mais hétérogène. Dans notre cas, avec une éprouvette de petites dimensions, la croissance des cristaux se développe rapidement dans tout le volume. Dans le cas de dispositifs ayant une grande dimension verticale, une attention particulière devra être portée aux conditions de nucléation.

### Stabilité lors du cyclage en température

Un paramètre important que l'on doit vérifier est la stabilité des propriétés thermiques au matériau a changement de phase après plusieurs cycles

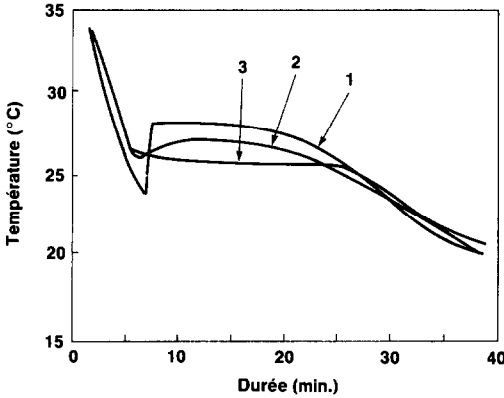


Fig. 4. Cristallisation d'un mélange contenant du  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : effet des premiers cycles.

fusion–solidification. En particulier, il est important de vérifier qu'il n'y a pas apparition d'une séparation de phase.

Avec ajout de 1% en poids de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , un comportement étrange a été mis en évidence sur six cycles. En l'espace de trois cycles, la surfusion disparaît totalement mais surtout la température de fusion apparente chute très sensiblement (Fig. 4). Cependant, la fin de la transition est marquée de façon très nette, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas eu de dégradation.

De plus, on peut voir (Fig. 5), que ce comportement est reproductible. Une telle variation de la température de fusion apparente a déjà été rapportée par Young et Collicutt [3], sans qu'ils ne proposent d'explication à ce phénomène. On ne peut, pour le moment, proposer d'explication à ce comportement et d'autres expériences seront nécessaires.

Avec ajout de 3% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nous avons réalisé 50 cycles sans observer de dégradation. Les courbes de la Fig. 6 sont pratiquement

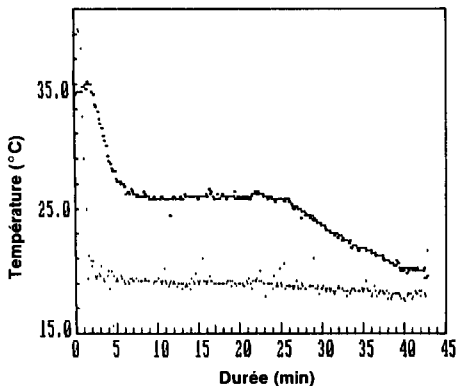


Fig. 5. Cristallisation d'un mélange contenant du  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  après stabilisation (cycle 6).

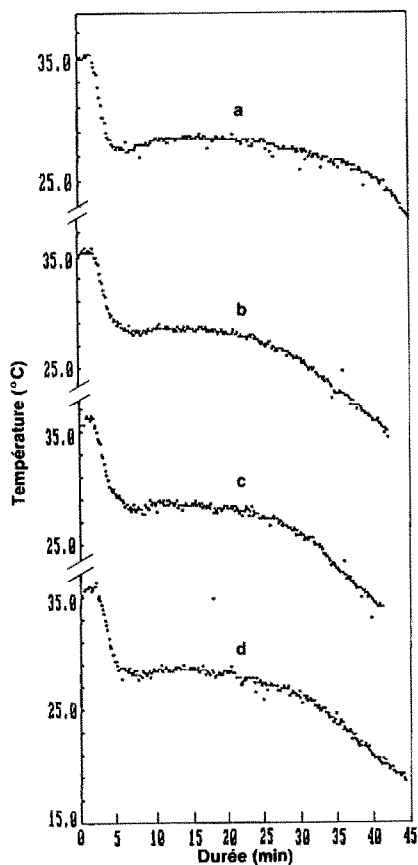


Fig. 6. Cristallisation d'un mélange contenant du  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : a, cycle 1; (b), cycle 22; (c), cycle 36; (d), cycle 46.

superposable et on ne retrouve pas l'effet de la dégradation illustré plus tôt (Fig. 3). D'autres expériences seront nécessaires afin de confirmer ce comportement.

## CONCLUSIONS

A la lumière des expériences effectuées, on peut dégager les conclusions suivantes.

Le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ajouté en excès au chlorure de calcium hexahydraté permet de ramener la surfusion à  $1^\circ\text{C}$  par un mécanisme de nucléation hétérogène.

Le  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  n'a aucun effet sur la surfusion.

Le cyclage thermique avec ajout de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  semble faire disparaître la surfusion et diminuer la température apparente de changement de phase. Cet effet reproductible ne semble pas explicable actuellement.

L'ajout de 3% en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  permet de prévenir toute séparation de phase sur 50 cycles.

Le chlorure de calcium hexahydraté avec du chlorure de strontium hexahydraté comme adjuvant mineur (~ 3% en poids) semble donc avoir un comportement thermique stable et reproductible, ce qui en fait un produit attrayant pour l'emmagasinage thermique par changement de phase. L'effet du chlorure de baryum octahydraté pour déplacer légèrement la zone de transition pourrait élargir la gamme d'applications potentielles du mélange mais doit être établie plus solidement.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions le gouvernement du Canada et l'Entraide Universitaire Mondiale du Canada pour la bourse d'étude accordée à Remi Jolly.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Carlsson, H. Stymne et G. Wettermark, Storage of Low Temperature Heat in Salt Hydrate Melts: Calcium Chloride Hexahydrate, Swedish Council for Building Research, Stockholm Document D12, 1978.
- 2 H. Feilchenfeld, J. Fuchs et A. Sarig, Solar Energy, 32 (1984) 779.
- 3 J.O'C. Young et J.A. Collicutt, Low Temperature Energy Storage in Calcium Chloride Hexahydrate, Energex '84, Regina, 1984, 508.
- 4 R. Jolly, Contrôle et stabilisation des propriétés thermiques du chlorure de calcium hexahydraté, Mémoire M.Sc.A., Ecole Polytechnique, Montréal, 1986.