
Fluides Etudiés

Ce chapitre a pour objectif de présenter les propriétés chimiques et physiques des fluides utilisés pour générer des coulis de glace ou d'hydrates.

En ce qui concerne les coulis de glace, le fluide retenu pour le projet européen ICE-COOL est un fluide commercial déjà utilisé dans le domaine de la réfrigération : HYCOOL™. Un certain nombre de ses propriétés physiques sont alors connues et disponibles.

En ce qui concerne les solutions aqueuses de TBAB, qui permettent de générer les coulis d'hydrates, les données disponibles sont beaucoup moins nombreuses. Nous présentons alors ici les résultats de quelques campagnes de mesures visant à contribuer à la connaissance de ces solutions.

1. Hycool™

HYCOOL™ est un fluide réfrigérant commercialisé par HydroCool, division « réfrigérants » de la société Norvégienne NORSK HYDRO. Il est actuellement utilisé dans les boucles secondaires de réfrigération en tant que frigoporteur monophasique. Sa composition est ajustée en fonction de l'application considérée car sa température de cristallisation doit toujours être inférieure à la température minimale d'utilisation. En conséquence, HydroCool commercialise différentes solutions en fonction de la température de cristallisation souhaitée.

1.1. Propriétés physiques connues de la solution commerciale

Nous avons travaillé avec HYCOOL-25, dont la température de cristallisation est de -25°C. Les propriétés de ce fluide sont détaillées dans le Tableau 2.1-1.

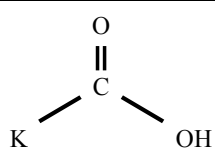
Formule chimique	KCHO ₂
Composition	Formate de Potassium ~ 33% masse
	Eau dé-ionisée
	Additif anti-corrosion
Formule semi-développée	
Apparence	Fluide translucide, incolore
Température d'ébullition :	105-115°C à pression atmosphérique
pH	10,6-11,4
Conductivité électrique :	210-240 mS/cm à 20°C
Sécurité :	Non-toxique

Tableau 2.1-1: Données fournies par HydroCool

Il s'agit ainsi d'une solution de Formiate de Potassium comportant également des additifs anti-corrosion.

Les masses volumiques, capacités thermiques, viscosités dynamiques et cinématiques de HYCOOL-25 en fonction de sa température ont été déterminées par Melinder (1997). Le Tableau 2.1-2 récapitule ces données.

Température [°C]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Capacité calorifique [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Viscosité dynamique [mPa.s]	Viscosité cinématique [10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹]
20	1213	2,939	0,550	1,85	1,53
10	1217	2,916	0,530	2,29	1,89
0	1222	2,893	0,511	2,93	2,40
-10	1226	2,870	0,491	3,88	3,16
-20	1231	2,847	0,472	5,32	4,32
-25	1233	2,835	0,463	6,34	5,14

Tableau 2.1-2: Propriétés physiques de HYCOOL-25 (Melinder, 1997)

1.2. Indice de Réfraction

L'indice de réfraction est un bon outil pour contrôler la composition d'une solution. Nous l'avons ainsi mesuré pour des mélanges {HYCOOL-25 + eau distillée} de différentes concentrations en eau. Les résultats sont représentés sur la Figure 2.1-1.

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées à la température ambiante de 22°C, à l'aide d'un réfractomètre de chez CARL ZEISS.

Le point correspondant à une fraction massique en eau égale à 0 représente l'indice de réfraction d'une solution de HYCOOL-25 à la température ambiante (22°C).

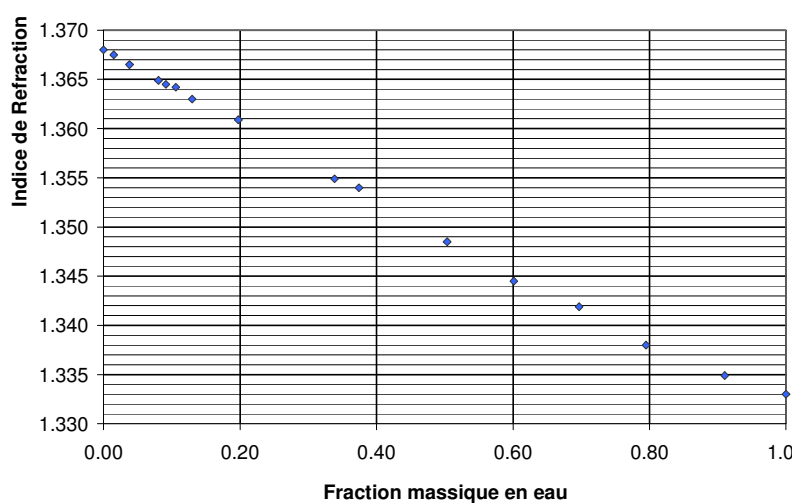


Figure 2.1-1 : Indice de réfraction d'un mélange d'HYCOOL-25 et d'eau distillée.

2. Bromure de Tetra-ButylAmmonium (TBAB)

Pour notre application de climatisation, nous avons retenu le TBAB parmi différents composés susceptibles de former des hydrates. Ce choix a été guidé par les propriétés thermodynamiques des hydrates de TBAB d'une part (domaine d'existence à pression atmosphérique et température comprise entre 0 et 12°C), mais aussi par ses effets sur l'environnement moindres par rapport aux autres candidats, et enfin, par des raisons de sécurité. L'annexe 1 présente les résultats de l'étude prospective des différents candidats envisageables.

Ce composé est classiquement utilisé en tant que catalyseur dans les procédés de synthèse organique et, par conséquent, en très petites quantités. Ces propriétés physiques n'ont par conséquent pas fait l'objet d'études approfondies.

Les propriétés du TBAB sous forme solide ainsi que les propriétés des solutions aqueuses de TBAB, sont décrites ci-après.

2.1. Propriétés physiques du TBAB solide

Le TBAB utilisé lors des essais expérimentaux est fourni par Lancaster Synthesis. Il est conditionné sous la forme de flacons de 500 g de cristaux blancs, solubles dans l'eau. La pureté de ce produit est supérieure à 98%. La Figure 2.1-2 présente l'allure des cristaux de TBAB et d'une solution aqueuse de TBAB.



Figure 2.1-2 : Allure des cristaux de TBAB et d'une solution de TBAB

Les propriétés chimiques et physiques de ce composé sont décrites dans le Tableau 2.1-3. Les données sont celles disponibles par l'intermédiaire des fiches sécurité des produits (MSDS).

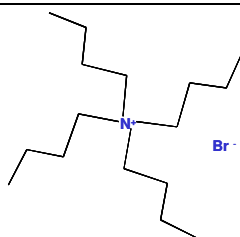


	Formule brute :	C ₁₆ H ₃₆ NBr
Description de la molécule	Formule semi-développée :	
	Groupe :	Ammonium quaternaire
Description macroscopique	TBAB Solide :	Cristaux blancs
	TBAB en solution aqueuse :	Solution translucide légèrement jaune
Sécurité :		Substance nocive R20/21/22
		Irritant pour la peau R36/37/38
		Hygroscopique
Propriétés physiques	Masse molaire :	322,37 g.mol ⁻¹
	Solubilité dans l'eau :	60% à 20 °C
	Point de fusion du solide :	102-104 °C

Tableau 2.1-3: Propriétés du TBAB

En ce qui concerne la toxicité de ce produit, des tests ont été réalisés sur des rats et des poissons. Les résultats de ces tests sont donnés dans le Tableau 2.1-4.

Acute toxicity	LD ₅₀ : Oral toxicity on rats	Males :	1414 mg/kg
		Females :	1542 mg/kg
Fish toxicity	LC ₅₀ : Oryzatiidae for 96 hrs	3340 mg/kg	

Tableau 2.1-4: Résultats de tests de toxicité réalisés avec du TBAB solide (Obata, 2003)

2.2. Propriétés physiques des solutions aqueuses de TBAB

Très peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant les solutions aqueuses de TBAB. Nous avons donc été amenés à déterminer au laboratoire : indice de réfraction, pH, conductivité électrique, masse volumique et viscosité des solutions aqueuses de TBAB.

Dans ce qui suit, les résultats expérimentaux sont présentés en fonction de la fraction massique en TBAB, notée x_{TBAB} , et définie par :

$$x_{TBAB} = \frac{\text{masse de TBAB en solution}}{\text{masse totale de la solution}}$$

2.2.1 Indice de réfraction

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées à température ambiante, de l'ordre de 22°C, avec un réfractomètre CARL ZEISS. La mesure de cet indice nous donne un moyen de connaître la concentration d'une solution de TBAB à tout moment et de vérifier, entre autres, la bonne conservation des solutions au cours du temps.

La dépendance de l'indice de réfraction avec la fraction massique en TBAB est quasiment linéaire (Figure 2.1-3). La relation empirique obtenue est alors la suivante :

$$IR(x_{TBAB}) = 1,333 + 0,178 x_{TBAB} \quad \text{Eq. 2.1-1}$$

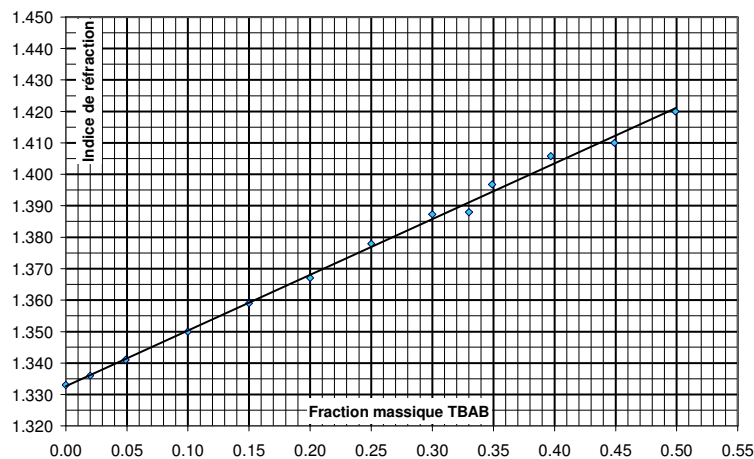


Figure 2.1-3 : Indice de réfraction d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

2.2.2 pH

Le pH joue un rôle important dans les précautions d'utilisation d'un procédé au niveau industriel. On a donc cherché à déterminer celui des solutions de TBAB.

La sonde de pH utilisée est une sonde de chez BioBlock Scientific, de précision $\pm 0,1$ unité de pH. L'étalonnage a été réalisé avant la série de mesures, avec des solutions étalons de pH = 7 et pH = 4. Chaque mesure est réalisée à une température de 22°C, après un temps d'acquisition de deux minutes environ, délai nécessaire à la stabilisation de la mesure.

Les valeurs de pH obtenues, pour différentes concentration en TBAB, sont représentées sur la Figure 2.1-4. Le doublage d'une partie des mesures montre que la reproductibilité est assez bonne.

Il est difficile de dégager des tendances d'évolution du pH des solutions de TBAB en fonction de leur concentration. Pour des valeurs de concentration massique en TBAB comprises entre 0 et 80%, le pH est compris entre 5,9 et 7,7.

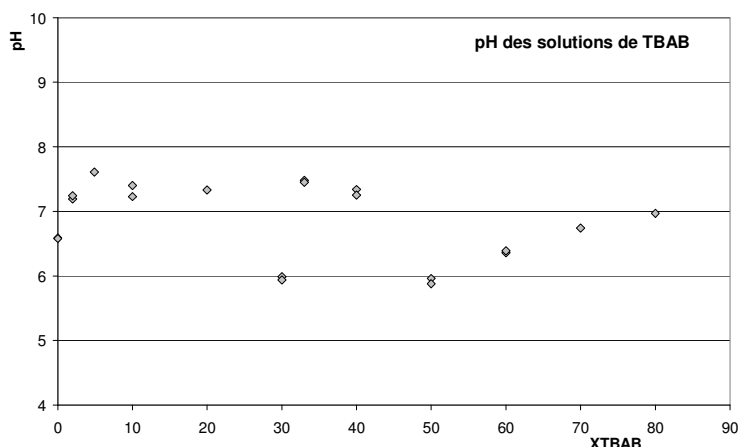


Figure 2.1-4 : pH d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

2.2.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique de différentes solutions de TBAB a été mesurée à l'aide d'une sonde Fischer BioBlock Scientific, dont le domaine de validité est [0,01mS/cm...200mS/cm] et la précision 0,6%. La Figure 2.1-5 présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction massique en TBAB de la solution.

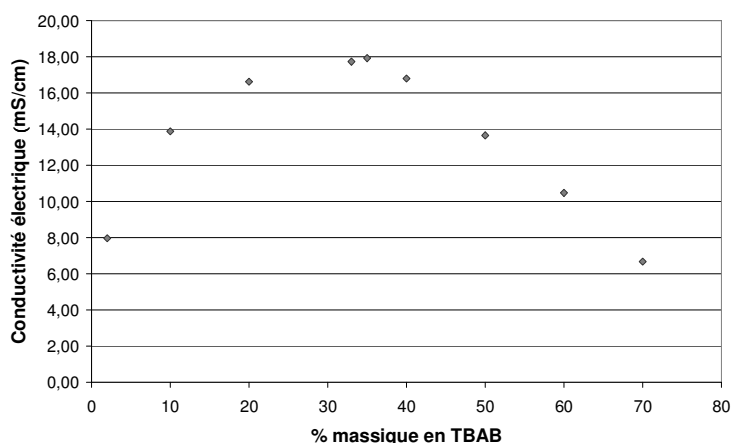


Figure 2.1-5 : Conductivité électrique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

On constate que la conductivité est nettement inférieure à celle de Hycool™. Elle présente un maximum pour une fraction massique en TBAB de l'ordre de 0,35. Ce phénomène peut être lié aux effets de fortes concentrations qui réduisent la mobilité des ions au sein de la solution.

2.2.4 Masse volumique

La détermination des masses volumiques des solutions de TBAB, a été effectuée par pycnométrie. Le principe de cette méthode consiste à peser un volume de fluide, mesuré avec précision, de température et concentration connues.

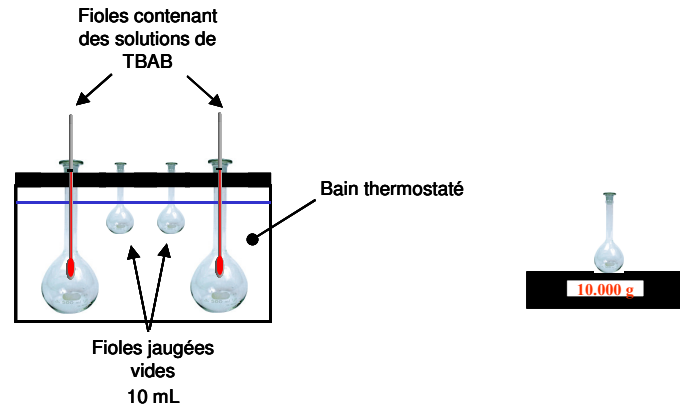


Figure 2.1-6 : Principe de la mesure de la masse volumique de solutions de TBAB

Dans notre cas, les fioles contenant les solutions de TBAB sont placées dans un bain thermostaté. Une fois l'équilibre thermique atteint, on prélève exactement 10 ml de ces solutions à l'aide de fioles jaugées. La masse des échantillons prélevés est alors mesurée à l'aide d'une balance électronique (± 0.001 g). Le protocole expérimental est schématisé sur la Figure 2.1-6.

La Figure 2.1-7 présente l'évolution de la masse volumique d'une solution aqueuse de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB, pour une température de 24°C. Sur cette figure sont également reportées les valeurs de masses volumiques publiées par JFE Engineering (Obata *et al.*, 2003). On constate une assez bonne concordance des résultats.

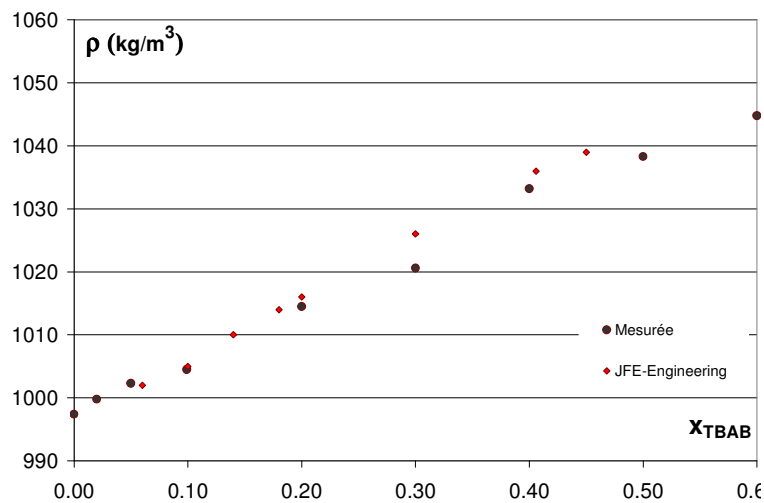


Figure 2.1-7 : Evolution de la masse volumique d'une solution de TBAB avec sa fraction massique en TBAB, à température ambiante

La masse volumique de la solution varie linéairement avec sa concentration. Si l'on considère que la masse volumique du mélange peut s'exprimer en fonction des masses volumiques correspondant aux conditions limites $x = 0$ et $x = 1$, on cherche une extrapolation sous la forme d'une masse volumique de mélange classique :

$$\rho_{mel}(x_{TBAB}) = \frac{\rho_0 \rho_1}{(1 - x_{TBAB}) \rho_1 + x_{TBAB} \rho_0} \quad \text{Eq. 2.1-2}$$

où ρ_0 est la masse volumique de l'eau ($\rho_0 = 997,4 \text{ kg/m}^3$ à 24°C), ρ_1 la masse volumique hypothétique d'une solution liquide contenant du TBAB pur (en réalité, le TBAB est sous forme solide) ($\rho_1 = 1082 \text{ kg/m}^3$ est une valeur qui donne de bons résultats à 24°C).

Ce même protocole a été répété pour différentes températures. La Figure 2.1-8 présente alors, en fonction de la température, les valeurs des masses volumiques pour différentes concentrations de la solution en TBAB. Ces valeurs sont également reportées dans le Tableau 2.1-5.

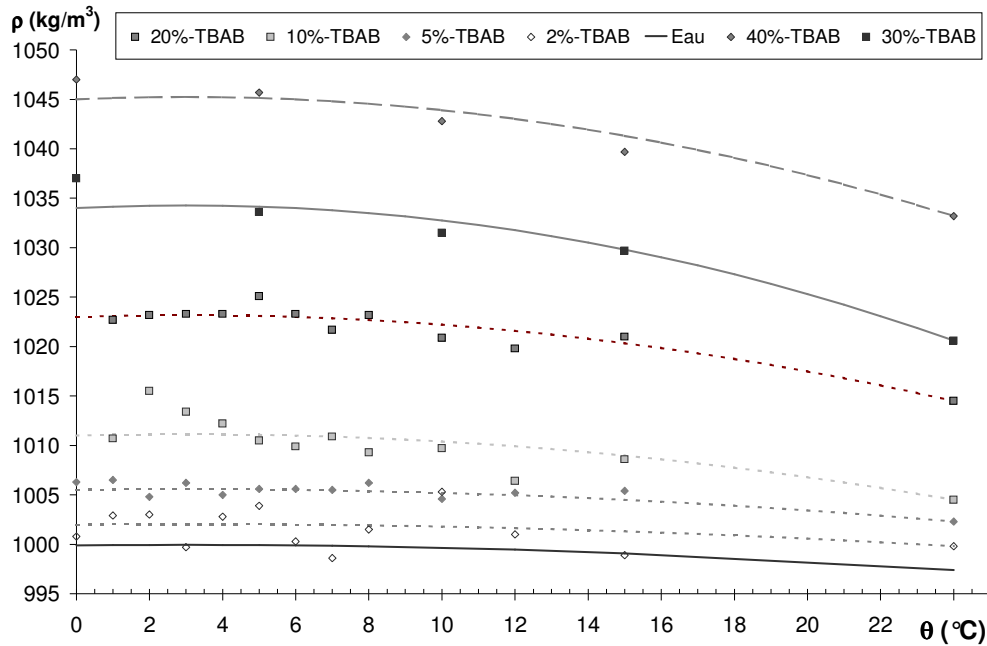


Figure 2.1-8 : Masses volumiques de solutions de TBAB en fonction de leur fraction massique en TBAB et de leur température

La zone grisée du Tableau 2.1-5 correspond à une zone instable (Oyama, Shimada, 2005) d'un point de vue thermodynamique puisqu'il s'agit du domaine d'existence des hydrates de TBAB. Cependant, l'existence du phénomène de surfusion permet quand même de réaliser des mesures de masses volumiques de solution liquide dans ce domaine métastable.

$x_{\text{TBAB}} \backslash \theta$	24,0	15,0	12,0	10,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0	
0,40	1033,2	1039,7		1042,8					1045,7					1047
0,30	1020,6	1029,7		1031,5					1033,6					1037
0,20	1014,5	1021	1019,8	1020,9	1023,2	1021,7	1023,3	1025,1	1023,3	1023,3	1023,2	1022,7		
0,10	1004,5	1008,6	1006,4	1009,7	1009,3	1010,9	1009,9	1010,5	1012,2	1013,4	1015,5	1010,7		
0,05	1002,3	1005,4	1005,2	1004,6	1006,2	1005,5	1005,6	1005,6	1005	1006,2	1004,8	1006,5	1006,3	
0,02	999,8	998,9	1001	1005,3	1001,5	998,6	1000,3	1003,9	1002,8	999,7	1003	1002,9	1000,8	
0,00	997,4	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9

Tableau 2.1-5: Valeurs de masses volumiques obtenues en fonction de la concentration et de la température de la solution de TBAB (kg/m^3)

De manière générale, la masse volumique des solutions de TBAB varie assez peu avec la température dans le domaine de température qui concerne notre application [0-10 $^\circ\text{C}$]. Si l'on cherche à calculer de manière plus systématique ces valeurs, on peut proposer une méthode se basant sur la connaissance des valeurs précises de la masse volumique pour deux températures différentes et sur l'hypothèse que la masse volumique de ces solutions, comme celle de l'eau,

admet un maximum pour $\theta=3^{\circ}\text{C}$. En effet, la masse volumique de l'eau s'exprime en fonction de la température (exprimée en $^{\circ}\text{C}$) sous la forme :

$$\rho_0 = 999,9 + 0,0315\theta - 0,0057\theta^2 \quad \text{Eq. 2.1-3}$$

On peut alors exprimer la masse volumique de chaque solution aqueuse de TBAB sous la forme :

$$\rho(\theta) = A + B\theta + C\theta^2$$

Avec: $A = \rho(0)$

$$B = -6 \frac{\rho(0) - \rho(\theta_2)}{6\theta_2 - \theta_2^2} \quad \text{Eq. 2.1-4}$$

$$C = \frac{\rho(0) - \rho(\theta_2)}{6\theta_2 - \theta_2^2}$$

Le Tableau 2.1-6 récapitule les valeurs calculées de ces différents coefficients, pour chacune des concentrations considérées, ainsi que l'écart maximal entre les valeurs mesurées et calculées de la masse volumique.

X_{TBAB}	A	B	C	Ecart
0,40	1045,0	0,1639	-0,0273	< 0.2%
0,30	1034,0	0,1861	-0,0310	< 0.3%
0,20	1023,0	0,1181	-0,0197	< 0.2%
0,10	1011,0	0,0903	-0,0150	< 0.4%
0,05	1005,5	0,0444	-0,0074	< 0.1%
0,02	1002,0	0,0306	-0,0051	< 0.2%
0,00	999,9	0,0315	-0,0057	

Tableau 2.1-6 : Valeurs des coefficients d'extrapolation

Les courbes calculées, également présentées sur la Figure 2.1-8 concordent avec les mesures expérimentales, l'erreur relative reste toujours inférieure à 0,4%.

2.2.5 Viscosité dynamique

La connaissance de la viscosité des solutions de TBAB est indispensable pour l'application qui nous intéresse. En effet, l'objectif est d'utiliser ces solutions en tant que fluides porteurs des cristaux d'hydrates.

La méthode utilisée pour la détermination de cette viscosité est une méthode indirecte par mesure de perte de charge et de débit.

La perte de charge linéaire en conduite cylindrique horizontale s'exprime de manière générale selon l'Eq. 2.1-5.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{D} \rho \bar{U}^2 \quad \text{Eq. 2.1-5}$$

En régime laminaire, le coefficient de perte de charge λ peut être calculé de manière exacte à partir de l'équation Eq. 2.1-6. En régime turbulent, il existe des lois empiriques, telles que la relation de Blasius (Eq. 2.1-7) qui permettent d'estimer λ .

$$\lambda = \frac{64}{Re} = \frac{64\mu_l}{\rho_l UD} \quad \text{Eq. 2.1-6}$$

$$\lambda = 0,316 Re^{-1/4} \quad \text{Eq. 2.1-7}$$

L'évolution de la perte de charge linéaire en fonction du nombre de Reynolds présente alors une rupture de pente au moment de la transition de régime laminaire/turbulent. Le nombre de Reynolds auquel se produit cette transition est noté Re_c .

Ainsi, pour $Re < Re_c$, en écoulement laminaire, la viscosité dynamique du liquide est donnée par la formule de Hagen-Poiseuille :

$$\mu_l = \frac{D^2 \Delta P}{32LU} \quad \text{Eq. 2.1-8}$$

La Figure 2.1-9 représente l'évolution de la perte de charge linéaire en fonction du nombre de Reynolds. Aux données expérimentales (points) sont superposées les pertes de charge calculées à l'aide de l'équation Eq. 2.1-5. Le nombre de Reynolds est alors calculé à partir de la viscosité dynamique du liquide a été déterminée grâce à l'Eq. 2.1-8 dans le domaine d'écoulement laminaire. On vérifie bien que les valeurs mesurées et calculées se superposent dans le domaine de régime d'écoulement laminaire.

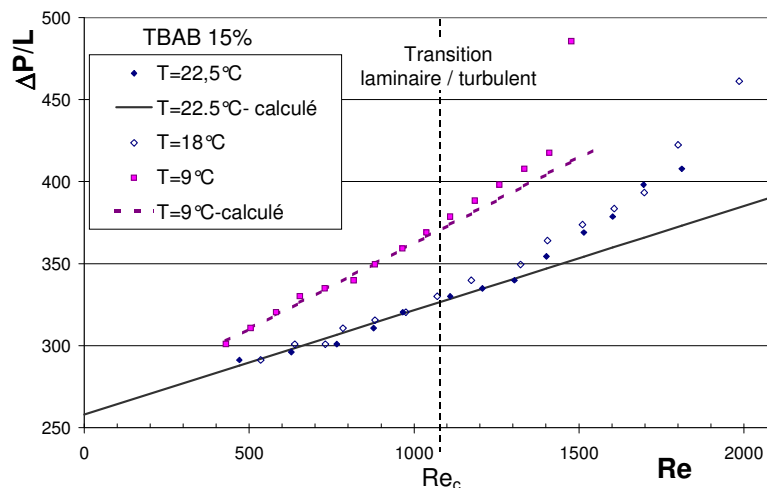


Figure 2.1-9 : Comparaison des pertes de charge mesurées et calculées pour une solution liquide de TBAB ($x_0 = 0,15$)

La viscosité cinématique est alors le rapport de la viscosité dynamique et de la masse volumique du fluide. Elle est alors calculée à partir des mesures réalisées pour ces deux grandeurs selon :

$$v_i(x_{TBAB}) = \frac{\mu_i(x_{TBAB})}{\rho_i(x_{TBAB})} \quad \text{Eq. 2.1-9}$$

Les résultats obtenus pour différentes concentrations et températures sont reportés dans le Tableau 2.1-6, et représentés sur les Figure 2.1-10 et Figure 2.1-11.

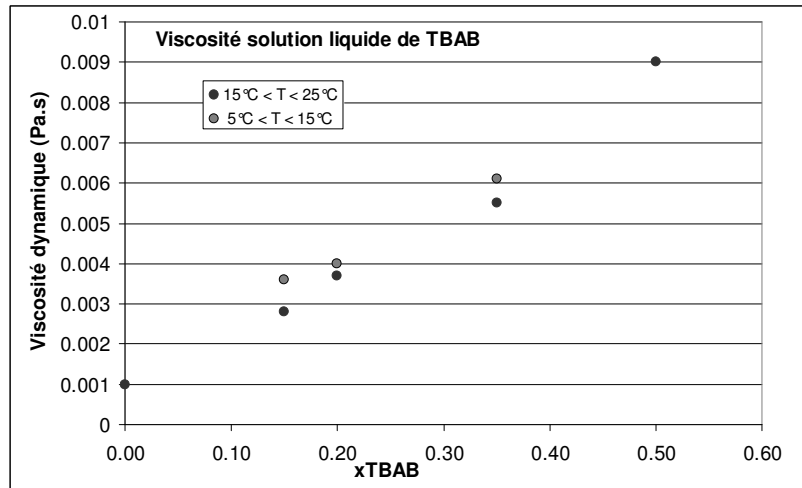


Figure 2.1-10 : Viscosité dynamique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

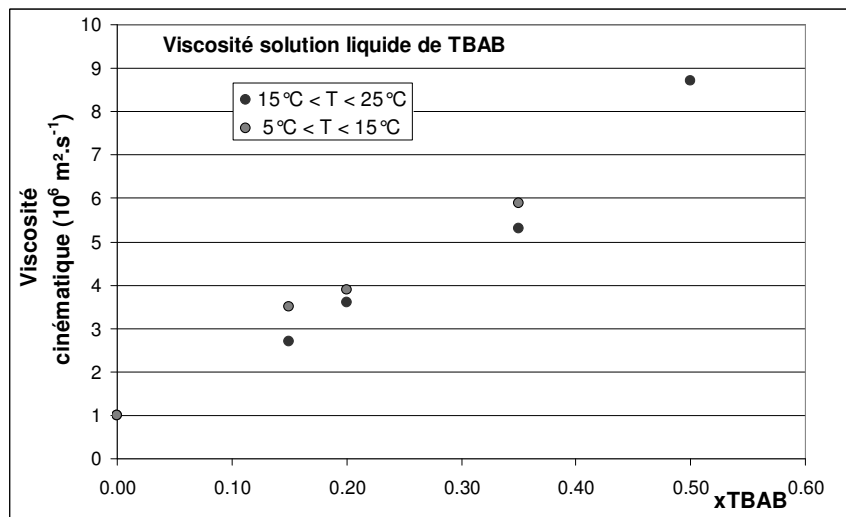


Figure 2.1-11 : Viscosité cinématique d'une solution de TBAB en fonction de sa concentration

x_{TBAB}	Température [°C]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Viscosité dynamique [Pa.s]	Viscosité cinématique [10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹]
0,15	22	1011	0,0028	2,8
	18	1013	0,0028	2,8
	9	1017	0,0036	3,5
0,20	16	1020	0,0040	3,9
	15	1020	0,0040	3,9
	11	1022	0,0040	3,9
	9	1022	0,0040	3,9
0,35	18	1033	0,0055	5,3
	13	1037	0,0051	5,9
0,50	24	1038	0,0090	8,7

Tableau 2.1-6 : Viscosités dynamiques et cinématiques des solutions de TBAB