

---

## Cristallisation et écoulement en conduites horizontales

Dans la partie précédente, nous avons décrit le dispositif expérimental permettant de caractériser le comportement rhéologique de suspensions.

Nous présentons dans un premier temps les premières observations générales concernant le comportement des suspensions en cours de cristallisation, et justifions la méthode de détermination de la fraction massique en particules solides.

### 1. Ecoulement d'un coulis en cours de cristallisation ou de fusion

Comme décrit dans le protocole expérimental (Chapitre 2.4), la cristallisation d'une solution est provoquée par une diminution de sa température, ce qui nous permet de nous placer dans le domaine thermodynamique d'existence des cristaux de glace ou d'hydrates. Ainsi, au cours d'un essai, la concentration en particules ne peut être maîtrisée que par la température de consigne imposée au fluide circulant dans la double enveloppe du générateur de coulis. Tant que l'on apporte du froid à la solution, la cristallisation se produit et la concentration en particules augmente.

#### 1.1. Evolution de la température

La seule source froide du dispositif expérimental est la paroi du générateur de coulis. Le fluide circule ensuite à travers une pompe et une conduite, isolées thermiquement. L'objectif est de maintenir une concentration en cristaux constante le long de la boucle.

Comme nous l'avons vu précédemment, la boucle de mesure est jalonnée de sondes de température Pt100. Dans le cas où les deux conduites sont disposées horizontalement et en série, la répartition de ces sondes en fonction de la distance parcourue est représentée sur la Figure 3.1-1. La sonde T1 est plongée dans le générateur de coulis, les autres affleurent aux parois des conduites. Cette répartition des sondes de température nous permet de suivre l'évolution de la température du fluide le long de son trajet dans la boucle.

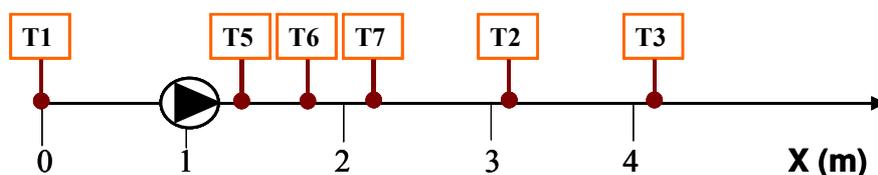


Figure 3.1-1 : Répartition des sondes de température le long de la boucle de mesure

Les Figure 3.1-2 et Figure 3.1-3 représentent l'évolution de la température du fluide en fonction de la distance parcourue dans les cas de HYCOOL-25 et d'une solution aqueuse de TBAB. Les courbes en tirets sont obtenues avec une solution liquide. Les courbes pointillées représentent les résultats obtenus avec des suspensions de cristaux solides. La légende précise la température ( $T_1$ ) de la solution liquide ou la fraction massique en solide du coulis. Dans chaque cas, la figure de gauche représente l'évolution de la température en fonction de la

distance parcourue ; et la figure de droite la différence de température entre le point considéré et la température T1.

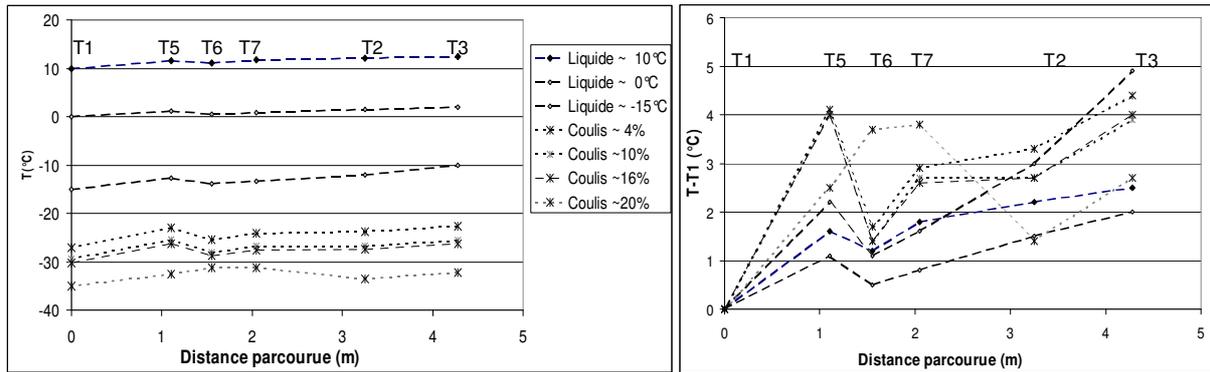


Figure 3.1-2 : Evolution de la température de HYCOOL en fonction de la distance parcourue

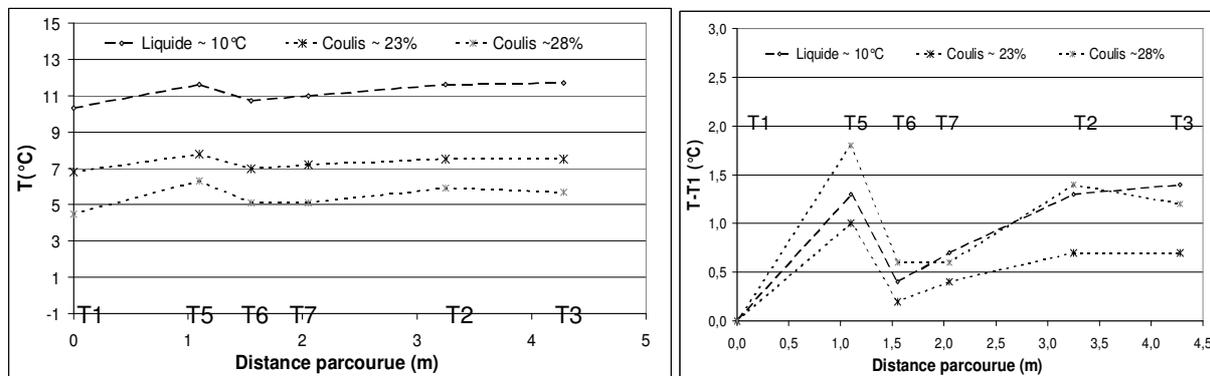


Figure 3.1-3 : Evolution de la température de TBAB 15% en fonction de la distance parcourue

Les observations générales sont les suivantes :

- ❑ La pompe apporte de l'énergie thermique au fluide : on observe une augmentation très importante de la température entre les sondes de températures T<sub>1</sub> et T<sub>5</sub>. La température chute ensuite entre les sondes T<sub>5</sub> et T<sub>6</sub>. On peut alors s'interroger sur la validité de la mesure de température T<sub>5</sub>, la sonde étant placée à proximité du moteur de pompe, source de chaleur.
- ❑ A partir de T<sub>6</sub>, la température du fluide augmente progressivement en fonction de la distance parcourue. Ceci traduit une isolation thermique imparfaite du dispositif. On peut alors imaginer que la concentration en particules du coulis diminue au cours de son parcours dans la boucle. Ainsi, il est nécessaire de s'appuyer sur des mesures de température effectuées au plus près de la conduite considérée pour apprécier au mieux la composition du coulis qui la traverse.

### 1.2. Performances de la pompe

La Figure 3.1-4 représente le débit volumique, mesuré par le débitmètre Coriolis, en fonction de la fréquence de rotation imposée à la pompe à engrenages dont nous disposons. Ce tracé est effectué pour différentes solutions.

Ainsi, le débit évolue quasiment linéairement avec la fréquence de rotation, ce qui signifie que le volume de fluide déplacé par la pompe à chacune de ses rotations ne dépend pas de sa vitesse de rotation, mais uniquement de la nature du fluide à transporter.

Les performances de la pompe sont également reportées dans le Tableau 3.1-1.

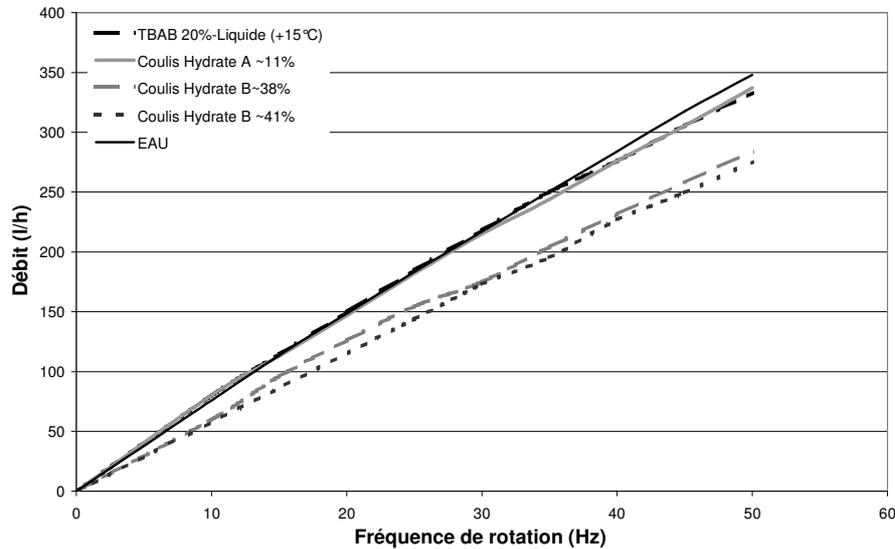


Figure 3.1-4 : Influence du fluide transporté sur les performances de la pompe

Fluide	Eau	Eau+TBAB 20% Liquide	Coulis d'hydrate A $X_H \sim 11\%$	Coulis d'hydrate B $X_H \sim 38\%$	Coulis d'hydrate B $X_H \sim 41\%$
Volume de fluide entraîné par tour (l/tr)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.1-1 : Performances de la pompe en fonction de la nature du fluide.

En fonctionnement optimal, avec un liquide peu visqueux tel que l'eau liquide, la pompe à engrenages dont nous disposons déplace à chaque tour un volume de fluide de 2 ml. Dans le cas où le fluide transporté est une suspension très chargée en particules, les performances de la pompe chutent de manière non négligeable. Ainsi, pour un coulis contenant une fraction massique en hydrates de l'ordre de 40%, on observe une chute du débit volumique de 20%.

### 1.3. Cristallisation/Dissociation d'un coulis d'hydrates de TBAB

Comme nous l'avons vu précédemment, la perte de charge mesurée sur les conduites cylindriques est d'autant plus importante que la teneur en cristaux est importante, pour une vitesse de rotation de la pompe donnée.

La Figure 3.1-5 présente l'évolution du débit volumique (courbe pleine avec motifs en étoiles) et de la perte de charge (courbe pointillée avec motifs en triangles) sur une conduite horizontale de 3/4" au cours de la cristallisation et de la fusion d'un coulis d'hydrate de TBAB. Au cours de cet essai, la fréquence de rotation de la pompe est maintenue constante et égale à 2400 tr/min. La température de consigne (représentée en trait plein) diminue pendant

environ 50 minutes de 10°C à -4°C. Elle augmente ensuite jusqu'à 20°C en 50 minutes environ. La courbe pleine avec des motifs triangulaires, représente alors la température mesurée au sein du générateur de coulis ( $T_1$ ).

Au cours d'un tel essai, on peut distinguer 4 domaines, nommés I, II, III et IV sur la Figure 3.1-5.

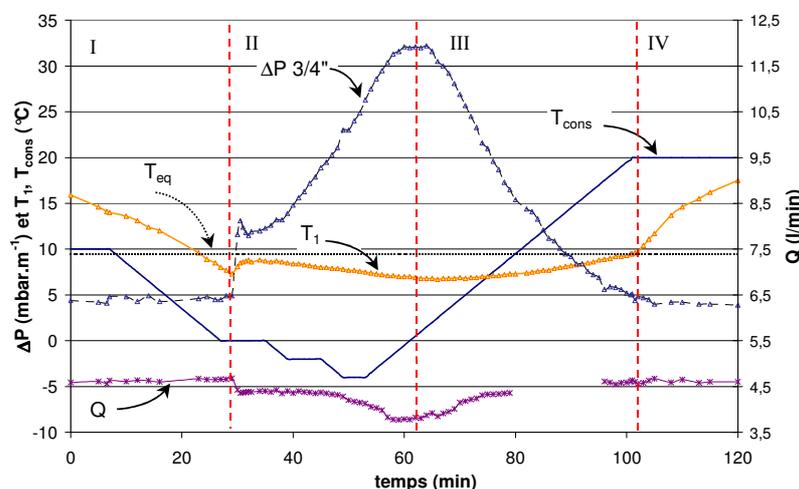


Figure 3.1-5 : Evolution du débit et de la perte de charge mesurée sur une conduite horizontale ( $D=3/4''$  - TBAB20% -  $f=40\text{Hz}$ )

#### ❑ Domaine I

La température de la solution de TBAB liquide passe de 16°C à 7°C. Alors que la température théorique de cristallisation des hydrates de TBAB est de 9,6°C pour cette concentration initiale, la solution reste liquide et connaît une surfusion d'environ 2,6°C d'amplitude. Dans cette zone, le débit et la perte de charge restent constants.

#### ❑ Domaine II

Les premiers hydrates cristallisent. La cristallisation est mise en évidence, d'une part, par un saut de la température  $T_1$ , et d'autre part, par une augmentation brutale de la perte de charge mesurée. Le débit, quant à lui, chute brusquement de 6%. Cette évolution brutale du débit et de la perte de charge peut s'interpréter par le phénomène de surfusion. En effet, lorsque la solution quitte son état métastable et cristallise, la quantité de cristaux qui apparaissent simultanément est d'autant plus élevée que la surfusion a été importante. On observe alors une discontinuité de la teneur en cristaux.

La cristallisation se poursuit progressivement au cours de la phase II : la perte de charge augmente tandis que le débit volumique diminue. Pour la plus haute teneur en hydrates (~20%) obtenue au cours de cet essai, le débit volumique a chuté de 20% par rapport à sa valeur initiale alors que la perte de charge a été multipliée par 7,5.

En fin de phase II, afin de maîtriser la cristallisation des hydrates, la température de consigne est d'abord maintenue constante, puis augmentée régulièrement. La cristallisation

des hydrates est alors ralentie puis stoppée. Perte de charge et débit atteignent alors leurs extrema respectifs.

### ❑ **Domaine III**

Les hydrates de TBAB se dissocient peu à peu dans cette zone au fur et à mesure que la température du fluide circulant dans la double enveloppe du réacteur augmente. La fraction massique en cristaux passe donc de ~20% à 0%. La température de la solution dans le réacteur augmente progressivement jusqu'à la température d'équilibre (9,6°C). en effet, la vitesse de remontée en température est suffisamment lente pour que les phases liquide et solide soient toujours à l'équilibre thermodynamique. La perte de charge diminue progressivement pour revenir à sa valeur initiale. Le débit volumique revient lui aussi progressivement à sa valeur initiale. Au cours de la disparition des cristaux d'hydrates, le fluide devient de plus en plus facile à transporter.

### ❑ **Domaine IV**

Tous les hydrates de TBAB ont été dissociés. La solution est à nouveau uniquement liquide. L'augmentation de température de 9,7°C à 17°C, n'a aucun effet détectable sur la perte de charge et le débit mesurés, qui restent constants.

#### 1.4. Cristallisation d'une solution HYCOOL-25

La Figure 3.1-6 présente les évolutions de la température, de la perte de charge et du débit pour une solution de HYCOOL-25. La fréquence de rotation de la pompe est fixée à 1800 tr/min. Un zoom a été réalisé sur la transition entre les zones I et II.

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 2.2), la cristallisation d'une solution HYCOOL-25 se produit sans surfusion. Ainsi, les premiers cristaux de glace apparaissent dès que la température de la solution atteint -25°C. Le coulis s'enrichit ensuite progressivement en cristaux. Contrairement au cas des hydrates de TBAB, perte de charge et débit évoluent alors de manière continue.

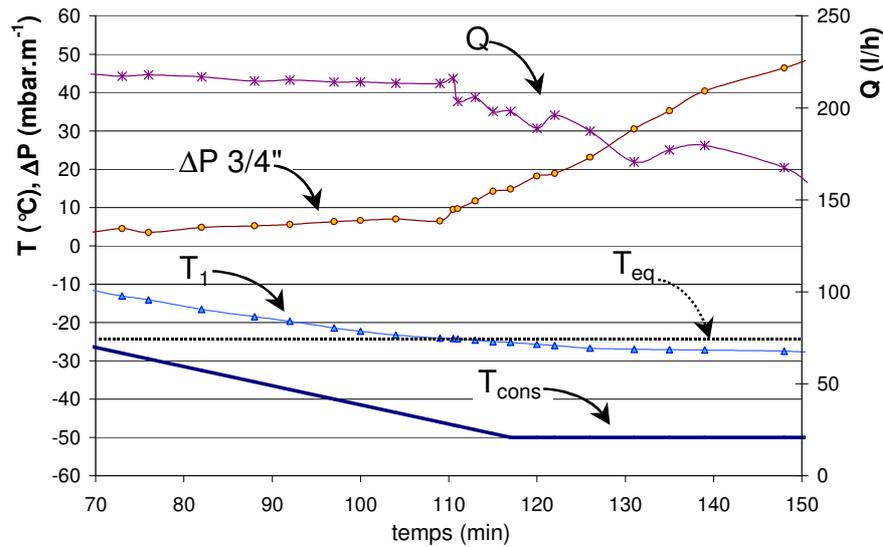


Figure 3.1-6 : Evolution des différents paramètres mesurés à l'apparition des cristaux de glace

## 2. Détermination de la teneur en particules solides.

Dans notre cas, la teneur en particules solides est imposée par l'avancement de la cristallisation. La détermination précise de la teneur en particules pose alors certaines difficultés. Nous avons choisi d'estimer la teneur en particules dans la suspension à l'aide d'une mesure de température et de la loi des moments. Dans le paragraphe suivant, ce choix est discuté en s'appuyant sur une description des méthodes couramment employées.

### 2.1. Méthode des moments

Une première méthode de détermination de la teneur en solide est basée sur une mesure de température. Pour utiliser cette méthode, on suppose que les phases solide et liquide sont à l'équilibre thermodynamique. La composition de la phase liquide est alors directement liée à la température du coulis, puisqu'il s'agit de la température d'équilibre liquide/solide. Un bilan de matière permet ensuite de calculer la quantité de cristaux formée. Cette méthode est aussi appelée « méthode des moments » car elle consiste à faire le rapport des longueurs de deux segments lorsque l'on considère le diagramme d'équilibre liquide/solide (Eq. 3.1-1).

$$x_g = \frac{|x_l - x_0|}{|x_s - x_l|} = \frac{LM}{LS} \quad \text{Eq. 3.1-1}$$

Les Figure 3.1-7a et b illustrent cette méthode des moments, respectivement dans le cas où le solide formé par cristallisation est de la glace (de concentration en additif nulle) ou dans le cas où des hydrates cristallisent. La teneur en TBAB de l'hydrate, notée  $x_N$ , dépend alors du nombre d'hydratation de l'hydrate formé et, par conséquent, de sa structure.

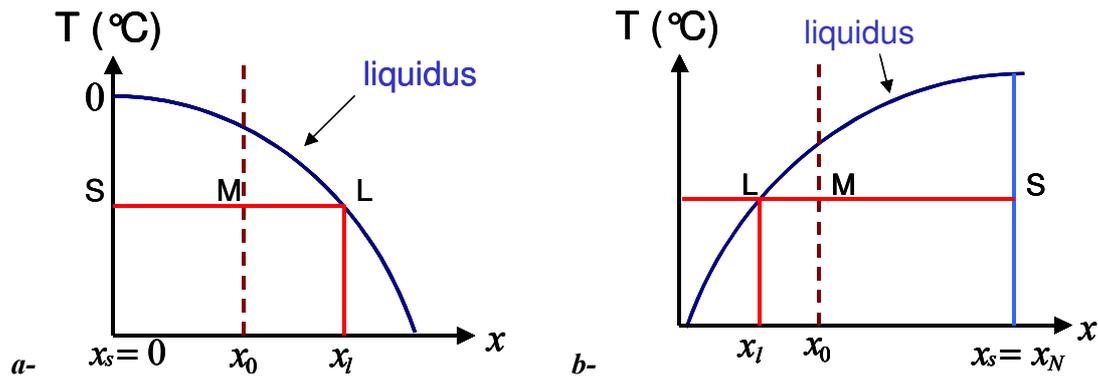


Figure 3.1-7 : Principe de la méthode des moments a- cas de la glace, b- cas des hydrates de TBAB

Cette méthode est peu précise dans le cas où nous nous plaçons dans une zone du diagramme d'équilibre solide/liquide pour laquelle la température varie peu, même pour d'importantes quantités de solide formées.

## 2.2. Influence de la stratification

Le prélèvement depuis le générateur de coulis vers la boucle est réalisé depuis le haut du générateur. Dans le cas où il existe une stratification au sein de ce générateur, le fluide prélevé peut ne pas être représentatif de la composition moyenne du coulis. La composition du coulis effectivement prélevé, puis mis en circulation dans la boucle, ne peut alors plus être estimée à partir d'une simple mesure de température.

Afin de vérifier la composition du fluide en circulation dans la boucle de mesure, nous avons réalisé des prélèvements directement sur la boucle, en sortie de pompe. La composition des échantillons prélevés a ensuite été déterminée par des mesures d'indices de réfraction sur le mélange fondu et à température ambiante.

Les courbes d'étalonnage pour les mélanges {HYCOOL-25+eau} et {TBAB+eau} ont été présentées dans le chapitre 2.1 (respectivement sur les Figure 2.1-1 et Figure 2.1-3).

Les résultats obtenus sont les suivants :

### ➤ Coulis d'hydrates de TBAB :

Les indices de réfraction mesurés sont constants au cours du temps. La composition moyenne du fluide en circulation dans la boucle reste égale à la concentration initiale de la solution.

### ➤ Coulis de glace :

La composition de l'échantillon prélevé varie avec le temps. On obtient souvent un indice de réfraction de l'échantillon inférieur à celui de la solution initiale. Ceci signifie que le fluide circulant dans la boucle contient, en moyenne, plus d'eau que HYCOOL-25. On en déduit qu'il y a bien un phénomène de stratification dans le générateur de coulis en fonctionnement avec un coulis de HYCOOL-25. La glace, moins dense que la solution liquide de formate de potassium, a tendance à remonter vers le haut du générateur de coulis. Le prélèvement s'effectue alors dans la zone la plus riche en glace.

La Figure 3.1-8 représente, schématiquement, la distribution de concentration en glace susceptible d'être obtenue dans le générateur de coulis.

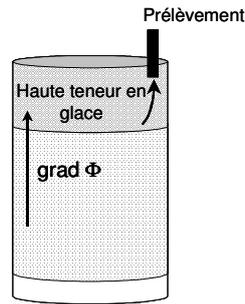


Figure 3.1-8 : Influence du point de prélèvement sur la composition du coulis.

### 2.3. Correction de la teneur en glace

Afin de tenir compte de ce prélèvement non représentatif de la composition moyenne de la solution, nous proposons de corriger le calcul de la fraction massique en glace. Cette correction consiste à prendre en compte une fraction massique en glace supplémentaire. Celle-ci est directement donnée par la mesure de la quantité d'eau supplémentaire dans l'échantillon prélevé.

En effet, la mesure de l'indice de réfraction donne la fraction massique supplémentaire en eau  $x_{sup}$  dans le mélange {HYCOOL-25+eau}. En considérant que cette fraction massique en eau est due à la fusion de la glace en excès par rapport à l'équilibre solide/liquide,  $x_{sup}$  est aussi la fraction massique en glace supplémentaire par rapport à la valeur donnée par l'équilibre thermodynamique.

La fraction massique effective est donnée par l'Eq. 3.1-2. L'Eq. 3.1-3 est la formule permettant d'obtenir la fraction volumique effective en glace dans la boucle.

$$x_{eff} = x_{eq}(T) + x_{sup} \quad \text{Eq. 3.1-2}$$

$$\Phi_{eff} = \frac{x_{eff}}{x_{eff} + \frac{\rho_s}{\rho_l}(1 - x_{eff})} \quad \text{Eq. 3.1-3}$$

### 2.4. Mesure de la masse volumique

Une autre méthode couramment employée pour déterminer la composition de suspensions liquide/solide est basée sur la mesure de sa masse volumique. Cette mesure est donnée, entre autres, par les débitmètres Coriolis. Ainsi, connaissant les masses volumiques du coulis ( $\rho_{coulis}$ ), et de chaque phase ( $\rho_l$  et  $\rho_s$ ), la fraction volumique en cristaux est donnée par l'Eq. 3.1-4.

$$\Phi = \frac{\rho_{coulis} - \rho_l}{\rho_s - \rho_l} \quad \text{Eq. 3.1-4}$$

### ❑ Cas des coulis d'hydrates de TBAB

La Figure 3.1-9 présente l'évolution de la masse volumique des coulis d'hydrates de TBAB en fonction de la température et de la concentration initiale de la solution. Les écarts relatifs obtenus pour une fraction volumique en particules  $\Phi = 0,30$  sont présentés dans le Tableau 3.1-2 pour différentes concentrations initiales. Les variations de masse volumique sont donc trop faibles pour être détectées avec précision par le débitmètre Coriolis, même si la précision théorique sur la mesure de masse volumique est de  $\pm 0,03\%$ . La mesure de la masse volumique des coulis d'hydrates de TBAB ne peut donc pas être utilisée pour estimer sa teneur en particules.

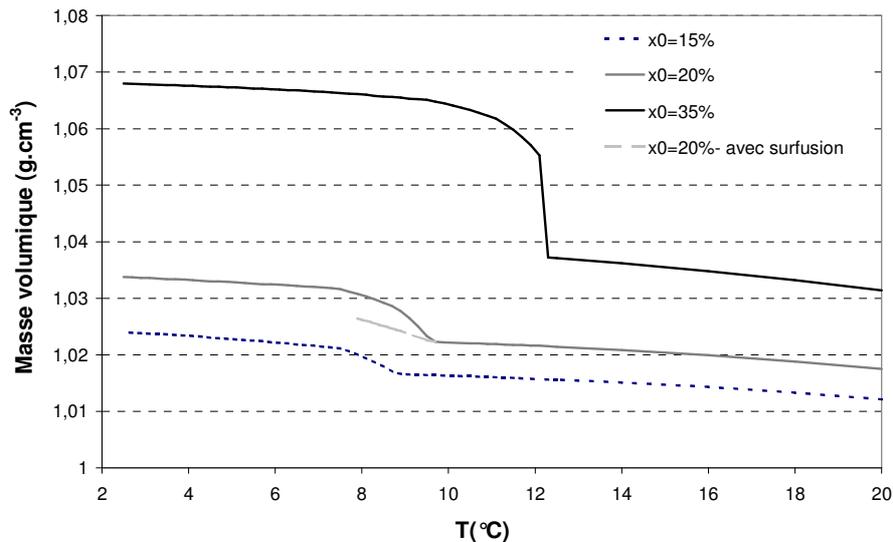


Figure 3.1-9 : Masse volumique théorique d'un coulis de TBAB en fonction de la température et de sa concentration initiale

$X_0$	15%	20%	25%	30%	35%
$\left. \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{\max}$	1,2%	1,1%	0,6%	1,7%	1,1%

Tableau 3.1-2 : Variation relative de la masse volumique des coulis de TBAB ( $\Phi = 0,30$ )

### ❑ Cas des coulis de glace de HYCOOL-25

La Figure 3.1-10 présente l'évolution de la masse volumique d'une solution HYCOOL-25 en fonction de sa température. L'écart relatif maximal de masse volumique, obtenu entre une solution liquide à  $-25^\circ\text{C}$  et un coulis de glace à  $-35^\circ\text{C}$ , vaut 2,4%. Encore une fois, les variations de masse volumique sont couvertes par les fluctuations de mesure. La masse volumique du coulis de glace ne sera donc pas utilisée pour estimer la teneur en particules du coulis.

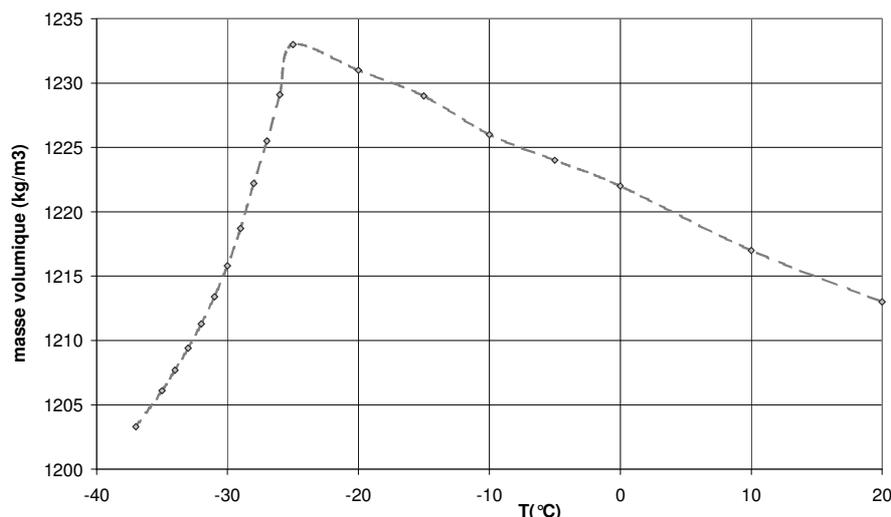


Figure 3.1-10 : Evolution de la masse volumique d'une solution de HYCOOL-25

### 3. Régimes d'écoulement

L'étude rhéologique des fluides par une méthode d'écoulement en conduite est adaptée si l'on se place en régime d'écoulement laminaire. En effet, dans ce cas, les pertes de charge sont liées à la vitesse moyenne de l'écoulement de manière exactes. L'objet de ce paragraphe est de déterminer l'influence de la présence de particules sur la transition laminaire/turbulent.

#### 3.1. Cas des solutions liquides

Dans le cas de l'écoulement de solutions liquides de TBAB, pour des concentrations initiales inférieures ou égales à 35% massique, et quelle que soit leur température, on observe la transition laminaire/turbulent, pour des vitesses moyennes différentes suivant le diamètre de la conduite, mais correspondant à des nombres de Reynolds de l'ordre de 1200.

La Figure 3.1-11 met en évidence le phénomène de transition laminaire/turbulent pour des différents liquides en écoulement dans la conduite de diamètre  $\frac{3}{4}$ ". La transition vers le régime turbulent a lieu pour des vitesses moyennes de l'ordre de  $0,35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

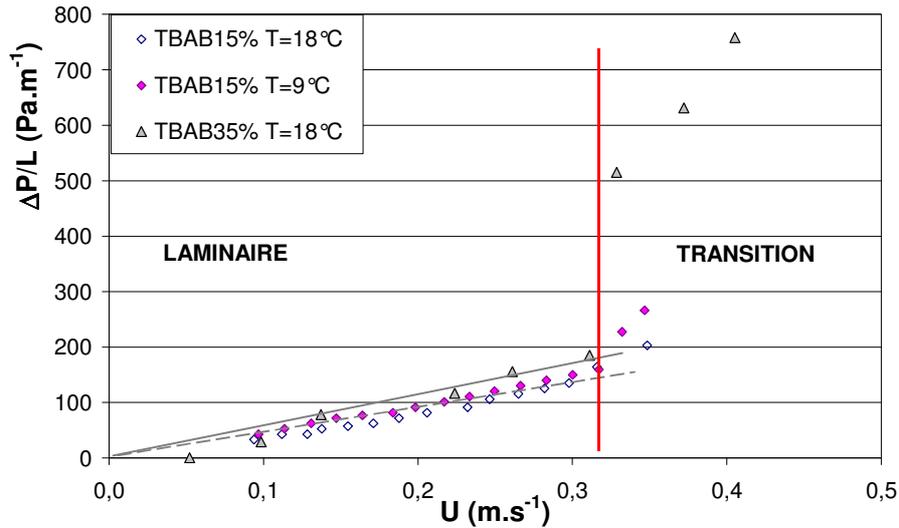


Figure 3.1-11 : Observation de la transition laminaire/turbulent pour des liquides

Il est à noter qu'avec les solutions de TBAB 50%, on reste en régime laminaire jusqu'à des vitesses moyennes de  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$  dans la conduite  $\frac{3}{4}$  pouce.

### 3.2. Influence de la présence des particules solides

Ce phénomène de transition est encore observé pour des suspensions très peu concentrées en particules solides, dont la viscosité est peu différente de la viscosité de la phase liquide seule. C'est ce qui est mis en évidence sur la Figure 3.1-12, obtenue avec une solution de TBAB 20% dont la fraction volumique en hydrate de type A est de l'ordre de 0,05.

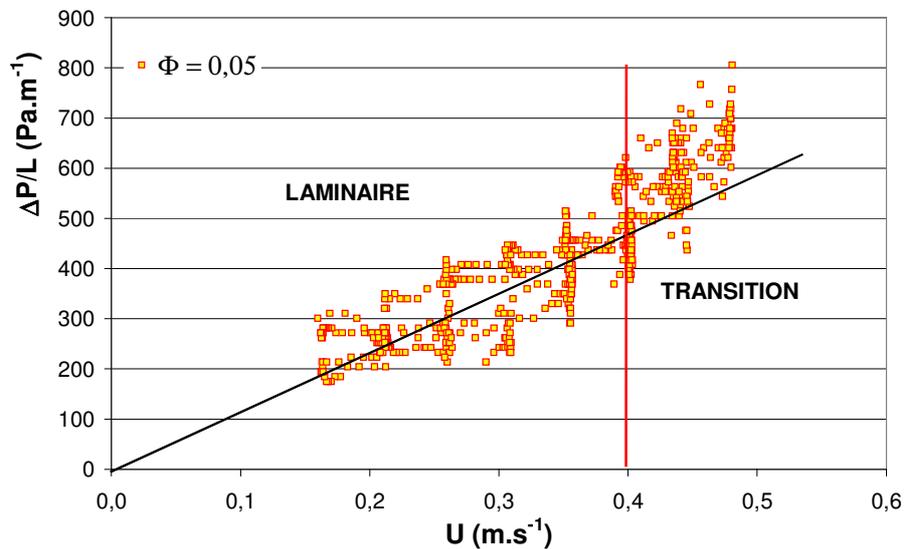


Figure 3.1-12 : Observation de la transition laminaire/turbulent pour une suspension peu concentrée ( $\Phi \approx 0,05$ )

La vitesse moyenne de transition laminaire/turbulent observée dans ce cas est de l'ordre de  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ . La suspension est donc stabilisée, même si la quantité de cristaux en suspension faible.

Dans le cas de suspensions concentrées, la transition laminaire/turbulent n'est plus observée pour la gamme de débits accessibles. En effet, les suspensions concentrées présentant des effets visqueux plus importants, cette transition est déplacée vers des vitesses débitantes plus élevées. Pour des vitesses débitantes identiques, les suspensions concentrées ont des nombres de Reynolds beaucoup plus faibles que les liquides seuls.

La Figure 3.1-13 présente le comportement d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B obtenu avec une solution de TBAB 20%. Ce coulis, de fraction volumique en cristaux de l'ordre de 0,27, s'écoule dans la conduite  $\frac{3}{4}$ ". On n'observe plus alors de transition vers la turbulence sur la gamme de vitesses moyennes étudiées.

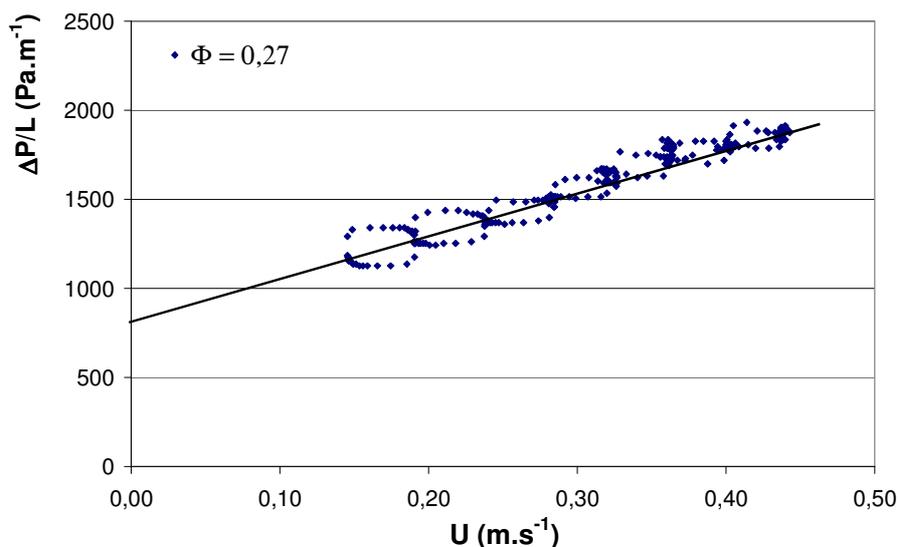


Figure 3.1-13 : Cas d'une suspension concentrée ( $\Phi \approx 0,27$ )

#### 4. Conclusions

Le débit volumique observé au cours de la cristallisation d'un coulis de glace ou d'hydrates diminue au fur et à mesure que la suspension s'enrichit en cristaux, pour une vitesse de rotation de la pompe donnée. Ceci est lié à une diminution des performances de la pompe à engrenages avec des fluides visqueux.

La perte de charge mesurée sur une section droite de conduite semble très sensible à la teneur en cristaux de la suspension. Elle est d'autant plus élevée que cette dernière est importante.

Le phénomène de surfusion entraîne la cristallisation rapide d'une quantité non négligeable de cristaux d'hydrates. Cette discontinuité de la teneur en cristaux est responsable de discontinuités dans les variations de la perte de charge et du débit.

Dans le cas des coulis de glace de Hycool et des coulis d'hydrates de TBAB, la mesure de la masse volumique du coulis ne permet pas d'estimer avec précision la teneur en cristaux solides de la suspension.

La stratégie adoptée pour évaluer la composition du coulis est la suivante :

- Mesure des températures d'entrée et sortie de la conduite, et calcul d'une température moyenne ;

- Calcul de la concentration en solide à l'équilibre thermodynamique (loi des moments) ;
- Ajustement de cette concentration dans le cas des coulis de glace à l'aide d'une mesure d'indice de réfraction.

Enfin, la présence de particules solides au sein du fluide porteur entraîne une stabilisation de l'écoulement. En effet, la transition laminaire/turbulent n'est plus observée lors de l'écoulement de suspensions chargées en particules. Ceci s'interprète par une augmentation des effets visqueux et une diminution du nombre de Reynolds de l'écoulement.

Ce phénomène de « retard » de la transition à la turbulence est généralement observé pour des fluides non newtonien. Ainsi, par exemple, pour des fluides de Bingham, la transition à la turbulence à lieu à des nombres de Reynolds d'autant plus importants que la contrainte seuil de cisaillement est importante. Ceci est représenté sur la Figure 3.1-14, issue de Schetz et Fuhs (1999). Le nombre de Reynolds critique est d'autant plus élevé que le nombre

d'Hedström ( $He = \frac{\rho \tau_0 D^2}{\mu_0}$ ) est grand.

Nombre de Reynolds  
de transition laminaire/turbulent

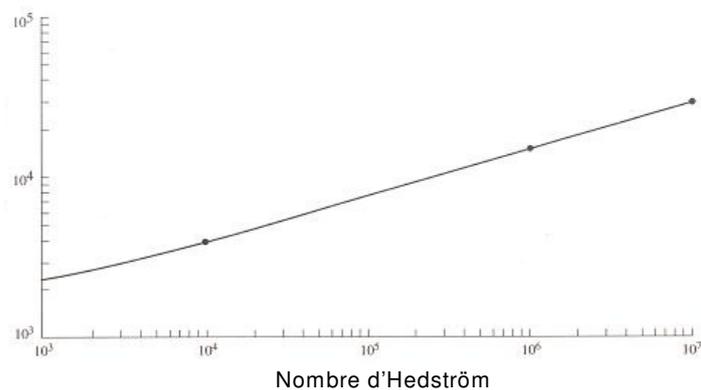


Figure 3.1-14 : Evolution du nombre de Reynolds critique en fonction du nombre d'Hedström pour une suspension modélisée comme un fluide de Bingham (Schetz et al. 1999)

