



HAL
open science

Étude paramétrique du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide

Youssef Mandri

► **To cite this version:**

Youssef Mandri. Étude paramétrique du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I; Université Mohammed V-Agdal (Rabat, Maroc ; 1993-2014), 2011. Français. NNT : 2011LYO10279 . tel-00831277

HAL Id: tel-00831277

<https://theses.hal.science/tel-00831277>

Submitted on 6 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Mohammed V
AGDAL - RABAT

Université Mohammed V – Agdal
Rabat

Université Claude Bernard



Université Claude Bernard,
Lyon 1

N° d'ordre : 279 - 2011

Année 2011

THÈSE

délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

et préparée en cotutelle avec

L'UNIVERSITÉ MOHAMMED V- AGDAL de RABAT

pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat

Spécialité : Génie des procédés

Par

Mr Youssef Mandri

Sujet de la thèse :

Étude paramétrique du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide

Thèse présentée et soutenue à Lyon le 13 décembre 2011 devant le jury composé de :

Président du jury : **M. Hatem Fessi**

Directeurs de thèse : **M. Jean-Paul Klein**

M. Tijani Bounahmidi

M. Denis Mangin

M. Ahmed Bouhaouss

Rapporteurs : **Mme. Nadine Candoni**

M. Edouard Plasari

Remerciements :

Cette thèse de doctorat intitulée « *Étude paramétrique du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide* » a été conduite en cotutelle entre l'université Mohamed V- Agdal de Rabat et l'université Claude Bernard à Lyon.

C'est pour cela que je tiens à remercier tout d'abord, Messieurs Tijani Bounahmidi et Jean-Paul Klein responsables de l'action intégrée franco-marocaine et directeurs de thèse, pour leurs soutiens et encouragements durant la préparation de cette thèse.

Au terme de ce travail, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Denis Mangin, mon Co-directeur de thèse pour ses efforts considérables dans le déroulement et l'aboutissement de ces travaux de recherche, ainsi que pour son soutien et ses discussions fructueuses.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Ahmed Bouhaouss professeur à la faculté des sciences à Rabat et Co-directeur de ma thèse, pour ses conseils et son encadrement, ainsi que pour ses déplacements à Lyon pour suivre l'avancement des travaux.

Je remercie vivement Monsieur Hatem Fessi, directeur du laboratoire d'automatique et de génie des procédés de m'avoir accueilli dans ce laboratoire durant mes années de préparation de thèse. Je remercie également Madame Nadine Candoni et Monsieur Edouard Plasari qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je n'oublierai surtout pas de remercier chaleureusement Mesdames Nawal Semlali, Souad Abderafi, et Christine Bebon pour leurs aides et soutiens considérables.

J'adresse mes chaleureux remerciements, à mon ami et collègue Anouar Rich avec qui j'ai partagé la plupart de mon temps durant mon séjour à Lyon, et avec qui je partage le travail et les résultats sur le dessalement de l'eau de mer par congélation.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du LAGEP, permanents et thésards, qui m'ont permis de réaliser mon travail de thèse dans un climat chaleureux.

J'adresse plus particulièrement mes remerciements à Monsieur Jean-Pierre Valour technicien au LAGEP pour son aide déterminante lors de l'élaboration du dispositif expérimental. Je suis également très reconnaissant à Monsieur Alain Rivoire pour sa contribution à l'installation du système de visionnage in situ qui a permis d'enrichir le montage expérimental.

Je ne saurais oublier ma famille ainsi que tous mes amis qui m'ont toujours soutenu durant ces années d'études.

Résumé :

Une étude expérimentale sur la faisabilité du procédé de dessalement par congélation sur les parois d'un tube cylindrique est présentée. Le procédé se décompose en deux étapes essentielles : la cristallisation suivie par le ressuage. Les cristallisations sont conduites à partir d'une solution stagnante ou agitée par un bullage d'air. Les paramètres opératoires clés sont la rampe de refroidissement et la salinité de l'eau traitée. Leur effet sur la salinité de la glace produite a été quantifié, dans les deux modes de fonctionnement, statique et agité. Le dispositif expérimental permet également de contrôler le gradient thermique à travers la couche de solution pour les cristallisations effectuées en statique. L'absence de gradient thermique et donc de courant de convection mène à des couches de glace très contaminées en sels. Les résultats combinant la cristallisation et le ressuage montrent que dans tous les cas, on peut obtenir de l'eau potable mais avec un rendement plus élevé et une durée réduite si la cristallisation a lieu en mode dynamique. Les conditions opératoires optimales sont proposées.

La modélisation des transferts de matière et de chaleur à travers les couches de glace et de solution en régime diffusionnel et convectif a permis d'interpréter l'influence des paramètres opératoires des cristallisations opérées sans agitation.

Enfin, l'évaluation économique du procédé complet de dessalement, basées sur des points de fonctionnement expérimentaux, indique que la consommation énergétique d'une petite installation pourrait être très faible en utilisant une machine frigorifique idéale fonctionnant entre l'unité de ressuage et l'unité de congélation.

Abstract:

An experimental study on the feasibility of sea water desalination by indirect freezing is presented. The whole process of desalination involves a freezing step, followed by a purification of the ice layer by sweating. Crystallization is led from quiescent solution or from agitated solution by air bubbling.

The key operating parameters are the cooling rate, and solution salinity. Their effect on ice purity has been quantified in the static and agitated modes.

The experimental setup enables as well the control of temperature gradient through the solution when the freezing step is conducted in the static mode. In the absence of temperature gradient and consequently the absence of convection currents, the ice layers formed are very contaminated in salts.

The results combining crystallization and sweating show that in all cases, we can obtain drinking water, but with high yield and reduced process time when the crystallization is led in agitated mode. The optimal operating conditions are presented. The modelling of mass and heat transfers in the two phases in the diffusional and convective regimes has enabled the interpretation of the influence of operating parameters of crystallizations operated without agitation.

At last, the economic evaluation of the whole desalination process, based on experimental operating points, indicates that energetic consumption of a small scale unit maybe low when using an ideal refrigerating machine which works between the sweating and the crystallization unities.

Table des matières

Introduction générale.....	1
I. Étude bibliographique	5
I.1 Dessalement de l'eau de mer par congélation	7
Introduction	7
I.1.1 La distillation	8
I.1.2 L'osmose inverse	12
I.1.3 Principe de dessalement par congélation	13
a) La congélation primaire	14
b) La congélation secondaire	15
c) La congélation indirecte	16
I.1.4 Avantages de la congélation	16
I.1.5 Historique de dessalement par congélation	16
I.1.6 Synthèse et conclusions	17
I.2 La cristallisation en milieu fondu	18
I.2.1 Principe	18
a) la force motrice	19
b) la nucléation	23
b.1) Nucléation homogène	24
b.2) Nucléation hétérogène	26
b.3) Nucléation secondaire.....	27
b.4) Nucléation de la glace sur paroi froide	28
c) La croissance	28
c.1) Définition	28
c.2) Modèles décrivant la vitesse de croissance de la glace	29
I.2.2 Aspects thermodynamique	32
a) Structure moléculaire de la glace	32
b) Équilibre thermodynamique solide liquide	32
I.2.3 Aspects cinétiques	34
a) Microstructure de solidification	34
b) Modèles décrivant l'incorporation du sel dans la glace	37
c) Effet de la convection	39
d) Purification par ressuage	41

I.3 Procédé de la cristallisation en milieu fondu sur paroi froide	44
I.3.1 Procédés discontinus	44
a) Raffineur Proabd	44
b) Colonne à bulle	46
c) Le procédé MWB de Sulzer	46
I.3.2 Procédés continus	46
a) Tambour rotatif	47
b) Procédé Bremband	48
Conclusion	48
II. Partie expérimentale : Étude de la faisabilité du dessalement par congélation	49
Introduction	51
II.1 Matériel et méthodes	51
II.1.1 Montage expérimental.....	51
II.1.2 Procédure expérimentale	52
a) Étape d'ensemencement	52
b) Étape de la congélation en mode statique.....	53
c) Étape du ressuage.....	53
d) Étape de la congélation en mode agité.....	54
e) Analyse chimique des échantillons.....	54
f) Analyse en chambre froide.....	55
II.2 Résultats	56
II.2.1 La congélation en mode statique	56
a) Effet de la concentration initiale	57
b) Occurrence de la convection naturelle	58
b.1) Effet sur la salinité	58
b.2) Mise en évidence des courants de convection	60
b.3) Aspect visuel	62
c) Effet de la vitesse de croissance	62
II.2.2 Purification de la glace par ressuage	63
a) Effet des principaux paramètres	64
b) Suivi du ressuage	67
c) Étude du ressuage par plan d'expérience	72
c.1) Méthode du plan factoriel	72

c.2) Validation	75
c.3) Optimisation	77
d) Observation microscopique de la structure de la glace	79
II.2.3 Étude de la congélation en mode agité	81
Introduction	81
a) Comparaison de l'efficacité de la séparation pour les deux modes	81
b) Influence de la concentration initiale	82
c) Évolution de l'épaisseur de la glace	83
d) Équilibre thermodynamique	84
e) Bilan thermique	85
f) Purification par ressuage	87
Conclusion	88
III. Étude de la diffusion et de la convection naturelle dans la congélation des solutions salines	89
Introduction	91
III.1 Diffusion durant la congélation	91
III.1.1 Description du système	91
III.1.2 Résolution du système	93
III.1.3 Surfusion constitutionnel	95
III.1.4 Incorporation dans le solide	100
III.2 Convection naturelle	101
Conclusion	108
IV. Évaluation économique du procédé de dessalement par congélation	111
Introduction	113
IV.1 Comparaison énergétique des procédés de dessalement	113
IV.2 Design du Procédé	115
IV.2.1 Mode opératoire	115
IV.2.2 Taille de l'installation.....	116
IV.2.3 Capacité de production ; bilan de matière.....	116
IV.3 Bilan énergétique	119
IV.3.1 Mode statique	119
a) pré-refroidissement de la solution.....	119
b) Refroidissement des tubes	122

c) Étape de congélation	123
c.1) Enthalpie apparente.....	123
c.2) Chaleur totale dégagée par la cristallisation.....	124
d) Étape de ressuage	124
e) Étape de Fusion	125
f) Estimation de l'énergie consommée par les pompes	125
g) Bilan	126
IV.3.2 Mode agité	129
a) Pré-refroidissement de la solution d'alimentation.....	129
b) Refroidissement des tubes	130
c) Étape de congélation	130
d) Étape de ressuage	130
e) Étape de Fusion	131
f) Estimation de l'énergie consommée par les pompes	131
g) Énergie consommée par le ventilateur.....	132
h) Bilan	132
Conclusion	133
Conclusion générale	134
Bibliographie	137
Annexes.....	145

Liste des figures :

- Fig. I.1 : Classification des procédés de dessalement
- Fig. I.2 : Distillation à multiple effet
- Fig. I.3 : Distillation à détente étagées
- Fig. I.4 : Mise en évidence de l'osmose inverse
- Fig. I.5 : Procédé de congélation sous vide par absorption de vapeur (AFVC) utilisant une pompe à chaleur à compression
- Fig. I.6 : Relation entre sursaturation et sur-refroidissement
- Fig. I.7 : Différence de potentiel chimique entre le cristal et un milieu fondu pur
- Fig. I.8 : Zones métastables des différentes nucléations
- Fig. I.9 : Énergie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe
- Fig. I.10 : Aires S et énergie libre interfaciales γ mises en jeu dans le cas de la nucléation hétérogène d'un germe
- Fig. I.11 : Observation microscopique de la croissance de la couche de glace sur la surface surrefroidie
- Fig. I.12 : Cellule utilisée pour la mesure de la vitesse de croissance
- Fig. I.13: Structure cristalline de la glace
- Fig. I.14: Diagramme d'équilibre eau NaCl
- Fig. I.15: Représentation schématique des différentes morphologies d'interface en fonction de la vitesse de croissance
- Fig. I.16: Représentation de la surfusion de constitution.
- Fig. I.17: Tracé de $\ln((1/k_{eff}) - 1)$ en fonction de la vitesse de croissance
- Fig. I.18: Écoulement par convection naturelle lors de la congélation à partir d'une solution de NH_4Cl visualisé par tomographie
- Fig. I.19: Forme de l'interface et écoulement dans liquide en fonction du temps.
- Fig. I.20: Nature des inclusions dans la couche cristalline
- Fig. I.21: Processus de migration des inclusions dans une couche cristalline
- Fig. I.22: Principaux procédés appartenant à la cristallisation en milieu fondu en couche
- Fig. I.23: Cristalliseur Proabd
- Fig. I.24: Schéma d'une colonne à bulle
- Fig. I.25: Schéma du cristalliseur à tambour rotatif

Fig. I.26: Procédé continu Bremband

Fig. II.1: Montage expérimental de dessalement de l'eau de mer par congélation

Fig. II.2: Équipement utilisé pour l'observation microscopique

Fig. II.3: Profils de température et de concentration dans le solide et la solution

Fig. II.4: Effet de la concentration initiale de la solution sur la pureté de la glace

Fig. II.5: Évolution de l'épaisseur de la glace pour 2 expériences

Fig. II.6: Suivi au cours du temps de température de la solution

Fig. II.7: Visualisation des courants de convection

Fig. II.8: Écoulement en absence de gradient thermique

Fig. II.9: Aspect visuel de la couche de glace obtenue

Fig. II.10: Effet de la vitesse de croissance sur la salinité de la glace

Fig. II.11: Effet de la vitesse de chauffe sur la salinité de la glace pour différentes salinités initiales

Fig. II.12: Effet de la vitesse de chauffe sur la perte de masse de la glace pour différentes salinités initiales

Fig. II.13: Concentration finale en fonction de la concentration initiale pour des essais conduits avec rampe de chauffe et sans rampe de chauffe

Fig. II.14: Perte de masse en fonction de la concentration initiale pour des essais conduits avec rampe de chauffe et sans rampe de chauffe

Fig. II.15 Évolution de la concentration des échantillons prélevés en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace

Fig. II.16 Évolution de la masse ressuée cumulée en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace

Fig. II.17 Évolution du débit ressué en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace

Fig. II.18 Évolution de la concentration en sel moyenne de la couche de glace à chaque instant de prélèvement calculée par bilan de matière, pour les trois concentrations initiales de la glace

Fig. II.19: tracé de C_g en fonction des paramètres

Fig. II.20: Tracé de M_g en fonction des paramètres

Fig. II.21: Évolution de la concentration finale de la glace C_g avec le temps t_r et la température T_r de ressuage

Fig. II.22: Évolution de la concentration finale de la glace C_g avec le temps t_r et la température T_r de ressuage ($C_0=7,97\text{g /kg}$)

Fig. II.23: Morphologie de la structure de la glace $C_0=4,36$ g/kg

Fig. II.24: Morphologie des cristaux de glace $C_0=15,7$ g/kg

Fig. II.25: Comparaison des salinités des glaces obtenues en modes statique et agité

Fig. II.26: Influence de la concentration de la solution initiale sur la salinité de la glace

Fig. II.27: Évolution de l'épaisseur de la glace

Fig. II.28: Comparaison entre la température d'équilibre et expérimentale pour différentes concentrations initiales de la solution

Fig. II.29: Profils de température à travers les parois du tube, de la glace et de la double enveloppe

Fig. III.1: Représentation des profils de température et de concentration pendant la solidification dans une solution statique

Fig. III.2: Profils de température dans la solution à $t=1000s$; Simulation 1

Fig. III.3: Profils de température dans la solution à $t=1000s$; Simulation 2

Fig. III.4: Profils de température dans la solution à $t=1000s$; Simulation 3

Fig. III.5: Profils de concentration dans la solution à $t=1500s$ pour différentes concentration initiale

Fig. III.6: Comparaison de deux profils de concentration établis pour deux coefficients de diffusion. $C_i=15g/kg$, $t_s=1000s$

Fig. III.7: Profils de température et de concentration dans la solution au cours du temps pour la simulation n°4

Fig. III.8: Profils de température et de concentration dans la solution au cours du temps pour la simulation n°5

Fig. III.9: Iso-surfaces de température dans la solution à l'instant $t=60s$; simulation n°5

Fig. III.10: Vitesses d'écoulement de la solution sur une section horizontale ($y=0,15m$)

Fig. III.11: Iso-surfaces de température dans la solution à l'instant $t=60s$; simulation n°6

Fig. III.12: Profils de température au cours du temps à deux sections horizontaux $Y=0,01m$ et $Y=0,24m$; simulation n°6.

Fig. III.13 : Iso-surfaces de concentration dans la solution à l'instant $t=60s$; simulation n°6

Fig. III.14 : Iso-surfaces de concentration à l'interface ; simulation n°6.

Fig. III.15 : Profil vertical de concentration à proximité de l'interface ($X=0,21\text{mm}$) ; simulation 6

Fig. III.16 : Vitesses d'écoulement de la solution sur une section horizontale ($y=0,15\text{m}$) ; Simulation n°6

Fig. IV.1: Schéma du procédé de dessalement par congélation sur parois froides

Fig. IV.2: Disposition des tubes cylindriques dans le cristalliseur.

Fig. IV.3: Cycle de réfrigération alimentant deux unités de dessalement par congélation pendant la cristallisation, ressuage et la fusion.

Fig. IV.4: Cycle thermodynamique de compression de vapeur du réfrigérant.

Liste des tableaux

Tab. I.1 : Quelques unités pilotes de dessalement par congélation

Tab. II.1: L'effet du gradient thermique sur la pureté de la glace

Tab. II.2: Conditions opératoires mises en œuvre dans l'étape de congélation pour produire les 4 couches de glace utilisées dans l'étude du ressuage

Tab. II.3: Comparaison entre la concentration de la saumure vidangée immédiatement après la congélation et la concentration de la solution drainée durant les dix premières minutes.

Tab. II.4: Variables et réponses du plan d'expériences

Tab. II.5: Validation par le test de Fisher

Tab. II.6 : Validation expérimentale des résultats du plan d'expériences

Tab. II.7 : Paramètres utilisés pour le calcul de Q_a et Q_c

Tab. II.8 : Points optimums du procédé de dessalement par congélation en mode agité

Tab. III.1: Propriétés thermodynamique de la glace et de la solution

Tab. III.2: Conditions appliquées pour étudier la surfusion constitutionnelle

Tab. III.3: Conditions appliquées pour comparer les concentrations à l'interface

Tab. III.4: Variation du coefficient de diffusion avec la concentration de NaCl

Tab. III.5: Conditions de simulation pour étudier la convection naturelle

Tab. IV.1: Comparaison des énergies consommées par les différents procédés de dessalement

Tab. IV.2: Comparaison des énergies consommées par les différents procédés de dessalement par congélation

Tab. IV.3: Données expérimentales pour le design du procédé

Tab. IV.4: Consommation énergétique des pompes (mode statique)

Tab. IV.5: Consommation énergétique des pompes (mode agité)

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
a	Coefficient cinétique (éq I.28)	-
A	Facteur pré-exponentiel (éq I.21)	-
A _f	Paramètre cinétique (éq I.24)	-
b	Coefficient cinétique (éq I.28)	-
B _f	Paramètre cinétique (éq I.24)	-
C	Concentration	g/kg
C _{de}	Concentration à la paroi de la cuve en verre	g/kg
C _{eq}	Concentration à l'équilibre ou à la saturation	g/kg
C _{ég}	Concentration de la fraction égouttée	g/kg
C _g	Concentration finale de la glace	g/kg
C _g ^{bilan}	Concentration calculée par bilan	g/kg
C _i	Concentration initiale de la solution	g/kg
C _{int}	Concentration à l'interface	g/kg
C _{inc}	Concentration des inclusions	g/kg
C ₀	Concentration initiale de la glace (avant ressuage)	g/kg
C _r	Concentration du liquide de ressuage	g/kg
C _s	Concentration de la solution	g/kg
C _m	Molalité	mol/kg
COP	Coefficient de performance	-
c _p	Chaleur spécifique	J/(kg.K)
c _{pa}	Chaleur spécifique de l'air	J/(kg.K)
c _{p,tube}	Chaleur spécifique des tubes	J/(kg.K)
c _{p1}	Chaleur spécifique de la glace	J/(kg.K)
c _{p2}	Chaleur spécifique de la solution	J/(kg.K)
d ₁	Diamètre des tubes	m
d ₂	Distance entre les tubes	m
d _{inc}	Diamètre de l'inclusion	m
d _{int}	Diamètre intérieur des tubes	m
D	Coefficient de diffusion	m ² /s
e ₀	Épaisseur initiale de la glace	m
e _g	Épaisseur de la glace	m
e _{tube}	Épaisseur des tubes	m
E	Énergie	kWh
f	Force provoquée par la différence de densité	N/m ³
F	Variable de Fischer	-
g	Ordre de la cinétique de croissance global (éq I.26)	-
g _r	Gravité	m/s ²
G	Enthalpie libre	J/mol
h	Coefficients de transfert de chaleur (équation I.30)	W/(m ² .K)
h _{tube}	Hauteur des tubes	m
h ₀	Hauteur initiale	m
h _p	Perte de charge	m
Δh	Différence de hauteur	m
h _m	Hauteur manométrique	Pa

h_r	Enthalpie du réfrigérant	kJ/kg
ΔH_c	Chaleur latente de cristallisation	J/kg
$\Delta H_{c,eff}$	Chaleur latente de cristallisation effective	J/kg
ΔH_f	Chaleur latente de fusion	J/kg
ΔH_{vap}	Chaleur de vaporisation	J/kg
J	Vitesse de nucléation	$[\text{nb}]/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
k	Constante de Boltzmann	J/K
k_1	Conductivité thermique du solide	$\text{W}/(\text{m.K})$
k_2	Conductivité thermique de la solution	$\text{W}/(\text{m.K})$
K_G	Coefficient global de diffusion et d'intégration (équation I.26)	m/s
k_d	Coefficients de transfert de masse par diffusion	m/s
k_i	Coefficients de transfert de masse par intégration	m/s
k_c	Paramètre cinétique (équation I.30)	$\text{kg.m}/(\text{mol.s})$
k_{eff}	Coefficient de partition	-
k^*	Coefficient de partition à l'équilibre	-
l	Dimension du cristalliseur	m
L	Dimension caractéristique du cristal	m
m	Masse	kg
m_e	Masse d'eau de mer admise	kg
m_s	Masse d'eau douce produite	kg
m_{tube}	Masse des tubes	kg
m_{inc}	Masse des inclusions	g
m_0	Masse de la capsule vide	g
m_1	Masse de l'échantillon initiale	g
m_2	Masse d'extrait sec	g
M_g	Masse de la glace	g
M_i	Masse initiale de la solution	g
M_s	Masse de la solution	g
M_0	Masse initiale de la glace (avant ressuage)	g
$M_{0,eff}$	Masse de l'eau pure effective cristallisée	kg
$M_{ég}$	Masse de la quantité égouttée	g
M_r	Masse de la solution de ressuage	g
$M_{r,eff}$	Masse effective de la glace pure fondue durant le ressuage	kg
$MSE1$	Variance de la régression	-
$MSE2$	Variance expérimentale	-
n	Nombre d'effet	-
\mathcal{N}	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
P	Pression	Pa
P_a	Puissance d'agitation par unité de volume	W.m^{-3}
P_{pompe}	Puissance de la pompe	W
P_{vent}	Puissance du ventilateur	W
q_m	Débit massique de l'air	kg/s
q_v	Débit volumique	m^3/s
Q	Quantité de chaleur	kJ
Q_a	Flux de chaleur cédé par l'air	kJ
Q_c	Chaleur de cristallisation	kJ
Q_f	Chaleur de fusion	kJ
Q_{pr}	Chaleur de prérefroidissement de la solution	kJ
Q_r	Chaleur de ressuage	kJ
$Q_{tube,cris}$	Chaleur de refroidissement des tubes avant cristallisation	kJ

r	Rayon du germe	m
r_1	Rayon du doigt de gant	m
r_2	Rayon de la cuve	m
R	Constante du gaz parfait	J/(mol.K)
R_c	Rendement expérimental de congélation	-
R_r	Rendement expérimental de ressuage	-
S	Entropie	J/K
ΔS_f	Entropie de fusion	J/K
S_e	Surface	m ²
T	Température	K
T_a	Température de l'air	K
T_c	Température de cristallisation	K
T_{dg}	Température moyenne du doigt de gant	K
T_{de}	Température moyenne de la double enveloppe de la cuve	K
T_{eq}	Température d'équilibre	K
T_f	Température de fusion	K
T_g	Température de la glace	K
T_{int}	Température d'interface	K
T_p	Température de la paroi	K
T_r	Température de ressuage	K
T_{re}	Température réduite	K
T_s	Température moyenne de la solution	K
T_1	Profil de température dans la glace	K
T_2	Profil de température dans la solution	K
ΔT	Gradient thermique entre le doigt de gant et la double enveloppe	K
t_r	Durée du ressuage	h
t_c	Durée de la cristallisation	h
u	Champs de vitesse d'écoulement	m/s
V	Vitesse d'écoulement	m/s
V_c	Vitesse critique de croissance	m/s
V_{cr}	Vitesse de croissance	m/s
V_{mig}	Vitesse de migration	m/s
V_r	Vitesse de refroidissement	K/min
V_{rdg}	Vitesse de refroidissement du doigt de gant	K/min
V_{rde}	Vitesse de refroidissement dans la cuve	K/min
V_{ch}	Vitesse de chauffe	K/min
V_i	Capacité du cristalliseur	m ³
V_{tube}	Volume occupé par les tubes	m ³
V_{totale}	Volume totale du cristalliseur	m ³
X	Abscisse	m
Y	Ordonnée	m

Lettres grecques

α	Angle de contact	$^{\circ}$
β	Rapport de sursaturation	-
β_c	Coefficient d'expansion massique	1/(g/kg)
β_T	Coefficient d'expansion thermique	1/K
γ	Énergie interfaciale	J/m ²
γ_1	Énergie interfaciale entre cristal et solution ;	J/m ²
γ_0	Énergie interfaciale entre substrat et solution ;	J/m ²
γ_a	Énergie interfaciale entre cristal et substrat.	J/m ²
δ	Épaisseur du film (équation I.35)	m
ε_g	Fraction d'air	-
η	Efficacité	-
θ_1	Température de l'eau de mer à l'entrée de l'échangeur de chaleur	$^{\circ}$ C
θ_2	Température de l'eau de mer dans le réservoir	$^{\circ}$ C
θ_3	Température de l'eau de mer à l'entrée du cristalliseur	$^{\circ}$ C
θ_4	Température de la saumure après congélation	$^{\circ}$ C
θ_5	Température de la saumure à la sortie de l'échangeur de chaleur	$^{\circ}$ C
θ_6	Température de la solution récupérée après ressuage	$^{\circ}$ C
θ_7	Température de la glace fondue à la sortie du cristalliseur	$^{\circ}$ C
θ_8	Température de l'eau pure à la sortie de l'échangeur de chaleur	$^{\circ}$ C
θ'_2	Température de l'eau de mer après échange thermique avec la saumure	$^{\circ}$ C
θ''_2	Température de l'eau de mer après échange thermique avec la glace fondue	$^{\circ}$ C
$\theta_{c,f}$	Température de la glace à la fin de cristallisation	$^{\circ}$ C
$\theta_{\text{tube,fus}}$	Température des tubes à la fusion de la glace	$^{\circ}$ C
θ_r	Température du ressuage	$^{\circ}$ C
μ	Potentiel chimique	J/mol
μ_d	Viscosité dynamique	Pa.s
ρ_a	Densité de l'air	kg/m ³
ρ_1	Masse volumique de la glace	kg/m ³
ρ_2	Masse volumique de la solution	kg/m ³
ρ_e	Masse volumique de l'eau	kg/m ³
ρ_{tube}	Masse volumique du tube	kg/m ³
σ	Sursaturation relative	-
ν	Viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹

Introduction générale

L'eau douce est une matière essentielle dans notre vie quotidienne. Sa disponibilité dans le monde diminue sous l'effet de la croissance démographique et du changement climatique. Pour satisfaire la demande en eau douce dans des régions où les réserves sont insuffisantes, plusieurs pays ont fait appel au dessalement de l'eau de mer. Plusieurs méthodes physiques permettent l'obtention de l'eau douce à partir l'eau de mer. Celles qui ont eu un grand succès à nos jours sont la distillation et l'osmose inverse. Ces deux techniques sont implémentées à l'échelle industrielle pour des grandes capacités de production et ont connu des développements technologiques considérables afin de les rendre plus compétitifs. Les autres techniques telles que la congélation, l'électrodialyse ou bien l'humidification sont en cours de développement et ne peuvent être adaptées que pour des installations de faible capacité. Plus particulièrement, la congélation présente des avantages qui rendent ce procédé très prometteur : théoriquement, la consommation énergétique de la congélation est plus faible par rapport à la distillation. D'autre part, la chaleur latente de fusion de la glace peut être utilisée pour assurer la climatisation dans d'autres installations annexes. En outre, il y a un grand potentiel d'utiliser des sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie solaire photovoltaïque ou l'énergie éolienne. Enfin, le dessalement par congélation présente un impact sur l'Environnement beaucoup plus faible que les procédés par distillation et par osmose inverse (absence de rejet de produits de corrosion et de produits tartrifuges, contrairement à la distillation, absence de rejet de produits tartrifuges et de lavage, contrairement à l'osmose inverse).

Dans le procédé de dessalement par congélation, la glace peut être formée soit en couche sur une paroi froide, soit en suspension dans l'eau de mer. La suspension de glace nécessite des opérations de séparation et de lavage sophistiquées pour arriver à une eau de faible concentration en sel, et cela rend ce procédé relativement complexe. Dans un procédé de dessalement par congélation en couche, la glace est formée sur une surface refroidie, par conséquent la séparation entre le cristal de glace et la solution mère est facilitée. Le principal avantage de ce système réside dans sa simplicité et son automatisation facile.

Le dessalement par congélation en couche se fait en deux étapes successives réalisées dans le même dispositif : (1) l'étape de congélation consiste à former une couche de

glace en contact avec la saumure ; (2) la couche de glace est purifiée après séparation liquide solide grâce à une technique dite de ressuage. Ces deux étapes sont couplées et doivent être optimisées pour obtenir une salinité finale respectant les normes de potabilité.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'action intégrée franco marocaine visant à développer une unité de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide. La réalisation de ce projet nécessite une étude expérimentale sur la faisabilité de la technique et la détermination des conditions opératoires influençant les étapes de cristallisation et de ressuage.

Les données publiées dans la littérature montrent que le dessalement par congélation en couche est possible mais en travaillant en plusieurs cycles de congélation. Or en augmentant le nombre de cycles, la consommation énergétique augmente considérablement et l'intérêt de cette technique devient moins important. L'amélioration qu'on propose de donner à cette technique, est la recherche des conditions optimales afin d'obtenir une eau respectant les normes de potabilité en un seul cycle de congélation suivie d'une étape de purification par ressuage. Il a fallu pour cela étudier l'influence des paramètres opératoires sur les étapes de congélation et de ressuage.

Dans un premier temps, nous présentons un chapitre bibliographique où l'on rappelle quelques définitions sur le dessalement de l'eau de mer en général et sur le dessalement de l'eau de mer par congélation en particulier. Les principes de la cristallisation en milieu fondu et ses aspects thermodynamiques et cinétiques seront également abordés dans le même chapitre.

Le chapitre II présente les résultats expérimentaux de l'étude paramétrique des deux étapes du procédé de dessalement par congélation sur paroi froide : l'étape de congélation qui a été étudiée en modes statique et agité, et l'étape de purification par ressuage.

Au chapitre III, nous développerons une modélisation mathématique des transferts thermiques et massiques lors de la cristallisation dans un régime diffusionnel et convectif. Les équations sont résolues à l'aide du logiciel de simulation Comsol Multiphysics.

Enfin, le dernier chapitre, est consacré à l'évaluation économique du procédé de dessalement par congélation. Le coût énergétique d'une unité de faible capacité est calculé et comparé avec les autres méthodes de dessalement.

Nous concluons cette thèse par une synthèse sur l'applicabilité de dessalement par congélation et des perspectives.

Chapitre I- étude bibliographique

Ce chapitre bibliographique présente tout d'abord quelques informations utiles sur les différentes techniques de dessalement de l'eau de mer, notamment la distillation et l'osmose inverse. Puis nous décrirons le principe du procédé de dessalement par congélation, et verrons ses avantages. Une synthèse sur l'état de l'art des procédés utilisant la technique de congélation sera également présentée.

Comme le dessalement par congélation est une technique appartenant à la technologie de cristallisation en milieu fondu, il nous a semblé intéressant de rappeler les principes et les aspects fondamentaux de cette technologie. Par ailleurs, les phénomènes qui régissent la cristallisation et qui sont responsables de l'incorporation d'impuretés dans la phase cristalline seront discutés. La dernière partie de ce chapitre bibliographique sera consacrée aux différents procédés industriels utilisés en continu et discontinu et à leur fonctionnement.

I.1 Dessalement de l'eau de mer par congélation

Introduction

Les ressources en eau douce dans le monde sont en diminution sous l'effet de la croissance démographique, de l'expansion de l'activité industrielle et du changement climatique. Le manque d'eau potable concerne principalement quelques pays ayant des réserves limitées ou bien se trouvant dans des zones arides tels que le Moyen-Orient, ou l'Afrique du Nord. Ces pays ont eu recours au dessalement de l'eau de mer pour satisfaire leurs besoins. En effet, l'eau disponible sur notre planète se trouve à 97% dans les mers et les océans. Elle doit alors être traitée pour être rendue potable.

L'homme a commencé par produire des petites quantités à partir de simples bouilleurs pour arriver au cours des dernières années à une production de 815120 m³/jour (Khawajia et coll., 2008).

Plusieurs méthodes permettent la séparation de l'eau de mer en une eau douce contenant une faible concentration des sels dissouts, et une solution concentrée en sels. La figure I.1 présente les principales techniques. On citera notamment la distillation, l'osmose inverse, la congélation et l'électrodialyse. Cependant, les deux technologies utilisées actuellement, à l'échelle industrielle, sont celles basées sur la distillation et l'osmose inverse.

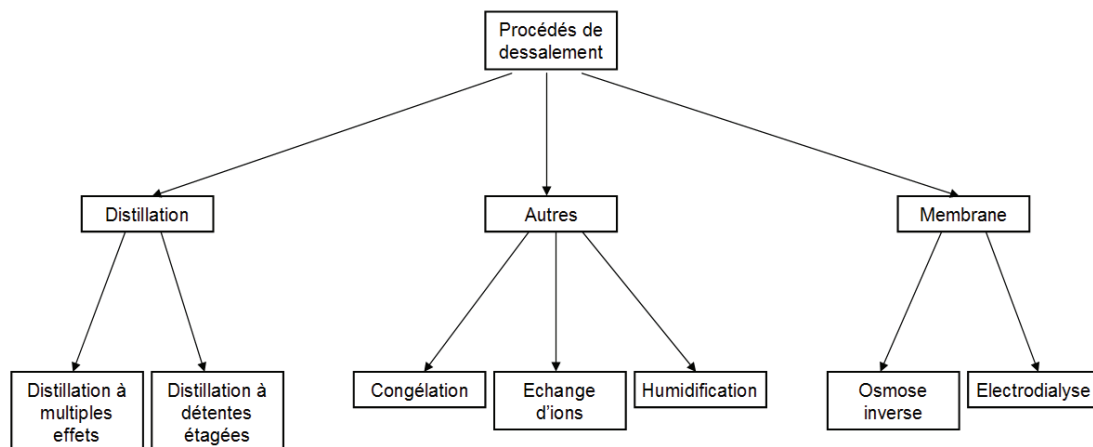


Fig. I.1 : Classification des procédés de dessalement (Al-Shayji, 1998).

I.1.1 La distillation

La distillation est un procédé de séparation selon lequel un composé volatil d'une solution est évaporé et ensuite condensé. Cette technologie est la plus ancienne utilisée pour dessaler l'eau de mer commercialement.

On distingue deux principaux procédés utilisant la distillation : la distillation à multiple effet et la distillation à détente étagées.

La distillation à multiple effet se produit dans une série d'évaporateurs, et utilise le principe de réduction de la pression dans les cellules, qui permet la vaporisation de l'eau de mer, sans fournir de chaleur supplémentaire après le premier effet (Khawajja et coll., 2008). L'eau de mer est chauffée dans le premier corps d'évaporation par des tubes alimentés par la vapeur d'une source extérieure. La vapeur émise par ébullition dans ce corps (effet) sert à évaporer l'eau dans le deuxième corps. La vapeur de chauffe condensée dans le premier corps est récupérée sous forme d'eau douce à la sortie du deuxième corps. Cette opération est répétée dans plusieurs effets (de 4 à 21)

La consommation d'énergie de la distillation à effet multiple s'exprime par :

$$Q = m_e c_p \Delta T + \frac{m_s \Delta H_{\text{vap}}}{n} \quad (\text{I.1})$$

Où n est le nombre d'effets ;

m_e et m_s sont, respectivement, la masse d'eau de mer admise et la masse d'eau douce produite ;

c_p la chaleur spécifique de l'eau de mer ;

ΔT , l'écart entre la température d'ébullition et la température de l'eau mer à l'entrée de l'enceinte ;

ΔH_{vap} la chaleur de vaporisation moyenne de l'eau dans les différents corps.

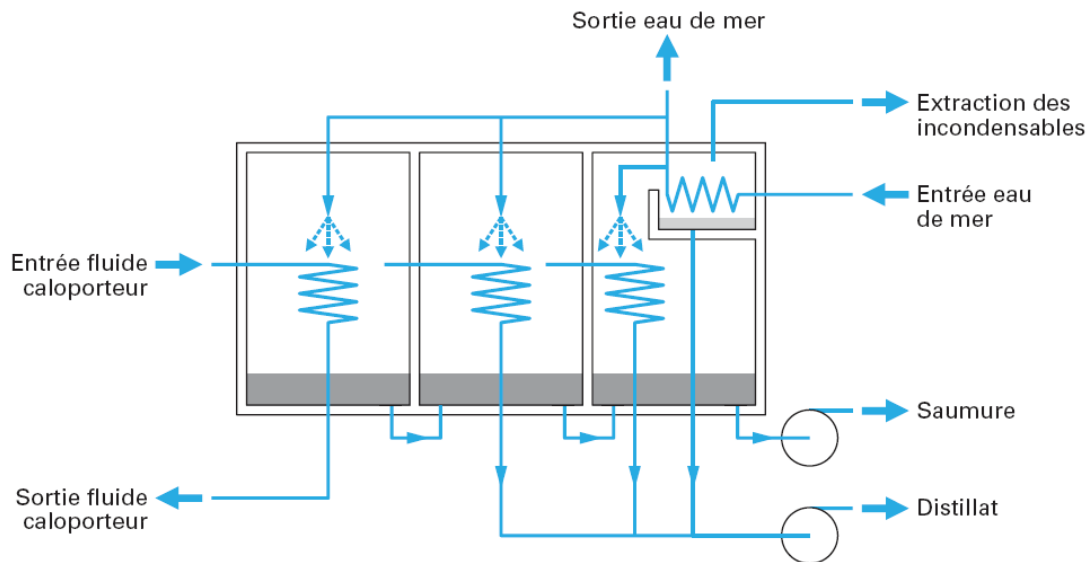


Fig. I.2 : Distillation à multiple effet, [1]

Dans une unité de dessalement par distillation à multiple effet, la vapeur émise peut être comprimée pour produire une chaleur suffisante à l'évaporation. Deux méthodes sont utilisées : la compression mécanique et la thermo-compression

Dans le cas où aucune source extérieure de chaleur n'est disponible, la vapeur produite dans le dernier corps est comprimée dans un compresseur centrifuge et alimente le serpentin du premier corps. C'est la compression mécanique.

Dans le procédé par thermo-compression, un apport de vapeur (30 bar) est requis. Cet appoint de vapeur alimente un éjecteur à vapeur qui permet d'aspirer la vapeur produite dans le dernier corps. Les deux vapeurs sont mélangées et sortent de l'éjecteur avec une pression plus élevée. La vapeur obtenue est alors alimentée dans le serpentin du premier corps. La thermo-compression permet ainsi d'abaisser la consommation d'énergie en récupérant l'enthalpie de vaporisation de la vapeur produite dans le dernier corps.

La température maximale de fonctionnement d'une unité de distillation à multiple effet est entre 60 et 63°C, ce qui réduit la vitesse de corrosion et permet l'utilisation d'aciers inoxydables standards (Danis, 2003).

Dans le procédé de distillation à détente étagée (multi stage flash), la vaporisation de l'eau de mer est obtenue par une succession de réduction de pression dans chaque étage. L'eau salée est tout d'abord chauffée puis introduite dans une première chambre à basse pression, de sorte qu'une partie est instantanément vaporisée. La vaporisation d'une partie de l'eau produit une diminution de température de la solution restante. Cette solution est introduite dans la chambre suivante à pression plus réduite et le processus est ainsi répété dans plusieurs étages (50 étages peuvent être installés dans une usine). La vapeur produite est refroidie par échange de chaleur avec l'eau de mer d'alimentation et condensée sous forme d'eau dessalée.

Les unités de dessalement par distillation à détente successive opèrent à des températures entre 120°C et 90°C ce qui tend à augmenter la productivité mais aussi le problème d'entartrage. Pour éviter l'entartrage qui est dû aux ions bicarbonates, l'eau de mer est traitée par l'ajout d'inhibiteur d'entartrage comme des polyphosphates ou bien par neutralisation des bicarbonates avec l'acide sulfurique.

La saumure est recyclée dans ce procédé pour réduire le débit de prétraitement de l'eau d'alimentation et par conséquent son coût.

Cette technique permet d'atteindre de très grandes capacités (supérieures à 25000m³/j), mais la consommation énergétique est supérieure à celle de la distillation à multiple effet (Danis, 2003).

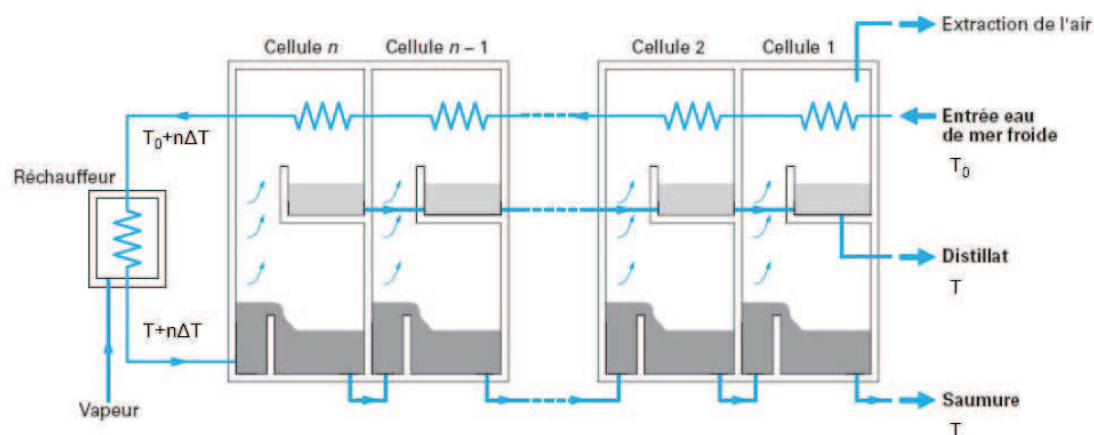


Fig. I.3 : Distillation à détente étagée, [1]

I.1.2 L'osmose inverse

Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse est réalisé en appliquant à la solution à dessaler, une pression supérieure à la pression osmotique de cette solution sous l'effet de laquelle l'eau s'écoule à travers une membrane semi-perméable dans la direction inverse (du compartiment contenant l'eau salée vers le compartiment d'eau douce) (Fig. I.4). Ce procédé est simple, mais pose un vrai problème au niveau de l'encrassement des membranes, qui nécessite un prétraitement poussé de l'eau de mer.

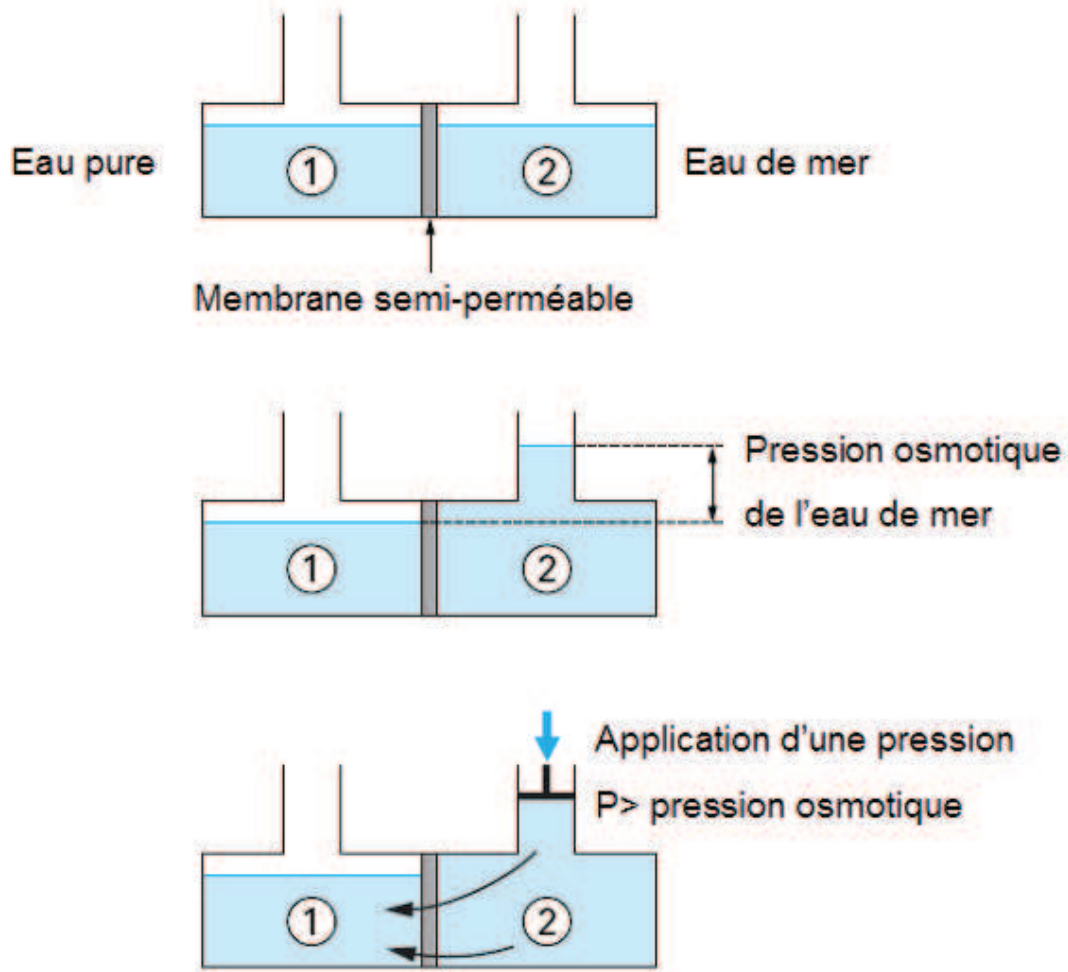


Fig. I.4 : Mise en évidence de l'osmose inverse (Danis, 2003)

Avant le prétraitement chimique, l'eau de mer d'alimentation est filtrée pour retirer le solide en suspension et les particules supérieures à 10 microns. Le prétraitement chimique inclut l'addition d'hypochlorite de sodium pour la prévention contre la croissance des microorganismes, de chlorure ferrique comme flocculant, d'acide sulfurique pour l'ajustement du pH, et enfin de bisulfite de sodium pour la réduction du chlore (Khawajia et coll., 2008).

La circulation de l'eau de mer à travers les modules d'osmose inverse est assurée par des pompes à haute pression dont la puissance est donnée par :

$$P_{\text{pompe}} = \frac{q_v \cdot h_m}{\eta} \quad (\text{I.2})$$

Avec

q_v , le débit volumique en m^3/s ;

h_m , la différence entre pression de refoulement et la pression d'aspiration en Pa ;

η , le rendement de la pompe.

La pression de fonctionnement pour l'eau de mer est comprise entre 54 et 80 bars contre une pression osmotique de l'ordre de 25 bars (Buros, 2000).

La plupart des usines d'osmose inverse sont équipées par des systèmes de récupération d'énergie de pression à partir du débit de concentrât sortant à pression élevée. Cette récupération se fait au moyen d'une turbine, qui peut être couplée directement à une pompe d'alimentation des modules ou à un alternateur produisant de l'électricité (Danis, 2003).

1.1.3 Principe du dessalement par congélation

Le dessalement par congélation est basé sur le changement de phase liquide-solide de l'eau de mer. Selon la thermodynamique, la glace formée à partir de l'eau de mer est pure. Elle peut être séparée de la solution concentrée, puis fondue afin d'obtenir une eau douce.

En pratique, la glace est contaminée par les sels lors de la congélation pour des raisons cinétiques, et par la saumure elle-même pendant la séparation glace solution ; Le procédé doit permettre de minimiser cette contamination.

Les opérations unitaires d'un procédé de dessalement par congélation sont :

1. le prétraitement de l'eau de mer (élimination des solides en suspension, élimination des gaz dissouts pour les procédés sous vide),
2. la formation des cristaux de glace à partir de la solution saline (pour les procédés en suspension, des cristaux de grande taille sont souhaités pour faciliter le lavage),
3. le lavage et/ou ressuage des cristaux de glace (pour les procédés continus, lavage dans une colonne par environ 5% de l'eau produite),
4. la fusion des cristaux de glace.

Les procédés de congélation peuvent être divisés en trois catégories : la congélation primaire sous vide, la congélation secondaire, et la congélation indirecte (Johnson, 1976).

a) La congélation primaire (sous vide)

Les procédés de ce type sont tous des procédés continus. Ils utilisent directement l'eau contenue dans l'eau de mer comme réfrigérant. A pression réduite, l'eau s'évapore et extrait la chaleur de la saumure, ce qui conduit à une congélation partielle de la solution. Les cristaux formés sont lavés dans une colonne et fondus. Tous ces procédés nécessitent un prétraitement particulier de l'eau de mer qui doit être dégazée pour éliminer l'air dissout. Ce dégazage est notamment crucial pour les procédés par absorption, ces derniers ne tolérant pas d'incondensables. Trois technologies principales ont été développées à travers des usines ou unités pilotes. Le procédé de congélation sous vide par compression de vapeur (VFVC) utilise un compresseur de vapeur qui travaille entre la chambre d'évaporation et la chambre de fusion. La vapeur est utilisée pour fondre les cristaux de glace. Les deux chambres sont sous pression réduite. Le rapport de pression entre les deux chambres est faible, de sorte que la compression absorbe peu de puissance. Toutefois, les débits volumiques de vapeur à traiter sont énormes car la vapeur est à faible pression. Pour une installation industrielle, les compresseurs requis devraient être développés spécifiquement. De plus deux étages de compression seraient sans doute nécessaires (Cheng et coll., 1987).

Dans le procédé de congélation sous vide par absorption de vapeur (VFVA) la vapeur d'eau à basse pression est absorbée par une solution concentrée de bromure de lithium (Cheng et coll., 1989). La solution diluée est re-concentrée par évaporation et la vapeur d'eau formée condensée devient une eau potable. La chaleur d'absorption est utilisée pour fondre les cristaux de glace par transfert de chaleur à travers une surface. Ce procédé requiert donc une source de chaleur pour re-concentrer la solution de LiBr dans le générateur. La consommation d'énergie peut être réduite en adoptant un générateur à multiple effet, mais, cela rend alors le procédé plus complexe. Enfin, le procédé de congélation sous vide par absorption de vapeur appelé (AFVC) utilise une pompe à chaleur à compression entre le cristalliseur/absorbeur et le générateur/fondateur où la vapeur produite assure la fusion de la glace par contact direct (fig. I.5). Dans le pilote développé par Fraser (Fraser, 1980), le couple de sorption choisi est le système

eau/NaCl et le fluide utilisé en boucle fermée dans la pompe à chaleur est NH_3 . L'auteur donne le détail des niveaux de température et des concentrations utilisées pour le couple de sorption. Il présente également un bilan énergétique complet sur le pilote et extrapole les résultats à une unité industrielle. Comparé aux diverses techniques de dessalement par distillation, le procédé s'avère être de loin le plus économe en énergie. Toutefois, aucun élément n'est donné sur les conditions du lavage et la pureté de l'eau douce produite.

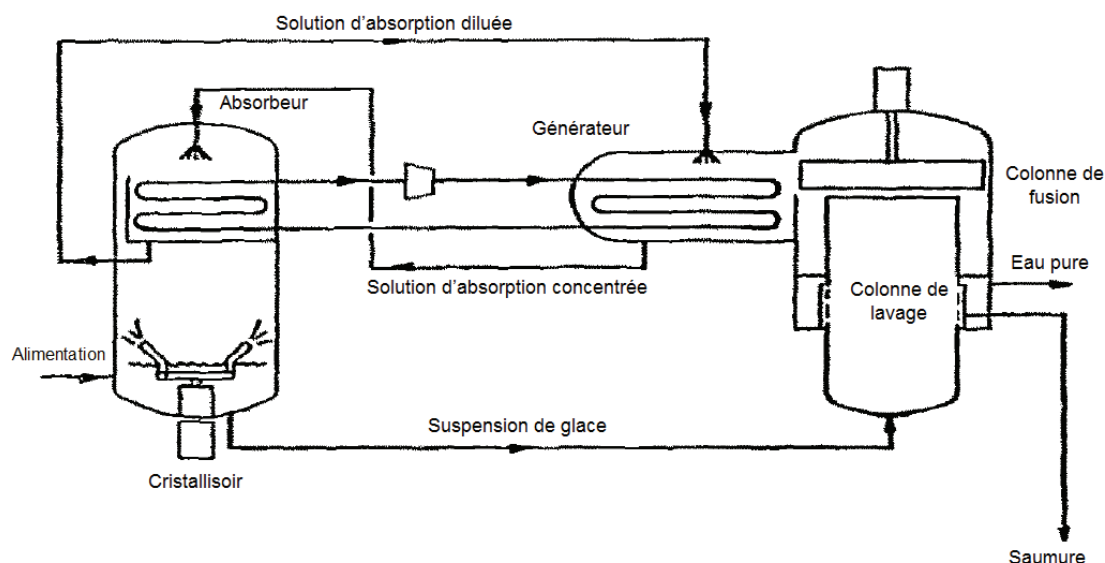


Fig. I.5 : Procédé de congélation sous vide par absorption de vapeur (AFVC) utilisant une pompe à chaleur à compression (Fraser, 1980)

b) La congélation secondaire

La technique fonctionne en mode continu et utilise un réfrigérant inerte et non miscible avec l'eau de mer. Le réfrigérant froid, sous pression et à l'état liquide est injecté directement dans l'eau de mer. Sa vaporisation provoque alors le refroidissement de la solution et la formation des cristaux de glace (Maguire, 1987). Les cristaux de glace sont ensuite séparés de la saumure, passent dans la colonne de lavage puis sont envoyés dans le fondoir. Les vapeurs de réfrigérant sont comprimées puis condensées par échange de chaleur avec les cristaux de glace dans le fondoir. Le réfrigérant de choix est le n-butane qui n'est pas cher, abondant et relativement respectueux de l'environnement. Des traces du réfrigérant, provenant du contact avec la saumure ou avec les cristaux durant la phase de fusion, peuvent être retrouvés dans

le produit final et un système de barbotage à l'air est essentiel dans ce type de procédé.

c) La congélation indirecte

L'enthalpie nécessaire pour la congélation partielle de l'eau de mer est évacuée par transfert de chaleur indirect à travers une paroi. Les procédés de congélation indirecte peuvent être opérés en mode continu ou en mode discontinu. Les procédés continus conduisent à la formation de cristaux de glace en suspension. Ces suspensions sont obtenues grâce à un ensemencement qui permet d'éviter le dépôt sur la surface froide (Johnson, 1979) ou en raclant le dépôt formé sur la surface froide. Dans les deux cas, les cristaux de glace, en suspension dans la saumure, sont ensuite lavés et fondus respectivement dans des colonnes de lavage et de fusion. Dans le procédé indirect en discontinu, une couche de glace est déposée sur la surface solide froide. Les étapes de congélation, de drainage ou ressuage, et de fusion sont réalisées dans le même dispositif. La glace formée subit un drainage par une fusion partielle jusqu'à ce que la glace résiduelle soit potable (Curran, 1970). Le procédé par congélation indirecte conduit en mode discontinu présente l'avantage d'être moins complexe que les autres procédés de congélation.

1.1.4 Avantages de la congélation

Les principaux avantages qui ont poussé les chercheurs vers le dessalement par congélation sont (Johnson, 1976):

1. Des problèmes de corrosion réduits et bien inférieurs à ceux rencontrés en distillation, grâce aux basses températures de travail ; il est alors possible d'utiliser des matériaux de construction peu cher, tels que l'acier, la fibre de verre, le PVC et l'acier inoxydable type 304.
2. L'absence d'un prétraitement poussé de l'eau de mer alors que ce prétraitement est indispensable avec l'osmose inverse.
3. Une consommation énergétique faible ; le dessalement par congélation est même, a priori, le plus économe en énergie. Les consommations énergétiques des différents procédés de dessalement seront comparées au chapitre IV.

1.1.5 Historique du dessalement par congélation

Les données de la littérature sur le dessalement par congélation indiquent que ce procédé a suscité l'intérêt dès les années 50. Cette période a connu la construction des

usines pilotes qui représentaient 7% de la production totale de l'eau douce aux Etats Unis (Johnson, 1979). Le tableau 1 donne a titre indicatif, quelques unités pilotes construites depuis cette période.

Tab. I.1 : Quelques unités pilotes de dessalement par congélation.

Organisation	Année	Procédé	Capacité
Carrier Corporation, Wrightsville Beach, Caroline du nord, états unis (Cerci et coll., 2003)	1959	Congélation sous vide par absorption de vapeur (VFVA)	435 m ³ /Jour
Blaw knox, Florida, USA (McCormack et Andersen, 1995)	1964	Congélation par contact direct du réfrigérant (butane)	208 m ³ /Jour
IDE Technologies, Eilat, Israel (Pachter et Barak, 1967)	1964	Congélation sous vide par compression de vapeur (VFVC)	1000 m ³ /Jour
SOLARS, Yanbu, Arabie Saudia (SOLARS, 1986)	1985	Congélation par contact indirecte (continu)	200 m ³ /Jour

1.1.6 Synthèse et conclusions

D'après le tableau I.1, on voit que l'intérêt au dessalement par congélation a diminué suite à l'échec et la fermeture des usines pilotes. Le problème réside dans l'étape de séparation de la glace rendant le procédé relativement complexe et dans l'étape du lavage des cristaux de glace très difficile à conduire (Johnson, 1976). On notera qu'aucune publication ne donne d'information sur la pureté de l'eau produite dans les différents pilotes testés. D'autre part, Les contraintes techniques ont influencé la faisabilité du procédé de dessalement par congélation. En ce qui concerne les procédés primaires, il y avait des problèmes mécaniques liés à l'aube du compresseur, ce dernier devait être capable de manipuler un grand volume de vapeur avec une grande vitesse (Johnson, 1976 ; Englezos, 1994). Et pour les procédés secondaires, la contamination du réfrigérant par la saumure affecte la performance du compresseur. Moins d'attention a été accordée au procédé par contact indirect car la consommation énergétique est plus élevée par rapport aux procédés par contact direct à cause de la différence de température large à travers la paroi de transfert de chaleur (Abdul-fattah,

1987). En outre, ce procédé ne peut être conçu que pour des faibles capacités de production. Il y a maintenant néanmoins un regard positif envers la congélation à cause des avantages qu'elle porte, et grâce au développement technique qui permet de résoudre la majorité des problèmes. La congélation sur paroi froide par contact indirecte est un procédé simple, qui semble être prometteur. Il existe un grand potentiel de combinaison de la congélation avec les autres techniques de dessalement, surtout avec l'osmose inverse. Une étude a montré que le procédé hybride est plus économique que les unités séparées (Madani et Aly, 1989). Outre cela, les petites unités de dessalement par congélation peuvent être alimentées par l'énergie solaire (Abdul-fattah, 1987) (système photovoltaïque ou avec le cycle Rankine) ou bien avec l'énergie éolienne. On pourrait aussi imaginer une pompe à chaleur à absorption utilisant l'énergie solaire comme source chaude, pour produire le froid requis par la congélation. Enfin l'unité de dessalement pourrait être couplée à un système de climatisation (d'un hôtel, par exemple).

I.2 La cristallisation en milieu fondu

I.2.1 Principe

La cristallisation est une méthode de séparation physique qui est largement utilisée dans l'industrie. Les champs d'application sont très variés et incluent la production des composés organiques et pharmaceutiques, la fabrication des semi-conducteurs électroniques, le traitement et le dessalement des eaux, ainsi que la concentration des solutions alimentaires.

On distingue principalement deux types de procédés : la cristallisation en solution, et la cristallisation à partir d'un milieu fondu.

Pour effectuer la cristallisation en solution, un solvant est ajouté au mélange ; la solution est ainsi refroidie, ou bien le solvant est évaporé.

Le terme cristallisation à partir de milieux fondus est défini comme la séparation des composants d'un mélange binaire sans l'addition du solvant. La phase solide est formée par le refroidissement du milieu fondu.

On s'intéresse ici à la cristallisation en milieu fondu, puisque la congélation en est un champ d'application (Arkenbout, 1995). Deux types de procédés de cristallisation en milieu fondu peuvent être distingués :

Le premier type appelé cristallisation en milieu fondu en couche (layer melt crystallization) est caractérisé par la formation d'une couche cristalline sur la paroi d'un échangeur de chaleur. La chaleur de cristallisation est transportée à travers la couche cristalline et la surface d'échange vers le liquide de refroidissement. La surface d'échange entre la paroi et le milieu à cristalliser est plutôt faible, d'où l'application d'une vitesse de croissance relativement élevée (de l'ordre de 10^{-6} m/s). Sous ces conditions, des inclusions peuvent se produire facilement dans la couche diminuant ainsi l'efficacité de la séparation (Arkenbout, 1995). En revanche, la cristallisation en couche présente plusieurs avantages (Ulrich et Bülau, 2002):

- un bon contrôle de la vitesse de croissance à cause d'un bon contrôle de la force motrice ;
- une séparation solide – liquide facile ;
- un traitement par lavage et ressuage facile de la couche cristalline sur la paroi refroidie.

Le deuxième type de procédés est la cristallisation en milieu fondu en suspension (suspension melt crystallization): la croissance des cristaux se fait en suspension dans le liquide à cristalliser. La chaleur de cristallisation est évacuée à travers le liquide de suspension. La surface d'échange entre les cristaux et le liquide de suspension est largement supérieure à la surface sur laquelle se développe le dépôt lors de la cristallisation en couche. La vitesse de croissance peut donc être modérée dans les procédés en suspension. Cette faible vitesse de croissance permet d'atteindre des cristaux de grande pureté.

a) La force motrice

La transition de la phase liquide vers la phase solide est liée à la diminution de l'enthalpie libre du système. En milieu fondu, cette transition est obtenue par un refroidissement.

Si l'on considère la cristallisation à partir d'une solution (soluté+impureté, formant par exemple un mélange binaire à simple eutectique, cf. § I.2.2.b), la force motrice de la cristallisation est la différence de potentiel chimique d'une mole de molécules de soluté, respectivement dans la solution sursaturée et dans le cristal. Comme le potentiel chimique du soluté dans le cristal est égal au potentiel chimique du soluté dans la solution saturée, on a finalement :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{cristal}} = RT \ln \frac{C}{C_{\text{eq}}} = RT \ln(\beta) \quad (\text{I.3})$$

Où :

C et C_{eq} sont respectivement la concentration à la sursaturation et à la saturation (à la température T considérée).

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante du gaz parfait ($R=k\cdot\mathcal{N}$, avec $k=1,38\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ constante de Boltzmann et $\mathcal{N}=6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, nombre d'Avogadro)

T (K) est la température absolue.

L'expression I.3 suppose que le rapport des coefficients d'activité du soluté dans les solutions sursaturée et saturée est égal à l'unité, ce qui est généralement légitime si les deux concentrations sont proches. Elle fait apparaître le rapport de sursaturation :

$$\beta = \frac{C}{C_{\text{eq}}} \quad (\text{I.4})$$

La sursaturation est également souvent définie par la sursaturation absolue ΔC et la sursaturation relative σ :

$$\Delta C = C - C_{\text{eq}} \quad (\text{I.5})$$

$$\sigma = \frac{C - C_{\text{eq}}}{C_{\text{eq}}} = \frac{\Delta C}{C_{\text{eq}}} = \beta - 1 \quad (\text{I.6})$$

Si les deux concentrations sont proches et en considérant uniquement le premier terme du développement limité de $\ln(\beta)$, l'équation I.3 devient :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{cristal}} = RT \ln(1 + \sigma) \approx RT\sigma \quad (\text{I.7})$$

En milieu fondu on exprime plutôt la sursaturation en termes de sur-refroidissement (appelé également sous-refroidissement) défini par :

$$\Delta T = T_{\text{eq}} - T \quad (\text{I.8})$$

Où T est la température de la solution sursaturée de concentration C et T_{eq} est la température d'équilibre pour cette concentration C ; $\Delta T > 0$.

La figure I.6. illustre la relation entre sursaturation et sur-refroidissement.

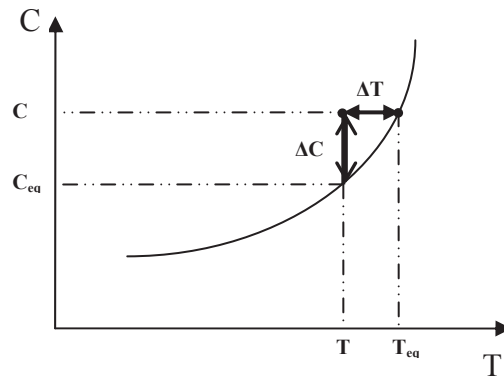


Fig. I.6 : Relation entre sursaturation et sur-refroidissement

Pour une solution idéale dont la courbe de solubilité ou liquidus obéit à l'équation de Van't Hoff, on montre que la sursaturation est liée au sur-refroidissement par :

$$\ln \beta = \left(\frac{\Delta H_f}{RT T_{eq}} \right) \Delta T \approx \sigma \quad (\text{I.9})$$

Où ΔH_f est la chaleur latente molaire de fusion des cristaux (en J.mol^{-1}).

On notera qu'Arkenbout (1995) propose une expression voisine liant σ à ΔT à partir des mêmes approximations:

$$\sigma = \left(\frac{\Delta H_f}{RT^2} \right) \Delta T \quad (\text{I.10})$$

Et la différence de potentiel chimique, exprimée en fonction du sur-refroidissement, devient finalement :

$$\Delta \mu = \mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{cristal}} = RT \ln \beta = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_{eq}} \quad (\text{I.11})$$

Considérons maintenant le corps pur qui passe de l'état fondu à l'état cristallin et non plus une solution. La figure I.7 montre l'évolution des potentiels chimiques du corps pur fondu et du cristal en fonction de la température (Kashchiev, 2000).

L'équation des courbes obéit à la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -S \quad (\text{I.12})$$

Où S est l'entropie molaire et P la pression.

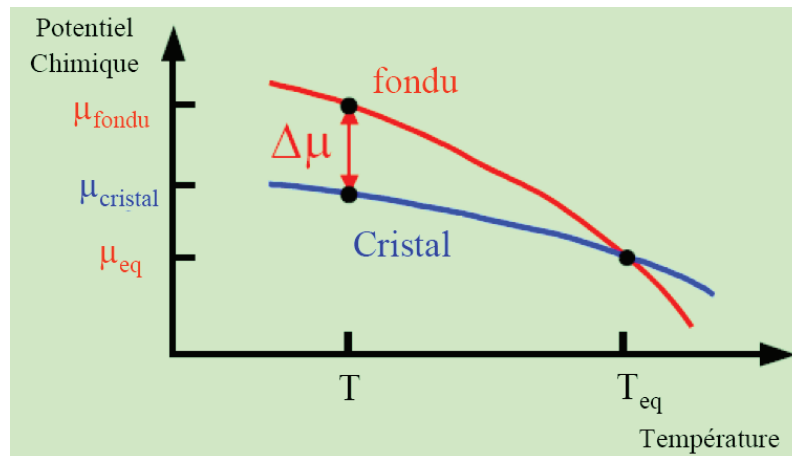


Fig. I.7 : Différence de potentiel chimique entre le cristal et un milieu fondu pur

En faisant l'approximation d'entropies indépendantes de la température au voisinage de la température d'équilibre ou température de fusion T_{eq} , ce qui revient à assimiler les courbes à des droites autour de T_{eq} , les potentiels chimiques du corps pur fondu et du cristal pour un sur-refroidissement donné s'écrivent :

$$\mu_{\text{fondu}} = \mu_{\text{eq}} + S_{\text{fondu}}(T_{\text{eq}} - T) \quad (\text{I.13})$$

$$\mu_{\text{cristal}} = \mu_{\text{eq}} + S_{\text{cristal}}(T_{\text{eq}} - T) \quad (\text{I.14})$$

La force motrice de la cristallisation est alors donnée par :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{fondu}} - \mu_{\text{cristal}} = \Delta S_f(T_{\text{eq}} - T) = \Delta S_f \Delta T \quad (\text{I.15})$$

Avec $\Delta S_f = S_{\text{fondu}} - S_{\text{cristal}}$, l'entropie de fusion, égale à :

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_{\text{eq}}} \quad (\text{I.16})$$

Finalement, on obtient une relation similaire à l'équation (I.11) :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{fondu}} - \mu_{\text{cristal}} = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_{\text{eq}}} \quad (\text{I.17})$$

b) La nucléation

Quand la solution atteint un degré de sursaturation, une phase solide apparaît dans la solution sous forme des nucléis qui vont croître à une taille plus large. Deux mécanismes différents de nucléation sont possibles : les nucléations primaire et secondaire. Dans le cas de la nucléation primaire, l'apparition des germes se fait dans un milieu où n'existe encore aucun cristal de la phase qui cristallise. Si les germes se forment dans le volume de la solution, la nucléation est dite primaire homogène. S'ils se forment sur une surface étrangère (parois du cristalliseur, agitateur ou impuretés solides en suspension), la nucléation est dite primaire hétérogène (Puel et coll., 2005). La nucléation secondaire se produit à partir des cristaux présents dans la solution.

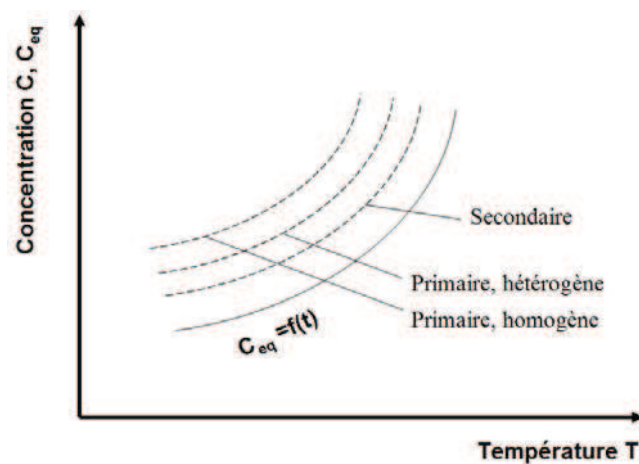


Fig. I.8 : Zones métastables des différentes nucléations (Mersmann, 1995)

La figure I.8 montre les limites des zones métastables des différentes nucléations. La nucléation primaire homogène nécessite une sursaturation plus large que la nucléation primaire hétérogène, qui, elle-même nécessite une sursaturation plus large que la nucléation secondaire. Dans la nature, la nucléation hétérogène sur des particules insolubles est plus fréquente que la nucléation homogène qui se produit par des fluctuations de densité.

b.1) Nucléation homogène

Le processus de formation d'un germe met en jeu une enthalpie libre qui se décompose en deux termes, l'enthalpie libre de formation du volume et l'enthalpie libre de formation de la surface. Si on considère la formation d'un germe sphérique, on a :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 (-\Delta\mu) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{I.18})$$

Avec

r , le rayon de germe

γ , la tension d'interface entre le germe et la solution

ΔG_v , l'enthalpie libre de volume

ΔG_s , l'enthalpie libre de surface

Le tracé de ΔG en fonction de r , pour une sursaturation donnée, conduit à une courbe qui présente un maximum. L'ordonnée, ΔG_{crit} , correspond à l'énergie d'activation. L'abscisse, r_{crit} , correspond au rayon du germe critique. Au dessus de cette taille, la croissance du germe devient énergétiquement favorable.

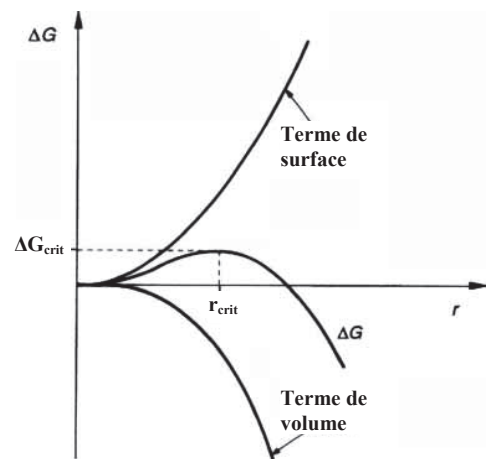


Fig. I.9 : Énergie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe

Le rayon critique est calculé en maximisant l'énergie libre par rapport à r

Soit

$$r_{\text{crit}} = \frac{2\gamma}{\Delta\mu} \quad (\text{I.19})$$

L'énergie libre nécessaire pour créer un germe ayant ce rayon critique est :

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{4\pi\gamma r_{\text{crit}}^2}{3} \quad (\text{I.20})$$

La fréquence de nucléation homogène, J, exprimée par le nombre de germes formés par unité de temps et de volume peut être déduite par l'équation:

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}\right) \quad (\text{I.21})$$

Où A est le facteur pré exponentiel et k est la constante de Boltzmann.

En remplaçant r_{crit} et ΔG_{crit} dans (I.21) on obtient, dans le cas de la cristallisation en milieu fondu :

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 T_{\text{eq}}^2}{3kT\Delta H_f^2 (\Delta T)^2}\right) \quad (\text{I.22})$$

Qui peut se réarranger comme suit (Mullin, 2001) :

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3kT_{\text{eq}}\Delta H_f^2 T_{\text{re}} (\Delta T_{\text{re}})^2}\right) \quad (\text{I.23})$$

Où T_r est la température réduite exprimée par $T_{\text{re}}=T/T_{\text{eq}}$ et $\Delta T_{\text{re}}=\Delta T/T_{\text{eq}}$

L'équation (I.23) montre que la vitesse de nucléation croît avec le sursurcoolissement, mais en pratique cette vitesse atteint un maximum et ensuite elle diminue. Ce comportement peut être dû à l'effet de la viscosité qui augmente avec le sursurcoolissement et qui peut agir sur la mobilité des molécules et inhibe l'organisation de la structure cristalline.

Les études expérimentales réalisées à partir des gouttelettes d'eau montrent que la théorie classique de nucléation sous-estime la vitesse de nucléation homogène de la glace à des degrés de sur-refroidissement élevés (Jeffery et Austin, 1997). L'auteur a

présenté une nouvelle expression de la cinétique de nucléation valable à $203\text{K} < T < 243\text{K}$ et $1 < P < 2000 \text{ atm}$.

$$J = A_f \gamma^{1/2} \exp\left(-B_f \frac{\gamma^3}{RT [\ln(T_f/T)]^2}\right) \quad (\text{I.24})$$

Où A_f et B_f sont des paramètres cinétiques qui dépendent de la température; T_f est la température de fusion (273K).

Ganguly et adisheshaiah (1992) ont étudié l'effet du sel sur la nucléation homogène des gouttelettes d'eau émulsifiée. La température de nucléation est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en refroidissant les gouttelettes à vitesse de refroidissement constante. Les résultats indiquent que la température de nucléation homogène est réduite par l'addition des sels. L'abaissement de la température de nucléation homogène est supérieur à la dépression du point de congélation. Par ailleurs, le suivi de la fraction d'eau congelée indique que la vitesse de nucléation homogène est ralentie par l'addition des sels.

b.2) Nucléation hétérogène

La caractérisation de la surface et ses propriétés qui servent comme catalyseur pour la nucléation, rend le traitement théorique de la nucléation hétérogène très difficile. La manière la plus simple pour illustrer la nucléation hétérogène est d'étudier le phénomène de mouillabilité du germe sur un substrat insoluble.

Sur un substrat insoluble (S), le germe de la nouvelle phase (G) est supposé avoir une calotte sphérique formant un angle de contact α (figure I.10). Les énergies interfaciales suivantes sont alors mises en jeu :

γ_1 entre cristal et solution ;

γ_0 entre substrat et solution ;

γ_a entre cristal et substrat.

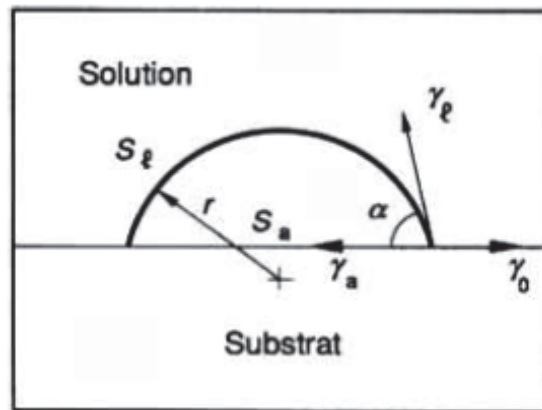


Fig. I.10 : Aires S et énergie libre interfaciales γ mises en jeu dans le cas de la nucléation hétérogène d'un germe (Puel et coll., 2005)

L'enthalpie libre de formation du germe sphérique sur un substrat est réduite par comparaison à celle d'une sphère totale du même rayon, car la surface entre la solution et le germe est plus petite, et l'énergie d'interface germe - substrat γ_a est faible par rapport à l'énergie d'interface germe - solution γ_1

L'énergie libre de la nucléation hétérogène peut être écrite en fonction de l'énergie libre de la nucléation homogène en multipliant par un facteur $f(\alpha)$ qui dépend de l'angle de contact.

$$\Delta G^{\text{hét}} = f(\alpha) \cdot \Delta G^{\text{hom}} \quad (\text{I.25})$$

- $f(\alpha)=1$ pour $\alpha=180^\circ$, dans ce cas le germe ne voit pas le substrat ; il n'a aucune affinité pour lui et $\Delta G^{\text{hét}}=\Delta G^{\text{hom}}$.
- $f(\alpha)=0$ pour $\alpha=0^\circ$, le germe mouille de mieux en mieux le substrat, $\Delta G^{\text{hét}}=0$.

Les expressions de la vitesse de nucléation montrent que même à des valeurs faibles comme $f(\alpha)=0,1$; la température de nucléation change de 233K à 268K (Vali, 1999).

b.3) Nucléation secondaire

La nucléation secondaire se produit à faible sursaturation en présence des cristaux dans la solution. Plusieurs modèles de la cinétique de nucléation secondaire existent dans la littérature. En particulier, la vitesse de nucléation secondaire de la glace à partir des solutions salines a été étudiée pour optimiser les procédés de dessalement par congélation en continu. Kane et coll, (1975) ont déterminé la vitesse de nucléation secondaire dans un cristalliseur en batch, pour différentes vitesses d'agitation, sur-refroidissements et concentrations de la solution. La vitesse de nucléation augmente

sous l'effet de l'agitation et le sur-refroidissement et diminue par l'effet du sel à même surrefroidissement.

b.4) Nucléation de la glace sur paroi froide

Lors de la nucléation de la glace sur une surface refroidie, il commence par se former des îlots de glace sur la surface (Qin et coll., 1992). Ces îlots vont ensuite s'étaler pour recouvrir toute la surface. La surface solide réduit la barrière énergétique du changement de phase, surtout dans des sites où la microstructure n'est pas uniforme. Une fois les nucléis apparus, le reste de la surface devient une zone favorite pour la cristallisation, car la chaleur de fusion est dissipée directement à la surface. La formation d'un film sur toute la surface précède donc la croissance dans la direction normale à la surface. La figure I.11 illustre ce mécanisme d'étalement de couche ; l'évolution de l'épaisseur est faible durant cette étape.

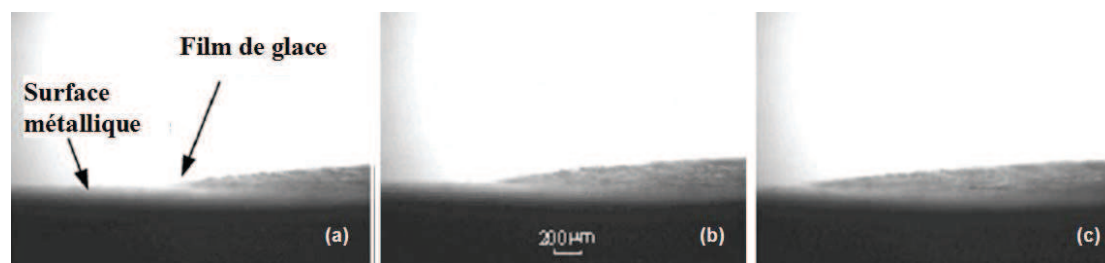


Fig. I.11 : Observation microscopique de la croissance de la couche de glace sur la surface surrefroidie (surrefroidissement entre 2 et 5°C), (a) début ; (b) t=10s ; (c) t=20s (Qin et coll., 1992)

c) La croissance

c.1) Définition

Lorsque le germe dépasse la taille critique, il se met à croître et cette croissance durera tant que le milieu restera sursaturé. La vitesse de croissance V_{cr} est exprimée pour la cristallisation en suspension, par la variation par rapport au temps de la dimension caractéristique du cristal L , $V_{cr}=dL/dt$. Dans la cristallisation en couche, la vitesse de croissance est obtenue en mesurant l'évolution de l'épaisseur de la couche.

En milieu fondu, la croissance des cristaux est gouvernée par les transferts de chaleur, les transferts de matière jusqu'à l'interface cristal-solution et l'intégration des molécules dans le réseau cristallin. Si le milieu est pur (corps pur fondu qui cristallise), la vitesse de croissance est contrôlée par les transferts de chaleur, qui peuvent s'opérer dans deux directions : (1) du cristal vers la solution, dans le cas d'une cristallisation en suspension à partir d'une solution sur-refroidie ou (2) à travers

la couche cristalline dans le cas d'une cristallisation en couche sur paroi froide. Si le soluté cristallise à partir d'un mélange (soluté fondu et impuretés), les trois étapes sont a priori à prendre en compte dans la croissance. Dans le modèle du film, les étapes de transfert de matière et d'intégration sont combinées dans une seule équation :

$$\frac{dm}{dt} = k_G \cdot S_e \cdot (c - c_{eq})^g \quad (I.26)$$

Avec

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_i} \quad (I.27)$$

Où k_d et k_i sont respectivement les coefficients de transfert de matière et d'intégration, S_e est la surface et g l'ordre de la cinétique de croissance global.

Toutefois, les vitesses de croissance sont généralement suffisamment faibles pour que l'étape d'intégration ne soit pas limitante ; la plupart des modèles considèrent en effet que l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface cristal solution.

c.2) Modèles décrivant la vitesse de croissance de la glace

Il s'agit ici de comparer quelques modèles mathématiques décrivant la vitesse de croissance de la glace. Ces modèles diffèrent selon la manière avec laquelle les cristaux de glace sont obtenus. Fernandez et Barduhn ont mesuré la vitesse de croissance des cristaux de glace sur un capillaire pour des solutions eau-NaCl de différentes concentrations (Fernandez et Barduhn, 1967).

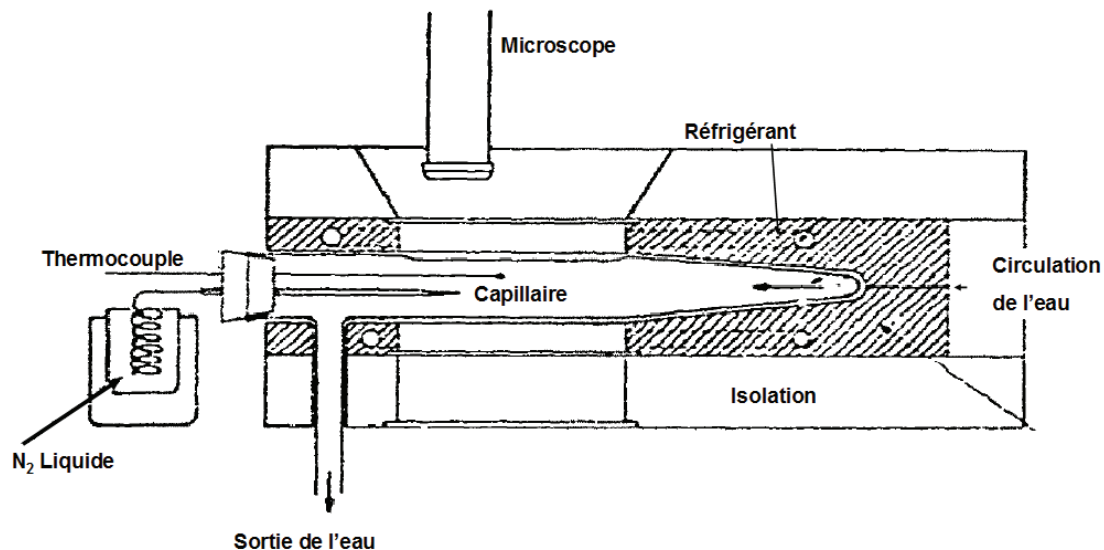


Fig. I.12 : Cellule utilisée pour la mesure de la vitesse de croissance

Le modèle est exprimé en fonction de la vitesse d'écoulement V et du degré de sursurcoolissement comme suit :

$$V_{cr} = a \left(\frac{1}{1+b} \right) V^{1/2} \Delta T^{3/2} \quad (I.28)$$

a et b sont des coefficients cinétiques, b dépend de la concentration de la solution.

Pour des solutions eau-NaCl statiques sur-refroidies, Huang et Barduhn (1985) ont constaté que la courbe donnant l'évolution de la vitesse de croissance d'un cristal en fonction de la concentration en sel, à sur-refroidissement ($T - T_{eq}$) donné, présentait un maximum : la vitesse de croissance augmente rapidement lorsque la concentration massique en NaCl passe de 0 à 1%, puis elle diminue ensuite régulièrement lorsque les solutions deviennent plus concentrées. Ces résultats traduisent la compétition entre deux phénomènes opposés affectant simultanément la vitesse de croissance de la glace : (1) le rejet des sels à l'interface qui diminue le degré local de sur-refroidissement et induit une diminution de la vitesse de croissance d'autant plus élevée que la concentration en sel de la solution est plus élevée et (2) la convection naturelle (cf. § I.2.3.c) qui favorise les transferts de chaleur et de matière et entraîne une augmentation de la vitesse de croissance. L'augmentation observée pour des teneurs massiques en NaCl comprises entre 0 et 1 % est expliquée par l'apparition des courants de convection qui améliorent les transferts thermiques. La vitesse de croissance diminue aux fortes concentrations lorsque le rejet du sel prend le pas sur la convection.

Les auteurs ont confirmé le rôle joué par la convection naturelle de deux façons. Expérimentalement, ils ont effectué une série d'essais en imposant une agitation forcée. Si l'agitation est suffisante, la vitesse de croissance décroît sur tout le domaine de concentration étudié et la courbe ne présente plus de maximum (à vitesse d'agitation et sur-refroidissement donnés). Les auteurs ont également modélisé les essais en statique à l'aide des équations de Navier Stokes. Sans convection naturelle, la vitesse de croissance diminue sur tout le domaine. En introduisant la convection naturelle dans le modèle, la courbe donnant la vitesse de croissance en fonction de la concentration en sel présente un maximum. L'expression analytique trouvée confirme donc bien les tendances observées mais les vitesses calculées sont inférieures d'environ un ordre de grandeur par rapport aux vitesses mesurées.

En étudiant la vitesse de croissance d'une couche de glace sur un tube cylindrique à partir de solutions salées dans un milieu agité, Kim et coll (2003), ont établi le modèle suivant :

$$V_{cr} = 3,7 \cdot 10^{-6} (T - T_{int})^2 \quad (I.29)$$

T est la température de la solution et T_{int} est la température à l'interface supposée égale à la température d'équilibre. Les limitations de transfert de matière sont négligées.

Wey (1970) a supposé que la différence de concentration du sel est la force motrice et a exprimé la vitesse de croissance par :

$$V_{cr} = \frac{1}{\rho_2 \left[\left(\frac{C_{int}}{\rho_1 k_G} \right) + \frac{1}{k_c} - \left(\frac{dc}{dT} \right)_{eq} \left(\frac{\Delta H_c}{h} \right) \right]} (C_{int}(T) - C) \quad (I.30)$$

Où $C_{int}(T)$ est la concentration du soluté à l'interface, supposée en équilibre avec la température de la solution et C est la concentration uniforme de la solution ; k_G est le coefficient de transfert de masse et k_c est un paramètre cinétique ; ΔH_c est la chaleur latente de cristallisation et h est le coefficient de transfert thermique ; ρ_1 et ρ_2 sont respectivement la densité de la glace et de la solution.

L'équation est développée pour une suspension de cristaux de glace dans une solution surrefroidie, elle peut être utilisée pour la croissance de couche de glace.

1.2.2 Aspects thermodynamique

Avant de décrire l'équilibre thermodynamique entre la glace et l'eau de mer, rappelons quelques propriétés physiques de la glace.

a) Structure moléculaire de la glace

La molécule d'eau contient deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. Chaque atome d'oxygène forme deux liaisons covalentes avec ses deux atomes d'hydrogène et deux ponts hydrogène avec les atomes d'hydrogène de molécules adjacentes. L'atome d'oxygène est centré dans une structure presque tétraédrique (figure I.13)

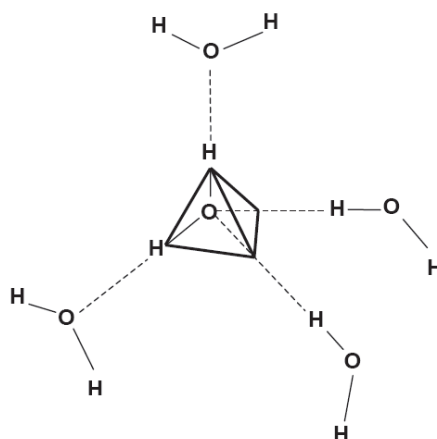


Fig. I.13: Structure cristalline de la glace (Garcia, 2004)

A la pression atmosphérique, le cristal de la glace a une structure hexagonale compacte Ih. Cette structure présente une faible compacité, et la densité de la glace ordinaire est inférieure à celle de l'eau (917 kg/m^3 pour de la glace pure à 0°C , pression atmosphérique normale).

b) Équilibre thermodynamique solide liquide

L'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et solide est décrit par un diagramme de phase. C'est une représentation graphique qui montre les régions de coexistence des phases en fonction des variables d'état. Le plus simple est le diagramme binaire isobare qui relie la température à la composition de l'équilibre.

La figure I.14 présente le diagramme d'équilibre isobare eau NaCl.

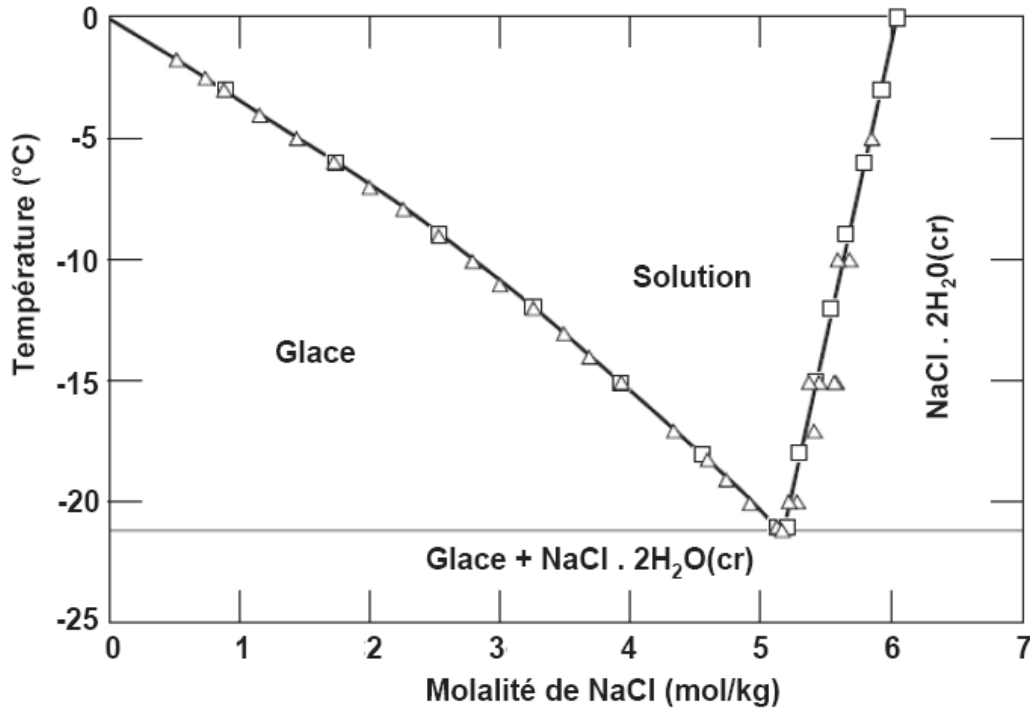


Fig. I.14: Diagramme d'équilibre eau NaCl (Marion, 1995)

Le liquidus est donnée par la loi de Van't Hoff pour les solutions diluées :

$$\ln C = \frac{\Delta H_f}{RT} \left(\frac{T}{T_f} - 1 \right) \quad (\text{I.31})$$

Avec ΔH_f la chaleur latente de fusion et T_f la température de fusion.

La température d'équilibre liquide solide de la solution Eau - NaCl peut être décrite par une expression empirique (Marion, 1995):

$$\theta = -0.13 - 2.978C_m - 0.211C_m^2; R^2=1 \quad (\text{I.32})$$

Où θ est la température (°C) et C_m est la molalité de la solution (mol NaCl/kg d'eau).

Selon le diagramme thermodynamique eau-NaCl qui est un diagramme à simple eutectique, les cristaux de glace qui se forment sont purs, tant que l'eutectique n'est pas atteint. Avec l'eau de mer, qui constitue un système plus complexe, d'autres eutectiques peuvent être atteints plus rapidement (pour plus de détails, cf thèse Rich, 2011). La première ligne eutectique que l'on rencontre en congelant l'eau de mer est la ligne correspondant au dépôt conjoint de glace et de mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O}$) à $-8,2^\circ\text{C}$. Il n'a pas été rapporté l'existence de solutions solides entre la glace et les sels

ou ions présents dans l'eau de mer (Eicken, 2003). Les contraintes de taille et de charge électrique rendent impossible toute incorporation par substitution ou par insertion dans le réseau cristallin, à l'exception de quelques ions comme la fluorine et l'ammonium, qui sont des ions très minoritaires dans l'eau de mer ; les ions majoritaires (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ne peuvent pas être incorporés. Il suffit donc de rester à une température supérieure à la ligne eutectique la plus élevée en température (glace-mirabilite $-8,2^\circ\text{C}$) pour former de la glace pure, selon la thermodynamique.

1.2.3 Aspects cinétiques

a) Microstructure de solidification

Bien que, selon la thermodynamique, les cristaux formés soient purs, des impuretés peuvent être incorporées dans le réseau cristallin pour des raisons cinétiques. Il n'existe pas de solutions solides entre la glace et les impuretés présentes dans l'eau de mer. Des ions peuvent être éventuellement incorporés dans le réseau, lors de la croissance. Mais la principale source de pollution de la glace proviendra de l'incorporation de poches de solution dans la glace.

L'incorporation peut s'expliquer par la microstructure de la couche cristalline présentant des espaces interstitiels où le liquide peut être piégé.

L'interface liquide-solide présente différentes morphologies selon la vitesse de croissance, le gradient thermique appliqué et la concentration des impuretés.

Dans un milieu pur, l'origine de la déstabilisation de l'interface est seulement thermique. L'interface est plane si le gradient de température devant le front de solidification est positif (c'est le cas de la couche glace formée à la surface des lacs) (Eicken, 2003). Si le gradient est négatif (croissance libre des cristaux dans une solution surrefroidie) l'interface sera instable faisant apparaître des cellules ou dendrites.

Dans un milieu fondu impur, à concentration initiale et gradient thermiques constants, le front reste stable tant qu'on ne dépasse pas une valeur critique de la vitesse de croissance (Fig. I.15).

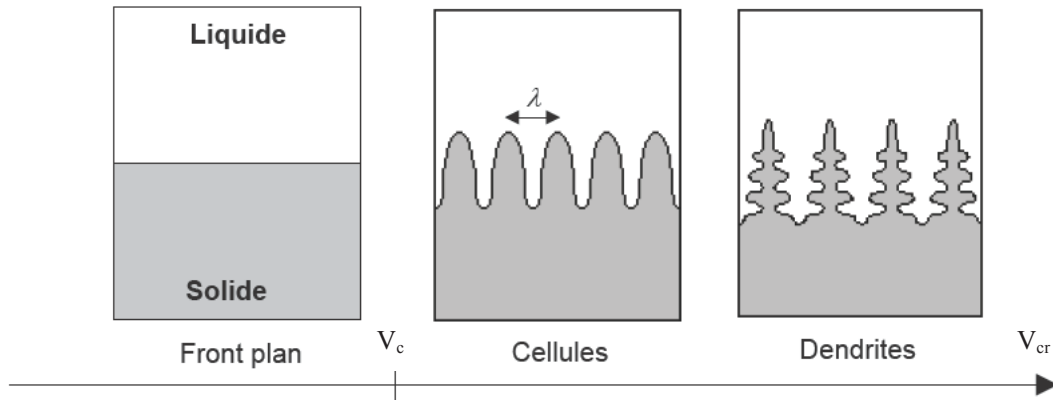


Fig. I.15: Représentation schématique des différentes morphologies d'interface en fonction de la vitesse de croissance. (Reinhart, 2006)

L'origine de l'instabilité morphologique dans le cas d'un milieu impur et avec un gradient de température positif est expliquée selon Rutter et Chalmer (1953) par la surfusion de constitution.

L'instabilité morphologique se produit si la température réelle appliquée du liquide adjacent à l'interface T_{ap} est inférieure à la température d'équilibre T_{eq} .

La figure I.16 illustre les profils de température réelle dans la solution et celle correspondante à l'équilibre thermodynamique. Selon Rutter et Chalmers la morphologie de l'interface change d'une structure plane vers cellulaire si la condition suivante est vérifiée :

$$\frac{\partial T_{ap}}{\partial x} \leq \frac{\partial T_{eq}}{\partial x} \quad (I.33)$$

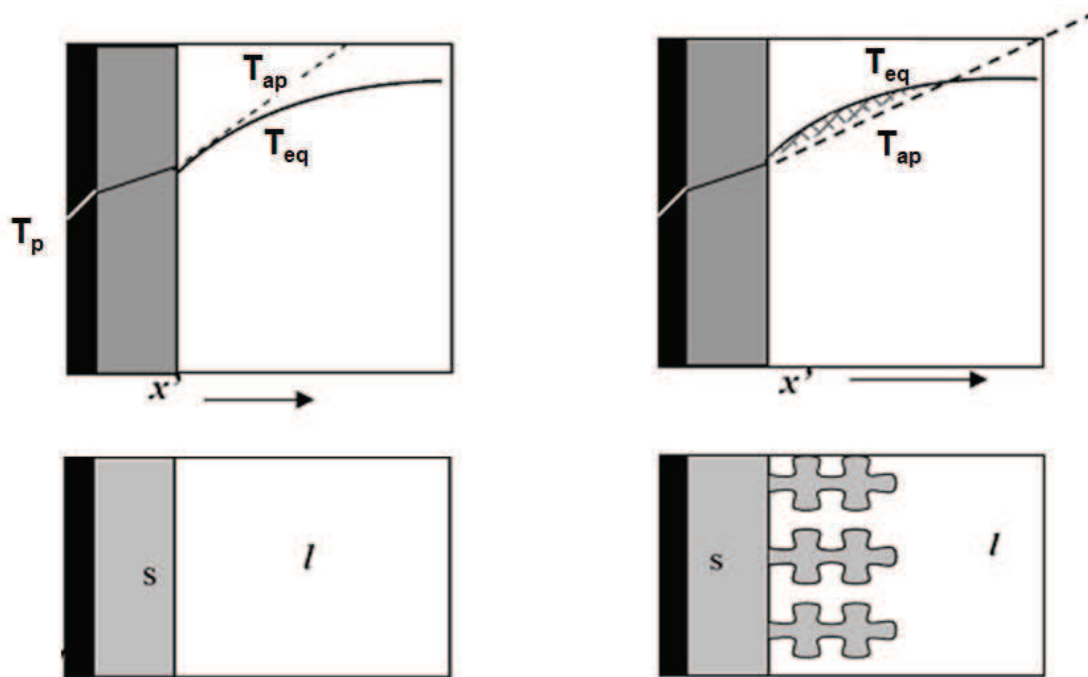


Fig. I.16: Représentation de la surfusion de constitution, à gauche : surface plane, à droite : croissance dendritique (Drini, 2006)

La morphologie de l'interface se réajuste d'une structure plane vers cellulaire vers dendritique, pour éliminer ou réduire la surfusion de constitution. La structure cellulaire peut être évitée en réduisant la concentration des impuretés, ou la vitesse de croissance, ou bien en augmentant la valeur de du gradient thermique (Drini, 2006)

La théorie de surfusion de constitution est développée en considérant la diffusion moléculaire selon une seule direction. Cela est vrai seulement si l'interface est plane. Une interface irrégulière peut engendrer une diffusion latérale ce qui peut altérer la concentration à l'interface (Tiller et coll., 1953)

La théorie de surfusion de constitution considère les propriétés thermodynamiques du liquide et ignore les propriétés thermodynamiques du cristal et la tension de surface à l'interface. L'étude complète de stabilité du front de solidification plan a été réalisée par Mullins et Sekerka (1964) en introduisant la tension interfaciale par la relation de Gibbs – Thomson donnant la température d'équilibre à la courbure de l'interface. Par cette analyse, Mullins et Sekerka affinent le critère de surfusion de constitution et donnent en outre la longueur d'onde au seuil d'instabilité.

b) Modèles décrivant l'incorporation du sel dans la glace

Lorsque la solidification se produit sous des conditions de non équilibre, l'incorporation du soluté est décrite par un coefficient de distribution effective.

$$k_{\text{eff}} = \frac{C_g}{C_s} \quad (\text{I.34})$$

Où C_g et C_s sont respectivement la concentration dans la glace et dans la solution.

Plusieurs études ont été présentées pour relier ce coefficient aux différents facteurs, notamment à la vitesse de croissance.

Dans un régime diffusionnel, Burton, Prim et Slichter (1953) ont développé une expression analytique de k_{eff} de la forme :

$$k_{\text{eff}} = \frac{k^*}{k^* + (1 - k^*) \exp(-V_{\text{cr}} \delta / D)} \quad (\text{I.35})$$

Où :

V_{cr} est la vitesse de cristallisation linéaire (m/s) ;

δ est l'épaisseur du film (m) ;

D est le coefficient de diffusion (m^2/s) ;

k^* est le coefficient de partition à l'équilibre. k^* peut être considéré comme la valeur de k_{eff} lorsque la vitesse de croissance tend vers 0.

Dans l'expression précédente, l'effet de la convection est exprimé par l'épaisseur de la couche limite δ . Plus la convection est forte, plus la couche limite devient mince.

En augmentant la vitesse de cristallisation V_{cr} , k_{eff} augmente, et par conséquent l'efficacité de la séparation diminue, selon le modèle BPS (Arkenbout, 1995)

L'expression précédente peut être écrite sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{k_{\text{eff}}} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{k^*} - 1\right) - \left(V_{\text{cr}} \frac{D}{\delta}\right) \quad (\text{I.36})$$

Les valeurs de D/δ et k^* peuvent être obtenues en traçant $\ln((1/k_{\text{eff}})-1)$ en fonction de la vitesse de croissance du cristal V_{cr} , dans les mêmes conditions d'agitation. Ce résultat a été présenté par plusieurs auteurs.

Zharinov et coll. (1974) ont appliqué ce modèle à la cristallisation en couche de la glace à partir des solutions de chlorure de sodium, à différentes vitesses de cristallisation et concentrations, et à forte agitation de la solution. Le coefficient de

distribution de ce système eutectique (Eau–NaCl) dépend fortement de la concentration et de la vitesse de croissance. Les valeurs de k_{eff} , variant entre 0,0001 et 1, sont obtenues à partir des concentrations de chlorures de sodium entre 0,0025 et 0,38 % en masse, et des vitesses de croissances linéaires entre $0,3 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-5}$ m/s. les tracés de $\ln((1/k_{\text{eff}})-1)$ en fonction de V_{cr} ne sont pas des droites, résultant d'une variation des valeurs de D/δ avec la vitesse de croissance à grandes concentrations. La figure I.17 montre le tracé de $\ln((1/k_{\text{eff}})-1)$ en fonction de V_{cr} relatif au travail de Cox et Weeks (1975), pour des glaces de structure cellulaire formées dans des solutions d'eau de mer.

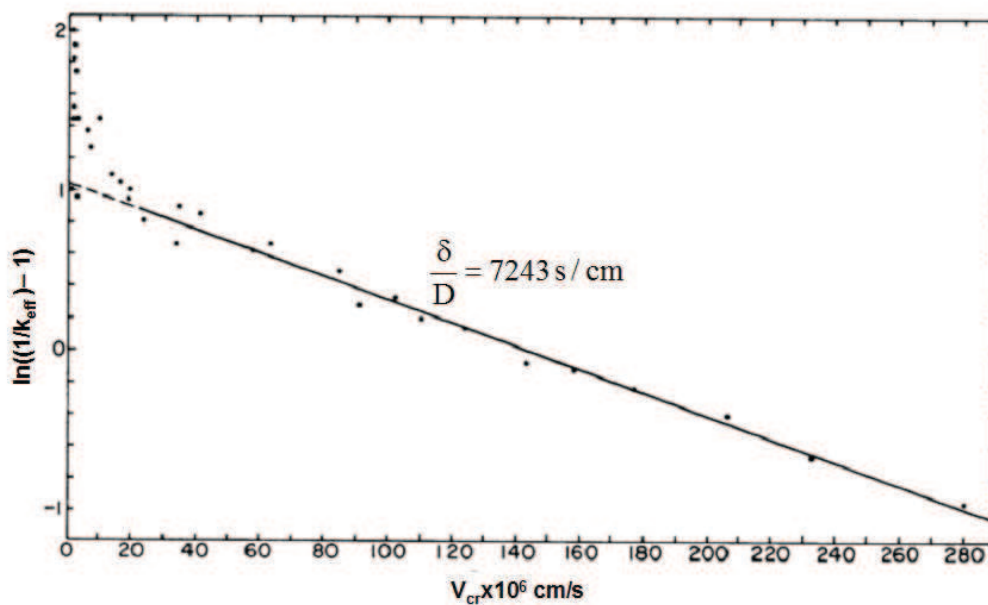


Fig. I.17: Tracé de $\ln((1/k_{\text{eff}})-1)$ en fonction de la vitesse de croissance (Cox et Weeks, 1975)

La dérive des valeurs de $\ln((1/k_{\text{eff}})-1)$ à faible vitesse de croissance, est due à une stabilité de l'interface glace- solution (changement de structure).

Cox et weeks ont présenté par ailleurs en intégrant les travaux de Nakawo et Sinha (1981), les expressions suivantes de k_{eff}

$$k_{\text{eff}} = \frac{0.26}{0.26 + 0.74 \exp(-7243 \times V_{\text{cr}})} ; V_{\text{cr}} > 3.6 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1} \quad (\text{I.36})$$

$$k_{\text{eff}} = 0.8925 + 0.0568 \ln V_{\text{cr}} ; 3.6 \times 10^{-5} \geq V_{\text{cr}} \geq 2 \times 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1} \quad (\text{I.37})$$

$$k_{\text{eff}} = 0.12 ; V_{\text{cr}} < 2 \times 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1} \quad (\text{I.38})$$

Selon Terwilliger et Dizio (1970), il y a un désaccord considérable dans la littérature sur la vraie dépendance de k_{eff} avec la vitesse de croissance. La concentration dans le solide peut différer à même vitesse de croissance si la quantité formée est différente. Selon eux, k_{eff} est une mesure passive du processus de rejection et non un facteur de contrôle.

c) Effet de la convection.

La dynamique du fluide a une influence sur la croissance de la glace et sur la morphologie du cristal. En absence d'agitation, les gradients de concentration et de température dans la solution induisent des gradients de densité, ce qui provoque des courants de convection. Les gradients de température proviennent des conditions aux limites imposées et de la chaleur latente dégagée par la glace. Les gradients de concentration sont dus aux rejets du soluté à l'interface.

Les courants de convection ont un effet significatif sur la vitesse de croissance, mais peuvent aussi influencer l'incorporation dans le solide en agissant sur la concentration à l'interface, d'une part, et sur la structuration du cristal d'autre part. Cet effet est difficile à décrire car la forme des courants de convection dépend des gradients de densité de la solution (due aux variations de température et de concentration) et de la géométrie dans laquelle se fait la cristallisation (Huppert et Worster, 1985). D'une façon générale, et quel que soit la géométrie, un fluide chaud tend à monter vers le haut, tandis qu'un fluide froid tend à couler en bas de l'enceinte. L'interaction d'un fluide chaud avec le front de congélation provoque la fusion de ce dernier. Cette situation a pour résultat la formation d'une interface solide – liquide plane (Gilpin, 1976). En revanche, la solution de forte salinité rejetée à l'interface est lourde, et tend à couler au fond de la cuve contenant la solution.

Analysons la convection pour deux géométries différentes : paroi horizontale et paroi verticale. Dans le cas où la solidification se produit sur une paroi horizontale et si la solution est au dessus, le sel rejeté reste à l'interface, donnant lieu à un gradient de concentration stable (régime diffusionnel) (Geoffroy et coll., 2005).

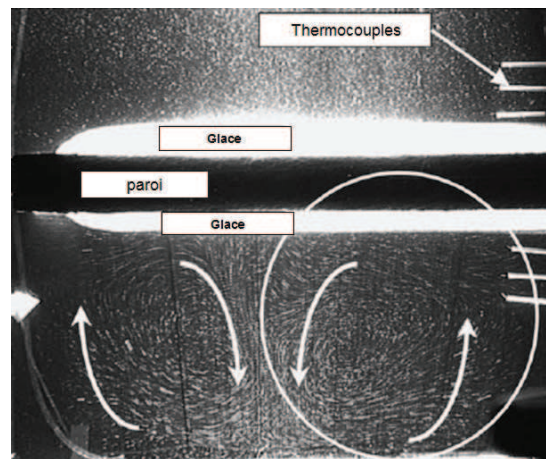


Fig. I.18: Écoulement par convection naturelle lors de la congélation à partir d'une solution de NH_4Cl visualisé par tomographie, 26 minutes après le début de l'expérience (Geoffroy et coll., 2005)

La figure I.18 montre la structure de la phase liquide visualisé par tomographie pour deux fronts de solidification qui se situent au dessus et au dessous de la solution. Vu que les gradients de température et de concentration sont stables dans la région supérieure de la paroi horizontale, le transfert de matière et de chaleur est régi seulement par la diffusion, tandis que les gradients de température et de concentration instables dans la région inférieure, donnent naissance à la convection naturelle.

Lors de la congélation dans une configuration verticale (Tanny, 1995 ; Nishimura et coll., 1998), un profil de concentration dans la solution est initialement établi, donnant lieu à deux régions différentes. La région supérieure de concentration faible est caractérisée par un gradient de concentration stable et gradient de température instable. La région inférieure de forte concentration régie par la convection thermique. Au cours de la solidification, la position de la frontière entre les deux régions bouge vers le bas et une circulation se met en place dans la région supérieure. Les courants chauds provenant de la paroi chaude interagissent avec la couche et conduisent à une couche de glace de forme conique (figure I.19).

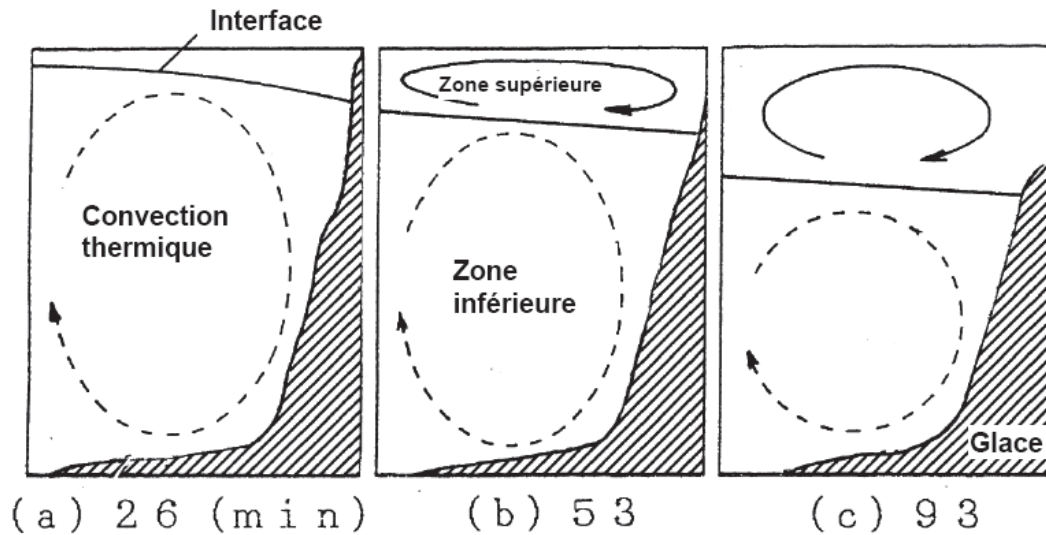


Fig. I.19: Forme de l'interface et écoulement dans liquide en fonction du temps. ($C_{\text{NH}_4\text{Cl}}=25\%$, gradient thermique appliqué $\Delta T=26,9^\circ\text{C}$) (Nishimura et coll., 1998)

On voit donc que la convection influence l'écoulement de la solution, et modifie la distribution de concentration le long de l'interface glace solution. L'incorporation est par conséquent influencée. Inversement, la morphologie d'interface (irrégularité, dendrites) peut influencer l'écoulement dans la solution (Geoffroy et coll., 2005 ; Coriell et coll., 1998)

1.2.4 Purification par ressuage

La pureté des produits issus de la cristallisation en milieu fondu est affectée par les inclusions et par le liquide adhérent à la surface après séparation solide liquide. Les inclusions ont une température de fusion inférieure à celle du produit pur. Un léger chauffage permet de fondre ces zones impures, qui seront diluées par le produit pur et évacuée par drainage sous l'effet de la gravité. Le ressuage est possible pour une suspension de cristaux, cependant il est plus efficace pour une couche cristalline (Ulrich et Büla, 2002). La figure I.20 montre la composition d'une couche issue de la cristallisation en milieu fondu et la nature des différentes impuretés présentes.

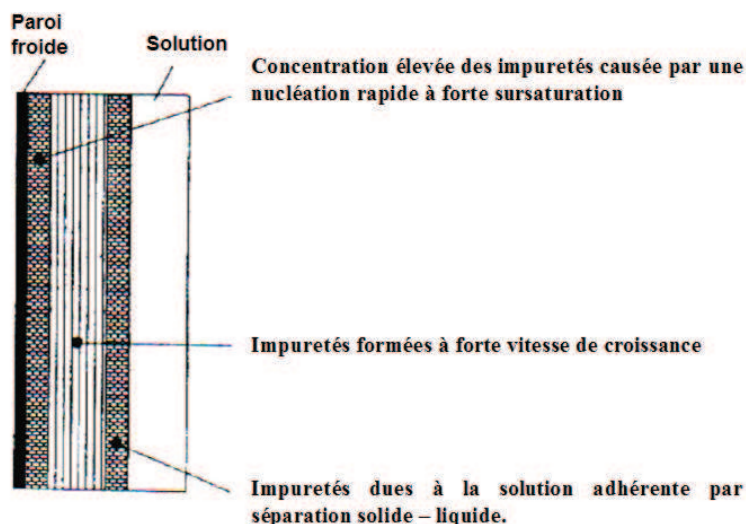


Fig. I.20: Nature des inclusions dans la couche cristalline (Ulrich et Bülau, 2002)

Le liquide adhérent à la surface peut être traité par lavage et/ou ressuage, tandis que les impuretés situées à l'intérieure, ne peuvent être traitées que par ressuage. En ce qui concerne les impuretés dues à la nucléation, un ensemencement contrôlé ou le déclenchement de la nucléation par des ultrasons permet d'abaisser voire éliminer cette fraction d'impureté de la couche.

Le chauffage de la couche est effectué par la même paroi sur laquelle s'effectue la cristallisation. Cependant d'autres travaux ont montré la possibilité d'effectuer le ressuage en agissant sur la température de l'extérieure de la couche (Kim et Ulrich, 2002). Les auteurs ont utilisé une cuve supplémentaire pour réaliser le ressuage. Ainsi, la couche récupérée après cristallisation du Caprolactam est transportée vers une cuve de ressuage, et la température de ressuage est réglée par la température du réfrigérant qui circule dans la paroi de cette cuve. Le degré du sur-chauffage appliqué (différence entre la température de ressuage et la température de fusion) est entre 4 et 20K.

Chianese et coll. (2001) ont expérimenté une centrifuge à température contrôlée pour la purification des pastilles du Caprolactam. Deux types de pastilles ont été utilisées : une, produite à partir d'un mélange eau-Caprolactam, et l'autre provient d'une usine industrielle contenant des impuretés organiques. La purification par cette technique montre des résultats meilleurs par rapport au ressuage ordinaire.

Le ressuage est accompagné d'une perte du produit pur. Cette perte est proportionnelle à la concentration initiale et la nature du produit. Beier et coll (2007) ont montré que pour une eau de concentration initiale de 3g/L (NaCl), l'élimination de 80% des sels est possible par la fusion de 9% de la glace. Et pour des concentrations de 20g/L, 80% d'élimination des sels est possible après la fusion de 27% de la glace produite.

La purification des couches cristallines des impuretés se fait selon un drainage par gravité ou bien par migration sous l'effet d'un gradient thermique. Le premier cas est favorisé lorsque les inclusions forment un réseau de poches interconnectées (Cox et weeks, 1975). L'échappement des inclusions vers la surface de la couche est facilité par des craquelures ou des canaux entre les poches de solution.

Sous l'effet d'un gradient thermique, un processus de migration des poches de solution peut s'opérer selon trois étapes (Arkenbout, 1995): (a) cristallisation de l'extrémité froide de l'inclusion, (b) diminution du volume de l'inclusion et augmentation de la concentration, et (c) fusion de l'inclusion à l'extrémité chaude, par conséquent la concentration diminue pour atteindre l'équilibre. (Voir fig. I.21)

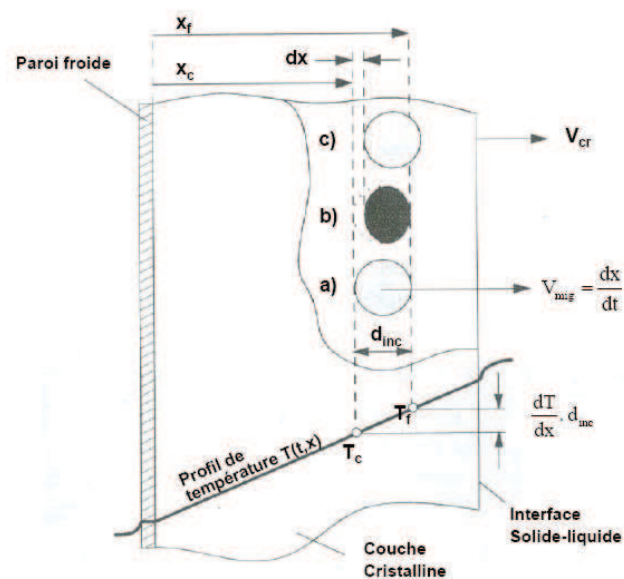


Fig. I.21: Processus de migration des inclusions dans une couche cristalline (Scholz et coll. 1993)

La migration peut avoir lieu selon le même principe pendant la croissance. Kim et Ulrich (2001) ont observé ce phénomène mais en appliquant des gradients de température entre les côtés froids et chauds de l'ordre de 44 K. La migration des

poches de saumure dans la glace a été également observée par plusieurs auteurs (Whitman 1926, Untersteiner 1968, Nakawo et Sinha 1981). Elle se produit vers la surface de la glace qui est en contact avec l'eau de mer.

I.3 Procédé de la cristallisation en milieu fondu sur paroi froide.

Puisque notre objectif est le développement d'une unité de dessalement par congélation sur paroi froide utilisant la technique de la cristallisation en milieu fondu, une revue des procédés existants est nécessaire pour analyser et comparer leurs fonctionnement durant l'étape de cristallisation et de ressuage. On va se limiter, ici, à la description des installations les plus importantes.

La figure I.22 détaille les procédés existants pour la cristallisation en milieu fondu sur paroi froide.

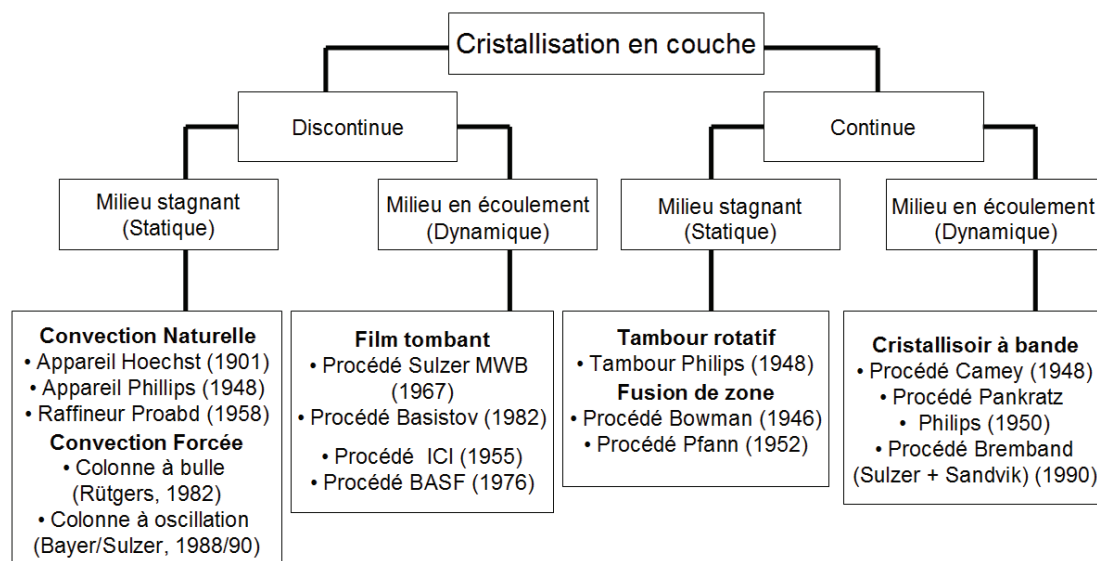


Fig. I.22: principaux procédés appartenant à la cristallisation en milieu fondu en couche (Özoguz, 1992)

I.3.1 Procédés discontinus

a) Raffineur Proabd

La figure I.23 montre un schéma du raffineur Proabd commercialisé par BEFS. Il s'agit d'une cuve rectangulaire contenant des échangeurs de chaleurs en tubes ou bien des surfaces plates. Toutes les étapes nécessaires pour la purification sont menées

dans le même dispositif (cristallisation, drainage, ressuage et fusion). Ce raffineur est divisé en segments de différentes hauteurs pour récupérer le liquide issu du ressuage dans chaque segment. Cela évite que le liquide drainé pendant l'étape de ressuage ne traverse toute la couche (Arkenbout, 1995).

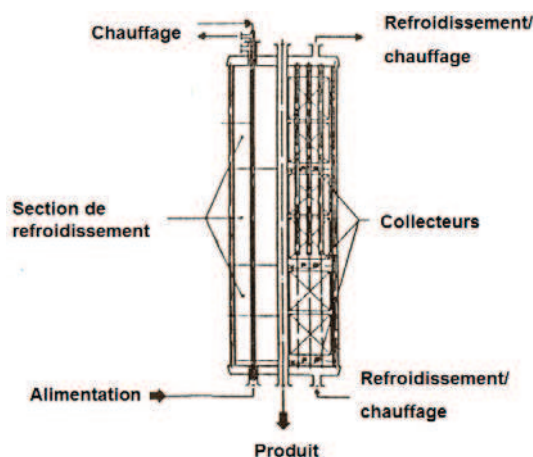


Fig. I.23: Cristalliseur Proabd (Arkenbout, 1995)

Vu que ce procédé est opéré en statique, la vitesse de croissance doit être faible pour obtenir une bonne efficacité. Cela conduit à des cycles relativement lents. L'avantage du procédé réside dans sa simplicité et son automatisation facile (Klein et coll., 1994) A l'heure actuelle, le raffineur Proabd est utilisé pour la purification du p-nitrochlorobenzène, p-di chlorobenzène, di chloronitrobenzène, acide monochloracétique, naphthalène, phénol, anthracène et autres.

b) Colonne à bulle

La colonne à bulle développée par la compagnie Rüttgers est l'un des dispositifs efficaces pour la cristallisation en couche (Stolzenberg et coll., 1983). La cristallisation dans une colonne à bulle est conduite en mode discontinu. Le milieu fondu à traiter est introduit à l'intérieur des tubes et il est agité par des bulles de gaz inertes. Les bulles sont introduites en haut d'un tube central mince, et sortent en bas du cristalliseur (Voir figure I.24). Les bulles en ascension contribuent à l'agitation réduisant ainsi, les gradients de concentration dans la solution. La colonne à bulle est largement utilisée dans l'industrie chimique et biochimique et plusieurs auteurs ont suggéré cette géométrie pour le traitement des eaux résiduaires (Shirai et coll., 1999 ; Wakisaka et coll., 2001)

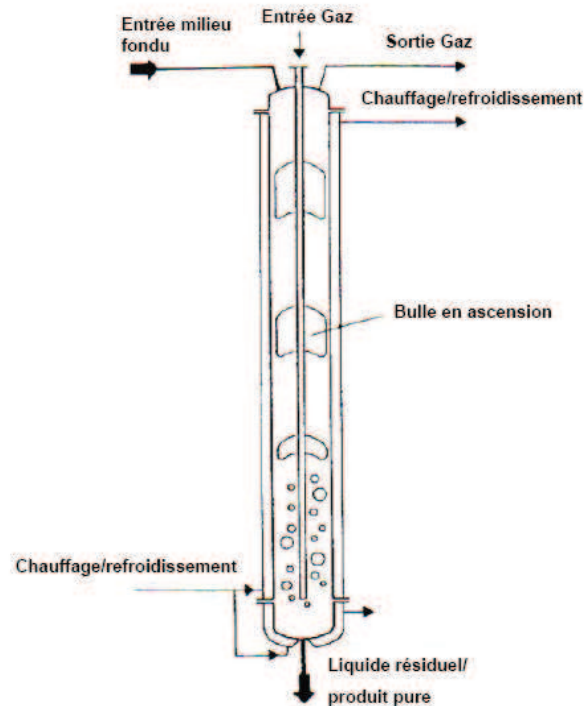


Fig. I.24: Schéma d'une colonne à bulle (Ulrich et Bülau, 2002)

c) Le procédé MWB de Sulzer

Le procédé Sulzer est opéré en mode discontinu avec une circulation de la solution pour favoriser le transfert de matière. Il se compose d'un grand nombre des tubes placés dans une cuve. Contrairement au procédé Proabd, la formation de la couche se fait à l'intérieure des tubes. Une pompe est utilisée pour circuler le produit fondu à l'intérieure des tubes sous forme d'un film ruisselant sur la couche cristalline déjà formée. Le réfrigérant, circule à l'extérieur des tubes. Une circulation forte du réfrigérant et la distribution uniforme à travers les tubes permettent un contrôle précis de la rampe de température, particulièrement important pendant le ressuage.

Parmi une multitude de produit purifié par ce procédé, on peut citer : le bisphénol, l'acide benzoïque, le Caprolactam, le di et tétra chlorobenzène, le p-xylène, le phénol, l'anthracène, etc...

1.3.2 Procédés continus

Dans les procédés continus, la couche cristalline formée est régulièrement enlevée par un racloir et transportée vers une colonne pour lavage et fusion.

a) Tambour rotatif

Il consiste en un cylindre horizontal, refroidi à l'intérieur par un réfrigérant. Le tambour est immergé dans le milieu fondu et tourne avec une vitesse constante. L'agitation de la solution est assurée par un agitateur installé à côté du front de cristallisation. A la fin de la cristallisation, le produit est récupéré par raclage de la couche ou bien en chauffant à l'aide d'un radiateur adjacent au tambour. Le ressuage peut être conduit dans cette installation par un radiateur supplémentaire, en fondant une fraction de la couche cristalline.

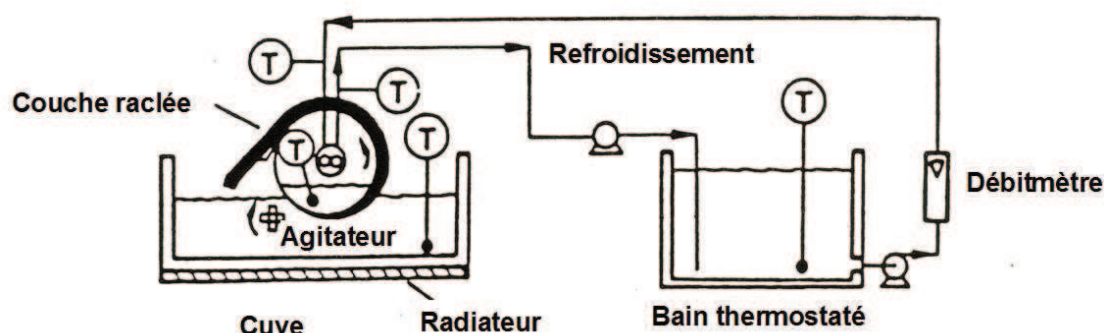


Fig. I.25: Schéma du cristalliseur à tambour rotatif (Ulrich, 1992)

Le cristalliseur à tambour rotatif a montré des résultats intéressants pour la séparation des produits organiques tel que pour les systèmes naphthalène – acide benzoïque, bêta naphthol-naphthalène, p-xylène-m-xylène, eau – chlorure de sodium (Chaty et O'Hern, 2004). Ce dispositif a été utilisé par Garcia (2004), pour l'étude de la congélation comme technique de traitement des eaux usées et le dessalement de l'eau de mer. Les expériences de la congélation réalisées par l'auteur ont été effectuées pendant 40 min avec une vitesse de rotation du tambour de 90 tr/min. La température du liquide frigorigène circulant dans la paroi du tambour est toujours constante durant les manipulations et égale à -7°C . L'ensemencement de la paroi du tambour est réalisé par condensation et cristallisation de fines gouttelettes de l'eau atmosphérique.

Les résultats ont montré que la congélation permet l'épuration parfaite de ces eaux, car la teneur des polluants est faible. Cependant pour le dessalement de l'eau de mer, quatre cycles sont avérés nécessaires dans ces conditions pour obtenir la salinité souhaitée ($<0,5\text{g/l}$).

b) Procédé Bremband

Le procédé Bremband (Hünken et coll., 1991) est un procédé continu de cristallisation en couche à contre courant. La cristallisation se fait sur une bande en acier inclinée d'un angle (de 0° à 45°) par rapport à l'horizontale. La bande est refroidie en bas par des sections de refroidissement ($Z_1 - Z_4$) pour obtenir un profil de température optimal sur la zone de cristallisation, et bouge dans la direction opposée du liquide (figure I.26). Deux cuves sont fixées aux extrémités du convoyeur, une pour fondre les cristaux raclés du tambour supérieur, et la deuxième pour récupérer la solution concentrée résiduelle.

La purification par ressuage est possible en réglant la température de Z_1 à un niveau élevé. Et pour le lavage, le produit fondu est reconduit à la position d'alimentation.

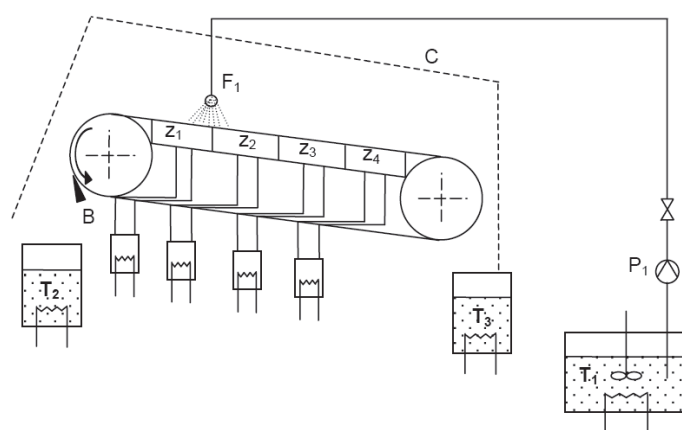


Fig. I.26: Procédé continu Bremband

Conclusion

D'après cette étude bibliographique il semble que l'application d'un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation a été limitée par plusieurs facteurs. D'une part, la conduite d'un procédé continu de cristallisation - fusion de glace s'est avérée techniquement difficile. Les opérations liées à la glace (cristallisation, séparation, lavage et fusion) ainsi que celles liées au cycle de réfrigération (particulièrement la compression) ont rendu le procédé plus complexe que les autres méthodes de dessalement. D'autre part le coût d'investissement est élevé en comparaison avec la distillation. La complexité et le coût d'investissement sont deux facteurs donc qui doivent être compensés pour réussir la méthode de congélation.

Outre cela, il faut mettre en avant toutes les avantages de la congélation (Rahman et coll., 2007).

Le procédé par contact indirect semble d'être moins complexe, car les unités de séparation et de lavage de la glace ne sont pas nécessaires. Par conséquent le coût d'investissement décroît considérablement. En plus, les procédés de cristallisation en milieu fondu sont déjà au point et la technologie peut être adaptée pour l'application au dessalement par congélation en couche. Dans ce cas se pose le problème de la qualité de l'eau produite en ce qui concerne la salinité. En fait, pour des raisons cinétiques, l'incorporation des poches de solution est importante pendant la congélation donnant lieu à une forte salinité de la glace fondue. Pour être potable, la glace fondue doit être recristallisée dans un deuxième cycle ou bien traitée par ressuage. Une étude expérimentale de l'effet des paramètres qui régissent la congélation en couche et le ressuage est capitale et sera l'objet du deuxième chapitre.

**Chapitre II- Partie
expérimentale :
Étude de la faisabilité
du dessalement par
congélation**

Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre, une étude expérimentale sur la faisabilité du dessalement de l'eau de mer par congélation. Les essais sont menés à partir de solutions synthétiques représentant la composition de l'eau de mer. Le montage expérimental se compose principalement d'un doigt de gant et d'une cuve en verre. Ce dispositif simple est bien adapté pour une étude expérimentale visant à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Mais la revue bibliographique présentée dans le chapitre I montre également que ce dispositif est peut être aussi le mieux adapté pour une utilisation industrielle. Le dessalement implique deux étapes réalisées successivement : la congélation et le ressuage. Tout d'abord, l'effet des paramètres qui agissent sur la concentration de la glace après congélation pour des solutions salines stagnantes, est présenté. Ensuite, le ressuage qui consiste à purifier la glace polluée par des inclusions est étudié pour des couches de glace de différentes salinités. Un plan d'expériences est proposé pour analyser l'effet des paramètres opératoires sur le ressuage ainsi que pour l'optimisation entre l'étape de congélation et de ressuage. La structure de la glace obtenue après congélation est également observée sous microscope pour expliquer le mécanisme de ressuage. Enfin, des essais de la congélation en mode agité sont menés, pour comparer l'efficacité de dessalement entre les modes statique et agité.

II.1 Matériel et méthodes

II.1.1 Montage expérimental

La figure II.1 présente le montage expérimental utilisé pour le dessalement par congélation. La formation de la couche de glace se produit sur la paroi d'un tube cylindrique vertical en acier inoxydable (1). La solution initiale est introduite dans une cuve double enveloppée en verre (2) qui peut contenir un volume de 0,3 l (photographie du doigt de gant et de la cuve présentée dans l'annexe A).

Deux bains thermostatés sont utilisés, le premier (5) sert à régler la température du tube cylindrique et le deuxième (6) assure le contrôle de la température de la double enveloppe. Un mélange eau - éthylène glycol est utilisé comme réfrigérant dans les deux bains thermostatés. La température de la solution et celles à l'entrée et à la sortie de la double enveloppe de la cuve et du doigt de gant sont mesurées par des sondes

Pt100 et enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition (National Instrument) et d'un ordinateur. L'erreur sur la mesure de la température par la sonde est de $\pm 0,05K$. Les diamètres du tube cylindrique et de la cuve sont respectivement de 2 et 4 cm et conduisent à un espace annulaire de 1cm d'épaisseur. La hauteur du tube couverte par la glace est de 25 cm.

L'extrémité inférieure du tube (voir Fig. II.1) est recouverte du ruban téflon afin d'éviter une cristallisation prématurée dans cette zone.

Une camera vidéo équipée d'un vidéo zoom est fixée horizontalement à quelques centimètres de l'installation, pour le suivi de la croissance de la glace (9).

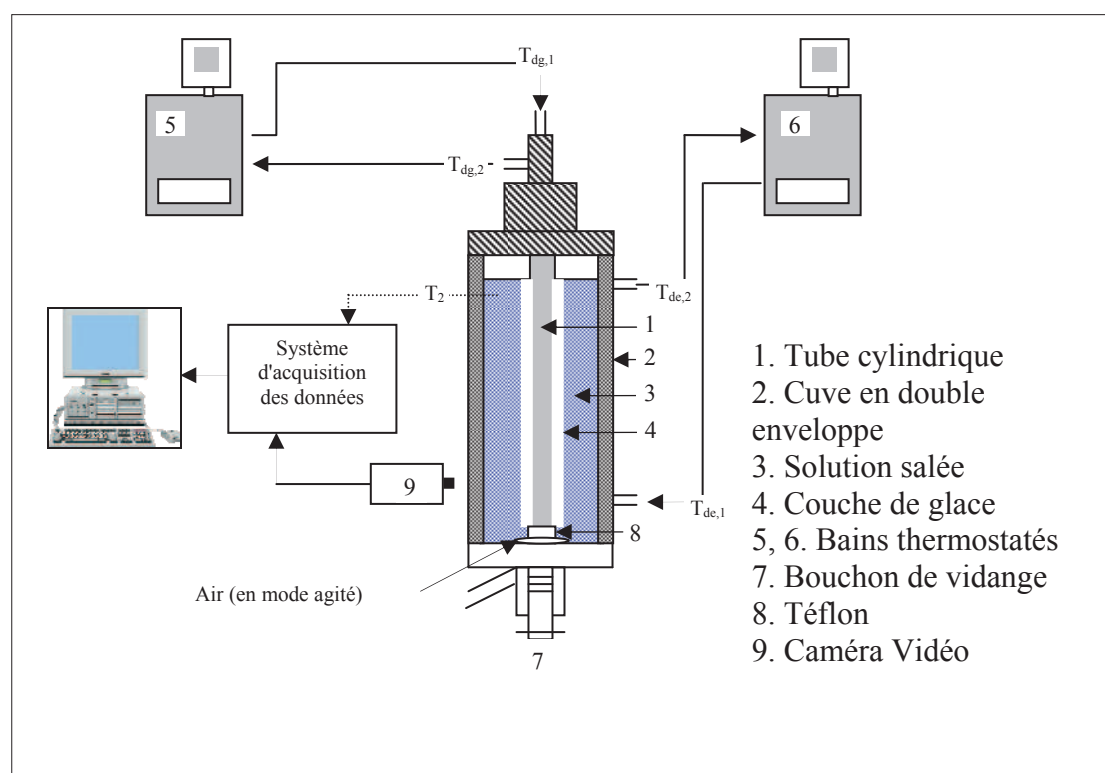


Fig. II.1: Montage expérimental de dessalement de l'eau de mer par congélation.

II.1.2 Procédure expérimentale

a) Étape d'ensemencement :

L'ensemencement de la surface du tube cylindrique par une fine couche de glace est nécessaire pour que la croissance démarre dès le début de l'application de la rampe de refroidissement.

Shirai et coll (1999) ont mis en évidence l'importance de l'ensemencement préliminaire permettant une séparation par congélation des eaux usées plus efficace. Sans ensemencement, un sursurcoolissement important est nécessaire pour initier la

cristallisation. Expérimentalement, nous avons par exemple observé qu'en opérant nos rampes de refroidissement habituelles, la cristallisation n'avait toujours pas débuté avec un sursurcoolissement de 2°C, c'est-à-dire à une température de l'ordre de grandeur de la température finale de la rampe. Pour un sursurcoolissement de 3,5°C, le temps d'induction est encore d'environ 20 min. La nucléation est alors suivie par une croissance très rapide entraînant la formation de dendrites.

Par conséquent, durant tous nos essais, la procédure d'ensemencement suivante est suivie :

Le tube cylindrique, en contact avec l'air est refroidi à -6°C jusqu'au givrage de la surface, ensuite il est introduit quelques secondes dans une burette remplie d'eau distillée. On forme ainsi une couche d'ensemencement uniforme d'une masse d'environ 3g.

b) Étape de la congélation en mode statique

Des solutions synthétiques eau - NaCl de différentes concentrations sont préparées et introduites (300g) dans la cuve en verre et refroidies jusqu'à la température initiale. On règle ensuite la température du tube cylindrique à la température d'équilibre de la solution puis on l'introduit dans la cuve. On lance alors la rampe de refroidissement, l'acquisition des températures et l'acquisition vidéo.

Lorsque la température finale est atteinte, l'étape de congélation est achevée et la solution concentrée en sel est évacuée par la vanne de fond. Finalement, la couche de glace restante est fondue. La saumure évacuée et la solution obtenue par fusion de la glace sont systématiquement pesées et analysées.

c) Étape du ressuage

Le ressuage est une étape effectuée après la congélation et la séparation de la saumure. La couche de glace adhérente à la surface du doigt de gant subit un léger chauffage pour fondre les zones polluées à l'intérieure. Dans notre cas, la température du ressuage désirée est contrôlée par le réfrigérant qui circule dans le doigt de gant. Lors de la vidange de la saumure et de l'égouttage, la température du doigt de gant est maintenue à la température finale de la rampe de congélation. Pour le ressuage, la température du doigt de gant est ensuite, soit augmentée progressivement suivant une rampe donnée, soit réglée à une valeur fixe T_r pendant toute l'étape de ressuage. La double enveloppe de la cuve est, quant à elle, maintenue à 0°C pendant toute la durée

de l'étape de ressuage, quel que soit le mode opératoire adopté. Le liquide qui draine au cours du ressuage est régulièrement prélevé et analysé. La couche finale de glace est enfin fondue totalement en élevant la température du doigt de gant. L'eau douce obtenue est alors recueillie et analysée.

La perte de masse durant le ressuage exprimée en pourcentage est donnée par la relation suivante :

$$\left(\frac{M_r}{M_g + M_r} \right) \times 100$$

Où M_g est la masse de glace obtenue après le ressuage et M_r est la masse du liquide de ressuage.

d) Étape de la congélation en mode agité

Les essais en dynamique sont menés en injectant un flux d'air à travers une spirale en polyéthylène, placée en bas de la cuve dans l'espace annulaire (figure II.1). Le tuyau de 1,5 mm de diamètre intérieur est percé de 4 trous de 0,5 mm. Avant son entrée dans la cuve, l'air est refroidi à travers un serpentin plongé dans un bain thermostaté. La procédure expérimentale est semblable à celle adoptée en mode statique, sauf sur deux points : l'alimentation d'air est ouverte avant le remplissage de la cuve par la solution initiale et la masse de solution initiale utilisée est réduite à 280g à cause de la rétention volumique des bulles d'air. Durant tous les essais en dynamique, des rampes de refroidissement parallèles sont appliquées dans le doigt de gant et dans la double enveloppe afin d'avoir un gradient thermique faible entre les deux.

e) Analyse chimique des échantillons

La concentration des échantillons est déterminée par la méthode gravimétrique. Elle consiste à évaporer un échantillon (environ 1ml) dans une étuve pendant 12h à 90°C. Les capsules vides et celles contenant l'échantillon et l'extrait sec sont pesées par une balance (Sartorius CP225D) de précision (à 0,01mg). La concentration en sel dans l'échantillon est alors donnée par le rapport :

$$C \text{ (g/kg)} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 1000 \quad (\text{II.1})$$

Avec

m_2 , la masse de l'ensemble capsule+extrait sec (g) ;

m_1 , la masse de l'ensemble capsule+ échantillon initial (g) ;

m_0 , la masse de la capsule vide (g).

Nous avons privilégié la gravimétrie plutôt que la mesure de la conductivité vu sa précision. En outre, les échantillons contiennent parfois une quantité de solution insuffisante pour permettre leur analyse par conductivité. C'est en particulier le cas lors de l'étude du ressuage.

f) Analyse en chambre froide

Des échantillons de glace sont coupés minutieusement de la couche adhérente sur le tube cylindrique et transportés dans une boîte isolante vers une chambre froide maintenue à -10°C . La chambre froide est équipée d'un microtome (LEICA 2000R) pour le surfacage de l'échantillon et d'un microscope (LEICA MZ12) Pour la visualisation (figure II.2). Le microscope optique est équipé d'une caméra vidéo et d'un système d'acquisition pour enregistrer les images dans un ordinateur.

Chaque échantillon est collé sur un support métallique par une colle spéciale (CellPath OCT) conçue pour une utilisation à basse température. Puis il est lissé à l'aide du microtome pour avoir une surface plate de l'intérieur de la glace (Nakagawa et coll., 2006).

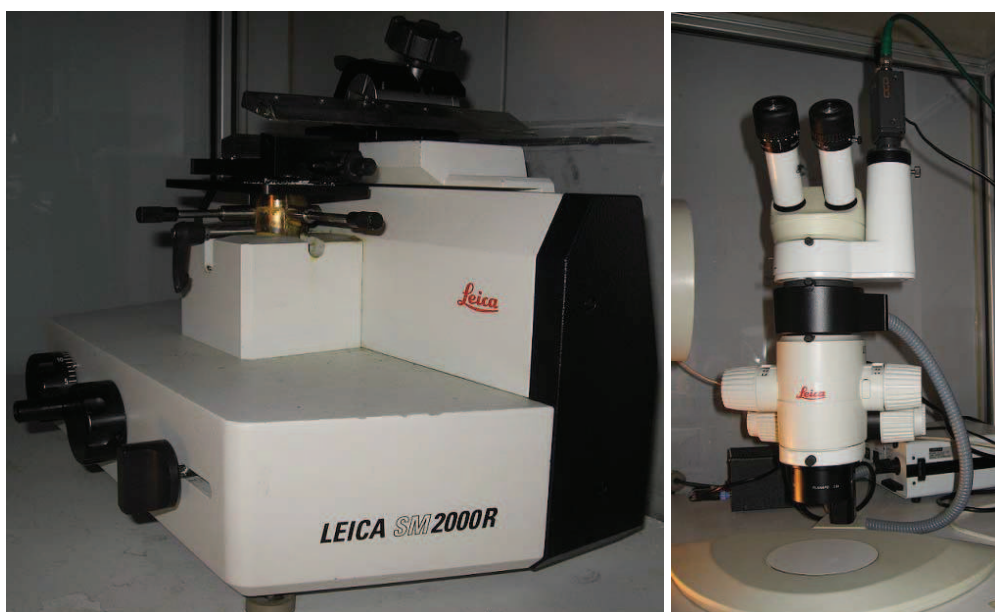


Fig. II.2: Équipement utilisé pour l'observation microscopique. A gauche : le microtome. A droite : le microscope optique équipé d'une caméra.

II.2 Résultats

II.2.1 La congélation en mode statique

L'étape de congélation en mode statique est caractérisée par l'existence des gradients de température et de concentration. Les gradients de concentration dans la solution sont causés par le rejet du sel par la glace, tandis que les gradients thermiques peuvent exister selon nos conditions opératoires.

La figure II.3 illustre les profils de température et de concentration en présence d'un gradient thermique entre la paroi du doigt de gant et de la double enveloppe de la cuve.

A l'interface, on assiste à une augmentation de la température T_{int} par la résistance thermique du solide et la diminution de la température d'équilibre suite à l'augmentation de la concentration.

Pour mener la congélation en suivant l'équilibre thermodynamique il faut diminuer la température progressivement. On appliquera durant tous nos essais dans le tube cylindrique des rampes de refroidissement plus au moins lente.

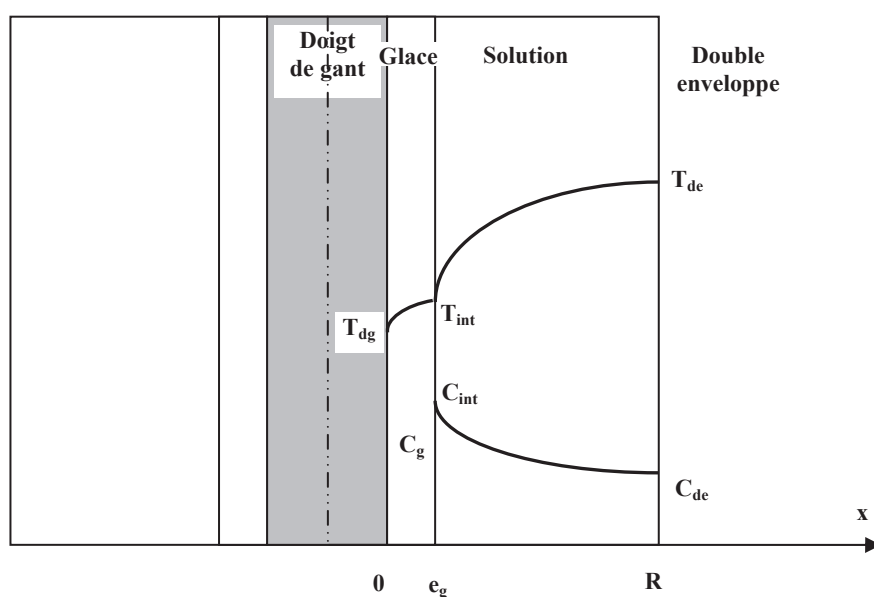


Fig. II.3: Profils de température et de concentration dans le solide et la solution.

L'étape de congélation conduite en mode statique est principalement influencée par trois paramètres (Rich et coll., 2010 ; Mandri et coll., 2010) : la vitesse de croissance, la concentration initiale de la solution et le gradient thermique entre le doigt de gant et la double enveloppe de la cuve. Chaque paramètre est étudié en maintenant constant

les autres paramètres. Cependant, la vitesse de croissance n'est pas un paramètre d'entrée car elle ne peut pas être contrôlée directement au début de la manipulation. Pour effectuer une série d'essais à vitesse de croissance constante, on a choisi de laisser inchangée la durée de la rampe de refroidissement et de produire une masse de glace identique dans tous les essais de la série. On a pour cela agi sur la température finale de la rampe, la température initiale de la rampe étant elle-même directement liée à la concentration initiale de la saumure.

a) Effet de la concentration initiale

La figure II-4 montre l'effet de la concentration initiale sur la pureté de la couche de glace pour des essais conduits en l'absence de gradient thermique, en appliquant des rampes de refroidissement identiques dans le tube et dans la double enveloppe de la cuve. Toutes les congélations ont été effectuées avec des vitesses de croissance moyennes voisines très faibles (correspondant à environ 40g de glace cristallisée en 20 heures, voir Annexe B-1).

Après la cristallisation et la vidange de la saumure, l'égouttage a été poursuivi pendant une heure, en fixant la double enveloppe à la température de 5°C. Cela permettait aussi de refondre la surface de la glace contaminée par la solution. Les salinités reportées figure II.4 sont les salinités finales obtenues.

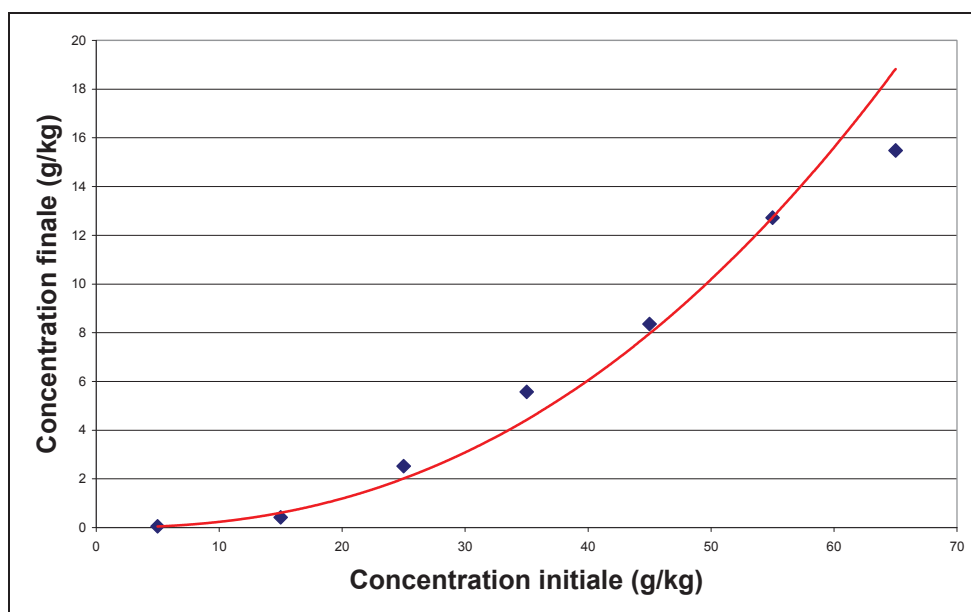


Fig. II.4: Effet de la concentration initiale de la solution sur la pureté de la glace ($V_{cr} \approx 0,12 \text{ mm/h}$).

La salinité augmente fortement avec la concentration de la solution. L'aspect visuel de la glace montrait une croissance dendritique de plus en plus marquée lorsque les saumures étaient de plus en plus concentrées. Cela pourrait expliquer la forte augmentation de la salinité de la glace avec la salinité de la saumure mise en évidence figure II.4, la croissance de plus en plus anarchique entraînant un taux d'inclusion de plus en plus élevé. Les essais présentés sur la figure II.4 correspondent à des masses de glace formées assez faibles et la salinité de la saumure a par suite assez peu évolué au cours des différents essais. Si l'on se place dans l'optique d'un procédé de dessalement, la forte dépendance de la salinité de la glace avec la salinité de la solution suggère que la congélation ne soit pas poursuivie trop loin de manière à ne pas trop concentrer la saumure.

La figure II.4 montre également que les salinités de la glace sont globalement élevées pour la vitesse de croissance très faible choisie. Ces valeurs élevées sont probablement dues à l'aspect dendritique de la couche qui favorise le piégeage de la solution mère.

b) Occurrence de la convection naturelle

b.1) Effet sur la salinité

La température et la concentration affectent la densité de la solution. L'existence d'un gradient thermique et/ou de concentration peut alors induire des courants de convection contribuant au renouvellement de l'interface glace/solution. Pour apprécier l'ampleur de ce phénomène sur la qualité de la glace, des gradients de température différents ont été appliqués à travers la solution. Les essais, présentés au tableau II.1, ont été menés en opérant une rampe de refroidissement dans le doigt de gant et en maintenant la température de double enveloppe constante. Trois températures de double enveloppe ont été choisies. La température finale de la rampe de refroidissement dans le doigt de gant devait alors être modifiée, d'un essai à l'autre, afin de former 40g de glace en 8 h dans tous les essais. La température initiale qui est directement liée à la température d'équilibre glace/solution est aussi ajustée afin d'éviter la fusion de la couche d'ensemencement. On a donc des vitesses de croissance voisines lors des différents essais. Après la cristallisation, les zones impures ont été drainées pendant une heure, en fixant la double enveloppe à la température de 5°C.

Le tableau 1 montre l'évolution de la concentration de la glace formée en fonction de la différence de température initiale, ΔT , entre le fluide circulant dans la double enveloppe de la cuve et le fluide circulant dans le doigt de gant. Il apparaît que la pureté de la glace s'améliore nettement lorsque le gradient de température est plus grand.

Tab. II.1: L'effet du gradient thermique sur la pureté de la glace.
 $C_i=35\text{g/kg}$, $V_{cr}\approx 0,31\text{mm/h}$.

ΔT	$V_r(\text{K/min})$	$M_g (\text{g})$	$C_g (\text{g/kg})$
0,4	0,001020	40	8,44
2,6	0,001354	38,86	3,34
4,8	0,001875	40,56	1,01

La figure II.5 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps, mesurée pour deux essais conduits avec des gradients thermiques différents. Les couches de glace se développent avec la même vitesse de croissance moyenne, mais la courbe correspondant au gradient thermique le plus élevé est plus perturbée. Ces perturbations sont liées à des cycles de fusion – croissance de la couche, vraisemblablement induits par un déplacement des boucles de convection dans le temps. Les boucles de convection transportent en effet des courants chauds qui en contact avec l'interface de la glace provoquent une fusion localisée de la glace ; le déplacement de ces boucles entraîne un changement de localisation de ces zones de fusion.

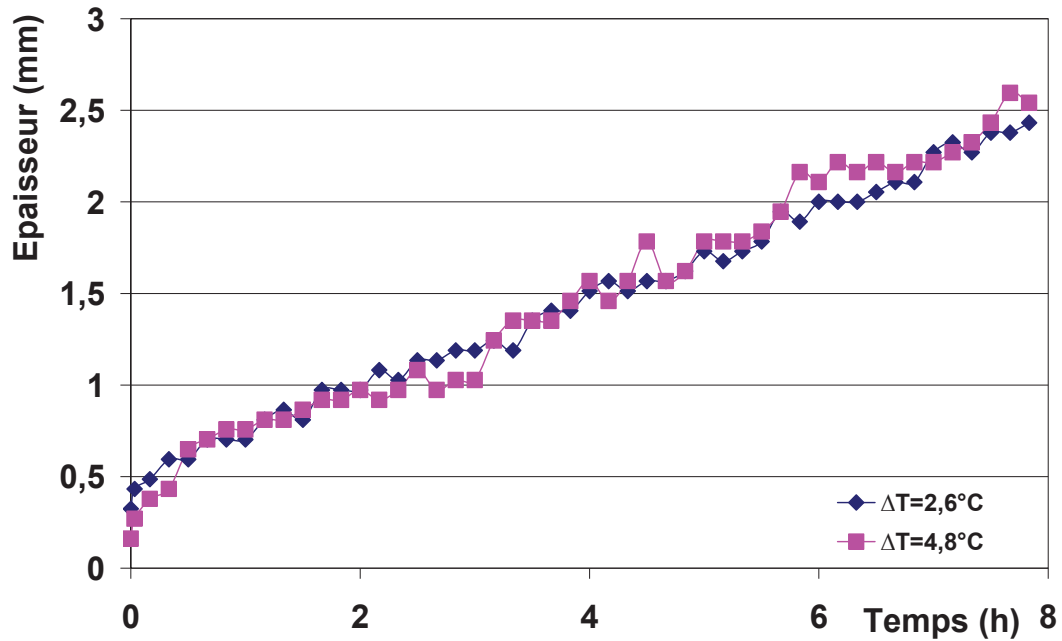


Fig. II.5: Évolution de l'épaisseur de la glace pour 2 expériences à $\Delta T = 2,6^\circ\text{C}$ et $\Delta T = 4,8^\circ\text{C}$.

L'évolution de la température de la solution au cours du temps, mesurée au même point pour les 3 essais, est présentée sur la figure II.6. On observe des oscillations de température d'autant plus grandes que ΔT est plus élevé, qui pourraient être la conséquence de courants de convection plus importants à fort ΔT .

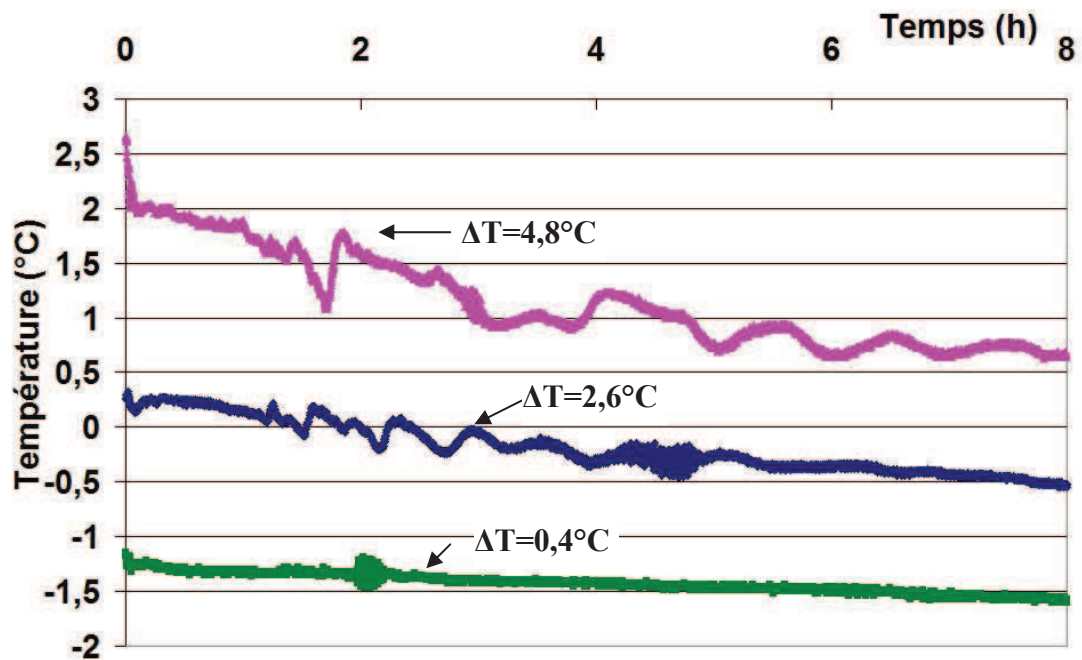


Fig. II.6: Suivi au cours du temps de température de la solution à $\Delta T = 0,4^\circ\text{C}$; $2,6^\circ\text{C}$ et $4,8^\circ\text{C}$.

b.2) Mise en évidence des courants de convection

Nous avons visualisé les courants de convection à l'aide de la caméra vidéo en utilisant de l'encre comme traceur.

Le film vidéo montre qu'il existe globalement un courant descendant du liquide concentré et froid le long de l'interface et un courant ascendant du liquide moins concentré et plus chaud à proximité de la paroi de la cuve. Des boucles de convection sont également mises en évidence (figure II.7)

Les courants de convection transportent le sel rejeté à l'interface vers les parois de la cuve ce qui diminue la concentration à l'interface et par conséquent la concentration des poches de solution incorporées dans la glace. La glace formée est alors plus pure. Les courants de convection semblent également permettre de lisser la surface de la glace, ce qui pourrait réduire le piégeage de la solution.

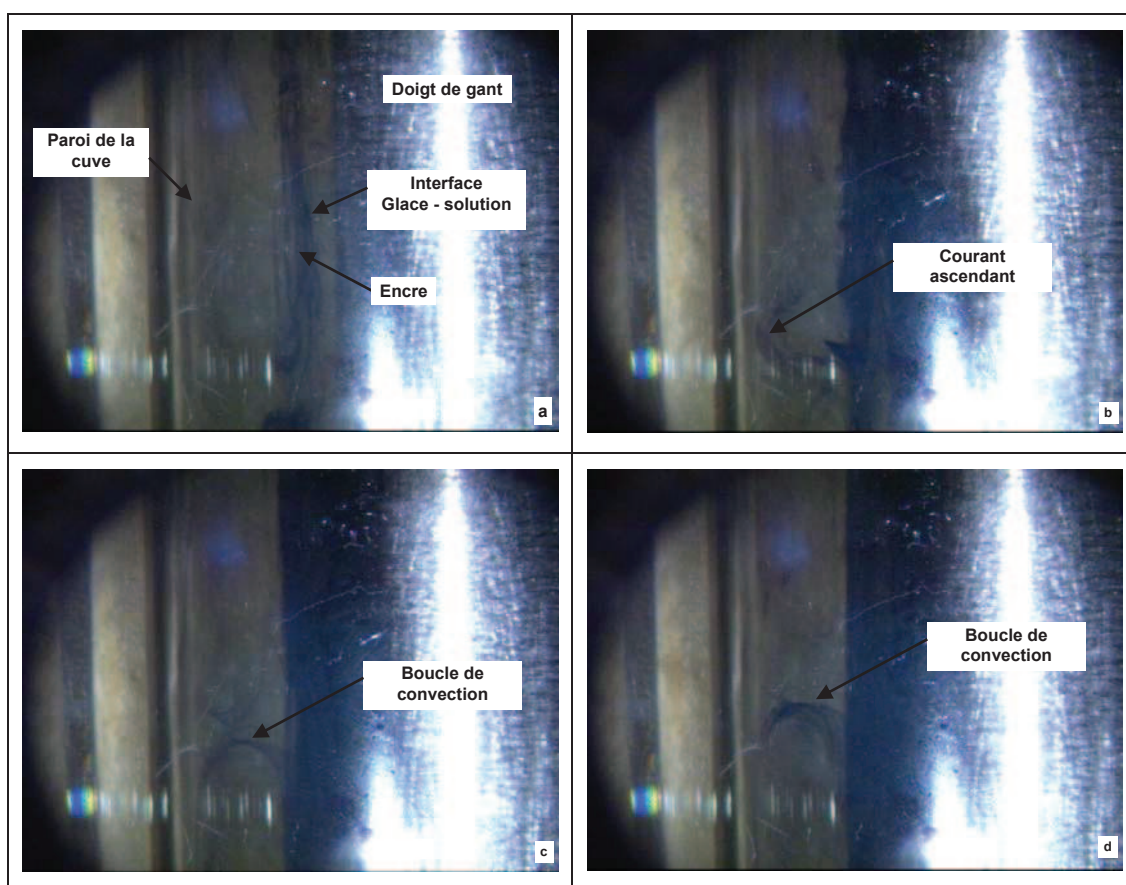


Fig. II.7: Visualisation des courants de convection pour $C_i=35\text{g/kg}$, $V_{cr}\approx 0,31\text{mm/h}$, $\Delta T=4,8^\circ\text{C}$; a) injection d'encre b) apparition d'un courant ascendant c) formation d'une boucle de convection d) déplacement de la boucle.

Dans une solution où ne règne pas un gradient thermique, les courants ascendants provoqués par la paroi de la cuve ne sont pas présents, par conséquent les boucles de convection ne peuvent pas se former. Nous avons observé dans ce cas une descente très lente des gouttelettes d'encre. Des lignes verticales peuvent être observées indiquant le trajet de ces gouttelettes.

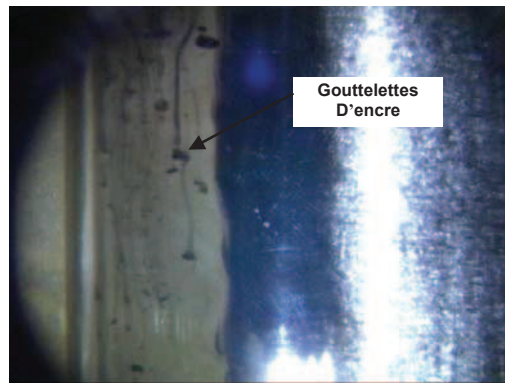


Fig. II.8: Écoulement en absence de gradient thermique pour $C_i=35\text{g/kg}$, $V_{cr}\approx 0,14\text{mm/h}$, $\Delta T=0,4^\circ\text{C}$

Ces résultats suggèrent que l'absence de gradients thermiques au sein des cristallisoirs industriels opérés en statique (type Proabd) risque de conduire à la formation d'une couche de glace de faible pureté lors de l'étape de cristallisation.

b.3) Aspect visuel

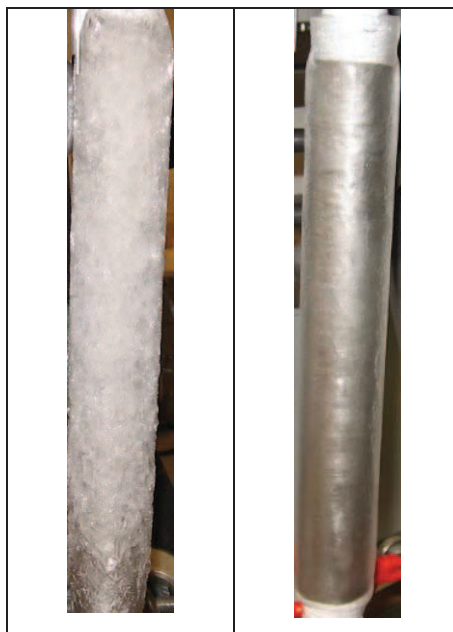


Fig. II.9: Aspect visuel de la couche de glace obtenue pour $C_i=35\text{g/kg}$; a) à gauche en absence de gradient thermique ; b) avec un gradient thermique de $\Delta T=2,2^\circ\text{C}$

La figure II.9 montre deux photos de la couche de glace obtenue à partir de la même concentration initiale 35g/kg. On observe à gauche une croissance dendritique d'une couche de glace formée en absence de gradient thermique en appliquant deux rampes de refroidissement quasiment identiques dans le tube et la double enveloppe de la cuve. En imposant un gradient thermique initial de 2,2°C, la glace est plus lisse et moins salée.

c) Effet de la vitesse de croissance

La variation de la salinité de la glace avec la vitesse de croissance est présentée sur la figure II.10. Ces essais ont été menés avec la même concentration initiale de la solution (35g/kg) et un gradient thermique initial de 2,2°C. Ces résultats suggèrent que la vitesse de croissance doit être la plus faible possible pour améliorer la purification.

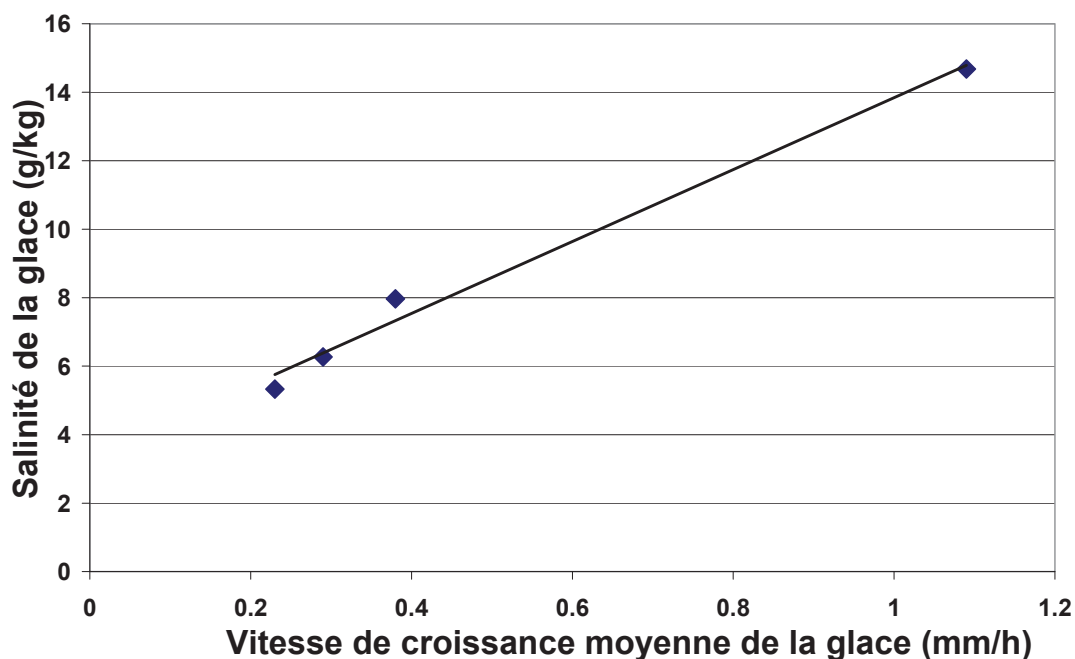


Fig. II.10: Effet de la vitesse de croissance sur la salinité de la glace pour $C_i=35\text{g/kg}$, $\Delta T=2,2^\circ\text{C}$

Les salinités obtenues à l'issue des essais présentés sur la figure II.10 sont supérieures à celles données dans le tableau 1 pour le même ΔT , car la masse formée ici est plus grande (voir annexe B-4). Pour cette série d'essais, environ un tiers de la masse

initiale a en effet été congelée (soit environ 100g). Ce sont ces couches de glace qui ont été utilisées pour l'étude du ressuage présentée ci-dessous.

II.2.2 Purification de la glace par ressuage

Le ressuage a été étudié pour quatre couches de glace de salinités différentes, comprises entre 5,33 g/kg et 14,68 g/kg (Mandri et coll., 2011). Ces couches ont été obtenues en modifiant la vitesse de refroidissement lors de la congélation, toutes choses égales par ailleurs (tableau II.2 et Figure II.10).

Tab. II.2: Conditions opératoires mises en œuvre dans l'étape de congélation pour produire les 4 couches de glace utilisées dans l'étude du ressuage.

Temps de congélation t_c (h)	Température initiale de la rampe dans le tube (°C)	Température finale de la rampe dans le tube (°C)	Vitesse de refroidissement (K/min)	Masse de la glace (g)	Concentration de la glace C_0 (g/kg)
5	-1,8	-4,4	0,0086	100,13	14,68
15	-1,8	-4,4	0,0028	105,39	7,97
20	-1,8	-4,4	0,0021	105,48	6,27
25	-1,8	-4,4	0,0017	107,62	5,33

a) Effet des principaux paramètres

Les premiers essais concernent l'étude de l'effet de la rampe de chauffe appliquée dans le doigt de gant pour trois salinités différentes de la glace. Les températures initiale et finale sont les mêmes (de 268,75K à 272,35K) pour tous les essais, mais la durée est changée. Trois durées de ressuage ont été testées (2h, 5h et 8h), correspondant respectivement aux trois vitesses de chauffe suivantes : ($V_{ch}=0,03K/min$), ($V_{ch}=0,012K/min$) et ($V_{ch}=0,0075K/min$).

La figure II.11 montre que pour les trois types de glace, la pureté de la glace après ressuage augmente en diminuant la vitesse de chauffe ou en augmentant la durée du ressuage. On notera également qu'à vitesse de chauffe donnée, plus la glace est pure avant ressuage, meilleure est sa pureté après ressuage, pour les conditions opératoires testées.

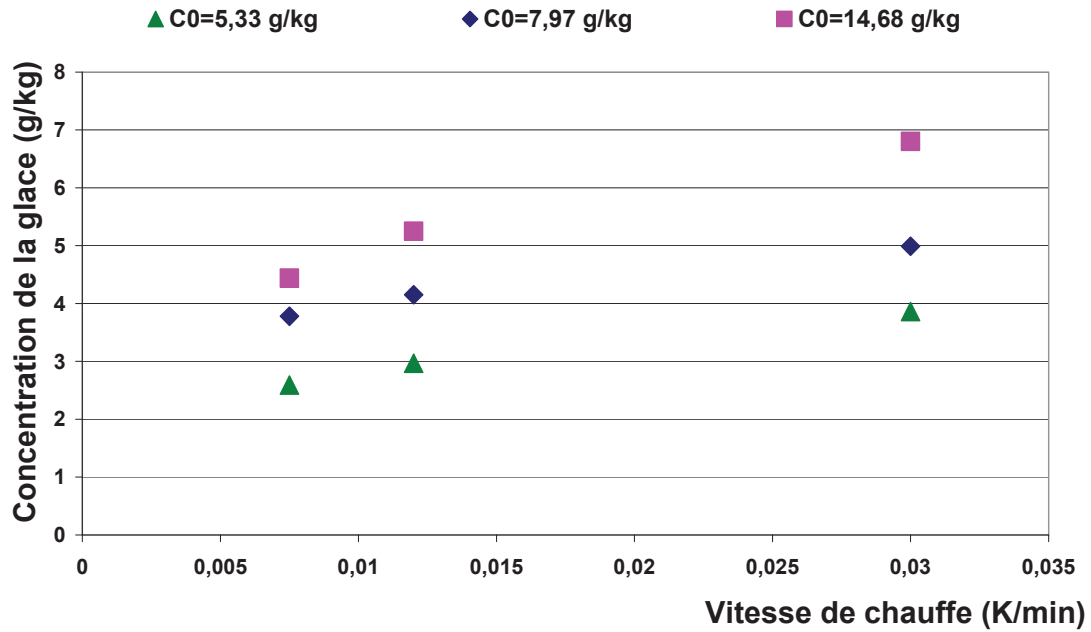


Fig. II.11: Effet de la vitesse de chauffe sur la salinité de la glace pour différentes salinités initiales

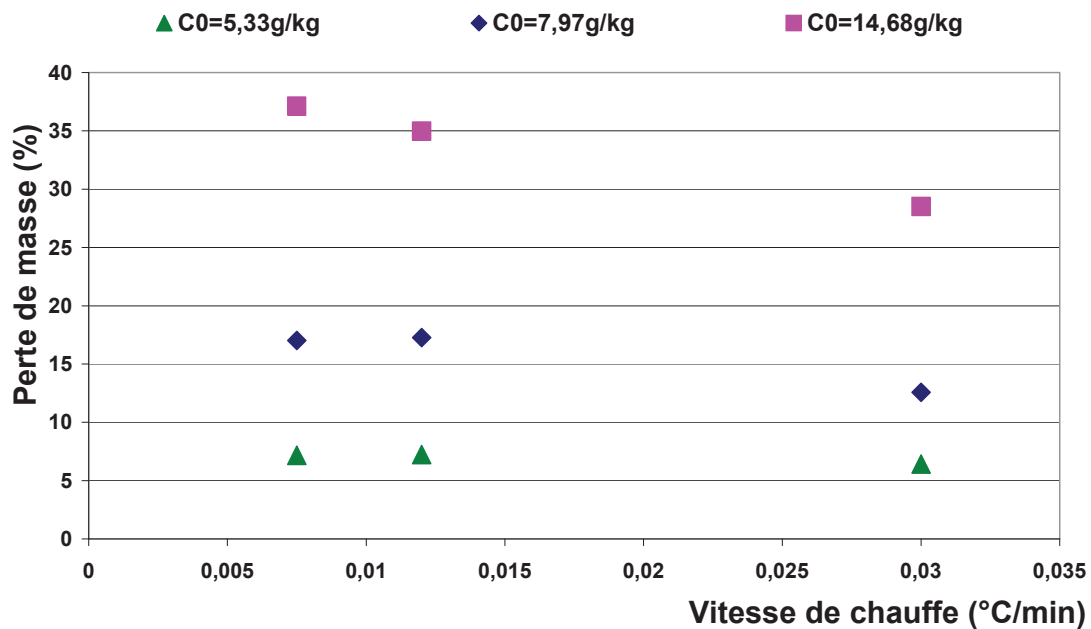


Fig. II.12: Effet de la vitesse de chauffe sur la perte de masse de la glace pour différentes salinités initiales.

A concentration initiale donnée, l'amélioration de la pureté est accompagnée par une augmentation de la perte de masse (figure II.12). Ce résultat, a priori assez logique,

est observé pour les glaces de concentrations initiales 14,68g/kg et 7,97g/kg. Toutefois, pour les couches de concentrations initiales égales à 5,33g/kg, la perte de masse est pratiquement indépendante de la vitesse de chauffe, alors qu'à faible vitesse, la glace ressuée est nettement plus pure. Cela suggère qu'à faible vitesse de chauffe, le ressuage des glaces les plus pures devient plus efficace.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé l'efficacité du ressuage avec et sans application d'une rampe de chauffage. Dans les essais menés à rampe de chauffe nulle, la température est fixée durant toute l'opération.

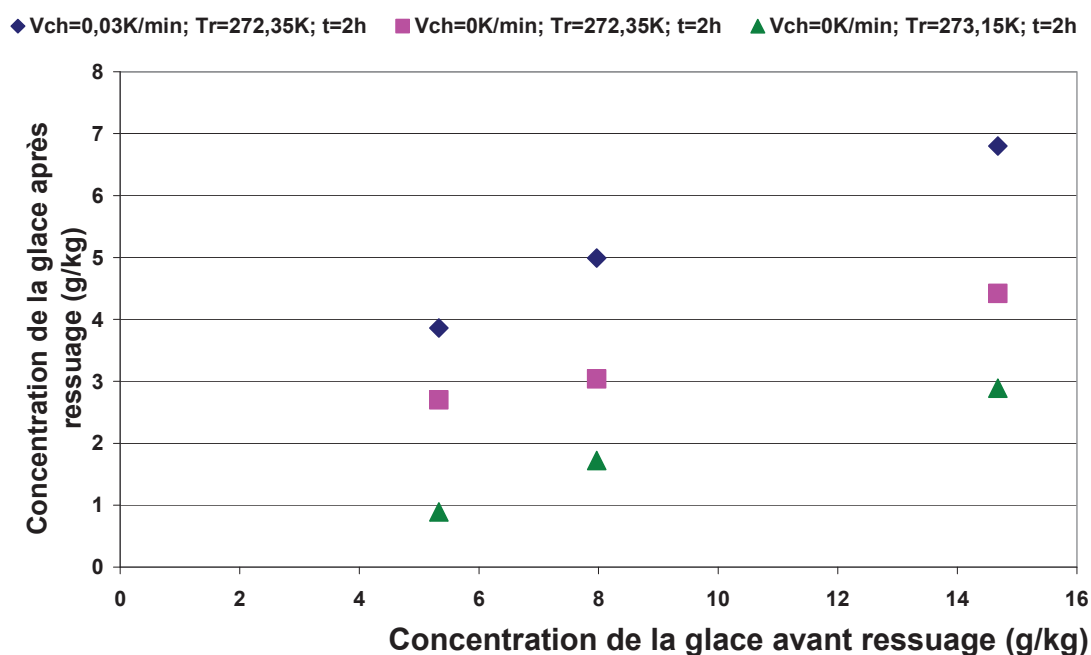


Fig. II.13: Concentration finale en fonction de la concentration initiale pour des essais conduits avec rampe de chauffe et sans rampe de chauffe

La figure II.13 montre que, pour les trois modes de ressuage testés, la pureté finale est meilleure si la glace a déjà une meilleure pureté avant ressuage.

Si l'on compare maintenant l'effet des conditions opératoires, il apparaît clairement que pour une durée donnée (2h) et une température du ressuage donnée (272,35K), la pureté finale de la glace est meilleure lorsque cette température est fixée dès le début sans rampe de chauffage. Dans le cas où une rampe de chauffage est appliquée, la purification a en effet principalement lieu à la fin de la rampe lorsque la température s'approche de la température finale. Elle s'opère donc finalement sur une durée trop courte ; durant la majeure partie du temps, la température est trop basse pour permettre de ressuier.

La figure II.13 compare également deux séries d'essais effectués sans rampe de chauffe. On y retrouve cet effet marqué de la température : si la température de ressuage est fixée à une valeur plus élevée (273,15K au lieu de 272,35K), la pureté finale de la glace ressuee s'améliore de manière très significative.

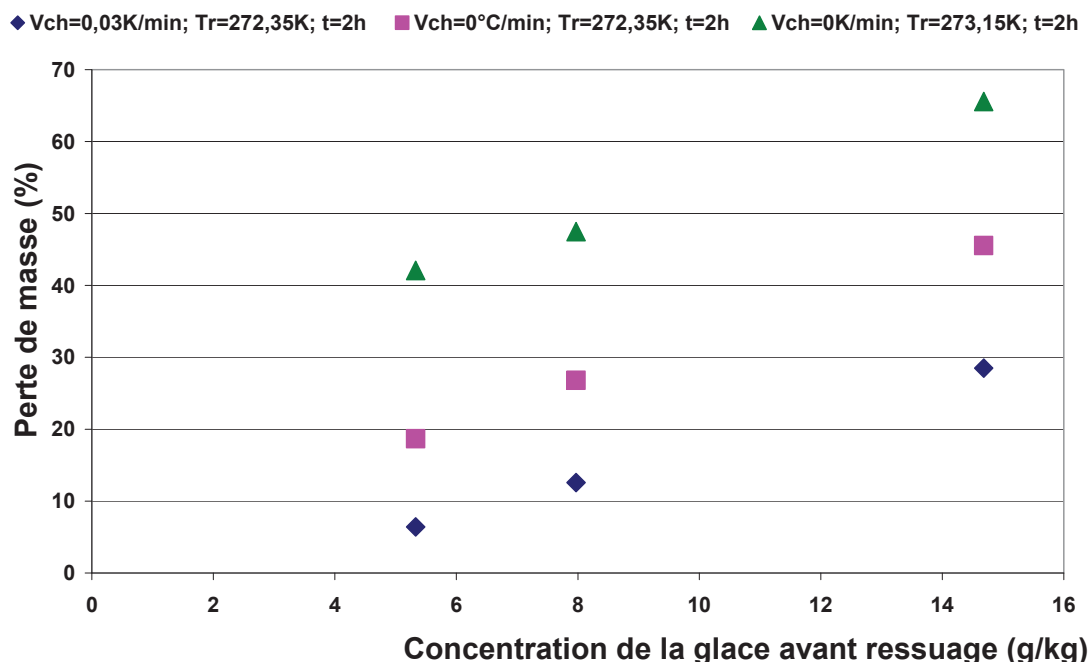


Fig. II.14: Perte de masse en fonction de la concentration initiale pour des essais conduits avec rampe de chauffe et sans rampe de chauffe

A salinité initiale donnée, la perte de masse est plus élevée si la salinité finale est plus faible, donc si la température de ressuage est plus haute (figure II.14) Pour des conditions de ressuage données, la perte de masse est plus élevée lorsque la salinité initiale est grande. Une glace moins pure ressue donc plus, toutes choses égales par ailleurs. En plus, on a vu figure II.13 que la salinité *finale* restait plus élevée, pour les glaces de salinités initiales plus élevées.

b) Suivi du ressuage.

Dans cette série d'essais, nous avons réalisé un suivi de la masse et de la concentration du liquide drainé pendant le ressuage. Pour cela des prises d'échantillon ont été faites à intervalles de temps réguliers via la vanne de vidange située en fond de cuve (7, figure II.1). Les essais ont tous été effectués à température de ressuage constante égale à 273,15°C pendant 2 heures et ont porté sur trois couches de glace de salinités différentes.

La figure II.15 présente l'évolution de la concentration des échantillons prélevés en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace. La figure II.16 donne l'évolution de la masse ressuée cumulée. Cette évolution de la masse au cours du temps a permis de tracer l'évolution du débit ressué (figure II.17). Le bilan de matière global et le bilan de matière sur le sel ont enfin permis de calculer la concentration en sel moyenne de la couche de glace à chaque instant de prélèvement (figure II.18). On notera que les salinités des glaces après 2h de ressuage calculées par ces bilans de matière sont sensiblement différentes de celles mesurées directement en analysant les glaces fondues pour des conditions de ressuage identiques (voir figure II.13). En fait, au fur et à mesure que progresse le ressuage, l'erreur sur les bilans de matière s'accroît. L'évolution des salinités calculées donnée par la figure II.18 n'est donc qu'indicative. En particulier, les salinités finales des glaces de concentrations initiales 5,33 et 7,97 g/kg sont pratiquement identiques sur la figure II.18, alors qu'elles diffèrent significativement sur la figure II.13, la salinité finale de la couche initialement la plus pure étant plus faible.

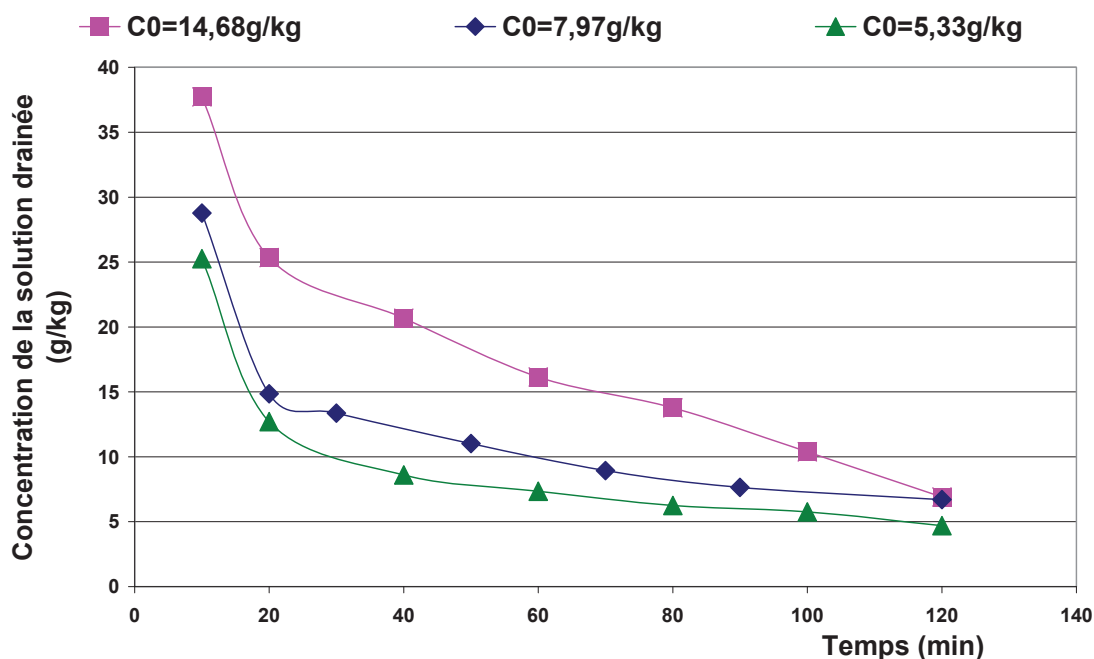


Fig. II.15 Évolution de la concentration des échantillons prélevés en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace.

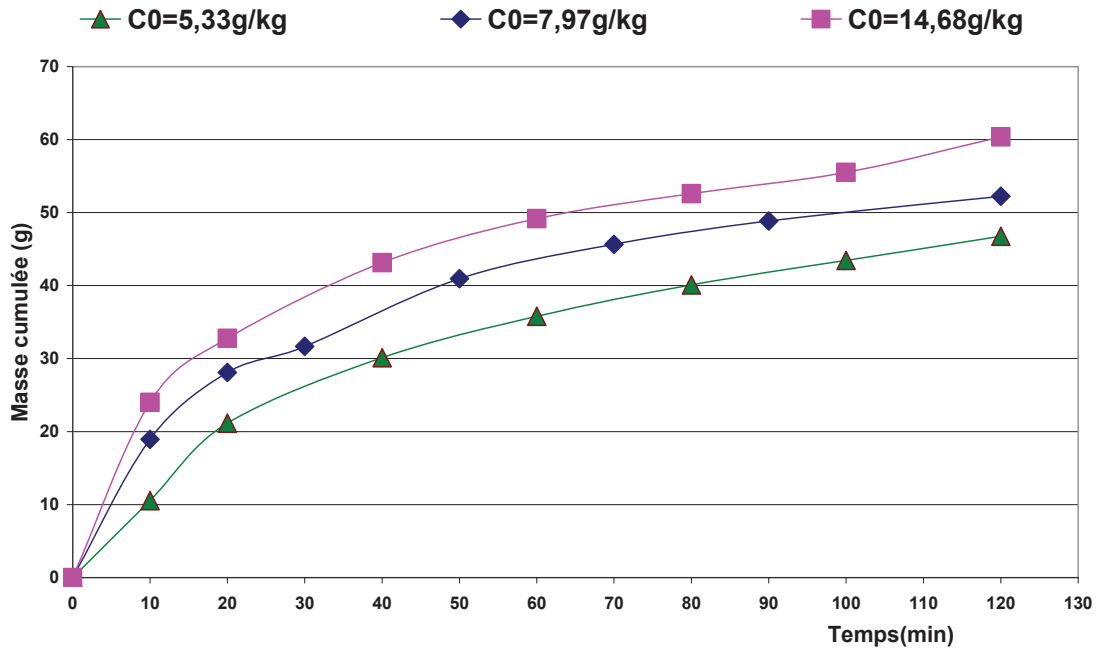


Fig. II.16 Évolution de la masse ressuée cumulée en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace.

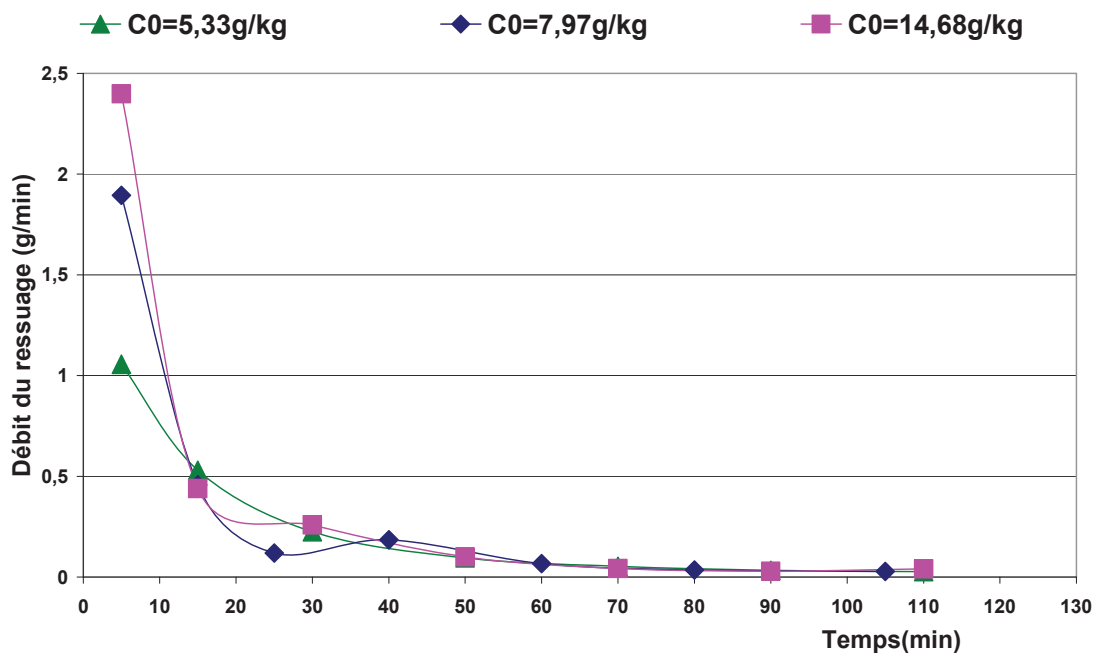


Fig. II.17 Évolution du débit ressué en fonction de l'instant du prélèvement pour les trois concentrations initiales de la glace.

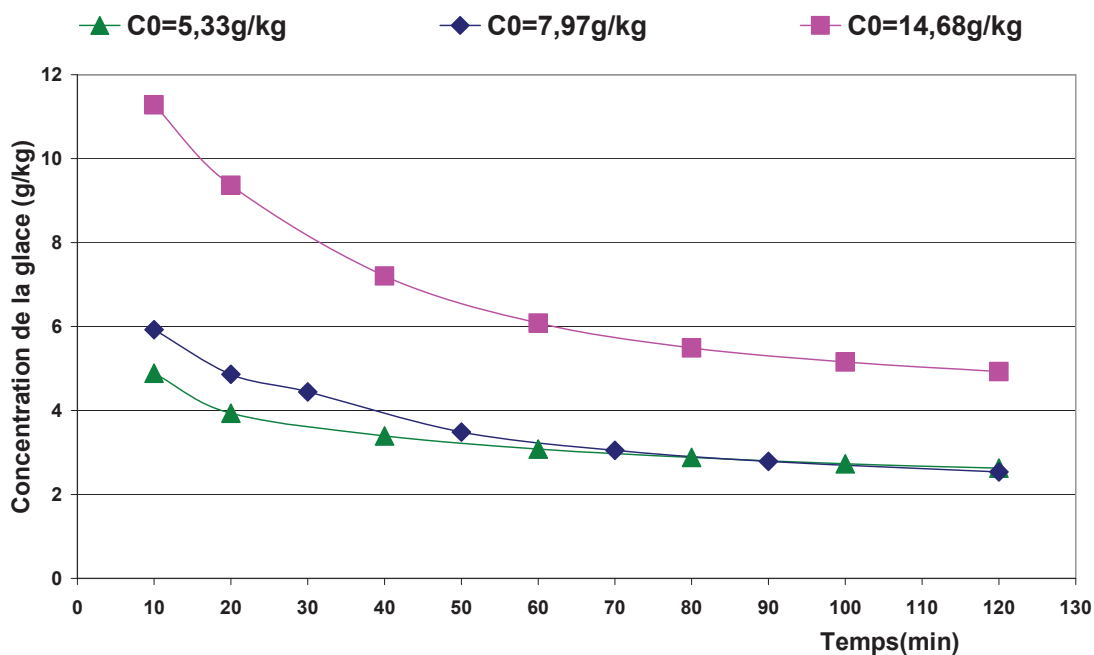


Fig. II.18 Évolution de la concentration en sel moyenne de la couche de glace à chaque instant de prélèvement calculée par bilan de matière, pour les trois concentrations initiales de la glace.

Tab. II.3: Comparaison entre la concentration de la saumure vidangée immédiatement après la congélation et la concentration de la solution drainée durant les dix premières minutes.

Concentration de la glace C_0 (g/kg)	Concentration de la saumure vidangée après la congélation	concentration de la solution drainée durant les dix premières minutes C_r (g/kg)
5,33	50,77	25,25
7,97	48,37	28,77
14,68	43,26	37,73

Si l'on analyse maintenant les résultats obtenus, il est possible de faire plusieurs observations.

- Globalement, plus la glace est initialement impure, plus son ressuage est important, en termes de masse ressuée d'une part et de salinité de la solution drainée d'autre part.

- Le tableau II.3 compare la concentration de la saumure vidangée immédiatement après la congélation avec la concentration de la solution drainée durant les dix premières minutes. Comme on devait s'y attendre, l'écart entre ces deux concentrations augmente, lorsque la pureté de la glace s'améliore. Dans le cas de la glace la moins pure les premières fractions de liquide ressué sont principalement composées de saumure résiduelle. Cela n'est pas surprenant car cette glace a une structure dendritique (figure II.9.a) : le liquide récupéré au début représente la saumure emprisonnée entre les dendrites. Les couches plus pures sont également plus lisses (figure II.9.b) et piègent par conséquent moins de saumure en surface. La quantité ressuée est alors plus faible ; la fraction de glace pure fondue dans le liquide ressué est également plus importante, entraînant une concentration de ce liquide ressué plus faible. Un bilan de matière approximatif montre que la quantité de glace *pure fondue* au cours des dix premières minutes dans le cas de la couche la plus pure pourrait même être plus importante que celle fondue à partir de la couche la moins pure (environ 5 g pour la couche la plus pure, 7,5 g pour la couche de pureté intermédiaire, contre 3 g pour la couche la moins pure). Ces valeurs numériques doivent toutefois être considérées avec précaution : le calcul suppose notamment que la concentration dans les inclusions liquides est égale à la concentration de la saumure vidangée à l'issue de l'étape de congélation.
- La concentration des solutions ressuées chute considérablement au début puis elle diminue progressivement jusqu'à atteindre presque la même valeur pour les trois couches. La masse cumulée augmente rapidement au départ, puis les trois courbes évoluent ensuite modérément et sont pratiquement parallèles. L'allure de ces courbes indique que le ressuage se fait en deux étapes, la première est le lavage de la surface pour les glaces de faible C_0 ou le drainage du liquide emprisonné entre les dendrites pour la couche de forte C_0 , et la deuxième étape est la purification en profondeur et la fusion des zones impures à l'intérieur de la couche de la glace.
- Le ressuage n'est pas terminé au bout des 2h. La salinité résiduelle de la glace continue de décroître, même si cette décroissance est lente. Le débit de solution ressuée, bien que faible, n'est pas nul. Notons qu'il tend à se stabiliser à une valeur sensiblement identique pour les trois couches.

c) Étude du ressuage par plan d'expériences

La recherche des conditions opératoires pour un procédé de dessalement de l'eau de mer nécessite l'étude du couplage entre la congélation et le ressuage. L'objectif principal est d'atteindre une salinité de 0,5 g/kg (norme de potabilité) avec un bon rendement, c'est à dire une perte de masse faible pendant le ressuage. D'après le paragraphe précédent, les paramètres qui influencent le ressuage sont : la concentration de la glace, la température et la durée de ressuage. Nous avons quantifié l'effet de ces paramètres en utilisant un plan d'expériences. Cet outil, nous a permis d'analyser l'effet des paramètres et leur optimisation tout en réduisant le nombre d'essais (Goupy, 1997).

c.1) Méthode du plan factoriel

Le plan d'expériences factoriel à deux niveaux 2^k , a été adopté dans ce travail, k étant le nombre de facteurs d'études qui est de 3 dans notre cas : la concentration initiale de la glace C_0 , la température T_r et la durée de ressuage t_r . 8 essais ont été réalisés, auxquels s'ajoutent 3 essais au point central du domaine d'étude pour le calcul de l'erreur.

Les couches de glace de concentrations définies C_0 utilisées dans cette série d'essais ont été produites suivant les conditions opératoires détaillées dans le tableau II.2. L'intervalle de C_0 choisi dans le plan d'expériences s'étend de 5,33 à 7,97 g/kg. La formation d'une glace de concentration inférieure à 5,33 g/kg demande une vitesse de croissance très lente, assez peu compatible avec les impératifs du procédé. La perte de masse durant le ressuage pour des glaces de concentration supérieure à 7,97 g/kg est élevée et la couche de glace a du mal à rester accrochée au tube. L'intervalle de température T_r choisi est compris entre 272,35K et 273,15K. L'étude préliminaire présentée ci-dessus montre en effet que le ressuage est efficace entre ces deux températures. Si la température de ressuage dépasse 273,15K, la couche de glace devient rapidement fragile et là encore, a du mal à tenir sur le tube. Enfin, l'intervalle de temps t_r choisi est [2h ; 8h]. Le suivi du ressuage présenté paragraphe § II.2.2-b montre en effet que le ressuage reste actif après 2 heures. Le tableau II.4 récapitule dans les trois premières colonnes les valeurs attribuées à chaque « niveau » pour les trois variables indépendantes retenues C_0 , T_r et t_r .

Les deux « réponses » du plan d'expériences sont la masse M_g et la concentration finale C_g . Les valeurs expérimentales obtenues pour chacun des essais retenus dans le

plan d'expériences sont données dans les deux dernières colonnes du tableau II.4. La masse M_s et la concentration C_s de la saumure vidangée après l'étape de congélation (et donc avant de lancer le ressuage) sont également indiquées dans le tableau pour vérifier la reproductibilité de l'étape de congélation conduisant à la couche « initiale » de concentration C_0 utilisée pour l'étude du ressuage. Ces deux grandeurs sont en effet directement liées, par le bilan de matière, à la salinité de la glace produite à l'issue de l'étape de congélation. Les valeurs de M_s et C_s obtenues pour les essais menés dans les mêmes conditions de congélation sont proches (essais 1-4; 5-8; et 9-11) et confirment la reproductibilité de l'étape de congélation. Les expériences 9-11 sont répétées au point central du domaine d'étude pour estimer l'erreur expérimentale et tester la validité du modèle, vis-à-vis de cette erreur, par le test de Fisher.

Tab. II.4: Variables et réponses du plan d'expériences

Essai	C_0 (g/kg)	T_r (K)	t_r (h)	M_s (g)	C_s (g/kg)	M_g (g)	C_g (g/kg)
1	7,97	272,35	2	191,1	48,88	80,02	3,04
2	7,97	272,35	8	195,25	48,57	71,3	2,19
3	7,97	273,15	2	191,22	48,74	56,58	1,72
4	7,97	273,15	8	193,51	48,97	38,17	0,35
5	5,33	272,35	2	190,47	50,57	89,39	2,7
6	5,33	272,35	8	193,83	50,77	90,17	2,01
7	5,33	273,15	2	192,59	50,16	62,22	0,89
8	5,33	273,15	8	192,35	50,74	47,14	0,32
9	6,27	272,75	5	193,71	50,06	72,55	1,45
10	6,27	272,75	5	191,86	50,16	71,82	1,59
11	6,27	272,75	5	193,30	49,69	70,65	1,53

La régression multilinéaire donnant la concentration de la glace après ressuage en fonction des variables indépendantes, obtenue par ajustement sur les valeurs expérimentales après exclusion des termes d'interaction insignifiants entre ces variables, est la suivante :

$$C_g = 568,11 + 0,286821 C_0 - 2,08125 T_r + 0,0565152 t_r - 0,030303 C_0 t_r \quad (II.2)$$

Avec un coefficient de régression de $R^2 = 98,55$ et une erreur absolue moyenne $MAE = 0,08$ (g/kg).

Et pour la masse de la glace M_g , la corrélation trouvée est :

$$M_g = 7280,22 - 4,24724 C_0 - 26,3083 T_r + 724,187 t_r - 2,66146 T_r t_r \quad (II.3)$$

Avec $R^2=97,23$ et une erreur absolue moyenne MAE= 2,21 g.

Les unités des variables intervenant dans les relations II.2 et II.3 sont celles indiquées dans le tableau II.4.

Les effets de chaque variable sur la concentration de la glace et sur sa masse après le ressuage sont présentés sur les figures II.19 et II.20. Les réponses sont calculées en utilisant les équations (II.2) et (II.3) dans les intervalles retenus pour chaque variable, en prenant les deux autres au point central.

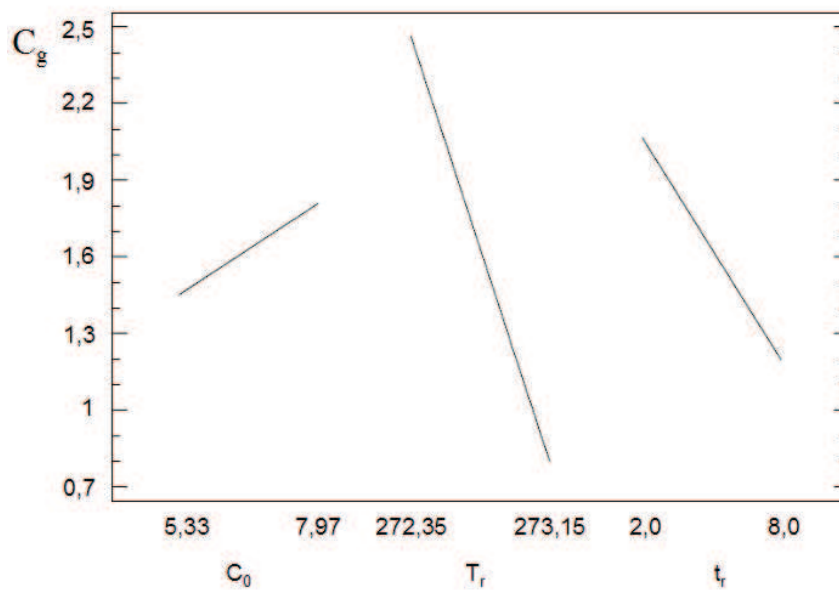


Fig. II.19: tracé de C_g en fonction des variables.

La figure II.19 montre que pour une concentration faible de glace et des températures et durées de ressuage élevées, la pureté de la glace après ressuage est meilleure. Cela est en accord avec les résultats présentés dans le paragraphe § II.2.2-a.

Le tracé de M_g (figure II.20) montre que la masse obtenue est élevée lorsque toutes les variables sont faibles.

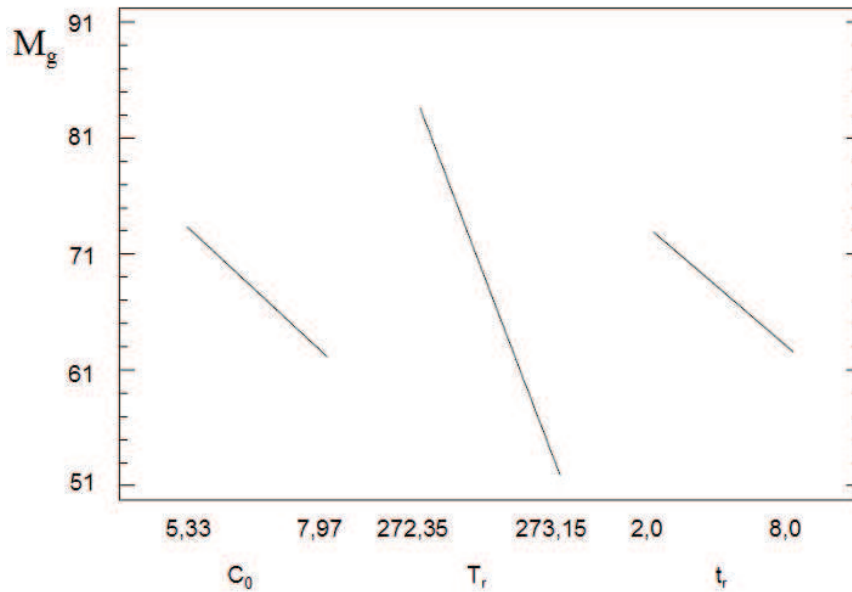


Fig. II.20: Tracé de Mg en fonction des variables.

c.2) Validation

La validité des régressions II.2 et II.3 a été évaluée à travers le test de Fischer. Deux expériences conduites dans le domaine d'étude, mais différentes de celles ayant servi à la construction du modèle, ont également été réalisées pour confirmer le résultat du test de la validité des deux régressions trouvées.

Le test de Fischer consiste à calculer, pour chaque réponse, le rapport de la variance de la régression (Mean Square Error (MSE1)) et de la variance expérimentale (MSE2), estimée à partir des 3 essais répétés au point central. Si ce rapport est inférieur à la valeur de la variable de Fischer (F) (pour un niveau de confiance de $\alpha=0,95$), avec un nombre de degrés de liberté égal à 6 pour la variance de la régression ((nombre d'expériences 11) - (nombre de paramètres de la régression 5)) et à 2 pour la variance expérimentale (nombre d'expériences répétées -1), le test est vérifié :

$$R = \frac{\text{Variance de la régression testée}}{\text{Variance expérimentale}} = \frac{\text{MSE1}}{\text{MSE2}} < F \quad (\text{II.4})$$

Le tableau II.5. donne la variance de la régression, la variance expérimentale et le rapport R pour chacune des réponses (la concentration de la glace C_g et la masse de glace M_g).

Par ailleurs, la valeur de F donnée par les tables de Fischer pour les degrés de libertés (6 ; 2) et un niveau de confiance de 0,95 est $F=19,33$.

Il apparaît que le test est vérifié pour la régression (II.2.) donnant la concentration. Le modèle de concentration décrit donc bien les données expérimentales, puisque la variance (ou précision) de la régression est comparable à la variance (ou précision) expérimentale. Il en est de même pour la régression (II.3.) donnant la masse.

Tab. II.5 : Validation par le test de Fischer

	C _g	M _g
Variance de la régression MSE1	0,0181673	12,1727
Variance expérimentale MSE2	0,00493333	0,91863333
Rapport R	3,68	13,25

Le tableau II.6 présente les deux expériences qui ont également été effectuées pour confirmer les résultats de ce test. Les variables opératoires de ces deux points sont comprises dans le domaine d'étude, mais ils sont différents de ceux utilisés pour établir les régressions (II.2) et (II.3.). Ces deux points correspondent à une salinité finale calculée d'environ 0,5g/kg.

Tab. II.6: Validation expérimentale des résultats du plan d'expériences

Point	C ₀ (g/kg)	T _r (K)	t _r (h)	t _c (h)	C _g (g/kg)	M _g (g)	Durée du procédé de dessalement (h)
12,mod	5,33	273,15	5,7	25	0,55	55,55	30,7
12,exp	5,33	273,15	5,7	25	0,49	47,81	30,7
13,mod	7,97	273,11	8	15	0,51	39,82	23
13,exp	7,97	273,11	8	15	0,52	35,24	23

L'accord entre la masse finale M_g prédite par l'équation (II.3) et celle obtenue par l'expérience est assez faible pour ces deux essais de validation. Les écarts ne sont pas significativement différents de l'erreur absolue moyenne du modèle sur la masse. Concernant la concentration finale de la glace C_g, l'accord entre la valeur prédite par l'équation (II.2) et l'expérience est bon avec des écarts inférieurs à l'erreur absolue du modèle sur C_g. Ces résultats confirment donc les conclusions du test de Fischer. Dans la suite, nous utiliserons néanmoins préférentiellement le modèle de C_g pour chercher les conditions optimales de l'étape de ressuage.

c.3) Optimisation

Afin de chercher les conditions pour lesquelles la concentration de la glace est inférieure à 0,5g/kg (salinité requise pour avoir une eau potable), la surface de réponse donnant la concentration finale C_g en fonction de la température et du temps est tracée pour deux concentrations initiales C_0 (figure II.21 pour $C_0=5,33\text{g/kg}$ et figure II.22 pour $C_0=7,97\text{ g/kg}$). Les courbes iso-concentration sont tracées pour $0 \leq C_g \leq 0,5\text{ g/kg}$. Le domaine de temps est le même que celui choisi pour le plan d'expériences. Nous avons extrapolé l'intervalle de température jusqu'à 273,35 pour voir l'ampleur de la réduction de la durée qu'occasionnerait une température de ressuage légèrement supérieure à la température de fusion de la glace pure.

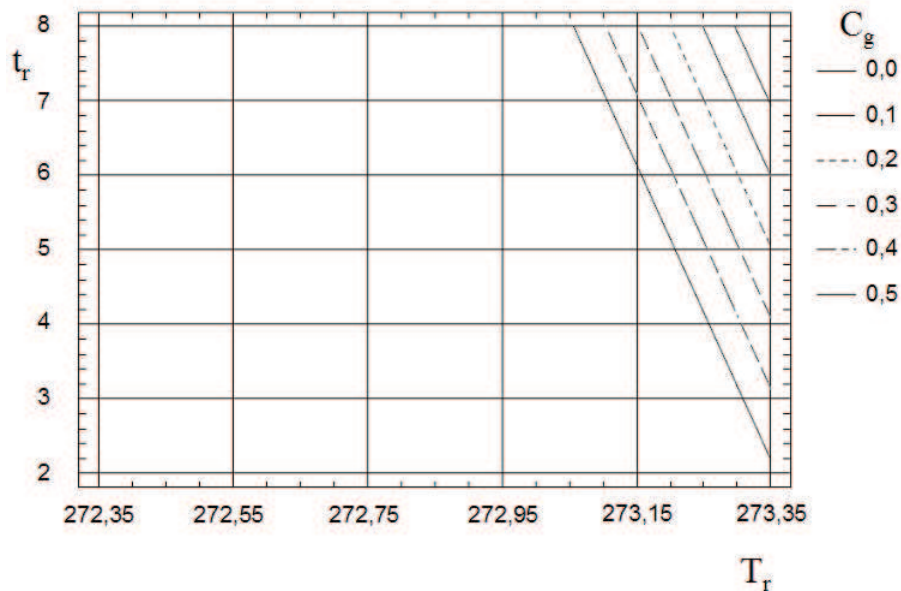


Fig. II.21: Évolution de la concentration finale de la glace C_g avec le temps t_r et la température T_r de ressuage ($C_0=5,33\text{g/kg}$)

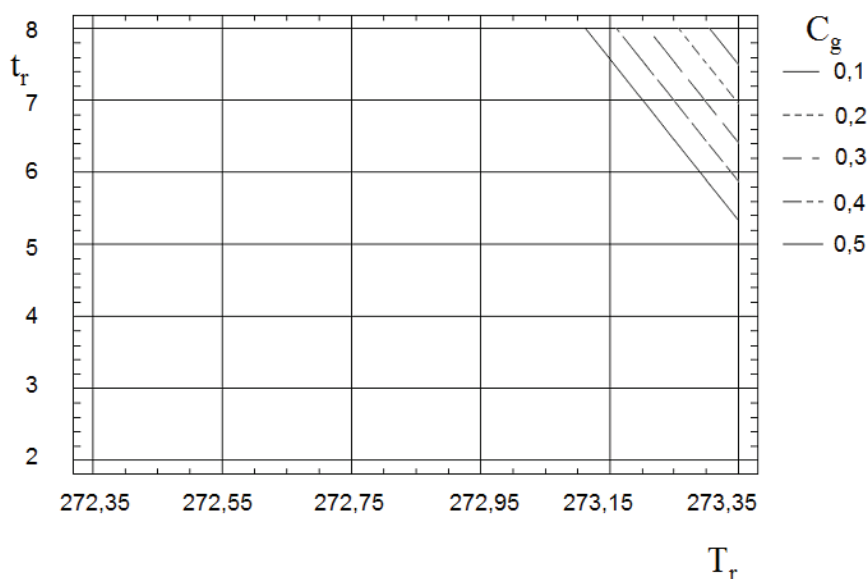


Fig. II.22: Évolution de la concentration finale de la glace C_g avec le temps t_r et la température T_r de ressauge ($C_0=7,97\text{g /kg}$)

Selon les surfaces de réponse présentées sur les figures II.21 et II.22, la durée de ressauge nécessaire est logiquement minimale lorsque la température est maximale (273,35K) pour chaque salinité initiale et finale de la glace. Toutefois, la couche de glace devient fragile et risque de se détacher de la surface de doigt de gant si la température excède 273,15K. Ainsi le modèle peut difficilement être extrapolé au delà de la limite de température choisie pour le plan d'expériences. Pour $C_0=5,33\text{ g/kg}$ et $C_0=7,97\text{g/kg}$, la valeur optimale de la température que l'on retiendra est donc 273,15K. les figures II.21 et II.22 permettent alors de déduire les durées les plus courtes de ressauge donnant des glaces finales de 0,5g/kg. Ces durées sont de l'ordre de 6h et 7,5h pour respectivement $C_0=5,33\text{ g/kg}$ et $C_0=7,97\text{ g/kg}$. On peut noter que ces deux points sont proches des points 12 et 13 utilisés pour la confirmation expérimentale de la validité statistique des deux régressions de C_g et M_g .

En plus du critère sur la salinité finale de la glace qui doit évidemment satisfaire la norme de potabilité, le choix du point optimum du procédé *global* de dessalement englobant les étapes de congélation et ressauge repose sur deux autres critères : la masse finale de glace doit être maximale (donc la perte de masse lors du ressauge doit être minimisée) pour optimiser l'efficacité énergétique du procédé et la durée totale du procédé complet englobant les étapes de congélation (durée : t_c) et de ressauge (durée : t_r) doit être minimisée. Le tableau II.4 montre que ces deux critères sont

opposés : lorsque la durée du procédé est faible, la masse finale est faible (donc la perte de masse lors du ressuage est élevée) et vice versa. Le point optimal repose donc sur un compromis entre la durée du procédé global et la perte de masse au cours du ressuage. Comme il semble préférable d'accorder plus de poids au critère relatif à la durée globale du procédé (pour des raisons de productivité et parce qu'une étape de cristallisation longue occasionne des pertes énergétique plus élevées), les conditions opératoires adoptées lors de l'essai 13 sont a priori plus intéressantes.

Le modèle établi par le plan d'expériences est donc utile pour étudier l'influence des variables opératoires et pour optimiser le procédé. Il montre le rôle indispensable joué par l'étape de ressuage. Il met également en exergue l'importance de l'étape de cristallisation, qui doit produire une glace pure en un temps réduit. Jusqu'à ce stade de notre étude, les congélations ont été conduites en mode statique. Nous verrons au paragraphe § II.2.3, que la mise en place d'une agitation améliorera significativement cette étape de congélation.

d) Observation microscopique de la structure de la glace

Afin de comprendre le mécanisme de ressuage, nous avons observé la microstructure de la glace obtenue après congélation. Ces observations, conduites sur des échantillons de glace, ont été effectuées en utilisant un microscope épiscopique à éclairage coaxial par fibre optique (Nakagawa et coll., 2006). Il s'agit d'une méthode initialement développée par les physiciens qui étudient les glaces polaires. Elle est basée sur la différence de flux de lumière réfléchi par les différentes interfaces constituant le matériau.

Les impuretés contenues dans la couche de glace formée durant l'étape de cristallisation sont sous forme de poches de solution. La figure (II.23.a) montre une section d'échantillon de glace observée sous microscope. Cet échantillon a été prélevé sur une glace de concentration en NaCl égale à 4,36 g/kg, formée à partir d'une solution de 35g/kg.

L'agrandissement de la photo (figure II.23.b) montre clairement une structure monocristalline de la glace avec des poches de solution de forme ellipsoïde.

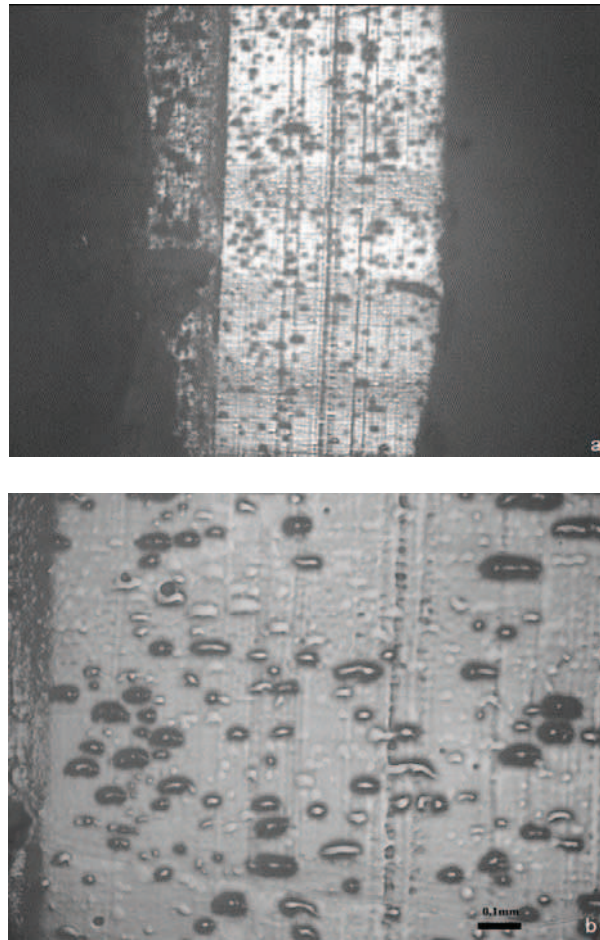


Fig. II.23: Morphologie de la structure de la glace $C_0=4.36$ g/kg. a) Section de l'échantillon, b) inclusions.

La concentration des poches de solution peut être supérieure à la concentration de la solution initiale, puisque la saumure se concentre progressivement lors de l'étape de congélation. De plus, la concentration locale de la solution à l'interface glace solution peut être plus élevée que la concentration moyenne de la solution. Lors du ressuage, la glace subit des craquelures, ainsi des ponts entre ces poches peuvent être formés, ce qui permet l'évacuation de la solution vers l'extérieur.

Il semble que pour une glace de salinité supérieure, la glace soit plutôt polycristalline. La figure II.24 montre la structure d'une glace de concentration 15,7 g/kg formée à grande vitesse de croissance avec toujours une concentration initiale de la solution égale à 35g/kg. La saumure est principalement piégée dans les interstices entre les cristaux de glace.

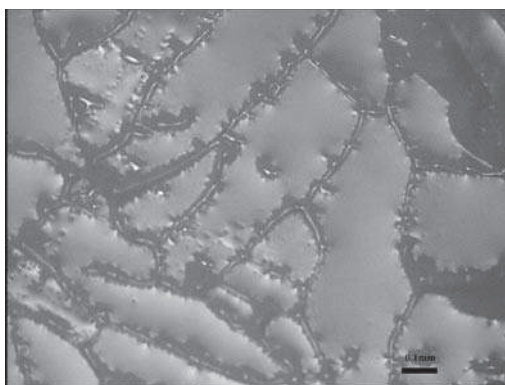


Fig. II.24: Morphologie des cristaux de glace $C_0=15.7$ g/kg

Le réseau formé par les joints de grain offre des conditions privilégiées pour le drainage de la saumure sous l'influence de la gravité.

Ces observations microscopiques confirment les aspects visuels des glaces formées (figures II.9). Les glaces de forte concentration sont poreuses et dendritiques, tandis que les glaces de concentration faible sont plus compactes.

II.2.3 Étude de la congélation en mode agité

Introduction

La congélation en mode statique étudiée précédemment a l'avantage d'être simple et d'engendrer un coût de consommation faible dans une installation industrielle. Cependant, ce mode opératoire nécessite des durées de congélation plus élevées surtout en l'absence d'un gradient thermique. Les résultats de la littérature montrent clairement l'importance de l'agitation sur la qualité de la couche formée par cristallisation en milieu fondu (Arkenbout, 1995 ; Ulrich et Bülau, 2002). Pour casser les gradients de concentration et de température dans la solution nous avons opté pour une agitation par bullage d'air. Ce système décrit dans le chapitre bibliographique est facile à mettre en œuvre et consomme moins d'énergie qu'avec des agitateurs ou une circulation par pompage (Shirai et coll., 1999).

a) Comparaison de l'efficacité de la séparation pour les deux modes

La figure II.25 montre l'évolution de la salinité des couches de glace obtenues en mode dynamique en fonction de la vitesse de croissance, pour des salinités de la solution initiale égale à 35g/kg. Pour pouvoir comparer avec le mode statique, nous avons présenté sur la même figure les résultats obtenus en mode statique (glaces

initiales utilisées pour l'étude du ressuage présentée § II.2.2). On constate alors que l'efficacité de la séparation est meilleure pour le mode agité.

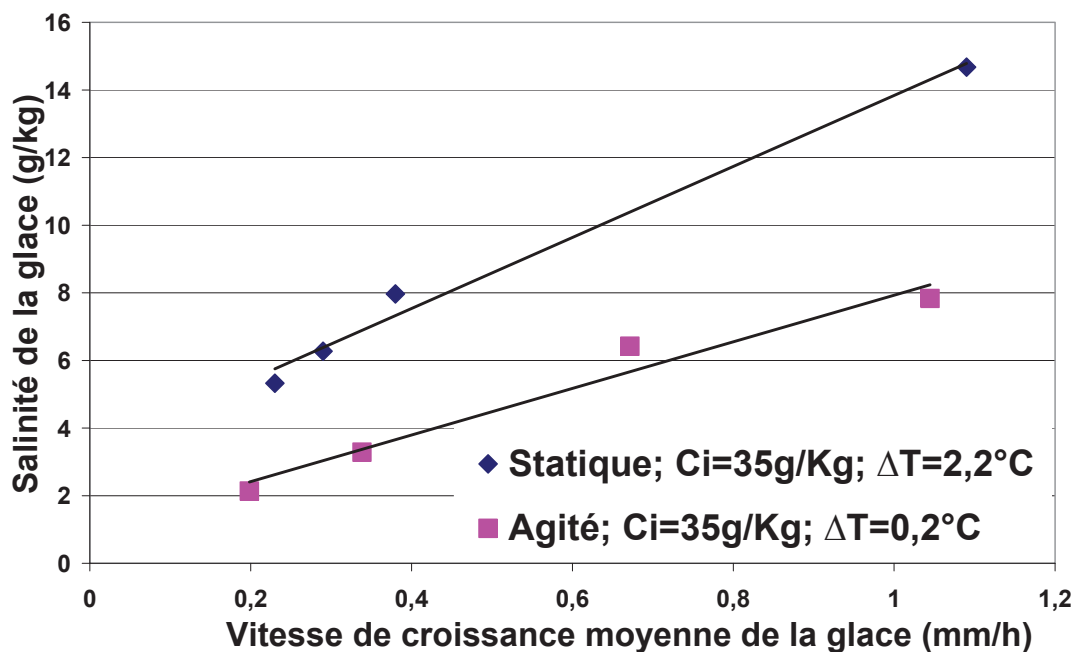


Fig. II.25: Comparaison des salinités des glaces obtenues en modes statique ($\Delta T=2,2^{\circ}\text{C}$) et agité ($\Delta T=0,2^{\circ}\text{C}$), $C_i=35\text{g/kg}$.

Globalement, par comparaison avec l'étude de la congélation en statique, on constate que l'agitation permet de travailler avec des vitesses de croissance plus élevées et sans imposer de gradient thermique entre la double enveloppe et le doigt de gant. En dynamique, le sel rejeté à l'interface glace/solution est transporté par l'agitation. La concentration à l'interface et par suite la concentration des poches de solution incorporées dans la couche de glace sont alors moins marquées. La couche de glace formée en dynamique est également lisse. L'agitation par le bullage semble ainsi permettre de réduire les incorporations de solution en assurant une croissance plus harmonieuse de la couche.

b) Influence de la concentration initiale.

La même constatation est observée concernant l'effet de la concentration initiale de la solution. L'incorporation est très faible pour des concentrations initiales de la solution basses ($C_i=10\text{g/kg}$), et elle augmente linéairement pour des C_i supérieures à 20g/kg . Les valeurs des concentrations de la glace sont supérieures à celle présentées pour le

mode statique (figure II.4) car la vitesse de croissance est ici presque 6 fois plus élevée.

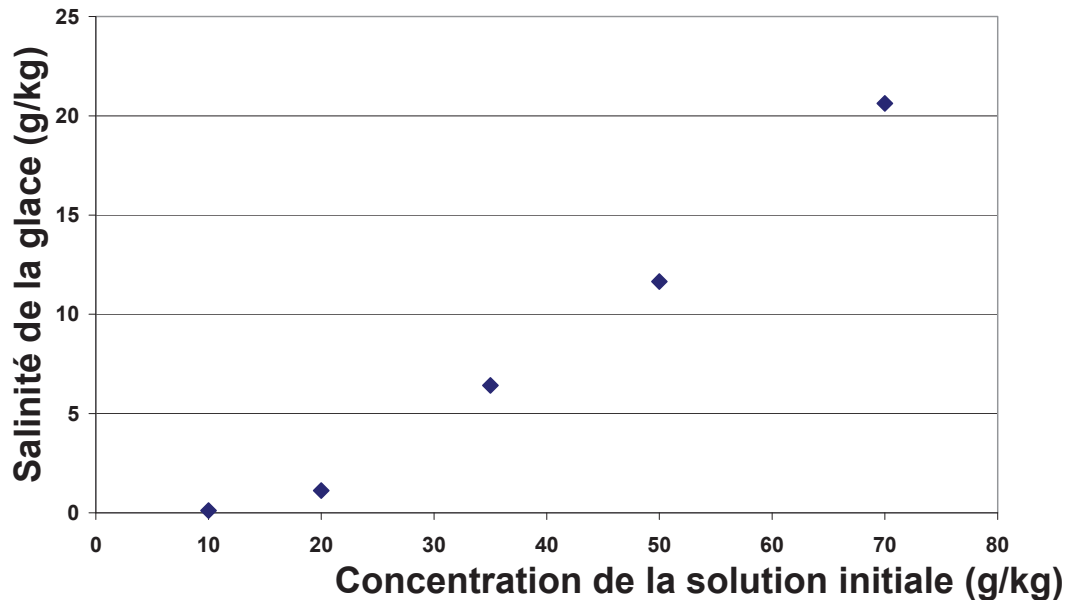


Fig. II.26: Influence de la concentration de la solution initiale sur la salinité de la glace. $\Delta T=0,2^{\circ}\text{C}$, $V_{cr}=0,67\text{mm/h}$

c) Évolution de l'épaisseur de la glace.

La figure II.27 montre deux exemples de l'évolution de l'épaisseur de la glace durant la congélation pour une solution de concentration initiale de 35g/kg. Les deux profils correspondent à deux essais menés respectivement pendant 8 et 12 heures de congélation. On peut observer que la vitesse de croissance de la glace pour ces deux essais est relativement rapide au début et devient ensuite presque linéaire.

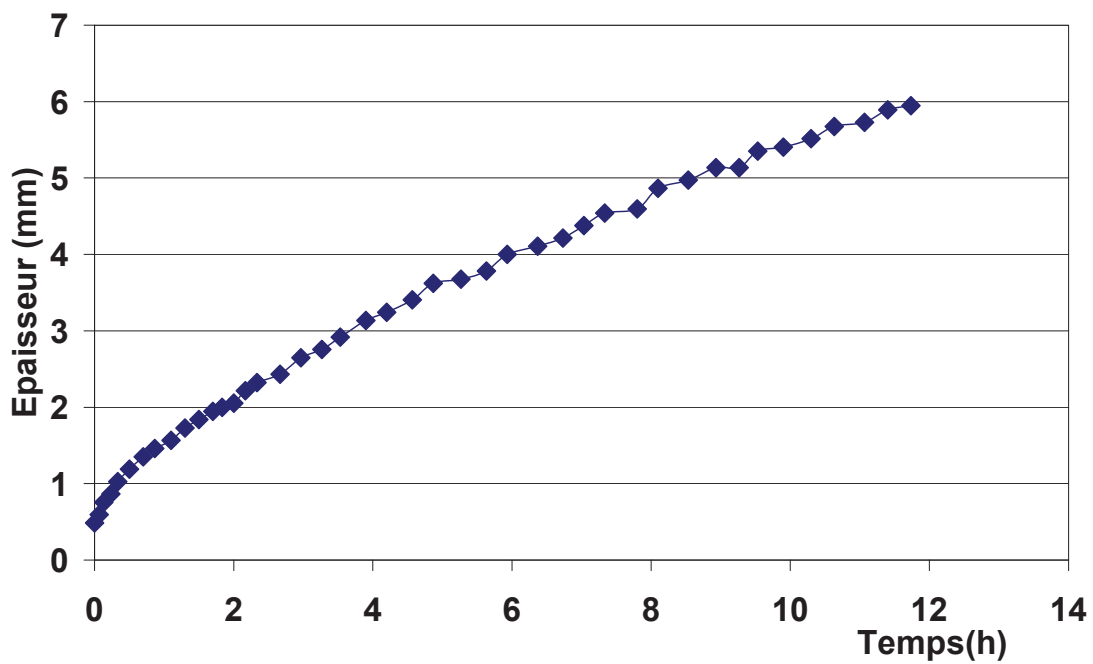
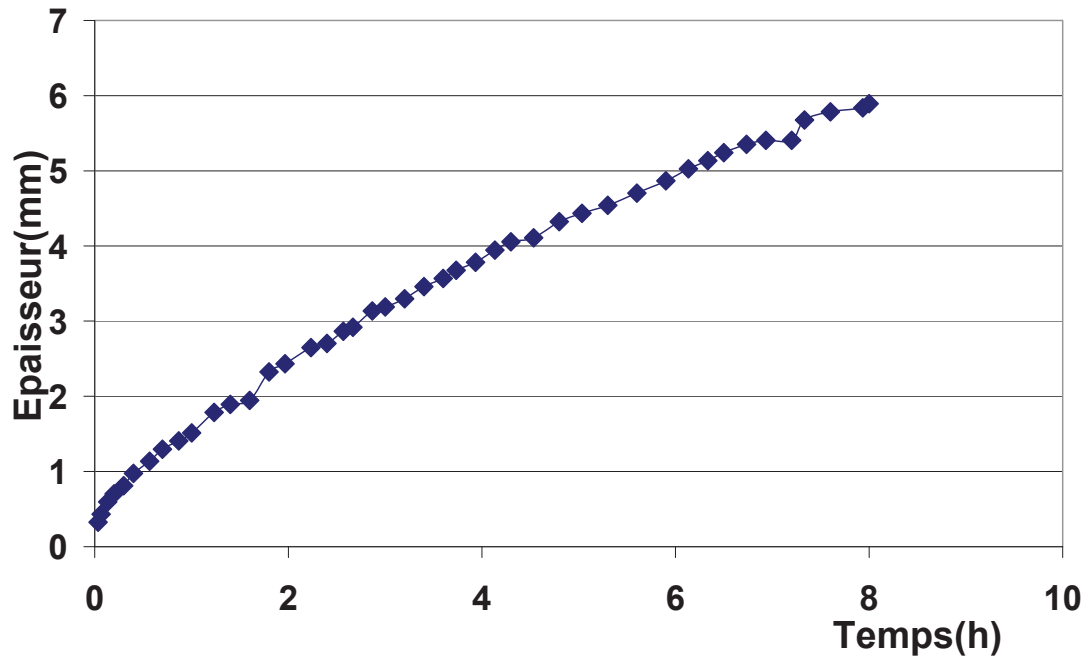


Fig. II.27: Évolution de l'épaisseur de la glace, $C_i=35\text{g/kg}$.

d) Équilibre thermodynamique.

Vu que la solution est agitée, les profils de température de la solution suivent une rampe parallèle aux rampes de refroidissement appliquées dans le doigt de gant et dans la double enveloppe (Figure II.28., courbes Ts). Ils ne présentent pas le même

type de fluctuations que celles observées lors des congélations en mode statique (cf. Figure II.6.) et que l'on avait attribuées aux courants de convection.

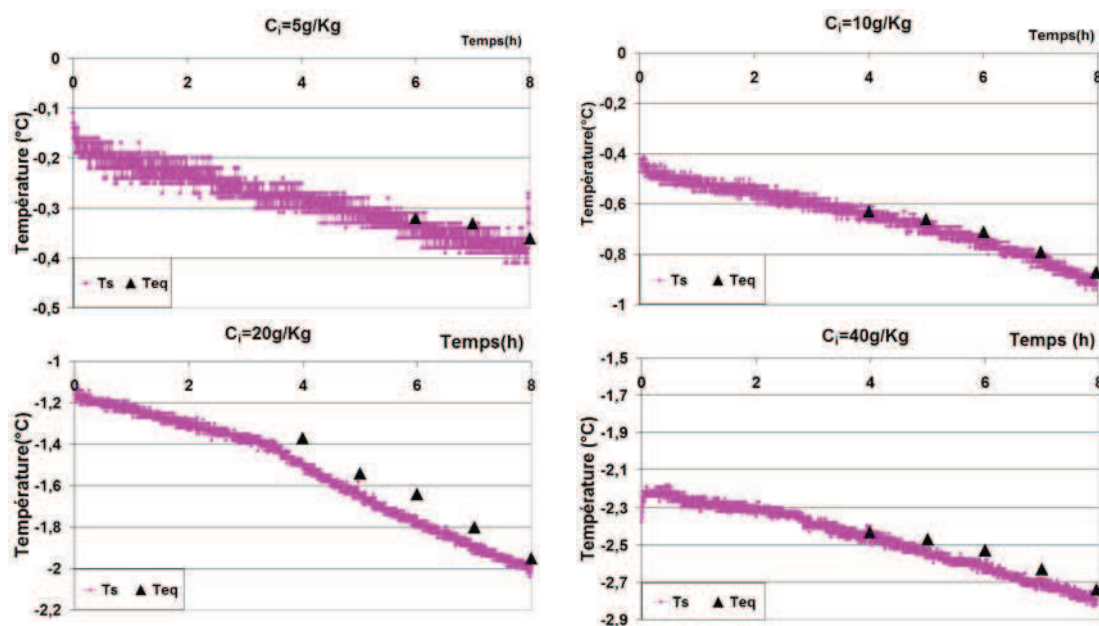


Fig. II.28: Comparaison entre la température d'équilibre et la température mesurée pour différentes concentrations initiales de la solution.

Ces profils expérimentaux de la température de la solution ont été comparés au suivi au cours du temps de la température d'équilibre entre la glace et la solution. Pour cela, des échantillons de la solution ont régulièrement été prélevés et analysés. La température d'équilibre correspondante est alors calculée à l'aide de l'équation (I.32). La comparaison entre la température d'équilibre et celle mesurée par la sonde pendant l'étape de congélation pour différentes concentrations initiales de la solution est présentée sur la figure II.28. L'écart entre ces deux valeurs est nul pour $C_i=5$ g/kg et $C_i=10$ g/kg et il est de l'ordre de $0,1^\circ\text{C}$ pour $C_i=20$ g/kg et $C_i=40$ g/kg. Toutefois, une température de solution inférieure à la température d'équilibre paraît peu réaliste et le faible écart observé est sans doute dû à l'erreur expérimentale. On retiendra donc que la température de la solution enregistrée par la sonde en mode agité est très proche de la température d'équilibre glace - solution.

e) Bilan thermique

L'échange de chaleur dans l'installation se fait d'une part entre la solution et l'air d'agitation, et d'autre part entre la solution et les réfrigérants circulant dans le doigt de gant et dans la double enveloppe de la cuve.

La figure II.29 montre le profil de température qui s'établit pendant la congélation à travers les parois et dans la couche de glace.

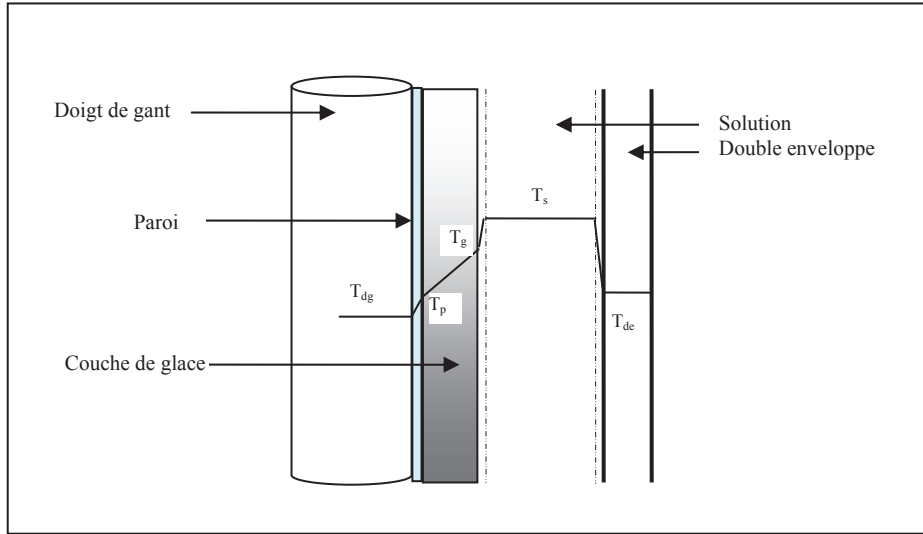


Fig. II.29: Profils de température à travers les parois du tube, de la glace et de la double enveloppe.

Le flux de chaleur cédé par l'air Q_a s'exprime par (en négligeant la détente à travers la solution) :

$$Q_a = q_m c_{pa} (T_{a,e} - T_{a,s}) \quad (\text{II.5})$$

Où q_m est le débit massique de l'air et c_{pa} la chaleur spécifique de l'air.

$T_{a,e}$ et $T_{a,s}$ sont respectivement la température d'entrée et de sortie de l'air.

La puissance calorifique de cristallisation Q_c est donnée par:

$$Q_c = \Delta H_c \frac{dM_g}{dt} \quad (\text{II.6})$$

Où ΔH_c est la chaleur latente de cristallisation et M_g est la masse de la glace.

Comparons les deux flux de chaleur, Q_a et Q_c pour voir l'influence de l'air introduit dans la solution. Les données thermodynamiques de l'air et de la glace sont présentées dans le tableau II.7

Tab. II.7 : Données utilisées pour le calcul de Q_a et Q_c .

Paramètre	Notation	Valeur
Masse volumique de l'air à 25°C	ρ_a (kg/m ³)	1,184
Débit volumique de l'air	q_v (cm ³ .s ⁻¹)	21,5
Chaleur spécifique de l'air	c_{pa} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1005
Chaleur latente de cristallisation	ΔH_c (J.kg ⁻¹)	334000
Masse de la glace considérée	M_g (g)	90
Durée de cristallisation considérée	t_c (h)	8

On a observé que l'air est refroidi au contact de la solution. L'écart entre l'entrée et la sortie est de l'ordre de 9°C. Le flux de chaleur cédé par l'air à la solution est :

$$Q_a = \rho_a q_v c_{pa} (T_{a,e} - T_{a,s}) = 1,184 \cdot 21,5 \cdot 10^{-6} \cdot 1005 \cdot 9 = 0,23 \text{ W}$$

$$Q_c = \Delta H_c \frac{dM_g}{dt} = 334000 \cdot \frac{90 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3600} = 1,04 \text{ W}$$

Le flux de chaleur cédé par l'air à la solution n'est pas négligeable mais reste faible par rapport à la chaleur de cristallisation.

Notons que la puissance d'agitation liée à la détente de l'air apportée par le bullage peut être estimée à 0,22W/l (cf. §IV.3.2.g du Chapitre IV), soit, pour le pilote une puissance de 0,06W.

f) Purification par ressuage.

La salinité de la glace trouvée en mode agité est meilleure, mais elle reste loin des normes de l'eau potable et le ressuage s'avère indispensable. Le tableau II.8 regroupe les conditions opératoires et les résultats obtenus pour deux expériences.

Tab. II.8 : Points optimaux du procédé de dessalement par congélation en mode agité.

Essai	T_r (K)	t_r (h)	t_c (h)	C_g (g/kg)	M_g (g)	Durée du procédé (t_c+t_r)(h)
14	273,15	3	8	0,88	50,49	11
15	273,15	5	12	0,33	52,43	17

Les salinités des glaces des essais 14 et 15 avant ressuage peuvent être déduites de la figure II.25, à partir des vitesses de croissance moyenne ($V_{cr}=0,67\text{mm/h}$ pour l'essai 14 et $V_{cr}=0,44\text{mm/h}$ pour l'essai 15). Elles sont respectivement de 6,42 g/kg et de 4,07 g/kg. Il semble que les durées de ressuage requises pour purifier les glaces obtenues en agité soient moins longues que celles qui devaient être appliquées sur des glaces formées en mode statique.

La perte de masse du ressuage semble également faible pour des glaces obtenues en mode agité : la perte de masse du ressuage correspondant à l'essai n°15 conduit en mode agité est ainsi de 45%, alors qu'elle était de 67% lors de l'essai n°13 conduit en mode statique. Le mode agité permettrait donc de réduire la durée de la congélation et du ressuage, et par conséquent de diminuer significativement la durée du procédé global (t_c+t_r).

Conclusion

Il y a dans la littérature un manque de données sur l'application de la congélation indirecte sur le dessalement de l'eau de mer, ainsi l'étude expérimentale présentée s'est avérée essentielle pour évaluer la faisabilité. En fait, le procédé nécessite l'étude de l'étape de congélation permettant l'obtention d'une glace relativement moins concentrée en sel et l'étape de ressuage qui consiste ensuite à purifier la glace. En mode statique, l'existence de courants de convection permet d'assurer une certaine agitation de la solution. Ces courants apparaissent sous l'effet de gradients thermiques dans la solution. Toutefois, l'existence de gradients thermiques importants dans un procédé industriel est peu probable si la congélation est réalisée de façon très progressive. Les résultats pourraient suggérer que le procédé opéré en dynamique est plus adéquat car une salinité plus faible de la glace est obtenue à grande vitesse de croissance. Le surcoût engendré par la consommation énergétique supplémentaire des équipements d'agitation doit toutefois être évalué, à l'échelle du procédé. Ce sera notamment l'objet du chapitre IV.

En ce qui concerne le ressuage, la purification de la glace est accompagnée par une perte de masse de la couche de glace, qui est d'autant plus grande que la concentration de la glace en sel est plus grande. La température maximale tolérée pour le ressuage est de 273,15K et la durée est comprise entre 3 et 5 heures.

Chapitre III- Étude de la diffusion et de la convection naturelle dans la congélation des solutions salines

Introduction

Les applications scientifiques du phénomène de changement de phase solide – liquide sont diverses (géologie, océanographie, croissance cristalline...). Le dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides est l'une des applications particulières qui est caractérisée par la transformation, d'une phase liquide (eau salée) en une phase solide (glace).

Pour un milieu fondu, ce processus s'accompagne par le dégagement de la chaleur et le rejet d'impureté à l'interface solide – liquide. La vitesse de croissance du front de solidification ainsi que l'incorporation du soluté dans le solide sont influencées par la concentration et la température à l'interface. La connaissance des profils de température et de concentration dans la solution sont donc nécessaires pour la compréhension du processus de solidification.

Le but de ce chapitre est de simuler les profils de température et de concentration durant la cristallisation des solutions salines. Deux principaux régimes sont étudiés : un régime purement diffusionnel et un régime convectif. Le premier régime est décrit par des équations différentielles de transfert de matière et de chaleur, alors que le dernier nécessite la résolution du champ de vitesse dans la solution par l'équation de Navier-Stokes.

III.1 Diffusion durant la congélation

III.1.1 Description du système

La figure III.1 illustre une représentation unidimensionnelle de la congélation à partir d'une solution saline. On distingue une région du liquide et une région du solide séparées par une interface. La température de la paroi est au dessous de la température d'équilibre causant le déplacement de l'interface dans la direction x . Les profils de température dans le solide et la solution sont établis par la résistance thermique et le profil de concentration dans la solution est établi par le rejet de sel.

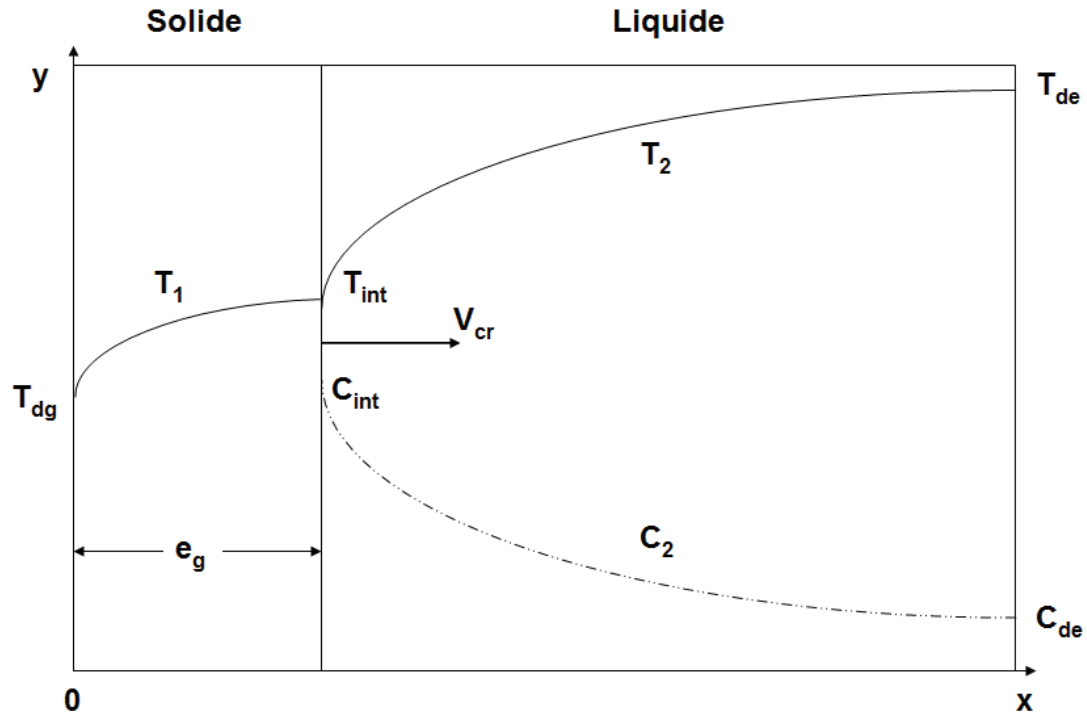


Fig. III.1: Représentation des profils de température et de concentration pendant la solidification dans une solution statique.

Si le transfert de chaleur et de matière dans le système est régi seulement par la diffusion on a :

Pour le solide $0 < x < e_g$

$$\rho_1 c_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad (\text{III.1})$$

Où T_1 est la température dans le solide. ρ_1 , c_{p1} et k_1 sont respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du solide.

Pour la solution $x > e_g$ l'équation de diffusion de chaleur est :

$$\rho_2 c_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} = k_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad (\text{III.2})$$

Où T_2 est la température dans le liquide. ρ_2 , c_{p2} et k_2 sont respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique de la solution.

L'équation de diffusion de matière dans la solution est :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (\text{III.3})$$

Avec C_2 la concentration dans la solution et D est le coefficient de diffusion moléculaire.

Le bilan thermique à l'interface à $x=e_g$ s'écrit :

$$\rho_1 \Delta H_c \frac{de_g}{dt} = k_1 \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=e_g^-} - k_2 \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=e_g^+} \quad (\text{III.4})$$

Avec ΔH_c est la chaleur latente de solidification.

La conservation du soluté à l'interface donne l'équation :

$$(c_{2,int} - c_{1,int}) \frac{de_g}{dt} = -D \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} \right)_{x=e_g^+} \quad (\text{III.5})$$

$C_{1,int}$ et $C_{2,int}$ sont respectivement les concentrations à l'interface dans le solide et dans le liquide.

A l'interface on suppose l'équilibre thermodynamique, par conséquent la température et la concentration sont couplées par l'équation (I.32)

$$T_{int} = -0.13 - 2.978 C_m - 0.211 C_m^2 \quad (\text{III.6})$$

C_m est la molalité de la solution.

La concentration dans la glace, qui dépend de la vitesse de croissance, et de la morphologie de l'interface, est généralement déterminée expérimentalement (Grange et coll., 1976). Vu qu'on ne dispose pas de données sur la cinétique d'incorporation, les simulations seront faites en considérant la concentration du sel dans le solide nulle, soit $C_{1,int}=0$.

III.1.2 Résolution du système

Ce système d'équation est non linéaire et n'a pas de solution analytique lorsque le milieu a une épaisseur finie. La solution de ce système dans le cas où la température de la paroi est constante et inférieure à la température de fusion dans un milieu semi - infini est donnée par Huppert et Worster (1975).

Par contre pour un système fini ($0 < e_g < r_2$), comme c'est le cas de la congélation dans notre montage, le problème ne peut être résolu que numériquement. Il y a plusieurs méthodes numériques qui peuvent être appliqués notamment la méthode des différences finies et la méthode intégrale (Grange et coll., 1976).

Le système d'équations différentielles est résolu par le logiciel de simulation commercial COMSOL MultiphysicsTM (Grenoble, France). Ce dernier possède des modules physiques de transfert de matière et de chaleur adaptés à ce problème.

La procédure à suivre pour résoudre le problème dans le logiciel COMSOL est :

- 1) Définition de la géométrie du système incluant le sous-domaine liquide et solide (figure III.1).
- 2) Choix des physiques (« Heat Transfer » et « Mass transfer ») dans chaque sous domaine. Il est nécessaire aussi de choisir l'application « ALE (Arbitrary Lagrangian-Eulerian) » pour prendre en compte le changement de la géométrie du système lors de la croissance du solide.
- 3) Définition des constantes et des variables et définition des conditions initiales et des conditions aux limites.

Initialement : la distribution de la température dans les deux phases est choisie linéaire ; pour la concentration, la distribution est choisie constante.

- 4) Génération de la grille dans les sous domaines.
- 5) Choix du solveur
- 6) Lancement de la résolution.

Étant donné que la frontière entre la solution et le solide est mobile, on lui attribue une vitesse de déplacement correspondant à la vitesse de croissance. Elle est calculée par l'équation (III.4). Les données physicochimiques utilisées pour la résolution du système d'équations sont listées dans le tableau (III.1)

Tab. III.1: Propriétés thermodynamiques de la glace et de la solution.

Propriété thermodynamique	Valeur	Unité
Rayon annulaire	$r_2=0,01$	m
Épaisseur initiale de la glace.	$e_0= 2.10^{-4}$	m
<u>Solution :</u>		
Masse initiale	$M_i=0,3$	kg
Masse volumique (équation d'état)	$\rho_2=f(T_2,C_2)$ (voir annexe C-1)	kg/m ³
Capacité calorifique	$c_{p2}=3985$	J/(kg.K)
Conductivité thermique	$k_2=0,563$	W/(m.K)
Coefficient de diffusion	$D=0,9.10^{-9}$	m ² /s
Coefficient d'expansion massique	$\beta_c=-8.10^{-4}$	1/(g/kg)
Coefficient d'expansion thermique	$\beta_T= 6.10^{-5}$	1/K
Viscosité dynamique	$\mu_d=1,88.10^{-3}$	Pa.s
<u>Solide :</u>		
Masse volumique	$\rho_1=917$	kg/m ³
Capacité calorifique	$c_{p1}=2075$	J/(kg.K)
Conductivité thermique	$k_1=2,3$	W/(m.K)
Chaleur latente de cristallisation	$\Delta H_c =334000$	J/kg

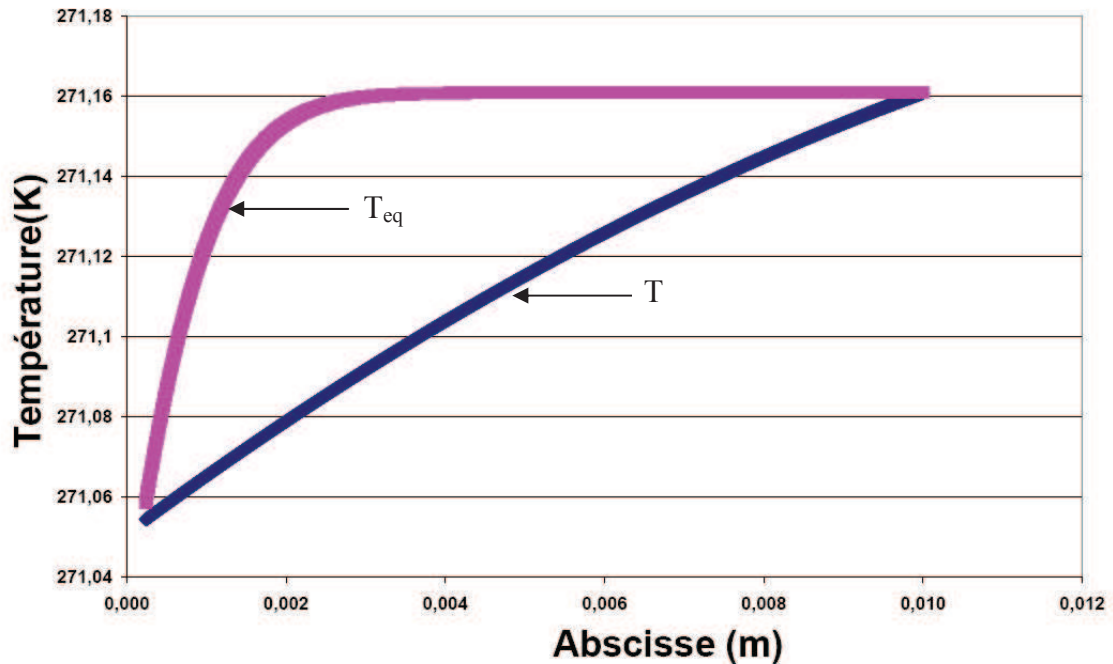
III.1.3 Surfusion constitutionnel

Nous avons voulu savoir la nature des profils de température dans la solution en présence et en l'absence d'un gradient thermique. Rutter et chalmers (1953) ont lié la structure dendritique à l'existence d'une région du liquide adjacente à l'interface en surfusion (§I-2-3-1). La question qui se pose est : comment se présentent les profils de température dans la solution, par rapport à la température d'équilibre ?

Tab. III.2: Conditions appliquées pour étudier la surfusion constitutionnelle.

Paramètres	Concentration initiale C_i (g/kg)	Température initiale du doigt de gant $T_{dg,i}$ (K)	Température initiale de la cuve $T_{de,i}$ (K)	Vitesse de refroidissement du doigt de gant Vr_{dg} (K/s)	Vitesse de refroidissement dans la cuve Vr_{de} (K/s)
Simulation1	35	271,15	271,26	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$
Simulation2	35	271,15	271,26	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0
Simulation3	35	271,15	272,16	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0

Les figures (III.2 à III.4) comparent les profils de température établis dans la solution aux profils de la température d'équilibre à $t=1000s$, pour trois simulations effectuées avec des gradients de température différents entre la paroi du doigt de gant et la paroi de la cuve. Les conditions de simulation relatives à chaque figure sont données dans le tableau (III.2). Les profils de la température d'équilibre sont déduits directement des profils de concentration établis dans la solution à $t=1000s$.


 Fig. III.2: Profils de température dans la solution à $t=1000s$; Simulation 1.

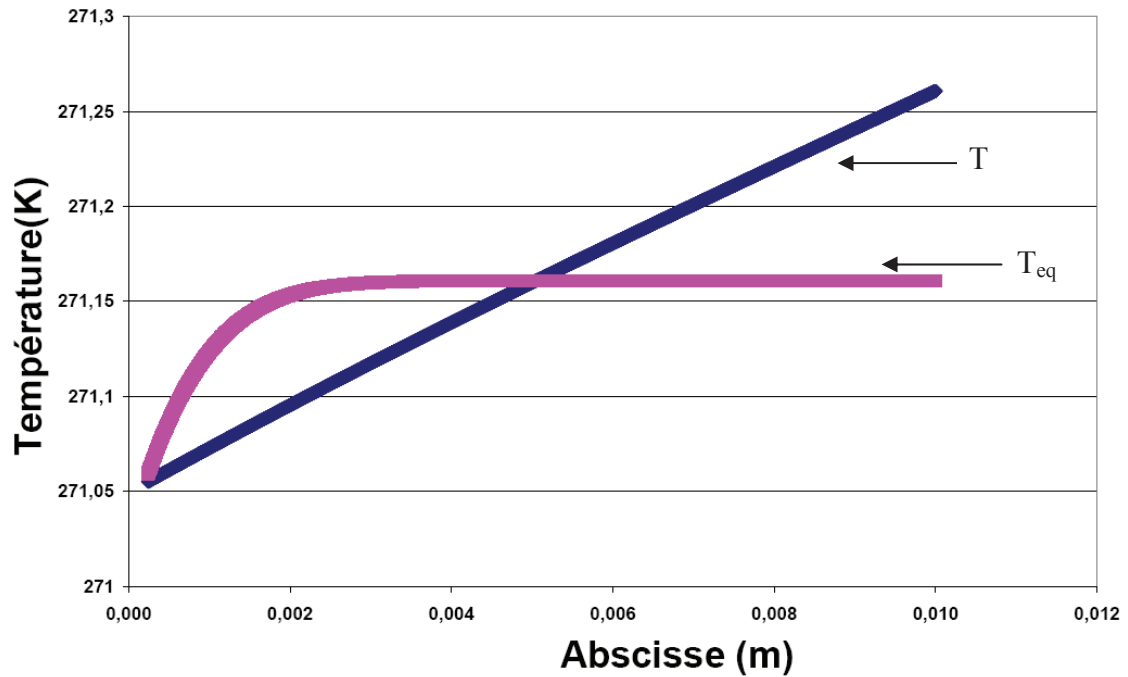


Fig. III.3: Profils de température dans la solution à $t=1000\text{s}$; Simulation 2.

Dans la première simulation, le gradient de température initiale appliqué entre le doigt de gant et la paroi de la cuve est faible. Les deux températures diminuent au cours du temps selon une rampe linéaire. La figure III.2 montre les profils simulés à $t=1000\text{s}$. Dans ce cas on voit que la solution est en surfusion vu que sa température est au dessous de la température d'équilibre.

La deuxième figure montre le résultat d'une simulation dans les mêmes conditions que la première, sauf qu'ici la température de la cuve T_{de} reste constante ($V_{r_{de}}=0$). Pour la même durée de simulation, on voit qu'il y a une région de la solution moins importante que dans le premier cas, qui est en surfusion.

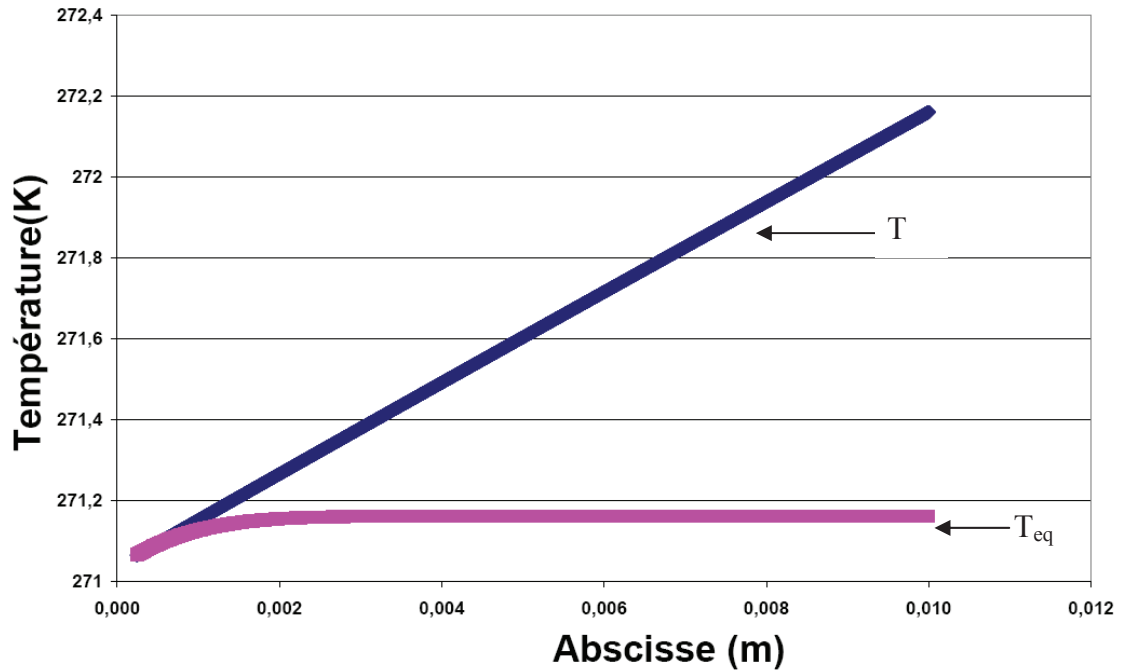


Fig. III.4: Profils de température dans la solution à $t=1000s$; Simulation 3.

Enfin pour la troisième simulation, le gradient de température initial appliqué ($\Delta T=1^\circ\text{C}$) est plus grand et on constate alors l'absence de la surfusion dans la solution.

Ces simulations montrent bien l'existence de la surfusion de constitution en l'absence d'un gradient thermique appliqué initialement entre le doigt de gant et la cuve. Or la surfusion constitutionnelle est à l'origine de la structure dendritique de la glace selon la théorie développée par Rutter et Chalmer. Dans des cas similaires aux simulations 1 et 2, nous avons effectivement obtenu expérimentalement des glaces dendritiques (cf. figure II.8). Toutefois, cette théorie et nos simulations ne prennent pas en compte les courants de convection susceptibles de permettre une agitation de la solution et un lissage de la couche de glace. La mise en évidence de la convection naturelle en présence d'un gradient de concentration et d'un gradient de température nécessite la résolution de l'équation de Naviers Stokes et sera développée au paragraphe III.3.

On remarquera enfin que les trois simulations montrent que le transfert de chaleur est beaucoup plus rapide que le transfert de matière. Les profils de température dans la solution sont en effet quasiment linéaires, alors que les profils suivis par la température d'équilibre traduisent l'existence d'un gradient de concentration marqué au voisinage de la glace en croissance.

III.1.4 Incorporation dans le solide

Nous avons voulu voir dans cette partie si les simulations permettaient d'expliquer de façon simple les taux d'incorporation du sel dans la glace observés expérimentalement. La figure II.4. du chapitre II montre en effet que la salinité dans la glace augmente d'une façon non linéaire avec la concentration initiale de la solution. Si, à vitesse de croissance donnée, le taux d'incorporation de poches de solution dans la couche de glace est le même quelle que soit la concentration à l'interface (c'est-à-dire que le mécanisme de croissance reste inchangé), alors la concentration en sel dans la glace ne dépendra que de la concentration à l'interface. Les profils de concentration dans la solution au voisinage de l'interface peuvent donc a priori nous renseigner sur le degré d'impuretés de la glace. Pour cela nous avons simulé la distribution de concentration dans le liquide pour 3 concentrations initiales différentes de la solution.

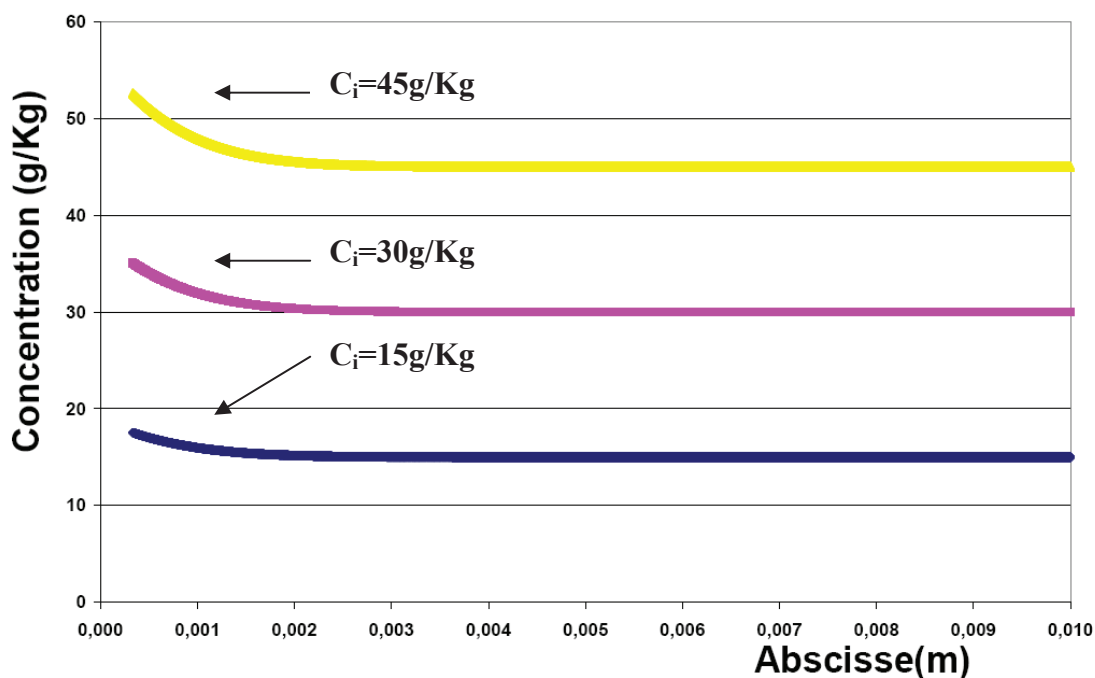


Fig. III.5: Profils de concentration dans la solution à t=1000s pour différentes concentrations initiales.

La figure III.5 montre les profils de concentration établis dans la solution à l'instant t=1000s. Pour pouvoir comparer les concentrations à l'interface pour une même vitesse de croissance de la couche de glace, nous avons visé la même épaisseur finale de $3,33 \cdot 10^{-4}$ m à t=1000s pour les trois simulations. Par conséquent les vitesses de

refroidissement choisies ont dû préalablement être ajustées : les conditions appliquées dans les simulations sont regroupées dans le Tableau III.3

Tab. III.3: Conditions appliquées pour comparer les concentrations à l'interface.

C_i (g/kg)	$T_{dg,i}$ (K)	$T_{de,i}$ (K)	$Vr_{dg}; Vr_{de}$ (K/s)	e_g (m)	t_s (s)	C_{int} (g/kg)
15	272,24	272,44	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	1000	17,53285
30	271,43	271,64	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	1000	35,053194
45	270,60	270,80	$5,47 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	1000	52,58214

On voit d'après les résultats du tableau que la concentration d'interface est proportionnelle à la concentration initiale après un temps de 1000s. Si l'on suppose que le taux d'incorporation dans la glace est uniquement proportionnel à la concentration à l'interface, ce résultat implique que la concentration dans la glace devrait être proportionnelle à celle de la solution initiale, ce qui n'est pas conforme avec les expériences présentée au chapitre II (cf. figure II.4.). La diffusion seule, ne permet donc pas d'expliquer la non linéarité observée expérimentalement entre la salinité de la glace et la salinité initiale de la solution.

Les trois simulations ont toutefois été réalisées en utilisant le même coefficient de diffusion moléculaire ($D=0,9m^2/s$), quelle que soit la concentration de la solution. Or le coefficient de diffusion varie très légèrement en fonction de la concentration de NaCl comme le montre le tableau III.4 (d'après les « International critical tables »).

Tab. III.4: Variation du coefficient de diffusion avec la concentration de NaCl [2].

Concentration mol/l	Concentration (g/kg)	Coefficient de diffusion $D(m^2/s)$
0,1	5,82	$0,87 \cdot 10^{-9}$
0,5	28,54	$0,84 \cdot 10^{-9}$
0,9	50,52	$0,84 \cdot 10^{-9}$

Afin d'évaluer l'impact de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration, nous avons comparé deux simulations conduites avec deux valeurs distinctes du coefficient de diffusion correspondant aux bornes extrêmes du domaine de travail, $D_1=0,9 \cdot 10^{-9}$ et $D_2=0,84 \cdot 10^{-9}$ m²/s, toutes choses égales par ailleurs. La

figure III.6 présente les 2 profils de concentration obtenus. Les courbes sont confondues, montrant que la légère évolution du coefficient de diffusion avec la concentration n'a pas d'influence significative sur les profils de concentration, dans le domaine de travail considéré.

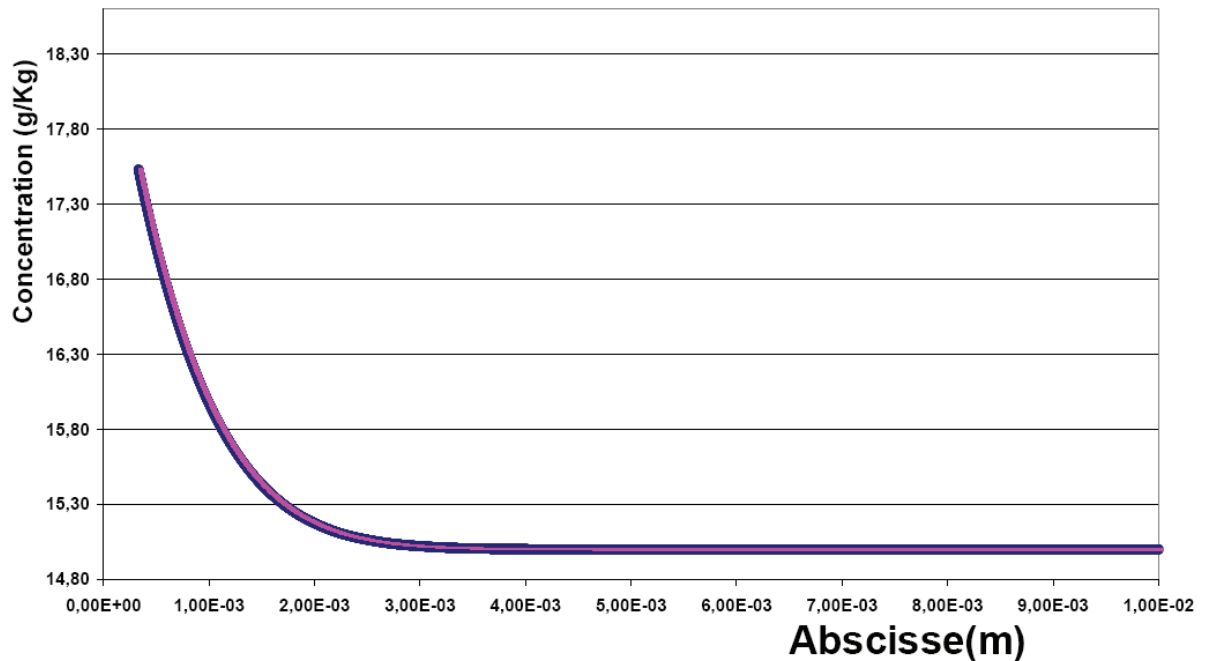


Fig. III.6: Comparaison de deux profils de concentration établis pour deux coefficients de diffusion. $C_i=15\text{g/kg}$, $t_s=1000\text{s}$.

III.2 Convection naturelle

L'analyse ci-dessus suppose que les transferts de chaleur et de matière ont lieu dans une solution stagnante. Or, l'existence des gradients de concentration et de température dans la solution induit des courants de convection. En présence de la convection naturelle dans la phase liquide, le système est décrit par les équations suivantes :

Équation de transfert de chaleur dans la solution :

$$\rho_2 c_{p_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} + \rho_2 c_{p_2} \vec{u} \cdot \nabla T_2 = \nabla \cdot (k_2 \nabla T_2) \quad (\text{III.7})$$

Les champs de température et de concentration dans la solution sont à deux dimensions x et y. ∇ est donc un vecteur de coordonnées $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right)$

$\vec{u}(u_x, u_y)$ désigne le champ de vitesse d'écoulement par convection dans la solution.

Equation de transfert de matière dans la solution :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla C_2 = \nabla \cdot (D \nabla C_2) \quad (\text{III.8})$$

Les équations relatives au transfert de chaleur dans le solide (III.I), au bilan à l'interface (III.4, III.5), et à l'équilibre thermodynamique à l'interface (III.6) restent inchangées.

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\frac{1}{\rho_2} \vec{\nabla} p + \nu \nabla^2 \vec{u} + \vec{f} \quad (\text{III.9})$$

Où

p est la pression appliquée ;

$\nu = \frac{\mu_d}{\rho}$ désigne la viscosité cinématique du fluide et μ la viscosité dynamique;

$\vec{f}(f_x, f_y)$ qui est la force exercée, résulte de la différence de densité au sein de la solution ; avec $f_x = 0$ et $f_y = \rho_2 g_r (\beta_T (T_2 - T_r) + \beta_C (C_2 - C_r))$;

β_T et β_C sont respectivement les coefficients d'expansion thermique et massique ;

T_r et C_r sont la température et la concentration de référence (valeurs initiales).

Vu la complexité de la simulation de ce système, des approximations doivent être adoptées :

- Le temps de simulation est réduit à 60 secondes ;
- La vitesse de croissance est supposée nulle pendant cette courte durée ;
- Le gradient de pression est nul.

Le tableau (III.5) regroupe les conditions choisies pour trois simulations.

Tab. III.5: Conditions de simulation pour étudier la convection naturelle.

	C_i (g/kg)	$T_{dg,i}$ (K)	$T_{de,i}$ (K)	Vr_{dg} (K/s)	Vr_{de} (K/s)
Simulation 4	35	271,16	271,16	0	0
Simulation 5	35	271,16	271,16	$6,94 \cdot 10^{-4}$	0
Simulation 6	35	271,15	273,16	$6,94 \cdot 10^{-4}$	0

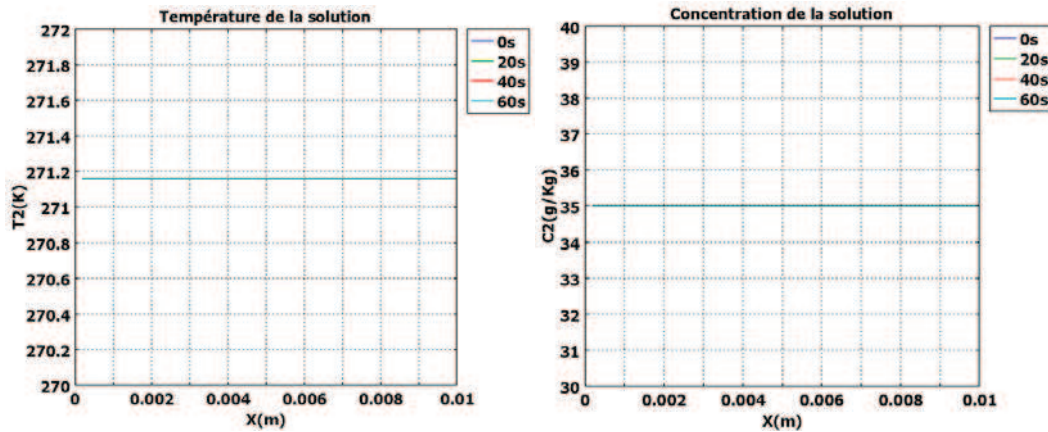


Fig. III.7: Profils de température et de concentration dans la solution à différents instants pour la simulation n°4.

La simulation 4 réalisée sans gradient de température et à vitesse de refroidissement nulle est conduite pour tester le modèle et servir de référence. Le profil de température et de concentration dans la solution au cours du temps reste inchangé à cause de l'absence du gradient thermique (figure III.7).

En reprenant la même simulation pour $V_{r,dg}$ non nulle (simulation 5), la température à l'interface diminue et la concentration augmente suivant l'équilibre thermodynamique (voir figure III.8). Les gradients de température et de concentration créés au cours du temps induisent une différence de densité dans la solution. La force de gravité f_y résultante provoque un écoulement indiqué par les flèches sur la figure (III.9)

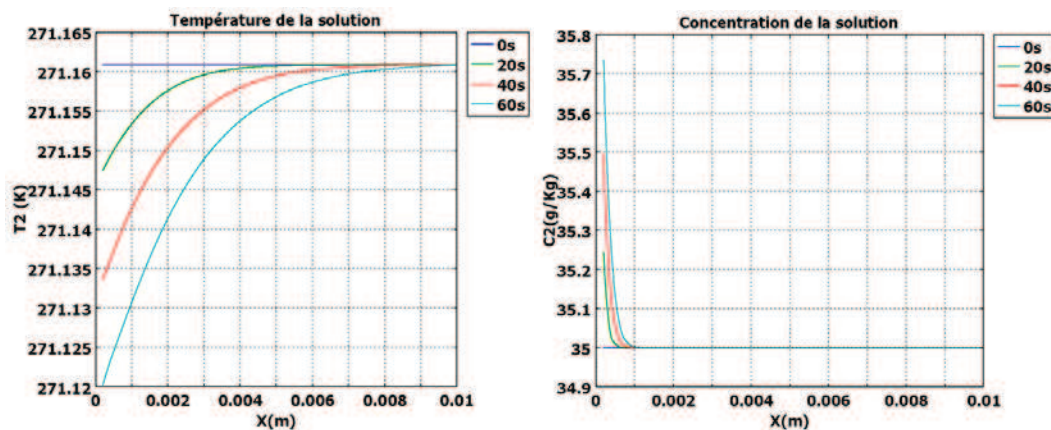


Fig. III.8: Profils de température et de concentration dans la solution à différents instants pour la simulation n°5 ($y=0,15\text{cm}$).

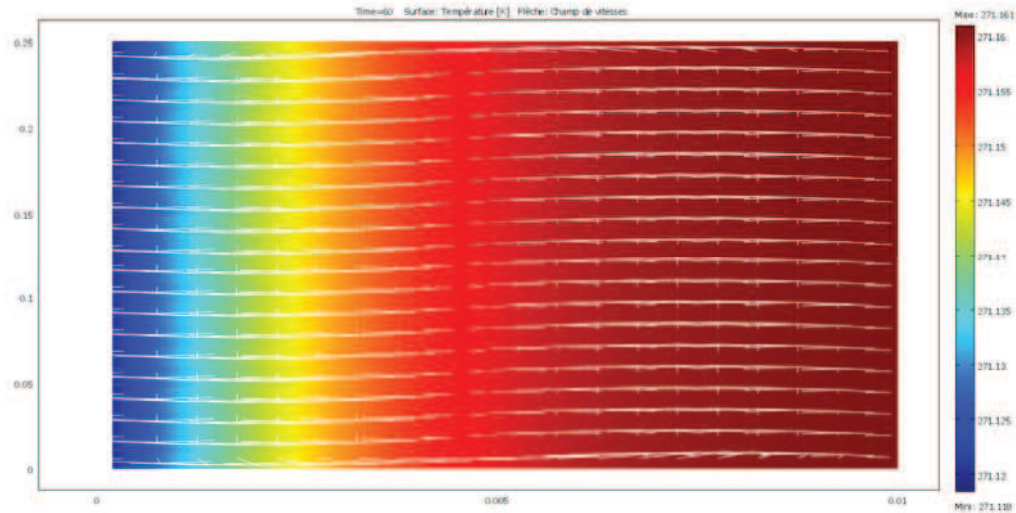


Fig. III.9: Iso-surfaces de température dans la solution à l'instant $t=60s$; simulation n°5 ; (X et Y en m).

Conformément aux résultats de l'expérience (chapitre II), des courants ascendants sont observés à la frontière chaude et des courants descendants se forment à l'interface froide. Les valeurs des vitesses d'écoulement (u_y) prises à l'horizontale $Y=0,15cm$ sont présentées sur la figure (III.10)

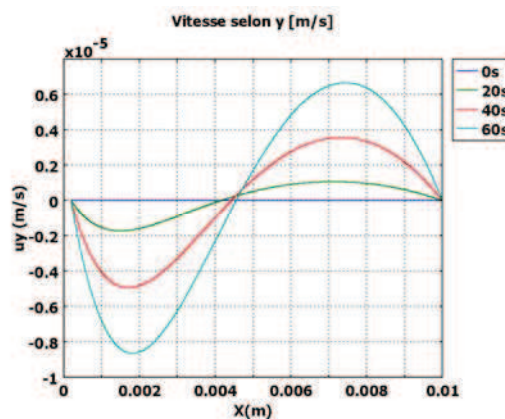


Fig. III.10: Vitesses d'écoulement de la solution sur une section horizontale ($y=0,15m$)

La vitesse d'écoulement dans la solution u_y augmente au fur et à mesure du refroidissement de la solution. Les valeurs sont positives pour $X > 0,005m$ indiquant des courants ascendants à la paroi de la cuve, et sont négatives pour $X < 0,005m$ indiquant des courants descendants à l'interface glace - solution. La vitesse maximale reste cependant très faible. A cette vitesse, un élément de fluide mettra en effet environ 9h pour descendre tout le long du doigt de gant.

La simulation 6 est réalisée en appliquant un gradient thermique initial et un refroidissement avec la vitesse V_{rdg} . La figure III.11 montre les iso-surfaces de température dans la solution à l'instant $t=60s$. Les courants transportent la solution chaude vers l'interface en haut de l'enceinte et la solution froide vers la paroi chaude en bas de l'enceinte.

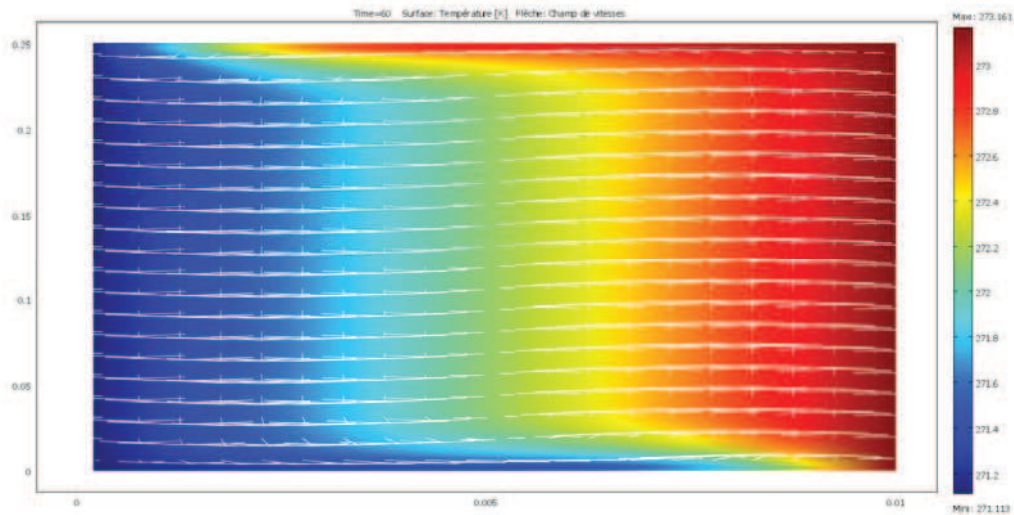


Fig. III.11: Iso-surfaces de température dans la solution à l'instant $t=60s$; simulation n°6 ; (X et Y en m).

Les profils de température au cours du temps pour deux sections horizontales ($Y=0,01$ en bas de l'installation et $Y=0,24$, en haut de l'installation) sont présentés sur la figure (III.12).

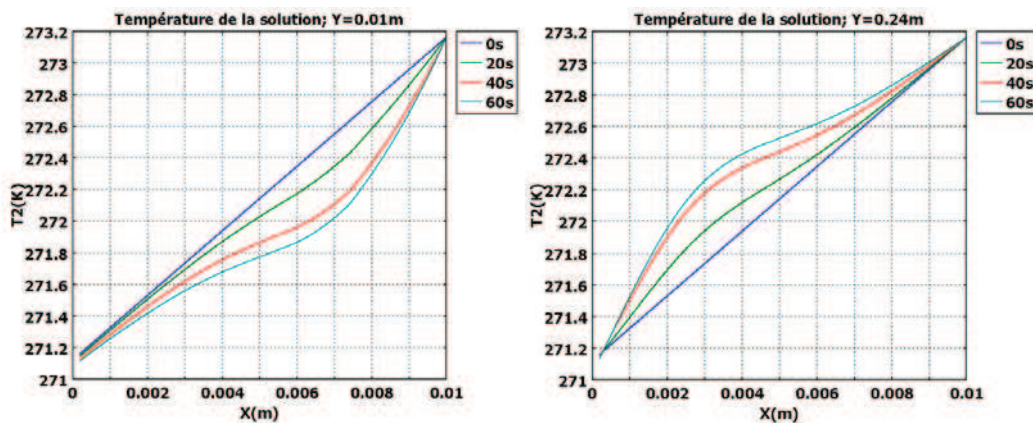


Fig. III.12: Profils de température au cours du temps à deux sections horizontales $Y=0,01m$ et $Y=0,24m$; simulation n°6.

En bas de la cuve (à $Y=0,01\text{m}$), une région de la solution ($X=0,005\text{m}$) est refroidie par les courants provenant de l'interface, tandis qu'en haut de la cuve (à $Y=0,24\text{m}$), une région de la solution ($X=0,003\text{m}$) est chauffée par des courants provenant de la paroi de la cuve malgré le refroidissement du système.

Les iso-surfaces de concentration présentées sur la figure III.13 montrent que la concentration est plus élevée à l'interface et elle est homogène dans le reste de la solution.

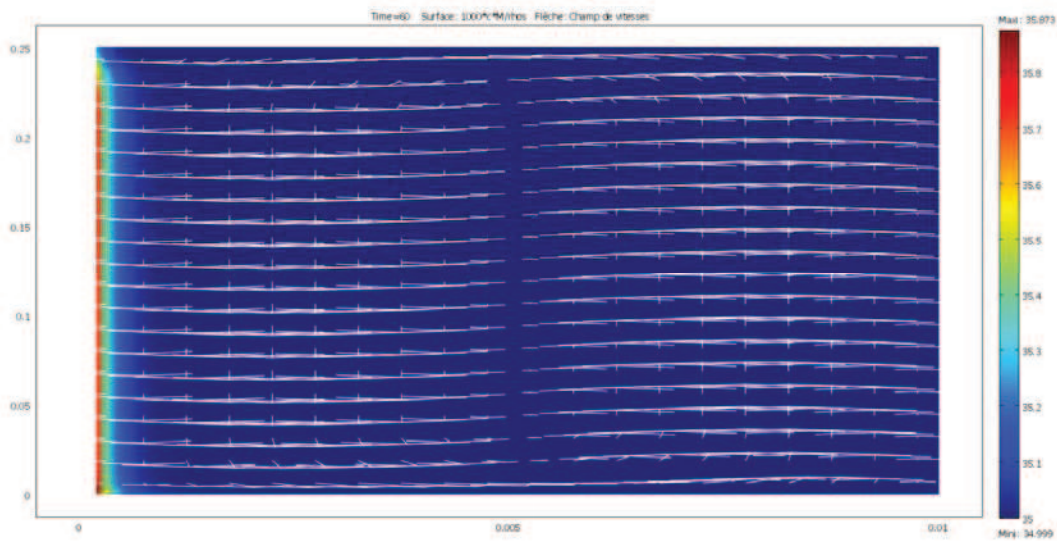


Fig. III.13 : Iso-surfaces de concentration dans la solution à l'instant $t=60\text{s}$; simulation n°6 ; (X et Y en m).

Par comparaison avec la figure (III.11), il apparaît ici encore que le transfert massique est plus lent que le transfert thermique à cause de la grande différence entre les diffusivités thermique et massique de la solution. Néanmoins, il existe une petite région de l'interface qui est influencée par les courants. La figure (III.14) montre un zoom sur les iso-surfaces de concentration à l'interface. L'agrandissement montre l'influence des courants de convection sur la distribution de concentration. La concentration à l'interface est influencée par les courants de convection causant un gradient de concentration vertical.

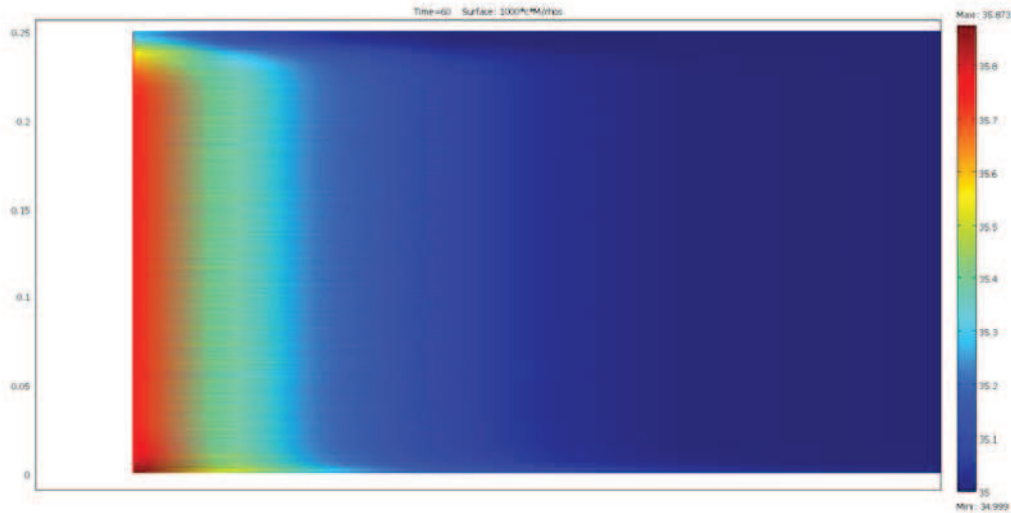


Fig. III.14 : Iso-surfaces de concentration à l'interface ; simulation n°6.

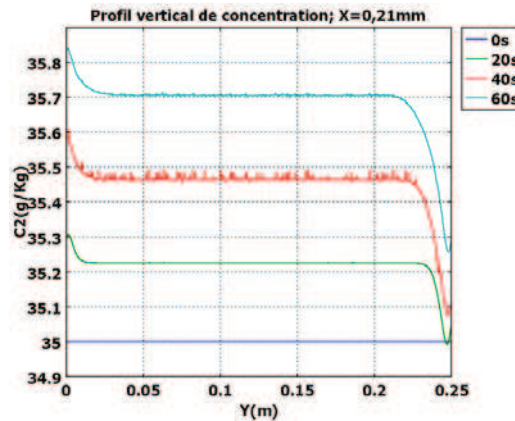


Fig. III.15 : Profil *vertical* de concentration à proximité de l'interface ($X=0,21\text{mm}$) ; simulation 6.

La figure (III.15) présente la distribution *verticale* de concentration à coté de l'interface (à $X=0,21\text{mm}$), à différents instants. Il apparaît clairement qu'à chaque instant, la concentration est plus faible en haut ($Y=0,25\text{m}$) qu'en bas ($Y=0$). La concentration moyenne augmente au cours du temps et le gradient de concentration entre le haut et le bas augmente aussi. Il serait intéressant de poursuivre la simulation sur une durée plus longue pour voir comment la concentration à l'interface réussit finalement à être abaissée grâce au courant de convection.

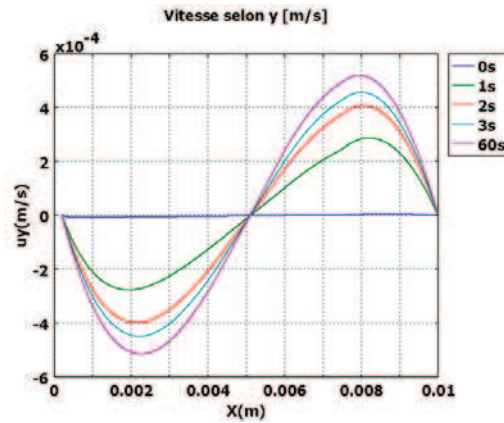


Fig. III.16 : Vitesses d'écoulement de la solution sur une section horizontale ($y=0,15\text{m}$) ; Simulation n°6.

En ce qui concerne la vitesse d'écoulement de la solution u_y , elle prend une valeur plus élevée que pour le cas de la simulation 5 (pour laquelle le gradient thermique initial était nul). Elle augmente rapidement dès les premières secondes de la simulation et semble ensuite plutôt se stabiliser. Un élément de fluide se déplaçant à la vitesse maximale mettra alors environ 8 minutes pour descendre tout le long du doigt de gant.

On notera que les simulations suggèrent l'existence d'un courant de convection unique descendant du côté de l'interface glace-solution et ascendant du côté de la paroi de la cuve. Elles ne permettent pas de décrire la formation de plusieurs boucles de circulations mouvantes dans le temps, qui, expérimentalement, semblaient induire un phénomène de fusion/croissance pouvant permettre un certain lissage de la surface de la glace.

Conclusion

Ce chapitre présente une modélisation physico-chimique du changement de phase liquide solide. Deux régimes indépendants ont été considérés : dans le premier régime l'effet de la gravité est négligé et le transport de la chaleur et du soluté se fait seulement par conduction thermique et diffusion moléculaire. Dans la deuxième modélisation, nous avons étudié la convection naturelle provoquée par les gradients de densité au sein de la solution, en résolvant l'équation de Navier Stokes. Dans les deux cas, le système d'équations est résolu numériquement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics 3.5. Les résultats obtenus ont permis d'expliquer

qualitativement quelques phénomènes observés par l'expérience et d'en déduire les points suivants :

- L'absence d'un gradient thermique implique une surfusion de constitution qui déstabilise la croissance du front de solidification et mène à des structures dendritiques. Ce phénomène se produit car la diffusion de chaleur est plus rapide que la diffusion du soluté.
- Il semble d'après les simulations présentées que la concentration d'interface est proportionnelle à la concentration initiale. Par conséquent, le régime diffusionnel ne permet pas d'expliquer les expériences qui montrent que l'incorporation de sel dans la glace est une fonction non linéaire de la concentration initiale de la solution.
- En considérant l'équation de Navier stokes, l'écoulement généré en présence d'un gradient thermique n'a été simulé que pour une durée de 60s. Le sens des courants simulés est semblable à celui visualisé expérimentalement en utilisant l'encre comme traceur. Les courants de convection influencent la distribution de la température et induisent un gradient de concentration vertical à l'interface.

Chapitre IV- Évaluation économique du procédé de dessalement par congélation

Introduction

Le procédé de dessalement par congélation a suscité beaucoup d'intérêt durant les années cinquante, en vue de son développement et pour le rendre compétitif par rapport aux autres procédés. Les essais sur les unités pilotes en continu ont révélé des problèmes liés à la séparation et le lavage des cristaux de glace ce qui a limité la commercialisation à l'échelle industrielle même pour de faibles capacités. Le procédé indirect, sujet du présent travail, quoiqu'il soit opéré en discontinu et qu'il soit donc énergétiquement un peu moins efficace que les procédés continus, semble être plus intéressant, de par sa simplicité. De plus, les résultats présentés dans le chapitre II sur la faisabilité technique du procédé indirect sont très satisfaisants. Ce chapitre IV porte sur une étude de la consommation d'énergie du procédé. Nous commencerons par présenter une étude bibliographique comparant la consommation énergétique des différents procédés de dessalement et incluant la congélation. Nous examinerons ensuite comment pourrait être conçue une petite unité complète de dessalement par congélation par contact indirect. Nous effectuerons enfin un bilan sur la consommation énergétique de cette unité en mode statique et en mode agité, à partir des conditions opératoires et des résultats expérimentaux trouvés au chapitre II.

IV.1 Comparaison énergétique des procédés de dessalement.

Plusieurs facteurs sont à considérer dans le calcul du coût énergétique des différents procédés de dessalement, comme le type d'énergie utilisée, la cogénération, et la capacité de l'usine, etc... Le tableau IV.1 montre à titre indicatif l'ordre de grandeur de la consommation énergétique des différents procédés de dessalement de l'eau de mer.

Il ressort de ce tableau que les procédés thermiques consomment plus d'énergie que le procédé d'osmose inverse (Al-Sahali et Ettouney, 2007). En pratique, ils sont surtout utilisés dans le cadre d'une cogénération (utilisation de la vapeur basse pression des centrales électrique).

Tab. IV.1: Comparaison des énergies consommées par les différents procédés de dessalement (Al-Sahali et Ettouney, 2007).

Procédé	Consommation d'énergie (kWh/m³)
Distillation à détente étagées (multi stage flash)	18
Distillation à multiple effet	15
Osмосe inverse	5

En ce qui concerne les procédés de dessalement par congélation, les consommations énergétiques relatives aux unités pilotes diffèrent selon la méthode d'obtention de la glace. Le tableau IV.2 résume les consommations rapportées dans la littérature et les caractéristiques de quelques procédés de dessalement par congélation. Il montre que la consommation énergétique des procédés de congélation reste faible par rapport à la distillation mais supérieure à celle de l'O.I.

Le tableau IV.2. nous renseigne notamment sur la consommation énergétique du procédé de dessalement par congélation indirecte en batch (Rane et Padiya, 2011). Le système global conçu par les auteurs est composé de deux échangeurs de chaleur, utilisés respectivement pour la congélation et la fusion, et reliés entre eux par une pompe à chaleur possédant un coefficient de performance compris entre 8 et 12. Le calcul théorique du coût énergétique présenté par les auteurs néglige toutefois le phénomène des inclusions de poches de solution dans la couche de glace et par conséquent la perte énergétique qui peut être due à la purification par ressuage.

Dans ce travail, on se propose de faire le bilan énergétique d'une unité de dessalement par congélation indirecte en batch de conception assez proche de celle décrite par Rane et Padiya (2011), mais en basant les calculs sur nos résultats expérimentaux présentés dans le chapitre II.

Tab. IV.2: Comparaison des énergies consommées par les différents procédés de dessalement par congélation

Méthode	Description	Coût (kWh/m ³)
Congélation directe (Madani, 1990)	Congélation par évaporation d'un réfrigérant secondaire (n-butane) (SRF)	9,42
Congélation directe (Cheng et coll., 1987)	Congélation sous vide au point triple	9,3 à 10,6
Congélation directe (Cheng et coll., 1987)	Congélation sous vide par compression de vapeur (VFVC)	11,9
Congélation directe (Cheng et coll., 1987)	Congélation sous vide par absorption de vapeur (AFVC)	11,4
Congélation indirecte (Johnson, 1979)	Procédé continu par contact indirecte à travers une surface froide et à faible force motrice.	7,7
Congélation indirecte (Conlon, 1991)	Unité de traitement d'eau résidentielle par congélation indirecte en batch	10,57 à 26,42
Congélation indirecte (Rane et Padiya, 2011)	Procédé de dessalement par congélation indirecte en batch	9 à 11

IV.2 Design du Procédé

IV.2.1 Mode opératoire

Au contraire des procédés continus de dessalement par congélation, qui nécessitent un cristalliseur, une colonne de lavage et de fusion, notre procédé est simple et constitué d'une seule unité dans laquelle les opérations de cristallisation, ressuage et fusion sont réalisées. La figure IV.1 présente le schéma du procédé de cristallisation en couche similaire au procédé commercialisé par PROABD. L'eau de mer est refroidie par l'échange de chaleur avec l'eau de mer concentrée et l'eau potable produite. Le liquide de ressuage est recyclé dans l'alimentation. L'eau de mer chargée dans le réservoir est ensuite refroidie jusqu'à la température d'équilibre, grâce à une machine frigorifique. L'eau de mer est pompée enfin vers un échangeur de chaleur constitué de tubes verticaux pour réaliser les étapes de cristallisation, de ressuage et de fusion.

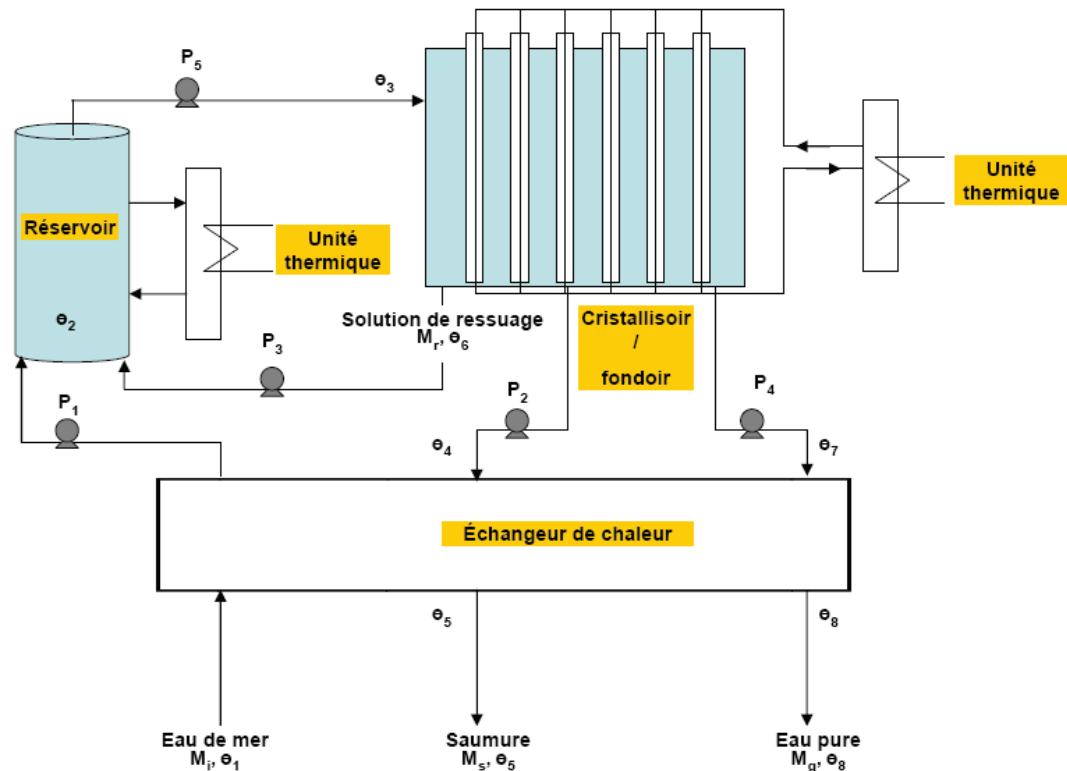


Fig. IV.1: Schéma du procédé de dessalement par congélation sur parois froides.

Les tubes du cristalliseur sont connectés à un système thermique qui permet le refroidissement des tubes durant la cristallisation, et le chauffage durant les étapes de ressue et de fusion.

Le calcul du dimensionnement d'une unité de dessalement est donné dans ce qui suit, en se basant sur les résultats expérimentaux qui donnent le rendement de la congélation et du ressue pour les deux modes statique et agité (Tableau IV.3).

Tab. IV.3 : Données expérimentales pour le design du procédé (masses initiales : $M_i=300\text{g}$ en mode statique et $M_i=280\text{g}$ en mode agité ; M_0 et C_0 : masse et concentration de la glace après la congélation ; M_g et C_g : masse et concentration de la glace après le ressue ; C_s : concentration de la saumure vidangée après la congélation ; C_r : concentration du liquide ressue ; $\theta_{c,f}$: température en fin de congélation ; t_c : durée de la congélation ; θ_r : température de ressue ; t_r : durée du ressue).

Point	M_0 (g)	C_0 (g/kg)	M_g (g)	C_g (g/kg)	C_s (g/kg)	C_r (g/kg)	$\theta_{c,f}$ (°C)	t_c (h)	θ_r (°C)	t_r (h)
Statique	106,49	7,97	38,17	0,35	48,97	15,59	-4,6	15	0	8
Agité	96,28	4,07	52,43	0,33	49,17	15,51	-3,4	12	0	5

IV.2.2 Taille de l'installation

La capacité de production est proportionnelle à la surface d'échange entre la solution et les tubes cylindriques.

On suppose un cristalliseur de géométrie carrée contenant 150 x 150 tubes de 2cm de diamètre chacun, et séparés d'une distance de 2 cm (figure IV.2)

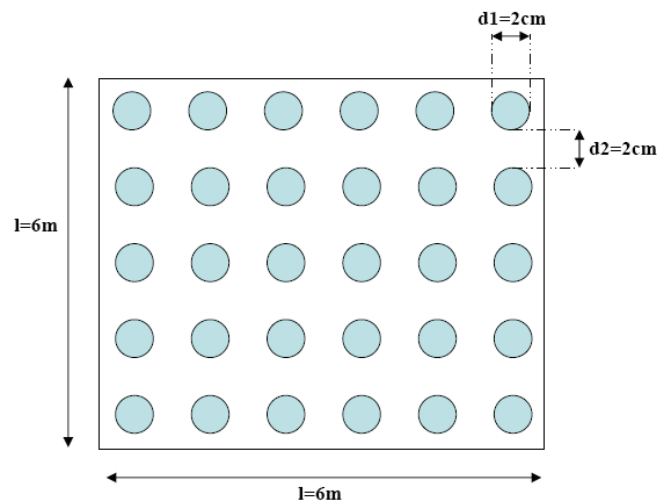


Fig. IV.2: Disposition des tubes cylindriques dans le cristalliseur.

La dimension du cristalliseur est :

$$l = n.(d_1 + d_2) = 150 \times (0,02 + 0,02) = 6\text{m} \quad (\text{IV.1})$$

Si en outre on suppose la hauteur des tubes $h_{\text{tube}} = 5\text{m}$, la capacité du cristalliseur sera :

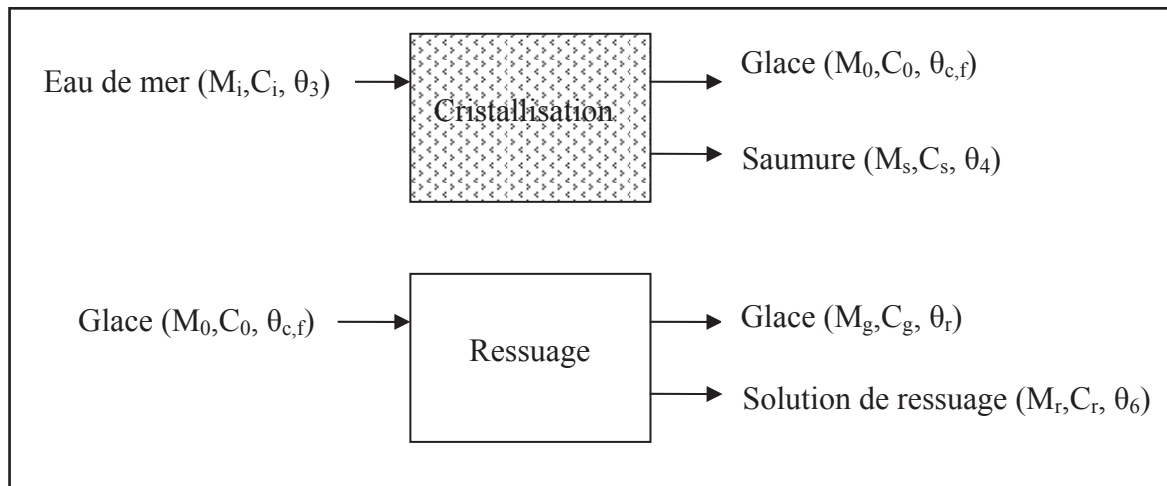
$$\begin{aligned} V_i &= V_{\text{totale}} - V_{\text{tube}} = l.h_{\text{tube}} - \pi \left(\frac{d_1}{2} \right)^2 . h_{\text{tube}} . n^2 \\ &= 6.6.5 - \pi . 0,01^2 . 5 . (150)^2 = 144,66\text{m}^3 \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

La masse d'eau de mer que peut contenir ce cristalliseur est :

$$M_i = \rho_2 . V_i = 1028,79 . 144,66 = 148,825 . 10^3 \text{ kg} = 148,825\text{t} \quad (\text{IV.3})$$

IV.2.3 Capacité de production ; bilan de matière

Le schéma de « circulation » qui récapitule le bilan de matière et les notations utilisées est donné ci-dessous.



- *En mode statique :*

En se basant sur le rendement expérimental de congélation R_c obtenu (106,49g de glace sur 300g d'eau de mer), on calcule la masse obtenue après congélation.

$$M_0 = R_c \cdot M_i = \frac{106,49}{300} \cdot 148,825 \cdot 10^3 = 52,828 \cdot 10^3 \text{ kg} = 52,828 \text{ t} \quad (\text{IV.4})$$

De même on calcule la quantité obtenue après ressuage :

$$M_g = R_r \cdot M_i = \frac{38,17}{300} \cdot 148,825 \cdot 10^3 = 18,936 \cdot 10^3 \text{ kg} = 18,936 \text{ t} \quad (\text{IV.5})$$

La masse de la saumure vidangée après congélation :

$$M_s = M_i - M_0 = 148,825 - 52,828 = 95,997 \text{ t} \quad (\text{IV.6})$$

La masse de la solution de ressuage est :

$$M_r = M_0 - M_g = 52,828 - 18,936 = 33,892 \text{ t} \quad (\text{IV.7})$$

La capacité de production d'eau douce de l'installation est donc d'environ 19 m^3 par cycle de 23h, en mode statique.

- *En mode agité :*

Lorsque la solution est agitée par bullage d'air, le volume de la solution est réduit à cause de la rétention volumique :

La rétention d'air expérimentale est :

$$\varepsilon_g = \frac{\Delta h}{h_0} = \frac{1,5}{29} = 0,05 \quad (\text{IV.8})$$

Où h_0 est la hauteur de liquide sans bullage et Δh est la différence de niveau engendrée par le bullage (grandeurs en cm, mesurées sur l'installation pilote).

Par conséquent, le volume et la masse d'eau de mer qui peuvent être introduits dans l'installation sont :

$$V_i = 144,66.(1 - 0,05) = 137,43\text{m}^3 \quad (\text{IV.9})$$

$$M_i = \rho.V_i = 1028,78.137,43 = 141,385.10^3\text{kg} = 141,385\text{t} \quad (\text{IV.10})$$

En se basant sur le rendement expérimental de congélation R_c obtenu (96,28g de glace sur 280g d'eau de mer), la masse de glace obtenue après congélation est :

$$M_0 = R_c.M_i = \frac{96,28}{280}.141,385.10^3 = 48,616.10^3\text{kg} = 48,616\text{t} \quad (\text{IV.11})$$

De même on calcule la masse finale de glace produite après ressuage :

$$M_g = R_r.M_i = \frac{52,43}{280}.141,385 = 26,474\text{t} \quad (\text{IV.12})$$

La masse de la saumure vidangée après congélation est :

$$M_s = M_i - M_0 = 141,385 - 48,616 = 92,769\text{t} \quad (\text{IV.13})$$

Enfin, la masse de la solution de ressuage est :

$$M_r = M_0 - M_g = 48,616 - 26,474 = 22,142\text{t} \quad (\text{IV.14})$$

La capacité de production d'eau douce de l'installation est donc d'environ 26,5 m³ par cycle de 17h, en mode agité.

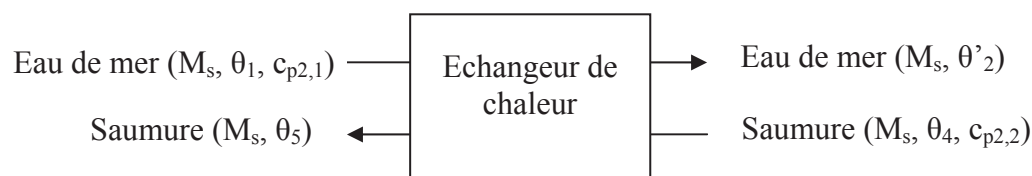
IV.3 Bilan énergétique.

IV.3.1 Mode statique

a) Pré-refroidissement de la solution:

Le pré-refroidissement de la solution d'alimentation, permettant d'abaisser sa température jusqu'à la température initiale de la congélation, est décomposé en quatre étapes :

(a) Le réservoir est rempli par une masse d'eau de mer M_s équivalente à la masse de la saumure vidangée après la congélation. Cette masse d'eau de mer est alors pré-refroidie par échange de chaleur avec la saumure vidangée à l'issue de l'étape de congélation du cycle précédent.



Le bilan thermique sur l'échangeur de chaleur s'écrit :

$$M_s c_{p2,1} (\theta_1 - \theta_2') = M_s c_{p2,2} (\theta_5 - \theta_4) \quad (\text{IV.15})$$

$$\theta_2' = \theta_1 - \frac{c_{p2,2}}{c_{p2,1}} (\theta_5 - \theta_4)$$

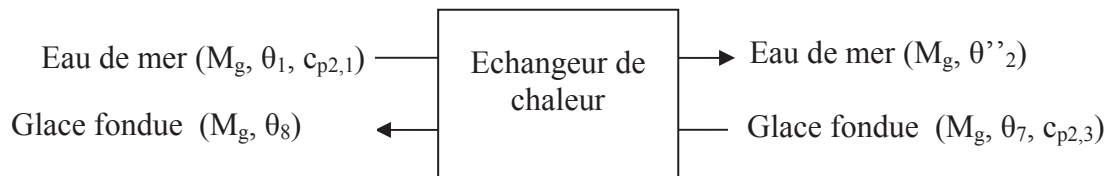
Considérons les températures suivantes, $\theta_1=21^\circ\text{C}$, $\theta_4=-2,77^\circ\text{C}$, $\theta_5=16^\circ\text{C}$, et calculons θ_2' :

$$\theta_2' = 21 - \frac{3912}{3999} (16 + 2,77) = 2,64^\circ\text{C}$$

Ces températures correspondent à un pincement dans l'échangeur d'environ 5°C .

(b) à la fin de l'étape de ressuage du cycle précédent, la solution de ressuage de masse M_r et de température $\theta_6=0^\circ\text{C}$ est chargée dans le réservoir.

(c) le réservoir est enfin rempli par une masse d'eau de mer équivalente à la masse de glace fondue après ressuage M_g . Cette masse d'eau de mer est alors pré-refroidie par échange de chaleur avec l'eau douce produite lors du cycle précédent.



Le bilan thermique sur l'échangeur de chaleur s'écrit :

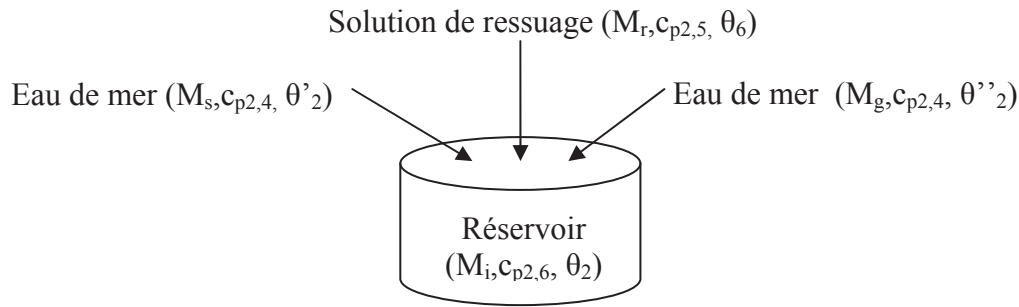
$$M_g c_{p2,1} (\theta_1 - \theta_2'') = M_g c_{p2,3} (\theta_8 - \theta_7) \quad (\text{IV.16})$$

$$\theta_2'' = \theta_1 - \frac{c_{p2,3}}{c_{p2,1}} (\theta_8 - \theta_7)$$

Considérons les températures suivantes, $\theta_1=21^\circ\text{C}$, $\theta_7=0^\circ\text{C}$, $\theta_8=16^\circ\text{C}$, et calculons θ_2'' :

$$\theta_2'' = 21 - \frac{4207}{3999} (16 + 0) = 4,17^\circ\text{C}$$

Le pincement dans l'échangeur est alors compris entre 4 et 5°C .



Revenons à l'étape (c). Le mélange des deux masses d'eau de mer avec le liquide de ressauge dans le réservoir donne une solution à :

$$\theta_2 = \frac{M_s c_{p2,4} \theta'_2 + M_r c_{p2,5} \theta_6 + M_g c_{p2,4} \theta''_2}{M_s c_{p2,4} + M_r c_{p2,5} + M_g c_{p2,4}} \quad (\text{IV.17})$$

Soit, numériquement :

$$\theta_2 = \frac{95,997.3985.2,64 + 33,892.4109.0 + 18,936.3985.4,17}{95,997.3985 + 33,892.4109 + 18,936.3985} = 2,22^\circ\text{C}$$

Notons que la concentration dans le réservoir est inférieure à la concentration de l'eau de mer à cause de la dilution par la solution de ressauge de concentration 15,59g/kg.

$$C_i = \frac{M_s C_{i,0} + M_g C_{i,0} + M_r C_r}{(M_s + M_g + M_r)} \quad (\text{IV.18})$$

$$= \frac{95,997.35 + 18,936.35 + 33,892.15,59}{95,997 + 18,936 + 33,892} = 30,58 \text{ g / kg}$$

Cette valeur plus faible de la concentration d'alimentation permet de produire une glace de meilleure pureté, si la congélation est conduite sur la même durée, ou permet de réduire sensiblement la durée de l'étape de congélation, si une même pureté de glace est visée. Le recyclage de la solution ressauée joue donc un rôle positif sur la conduite du procédé. Le point de fonctionnement avec recyclage s'obtient par un calcul itératif, qui requière la connaissance des rendements des étapes de congélation et ressauge en fonction de la concentration de la solution alimentée. Toutefois, vu que la détermination de ce point de fonctionnement est délicate et pour simplifier, la suite du bilan thermique sera réalisée à partir du bilan de matière développé ci-dessus, qui correspond en fait à la première itération du calcul.

(d) Il reste enfin à abaisser la température de la solution contenue dans le réservoir jusqu'à la température initiale de l'étape de congélation. Rappelons que ce refroidissement doit être opéré au moyen d'une machine frigorifique. La quantité de

chaleur, qu'il reste finalement à *évacuer* de la solution pour l'amener à la température d'équilibre $\theta_3 = -2^\circ\text{C}$ s'élève à :

$$Q_{pr} = M_i c_{p,6} (\theta_2 - \theta_3) \quad (\text{IV.19})$$

$$= 148,825 \cdot 10^3 \times 4020 \times (2,22 - (-2)) = 2518,7 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

Soit environ $Q_{pr} = 700 \text{ kWh}$.

b) Refroidissement des tubes

Les tubes du cristalliseur ont été utilisés pour la fusion de la glace du cycle précédent. Ils doivent donc être refroidis de nouveau avant l'étape de congélation. On suppose que la fusion s'était faite à $\theta_{\text{tube,fus}} = 0^\circ\text{C}$.

La chaleur à *éliminer* pour refroidir les tubes de la température de fusion $\theta_{\text{tube,fus}}$ à la température initiale de la congélation ($\theta_3 = -2^\circ\text{C}$) est :

$$Q_{\text{tube,cris}} = m_{\text{tube}} \cdot c_{p,\text{tube}} \cdot (\theta_{\text{tube,fus}} - \theta_3) \quad (\text{IV.20})$$

On considère des tubes cylindriques en polyéthylène ; ce matériau peut en effet être utilisé avec de l'eau de mer dans des échangeurs de chaleur à basse température.

La masse d'un tube de diamètre intérieur $d_{\text{int}} = 18 \text{ mm}$ et d'épaisseur $e_{\text{tube}} = 1 \text{ mm}$ est :

$$M_{\text{tube}} = 2\pi \rho_{\text{tube}} \frac{d_{\text{int}}}{2} h_{\text{tube}} e_{\text{tube}} \quad (\text{IV.21})$$

$$= 2 \cdot \pi \cdot 920 \cdot \left(\frac{18}{2} \cdot 10^{-3} \right) \cdot 5 \cdot (1 \cdot 10^{-3}) = 0,26 \text{ kg}$$

Soit, pour l'ensemble des tubes :

$$m_{\text{tube}} = 0,26 \cdot 150 \cdot 150 = 5850 \text{ kg} \quad (\text{IV.22})$$

Et finalement la quantité de chaleur à *évacuer* pour refroidir les tubes s'élève à :

$$Q_{\text{tube,cris}} = 5850 \cdot 2200 \cdot (0 - (-2)) = 25,7 \cdot 10^3 \text{ kJ} \approx 7 \text{ kWh}$$

c) Étape de congélation

c.1) Enthalpie « apparente » de cristallisation de la glace polluée ou masse de glace « effectivement cristallisée » :

La glace formée au cours de l'étape de congélation n'est pas pure. Les impuretés sont contenues dans des poches de solution piégées dans la couche de glace. Par

conséquent, une fraction de la masse totale de la couche de glace polluée produite n'a pas été cristallisée et est restée à l'état de solution.

Yen et coll. (1991) ont introduit la notion de chaleur latente de fusion apparente de la glace polluée. Cette chaleur latente apparente $\Delta H_{f,eff}$ est évidemment inférieure à la chaleur latente de fusion de la glace pure ($\Delta H_f=334\text{kJ/kg}$), puisqu'une fraction de la masse totale de la couche est sous forme de liquide. Les auteurs ont proposé une relation empirique permettant d'évaluer $\Delta H_{f,eff}$ (kJ.kg^{-1}) en fonction de la température θ (en $^{\circ}\text{C}$) et de la salinité moyenne de la glace polluée C_0 (g/kg), pour des températures supérieures à $-8,2^{\circ}\text{C}$:

$$\Delta H_{f,eff} = 4,187 \left(79,68 - 0,505\theta - 0,0273C_0 + 4,3115\frac{C_0}{\theta} + 0,0008C_0\theta - 0,009\theta^2 \right) \quad (\text{IV.23})$$

Ainsi pour ($C_0=7,97\text{g/kg}$ et $\theta=-2^{\circ}\text{C}$), on obtient : $\Delta H_{f,eff}=264,8\text{kJ.kg}^{-1}$

En négligeant les grandeurs de mélange (ce qui est légitime dans notre cas), l'enthalpie de cristallisation est simplement l'opposé de la chaleur latente de fusion, soit $\Delta H_{c,eff}=-264,8\text{kJ.kg}^{-1}$. Elle est exothermique.

Selon l'expression proposée par Yen et coll., la chaleur latente apparente de fusion de notre glace est donc inférieure de 20,72% à la chaleur latente de la glace pure. Cela signifie que 20,72% de la masse totale de glace produite à l'issue de l'étape de congélation se trouve en fait sous forme de poches de solution piégées dans la glace. On peut dans ce cas évaluer, par bilan de matière, la concentration de la solution se trouvant dans les poches incluses dans la couche de glace :

$$m_{inc} C_{inc} = m_0 C_0 \quad (\text{IV.24})$$

Où m_{inc} et C_{inc} sont la masse et la concentration des poches de solution incluses dans la glace et m_0 et C_0 sont la masse totale et la concentration moyenne de la glace polluée.

Pour une glace constituée de 20,72% en masse d'inclusions et de concentration moyenne $C_0=7,97\text{g/kg}$, on trouve :

$$C_{inc} = \frac{m_0 \cdot C_0}{m_{inc}} = \frac{1,7,97}{0,2072} = 38,47\text{g/kg}$$

Cette concentration est comprise entre les concentrations initiale (35g/kg) et finale (48,97g/kg) de la solution pendant l'étape de congélation. C'est environ la moyenne entre les concentrations des poches de solution formées au début et la fin de la cristallisation ; ce scénario suppose qu'il existe un profil de température dans la glace.

Dans notre cas, il semble plus logique de considérer qu'en fin de congélation, la couche de glace a une température quasiment uniforme et que la concentration en sel dans les poches de solution est égale à la concentration d'équilibre à la température finale (soit 48,97g/kg). En d'autres termes, la concentration dans les poches de solution augmente tout au long de l'étape de congélation pour suivre l'équilibre thermodynamique, au fur et à mesure que la température est abaissée.

Dans ces conditions, le bilan de matière sur la glace polluée permet d'évaluer la fraction d'inclusions, en fin de congélation pour $C_{inc}=48,97\text{g/kg}$, et par suite, la masse d'eau pure effectivement cristallisée, $M_{0,eff}$, lors de l'étape de congélation :

$$m_{inc} C_{inc} = m_0 C_0$$

$$\frac{m_{inc}}{m_0} = \frac{C_0}{C_{inc}} = \frac{7,97}{48,97} = 0,1628$$

$$M_{0,eff} = (1 - 0,1628)M_0 = (1 - 0,1628).52,828.10^3 = 44,227t \quad (IV.25)$$

C'est cette seconde approche et donc c'est cette masse effectivement cristallisée que nous retiendrons pour réaliser les bilans thermiques ci-dessous.

c.2) Chaleur totale dégagée par la cristallisation

La quantité de chaleur totale à évacuer durant l'étape de congélation, calculée à partir de $M_{0,eff}$ est simplement donnée par :

$$Q_c = M_{0,eff} (-\Delta H_c) = 44,227.10^3.334000 = 14771,8.10^3 \text{ kJ} \approx 4103 \text{ kWh} \quad (IV.26)$$

d) Étape de ressuage

La quantité de chaleur à fournir pour le ressuage est :

$$Q_r = M_{r,eff} \cdot \Delta H_c \quad (IV.27)$$

La masse $M_{r,eff}$ est la masse effective de glace pure fondue durant le ressuage. Si l'on néglige la salinité résiduelle de la glace à l'issue du ressuage, cette masse $M_{r,eff}$ se calcule par :

$$M_{r,eff} = M_{0,eff} - M_g = 44,227 - 18,936 = 25,291t \quad (IV.28)$$

Avec M_g , la masse finale de glace obtenue après ressuage.

La quantité de chaleur à fournir durant l'étape de ressuage est donc finalement :

$$Q_r = 25,291.10^3.334000 = 8447,2.10^3 \text{ kJ} \approx 2347 \text{ kWh}$$

e) Étape de fusion

En négligeant toujours la salinité de la glace après ressuage, la quantité de chaleur à *fournir* pour la fusion est :

$$Q_f = M_g \Delta H_f \quad (\text{IV.29})$$

$$= 18,936 \cdot 10^3 \cdot 334000 = 6324,6 \cdot 10^3 \text{ kJ} \approx 1757 \text{ kWh}$$

f) Estimation de l'énergie consommée par les pompes

La puissance absorbée par une pompe P_{pompe} (en W) est donnée par la relation :

$$P_{\text{pompe}} = \frac{q_v \cdot \rho \cdot g_r \cdot h_p}{\eta_{\text{pompe}}} \quad (\text{IV.30})$$

Où :

q_v est le débit volumique (m^3/s) ;

ρ est la densité du fluide (kg/m^3) ;

g_r est l'accélération de la pesanteur ($9.81 \text{ m}/\text{s}^2$) ;

h_p est la hauteur manométrique totale (m) ;

η_{pompe} est l'efficacité de la pompe (prise égale à 0,75)

Supposons que les pompes fonctionnent à $q_v=100\text{m}^3/\text{h}$ avec une perte de charge de $h_p=5\text{m}$. Les puissances absorbées par chacune des pompes sont bien sûr pratiquement identiques ; la consommation E (en kWh), pour chaque pompe et par cycle de fonctionnement du procédé, dépend directement du volume à transvaser (tableau IV.4.).

Tab. IV.4: Consommation énergétique des pompes ; P1, remplissage du réservoir ; P2, transport de la saumure vidangée ; P3, transport de la solution ressuée ; P4, transport de la glace fondue ; P5, remplissage du cristalliseur.

Pompe	densité	Volume (m ³)	P(kW)	E(kWh)
(P1)	1028,8	$\frac{95997 + 18935}{1028,8} = 111,7$	$P_1 = \frac{100 \cdot 1028,8 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,9$	$E = P_1 \cdot t = P_1 \cdot \frac{V}{q_v}$ $E_1 = 1,9 \cdot \frac{111,7}{100} = 2,1$
(P2)	1040,5	$\frac{95996,93}{1040,5} = 92,3$	$P_2 = \frac{100 \cdot 1040,5 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,9$	$E_2 = 1,9 \cdot \frac{92,3}{100} = 1,7$
(P3)	1012,7	$\frac{33892,36}{1012,7} = 33,5$	$P_3 = \frac{100 \cdot 1012,7 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,8$	$E_3 = 1,8 \cdot \frac{33,5}{100} = 0,6$
(P4)	1000,1	$\frac{18935,47}{1000,1} = 19,0$	$P_4 = \frac{100 \cdot 1000,1 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,8$	$E_4 = 1,8 \cdot \frac{19,0}{100} = 0,3$
(P5)	1024,9	$\frac{148824,76}{1024,9} = 145,2$	$P_5 = \frac{100 \cdot 1024,9 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,9$	$E_4 = 1,9 \cdot \frac{145,2}{100} = 2,7$

$$E_{\text{pompe}} = 2,1 + 1,7 + 0,6 + 0,3 + 2,7 = 7,4 \text{ kWh} \quad (\text{IV.31})$$

g) Bilan

Le cristalliseur est relié à une pompe à chaleur pour effectuer le refroidissement et le chauffage. L'évaporateur de la pompe à chaleur absorbe la chaleur de cristallisation pendant la cristallisation et le condenseur fournit la chaleur nécessaire pour le ressuage ou la fusion ($|Q_c| \approx |Q_r| + |Q_f|$). Ces deux étapes doivent être effectuées simultanément pour un cycle idéal de réfrigération. Or les étapes de congélation, de ressuage et de fusion se font successivement. Dans le procédé global, deux cristalliseurs sont donc intégrés dans le cycle de réfrigération de la pompe à chaleur (figure IV.3). Pendant que le premier cristalliseur opère en mode de cristallisation comme évaporateur, l'autre cristalliseur opère en mode de ressuage ou de fusion comme condenseur (Procédé Sulzer de cristallisation en couche [3]).

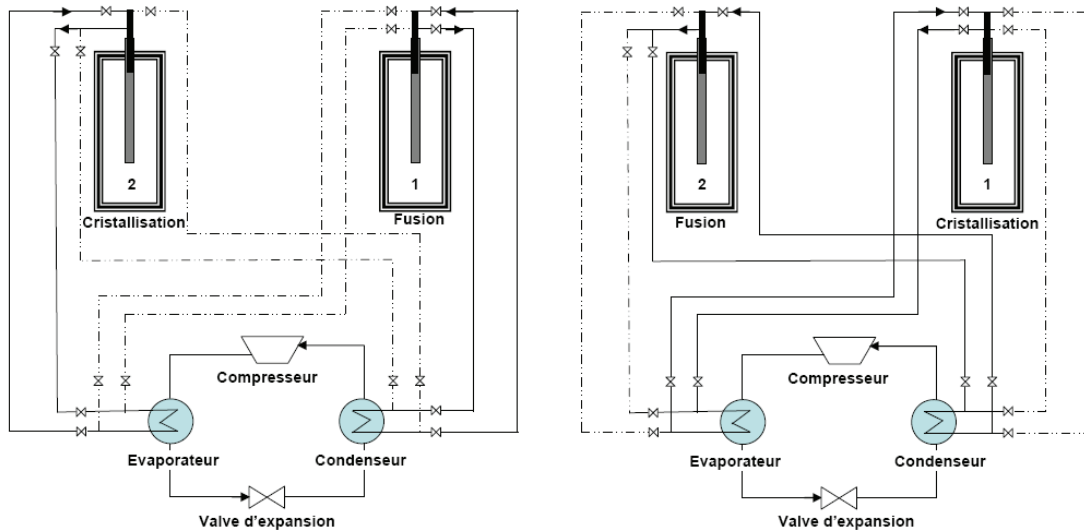


Fig. IV.3: Cycle de réfrigération alimentant deux unités de dessalement par congélation pendant la cristallisation, le ressuage et la fusion.

L'énergie électrique totale consommée par le système est la somme des énergies consommées par les pompes et des énergies consommées par les machines frigorifiques.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{pompe}} + E_{\text{réfrigération}} \quad (\text{IV.32})$$

L'énergie consommée par les machines frigorifiques est la somme de 3 termes, relatifs respectivement au refroidissement des tubes, au pré-refroidissement de la solution d'alimentation et aux frigorifiques nécessaire à la congélation :

$$E_{\text{réfrigération}} = \left(\frac{Q_{\text{tube,cris}}}{\text{COP 1}} + \frac{Q_{\text{pr}}}{\text{COP 2}} + \frac{Q_{\text{c}}}{\text{COP 3}} \right) \cdot \frac{1}{\eta_{\text{comp}}} \quad (\text{IV.33})$$

Le coefficient de performance peut être déterminée à partir du cycle thermodynamique du réfrigérant utilisé dans la pompe à chaleur (Fig. IV.4.). Ce coefficient dépend fortement de la différence de température entre le condenseur et l'évaporateur. Les valeurs des coefficients de performance n'ont qu'une signification de la limite théorique qui correspondrait à une installation idéale complètement réversible (Le goff, 1982).

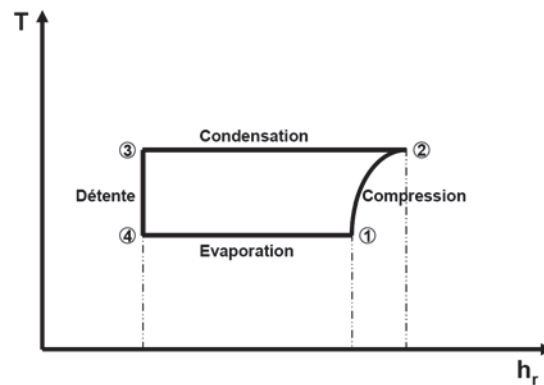


Fig. IV.4: Cycle thermodynamique de compression de vapeur du réfrigérant.

Le coefficient de performance est défini par :

$$\text{COP} = \frac{h_{r,1} - h_{r,4}}{h_{r,2} - h_{r,1}} \quad (\text{IV.34})$$

Les enthalpies $h_{r,1}$, $h_{r,2}$ et $h_{r,4}$ sont déterminées pour chaque réfrigérant connaissant les températures auxquelles fonctionne l'évaporateur et le condenseur. Pour le calcul de COP1 et COP2, la machine thermique utilisée pour le refroidissement de la solution et des tubes est supposée fonctionner entre -6 et 20°C (le condenseur est à la température de l'eau de mer). Les enthalpies à l'état liquide et gazeux du réfrigérant (fréon 12 par exemple) sont données dans l'annexe D-1.

On trouve :

$$\text{COP 1} = \text{COP 2} = \frac{h_{r,1} - h_{r,4}}{h_{r,2} - h_{r,1}} = \frac{250,10 - 94,34}{260,99 - 250,10} = 14,3$$

Si l'on considère que la machine thermique utilisée pour la cristallisation et le ressuage/fusion de la couche opère entre -6 et 0°C , (-6°C étant la température de fonctionnement de l'évaporateur et 0°C est celle du condenseur), le calcul de COP3 donne :

$$\text{COP 3} = \frac{h_{r,1} - h_{r,4}}{h_{r,2} - h_{r,1}} = \frac{250,10 - 94,34}{252,75 - 250,10} = 58,8$$

Ce COP est très élevé grâce à la faible différence de température entre l'évaporateur et le condenseur. Les pincements dans les échangeurs sont très faibles, car la congélation est très lente.

Si par ailleurs on estime l'efficacité de compression à 0,8, il vient finalement :

$$E_{\text{réfrigération}} = \left(\frac{Q_{\text{tube,cris}}}{\text{COP 1}} + \frac{Q_{\text{pr}}}{\text{COP 2}} + \frac{Q_{\text{c}}}{\text{COP 3}} \right) \cdot \frac{1}{\eta_{\text{comp}}} \quad (\text{IV.35})$$

$$E_{\text{réfrigération}} = \left(\frac{25,7 \cdot 10^3}{14,3} + \frac{2518,7 \cdot 10^3}{14,3} + \frac{14771,8 \cdot 10^3}{58,8} \right) \cdot \frac{1}{0,8}$$

$$E_{\text{réfrigération}} = 536,4 \cdot 10^3 \text{ kJ} = 149 \text{ kWh}$$

La consommation énergétique totale par cycle est donc :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{pompe}} + E_{\text{réfrigération}} \quad (\text{IV.36})$$

$$E_{\text{totale}} = 7,4 + 149 = 156,4 \text{ kWh/cycle}$$

Et la consommation énergétique, par mètre cube d'eau douce produite, est finalement :

$$E_{\text{totale}} = \frac{156,4}{18,92} = 8,3 \text{ kWh/m}^3$$

IV.3.2 Mode agité

Le bilan d'énergie, en mode agité par bullage d'air, est similaire au bilan d'énergie en mode statique présenté ci-dessus. Toutefois, pour la consommation des auxiliaires, à la consommation énergétique des pompes, vient s'ajouter la consommation énergétique du ventilateur.

a) Pré-refroidissement de la solution d'alimentation

Comme précédemment, on calcule la température et la concentration de l'eau de mer dans le réservoir.

$$\theta_2 = \frac{M_s c_{p2,4} \theta_2' + M_r c_{p2,5} \theta_5 + M_g c_{p2,4} \theta_2''}{M_s c_{p2,4} + M_r c_{p2,5} + M_g c_{p2,4}} \quad (\text{IV.37})$$

La température de la saumure vidangée après la congélation est $\theta_4 = -2,77^\circ\text{C}$, et les températures $\theta_1 = 21^\circ\text{C}$, $\theta_5 = 16^\circ\text{C}$, $\theta_6 = 0^\circ\text{C}$, $\theta_7 = 0^\circ\text{C}$ et $\theta_8 = 16^\circ\text{C}$ sont les mêmes que celles prises pour le point en statique, par conséquent θ_2' et θ_2'' restent inchangées.

On trouve donc :

$$\theta_2 = \frac{92,769 \cdot 3985 \cdot 2,64 + 22,142 \cdot 4109 \cdot 0 + 26,474 \cdot 3985 \cdot 4,17}{92,769 \cdot 3985 + 22,142 \cdot 4109 + 26,474 \cdot 3985} = 2,50^\circ\text{C}$$

Calculons également la concentration dans le réservoir

$$C_i = \frac{M_s C_{i,0} + M_g C_{i,0} + M_r C_r}{(M_s + M_g + M_r)} \quad (\text{IV.38})$$

$$C_i = \frac{92,769.35 + 26,474.35 + 22,142.15,51}{(92,769 + 26,474 + 22,142)} = 31,95 \text{ g/kg}$$

La quantité de chaleur à *extraire* de la solution pour l'amener à la température d'équilibre $\theta_3 = -2^\circ\text{C}$ (température initiale de l'étape de congélation) est par conséquent :

$$\begin{aligned} Q_{pr} &= M_i c_{p,6} (\theta_2 - \theta_3) \\ &= 141,385.10^3 \times 4012,85 \times (2,50 - (-2)) = 2553,1.10^3 \text{ kJ} \approx 709 \text{ kWh} \end{aligned} \quad (\text{IV.39})$$

b) Refroidissement des tubes

La quantité de chaleur à éliminer pour refroidir les tubes du cristalliseur est la même qu'en mode statique : $Q_{\text{tube,cris}} = 25,7.10^3 \text{ kJ} \approx 7 \text{ kWh}$

c) Étape de congélation

On considère que la concentration des poches de solution est égale à la concentration de la solution finale de congélation, 49,17 g/kg, et on calcule le pourcentage des inclusions :

$$m_{\text{inc}} \times C_{\text{inc}} = m_0 \times C_0 \quad (\text{IV.40})$$

$$\frac{m_{\text{inc}}}{m_0} = \frac{C_0}{C_{\text{inc}}} = \frac{4,07}{49,17} = 0,0828$$

Dans ces conditions, la masse d'eau pure effectivement cristallisée et la quantité de chaleur à *évacuer* durant toute l'étape de congélation sont :

$$M_{0,\text{eff}} = \left(1 - \frac{m_{\text{inc}}}{m_0}\right) \cdot M_0 = (1 - 0,0828) \cdot 48,616.10^3 = 44,591.10^3 \text{ kg} \quad (\text{IV.41})$$

$$Q_c = M_{0,\text{eff}} (-\Delta H_c) = 44,591.10^3 \cdot 334000 = 14893,4.10^3 \text{ kJ} \approx 4137 \text{ kWh} \quad (\text{IV.42})$$

d) Étape de ressuage

La quantité de chaleur à *fournir* pour le ressuage est :

$$Q_r = M_{r,\text{eff}} \Delta H_f \quad (\text{IV.43})$$

Où $M_{r,\text{eff}}$ est la masse effective de glace pure fondue durant le ressuage :

$$M_{r,\text{eff}} = M_{0,\text{eff}} - M_g = 44,591 - 26,474 = 18,117 \text{ t} \quad (\text{IV.44})$$

Soit finalement :

$$Q_r = 18,117 \cdot 10^3 \cdot 334000 = 6051,1 \cdot 10^3 \text{ kJ} \approx 1681 \text{ kWh}$$

e) Étape de fusion

La chaleur à fournir pour la fusion est :

$$Q_f = M_g \Delta H_f \quad (\text{IV.45})$$

$$= 26,474 \cdot 10^3 \cdot 334000 = 8842,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \approx 2456 \text{ kWh}$$

f) Estimation de l'énergie consommée par les pompes

On fait les mêmes hypothèses qu'en mode statique. Le tableau IV.5. récapitule les résultats.

Tab. IV.5: Consommation énergétique des pompes.

Pompe	densité	Volume (m ³)	P(kW)	E(kWh)
(P1)	1028,8	$\frac{92769 + 22142}{1028,8} = 111,7$	$P_1 = \frac{100 \cdot 1028,8 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,9$	$E = P_1 \cdot t = P_1 \cdot \frac{V}{q_v}$ $E_1 = 1,9 \cdot \frac{111,7}{100} = 2,1$
(P2)	1040,6	$\frac{92769}{1040,6} = 89,1$	$P_2 = \frac{100 \cdot 1040,6 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,9$	$E_2 = 1,9 \cdot \frac{89,1}{100} = 1,7$
(P3)	1012,6	$\frac{22142}{1012,6} = 21,9$	$P_3 = \frac{100 \cdot 1012,6 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,8$	$E_3 = 1,8 \cdot \frac{21,9}{100} = 0,4$
(P4)	1000,1	$\frac{26474}{1000,1} = 26,5$	$P_4 = \frac{100 \cdot 1000,1 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,8$	$E_4 = 1,8 \cdot \frac{26,5}{100} = 0,5$
(P5)	1025,7	$\frac{141385}{1025,7} = 137,8$	$P_5 = \frac{100 \cdot 1025,7 \cdot 9,81 \cdot 5}{(3,6 \cdot 10^6) \cdot 0,75} = 1,9$	$E_4 = 1,9 \cdot \frac{137,8}{100} = 2,6$

$$E_{\text{pompe}} = 2,1 + 1,7 + 0,4 + 0,5 + 2,6 = 7,3 \text{ kWh} \quad (\text{IV.46})$$

On retrouve logiquement une énergie électrique consommée quasiment identique à celle consommée en mode statique.

g) Énergie consommée par le ventilateur

Nous supposons un recyclage de l'air et non une aspiration directe d'air extérieur. Le bilan d'énergie sur l'air considère donc uniquement la puissance d'agitation liée aux pertes de charge (qui équivalent à la détente isotherme de l'air à travers la solution).

Sur notre installation pilote, le débit d'air utilisé pour l'agitation par bullage était $q_v = 21,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, soit une vitesse en fût vide de l'ordre de $V = 2,2 \text{ cm/s}$.

La puissance d'agitation *par unité de volume* dissipée par le bullage était alors de l'ordre de :

$$P_a = \rho g V \approx 0,22 \text{ kW.m}^{-3} \quad (\text{IV.47})$$

En conservant cette puissance d'agitation pour l'unité de production considérée, la puissance consommée par le ventilateur devient :

$$P_{\text{vent}} = \frac{P_a V_i}{\eta_{\text{vent}}} \approx \frac{0,22 \cdot 145}{0,8} \approx 39,9 \text{ kW} \quad (\text{IV.48})$$

Où η_{vent} est le rendement du ventilateur (supposé égal à 0,8)

La consommation énergétique du ventilateur pour un cycle de 12h de congélation est alors égale à :

$$E_{\text{vent}} = P_{\text{vent}} \Delta t = 39,9 \cdot 12 \approx 478,5 \text{ kWh} \quad (\text{IV.49})$$

h) Bilan

$$E_{\text{réfrigération}} = \left(\frac{Q_{\text{tube,cris}}}{\text{COP 1}} + \frac{Q_{\text{pr}}}{\text{COP 2}} + \frac{Q_c}{\text{COP 3}} \right) \cdot \frac{1}{\eta_{\text{comp}}} \quad (\text{IV.50})$$

$$E_{\text{réfrigération}} = \left(\frac{25,7 \cdot 10^3}{14,3} + \frac{2553,1 \cdot 10^3}{14,3} + \frac{14893,4 \cdot 10^3}{58,8} \right) \cdot \frac{1}{0,8}$$

$$E_{\text{réfrigération}} = 542,0 \cdot 10^3 \text{ kJ} = 150,6 \text{ kWh}$$

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{pompe}} + E_{\text{réfrigération}} + E_{\text{vent}} \quad (\text{IV.51})$$

$$E_{\text{totale}} = 7,3 + 150,6 + 478,5 = 636,4 \text{ kWh/cycle}$$

La consommation énergétique nécessaire pour produire 1 m^3 d'eau douce s'élève donc à :

$$E_{\text{totale}} = \frac{636,4}{26,47} = 24,0 \text{ kWh/m}^3$$

La consommation énergétique du système d'aération est énorme, comparée aux deux autres postes énergétiques. L'avantage apporté par le bullage sur la pureté de la glace et la durée du procédé est donc loin de compenser le surcoût énergétique. Il est clair

que pour développer un tel procédé, il est essentiel d'optimiser cette agitation. Plusieurs pistes paraissent intéressantes à étudier, comme une diminution de la puissance d'agitation ou de la vitesse ascensionnelle de l'air, ou encore l'emploi d'un bullage intermittent. Dans ce dernier cas, il faudrait alors diminuer la durée effective de bullage d'un facteur 7 à 8 pour obtenir une énergie consommée, par mètre cube d'eau douce produite, identique à celle du procédé conduit en statique. En mode agité, il paraît également crucial de réduire le volume de l'installation et d'accroître au maximum le ratio de la masse de glace produite sur la masse d'eau de mer alimentée. La forte consommation énergétique du système de ventilation calculée ci-dessus est en effet notamment liée au volume important de l'installation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une estimation de la consommation énergétique du procédé de dessalement par congélation en couche. Le cristalliseur est lié à une pompe à chaleur qui assure les opérations de congélation, de ressuage et de fusion par contact indirect. La pompe à chaleur est opérée à faible différence de température entre l'évaporateur et le condenseur. Dans ce cas le coefficient de performance de la machine frigorifique est élevé. Les calculs considèrent par ailleurs le taux d'inclusion dans la glace et les pertes massiques dues au ressuage. L'analyse présentée dans ce chapitre est basée sur un processus idéal et néglige toute sorte d'irréversibilité. Dans ces conditions, il apparaît que la consommation énergétique du système opéré en mode statique est compétitive vis-à-vis des autres techniques de dessalement. Elle est légèrement supérieure à celle de l'osmose inverse et reste nettement plus faible que celles des procédés thermiques. En revanche, la consommation énergétique requise par l'agitation par bullage paraît beaucoup trop élevée et le bullage doit être optimisé. Rappelons que si l'aspect énergétique est très important, il n'est pas le seul à prendre en compte dans le coût global de fonctionnement du procédé. La maintenance et l'impact environnemental sont également deux postes importants vis-à-vis desquels la technique de dessalement par congélation est bien placée.

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons étudié la faisabilité du dessalement par congélation sur paroi froide. Ce procédé est caractérisé par une très grande simplicité vu que les étapes de cristallisation et de fusion sont réalisées dans le même dispositif, contrairement aux procédés généralement étudiés dans la littérature qui font intervenir une suspension de cristaux de glace.

Nous avons choisi pour notre étude, un montage pilote simple constitué d'un tube cylindrique et d'une cuve double enveloppée. Ainsi, les résultats peuvent être exploités en vue de l'application dans une géométrie multitubulaire à plus grande échelle.

Les essais préliminaires et les observations de la glace ont confirmé que la couche de glace formée à partir des solutions salines était polluée par des inclusions de solution. Par conséquent, la congélation doit être suivie d'une étape de ressuage pour purifier la couche cristalline avant sa fusion. Sans ce ressuage, le dessalement doit être opéré en deux cycles afin d'obtenir une couche de glace de concentration respectant les normes de l'eau potable.

Le pilote a permis d'étudier la congélation en mode statique et en mode agité. Le mode statique, conduit avec une solution immobile, est plus simple à mettre en œuvre. Le montage expérimental utilisé en mode statique est transformé en une colonne à bulle pour travailler en mode agité.

Dans les deux cas, la vitesse de croissance de la couche et la concentration initiale de la solution saline affectent fortement la salinité de la couche de glace.

En mode statique, nous avons également observé un effet significatif du gradient de température appliqué entre le tube cylindrique et la double enveloppe de la cuve. Nous avons expliqué cet effet par l'occurrence de courant de convection au sein de la solution. Cette hypothèse a pu être vérifiée grâce aux images accélérées prises par la caméra vidéo de la solution en utilisant l'encre comme traceur. En absence du gradient de température, nous avons observé une croissance dendritique de la couche, ce qui provoque un piégeage plus important de la saumure entre les interstices.

En mode agité, il est apparu que la mise en place du bullage d'air avait une influence importante sur la pureté de la couche de la glace. Le sel rejeté durant la cristallisation est transporté loin de l'interface solution – glace ce qui diminue l'incorporation des inclusions. La durée de congélation a pu être réduite significativement.

L'observation microscopique dans une chambre froide de quelques échantillons prélevés de la couche de glace, montrent les inclusions de poche de solution sous forme d'ellipsoïdes à basse concentration. A forte concentration la microstructure de la glace paraît être polycristalline et la saumure semble plutôt piégée entre les joints de grain.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étape de ressuage qui permet de purifier la couche de glace par fusion des zones impures. Cette étape permet d'atteindre une pureté meilleure en optimisant les conditions de ressuage. Les paramètres qui agissent sur le ressuage sont la température de ressuage, la durée de ressuage et la concentration initiale de la couche de glace. L'effet de ces paramètres a été étudié par plan d'expérience et a permis la détermination des conditions opératoires optimales de dessalement.

Le chapitre III a été consacré à la modélisation des transferts de matière et de chaleur dans la solution. La simulation des équations différentielles a été réalisée grâce au logiciel Multiphysics COMSOL. L'objectif était de simuler les profils de concentration et de température dans la phase liquide afin de comprendre le mécanisme d'incorporation du sel dans la phase solide. Les résultats montrent notamment que la concentration à l'interface est proportionnelle à la concentration initiale de la solution. Par conséquent la diffusion moléculaire ne permet pas d'expliquer la forte salinité de la couche de glace à forte concentration initiale de la solution. Le champ de vitesse dans la solution a été aussi simulé par la résolution de l'équation de Navier- Stokes. L'application d'un gradient de température et de concentration dans la solution provoque des courants ascendants le long de la paroi « chaude » et des courants descendants à l'interface solide-liquide. Cette circulation est semblable aux courants observés expérimentalement par la caméra vidéo.

Le dernier chapitre a porté sur l'évaluation de la consommation énergétique d'une unité de dessalement par congélation par contact indirect. Nous nous sommes basé sur deux points de fonctionnement expérimentaux relatifs aux modes statique et agité. Les calculs montrent que la consommation énergétique serait d'environ 8 kWh/m³ pour le mode statique et d'environ 24 kWh/m³ pour le mode agité. En mode agité, le bullage entraîne une surconsommation très élevée, qui n'est pas compensée par l'amélioration du rendement observée par rapport au mode statique. La consommation énergétique liée à l'agitation pourrait être diminuée si le bullage d'air se fait d'une façon intermittente. Une agitation périodique semble en effet a priori suffisante pour casser

les gradients de concentration au sein de la solution et lisser la couche de glace, compte tenu de la durée de l'étape de congélation et de la faible vitesse de croissance. La présente étude a permis de montrer les potentialités et les limites de la technique de congélation. Le développement de ce procédé nécessite toutefois une poursuite des travaux engagés. Les axes principaux sur lesquels il nous semble important de continuer à travailler sont les suivants :

- La nucléation doit être étudiée pour mettre au point une méthodologie d'ensemencement extrapolable industriellement ;
- Le travail sur l'optimisation des conditions opératoires doit être poursuivi, en prenant notamment en compte l'effet d'une agitation intermittente par bullage ;
- L'intégration du procédé global combinant les étapes de congélation, de ressuage et de fusion avec la machine frigorifique doit être étudiée sur le plan technologique afin de pouvoir proposer un design et un mode opératoire pour ce procédé global. Cela permettra alors d'accéder à l'estimation du coût énergétique réel prenant en compte les pertes thermiques et le fonctionnement non idéal de la machine.

Bibliographie

- A C. AB-DER-HALDEN et E.A. THOMAS, Improvements relating to process and apparatus for refining benzene (Améliorations concernant le procédé et les appareillages de purification du benzène). Brevet britannique no 899 799 du 21 mars 1961
- A.F.Abdul-fattah, use of low grade in driving small freezing units for desalination, *Desalination*, 61 (1987) 169-183
- M. Al-Sahali et H. Ettouney, Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects, *Desalination* 214 (2007) 227–240
- K.A. Al-Shayji, Modeling, Simulation, and Optimization of Large-Scale Commercial Desalination Plants, Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, (1998).
- G.J.Arkenbout, Melt crystallization technology, technomic publishing company, USA, (1995) 128-129.
- B N. Beier, D. Segó, R. Donahue, K. Biggar, Laboratory investigation on freeze separation of saline mine waste water, *Cold.Reg.Sci.Technol.* 48 (2007) 239-247.
- A. Bricard, D. Gobin, Transferts de chaleur avec changement d'état solide-liquide, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique*, réf BE8240 (2001)
- O.K. Buros, *The ABCs of Desalting*, Second ed. International Desalination Association, Topsfield, Mass, 2000.
- J. A. Burton, R. C. Prim et W. P. Slichter, the distribution of solute in crystals grown from the melt.Part I. Theoretical, *the journal of chemical physics*, 21 (1953) 1987-1990
- C Y. Cerci, Y. Cengel, B. Wood, N. Kahraman, E.S. Karakas, Improving the thermodynamic and economic efficiencies of desalination plants: minimum work required for desalination and case studies of four working plants *Desalination and Water Purification Research and Development Program, Final Report No. 78*, (2003)
- J.C. Chaty, H.A. O'Hern, An engineering study of the rotary drum

- crystallizer, *AIChE Journal*, 10 (2004) 74 - 78
- C. Y. Cheng, W. C. Cheng et M. D. Yang, The vacuum freezing multiple phase transformation process, *Desalination*, 67 (1987) 139-153
- C.Y. Cheng et S.W. Cheng, Vacuum Freezing Ambient Pressure Melting (VFAPM) Process And Sub-triple Point Vapor Processing Unit For Use Therein - Patent 4810274 (1989)
- A. Chianese, P. Cipriani, M. Parisi, Purification of ϵ -caprolactam by means of a new dry-sweating technique, *Chem.Eng.J.* 87 (2002) 187–195.
- W.M. Conlon, Recent Improvements to the Freeze Crystallization Method of Water Purification, 42nd International Appliance Technical Conference. (1991)
- S. R. Coriell, B. T. Murray, A. A. Chernov et G. B. McFadden, the effect of a shear flow on the morphological stability of a vicinal face: growth from a supersaturated solution, *Adv. Space Res.* 22 (1998) 1153-1158
- G.F.N. Cox et W.F. Weeks, Brine drainage and initial salt entrapment in sodium chloride ice. *CRREL Res. Rep.*, 345 (1975)
- H. M. Curran, water desalination by indirect freezing, *desalination*, 7 (1970) 273-284.
- D P. Danis. Dessalement de l'eau de mer. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2700. Juin 2003.
- B. Drini, Aluminium scrap refining with fractional layer crystallization, thèse de doctorat, ISBN 9951-500-00-5 (2006)
- H. Eicken, From the microscopic, to the macroscopic, to the regional scale: growth, microstructure and properties of sea ice. In Thomas, D. N. and Dieckmann, G. S., editors, *Sea ice. An introduction to its physics, chemistry, biology and geology*, pages Blackwell Science, Oxford, UK, 22-81 (2003)
- E P. Englezos, the freeze concentration process and applications, *developments in chemical engineering and mineral processing*. 2 (1994) 3-15
- F R. Fernandez et A. J. Barduhn, The growth rate of ice crystals, *desalination*, 3 (1967) 330-342
- N.H. Fletcher, *The chemical physics of ice* Cambridge University Press, Cambridge. (1970)

- J.H. Fraser, Absorption freezing vapor compression – process selection, pilot plant design, process economics, *Desalination*, 33 (1980) 85-98
- G S. Ganguly, et K. S. Adisheshaiah, Ice nucleation in emulsified aqueous salt solutions – a differential scanning calorimetry study. *Colloids and Surfaces*, 66, (1992) 105-111
- A.R. Garcia, Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux : applications spécifiques. thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Toulouse, (2004)
- S. Geoffroy, S. Mergui, D. Gobin, Heat and mass transfer during solidification of a binary solution from a horizontal plate, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 29 (2005) 169-178
- R.R. Gilpin, The influence of natural convection on dendritic ice growth. *J. Crystal Growth*, 36 (1976) 101–108
- J. Goupy, Plans d'expériences, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, réf P230 (1997)
- B. W. Grange, R. Viskanta et W. H. Stevenson, Diffusion of heat and solute during freezing of salt solutions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 19 (1976) 373-384
- H H.M. Hendrickson, Conventional freezing cycles and economics for saline water conversion. *Saline Water Conversion, Proceedings of the Symposium on Saline Water Conversion, National Academy of Science, National Research Council Publ. 568, Washington, DC, USA, (1958)*
- J. S. Huang, A. J. Barduhn, The effect of natural convection on ice crystal growth rates in salt solutions, *Aiche Journal*, 31 (1985) 747-752
- I. Hünken, Y. Özoguz et J. Ulrich, A new apparatus for a continuous directed crystallisation process, in J. Ulrich (ed.) *BIWIC, Verlag Mainz, Aachen, Germany, 42-49 (1991)*
- H.E. Huppert, et M.G. Worster, Dynamic solidification of a binary melt, *Nature*, 314 (1985) 703-707
- J C. A. Jeffery, et P. H. Austin, Homogeneous nucleation of supercooled water: Results from a new equation of state. *Journal of Geophys. Res. Atmosph.*, 102, (1997) 25269-25279

- D.W. Johnson, J.L. Lott, C.M. Sliepcevich, The exchange crystallization freeze desalination process, *Desalination*, 18 (1976) 231-240
- W. E. Johnson, State of the art of freezing processes, their potential and future, *Desalination*, 19 (1976) 349 – 358
- W. E. Johnson, Indirect freezing, *Desalination*. 31(1979) 417-425
- S. G. Kane, T. W. Evans, P. L. T. Brian, A. F. Sarofim, The kinetics of the secondary nucleation of ice: implications to the operation of continuous crystallizers, *Desalination*, 17 (1975) 3-16
- K.J. Kim, J. Ulrich, A quantitative estimation of purity and yield of crystalline layers concerning sweating operations, *Journal of crystal growth*. 234 (2002) 551–560
- K.J. Kim, , S.H. Lee, et J. Ulrich, Experimental thermal conductivity of ice layer in layer melt crystallization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9 (2003)111-116
- K D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000
- A.D. Khawajia, I.K. Kutubkhanaha, J-M. Wieb, Advances in seawater desalination technologies, *Desalination*, 221 (2008) 47–69
- J.P. Klein, R. Boistelle et J. Dugua, *Cristallisation industrielle : Aspects pratiques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, réf 2788 (1994)
- L P. Le Goff, *Energétique industrielle, tome1 : Analyse thermodynamique et mécanique des économies d'énergie*, Tec et Doc, Paris, (1982)
- M A.A. Madani et S.E. Aly, A combined RO/freezing system to reduce inland rejected brine, *Desalination*, 75 (1989) 241-258
- A.A. Madani, Economics of desalination for three plant sizes, *Desalination*, 78 (1990) 187-200.
- J.B. Maguire, Fresh water from the sea, A new process, *Desalination*, 67 (1987) 155-162.
- Y. Mandri, A. Rich, D. Mangin, S. Abderafi, C. Bebon, N. Semlali, J.P. Klein, T. Bounahmidi, A. Bouhaouss et S. Veesler, Dessalement par congélation sur parois froides : comparaison entre les modes statique et dynamique, *Récents Progrès en Génie des Procédés* 99 (2010), 276-283

- Y. Mandri, A. Rich, D. Mangin, S. Abderafi, C. Bebon, N. Semlali, J.P. Klein, T. Bounahmidi, A. Bouhaouss, Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing, *Desalination* 269 (2011) 142–147.
- M. G. Marion, Freeze-thaw processes and soil chemistry, U.S. Army Corps of Engineers, Cold Regions Research and Engineering Laboratory (1995)
- R.A. McCormack et R.K. Andersen, Clathrate Desalination Plant Preliminary Research Study, U.S. Bureau of Reclamation Water Treatment Technology Program, Report N° 5. (1995)
- Mersmann, A., *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995
- K. Medjani, Numerical simulation of the formation of brine pockets during the freezing of the NaCl-H₂O compound from above. *International Communications on Heat and Mass Transfer* 23 (1996) 917–928
- M. Morris, a comparison of desalting processes from an energy point of view *Desalination*,40 (1982) 237-244
- H. Müller-Krumbhaar, W. Kurz, *Material Science and Technology*, in: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.), *Phase Transformations in Materials, Part. 10: Solidification*, 5 (1995) 553–632
- Mullin, J. W., *Crystallization*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, 347
- W.W. Mullins et R.F. Sekerka, The stability of the planar interface during solidification of dilute binary alloy, *Journal of applied Phys.* 35, (1964) 444
- N K. Nakagawa, A. Hottot, S.Vessot, J.Andrieu, Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 783–791
- M. Nakawo et N.K. Sinha, Growth rate and salinity profile of first-year sea ice in the high Arctic. *J.Glaciol.*, 27 (1981) 315-330
- T. Nishimura, T. Imoto, M. Wakamatsu, Layer merging during solidification of supereutectic NH₃Cl-H₂O system, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41 (1998) 3669-3674
- O Y. Özoguz, *Zur Schichtkristallisation als smelzkristallisationsverfahren*,

- VDI-Verlag, 1992, Düsseldorf
- P M. Pachter et A. Barak, The vacuum freezing vapor compression (Zarchin) process. Present status and future trends, *Desalination*. 3 (1967) 358-367
- F. Puel, D. Mangin et S. Veessler, cristallisation : Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, réf 2710 (2005)
- Q F. G. F. Qin, X. D. Chen, M. M. Farid, Growth kinetics of ice films spreading on a subcooled solid surface, *Separation and Purification Technology*, 39 (2004) 109–121
- F.G.F. Qin, A.B. Russell, X.D. Chen, L. Roberston, Ice fouling on a subcooled metal surface examined by thermo-response and electrical conductivity, *Journal of Food Engineering*, 59 (2003) 421-429
- R M.S. Rahman, A. Mushtaque, X.D. Chen, Freezing–melting process and desalination: review of present status and future prospects, *International journal of nuclear desalination*, 2 (2007) 253-264
- Rane et Padiya, Heat pump operated freeze concentration system with tubular heat exchanger for seawater desalination, *Energy for sustainable development* (2011)
- A. Rich, Dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides. Aspect thermodynamique et influence des conditions opératoires, thèse de doctorat délivrée par l'université de Lyon 1 et préparée en cotutelle avec l'université Mohammed V- Agdal de Rabat, (2011)
- A. Rich, Y. Mandri, N. Bendaoud, D. Mangin, S. Abderafi, C. Bebon, N. Semlali, J.P.Klein, T. Bounahmidi, A. Bouhaouss et S.Veessler, Freezing desalination of sea water in a static layer crystallizer, *Desalination and Water Treatment*, 13 (2010) 120-127
- J.W. Rutter, et B.Chalmers, (1953). *Can. J. Phys.* 31, 15-39
- S Y. Shirai, M. Wakisaka, O. Miyawaki et S. Sakashita, Effect of seed ice on formation of tube ice with high purity for a freeze wastewater treatment system with a bubble-flow circulator, *Water Research*. 33 (1999) 1325-1329.
- SOLARS, Yanbu Freezing Plant Weekly Reports, KACST, Saudi Arabia 1985-1986
- K. Stolzenberg, K.H. Koch, R. Marrett et A.G. Ruetgerswerke, Device and method for the mass separation of a liquid mixture by fractional

- crystallization. DE Patent, 3203818. (1983)
- T J. Tanny, Experimental study on the crystallization of a binary melt at the vertical boundary of an enclosure, *Int. J. Heat Mass Transfer*. 38 (1995) 1141-1150
- J. P. Terwilliger, S. F. Dizon, Salt rejection phenomena in the freezing of saline solutions, *Chemical Engineering Science*, 25 (1970) 1331-1349
- W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, *Acta Metall.* I, 428-437 (1953)
- U J. Ulrich, Melt Crystallization, in *Handbook of Industrial Crystallisation*, A.S.Myerson, Butterworth-Heinemann, Boston (1992)
- J. Ulrich. et H.C. Bülow, 2002, Melt Crystallization, in *Handbook of Industrial Crystallization*, 2nd, Myerson. A. S. Butterworth-Heinemann. Woburn, 161-179.
- N. Untersteiner, Natural desalination and equilibrium salinity profile of perennial sea ice. *Journal of geophysics and Research*, 73 (1968) 1251-1257
- V G. Vali, Ice Nucleation-Theory: A Tutorial, Presented at the NCAR/ASP 1999 Summer Colloquium
- M.A. Van der Gun, J.W. Meewisse, C.A. Infante Ferreira. Ice Production in a Fluidised Bed Crystalliser. *Proceedings of the 4th IIR Workshop on Ice Slurries*, 12-13 November 2001, Osaka (Japan).
- W M. Wakisaka , Y. Shirai , S. Sakashita, Ice crystallization in a pilot-scale freeze wastewater treatment system, *Chemical Engineering and Processing* 40 (2001) 201–208
- J. S. Wey, Design of batch crystallization experiments for the ice brine system. M.S. Thesis, Clarkson College of Technology, Potsdam, NY. (1970)
- W.R. Wilcox, Removing inclusions from crystals by gradient techniques. *Ind. Eng. Chem.* 60 (1968) 13–23.
- W.G. Whitman, Elimination of salt from sea water ice. *American journal of science*. 5,11 (1926), 126-132
- X R. Xu, G.F. Naterer, Deterministic physical influence control of interfacial motion in thermal processing of solidified materials *Experimental Thermal and Fluid Science*, 29 (2005) 227–238

- Y Y.C. Yen., K. C. Cheng, et S. Fukusako, Review of intrinsic thermophysical properties of snow, ice, sea ice, and frost. In: Proceedings 3rd International Symposium on Cold Regions Heat Transfer, Fairbanks, AK, Juin 11- 14, (1991) 187–218.
- Z V. I. Zharinov, E. E. Konovalov, S .I. Peizulaev et T.V.Kayurova, Concentration variation of the partition coefficient in the directed crystallization of Aqueous Sodium Chloride solutions, Russian Journal of Physical Chemistry.48 (1974) 572-574

Sites Internet

- 1 Sidem. Disponible sur : <http://www.sidem-desalination.com/en/>
- 2 International critical tables, Vol.5, P.67.McGraw-HILL, New York 1929.
Disponible sur : <http://books.google.fr/>
- 3 Sulzer Chemtech, Fractional Crystallization. Disponible sur :
http://www.sulzerchemtech.com/en/portaldata/11/Resources//Brochures/PT/Fractional_Crystallization-e.pdf
- 4 UNESCO, Background papers and supporting data on the International Equation of State of Seawater, UNESCO Technical papers in marine science No. 38, 1981. Disponible sur :
<http://unesdoc.unesco.org/images/0004/000479/047932eb.pdf>

A-1 Montage expérimental



Fig. A.1 : Photographie du pilote expérimental composé du doigt de gant et une cuve en verre.

A-2 Dimensions du doigt de gant

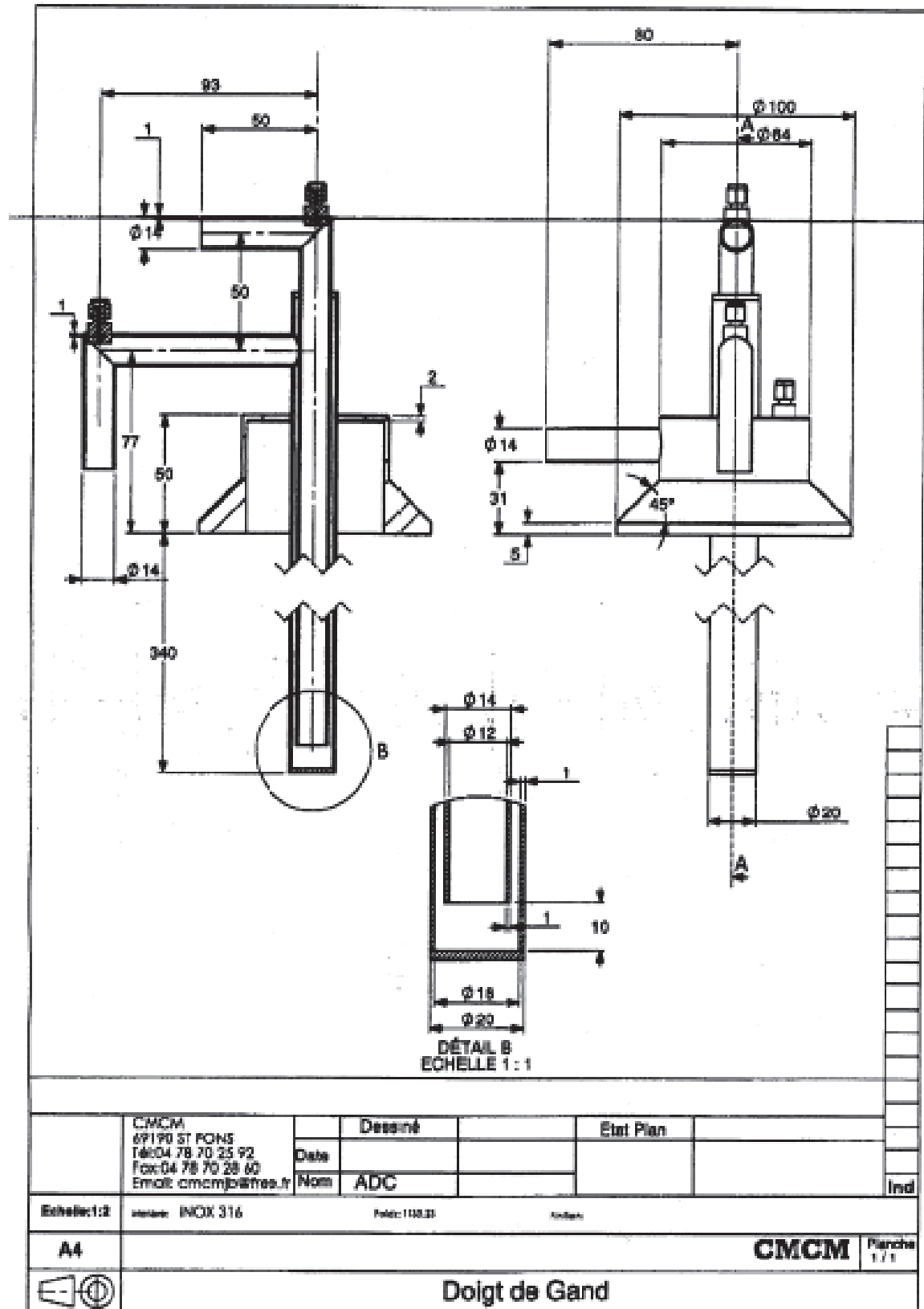


Fig. A.2 : Dimensions du doigt de gant

B-1 Effet de la concentration initiale

Les données relatives aux essais de la figure II.3 sont présentées dans le tableau suivant. $C_g^{bilan}(g)$ est la concentration de la glace calculée par bilan matière à l'aide de l'expression :

$$C_g^{bilan} = \frac{(C_i M_i - C_s M_s - C_{ég} M_{ég})}{M_g} \quad (A.1)$$

Tab. A.1 : Masses et concentrations des différentes phases pour les essais relatives à la figure II.3

$M_i(g)$	$C_i(g/kg)$	$M_s(g)$	$C_s(g)$	$M_{ég}(g)$	$C_{ég}(g)$	$M_g(g)$	$C_g(g)$	$C_g^{bilan}(g)$
300	5	257,36	5,75	1,22	6,38	44,06	0,05	0,2813527
300	15	267,05	16,5	2,32	17,38	35,67	0,42	1,49574993
300	25	262,32	27,6	4,6	28,68	37,19	2,52	3,44286098
300	35	256,54	38,44	7,97	39,88	37,38	5,57	8,58102729
300	45	258,94	49,37	6,29	51,18	38,11	8,36	10,3440042
300	55	257,05	60,57	4,78	56,05	41,44	12,72	16,0009272
300	65	258,04	70,75	5,98	68,54	39,64	15,48	21,034329

La masse initiale M_i est légèrement inférieure à la somme $M_s + M_{ég} + M_g$ car la couche de glace est composée de la glace formée à partir de la solution plus la masse d'ensemencement.

B-2 Calcul d'incertitude ΔC_g^{bilan}

$$\log C_g^{bilan} = \log(C_i M_i - C_s M_s - C_{ég} M_{ég}) - \log(M_g) \quad (A.2)$$

$$\frac{dC_g^{bilan}}{C_g^{bilan}} = \frac{dC_i \cdot M_i + C_i \cdot dM_i - dC_s \cdot M_s - C_s \cdot dM_s - dC_{ég} \cdot M_{ég} - C_{ég} \cdot dM_{ég} - \frac{dM_g}{M_g}}{(C_i M_i - C_s M_s - C_{ég} M_{ég})} \quad (A.3)$$

$$\Delta C_g^{bilan} = C_g^{bilan} \left[\frac{\Delta C_i \cdot M_i + C_i \cdot \Delta M_i + \Delta C_s \cdot M_s + C_s \cdot \Delta M_s + \Delta C_{ég} \cdot M_{ég} + C_{ég} \cdot \Delta M_{ég}}{(C_i M_i - C_s M_s - C_{ég} M_{ég})} + \frac{\Delta M_g}{M_g} \right] \quad (A.4)$$

Avec

$$\Delta M_i = \Delta M_s = \Delta M_{ég} = 0,01g \quad (A.5)$$

$$\Delta C_g^{bilan} = C_g^{bilan} \left[\frac{0,01 \cdot (C_i + C_s + C_{ég}) + \Delta C_i \cdot M_i + \Delta C_s \cdot M_s + \Delta C_{ég} \cdot M_{ég} + \frac{0,01}{M_g}}{(C_i M_i - C_s M_s - C_{ég} M_{ég})} \right] \quad (A.6)$$

B-3 Calcul d'incertitude ΔC

$$C = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 1000 \quad (A.7)$$

$$\log C = \log 1000 + \log(m_2 - m_0) - \log(m_1 - m_0) \quad (A.8)$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{d(m_2 - m_0)}{(m_2 - m_0)} - \frac{d(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \quad (A.9)$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{dm_2 - dm_0}{(m_2 - m_0)} + \frac{-dm_1 + dm_0}{(m_1 - m_0)} \quad (A.10)$$

$$\Delta C = C \cdot \left[\frac{\Delta m_2 + \Delta m_0}{(m_2 - m_0)} + \frac{\Delta m_1 + \Delta m_0}{(m_1 - m_0)} \right] \quad (A.11)$$

Avec :

$$\Delta m_0 = \Delta m_1 = \Delta m_2 = 0,00001g$$

$$\Delta C = 2.0,00001 \cdot C \cdot \left[\frac{1}{(m_2 - m_0)} + \frac{1}{(m_1 - m_0)} \right] \quad (A.12)$$

L'incertitude dépend de la concentration mesurée et des masses des capsules m_0 , m_1 , m_2

Tab. A.2 : Exemple de calcul de ΔC :

$m_0(g)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$C(g)$	$\Delta C(g)$
5,10246	6,89685	5,16527	35,004	0,011

Tab. A.3 : Exemple de calcul de ΔC_g^{bilan}

M_i (g)	C_i (g/kg)	ΔC_i (g/kg)	M_s (g)	C_s (g)	ΔC_s (g)	$M_{ég}$ (g)	$C_{ég}$ (g)	$\Delta C_{ég}$ (g)	M_g (g)	C_g (g)	C_g^{bilan} (g)	ΔC_g^{bilan} (g)
300	35,00	0,01	256,54	38,44	0,01	7,97	39,88	0,01	37,38	5,57	8,58	0,18

Annexe

L'écart entre la concentration expérimentale et celle calculée par bilan est expliqué par l'imprécision de mesure de la masse des différentes phases récupérées, car des gouttelettes de solution adhèrent sur les parois de la cuve en verre et du tube.

B-4 Effet de la Vitesse de croissance

De même pour les essais relatifs à la figure II.10 :

Tab. A.4 : Masses et concentrations des différentes phases pour les essais relatifs à la figure II.10

M_i(g)	C_i(g/kg)	V_{cr}(mm/h)	M_s(g)	C_s(g)	M_g(g)	C_g(g)	C_g^{bilan}(g)
300	35	1,09	197,85	44,08	100,13	14,68	17,764626
300	35	0,38	194,7	48,45	105,39	7,97	10,12226
300	35	0,29	194,47	49,67	105,48	6,27	7,9699953
300	35	0,23	190,07	51,15	107,62	5,33	7,2283916

Annexe

C-1 Densité de l'eau de mer (équation d'état, UNESCO [4])

La densité de l'eau de mer est fonction de la température et la concentration :

$$\rho_2 = \rho_e + (8,24493 \cdot 10^{-1} - 4,0899 \cdot 10^{-3} T_2 + 7,6438 \cdot 10^{-5} T_2^2 - 8,2467 \cdot 10^{-7} T_2^3 + 5,3875 \cdot 10^{-9} T_2^4) C_2 + (-5,72466 \cdot 10^{-3} + 1,0227 \cdot 10^{-4} T_2 - 1,6546 \cdot 10^{-6} T_2^2) C_2^{1,5} + 4,8314 \cdot 10^{-4} C_2^2$$

Et

$$\rho_e = 999,842594 + 6,793952 \cdot 10^{-2} T_2 - 9,095290 \cdot 10^{-3} T_2^2 + 1,001685 \cdot 10^{-4} T_2^3 - 1,120083 \cdot 10^{-6} T_2^4 + 6,536336 \cdot 10^{-9} T_2^5$$

Annexe

D-1 Caractéristiques thermodynamiques de R12

Température <i>t</i> °C	Pression <i>p</i> bar	Volume spéc.		Densité		Enthalpie			Entropie	
		liquide <i>v'</i> dm ³ /kg	vapeur <i>v''</i> m ³ /kg	liquide <i>ρ'</i> kg/dm ³	vapeur <i>ρ''</i> kg/m ³	liquide <i>h'</i> kJ/kg	vapeur <i>h''</i> kJ/kg	vaporisation <i>r=h''-h'</i>	liquide <i>s'</i> kJ/kg K	vapeur <i>s''</i> kJ/kg K
-29	1 0470	0 6730	0 15455	1 4859	6 4702	73 10	239 44	166 34	0 8965	1 5778
-28	1 0920	0 6743	0 14858	1 4829	6 7303	74 03	239 91	165 88	0 9003	1 5769
-27	1 1384	0 6757	0 14292	1 4800	6 9969	74 93	240 39	165 47	0 9039	1 5761
-26	1 1865	0 6770	0 13750	1 4770	7 2728	75 85	240 87	165 02	0 9076	1 5753
-25	1 2360	0 6784	0 13234	1 4740	7 5561	76 75	241 34	164 59	0 9113	1 5745
-24	1 2872	0 6798	0 12741	1 4710	7 8485	77 67	241 81	164 14	0 9149	1 5737
-23	1 3400	0 6812	0 12271	1 4680	8 1493	78 59	242 29	163 70	0 9186	1 5730
-22	1 3944	0 6826	0 11822	1 4650	8 4588	79 50	242 76	163 26	0 9222	1 5723
-21	1 4506	0 6840	0 11392	1 4620	8 7779	80 42	243 23	162 80	0 9259	1 5715
-20	1 5084	0 6854	0 10982	1 4590	9 1061	81 34	243 69	162 35	0 9295	1 5708
-19	1 5681	0 6868	0 10589	1 4559	9 4434	82 26	244 16	161 90	0 9331	1 5701
-18	1 6295	0 6883	0 10214	1 4529	9 7900	83 18	244 63	161 45	0 9367	1 5695
-17	1 6928	0 6897	0 09855	1 4498	10 1472	84 11	245 09	160 98	0 9403	1 5688
-16	1 7579	0 6912	0 09511	1 4467	10 5140	85 03	245 55	160 52	0 9439	1 5681
-15	1 8250	0 6927	0 09182	1 4437	10 8908	85 95	246 02	160 06	0 9474	1 5675
-14	1 8940	0 6942	0 08866	1 4406	11 2788	86 89	246 48	159 59	0 9510	1 5669
-13	1 9650	0 6957	0 08564	1 4374	11 6771	87 82	246 93	159 12	0 9546	1 5662
-12	2 0380	0 6972	0 08274	1 4343	12 0858	88 75	247 39	158 64	0 9581	1 5656
-11	2 1130	0 6987	0 07997	1 4312	12 5053	89 67	247 85	158 18	0 9617	1 5650
-10	2 1902	0 7002	0 07730	1 4281	12 9359	90 61	248 30	157 69	0 9652	1 5645
-9	2 2694	0 7018	0 07474	1 4249	13 3796	91 54	248 75	157 21	0 9687	1 5639
-8	2 3509	0 7034	0 07229	1 4217	13 8335	92 47	249 20	156 73	0 9722	1 5633
-7	2 4346	0 7049	0 06993	1 4186	14 2997	93 41	249 65	156 24	0 9757	1 5628
-6	2 5205	0 7065	0 06767	1 4154	14 7776	94 34	250 10	155 76	0 9792	1 5622
-5	2 6087	0 7081	0 06549	1 4122	15 2689	95 29	250 55	155 26	0 9827	1 5617
-4	2 6992	0 7097	0 06340	1 4090	15 7724	96 23	250 99	154 76	0 9862	1 5612
-3	2 7921	0 7114	0 06133	1 4057	16 2883	97 17	251 43	154 26	0 9896	1 5607
-2	2 8873	0 7130	0 05946	1 4025	16 8176	98 11	251 87	153 76	0 9931	1 5602
-1	2 9851	0 7147	0 05760	1 3993	17 3607	99 06	252 31	153 25	0 9966	1 5597
0	3 0853	0 7163	0 05581	1 3960	17 9169	100 00	252 75	152 74	1 0000	1 5592
1	3 1880	0 7180	0 05409	1 3927	18 4863	100 94	253 18	152 24	1 0034	1 5587
2	3 2933	0 7197	0 05244	1 3894	19 0712	101 89	253 61	151 72	1 0069	1 5583
3	3 4012	0 7214	0 05084	1 3861	19 6700	102 84	254 04	151 20	1 0103	1 5578
4	3 5117	0 7232	0 04930	1 3828	20 2828	103 79	254 47	150 68	1 0137	1 5573
5	3 6250	0 7249	0 04782	1 3795	20 9109	104 74	254 89	150 15	1 0171	1 5569
6	3 7409	0 7267	0 04639	1 3761	21 5548	105 70	255 32	149 62	1 0205	1 5564
7	3 8596	0 7285	0 04502	1 3728	22 2134	106 65	255 74	149 09	1 0238	1 5560
8	3 9812	0 7303	0 04369	1 3694	22 8884	107 61	256 16	148 55	1 0272	1 5556
9	4 1056	0 7321	0 04241	1 3660	23 5787	108 56	256 57	148 01	1 0306	1 5552
10	4 2329	0 7339	0 04118	1 3626	24 2860	109 52	256 99	147 47	1 0339	1 5547
11	4 3631	0 7357	0 03998	1 3592	25 0105	110 48	257 40	146 92	1 0373	1 5543
12	4 4963	0 7376	0 03883	1 3557	25 7512	111 44	257 81	146 37	1 0406	1 5539
13	4 6325	0 7395	0 03772	1 3523	26 5099	112 41	258 22	145 81	1 0440	1 5535
14	4 7718	0 7414	0 03665	1 3488	27 2853	113 37	258 62	145 25	1 0473	1 5531
15	4 9142	0 7433	0 03561	1 3453	28 0794	114 33	259 02	144 69	1 0506	1 5527
16	5 0597	0 7453	0 03461	1 3418	28 8925	115 30	259 42	144 12	1 0539	1 5523
17	5 2084	0 7472	0 03364	1 3383	29 7234	116 27	259 82	143 55	1 0572	1 5520
18	5 3604	0 7492	0 03271	1 3347	30 5740	117 24	260 21	142 97	1 0605	1 5516
19	5 5157	0 7512	0 03180	1 3312	31 4431	118 21	260 61	142 40	1 0638	1 5512
20	5 6743	0 7532	0 03093	1 3276	32 3335	119 18	260 99	141 81	1 0671	1 5508

Extrait d'un tableau de vapeur pour R12