



HAL
open science

Dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides : aspect thermodynamique et influence des conditions opératoires

Anouar Rich

► **To cite this version:**

Anouar Rich. Dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides : aspect thermodynamique et influence des conditions opératoires. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I; Université Mohammed V-Agdal (Rabat, Maroc; 1993-2014), 2011. Français. NNT : 2011LYO10274 . tel-00958034

HAL Id: tel-00958034

<https://theses.hal.science/tel-00958034>

Submitted on 11 Mar 2014

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.

N° d'ordre : 274-2011

Année 2011

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

et préparée en cotutelle avec

L'UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL RABAT

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Pour l'obtention du
Diplôme DE DOCTORAT
Spécialité Génie des Procédés

par

Anouar RICH

**DESSALEMENT DE L'EAU DE MER PAR CONGELATION SUR
PAROIS FROIDES: ASPECT THERMODYNAMIQUE ET
INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES**

Thèse présentée et soutenue à Lyon le *12 décembre 2011* devant le jury composé de :

Président du jury:

M. Roman PECZALSKI (LAGEP-Université Lyon 1)

Directeurs de thèse:

M. Jean-Paul KLEIN (LAGEP-Université Lyon 1)

M. Denis MANGIN (LAGEP-Université Lyon 1)

M. Stéphane VEESLER (CINaM-CNRS Marseille)

M. Tijani BOUNAHMIDI (LASPI-Université Mohammed V, Agdal-Rabat)

M. Ahmed BOUHAOUSS (LCPGIMNE-Université Mohammed V, Agdal-Rabat)

Rapporteurs :

Mme. Fabienne ESPITALIER (École des Mines d'Albi-Université de Toulouse)

M. Hervé MUHR (ENSIC-CNRS Nancy)

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents, à mes deux sœurs, à mon frère, aux familles Zemrani, Hmimnat et Cherraj

Sans leurs sacrifices et sans leurs encouragements tout ceci n'aurait pu être possible.

Avant Propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) à l'Université Claude Bernard Lyon 1 en collaboration avec Laboratoire de Chimie Physique Générale I des Matériaux, Nanomatériaux et Environnement (LCPGI-MNE) à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Agdal Rabat, dans le cadre d'une thèse en cotutelle internationale.

Mes sincères remerciements s'adressent tout d'abord à mes directeurs de thèse, d'une part, Monsieur Jean-Paul KLEIN Professeur à l'Université Lyon 1 et Monsieur Stéphane VEESLER directeur de recherche au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille et d'autre part mes co-directeurs de thèse Monsieur Monsieur Tijani Bounahmidi professeur à l'Ecole Mohammedia des Ingénieurs de Rabat et Ahmed BOUHAOUSS professeur à la Faculté des Sciences de Rabat au Maroc. A tous donc un grand merci pour avoir accepté d'encadrer cette thèse en cotutelle, de m'avoir aidé, et surtout les conseils avisés et les encouragements accordés tout au long de cette thèse.

Je voudrais témoigner toute ma gratitude et mon estime à Monsieur Denis MANGIN Maître de Conférences à l'Université Lyon 1. Merci Denis pour avoir suivi et encadré mon travail de façon dynamique et active. Je te suis reconnaissant de m'avoir fait profiter de ton précieux savoir-faire; de plus ta présence, tes conseils, ta confiance, ta sympathie, m'ont permis de conduire ces travaux dans de très bonnes conditions.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Hatem FESSI, de m'avoir accueilli au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur Roman PECZALSKI professeur à l'Université Lyon 1 d'avoir accepté de participer au jury d'examen.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Fabienne ESPITALIER Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux et Monsieur Hervé MUHR directeur de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, qui ont bien voulu accepter d'être rapporteurs de cette thèse et de participer au jury chargé de son examen.

Je tiens à remercier spécialement Mesdames Souad ABDERAFI, Christine BEBON et Naoual SEMLALI pour l'aide, l'encouragement et le soutien considérable qu'elles m'ont apporté ainsi que leur disponibilité.

Je tiens à remercier Monsieur Alain RIVOIRE enseignant à l'École Supérieure de Chimie, Physique et Electronique de Lyon et Madame Hanae OUADDARI Ingénieur à l'Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique de Rabat pour l'aide et le soutien considérable qu'ils m'ont apporté.

Pour leurs contributions à ce travail, j'adresse mes sincères remerciements à Messieurs Serge BUATIER, Jean-Pierre VALOUR, Olivier GARRIGUES et ainsi tous les personnels administratifs, techniques et informatiques du laboratoire LAGEP qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Giles MARION professeur au Centre de l'Enseignement Supérieure de Nevada au Etats-Unis (Nevada System of Higher Education) pour l'envoi du code de calcul FREZCHEM (FREeZing CHEMistry) et pour l'aide qui il m'a apporté.

Je remercie également Monsieur Hamid ELAISSARI directeur de recherche au LAGEP, Monsieur Brahim MESNAOUI enseignant-chercheur à l'École Nationale des Sciences Appliquées de Safi et Monsieur Azzdine GACI maître de conférences à Ecole d'Ingénieurs en Chimie, Physique, Electronique de Lyon pour le soutien et l'aide qui m'ont apporté.

Je ne saurais oublier mes collègues Youssef MANDRI et Nourimane BENDAOUD ainsi que tous les membres et les collègues du LAGEP pour ces quelques années passées en leur compagnie. Je les remercie chaleureusement pour leur aide, leur disponibilité, leur convivialité et tous les bons moments passés avec eux.

RESUME

Le travail vise à développer un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides. L'étude thermodynamique a permis de quantifier l'effet de la composition et de la salinité de l'eau sur la température de congélation et la température de précipitation de $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$. Les résultats sont bien décrits par le code de calcul de Frezchem, dérivé du modèle de Pitzer. Les essais de dessalement par congélation ont été conduits avec des solutions eau/NaCl de différentes concentrations, ainsi qu'avec de l'eau de mer de Rabat, Nice et Marseille. Le montage expérimental mis au point se compose d'un doigt de gant plongé dans une cuve double enveloppée contenant l'eau à traiter. Le procédé complet de dessalement est conduit en deux étapes: l'étape de congélation produisant un dépôt de glace sur le doigt de gant et l'étape de ressuage, effectuée après vidange de la saumure, qui consiste à purifier en profondeur la glace en opérant une fusion des zones impures. Une caméra filme la couche de glace et fournit la cinétique de croissance de la couche. La congélation a été effectuée dans une solution stagnante ou dans une solution agitée par injection d'air. Elle est conduite en appliquant deux rampes de refroidissement, respectivement dans le doigt de gant et dans la double enveloppe, qui peuvent être ou non identiques. Les essais ont montré la nécessité d'ensemencer la couche de glace sur le tube et d'ajuster finement la température initiale de la rampe de refroidissement. L'étude systématique de l'influence des paramètres opératoires a mis en évidence les rôles importants de la rampe de refroidissement et de la salinité de la solution sur la pureté de la glace produite. En l'absence d'agitation, la température de la double enveloppe a également un effet notoire sur la pureté de la glace à cause des gradients de température, et par suite, des courants de convection qu'elle peut engendrer au sein de la solution. En régime agité, la solution semble être à chaque instant en équilibre avec la glace. Une même salinité finale de la glace peut être obtenue avec des rampes de refroidissement beaucoup plus rapides qu'en statique. Quelles que soient les performances de la congélation, le ressuage est ensuite indispensable pour atteindre la norme de potabilité. La recherche de conditions opératoires optimales a permis de réduire la durée du procédé global à 8h (5h de cristallisation et 3h de ressuage). Les résultats de ce travail montrent la faisabilité de la technique et donnent une bonne idée des conditions de fonctionnement qui peuvent être employées pour produire l'eau potable.

Mots-clé : dessalement, eau de mer, modèle thermodynamique, propriété physique, cristallisation en milieu fondu, ensemencement, ressuage, eau potable.

ABSTRACT

The work aims to develop a process for freezing desalination of seawater on cold walls. The thermodynamic study has quantified the effect of composition and of salinity on the freezing temperature and the precipitation temperature of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. The results are well described by the calculation code Frezchem, derived from the model of Pitzer. The experiments were performed with water/NaCl solutions of different concentrations and with samples of sea water from Nice, Rabat and Marseille. The pilot crystallizer consists of a cooled tube immersed in a cylindrical double jacketed tank containing water to be treated. The complete process of desalination is conducted in two steps: the freezing step, leading to the crystallization of the ice layer and the sweating step, which consists of purifying in depth the ice layer by melting the impure zones. A camera films the ice and provides the growth kinetics of the layer. Freezing was performed in a stagnant solution to a stirred solution or by injecting air. It is conducted by applying two cooling ramps, respectively in the tube and the double jacket that may or may not be identical. Tests have shown the need to seed the ice on the tube and fine-tune the initial temperature of the cooling ramp. The systematic study of the influence of operating parameters has highlighted the important role of the cooling ramp and salinity of the solution on the purity of the ice produced. In the absence of stirring, the temperature of the double jacket also has a noticeable effect on the purity of the ice due to temperature gradients, and consequently, convection currents that may result in the solution. Steady stirring, the solution seems to be at all times in equilibrium with ice. Same final salinity of the ice can be obtained with ramps cooling much faster than static. Whatever the performance of the freezing, the sweating is then necessary to meet the standard for drinking water. The search for optimum operating conditions has reduced the duration of the overall process to 8 hours (5 hours the crystallization and 3 hours of sweating). The results of this work show the feasibility of the technique and give a good indication of operating conditions that can be used to produce drinking water.

ملخص

العمل يهدف إلى تطوير عملية تحلية ماء البحر عن طريق التجميد على الحاجز البارد. سمحت الدراسة الدينامية الحرارية لتحديد تأثير مكونات و ملوحة الماء على درجة حرارة التجمد ودرجة حرارة ترسيب كبريتات صوديوم. النتائج موصوفة جيدا وفقا لقانون حساب التجميد الكيميائي فريزكيم والمشتق من نموذج بينزر. أجريت اختبارات التحلية عن طريق التجميد على محاليل كلوريد الصوديوم بتركيزات مختلفة وكذلك على مياه بحر الرباط ونيس و مارسيليا. الإعداد التجريبي المطور يتكون من حلقة معدنية منغمسة في وعاء ملفوف مزدوج يحتوي على الماء الذي سيعالج. تجرى العملية الكاملة لتحلية الماء في مرحلتين : مرحلة التجميد تنتج عنها تكون طبقة من الثلج في الحلقة المعدنية ومرحلة التعرق، تنفذ بعد افراغ الماء المركز و تتجلى في تنقية الثلج في العمق من خلال إنصهار البقع الملوثة. كما استعملت كاميرا لتسجيل طبقة الثلج ولتوفير حركية نمو الطبقة. تم تنفيذ تجميد المحلول في حالة سكون أو في حالة تحريك المحلول عن طريق الحقن بالهواء. ويجري ذلك من خلال تطبيق مسارين حادين للتبريد على التوالي في الحلقة المعدنية و في الوعاء الملفوف المزدوج، الذي قد يكون أو لا يكون متطابقين. وقد أظهرت التجارب الحاجة إلى تنظيم طبقة الثلج على الحلقة وضبط درجة الحرارة الأولية لمنحدر التبريد. وأبرزت الدراسة المنتظمة لتأثير عوامل التشغيل أهمية دور المنحدر التبريد وملوحة المحلول على نقاء الثلج. في غياب التحريك، درجة حرارة الغلاف لها أيضا تأثير ملحوظ على نقاء الثلج نظرا لدرجة الحرارة المتدرجة وبالتالي، تيارات الحمل التي يمكن أن تنتج داخل المحلول. في حالة التحريك المستمر، فإن المحلول يبدو أن يكون دائما في حالة توازن مع الثلج. يمكن الحصول على نفس درجة الملوحة النهائية في الثلج مع سلالم تبريد أسرع بكثير من الساكنة. مهما كان أداء التجميد، التعرق لازم للوصول لمعايير ماء الشرب. وقد وصل البحث عن ظروف التشغيل الأمثل بخفض مدة العملية الشاملة في ثمان ساعات (خمس ساعات للتبلور وثلاث ساعات للتعرق). نتائج هذه الدراسة تثبت إمكانية تطبيق التقنية وتعطي فكرة جيدة لظروف التشغيل التي يمكن استخدامها لإنتاج ماء الشرب.

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| PARTIE A | |
| APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DESSALEMENT DE L'EAU DE MER | 5 |
| CHAPITRE I | |
| Propriétés physiques de l'eau de mer | 6 |
| A.I.1. PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EAU DE MER | 6 |
| A.I.1.1. Salinité | 6 |
| A.I.1.2. Relation entre la Chlorinité et la salinité | 7 |
| A.I.1.3. Relation entre la salinité et l'extrait sec à 105°C. | 7 |
| A.I.1.4. Composition de l'eau de mer | 9 |
| A.I.1.5. Masse volumique et effet de la température sur la stabilité verticale des eaux | 11 |
| A.I.2. Propriétés thermodynamiques de l'eau de mer | 13 |
| A.I.2.1. Point eutectique et lignes cotectiques ; exemple du diagramme d'équilibre d'un système ternaire | 13 |
| A.I.2.2. Température de congélation, diagramme d'équilibre de l'eau de mer | 14 |
| A.I.2.3. Enthalpies de fusion et de vaporisation | 18 |
| Conclusion | 18 |
| CHAPITRE II | |
| Modèles thermodynamiques utilisés pour estimer les propriétés physiques de l'eau de mer | 19 |
| A.II.1. METHODE D'ESTIMATION DES PROPRIETES PHYSIQUES | 19 |
| A.II.1.1. Le potentiel chimique | 19 |
| A.II.1.2. Le produit de solubilité | 19 |
| A.II.1.3. Facteurs influençant le produit de solubilité | 21 |
| A.II.1.3.1. Effet de la température | 21 |
| A.II.1.3.2. Effet d'un ion commun | 22 |
| A.II.1.3.3. Effet de pH | 22 |
| A.II.1.4. Enthalpie libre d'excès | 22 |
| A.II.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR ESTIMER LES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EAU DE MER | 24 |
| A.II.2.1. Modèle de Debye-Huckel | 24 |
| A.II.2.2. Modèle de NRTL (Non-Random, Two-Liquids) | 25 |
| A.II.2.3. Modèle de Wilson | 25 |
| A.II.2.4. Modèle de UNIQUAC (UNIversal Quasi-chemical Activity Coefficient) | 26 |
| A.II.2.5. Modèle de Pitzer | 27 |
| Conclusion | 34 |
| CHAPITRE III | |
| Procédés de dessalement de l'eau de mer | 36 |
| A.III.1. LES DIFFERENTES TECHNIQUES ET METHODES DE DESSALEMENT | 36 |
| A.III.1.1. Procédés thermiques | 36 |
| A.III.1.1.1. Distillation flash à étages multiples («Multistages Flash » ou MSF) | 37 |
| A.III.1.1.2. Distillation à effets multiples («Multi-Effect» ou ME) | 37 |
| A.III.1.1.3. Distillation par compression de vapeur («Vapor Compression» ou VC) | 38 |

| | |
|---|-----------|
| A.III.1.2. Procédés à membranes | 39 |
| A.III.1.2.1. Électrodialyse (ED) | 39 |
| A.III.1.2.2. Osmose inverse (OI) | 40 |
| A.III.1.3. Procédé par congélation | 41 |
| A.III.1.3.1. Dessalement par congélation directe | 41 |
| A.III.1.3.2. Dessalement par congélation indirecte | 45 |
| A.III.2. Cristallisation industrielle à partir de milieux fondus | 47 |
| A.III.2.1. Principe général | 47 |
| A.III.2.2. Principe des procédés de cristallisation | 49 |
| A.III.2.3. Rétention et lavage des impuretés | 49 |
| A.III.2.4. Procédés de cristallisation industriels | 50 |
| A.III.2.4.1. Procédés discontinus | 50 |
| a) Procédés discontinus à fluide stagnant | 50 |
| b) Procédés discontinus à fluide en mouvement | 51 |
| A.III.2.4.2. Procédés continus | 51 |
| A.III.2.4.3. Avantages et inconvénients du dessalement de l'eau de mer par congélation | 55 |
| Conclusion | 57 |
| PARTIE B | |
| ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU DE MER ET ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE | 58 |
| CHAPITRE I | |
| Les différentes techniques d'analyse utilisées | 59 |
| B.I.1. METHODES D'ANALYSES | 59 |
| B.I.1.1. Spectroscopie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit | 59 |
| B.I.1.2. Spectroscopie d'absorption atomique | 60 |
| B.I.1.3. Chromatographie ionique | 61 |
| B.I.1.4. Analyse thermogravimétrique ATG | 61 |
| B.I.1.5. Extraits secs à 100°C et 180°C | 62 |
| CHAPITRE II | |
| Compositions et salinités des eaux de mer de Rabat, Nice et Marseille | 63 |
| B.II.1. COMPOSITION ET MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU DE MER DE RABAT | 63 |
| B.II.2. Relation entre l'extrait sec à 100°C et l'extrait sec à 180°C | 64 |
| B.II.3. ANALYSE ATG DES EAUX DE MER DE RABAT, MARSEILLE ET NICE | 67 |
| B.II.4. Comparaison de la mesure de la salinité par les différentes méthodes | 69 |
| CHAPITRE III | |
| Etude thermodynamique des équilibres liquide-solide des systèmes synthétiques et de l'eau de mer | 71 |
| B.III.1. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL ET DU MODE OPERATOIRE | 71 |
| B.III.2. Etude de l'équilibre liquide-solide du système NaCl-H ₂ O | 73 |
| B.III.3. Etude de l'équilibre liquide-solide du système NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O | 74 |
| B.III.4. Etude de l'équilibre liquide-solide du système NaCl-Na ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O | 75 |
| B.III.5. Etude de l'équilibre liquide-solide de l'eau de mer | 78 |
| Conclusion | 81 |
| PARTIE C | |
| ETUDE EXPERIMENTALE DU DESSALEMENT DE L'EAU DE MER PAR CONGELATION SUR PAROIS FROIDES | 83 |
| CHAPITRE I | |

| | |
|--|------------|
| Matériel et méthodes | 84 |
| C.I.1. MONTAGE EXPERIMENTAL | 85 |
| C.I.2. MODES OPERATOIRES | 87 |
| CHAPITRE II | |
| Etude paramétrique du dessalement de l'eau de mer par congélation en mode statique | 90 |
| C.II.1. EXISTENCE DE GRADIENTS DE CONCENTRATION ET DE TEMPERATURE | 90 |
| C.II.2. ESSAIS PRELIMINAIRES | 91 |
| C.II.2.1. Conditions opératoires | 91 |
| C.II.2.2. Analyse des résultats : les paramètres opératoires clés identifiés | 92 |
| C.II.3. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ETAPE DE CONGELATION | 95 |
| C.II.3.1. Conditions opératoires | 95 |
| C.II.3.2. Effet de la température initiale | 98 |
| C.II.3.3. Effet de la vitesse de croissance de la glace | 100 |
| C.II.3.4. Effet de la salinité de la solution initiale | 101 |
| C.II.3.5. Effet du gradient thermique | 102 |
| C.II.3.6. Courants de convection | 105 |
| a) Suivi des températures | 105 |
| b) Suivi de la croissance de la couche de glace | 107 |
| c) Discussion | 109 |
| C.II.3.7. Aspect visuel de la glace | 113 |
| Conclusion | 113 |
| Chapitre III | |
| Dessalement de l'eau de mer par congélation en mode agité : étude paramétrique des étapes de congélation et de ressuage | 115 |
| C.III.1. Conditions opératoires | 115 |
| C.III.2. Etude de l'étape de congélation | 117 |
| C.III.2.1 Influence de la température initiale | 117 |
| C.III.2.2. Influence de la vitesse de croissance de la glace | 119 |
| C.III.2.3. Influence de la salinité initiale de la saumure | 120 |
| C.III.2.4. Ecart par rapport à l'équilibre thermodynamique ; taux d'incorporation des poches de solution | 121 |
| C.III.2.5. Comparaison entre les essais conduits en modes statique et agité | 126 |
| C.III.3. Etude de l'étape de ressuage | 127 |
| Conclusion | 130 |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | 132 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 136 |
| ANNEXES | 146 |
| NOMENCLATURE DES SYMBOLES | 158 |

LISTE DES FIGURES

- Figure A-1.** Nature et quantité (en g) de sels déposés à partir d'un litre d'eau de mer dans différents intervalles de concentrations
- Figure A-2.** L'eau de la Méditerranée pénètre dans l'Atlantique au niveau du détroit de Gibraltar
- Figure A-3.** Variations de la masse volumique de l'eau pure et d'une eau de mer de salinité 35g/kg à la pression normale, avec la température; Avec: (a) S= 35g/kg, (b) S=0g/kg
- Figure A-4.** Température de l'extremum de la masse volumique (t_m) et température d'équilibre (t_L) en fonction de salinité (S)
- Figure A-5.** Diagramme de phase ternaire
- Figure A-6.** Diagramme d'équilibre liquide/solide de l'eau de mer
- Figure A-7.** Diagramme de phase de NaCl de mer appliquée dans le modèle par Marion et Grant
- Figure A-8.** Distribution du sodium au cours de la congélation d'une solution synthétique contenant les ions majoritaires présents dans l'eau de mer
- Figure A-9.** Distribution du Chlore au cours de la congélation d'une solution synthétique contenant les ions majoritaires présents dans l'eau de mer
- Figure A-10.** Comparaison entre l'évolution des concentrations mesurées et calculées des ions Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} et Ca^{2+} suivant les chemins de Gitterman et de Nelson et Thompson; les simulations sont effectuées avec le code de calcul FREZCHEM
- Figure A-11.** Principe de base du dessalement de l'eau de mer
- Figure A-12.** Schéma d'une usine multi-flash
- Figure A-13.** Schéma d'une usine multi-effets à tuyaux horizontaux
- Figure A-14.** Schéma d'une unité de compression de vapeur mécanique
- Figure A-15.** Mouvement des ions dans le processus d'électrodialyse
- Figure A-16.** Principe de fonctionnement du procédé d'osmose inverse
- Figure A-17.** La fonction de la membrane
- Figure A-18.** Procédé inventé par Karnofsky
- Figure A-19.** Procédé inventé par Ganairis
- Figure A-20.** Procédé inventé par Campbell
- Figure A-21.** Schéma détaillé de l'invention de Husseiny
- Figure A-22.** Concentration de la glace en fonction de la concentration initiale en NaCl
- Figure A-23.** Diagramme de phase liquide-solide de système H₂O-NaCl
- Figure A-24.** Schéma de principe du cristalliseur MWB de Sulzer
- Figure A-25.** Schéma de principe du raffineur continu Phillips
- Figure A-26.** Schéma du procédé TNO
- Figure A-27.** Schéma de principe du raffineur continu Brodie
- Figure A-28.** Schématisation du procédé Bremband
- Figure B-1.** Photo du Spectroscopie d'Emission Atomique Couplé à un Plasma Induit (ICP-AES) du type Jobin Yvan ULTIMA2 (UATRS-CNRST deRabat)
- Figure B-2.** Image du spectromètre d'absorption atomique Pakin Elmer (IUT chimie Lyon1)
- Figure B-3.** Description de l'instrument de l'analyse thermogravimétrique NETZSCH TG 209 F1 Iris
- Figure B-4.** Relation entre l'extrait sec à 180°C et l'extrait sec à 100°C
- Figure B-5.** Cinétique de reprise d'humidité dans l'air ambiant des extraits sec obtenus à 100°C et à 180°C
- Figure B-6.** Analyse gravimétrique ATG de l'eau de mer de Rabat
- Figure B-7.** Analyse gravimétrique ATG de l'eau de mer de Marseille
- Figure B-8.** Analyse gravimétrique ATG de l'eau de mer de Nice

Figure B-9. Montage expérimental utilisé pour l'étude de l'influence des imputés majoritaires de l'eau de mer sur l'équilibre liquide-solide

Figure B-10. Equilibre liquide solide du système H₂O-NaCl

Figure B-11. Salinités expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-solide pour le système (Na, Cl, SO₄, H₂O)

Figure B-12. Concentrations de SO₄²⁻ expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-solide pour le système (Na, Cl, SO₄, H₂O)

Figure B-13. Salinités expérimentales et calculées (ligne) de l'équilibre liquide-solide pour le système (Na, Mg, Cl, SO₄, H₂O)

Figure B-14. Concentration de [Na], [Mg], [Cl] et [SO₄] expérimentale et calculées (lignes) de l'équilibre liquide-solide pour le ratio 2,5[NaCl]=[Na₂SO₄]=[MgSO₄]

Figure B-15. Concentration de [Na], [Mg], [Cl] et [SO₄] expérimentale et calculées (lignes) de l'équilibre liquide-solide pour le système [NaCl]=10[Na₂SO₄]=10[MgSO₄]

Figure B-16. Concentration de [Na], [Mg], [Cl] et [SO₄] expérimentale calculées (lignes) de l'équilibre liquide-solide pour le système [NaCl]= [Na₂SO₄]= [MgSO₄]

Figure B-17. Comparaison entre les salinités expérimentales, données par Feistel

Figure B-18. Equilibre liquide-solide de l'eau de mer de Rabat par le modèle de Pitzer

Figure C-1. Montage expérimental du procédé de dessalement par congélation

Figure C-2. Caméra vue de dessus

Figure C-3. Source lumineuse

Figure C-4. Principales étapes et les conditions opératoires du procédé de dessalement en modes statique et agité

Figure C-5. Profils de température et de concentration dans le solide et la solution.

Figure C-6a. Image de la glace de salinité 6,82 g/kg récupérée dans le 1^{er} cycle de dessalement de l'eau de mer

Figure C-6b. Image de la glace de salinité 0,16 g/kg récupérée dans le 2^{ème} cycle de dessalement de l'eau de mer

Figure C-7. Optimisation de la température initiale pour la congélation en mode statique de l'eau de mer de Rabat et de l'eau de mer de Rabat diluée

Figure C-8. Evolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps à différentes températures initiales pour l'eau de mer de Rabat diluée

Figure C-9. Effet de la vitesse de croissance de la glace sur la salinité de la glace, pour différentes concentrations de la solution initiale.

Figure C-10. Effet de la concentration initiale de la saumure sur la salinité de la glace obtenue après égouttage, pour différentes vitesses de croissance.

Figure C-11. Salinité de la glace en fonction de la vitesse de croissance pour l'eau de mer de Rabat et l'eau de mer de Rabat diluée ; effet du gradient thermique entre la double enveloppe et le doigt de gant

Figure C-12. Représentation de la surfusion de constitution, à gauche : surface plane, à droite : croissance dendritique

Figure C-13. Suivis des températures mesurées en fonction du temps. (a) : eau de mer de Rabat avec ΔT=2°C; (b) : eau de mer de Rabat avec ΔT=5°C; (c) eau de mer de Rabat diluée avec ΔT=2°C

Figure C-14. Evolution de l'épaisseur de la glace en fonction du temps. (a) : eau de mer de Rabat avec ΔT=2°C; (b) : eau de mer de Rabat avec ΔT=5°C; (c) eau de mer de Rabat diluée avec ΔT=2°C.

Figure C-15. Profils de température estimés à la fin de l'étape de congélation en fonction de la distance entre le tube et la double enveloppe ; (a) : eau de mer de Rabat avec ΔT=2°C; (b) : eau de mer de Rabat avec ΔT=5°C ; (c) eau de mer de Rabat diluée avec ΔT=2°C

Figure C-16. Images des glaces formées à partir de l'eau de mer de Rabat ;

Figure C-17. Effet de la température initiale sur la pureté de la glace formée

Figure C-18. Evolution de l'épaisseur de la glace formée à différentes températures initiales pour la solution de concentration 35 g/kg en NaCl

Figure C-19. Effet de la vitesse de croissance moyenne de la glace sur la salinité de la glace, pour différentes concentrations de la solution initiale.

Figure C-20. Glaces obtenues après cristallisation à partir d'eau de mer de Marseille

Figure C-21. Effet de la salinité initiale de la saumure sur la salinité de la glace obtenue après égouttage, pour différentes vitesses de croissance

Figure C-22. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et celle calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour la solution à 25,4 g/kg en NaCl

Figure C-23. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et celle calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour la solution à 35 g/kg en NaCl

Figure C-24. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et celle calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour la solution à 65 g/kg en NaCl

Figure C-25. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour l'eau de mer de Nice

Figure C-26. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour l'eau de mer de Rabat

Figure C-27. Comparaison entre la glace obtenue en mode statique ($\Delta T=2^{\circ}\text{C}$) et en mode agité ($\Delta T=0,2^{\circ}\text{C}$) pour une solution de concentration initiale 35g/kg en NaCl

Figure C-28. Comparaison entre la glace obtenue en mode statique ($\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ et $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$) et en mode agité ($\Delta T=0,2^{\circ}\text{C}$) pour l'eau de mer de Rabat

Figure C-29. Salinité de la glace en fonction du temps de ressuage, pour différentes températures de ressuage ; les couches de glace initiales ont été formées avec l'eau de mer de Nice, de Rabat et de Marseille

Figure C-30. Rendement de ressuage (la masse de la couche de glace/masse initiale de couche de glace) en fonction du temps de ressuage, pour les trois expériences qui ont mené aux normes d'eau potable

Figure C-31. Aspect visuel de la glace pendant l'étape de ressuage. Les glaces (a) et (A) sont formées en 24h de cristallisation respectivement à partir d'eau de mer de Nice et d'eau de mer de Rabat

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A-1. Nom et formule chimique des sept sels formés par évaporation de l'eau de mer à 105°C

Tableau A-2. Compositions physico-chimiques moyennes de l'eau de mer dans deux régions différentes de la mer Méditerranée

Tableau A-3. Température de congélation (en °C) des eaux de mer en fonction de la salinité et de la pression relative d'après

Tableau A-4. Equilibres solides/liquide obtenus avec une eau synthétique contenant les éléments Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}

Tableau A-5. Les sels formés au cours du refroidissement de l'eau de mer

Tableau A-6. Pression de vapeur d'eau (en mm Hg) pour différentes températures et salinités

Tableau A-7. Paramètres d'interaction du modèle de Wilson adapté par Brandani

Tableau A-8. Comparaison de la température d'apparition des phases solides au cours du refroidissement de l'eau de mer

Tableau A-9. Composition de la solution synthétique contenant les ions majoritaires de l'eau

Tableau A-10. Modèles utilisés pour estimer les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de l'eau de mer

Tableau A-11. Concentration de la saumure et masse de glace en fonction de la température pour 1kg de solution initiale eau/NaCl de molalité 0,6 mol/kg

Tableau A-12. Principaux procédés de cristallisation à partir des milieux fondus

Tableau A-13. Comparaison des procédés de dessalement pour une installation de taille moyenne

Tableau A-14. Comparaison des procédés de dessalement pour une installation de grande taille

Tableau B-1. Composition de l'eau de mer de Rabat de masse volumique 1,0254 kg/l à 20°C.

Tableau B-2. Extraits secs à 100°C et 180°C pour les eaux de mer de Rabat, Marseille et Nice et pour différentes solutions préparées à partir d'eau de mer de Rabat.

Tableau B-3. Comparaison des extraits secs à 100°C et 180°C obtenus avec l'étuve et par ATG

Tableau B-4. Salinité obtenue par la somme totale des concentrations des espèces (convertie en g/kg), la Chlorinité, la mesure de l'extrait sec à 180°C et l'analyse gravimétrique ATG à 180°C pour les eaux de mer de Nice et de Marseille (Méditerranée) et pour l'eau de mer de Rabat (Océan Atlantique)

Tableau B-5. Composition des espèces majoritaires de l'eau de mer de Rabat et compositions entrées dans le modèle thermodynamique de Pitzer

Tableau B-6. Phases solides et températures d'apparition pour la solution « eau de mer de Rabat » et la solution utilisée par Marion [MAR99a] ; la composition de la solution utilisée par Marion est donnée dans le tableau A-9.

Tableau C-1. Essais préliminaires : conditions opératoires et résultats expérimentaux

Tableau C-2. Analyses par ICP-AES les concentrations les principaux éléments de l'eau

Tableau C-3. Etude de la congélation de solutions synthétiques eau/NaCl : conditions opératoires et résultats expérimentaux

Tableau C-4. Etude de la congélation de l'eau de mer de Rabat et de l'eau de mer de Rabat diluée : conditions opératoires et résultats expérimentaux

Tableau C-5. Estimation de la température de l'interface ($T_{\text{int}}^{\text{cal}}$) de la glace à partir du modèle thermodynamique de Pitzer

Tableau C-6. Etude de l'étape de congélation avec des solutions synthétiques eau/NaCl et avec l'eau de mer de Marseille : conditions opératoires et résultats expérimentaux

Tableau C-7. Etude des étapes de congélation et de ressuage conduites avec les eaux de mer de Nice, Rabat et Marseille : conditions opératoires et résultats expérimentaux

Tableau C-8. Composition des espèces majoritaires de l'eau de la mer Méditerranée et compositions entrées dans le modèle thermodynamique de Frezchem/Pitzer

INTRODUCTION GENERALE

Si depuis plus d'un demi-siècle, le pétrole occupe une place prépondérante dans les rapports de force qui rythment l'économie et la politique mondiale, la problématique de la ressource en eau potable apparaît sur le devant de la scène depuis seulement quelques années. L'eau représente notre ressource naturelle la plus précieuse. L'eau potable est en effet un bien indispensable à la survie, pourtant sa disponibilité n'est pas assurée partout et la situation ne s'améliore pas dans la mesure où la population augmente en même temps que la pollution et le réchauffement climatique. Les données les plus récentes font état de pénurie d'eau douce pour près de 40 % de la population mondiale et une projection récente affirme que ce taux risque de croître à une valeur de 65 %. Les technologies de dessalement d'eau de mer sont identifiées comme l'un des moyens pour répondre à cette demande croissante, d'autant que 70% de la population mondiale vit à moins de 70 km des bordures maritimes.

Le dessalement peut être effectué grâce à différentes technologies plus ou moins coûteuses mais reste une activité énergivore. Les techniques les plus utilisées sont la distillation et l'osmose inverse. Elles sont depuis de nombreuses années à un stade d'exploitation industrielle : la production journalière était de 60 millions de m³, soit les besoins de 300 millions de personnes en 2010. Le Moyen-Orient, riche en pétrole, représente à lui seul plus de la moitié de la production mondiale d'eau dessalée. Les usines de dessalement y sont des unités de très grosses capacités (100 000/1 000 000 m³/jour) et sont généralement couplées à des centrales de production d'énergie qui fournissent de la vapeur « basse pression » aux évaporateurs de l'unité de dessalement. Ces usines – consommatrices d'énergie fossile – sont fortement centralisées et alimentent un réseau de distribution sur un territoire urbanisé très vaste.

Pour demain, ce modèle de développement du dessalement ne peut pas être retenu comme dominant. En effet, les coûts d'infrastructure générés par ce modèle et la nécessité de disposer d'une production énergétique massive et centralisée (centrales thermoélectriques ou thermonucléaires) limitent les sites potentiels d'installation et d'exploitation à un nombre restreint de pays ou de régions disposant soit de ressources pétrolières ou gazières soit de la maîtrise de la filière nucléaire. Par conséquent, les modèles de développement futurs

devraient plutôt être organisés autour de petites ou moyennes unités de dessalement (20 à 500m³/jour, correspondant à la consommation journalière de 100 à 2500 personnes). La technologie de dessalement par congélation paraît bien adaptée à ce type de structure. Elle a été proposée comme alternative aux autres techniques de dessalement pour la première fois à la fin du dix-septième siècle par le scientifique italien Anton Maria Lorgna [GIO68]. Elle présente l'avantage indéniable d'avoir une signature environnementale bien meilleure que celles des autres technologies. Il est en effet reconnu que les installations de distillation génèrent des nuisances importantes. Ainsi, les rejets journaliers associés à l'activité de dessalement dans le Golfe persique sont de 60 tonnes de produits détartrants, 24 tonnes d'ions chlorure et 300 kg d'ions cuivre (produit par corrosion). Dans le cas de l'osmose inverse le prétraitement de l'eau de mer ainsi que les phases de recyclage des membranes sont des étapes critiques qui induisent des rejets chimiques importants dans l'environnement. Compte tenu des basses températures utilisées, la technologie de dessalement par congélation est peu sensible aux problèmes de corrosion. Elle est également moins confrontée au problème de tartre et requiert un prétraitement de l'eau de mer beaucoup plus léger que les autres techniques. Il reste à faire la preuve de la faisabilité technique du procédé de dessalement par congélation et de sa compétitivité, en termes de consommation énergétique, vis à vis notamment de l'osmose inverse.

Ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement à la faisabilité technique du procédé de dessalement par congélation. Il comporte deux objectifs principaux:

- étudier les propriétés physiques et thermodynamiques des équilibres liquide-solide des solutions de l'eau de mer. La connaissance de ces propriétés est en effet indispensable pour étudier la congélation de l'eau de mer et interpréter les phénomènes mis en jeu.
- développer un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation basé sur la technologie de la cristallisation en milieu fondu sur parois froides. Il s'agit notamment d'interpréter et de mieux cerner les effets des conditions opératoires ayant une action sur la congélation (cristallisation) et la purification (ressuage), comme : les températures initiale et finale et la durée de la rampe de refroidissement appliquées pour la congélation, la température et la durée appliquées pour le ressuage.

Le manuscrit se décompose en trois parties principales A, B et C, qui elles-mêmes sont divisées en plusieurs chapitres.

La partie A est consacrée à une revue bibliographique. Dans le premier chapitre, les principales grandeurs physico-chimiques permettant de définir et caractériser la solution de l'eau de mer à l'état liquide et à l'équilibre liquide-solide sont présentées. Le deuxième chapitre propose une synthèse bibliographique sur les modèles thermodynamiques utilisés pour estimer les propriétés physiques des électrolytes et de l'eau de mer. Le troisième chapitre présente et compare les différentes technologies utilisées pour le dessalement de l'eau de mer. Ce chapitre s'intéresse évidemment plus particulièrement aux procédés de dessalement par congélation qui ont été étudiés dans la littérature ou brevetés. Il décrit enfin, d'une manière plus générale, les procédés de cristallisation industrielle en milieu fondu.

La partie B porte sur l'analyse physico-chimique et l'étude des équilibres liquide-solide des solutions d'eau de mer. Le premier chapitre décrit les techniques analytiques utilisées pour caractériser les solutions. Le deuxième chapitre présente les résultats des analyses effectuées sur les eaux de mer de Rabat, Nice et Marseille et met notamment en évidence la difficulté de mesurer une salinité. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des équilibres liquide-solide de systèmes synthétiques et de l'eau de mer. Le montage et la procédure expérimentale sont décrits. Les mesures obtenues sur les équilibres sont comparées aux valeurs calculées avec le code de calcul Frezchem, adapté du modèle thermodynamique de Pitzer.

La partie C présente l'étude expérimentale du dessalement par congélation sur paroi froide. Le premier chapitre décrit en détail le montage expérimental et la procédure opératoire mis au point pour l'étude. L'étape de congélation peut être conduite en mode statique, c'est-à-dire sans agitation de la saumure, et en mode agité en actionnant un bullage d'air à travers la saumure. Elle est suivie par l'étape de ressuage qui permet de purifier la couche de glace formée lors de la congélation. Le deuxième chapitre présente les résultats expérimentaux de l'étude paramétrique de l'étape de congélation opérée en mode *statique*. L'étude paramétrique de la congélation en mode *agité* est présentée dans le troisième chapitre. Ayant été principalement étudié à l'issue des congélations conduites en mode agité, le ressuage est également présenté dans ce troisième chapitre.

Nous concluons ce manuscrit par une synthèse sur la faisabilité du procédé de dessalement par congélation sur paroi froide et des perspectives.

PARTIE A

APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DESSALEMENT DE L'EAU DE MER

CHAPITRE I

Propriétés physiques de l'eau de mer

L'océan mondial recouvre plus de 70% de la surface de la planète Terre et contient 97 % de ses réserves en eau (qui s'élèvent à environ $1400 \cdot 10^6 \text{ km}^3$). Une douzaine d'espèces ioniques majeures sont présentes dans l'eau de mer et leur concentration peut varier d'une eau de mer à l'autre tout en gardant des proportions relatives constantes. On peut ainsi caractériser sans ambiguïté les eaux de mer par leur salinité dont la salinité moyenne de l'océan mondial est voisine de 35 g/kg (35 g de sel dans un kg de la solution). Compte tenu de sa composition relative stable et du volume énorme qu'elle représente, l'eau de mer constitue une solution électrolytique originale et mériterait plus d'attention de la part des physico-chimistes.

Ce chapitre va permettre de présenter les principales propriétés physiques de l'eau de mer.

A.I.1. PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EAU DE MER

A.I.1.1. Salinité

Dans sa première définition, donnée en 1902, la salinité, symbole S, désignait la masse totale des sels dissous par kilogramme d'eau de mer. Elle était exprimée en g/kg ou ‰ (1 kg d'eau de mer de salinité 35 ‰ devrait contenir 35 g de sel pour 965 g d'eau pure).

La masse totale des sels dissous dans 1 kg d'eau de mer peut varier d'une eau de mer à une autre (plus de 40 g/kg d'eau de mer, en mer Rouge, moins de 10 g/kg dans certaines régions de la mer Baltique).

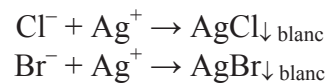
Pour connaître avec précision la salinité de l'eau mer, il faut tout d'abord faire une analyse élémentaire pour déterminer la masse totale de tous les ions quantitativement représentatifs.

Dans la pratique, il est plus simple de déterminer la masse des sels dissous par dessiccation d'un volume connu de solution à une température donnée. On peut aussi déduire la salinité de l'eau de mer de la mesure de sa chlorinité ou de certaines de ses propriétés physiques comme la densité, la réfringence ou la résistance au passage du courant électrique.

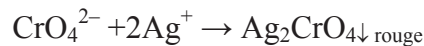
Les salinomètres sont par exemple basés sur cette dernière technique d'analyse.

A.I.1.2. Relation entre la Chlorinité et la salinité

Selon la loi de Dittmar [COP02], la salinité peut être déduite de la mesure d'un ou de plusieurs constituants majeurs de l'eau de mer. Les halogènes (le chlore –environ 99,7% des halogènes présents-, le brome –moins de 0,3% des halogènes présents- et l'iode –à l'état de traces-) peuvent être facilement déterminés par la méthode de Mohr. L'eau de mer est titrée par une solution de nitrate d'argent en présence de bichromate de potassium comme indicateur de fin de dosage. Les ions argent précipitent les halogènes comme le montrent les réactions suivantes :



Le produit de solubilité du chromate d'argent étant beaucoup plus élevé que celui des halogénures d'argent, aucun précipité de chromate ne se produit en cours de dosage. Mais la première goutte de nitrate d'argent ajoutée en excès lorsque tous les halogènes ont été précipités provoque l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent :



En 1902, Knudsen a défini la chlorinité comme étant la masse en grammes des halogènes contenus dans 1 kg d'eau de mer, les ions bromure et iodure étant remplacés par leur équivalent en chlorure. La chlorinité, symbole Cl, est exprimée en g.kg^{-1} d'eau de mer ou en ‰. On passe de la chlorinité à la salinité de l'eau de mer par la relation de l'UNESCO, 1962 [COP02] :

$$\text{Salinité (g/kg)} = 1,80655 \times \text{Cl}^- \text{ (g/kg)} \quad (\text{A.1})$$

A.I.1.3. Relation entre la salinité et l'extrait sec à 105°C.

L'avantage de la méthode par extrait sec est qu'elle ne nécessite pas d'appareillage d'analyse. Son inconvénient est que la dessiccation des solutions salines conduit à la constitution par affinité électrostatique de sels électrolytiques hydratés, perdant de l'eau par chauffage et en gagnant au cours de leur refroidissement. Ces pertes ou gain d'eau ont une influence directe sur le poids du soluté. Il est donc impératif de suivre un protocole expérimental très rigoureux.

La composition de l'eau de mer contient les cations Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , et les anions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Br^- et F^- , plus du bore sous forme de B(OH)_3 et B(OH)_4^- , soit treize espèces différentes. Les combinaisons que l'on peut envisager en associant deux ou plusieurs ions positifs et négatifs pour obtenir un composé neutre sont nombreuses. Cette

diversité est encore augmentée par la « réactivité » de l'eau qui forme différents hydrates (nH_2O) ou hydroxydes (via les ions OH^-). On dénombre en effet plus de cinquante minéraux différents dans les évaporites (roches salines ayant pris naissance par évaporation de l'eau de mer). On y trouve :

- des associations simples : NaCl (halite), KCl (Sylvine), $Mg(OH)_2$ (Brucite) etc.,
- des minéraux sous différents états d'hydratation : Na_2SO_4 (Thénardite) et $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (Mirabilite), $CaSO_4$ (Anhydrite) et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gypse),
- des composés poly-ioniques : $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot H_2O$ (Astrakhanite), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Carnallite), $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (Polyhalite), etc.

Cette grande variété de minéraux est due à la diversité et à l'instabilité des conditions géographiques et climatiques ayant contribué à la formation des évaporites (cristallisations fractionnées dans des bassins maritimes isolés ou partiellement alimentés, gradients de concentration et de température).

Mais dans des conditions d'évaporation lente à pression et à température constantes, le nombre maximum de composés solides qui peuvent précipiter est beaucoup plus limité.

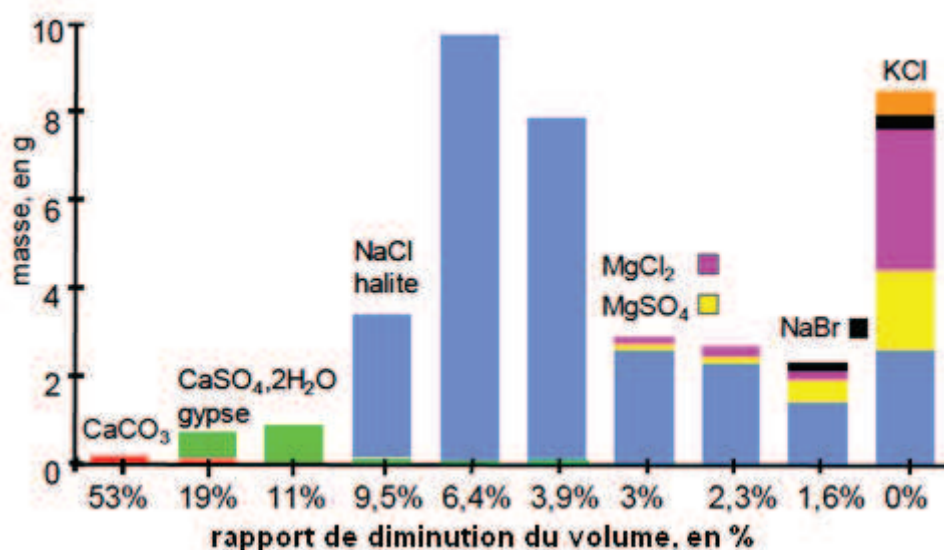


Figure A-1. Nature et quantité (en g) de sels déposés à partir d'un litre d'eau de mer dans différents intervalles de concentrations. [COPweb]

L'évaporation statique à 25°C des solutions salines conduit à la précipitation des ions sous forme de sels complexes plus ou moins instables [BRA71]. La figure A-1 montre que lorsque le volume d'une eau de mer est réduit à environ 50% de sa valeur initiale, la calcite $CaCO_3$ se met à précipiter, puis lorsque le volume est réduit à 20% le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ précipite à son tour. Comme c'est le cas pour toutes les espèces qui vont apparaître par la suite, la précipitation de la calcite et du gypse se poursuit jusqu'à disparition de la dernière

goute d'eau. Mais l'essentiel des précipités se forme une fois que le volume d'eau de mer est réduit à 10% de sa valeur initiale. De la halite (NaCl) pratiquement pure précipite quand le volume d'eau de mer est réduit entre 4 et 9%. En dessous de 4% les sels de magnésium (Chlorure et sulfate) précipitent, mélangés avec le chlorure de sodium. L'un des derniers sels à précipiter, est la Sylvite ou Sylvine KCl.

Au cours de l'évaporation de l'eau de mer à 105°C, les sels formés sont au nombre de sept espèces en quantité plus ou moins importantes (Tableau A-1). En effet, la bischofite se décompose à 116°C, le gypse se transforme en plâtre (CaSO₄,1/2H₂O) à 128 °C. L'epsomite perd six de ses sept molécules d'eau à 150 °C et la septième à 200 °C [WEA71]. Il faut donc scrupuleusement respecter la température, les temps de refroidissement et de pesée des échantillons traités par dessiccation.

Heurteaux [HEU88] a proposé une relation empirique entre la salinité (S en g/l - mesurée par différentes techniques et notamment à l'aide d'un salinomètre-) et la masse de l'extrait sec à 105 °C (ES en g/l) :

$$S \text{ (g/l)} = 0,912 \text{ ES (g/l)} + 0,07 \quad (\text{A.2})$$

Tableau A-1. Noms et formules chimiques des 7sels formés par évaporation de l'eau de mer à 105°C

| Nom du précipité | Formule chimique |
|--|--------------------------------------|
| halite | NaCl |
| bischofite | MgCl ₂ ,6H ₂ O |
| épsomite | MgSO ₄ ,7H ₂ O |
| sylvite | KCl |
| gypse | CaSO ₄ ,2H ₂ O |
| bromure de sodium | NaBr |
| dishydrogénocarbonate (bicarbonate) de calcium | Ca(HCO ₃) ₂ |

A.I.1.4. Composition de l'eau de mer

Le tableau A-2 regroupe les compositions des espèces majoritaires de l'eau de mer méditerranée à Toulon et dans le détroit de Gibraltar [KAD07]. Ces résultats d'analyse conduisent aux remarques suivantes :

- ✓ l'ensemble des éléments Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, K⁺ et Ca²⁺ représentent plus de 99,9% de la masse totale de substances dissoutes dans l'eau de mer;
- ✓ les éléments Na⁺ et Cl⁻ représentent 87,17% en moyenne de la masse totale de substances dissoutes pour l'eau de mer méditerranée;

- ✓ la masse totale des espèces prises en compte est en moyenne de l'ordre de 39 g/kg pour l'eau de mer méditerranée ;
- ✓ les propriétés physico-chimiques de l'eau de mer méditerranée de deux régions différentes ne sont pas identiques.

Tableau A-2. Compositions physico-chimiques moyennes de l'eau de mer dans deux régions différentes de la mer Méditerranée [KAD07]

| Paramètres | Gibraltar | Toulon |
|--------------------------------------|-----------|---------------|
| Température, (°C) | 14,5-20 | 12-25 |
| Conductivité, (mS/cm à 20°C) | 49,6 | 55-58 |
| Résidu sec, (mg/L) | 38000 | 38000-40000 |
| SiO ₂ (mg/L) | <1 | <1 |
| Hydrocarbures, (µg/L) | <50 | <5 |
| Na ⁺ (mg/L) | 10945 | 12000 |
| K ⁺ (mg/L) | 410 | 450-670 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 441 | 440 - 670 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 1371 | 1400- 1550 |
| Ba ²⁺ (mg/L) | 10 | 10 |
| Sr ²⁺ (mg/L) | 6,7 | 5-7,5 |
| Cl ⁻ (mg/L) | 20900 | 21000 – 23000 |
| Br ⁻ (mg/L) | 69 | 45-67 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/L) | 2965 | 2400 - 2670 |
| F ⁻ (mg/L) | 1,55 | 1,2 |
| B ³⁺ (mg/L) | 5,1 | 4,9-5,3 |
| COT (mg/L)* | 0,8 | <2 |

* COT représente le Carbone Organique Total

Les océanographes ont découvert que chaque eau de mer conserve les propriétés physiques qui la caractérisent. En effet, Davis [DAV72] montre que lorsque des eaux de mer différentes se rencontrent, elles ne se mélangent pas mais conservent leur propre température, salinité et densité comme s'il existait "une barrière" entre elles. Cette barrière est en fait liée à la tension superficielle qui existe entre les eaux de densités différentes. La figure A.2 montre par exemple qu'au niveau du détroit de Gibraltar la mer méditerranée pénètre dans l'océan atlantique sur plusieurs centaines de mètres jusqu'à une profondeur de 1000m tout en conservant sa température, sa salinité et sa densité, cette dernière étant moins élevée que celle de l'océan Atlantique. Même la présence de vagues, de forts courants et de marées ne leur permet pas de se mélanger. Remarquons que ce phénomène a été mentionné dans deux versets du Coran il y a plus de quatorze siècles :

- ✓ « Il a donné libre cours aux deux mers pour se rencontrer; il y a entre elles une barrière qu'elles ne dépassent pas ; Lequel alors des bienfaits de votre Seigneur nierez-vous? » [COR55];

- ✓ « *N'est-ce pas Lui qui a établi la terre comme lieu de séjour, placé des rivières à travers elle, lui a assigné des montagnes fermes et établi une séparation entre les deux mers, -Y a-t-il donc une divinité avec Allah ? Non, mais la plupart d'entre eux ne savent pas* » [COR27];

Un phénomène semblable est observé entre la mer des Caraïbes et le golfe du Mexique.

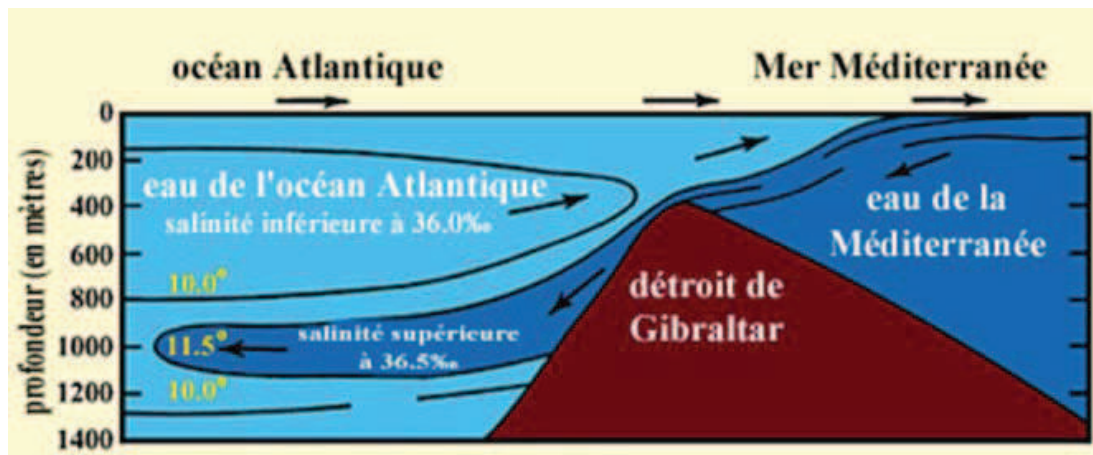


Figure A-2. L'eau de la Méditerranée pénètre dans l'Atlantique au niveau du détroit de Gibraltar [KUE60]

A.I.1.5. Masse volumique et effet de la température sur la stabilité verticale des eaux

La masse volumique est la grandeur la plus utilisée en océanographie. La stabilité verticale des eaux est conditionnée par une répartition des masses volumiques allant en croissant avec la profondeur. A certaines profondeurs se situent des zones d'augmentation rapide de concentration de sel appelées *pycnoclines*. Elles constituent des barrières qui limitent considérablement les échanges de matière et d'énergie.

La figure A-3 montre l'évolution de la masse volumique d'une eau pure et d'une eau de mer de salinité 35 g/kg en fonction de la température à la pression normale. Robert [ROB94] a proposé la relation suivante liant la salinité avec la température à laquelle la masse volumique est maximale:

$$\theta_m (\text{°C}) = 4,029325 (1 - 0,05265509 S (\text{g/kg})) \quad (\text{A.3})$$

La figure A-4 montre par exemple que lorsque la salinité est de 25,5 g/kg, la température de congélation et la température de maximum de masse volumique se trouvent confondus à -1,34 °C [ROB94]. Pour des salinités plus fortes, le maximum de masse

volumique n'existe plus. Les eaux de mer deviennent de plus en plus denses jusqu'à leur température de congélation.

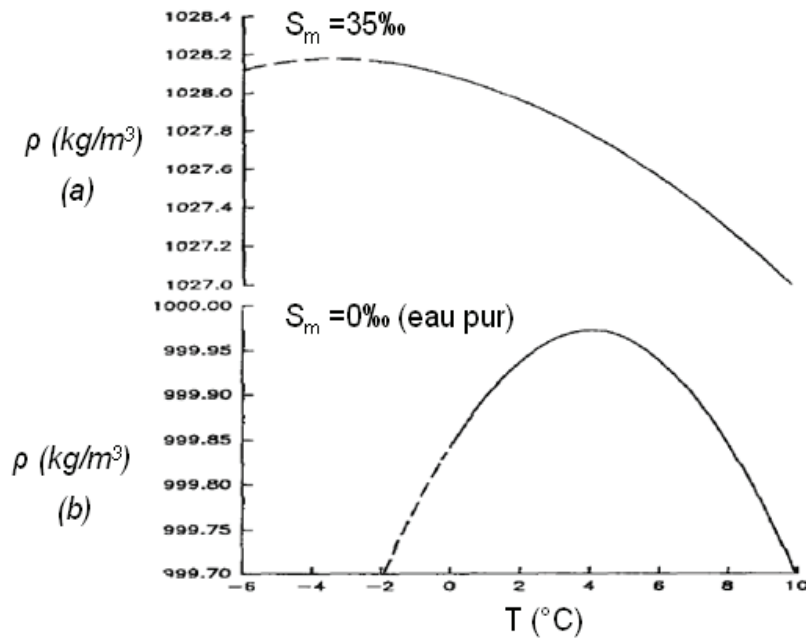


Figure A-3. Variations de la masse volumique de l'eau pure et d'une eau de mer de salinité 35 g/kg à la pression normale, avec la température [ROB94] ; Avec: (a) $S = 35$ g/kg, (b) $S = 0$ g/kg (eau pure) ; --- : variation de la densité au-dessous de la température d'équilibre.

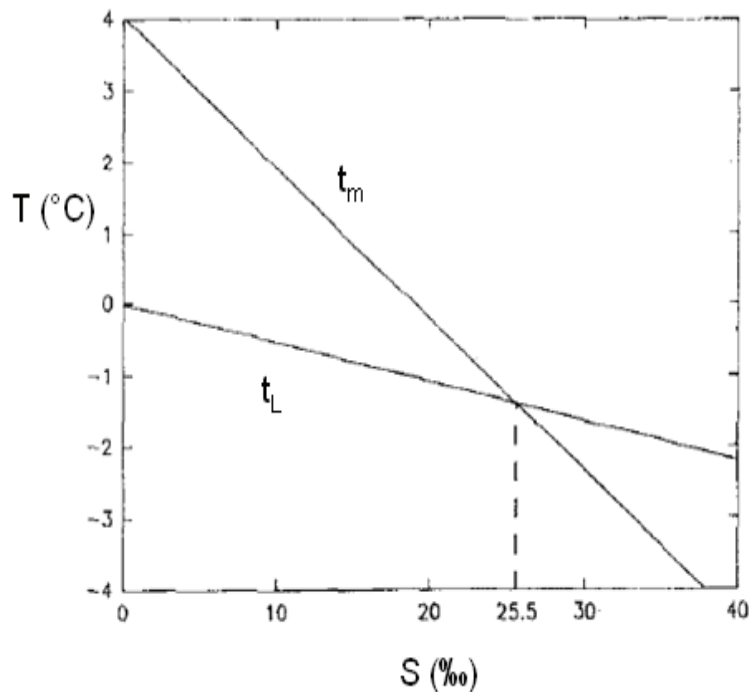


Figure A-4. Température de l'extremum de la masse volumique (t_m) et température d'équilibre (t_L) en fonction de salinité (S) [ROB94]

Cette particularité entraîne des comportements hydrologiques différents entre les lacs et les mers. Au début de la saison froide, les eaux superficielles des lacs se refroidissent progressivement et se densifient ce qui rend la structure verticale instable. Des phénomènes de convections s'amorcent et se poursuivent jusqu'à ce que les eaux deviennent homogènes. Si le refroidissement se poursuit au dessous de 4 °C, la masse volumique des eaux superficielles commence à diminuer, ce qui interrompt les mouvements de convection.

La surface du lac, immobile et exposée aux rigueurs du climat, peut prendre en glace rapidement, tandis que les eaux profondes, restent à la température du maximum de masse volumique. C'est pourquoi, aux latitudes moyennes, la température hivernale des eaux profondes lacustres se stabilise au voisinage de 4 °C sauf si la rigueur du climat arrive à faire geler le cœur du lac, ce qui ne se produit que pour les petits lacs de haute montagne.

Par contre, en mer, les mouvements de convection peuvent se poursuivre tant que toute la masse d'eau ne se trouve pas à la température du point de congélation (environ -1,9 °C). Les eaux superficielles, toujours plus lourdes, échappent à la congélation en plongeant et sont remplacées en permanence par des eaux profondes moins froides. Seul un refroidissement intense et rapide, comme dans les hivers polaires, permet la formation de la banquise de mer.

C'est cette différence fondamentale dans les mélanges d'eau à la verticale, beaucoup plus que l'abaissement du point de congélation dû à la présence du sel qui explique que les eaux de mer gèlent beaucoup plus difficilement que les eaux douces.

A.I.2. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE L'EAU DE MER

A.I.2.1. Point eutectique et lignes cotectiques ; exemple du diagramme d'équilibre d'un système ternaire

La figure A-5 représente le diagramme d'équilibre ternaire de trois minéraux A, B et C. L'intervention du 3^{ème} minéral transforme les points eutectiques binaires en lignes cotectiques et les courbes liquidus en surface. Les surfaces liquidus donnent la composition de la solution en équilibre avec une phase solide. Les lignes cotectiques donnent la composition de la solution en équilibre avec deux phases solides. Les trois lignes cotectiques se rejoignent au point le plus bas du diagramme qui correspond à l'eutectique ternaire. Les trois phases solides vont alors coexister avec la solution. Si la température est abaissée, on observera la solidification totale des 3 phases solides A, B et C (dépôt de l'eutectique ternaire).

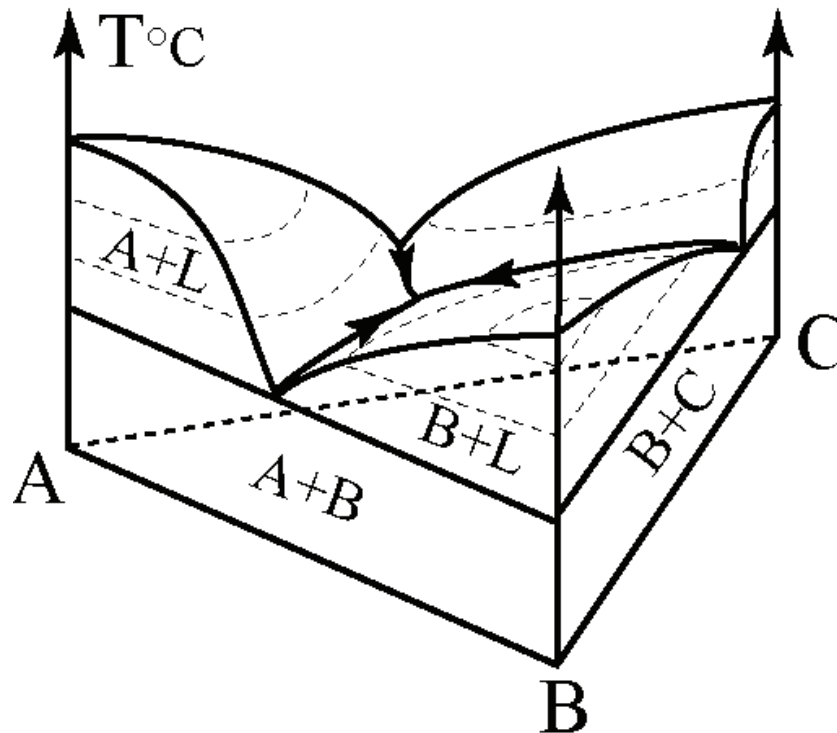


Figure A-5. Diagramme de phase ternaire

Récemment Reddy et col. [RED10] ont étudié l'effet d'impuretés sur l'équilibre liquide-solide du système Na_2SO_4 -eau. Pour le système Na_2SO_4 -eau pure, ils ont trouvé que le point eutectique du binaire glace- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ était à la température de $-1,24^\circ\text{C}$ et correspondait à une composition en Na_2SO_4 de 40 g/kg. La température de l'« eutectique » s'abaisse à $-2,22^\circ\text{C}$ pour un mélange initial contenant 40 g/kg en Na_2SO_4 (c'est à dire la composition de l'eutectique) et 6g/kg en impuretés ($[\text{NaCl}] = 3,47$ g/kg, $[\text{K}^+] = 1,15$ g/kg, $[\text{Ca}^{2+}] = 0,46$ g/kg, $[\text{Cl}^-] = 0,22$ g/kg, $[\text{Mg}^{2+}] = 0,002$ g/kg, $[\text{F}^-] = 0,007$ g/kg, $[\text{NO}_3^-] = 0,024$ g/kg, $[\text{NH}_4^+] = 0,025$ g/kg et $[\text{Li}^+] = 0,004$ g/kg). Linke [LIK65] a montré aussi l'effet de trois sels NaCl , Na_2SO_4 et MgSO_4 sur la température de l'équilibre liquide-solide.

A.I.2.2. Température de congélation, diagramme d'équilibre de l'eau de mer

Dans la nature, la glace se trouve sous deux formes :

- ✓ les icebergs, constitués d'eau douce, qui résultent de l'écoulement des glaciers polaires vers la mer.
- ✓ les banquises qui sont produites par la congélation de surface de la mer. Ces dernières jouent un rôle important dans le bilan thermique de la planète.

La température de congélation de l'eau de mer est un facteur qui dépend des propriétés thermodynamiques de l'équilibre liquide/solide de l'eau. La température de congélation des eaux de mer peut être calculée par la relation empirique de Millero et Leung [MIL76]:

$$\theta (^{\circ}\text{C}) = -0,0575S + 1,710523 \times 10^{-3}S^{3/2} - 2,154996 \times 10^{-4}S^2 - 7,53 \times 10^{-4}P \quad (\text{A.4})$$

Avec : S (en, g/kg) et P (en, dbar) respectivement la salinité et la pression relative de l'eau de mer.

Cette relation n'est valable que pour des salinités inférieures à 40 g/kg. Elle traduit l'équilibre thermodynamique entre la glace pure et la saumure. Dans ces conditions, la glace est en effet l'unique phase solide stable. Le tableau A-3 donne les valeurs des températures de congélation en fonction de la salinité et de la pression relative, calculées avec la formule (A.4).

Tableau A-3. Température de congélation (en °C) des eaux de mer en fonction de la salinité et de la pression relative d'après [COP02]

| Pression relative (dbar) | Salinité (g/kg) | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| 0 | -0,274 | -0,542 | -0,812 | -1,083 | -1,358 | -1,638 | -1,922 | -2,212 |
| 100 | -0,349 | -0,618 | -0,887 | -1,159 | -1,434 | -1,713 | -1,998 | -2,287 |
| 200 | -0,424 | -0,693 | -0,962 | -1,234 | -1,509 | -1,788 | -2,073 | -2,363 |
| 300 | -0,500 | -0,768 | -1,038 | -1,309 | -1,584 | -1,864 | -2,148 | -2,438 |
| 400 | -0,575 | -0,844 | -1,113 | -1,384 | -1,660 | -1,939 | -2,224 | -2,513 |
| 500 | -0,650 | -0,919 | -1,188 | -1,460 | -1,735 | -2,014 | -2,299 | -2,589 |

Dans la littérature, on trouve plusieurs études de l'équilibre thermodynamique liquide/solide de l'eau de mer à basse température. Nelson et Thompson [NEL54] et Gitterman [GIT37] ont donné le comportement expérimental d'un système synthétique constitué des éléments Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} et H_2O pouvant être assimilé à l'eau de mer. Le tableau A-4 présente leurs observations expérimentales relatives aux sels qui se forment à l'équilibre liquide-solide de l'eau de mer. Les deux études effectuées sur la même solution synthétique d'eau de mer donnent une température de congélation de glace pure identique et égale à $-1,92^{\circ}\text{C}$. Les auteurs observent également la même température d'apparition de la Mirabilite à $-8,2^{\circ}\text{C}$, de l'Hydrohalite à $-22,9^{\circ}\text{C}$ et de la Bischifte à -36°C . Par contre, Gitterman a observé que le calcium précipitait sous forme de gypse à $-22,2^{\circ}\text{C}$, alors que Nelson a trouvé qu'il ne précipitait qu'à -54°C , sous forme d'antarcticite. Dans ces conditions, le point eutectique du mélange a été obtenu respectivement à -36°C par Gitterman

et à -54 °C par Nelson. Ces différences, liées à la précipitation du calcium, s'expliquent par la durée des protocoles expérimentaux utilisés. Nelson a en effet considéré que l'équilibre thermodynamique était obtenu rapidement, alors que Gitterman a conduit ses essais sur 4 semaines. Ainsi, Nelson n'a pas eu le temps de précipiter le gypse. Comme l'affirme Marion [MAR99] les résultats proposés par Gitterman sont donc, a priori, plus fiables (voir paragraphe A.II.2.5.).

Tableau A-4. Equilibres solide/liquide obtenus avec une eau synthétique contenant les éléments Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}

| Approche de Ringer-Nelson-Thompson [NEL54] : température eutectique -54°C | | | Approche de Gitterman [GIT37] : température eutectique -36,0°C | | |
|---|---|------------------|--|---|------------------|
| Phase solide | Formule chimique | Température (°C) | Phase solide | Formule chimique | Température (°C) |
| Glace | H ₂ O | -1,92 | Glace | H ₂ O | -1,92 |
| Mirabilite | Na ₂ SO ₄ ,10H ₂ O | -8,2 | Mirabilite | Na ₂ SO ₄ ,10H ₂ O | -8,2 |
| Hidrohalites | NaCl,2H ₂ O | -22,9 | Gypse | CaSO ₄ ,2H ₂ O | -22,2 |
| Sylvite | KCl | -36 | Hidrohalites | NaCl,2H ₂ O | -22,9 |
| - | MgCl ₂ ,12H ₂ O | -36 | Sylvite | KCl | -36 |
| Antarcticite | CaCl ₂ ,6H ₂ O | -54 | - | MgCl ₂ ,12H ₂ O | -36 |

Assur [ASS60] a développé deux équations empiriques pour le calcul de la température de l'équilibre solide/liquide (θ) en fonction de la salinité (S). Les équations sont définies pour une salinité $S < 142$ g/kg, où seule la glace se forme et pour $142 < S < 300$ g/kg où précipite également le sel Na₂SO₄,10H₂O. La température de ce point eutectique est de -8°C. Les équations développées sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \theta_1 (\text{°C}) &= -54 S/1000 && \text{pour } S < 142 \text{ g/kg} \\ \theta_2 (\text{°C}) &= (42,8973 (S-142,44) + \theta_1)/1000 && \text{pour } S > 142 \text{ g/kg} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A partir d'une compilation des différentes données de la littérature, Assur a également calculé les proportions des espèces présentes à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température. La figure A-6 présente le diagramme d'équilibre liquide-solide obtenu. Les calculs sont basés sur une eau de mer de salinité 34,325 g/kg. La glace se forme à partir de -1,9 °C. On notera la précipitation du carbonate de calcium CaCO₃,6H₂O dès -2,2 °C, en faible quantité. Ce composé n'avait pas été observé par Nelson et Gitterman. Ayant privilégié les données de Nelson dans ses calculs, Assur trouve logiquement le point eutectique du mélange à -54 °C. Le tableau A-5 donne la forme cristallographique de chacun des sels formés.

La précipitation du carbonate de calcium CaCO₃ sous forme d'Ikaite (CaCO₃,6H₂O) au cours de la congélation de l'eau de mer a été rapportée dans de nombreuses publications.

Sa température d'apparition varie entre -1,9 et -6,7°C selon la composition du milieu [ASU60, RIC76, MAR01, MAY95 et PAM03].

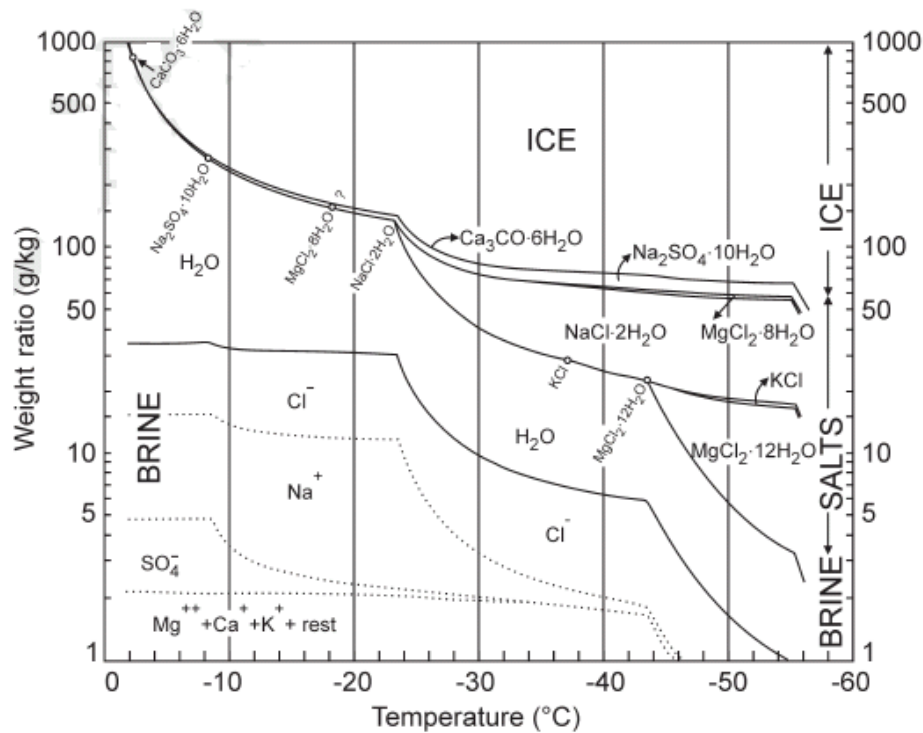


Figure A-6. Diagramme d'équilibre liquide/solide de l'eau de mer [ASS60]

Tableau A-5. Les sels formés au cours du refroidissement de l'eau de mer [WEE86]

| Sel | Composition chimique | Forme cristallographique | Densité (mg.m ⁻³) | Point Eutectique du binaire eau-sel (°C) | Température de précipitation observée (°C) |
|--------------|---|--------------------------|-------------------------------|--|--|
| Ikaite | CaCO ₃ .6H ₂ O | Monoclinique | 1,771 | - | -2,2 |
| Mirabilite | Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O | Monoclinique | 1,464 | -3,6 | -8,2 |
| - | MgCl ₂ .8H ₂ O | - | - | -33,6 | -18,0 |
| Hydrohalite | NaCl.2H ₂ O | Monoclinique | 1,630 | -21,1 | -22,9 |
| Sylvite | KCl | Cubique | 1,984 | -11,1 | -36,8 |
| - | MgCl ₂ .12H ₂ O | Monoclinique | 1,24 | -33,6 | -43,2 |
| Antarcticite | CaCl ₂ .6H ₂ O | Hexagonal | 1,718 | -55,0 | <-55,0 |

A.I.2.3. Enthalpies de fusion et de vaporisation

L'enthalpie de fusion de la glace à 0 °C est de 335,51 kJ.kg⁻¹. Elle varie peu en fonction de la température.

L'enthalpie de vaporisation des eaux de mer est proche de celle de l'eau douce car, à température donnée, les différences de pression sont minimales (Tableau A-6). La chaleur latente de vaporisation de l'eau douce dépend de la température.

Tableau A-6. Pression de vapeur d'eau (en mm Hg) pour différentes températures et salinités [COP02]

| Température (°C) | Salinité (g/kg) | | | | | | | |
|---------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| 0 | 4,58 | 4,57 | 4,56 | 4,55 | 4,53 | 4,52 | 4,51 | 4,50 |
| 5 | 6,54 | 6,53 | 6,50 | 6,49 | 6,47 | 6,45 | 6,44 | 6,42 |
| 10 | 9,21 | 9,18 | 9,16 | 9,13 | 9,11 | 9,09 | 9,06 | 9,04 |
| 15 | 12,79 | 12,76 | 12,72 | 12,69 | 12,65 | 12,62 | 12,58 | 12,55 |
| 20 | 17,54 | 17,49 | 17,45 | 17,40 | 17,35 | 17,30 | 17,26 | 17,21 |
| 25 | 23,77 | 23,71 | 23,64 | 23,58 | 23,51 | 23,45 | 23,38 | 23,32 |
| 30 | 31,85 | 31,76 | 31,67 | 31,59 | 31,50 | 31,42 | 31,33 | 31,25 |
| 35 | 42,20 | 42,09 | 41,98 | 41,86 | 41,75 | 41,64 | 41,52 | 41,41 |

Conclusion

Ce premier chapitre présente un aperçu bibliographique sur les principales propriétés physiques de l'eau de mer. Les espèces ioniques majeures présentes dans l'eau de mer sont Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ et Ca^{2+} . Elles représentent plus de 99,9% de la masse totale des substances dissoutes dans l'eau de mer. Leur masse totale peut varier d'une eau de mer à l'autre mais leurs proportions relatives restent constantes. On peut ainsi caractériser les eaux de mer par leur salinité. Le comportement expérimental de l'équilibre liquide-solide de l'eau de mer à basse température a été étudié par les océanographes.

CHAPITRE II

Modèles thermodynamiques utilisés pour estimer les propriétés physiques de l'eau de mer

L'objectif de ce chapitre est de présenter différents modèles thermodynamiques utilisés pour l'estimation des propriétés physiques des solutions aqueuses contenant plusieurs électrolytes. Ces modèles peuvent être classés en deux approches : une approche basée sur le modèle d'équation d'état et une autre basée sur le modèle de coefficients d'activité. Nous nous sommes basés sur cette seconde approche pour l'estimation des propriétés physiques des solutions aqueuses de l'eau de mer.

A.II.1. METHODE D'ESTIMATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

A.II.1.1. Le potentiel chimique

Il est important de rappeler que les coefficients d'activités peuvent être exprimés en termes de concentrations dont les unités employées sont assez diversifiées : fraction molaire x_i , molarité C_i (mol/L de solution), molalité m_i (mol/kg de solvant).

Dans le cas des solutions d'électrolytes, l'état de référence corps pur n'a pas de sens physique pour les ions, ce qui explique que l'on a l'habitude d'utiliser alors une autre convention.

On considèrera par la suite uniquement *les molalités*. Dans ce cas, l'état de référence est un état hypothétique correspondant à une solution idéale de molalité égale à 1 mol/kg. L'activité a_i d'un ion i dans une solution électrolytique est alors donnée par :

$$\begin{cases} a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m_0} \\ \text{avec } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } m_i \rightarrow 0 \text{ et } m_0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1} \end{cases}$$

Où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i et m_0 est la molalité de référence.

Le potentiel chimique de l'espèce i en solution s'exprime en fonction de l'activité :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(a_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i m_i / m_0) \quad (\text{A.6})$$

Avec : R = constante des gaz parfait et T = température absolue en K.

On notera que, lorsque $\mu_i = \mu_i^0$, c'est-à-dire lorsque le composé est dans l'état standard de référence, alors $a_i=1$.

A.II.1.2. Le produit de solubilité

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un composé ionique dans l'eau est appelée produit de solubilité K_s . Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la solution est dite saturée :



$$K_s = \frac{a_M^m a_X^n}{a_{M_m X_n(s)}} \quad (\text{A.8})$$

L'activité d'un solide étant égale à l'unité, $a_{M_m X_n(s)} = 1$, cette relation se simplifie sous la forme

$$K_s = a_M^m a_X^n \quad (\text{A.9})$$

La signification du produit de solubilité K_s est relative à l'apparition ou à la disparition d'un précipité :

- ✓ le composé $M_m X_n$ se dissout jusqu'à ce que le produit de solubilité soit atteint.
- ✓ le composé $M_m X_n$ précipite dans la solution lorsque le produit de solubilité est atteint.
- ✓ les sels les plus solubles sont ceux qui ont les produits de solubilité les plus élevés.

Suivant la concentration en espèce dissoute dans la solution, le produit de solubilité est exprimé par les relations suivantes :

- *Solution diluée (molalité $< 0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$)* : lorsqu'une solution contient un sel peu soluble, ce qui signifie que les molalités des ions ne sont pas trop élevées, l'activité des ions peut en première approximation être assimilée au rapport de leur molalité sur la molalité de référence ($a \sim m/m_0$). La relation à l'équilibre devient donc :

$$K_{s\infty} = \frac{m_M^m m_X^n}{m_0^{m+n}} \quad (\text{A.10})$$

Avec, $K_{s\infty}$: produit de solubilité en solution diluée et $m_0 =$ molalité de référence (1 mol.kg^{-1}).

- *Solution concentrée (molalité $> 0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$)* : pour les solutions plus concentrées, les quantités relativement importantes d'ions en solution créent un encombrement ionique non négligeable dans la solution. L'expression du produit de solubilité du sel $M_m X_n$

doit alors faire intervenir les coefficients d'activité ionique des ions. Le produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = a_M^m a_X^n = (\gamma_M m_M)^m (\gamma_X m_X)^n = \gamma_M^m \gamma_X^n m_M^m m_X^n = \gamma_{\pm}^{(m+n)} m_M^m m_X^n \quad (\text{A.11})$$

Où le coefficient γ_{\pm} est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte.

A.II.1.3. Facteurs influençant le produit de solubilité

Plusieurs facteurs physicochimiques de la solution peuvent déplacer l'équilibre de dissociation d'un électrolyte $M_m X_n$.

A.II.1.3.1. Effet de la température

Considérons la réaction de dissociation (ou de dissolution) donnée par la relation (A.7). En première approximation, il est généralement acceptable de considérer l'enthalpie de la réaction et l'entropie de la réaction de dissociation indépendantes de la température (C_p voisins pour les « réactifs » et les « produits »). L'enthalpie libre de dissolution, désignée aussi par l'énergie libre (ou le potentiel) de Gibbs, s'exprime alors simplement en fonction de la température selon la relation suivante :

$$\Delta G_{\text{diss}}^0(T) \approx \Delta H_{\text{diss},298}^0 - T \Delta S_{\text{diss},298}^0 \quad (\text{A.12})$$

Avec: $\Delta G_{\text{diss}}^0(T)$ = enthalpie libre standard ou énergie libre de Gibbs de la réaction de dissociation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$\Delta H_{\text{diss},298}^0$ = enthalpie standard de dissociation du composé à 298K ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$\Delta S_{\text{diss},298}^0$ = entropie standard de dissociation du composé à 298K ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

L'expression de la constante d'équilibre $K_s(T)$ en fonction de l'enthalpie libre standard de dissolution $\Delta G_{\text{diss}}^0(T)$ est connue sous le nom de la loi d'action de masse :

$$\Delta G_{\text{diss}}^0(T) = -RT \ln K_s(T) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{d \ln K_s(T)}{dT} = \frac{d \left(-\frac{\Delta G_{\text{diss}}^0(T)}{RT} \right)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d \left(\frac{\Delta G_{\text{diss}}^0(T)}{T} \right)}{dT} \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta G_{\text{diss}}^0(T)}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} \frac{d\Delta G_{\text{diss}}^0(T)}{dT} - \frac{\Delta G_{\text{diss}}^0(T)}{T^2} \right) = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta S_{\text{diss},298}^0}{T} - \frac{\Delta G_{\text{diss}}^0(T)}{T^2} \right) \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_{\text{diss},298}^0}{T^2} \right)$$

La comparaison entre les relations (A.14) et (A.15) donne la loi de Van't Hoff, qui traduit la variation de K_s en fonction de la température :

$$\frac{d \ln K_s(T)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diss},298}^0}{RT^2} \quad (\text{A.16})$$

Avec $K_s(T)$: le produit de solubilité à la température absolue T .

$\Delta H_{\text{diss},298}^0$: l'enthalpie de dissolution du composé ionique à 298k ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R : la constante des gaz parfaits.

En général la réaction de dissolution est endothermique et d'après la relation (A.16) le produit de solubilité croît avec la température.

A.II.1.3.2. Effet d'un ion commun

Considérons toujours l'équilibre de dissociation du composé M_mX_n en solution aqueuse (relation A.7). Si l'on ajoute à la solution saturée des ions M^{z_M+} (ou X^{z_X-}), la concentration en M^{z_M+} (ou X^{z_X-}) augmente. La loi d'action de masse devant être respectée, le produit de solubilité reste constant, et d'après la relation (A.8) la concentration de X^{z_X-} (ou M^{z_M+}) diminue. L'équilibre se déplace vers la formation du précipité et la solubilité de M_mX_n diminue.

En conclusion, la solubilité d'un électrolyte diminue par addition d'un ion commun suivant ainsi la loi de Le Châtelier. Le Châtelier posa en 1888 le principe de modération permettant de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique à la suite d'une perturbation : « toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance ».

A.II.1.3.3. Effet de pH

Le pH intervient sur la solubilité si l'un au moins des ions M^{z_M+} et X^{z_X-} d'un composé ionique M_mX_n possède un caractère acide ou basique. Il faut alors tenir compte des équilibres acido-basiques.

A.II.1.4. Enthalpie libre d'excès

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce i est la dérivée partielle de l'enthalpie libre du système par la quantité n_i de i (nombres de moles) :

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (\text{A.17})$$

Le potentiel chimique dépend de la température absolue T , de la pression P et de l'activité a_i suivant l'équation (A.6).

Le comportement des solutions réelles du mélange d'électrolytes peut être décrit thermodynamiquement en termes d'écart à l'idéalité. Par exemple, considérons n_{sel} moles d'un sel et supposons que ce sel soit complètement dissocié en ions dans la solution aqueuse contenant n_s moles d'eau ; l'énergie libre de Gibbs de cette solution peut s'écrire :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_s \mu_s + n_{\text{sel}} \sum_j \nu_j \mu_j \quad (\text{A.18})$$

Où μ_s est le potentiel chimique du solvant eau et les coefficients ν_j sont les coefficients stœchiométriques des ions constituant le sel.

En détaillant les potentiels chimiques, (A.18) devient

$$G = n_s (\mu_s^0(T, P) + RT \ln(m_s \gamma_s)) + n_{\text{sel}} \sum_j \nu_j (\mu_j^0(T, P) + RT \ln(m_j \gamma_j)) \quad (\text{A.19})$$

Dans le cas où la solution forme une solution idéale, la valeur des coefficients d'activité des espèces constituant la solution est égale à l'unité. L'expression de l'énergie libre de Gibbs est alors donnée par :

$$G^{\text{Idéal}} = n_s (\mu_s^0(T, P) + RT \ln(m_s)) + n_{\text{sel}} \sum_j \nu_j (\mu_j^0(T, P) + RT \ln(m_j)) \quad (\text{A.20})$$

L'enthalpie libre d'excès mesure l'écart à l'idéalité. Si on considère la grandeur molaire G^E il vient :

$$\frac{nG^E}{RT} = \frac{G - G^{\text{Idéal}}}{RT} = n_s \ln(\gamma_s) + n_{\text{sel}} \sum_j \nu_j \ln(\gamma_j) \quad (\text{A.21})$$

Les coefficients d'activités sont donc liés à G^E par :

$$\ln(\gamma_s) = \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_s} \right)_{T, P, n_{j \neq s}} \quad \text{et} \quad \ln(\gamma_j) = \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{A.22})$$

Avec $n_j = n_{\text{sel}} \nu_j$

Pour déterminer γ_s et γ_j , il est donc nécessaire de disposer d'une expression de G^E en fonction de la composition, permettant de réaliser de bonnes prédictions des propriétés du mélange.

Nous décrivons ci dessous une synthèse bibliographique sur les modèles thermodynamiques basés sur le calcul des coefficients d'activité appliqués aux composés majoritaires de l'eau de mer.

A.II.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR ESTIMER LES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EAU DE MER

A.II.2.1. Modèle de Debye-Huckel

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Huckel. L'hypothèse principale de cette théorie, qui est physiquement raisonnable dans le cas des solutions diluées, est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions.

En 1923, P. Debye et E. Huckel [ZEM86] ont exprimé le coefficient d'activité d'un ion à partir de sa charge, du rayon de l'ion hydraté et de la force ionique I de la solution. Pour des solutions aqueuses à 25°C, on a :

$$-\log\gamma_i = \frac{0,51.z_i^2.\sqrt{I}}{1+3,3.r_i.\sqrt{I}} \quad (\text{A.23})$$

Avec : γ_i = coefficient d'activité de l'espèce i (-).

z_i = charge de l'espèce i (-),

r_i = diamètre effectif de l'ion hydraté (nm).

La force ionique I permet d'apprécier l'encombrement ionique d'une solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{A.24})$$

Avec : I = force ionique de la solution (mol.kg^{-1})

m_i = molalité de l'ion i (mol.kg^{-1})

z_i = charge de l'espèce ionique i .

Le rayon des ions hydratés est en moyenne égal à : $r \sim 0,33$ nm. L'équation de Debye Huckel se simplifie alors sous la forme :

$$-\log\gamma_i = \frac{0,51.z_i^2.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (\text{A.25})$$

La théorie de Debye Huckel donne, à partir d'un modèle approché, une valeur satisfaisante du coefficient d'activité γ_i seulement pour les solutions dont la force ionique I est inférieure à $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$. Au-delà de cette limite, si $I > 0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$, l'équation (A.24) n'est plus valable.

Les substances non ionisables ne modifient pas la force ionique d'une solution.

A.II.2.2. Modèle de NRTL (Non-Random, Two-Liquids)

Le modèle NRTL, développé à l'origine pour des solutions moléculaires, est basé sur le concept de « composition locale », qui considère que la solution possède une composition locale autour des molécules différente de la composition moyenne.

Le premier travail utilisant le modèle NRTL pour décrire le comportement des solutions d'électrolytes a été publié par Cruz et Renon [CRU78]. Le modèle permettait de corréler le coefficient d'activité ionique moyen et le coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires d'électrolytes partiellement ou complètement dissociés à 25°C .

Chen et col [CHE82, CHEN86] ont adapté le modèle NRTL aux solutions multiélectrolytiques. Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle:

- la répulsion entre ions de même signe ; la composition en anions autour d'un anion est donc nulle, et vice versa.
- la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électroneutralité locale).

Pour décrire les interactions à longue distance et courte distance, le modèle utilise une forme *modifiée* de l'équation de Pitzer-Debye-Huckel.

Barbara [BAR82] a appliqué le modèle NRTL pour décrire la solubilité du sulfate de calcium dihydraté dans le système $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ à 25°C . Le modèle a aussi été utilisé pour décrire la solubilité du sulfate de calcium dans l'eau de mer (naturelle et synthétique) à une température égale à 25°C et pour différentes compositions en sels.

Notons que le modèle a également été employé avec succès pour l'estimation de propriétés physiques des solutions synthétiques et industrielles des mélanges traités dans les procédés de fabrication d'acide phosphorique [MES05, MES06].

A.II.2.3. Modèle de Wilson

Brandani [BRA85] a étendu le modèle de Wilson à l'eau de mer dans un intervalle de températures comprises entre 60°C et 120°C , en considérant l'eau de mer comme un système binaire composé de sel et d'eau pour décrire le coefficient osmotique, l'activité de l'eau, le

coefficient d'activité du sel et l'élévation du point d'ébullition. L'auteur a ajouté des termes supplémentaires au modèle de Wilson pour l'appliquer à l'eau de mer. L'enthalpie libre d'excès est ainsi décomposée en trois contributions (le terme de Debye-Huckel, le terme de Born et le terme de Wilson) :

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Debye-Huckel}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Born}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Wilson}} \quad (\text{A.26})$$

Le modèle repose sur deux paramètres ajustables, δ_s et Λ_{ws} , qui sont liés respectivement au terme de Born et au terme de Wilson, et qui dépendent de la température. Ils ont été ajustés à partir de mesures de températures d'ébullition et sont donnés par les relations suivantes :

$$\ln \delta_s = \exp(\delta_1 + \delta_2 \sqrt{T}) \quad (\text{A.27})$$

$$\Lambda_{ws} = \lambda_1 + \frac{\lambda_2}{\sqrt{T}} \quad (\text{A.28})$$

Les valeurs de δ_1 , δ_2 , λ_1 et λ_2 sont données dans le tableau A-7.

Tableau A-7. Paramètres d'interaction du modèle de Wilson adapté par Brandani [BRA85]

| δ_1 (litre/mol) | δ_2 (litre K ^{0,5} /mol) | λ_1 | λ_2 (K ^{0,5}) |
|------------------------|--|-------------|---------------------------------|
| -6,001 | 129,8237 | -24,8765 | 1,3046 |

Le même modèle a été adapté par Barbara [BAR87] pour estimer le coefficient osmotique, le coefficient d'activité et la température d'ébullition pour les électrolytes NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ dans un intervalle de températures variant entre 25°C et 200°C.

A.II.2.4. Modèle de UNIQUAC (UNIversal Quasi-chemical Activity Coefficient)

Le modèle UNIQUAC a été développé par Abrams et Prausnitz [ABR75] pour modéliser les propriétés thermodynamiques de solutions moléculaires. Il a ensuite été étendu par Christensen et col [CHR83], et par Sander et col [SAN86], à la représentation de solutions d'électrolytes forts, en solution aqueuse et en mélange de solvants. L'expression mathématique de ce modèle fait intervenir les interactions à longue distance, qui sont représentées par le modèle de Pitzer-Debye-Huckel comme dans les modèles de Wilson et NRTL, et un terme dérivé du modèle UNIQUAC, relatif aux interactions à courtes distances entre toutes les espèces de la solution. La contribution UNIQUAC s'écrit elle-même sous forme d'une somme de deux termes :

- un terme combinatoire prenant en compte les différences de taille entre particules

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{UNIQUAQ Combinatoire}} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} \ln\left(\frac{\theta_i}{\varphi_i}\right) \quad \text{avec} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \text{et} \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{A.29})$$

Où r_i et q_i sont les paramètres de taille du corps pur, respectivement son volume et sa surface ;

- un terme résiduel prenant en compte les interactions entre les diverses espèces, sous forme d'un terme de composition locale

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{Résiduel}} = -\sum_i x_i q_i \ln\left(\sum_j \theta_j \psi_{ji}\right) \quad \text{avec} \quad \psi_{ji} = \exp\left(\frac{-a_{ji}}{T}\right) \quad \text{et} \quad a_{ji} = u_{ji} - u_{ii} \quad (\text{A.30})$$

Où u_{ji} et u_{ii} sont des paramètres d'énergie d'interaction, constituant les paramètres binaires du modèle. Z , nombre de coordination, est égal à 10 en général.

Le modèle UNIQUAC a été utilisé par Xiaohua [XIA96] pour prédire les coefficients d'activités des électrolytes dans les solutions aqueuses contenant K^+ , Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- et HNO_3^- à des températures comprises entre 50°C et 300°C.

A.II.2.5. Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer [PIT73, PIT74, PIT77, PIT91, PIT95, MAR08] est basé sur la loi étendue de Debye-Huckel dans laquelle des termes supplémentaires ont été ajoutés pour tenir compte des effets de la force ionique sur les interactions binaires et ternaires. Ce modèle peut être appliqué pour des forces ioniques allant jusqu'à 6 mol/kg. Malgré le nombre considérable de paramètres auxquels il fait appel, puisqu'il va jusqu'à considérer les interactions ternaires, il est populaire et couramment utilisé dans le domaine de la thermodynamique des solutions d'électrolytes. L'enthalpie libre d'excès du modèle est donnée par :

$$\left(\frac{nG^E}{w_w RT}\right) = F + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left(B_{ca} + Z \frac{C_{ca}}{2} \right) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(2\phi_{c'c} + \sum_a m_a \psi_{c'ca} \right) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(2\phi_{aa'} + \psi_{aa',c} \right) \quad (\text{A.31})$$

Où m_c , m_a et w_w représentent respectivement les molalités du cation c , de l'anion a et la masse d'eau en kg.

Le terme F est donné par le développement suivant:

$$F = f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \phi_{aa'} \quad (\text{A.32})$$

Avec

$$f^\gamma = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \text{ et } b=1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \quad (\text{A.33})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (\text{A.34})$$

Où z_i est la charge de l'ion i et m_i est la molalité de l'ion i (cation c ou anion a);

A^ϕ représente le terme de Debye –Huckel ; il est calculé par la relation suivante :

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (\text{A.35})$$

Où N_0 est le nombre d'Avogadro, d_w est la densité de l'eau, e est la charge électronique, D est la constante diélectrique du solvant, k est la constante de Boltzmann et T est la température.

Le terme Z est défini par :

$$Z = \sum m_i |z_i| \quad (\text{A.36})$$

B_{ca} , B_{ca}^ϕ , B'_{ca} et C_{ca} définissent les paramètres d'interactions binaire cation-anion, $\phi_{cc'}$ et $\phi_{aa'}$ définissent les paramètres d'interactions entre deux ions semblables cation-cation et anion-anion et, $\psi_{cc'a}$ et $\psi_{aa'c}$ définissent les paramètres d'interactions ternaires entre deux ions semblables et un troisième de signe opposé (cation (c)-cation (c')-anion (a) ou cation (c)-anion (a)-anion (a')).

Le coefficient osmotique (ϕ), le coefficient d'activité pour un cation (γ_M) et le coefficient d'activité pour un anion (γ_X) sont calculés par dérivation de l'équation (A.31) [PIT91, PIT95].

- Le coefficient osmotique est donné par :

$$\begin{aligned} (\phi - 1) &= - \left(\sum_i m_i \right)^{-1} \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial w_w} \right)_{T,P,n_i} \\ &= \frac{2}{\left(\sum m_i \right)} \left\{ \frac{-A^\phi I^{1.5}}{1 + b\sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\phi_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) \right\} \\ &\quad + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (\phi_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{aa'c}) \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Il permet d'en déduire l'activité de l'eau a_{H_2O} par cette relation :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \exp\left(\frac{-1000\phi \sum_i m_i}{18}\right) \quad (\text{A.38})$$

- le coefficient d'activité pour un cation (γ_M) est donné par:

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_M) &= \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_M} \right)_{T,P,w_w,n_i \neq M} \\ &= z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) \\ &\quad + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

- et le coefficient d'activité pour l'anion (γ_X) est enfin donné par:

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_X) &= \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_M} \right)_{T,P,w_w,n_i \neq X} \\ &= z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{Xac}) \\ &\quad + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Les paramètres B_{ca} , B_{ca}^ϕ et B'_{ca} sont donnés en fonction des paramètres $B_{ca}^{(0)}$, $B_{ca}^{(1)}$, et $B_{ca}^{(2)}$ par les relations suivantes :

$$B_{ca} = B_{ca}^{(0)} + 2B_{ca}^{(1)} \left[\frac{(1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I}) e^{-\alpha_1 \sqrt{I}})}{(\alpha_1 \sqrt{I})^2} \right] + 2B_{ca}^{(2)} \left[\frac{(1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I}) e^{-\alpha_2 \sqrt{I}})}{(\alpha_2 \sqrt{I})^2} \right] \quad (\text{A.41})$$

$$B_{ca}^\phi = B_{ca}^{(0)} + B_{ca}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + B_{ca}^{(2)} e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \quad (\text{A.42})$$

$$B'_{ca} = -2 \left\{ \frac{B_{ca}^{(1)} \left[\left(1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I} + \frac{(\alpha_1 \sqrt{I})^2}{2}) e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} \right) \right]}{I(\alpha_1 \sqrt{I})^2} + \frac{B_{ca}^{(2)} \left[\left(1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I} + \frac{(\alpha_2 \sqrt{I})^2}{2}) e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \right) \right]}{I(\alpha_2 \sqrt{I})^2} \right\} \quad (\text{A.43})$$

Avec $\alpha_1 = 1,4 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $\alpha_2 = 12 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ et $B_{Ma}^{(2)} \neq 0$: pour les électrolytes de types 2-2 (c'est-à-dire $z_c = |z_a| = 2$), tandis que $\alpha_1 = 2 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $\alpha_2 = 0 \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ et $B_{Ma}^{(2)} = 0$ pour les autres types d'électrolytes.

Le paramètre C_{ca} est donné en fonction du paramètre C_{ca}^ϕ

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^{\phi}}{2\sqrt{z_c |z_a|}} \quad (\text{A.44})$$

Enfin, pour chaque paramètre d'interaction Para(T) et chaque constante de solubilité $\ln(K_s)$, 6 coefficients sont requis pour prendre en compte l'effet de la température, selon une expression de la forme :

$$\text{Para}(T)_j = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + \frac{a_{5j}}{T} + a_{6j} \ln(T) \quad (\text{A.45})$$

Pour le système complexe contenant les composés majoritaires de l'eau de mer (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} et H_2O), Spencer [SPE90] a identifié les valeurs des 6 coefficients relatifs à chaque paramètre d'interaction (49 paramètres) et chaque produit de solubilité. Spencer [SPE90] et Mironeko [MIR97] ont appliqué le modèle de Pitzer à la solution synthétique de Nelson [NEL54] contenant ces composés majoritaires de l'eau de mer pour décrire l'équilibre entre la phase liquide et les phases solides en présence dans un intervalle de températures comprises entre 25°C et -54°C . Les résultats sont proches des données expérimentales de Nelson [NEL54] (Tableau A-8).

Tableau A-8. Comparaison de la température d'apparition des phases solides au cours du refroidissement de l'eau de mer

| Phase solide | T (°C) [NEL54] | T (°C) [SPE90] | T (°C) [MIR97] |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Glace | -1,921 | -1,924 | -1,921 |
| Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) | -8,2 | -5,9 | -5,87 |
| Hydrohalite ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | -22,9 | -22,84 | -22,87 |
| Sylvite (KCl) | -36 | -34,25 | -34,3 |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | -36 | -36,82 | -36,82 |
| Antarctite $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | -54 | -53,64 | -53,73 |

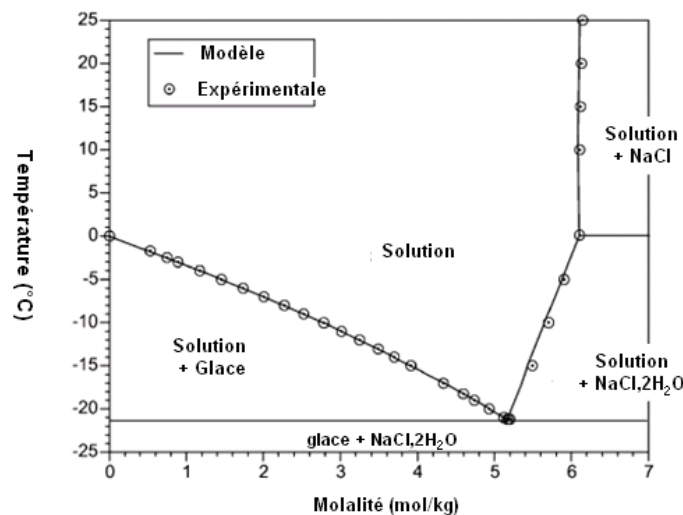


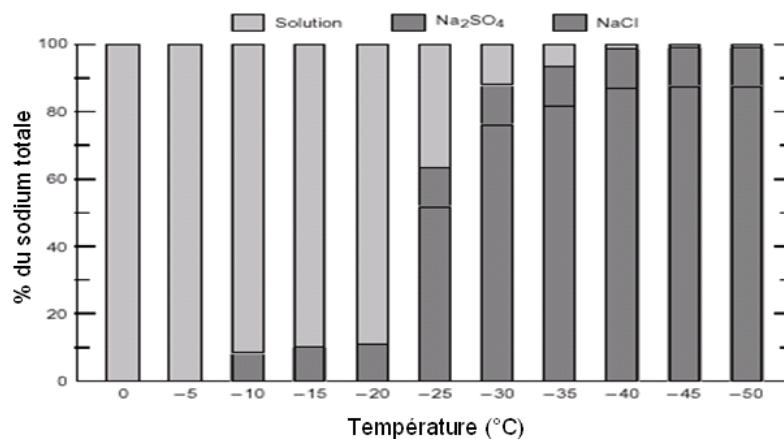
Figure A-7. Diagramme de phase de NaCl [MAR08]

Marion et coll. [MAR94, MAR97a, MAR97b, MAR08, MAR10] ont développé un code de calcul en Fortran nommé FREZCHEM (FREeZing CHEMistry) (<http://frezchem.dri.edu/main.html>) basé sur le modèle de Pitzer. Ce code de calcul a été employé pour explorer les processus géochimiques dans les régions froides telles que l'Arctique, l'Antarctique et la planète Mars. Il peut également estimer l'équilibre liquide-solide de l'eau de mer. Le code est en constante évolution et de nouvelles versions sont régulièrement proposées.

En 1994, Marion et Grant [MAR94] ont publié l'évolution des molalités de Na, Cl, Mg et Ca au cours de la congélation de la solution synthétique contenant les ions majoritaires de l'eau de mer dont la composition est regroupée dans le tableau A-9. Les distributions des composés du sodium et du Chlore sont représentées sur les figures A-8 et A-9.

Tableau A-9. Composition de la solution synthétique contenant les ions majoritaires de l'eau de mer appliquée dans le modèle par Marion et Grant [MAR94]

| espèce | Molalité (mol/kg) | concentration (g/kg) |
|-------------------------------|-------------------|----------------------|
| Na ⁺ | 0,48695 | 11,19985 |
| K ⁺ | 0,01063 | 0,414570 |
| Ca ²⁺ | 0,00953 | 0,382153 |
| Mg ²⁺ | 0,05516 | 1,340388 |
| Cl ⁻ | 0,56818 | 20,17039 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,02939 | 2,824379 |
| salinité (g/kg) | | 36.33173 |

**Figure A-8.** Distribution du sodium au cours de la congélation d'une solution synthétique contenant les ions majoritaires présents dans l'eau de mer [MAR94]

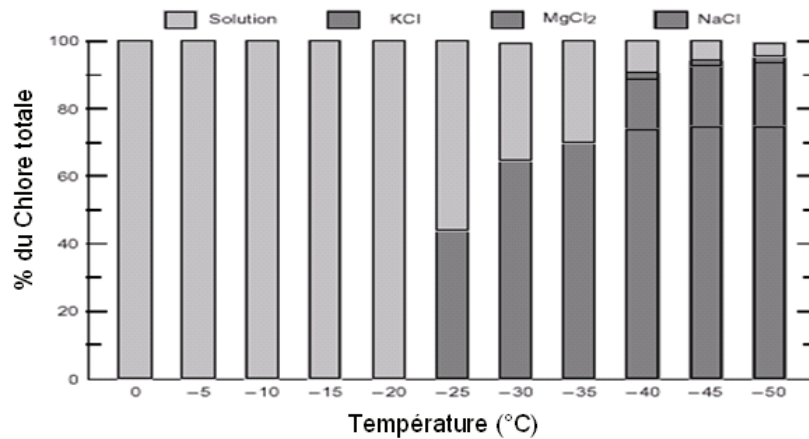


Figure A-9. Distribution du Chlore au cours de la congélation d'une solution synthétique contenant les ions majoritaires présents dans l'eau de mer [MAR94]

En 1999, Marion [MAR99a, MAR99b] a identifié de nouveaux paramètres d'interactions du modèle de Pitzer entre les ions SO_4^{2-} et les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , à partir des données expérimentales de solubilités. L'introduction de ces nouveaux paramètres a permis d'améliorer les résultats d'estimation des solubilités du sulfate de magnésium et de sodium. Les diagrammes de phase de l'équilibre liquide-solide des systèmes binaires et ternaires ont été décrits pour des températures comprises entre -60 et 25°C . La figure (A-7) montre l'exemple du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Comme le note Marion [MAR99a], le bon accord entre modèle et expérience n'est pas surprenant puisque ces points expérimentaux ont servi pour identifier les coefficients du modèle. Le même article explique également la différence entre les résultats expérimentaux obtenus respectivement par Gitterman [GIT37] et Nelson [NEL54] sur la congélation de la solution synthétique (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} et H_2O) contenant les ions majoritaires présents dans l'eau de mer. La Figure A-10 donne l'évolution des concentrations des ions majoritaires mesurées et calculées suivant les deux chemins. Pour que le modèle suive le chemin de Nelson, le gypse doit être supprimé de la base de données. Cela confirme que le chemin de Gitterman correspond plus vraisemblablement au chemin « thermodynamique ». Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe A.I.2.2, Gitterman a d'ailleurs travaillé avec des temps d'« équilibre » beaucoup plus longs que Nelson. Il est également intéressant de noter le bon accord entre modèle et expérience dans les deux cas. Marion s'est notamment basé sur ces résultats pour valider son modèle. Les données expérimentales de Gitterman et Nelson peuvent en effet servir à la validation du modèle, car elles n'ont pas été utilisées pour identifier ses paramètres.

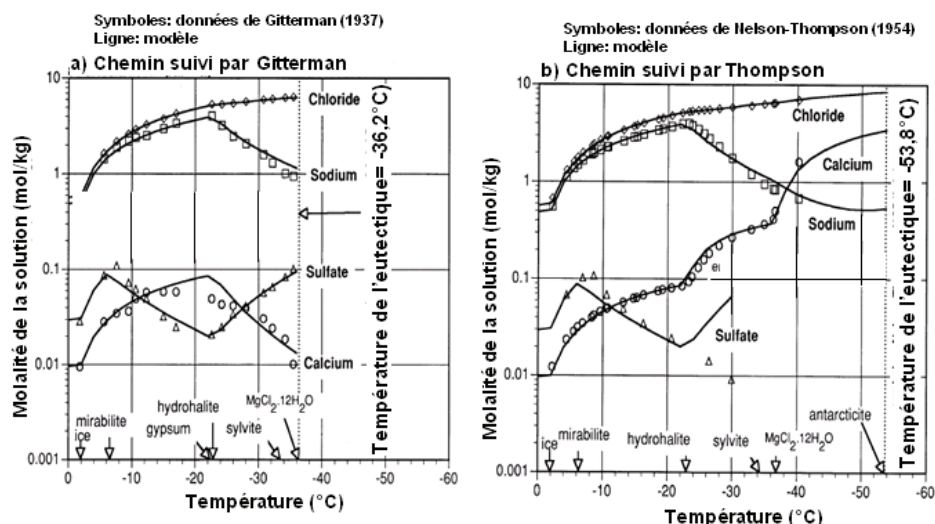


Figure A-10. Comparaison entre l'évolution des concentrations mesurées et calculées des ions Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} et Ca^{2+} suivant les chemins de Gitterman [GIT37] et de Nelson et Thompson [NEL54] ; les simulations sont effectuées avec le code de calcul FREZCHEM ; d'après [MAR99 a et b]

En 2001, Marion et coll. [MAR01] ont amélioré le code de calcul FREZCHEM pour l'estimation des solubilités des minéraux carbonatés dans le système complexe (Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O) à des températures inférieures à 25°C. Les paramètres d'interactions faisant intervenir les espèces ioniques bicarbonates et carbonates ont été identifiés en utilisant les données expérimentales de solubilités. En 2002, Marion [MAR02] a ajouté la prise en compte des ions nitrates. Récemment, Marion et Kargel [MAR08] ont publié un ouvrage reprenant l'historique de l'ensemble des travaux ayant permis d'établir le modèle FREZCHEM.

Les 6 coefficients des 49 paramètres d'interaction, du terme de Debye et Hückel et des 29 produits de solubilité relatifs au système complexe contenant les ions majoritaires de l'eau de mer (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} et H_2O), identifiés par Spencer [SPE90], corrigés par Marion [MAR99a, MAR99b] et utilisés par le code de calcul FREZCHEM sont regroupés dans les annexes A et B.

Notons que le modèle de Pitzer a également été utilisé pour estimer de nombreuses propriétés physiques de l'eau de mer : volumes molaires, capacité calorifique, enthalpie, entropie, énergie libre, coefficient de dilatation thermique à pression constante, compressibilité thermique, pression de vapeur [HAR80, HAR82, HAR84, FRA05, RAN07; MOR08].

Conclusion

Nous pouvons conclure de cette synthèse bibliographique que plusieurs modèles de coefficients d'activité ont été développés pour l'estimation des propriétés physiques des solutions aqueuses de l'eau de mer. Le tableau A-10 présente un résumé récapitulatif des modèles thermodynamiques employés, des systèmes étudiés et des intervalles de température, de salinité et de pression considérés. Nous pouvons constater que le modèle de Pitzer a été appliqué à pression atmosphérique, à différents systèmes complexes assimilés à l'eau de mer et à des températures variant de -73°C à 200°C . Ce modèle s'est avéré fiable pour estimer les solubilités, les coefficients d'activité, les coefficients osmotiques et les températures de congélation. C'est ce modèle de Pitzer que nous utiliserons dans la partie B de cette thèse. Les modélisations seront réalisées à l'aide du code de calcul FREZCHEM et des paramètres d'interaction récapitulés dans les annexes A et B.

Tableau A-10. Modèles utilisés pour estimer les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de l'eau de mer

| Modèles | Propriétés estimées | Systèmes | Températures Salinités | références |
|------------------|--|--|-----------------------------|--|
| Modèle de Pitzer | solubilités, coefficients d'activités, coefficients osmotique, température de congélation, volumes molaires, pH, capacité calorifique, enthalpie, entropie spécifique, énergie libre, coefficient de dilatation thermique à pression constante, compressibilité thermique, pression de vapeur | systèmes binaires ternaires et quaternaire: NaCl, KCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , CaSO ₄ , systèmes complexes: Na ⁺ -K ⁺ -H ⁺ - Mg ²⁺ -Ca ²⁺ -Cl ⁻ - OH ⁻ -NO ₃ ⁻ - HCO ₃ ⁻ -CO ₃ ²⁻ - SO ₄ ²⁻ -CO ₂ - H ₂ O | -73<T<200°C S<110g/kg | [HAR80] [HAR82] [HAR84] [SPE90] [MIR97] [DON00] [FRA05] [RAN07] [MOR08] [TIA08] [MAR94] [MAR99a] [MAR99b] [MAR01] [MAR02] [MAR10] |
| Modèle de Wilson | solubilité, coefficient d'activité, coefficient osmotique, élévation du point d'ébullition | sels de l'eau de mer | 20 <S<80g/kg 25<T <200°C | [BRA85] [BAR87] |
| Modèle NRTL | solubilité | NaCl-Na ₂ SO ₄ - CaSO ₄ | T= 25°C | [BAR82] |
| Modèle UNIQUAC | coefficient d'activité; coefficient osmotique | K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ et HNO ₃ ⁻ | 50<T <300°C | [XIA96] |

CHAPITRE III

Procédés de dessalement de l'eau de mer

Dans de nombreuses régions du monde, les sources d'eau douce sont inexistantes ou deviennent insuffisantes au regard de la croissance démographique ou de la production industrielle. Le dessalement de l'eau est un processus qui permet d'obtenir de l'eau potable ou de l'eau douce à partir d'une eau saumâtre ou d'eau de mer.

Ce chapitre présente les méthodes de dessalement de l'eau de mer les plus utilisées et examine leurs inconvénients et leurs avantages. Un second volet portera sur la cristallisation industrielle en milieu fondu.

A.III.1. LES DIFFERENTES TECHNIQUES ET METHODES DE DESSALEMENT

Le dessalement produit de l'eau douce et une saumure concentrée (Figure A-11). Les procédés existants se divisent en deux grandes catégories : thermiques et à membranes.

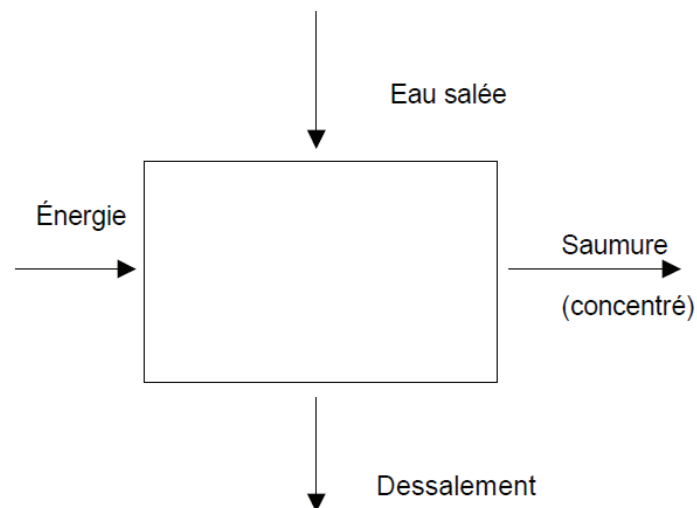


Figure A-11. Principe de base du dessalement de l'eau de mer

A.III.1.1. Procédés thermiques

Environ la moitié de l'eau dessalée dans le monde est produite au moyen de chaleur servant à distiller de l'eau douce à partir de l'eau de mer. Le procédé par distillation reproduit

le cycle naturel de l'eau puisqu'il consiste à chauffer de l'eau salée pour produire de la vapeur d'eau qui est à son tour condensée pour donner de l'eau douce.

A.III.1.1.1. Distillation flash à étages multiples («Multistages Flash» ou MSF)

La figure A-12 présente le principe de fonctionnement d'une usine de type MSF [BOU92]. L'eau de mer, initialement chauffée dans une chaudière, alimente le 1^{er} étage. La pression, imposée par la température du condenseur, est telle qu'il se produit une vaporisation flash à l'entrée. Seule une fraction de l'eau se vaporise. La saumure résiduelle s'écoule alors dans l'étage suivant opéré à pression plus faible, de façon à produire à nouveau un flash à l'entrée, et ainsi de suite. Habituellement, une usine MSF comporte ainsi 15 à 25 étages. Ce concept est appliqué depuis plus d'un siècle [PNUE01].

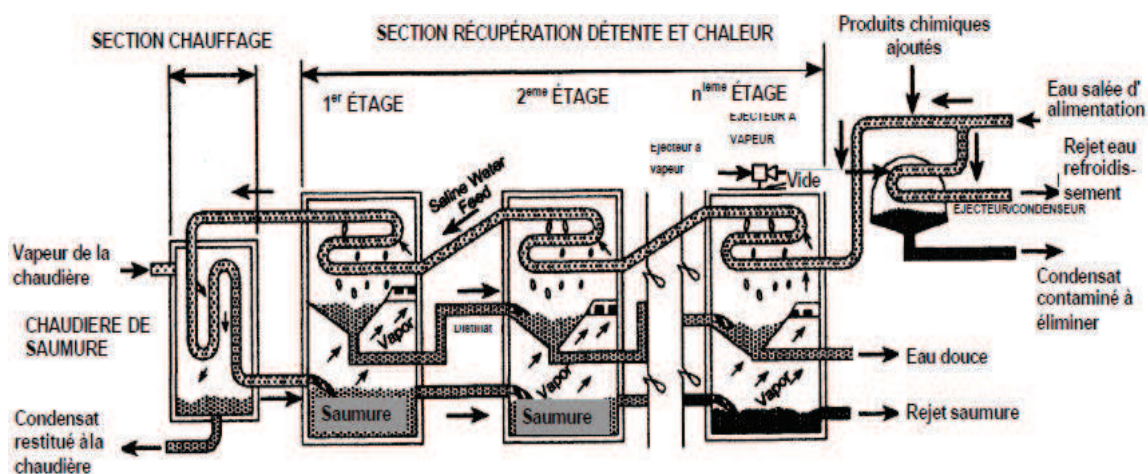


Figure A-12. Schéma d'une usine multi-flash [BOU92]

A.III.1.1.2. Distillation à effets multiples («Multi-Effect» ou ME)

Dans des évaporateurs à effets multiples (ME) (Figure A-13), la vapeur provenant du premier évaporateur se condense dans le second. La chaleur fournie par la condensation sert alors à faire bouillir l'eau salée alimentée dans ce second étage, qui travaille à pression plus basse. L'opération est ainsi répétée dans une cascade d'étages, où le condenseur de l'étage n sert d'évaporateur à l'étage $n+1$. Chaque évaporateur d'une telle série correspond à un «effet».

Certaines des premières usines de distillation d'eau utilisaient le procédé ME, mais les unités MSF, en raison de leur meilleure résistance à l'entartrage, ont remplacé ce procédé. Cependant, à partir des années 1980, le procédé ME a connu un regain de faveur et il a été mis

en place des installations de conception nouvelle introduisant une exploitation à des températures plus basses, ce qui a permis de réduire la corrosion et l'entartrage.

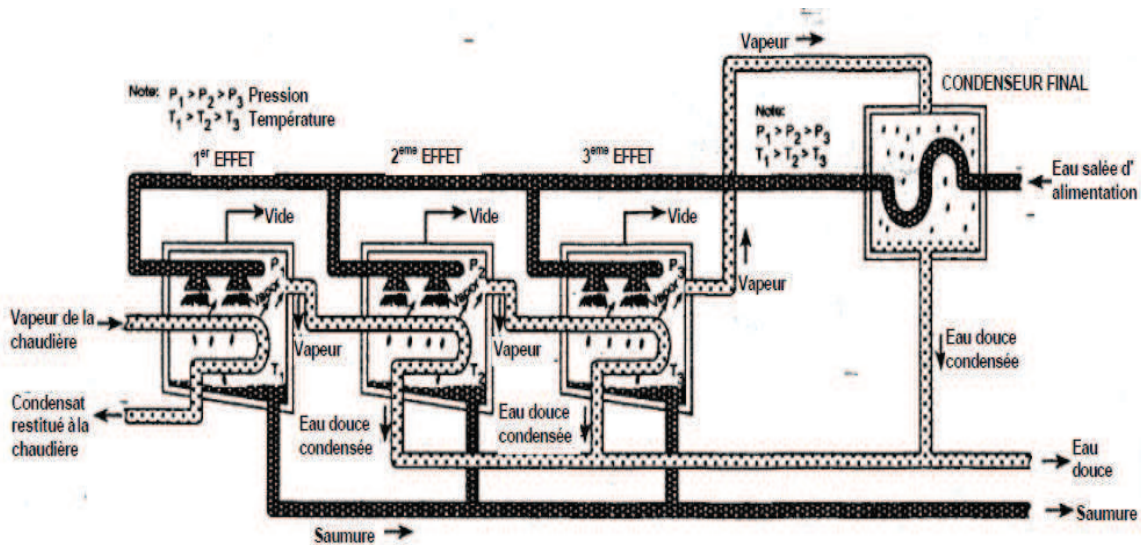


Figure A-13. Schéma d'une usine multi-effets à tuyaux horizontaux [PNUE01]

A.III.1.1.3. Distillation par compression de vapeur («Vapor Compression» ou VC)

Le procédé de distillation par compression de vapeur (VC) est utilisé pour des installations de dessalement de petite ou moyenne capacité. Le procédé par compression de vapeur diffère des autres procédés de distillation car il n'utilise pas de source de chaleur extérieure.

La figure A-14 illustre une méthode simplifiée dans laquelle un compresseur mécanique sert à produire de la chaleur pour l'évaporation [BOU92]. Toute la vapeur produite est comprimée pour être utilisée comme vapeur de chauffage.

Les unités VC sont souvent utilisées pour les stations de villégiature et les zones industrielles ou de forage ne pouvant avoir un accès facile à de l'eau douce. Leur capacité de production est de quelques litres à 3000 m³/jour.

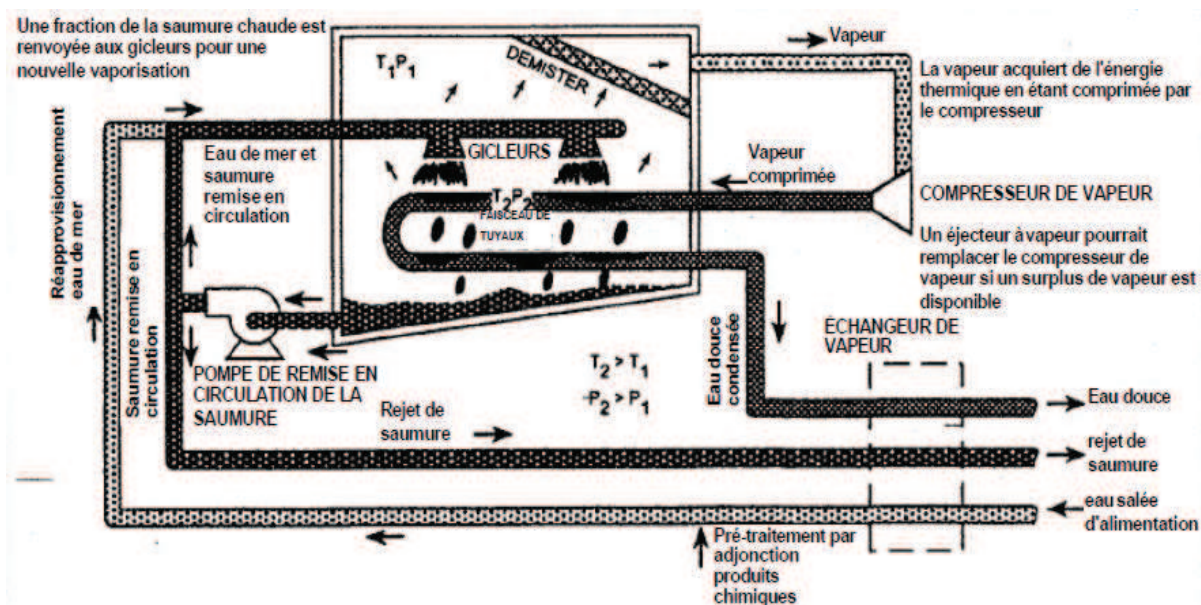


Figure A-14. Schéma d'une unité de compression de vapeur mécanique [BOU92]

A.III.1.2. Procédés à membranes

Dans la nature, les membranes jouent un rôle important pour séparer les sels. Des processus de dialyse et d'osmose se produisent dans les organismes vivants. Les membranes sont utilisées sur le marché dans deux procédés importants: l'électrodialyse (ED) et l'osmose inverse (OI).

A.III.1.2.1. Électrodialyse (ED)

L'électrodialyse est un procédé qui utilise la mobilité des ions d'un électrolyte soumis à un champ électrique, le dessalement étant assuré par des membranes qui éliminent sélectivement les sels, ce qui permet d'obtenir de l'eau douce. L'ED a été introduite sur le marché au début des années 1960. L'unité ED de base se compose de plusieurs centaines de cellules reliées entre elles par des électrodes à un bloc extérieur qui constitue la pile. Le principe d'une unité d'électrodialyse est présenté sur la figure A-15 [BOU92]. L'eau d'alimentation est distribuée à travers toutes les cellules. Certains flux vont alors s'appauvrir en sel, tandis que d'autres vont au contraire s'enrichir, compte tenu du caractère sélectif des membranes. Des additifs peuvent être mélangés à l'alimentation pour réduire l'entartrage.

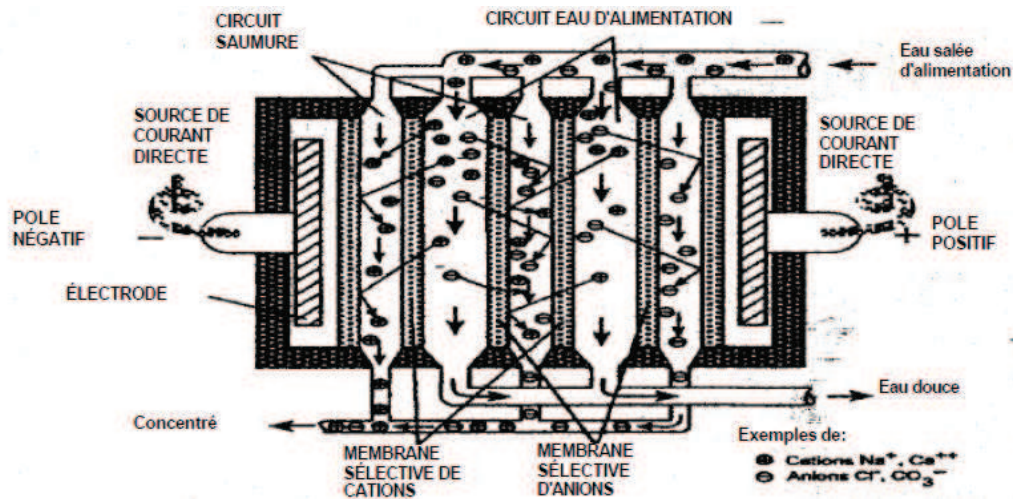


Figure A-15. Mouvement des ions dans le processus d'électrodialyse [BOU92]

A.III.1.2.2. Osmose inverse (OI)

La figure A-16 présente le principe de fonctionnement du procédé d'osmose inverse. Lorsque deux solutions de concentrations en soluté dissous différentes sont mises en contact, celles-ci se mélangent jusqu'à uniformisation des concentrations. Lorsque ces deux solutions sont séparées par une membrane semi-perméable laissant uniquement passer le solvant, le solvant de la solution diluée va traverser la membrane pour aller dans le compartiment contenant la solution concentrée. Ce transfert s'opèrera jusqu'à ce que la différence de hauteur de liquide entre les deux compartiments corresponde à la pression osmotique existant entre les deux solutions de concentrations différentes. En appliquant une pression supérieure à la pression osmotique, l'effet inverse se produit. Le solvant traverse la membrane depuis la solution concentrée vers la solution diluée. C'est le procédé d'osmose inverse (OI).

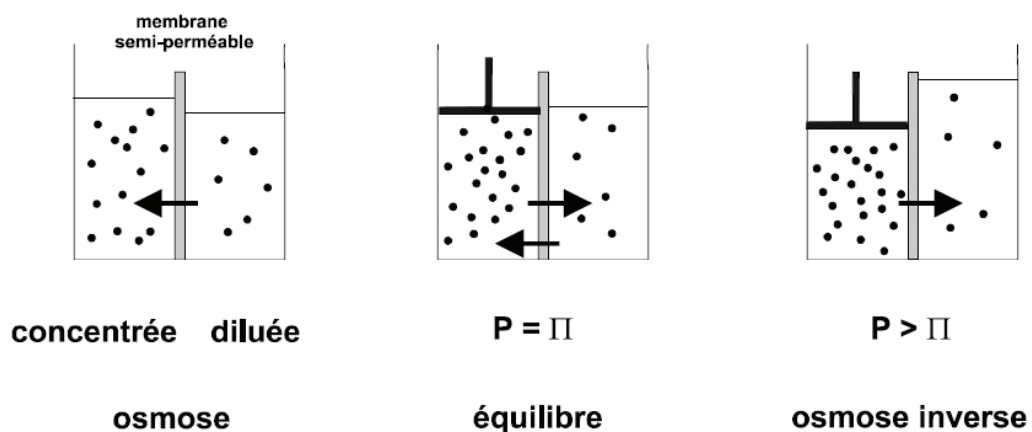


Figure A-16. Principe de fonctionnement du procédé d'osmose inverse

En pratique, l'eau d'alimentation est pompée sous pression contre la membrane. A mesure qu'une fraction de l'eau diffuse à travers la membrane, la teneur en sels de la fraction restante augmente. Dans le même temps, une partie de cette eau d'alimentation est rejetée, sans diffuser à travers la membrane. Sans ce rejet de saumure, l'eau d'alimentation continuerait à accroître sa concentration en sels, ce qui engendrerait des problèmes tels que la précipitation des sels sursaturés et une pression osmotique accrue à travers la membrane. La fonction de la membrane OI est illustrée par la figure A-17 [PNUE01]. Un système OI se compose des éléments de base suivants : pré-traitement, pompes à haute pression, bloc membrane et post-traitement.

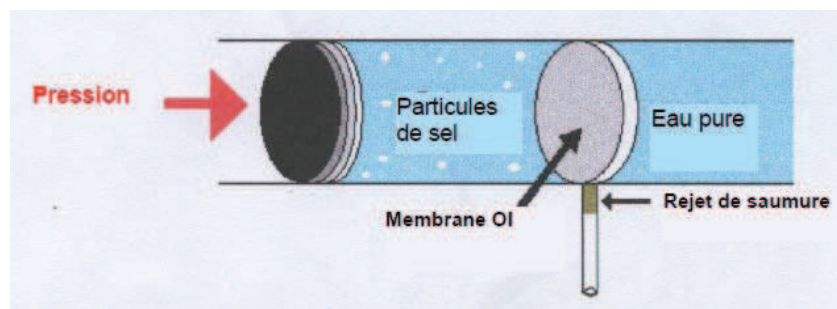


Figure A-17. La fonction de la membrane [PNUE01]

A.III.1.3. Procédé par congélation

La technologie de dessalement par congélation a été proposée comme alternative de la distillation et de l'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer dans plusieurs travaux. Cette technologie peut également être appliquée au traitement des eaux usées. On distingue deux types de procédés par congélation, cette dernière pouvant être «directe» ou «indirecte».

A.III.1.3.1. Dessalement par congélation directe

Le principe de la congélation directe repose sur la formation de cristaux de glace par contact direct entre un réfrigérant et l'eau de mer. Ce réfrigérant peut être l'eau de mer elle-même : la chaleur est soustraite à la saumure par une évaporation flash sous pression réduite. Ce procédé est appelé VFVC (Vacuum Freezing Vapour Compression) dans la littérature anglo-saxonne. La congélation directe peut également être assurée par un réfrigérant secondaire: le refroidissement est obtenu par la vaporisation de butane liquide et froid injecté sous pression directement dans la saumure. Le procédé est alors appelé SRF (Secondary Refrigerant Freeze). Quelques petites unités de dessalement par congélation directe ont été

développées au cours des quarante dernières années, mais la technologie n'a jamais été utilisée commercialement pour produire de l'eau potable [AKI08]. Les unités pilote de Wrightsville beach en Caroline du Nord (USA) et d'Eilat (Israël) utilisaient la technologie VFVC. Une unité construite en Floride (USA) était basée sur le procédé SRF [JOH82]; Dans la littérature, on trouve aussi des brevets concernant des procédés de dessalement par congélation directe.

SIMON-CARVES [SIM69] a inventé un procédé pour produire des cristaux de glace à partir de l'eau de mer. Le principe de ce procédé est similaire au procédé SRF. Il consiste :

- À congeler l'eau de mer pour produire des cristaux de glace par ébullition du butane liquide;
- séparer les cristaux de glace de leur liqueur mère ;
- faire fondre les cristaux de glace pour former l'eau douce.

Karnofsky [KAR70] a inventé un procédé qui consiste à cristalliser partiellement la solution d'eau de mer par évaporation du réfrigérant. La figure A-18 présente le schéma de l'installation. Le procédé commence par refroidir l'eau de mer par trois échangeurs de chaleur qui fonctionnent avec l'eau douce produite et la saumure rejetée. L'alimentation refroidie arrive ensuite au congélateur qui possède une deuxième entrée pour le réfrigérant. Après congélation, le mélange obtenu à la sortie du cristalliseur est constitué par le réfrigérant, la glace et la saumure. Il est conduit vers le cyclone pour éliminer le réfrigérant du mélange. Le mélange est pompé par la suite vers la colonne de lavage. Le lavage se fait par une partie de l'eau produite lors de la fusion de la glace. La saumure est collectée au niveau du filtre situé au milieu de la colonne de lavage. Cette installation a été améliorée par le même inventeur [KAR76], en éliminant le cyclone à la sortie du cristalliseur et en améliorant la partie traitement du réfrigérant.

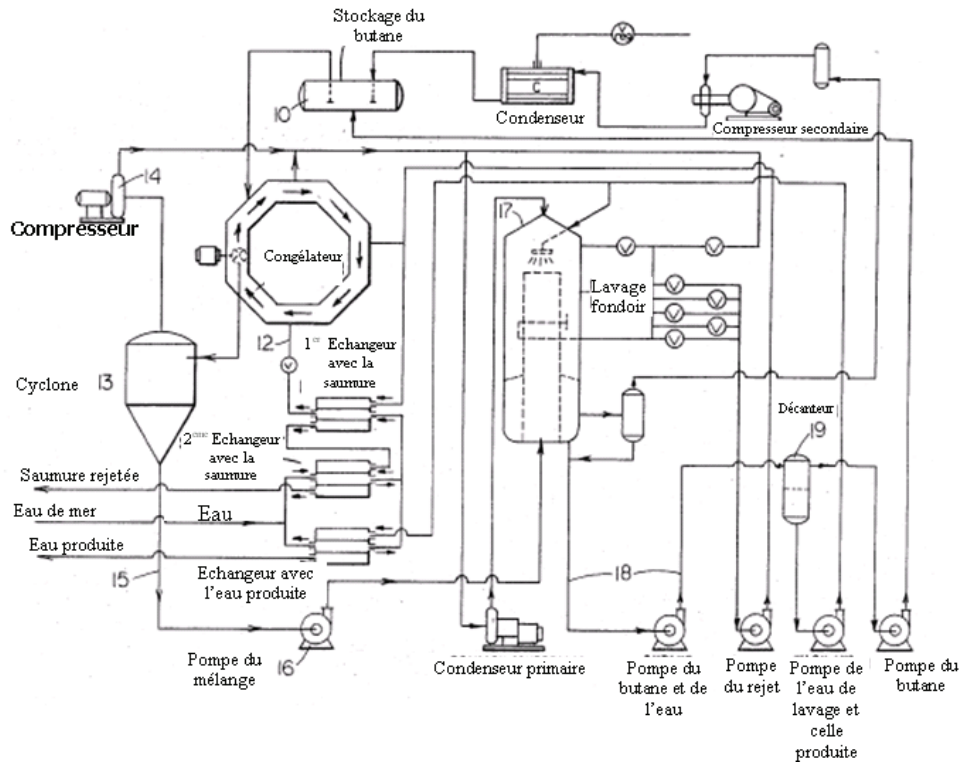


Figure A-18. Procédé inventé par Karnofsky [KAN70]

Ganairis [GAN72] a inventé un procédé de dessalement d'eau de mer pour produire l'eau douce par congélation en utilisant le gaz naturel liquide comme source de refroidissement. La figure A-19 présente le schéma détaillé de ce procédé.

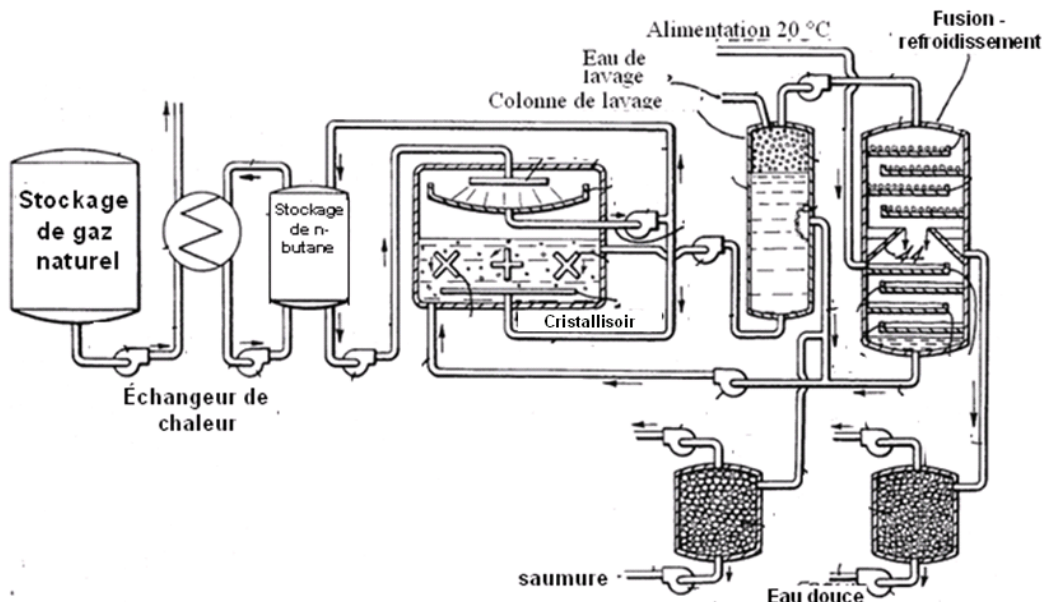


Figure A-19. Procédé inventé par Ganairis [GAN72]

Wilson [WIL74] a inventé un procédé de dessalement de l'eau salée par refroidissement par un échange thermique alimenté par du méthane liquide ou du gaz naturel.

Campbell [CAM75] a inventé une méthode pour la purification des eaux contaminées, notamment les eaux usées, les eaux industrielles ou l'eau de mer. La figure A-20 présente le schéma détaillé de l'invention. Les eaux à traiter sont refroidies dans l'échangeur de chaleur avant d'être introduites dans le 1^{er} cristalliseur/congélateur où elles sont mélangées avec le réfrigérant. L'évaporation du réfrigérant produit un mélange de cristaux de glace en suspension avec la solution mère. Ce mélange est pompé vers le cyclone pour éliminer le réfrigérant, puis il est recyclé dans le 1^{er} cristalliseur. Le mélange de glace et de saumure est ensuite conduit vers la 1^{ère} colonne de lavage. Dans cette colonne, la glace est séparée de la 1^{ère} saumure et lavée par des eaux pures pompées du fondoir/condenseur. Le mélange de la glace et des eaux de lavage sort de la colonne de lavage vers le fondoir condenseur pour obtenir la glace fondue. La même chose se reproduit dans la deuxième partie du procédé sauf que cette fois l'alimentation du 2^{ème} cristalliseur/congélateur se fait par une partie de la 1^{ère} saumure évacuée au niveau de la 1^{ère} colonne de lavage. Et la partie qui reste de la 1^{ère} saumure constitue l'eau de lavage de la 2^{ème} colonne de lavage.

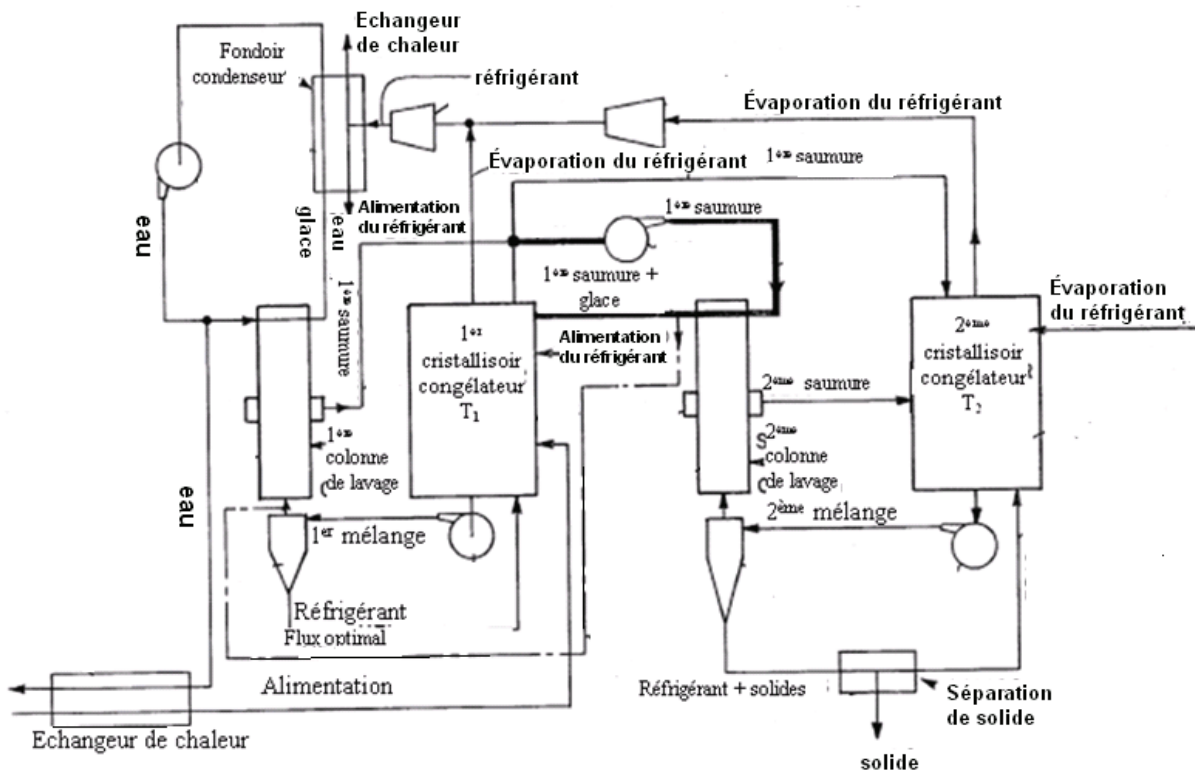


Figure A-20. Procédé inventé par Campbell [CAM75]

A.III.1.3.2. Dessalement par congélation indirecte

Dans le cas de la congélation indirecte, le refroidissement est assuré par un échangeur de chaleur et une couche de glace est déposée sur les parois froides de l'échangeur. Plusieurs unités pilotes basées sur la congélation indirecte ont été décrites dans la littérature :

- Zahed et coll [ZAH90] ont combiné l'énergie solaire et la congélation pour produire de l'eau douce dans une usine située à Yanbu (Arabie Saoudite). Le procédé permettait de produire environ 180m³/j.
- Mueller [MUE95] a inventé une technique pour produire de l'eau douce dans les avions et dans les vaisseaux spatiaux par recyclage des eaux usées. L'invention combine la congélation, l'osmose inverse et une dernière étape de désinfection par rayonnement ultraviolet. L'eau ainsi produite n'est cependant pas potable mais peut être utilisée dans les douches ou les toilettes.
- le système de purification de Hussein [HUS95] pour la décontamination et le dessalement de l'eau de mer. L'auteur revendique que le système est capable d'éliminer de grandes quantités d'ions, des agents chimiques et biologiques y compris les gaz, les vapeurs, les herbicides et les pesticides organiques. La figure A-21. présente le schéma détaillé de l'invention.

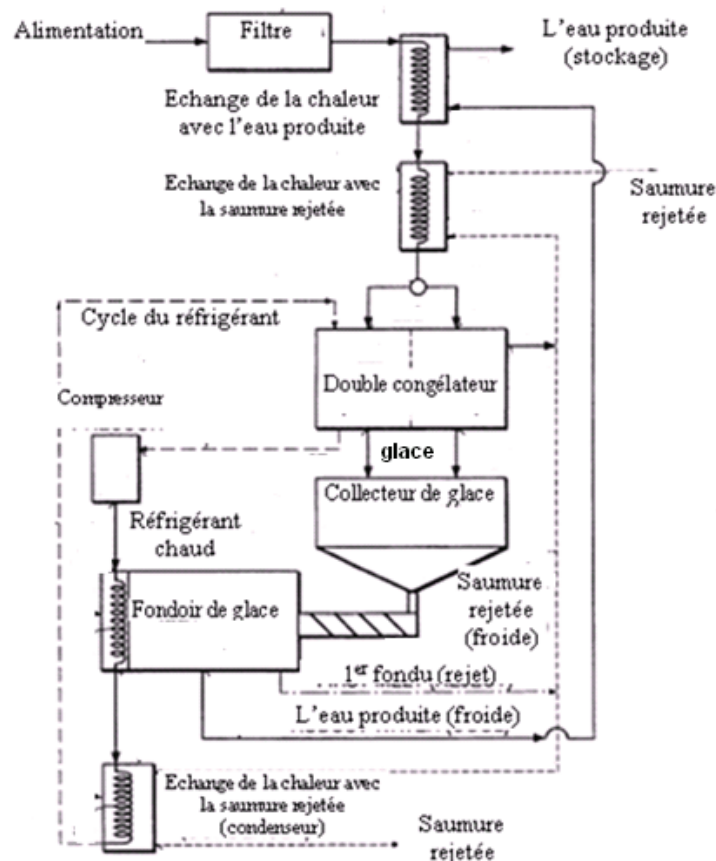


Figure A-21. Schéma détaillé de l'invention de Husseiny [HUS95]

- le système de dessalement par congélation discontinue d'Oularé [OUL99]. Le procédé est composé d'un cristalliseur double enveloppé pour produire des cristaux de glace en suspension avec la solution mère et un bain thermostaté pour refroidir le cristalliseur. L'auteur n'a pas réussi à obtenir de l'eau douce par cette technique mais il a seulement pu réduire la salinité de la solution initiale. Il rapporte les résultats obtenus avec trois solutions. La salinité de l'eau de mer de Rabat a ainsi été abaissée de 36g/l, initialement, à 27g/l dans la glace fondue. La salinité de deux autres solutions a été abaissée de 23g/l et 9g/l à respectivement 18g/l et 7 g/l.
- le procédé d'écaillage (cf paragraphe A.III.4.4.2.) a été étudié par Adrian [ADR04] pour le traitement des eaux résiduaires et de tous types d'effluents. La figure A-22 montre les résultats obtenus par cette technique dans le domaine du dessalement de l'eau de mer. Il faut donc quatre cycles de fonctionnement pour produire de l'eau potable à partir d'eau salée de concentration 35g/kg. L'auteur a également montré l'intérêt de cette technique dans le traitement d'eaux résiduaires industrielles

complexes, notamment de l'industrie pétrolière et de l'industrie textile. En effet, la technique s'est montrée adaptée à l'élimination des polluants solubles et insolubles.

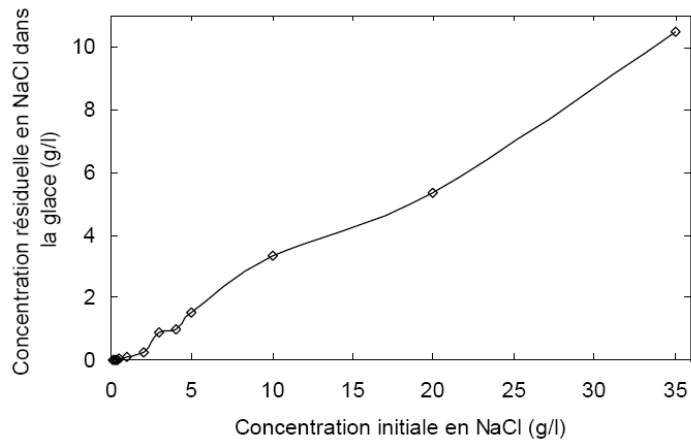


Figure A-22. Concentration de la glace en fonction de la concentration initiale en NaCl [ADR04]

- Récemment, Cong-Shuang [CON10] a appliqué la congélation indirecte pour le dessalement d'une eau saumâtre. L'étude a montré que les facteurs influents sont la température finale de congélation, la concentration de la solution initiale, la vitesse de croissance de la glace et le rôle de la surface de la cuve de congélation.

A.III.2. CRISTALLISATION INDUSTRIELLE A PARTIR DE MILIEUX FONDUS

A.III.2.1. Principe général

Les procédés de cristallisation en milieux fondus conduisent en général à des productivités élevées. Les situations les plus intéressantes sont celles où le mélange présente un diagramme d'équilibre à eutectique.

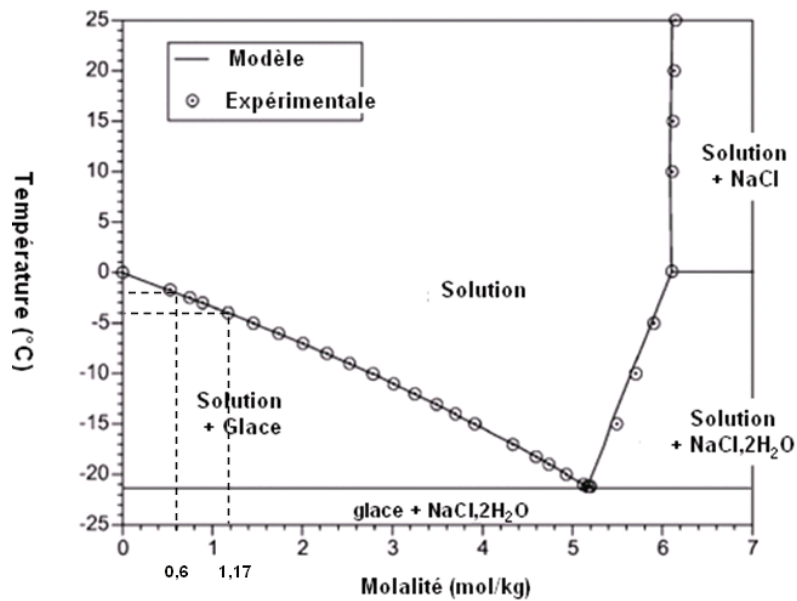


Figure A-23. Diagramme de phase liquide-solide de système $H_2O-NaCl$

Considérons, par exemple le système binaire $NaCl-H_2O$. La figure A-23 et le tableau A-11 donnent l'évolution de la masse d'eau pure cristallisée (la glace) et la concentration de la solution en fonction de la température calculée par le modèle de Pitzer pour 1 kg de solution de concentration initiale égale à 0,6 mol/kg en $NaCl$ soit une salinité de 35g/kg).

Tableau A-11. Concentration de la saumure et masse de glace en fonction de la température pour 1kg de solution initiale eau/ $NaCl$ de molalité 0,6 mol/kg

| Température (°C) | Molalité en $NaCl$ (mol/Kg) | Masse de glace en (g) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 0 | 0,6 | 0 |
| -2 | 0,6 | 0 |
| -2,01 | 0,60071 | 1,173 |
| -4 | 1,1778 | 490,156 |

Selon la thermodynamique, les premiers cristaux de glace apparaissent à $-2,01^{\circ}C$. Puis à $-4^{\circ}C$, la concentration en $NaCl$ dans la phase liquide atteint environ 1,18 mol/kg alors que la masse de glace cristallisée est de l'ordre de 490g. Si l'on continue à refroidir le mélange, la masse de glace continue d'augmenter et la solution continue de s'enrichir en $NaCl$. La concentration de la solution suit la courbe de liquidus, qui traduit l'équilibre entre la glace et la solution. Au point E, point eutectique, la solution a la composition du mélange eutectique (5,17 mol/kg), et elle va donc se solidifier en bloc. On obtient un solide formé de cristaux de glace et de $(NaCl, 2H_2O)$ mélangés. Si l'on refroidit encore, l'ensemble va descendre en température sans être modifié. Ce solide sera donc constitué des gros morceaux

de glace, formés en premier et de cristaux très fins et enchevêtrés de $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de glace. Pour obtenir de la glace pure, il faut rester à une température supérieure à la température de l'eutectique.

A.III.2.2. Principe des procédés de cristallisation en milieu fondu

Les procédés industriels de cristallisation à partir de milieux fondus reposent soit sur la cristallisation en couche sur paroi froide, soit sur la cristallisation en suspension.

- ✓ Dans le procédé de cristallisation en couche sur paroi froide, le milieu fondu est mis au contact d'une surface froide sur laquelle on amorce la cristallisation. On la laisse ensuite se poursuivre de façon à ce qu'une couche cristalline de plus en plus impure se constitue progressivement. La sursaturation de la solution doit être parfaitement contrôlée pour permettre une bonne purification ultérieure de la couche.
- ✓ Dans le cas de la cristallisation en suspension, on opère généralement dans un cristalliseur continu avec une productivité pouvant être élevée. Par contre, il va être nécessaire par la suite de véhiculer ces suspensions du cristalliseur vers les installations de séparation solide-liquide et de lavage. La différence essentielle avec la cristallisation en solution vient de la technologie des cristalliseurs qui sont des cristalliseurs raclés, les cristaux étant obtenus par nucléation primaire hétérogène sur des parois froides [KLE02].

Lorsque la cristallisation à partir de milieux fondus s'applique à des mélanges impurs contenant moins de 90 % de produit noble, les rendements en produit pur sont faibles et plusieurs étages de purification peuvent être nécessaires. La cristallisation à partir de milieux fondus peut aussi s'appliquer à des mélanges déjà purs à plus de 90 voire 95 % que l'on souhaite ultrapurifier (au-delà de 99,9 %). Dans ce cas, on peut rencontrer des difficultés technologiques mais les rendements en produit ultrapur pourront être élevés.

A.III.2.3. Rétention et lavage des impuretés

La rétention des impuretés par les cristaux de glace formés est essentiellement de type volumique ou surfacique [KLE02]. Elle se produit généralement de deux façons, on observe :

- ✓ les co-cristallisations, soit parce que la cristallisation a été effectuée trop près du point eutectique, soit en raison de l'existence d'une solution solide ou d'un composé défini, soit par piégeage d'espèces fortement adsorbées. Une bonne connaissance des courbes

d'équilibre et le maintien de la sursaturation à des valeurs faibles permettent, du moins en grande partie, d'éviter ces problèmes de mauvaise purification ;

- ✓ les inclusions dans les cristaux sous forme de poches liquides, qui sont liées aux imperfections du cristal et qui sont importantes en cas de croissances trop rapides liée à des sursaturations trop élevées. C'est pour cette raison que la cristallisation à partir de milieux fondus est conduite habituellement à des sursaturations très faibles.

A.III.2.4. Procédés de cristallisation industriels

Les principaux procédés industriels de production de produits solides purifiés à partir de milieux fondus sont rassemblés dans le tableau A-12 ([ULR91], repris par [KLE02]. Ils sont classés en fonction de leur fonctionnement en mode discontinu ou continu.

Tableau A-12. Principaux procédés de cristallisation à partir des milieux fondus [ULR91]

| Cristallisation en couche | | | | Cristallisation en suspension | | | | | |
|---|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| discontinue | | continue | | discontinue | continue | | | | |
| En milieu fondu stagnant | En milieu fondu en écoulement | En milieu fondu stagnant | En milieu fondu en écoulement | En milieu fondu en écoulement | Avec colonne de lavage garnie | | Avec colonne non garnie | | |
| | | | | | | | De décantation | | A circulation ascendante des cristaux |
| Procédé Proabd (1) | Procédé MWB de Sulzer | Tambour (écailleuse) | Procédé Bremband (2) | Procédé sous haute pression Kobe Steel | Procédé TNO | Procédé Phillips | Procédé Brodie | Procédé 4 C (3) | Procédé Kureha |
| (1) commercialisé par BEFS. (2) Commercialisé par Sulzer et Sandvik. | | | | (3) commercialisé par Tsukishima Kikai. | | | | | |

A.III.2.4.1. Procédés discontinus

a) Procédés discontinus à fluide stagnant

Le cristalliseur Proabd, commercialisé aujourd'hui par la société Litwin est d'une grande importance industrielle, puisqu'en 1985 la capacité globale de production avec cet appareillage était de 300000t/an [RIT85] avec, comme principaux produits raffinés, le p-dichlorobenzène, le p-nitrochlorobenzène, le dichloronitrobenzène, l'acide monochloroacétique et le naphthalène.

Le procédé Kobe Steel sous haute pression [MOR84] utilise la faible variation des courbes d'équilibre liquide-solide en fonction de la pression pour faire cristalliser un produit pur par variation adiabatique de la pression de quelques dizaines voire quelques centaines de méga-pascals.

b) Procédés discontinus à fluide en mouvement

Les procédés discontinus à fluide en mouvement sont des procédés qui permettent de purifier un produit par cristallisation en couche sur paroi froide à partir d'un milieu fondu en écoulement. Le plus important d'entre eux est le procédé MWB de Sulzer [HUN91]. L'installation représentée schématiquement sur la figure A-24 est un pilote monotube. Le cristalliseur industriel se compose d'un grand nombre de tubes placés dans une cuve. Le produit fondu circule à l'intérieur des tubes sous forme d'un film ruisselant sur la couche cristalline déjà formée. Une recirculation est opérée jusqu'à atteindre l'épaisseur de la couche solide souhaitée.

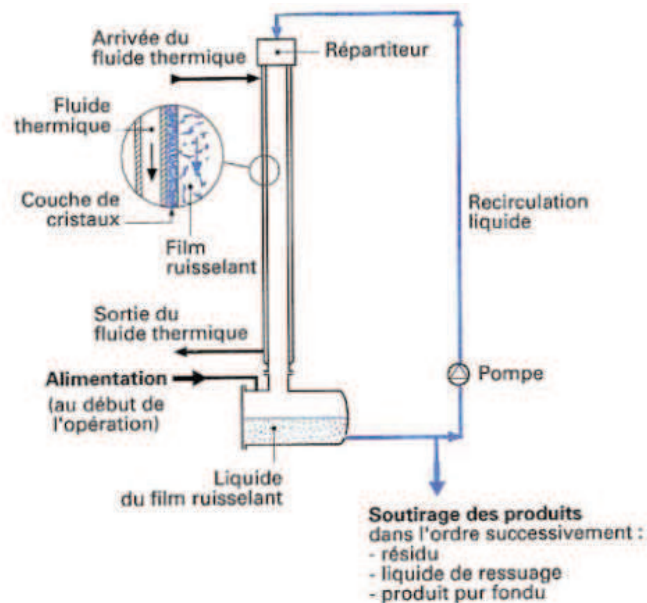


Figure A-24. Schéma de principe du cristalliseur MWB de Sulzer

A.III.2.4.2. Procédés continus

Les appareils continus sont utilisés pour les fortes capacités de production (plus de 100000t/an) mais leur dimensionnement reste à l'heure actuelle peu fiable. Les procédés continus industriels comportent généralement un cristalliseur raclé et une colonne de lavage qui est alimentée par la suspension cristalline éventuellement pré-concentrée par hydro-

cyclonage [KLE02]. Ci-dessous on cite les différents procédés continus existant dans la littérature.

Le procédé Phillips permet la purification du p-xylène à partir d'un mélange d'isomères [MAR91]. La colonne de lavage est une colonne sous pression pulsée. La suspension est alimentée en partie haute de colonne et le fondoir est placé en fond de colonne. Le principe du raffineur Phillips est illustré en figure A-25.

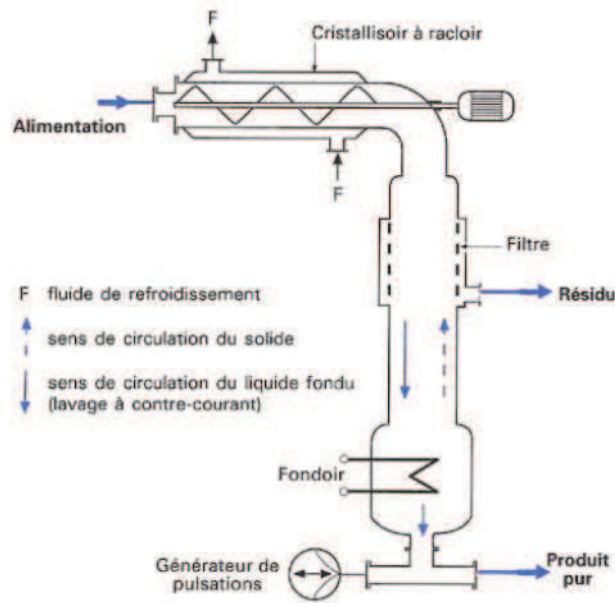


Figure A-25. Schéma de principe du raffineur continu Phillips

Le procédé TNO : son originalité réside dans la colonne de séparation et de lavage des cristaux. La figure A-26 présente cette colonne pour une suspension où les cristaux sont plus denses que la solution. Cette technologie est également appliquée dans le cas de la concentration par congélation (freeze concentration pour les anglo-saxons). Les flux d'écoulement dans la colonne de séparation/lavage sont alors inversés car la glace est moins dense que la solution. Les procédés de concentration par congélation sont très répandus dans l'agroalimentaire et ont notamment été mis au point pour concentrer les jus de fruits sans dégradation des propriétés organoleptiques. En revanche, on ne trouve pas trace dans la littérature d'application de cette technologie pour le dessalement d'eau de mer ou d'eau saumâtre.

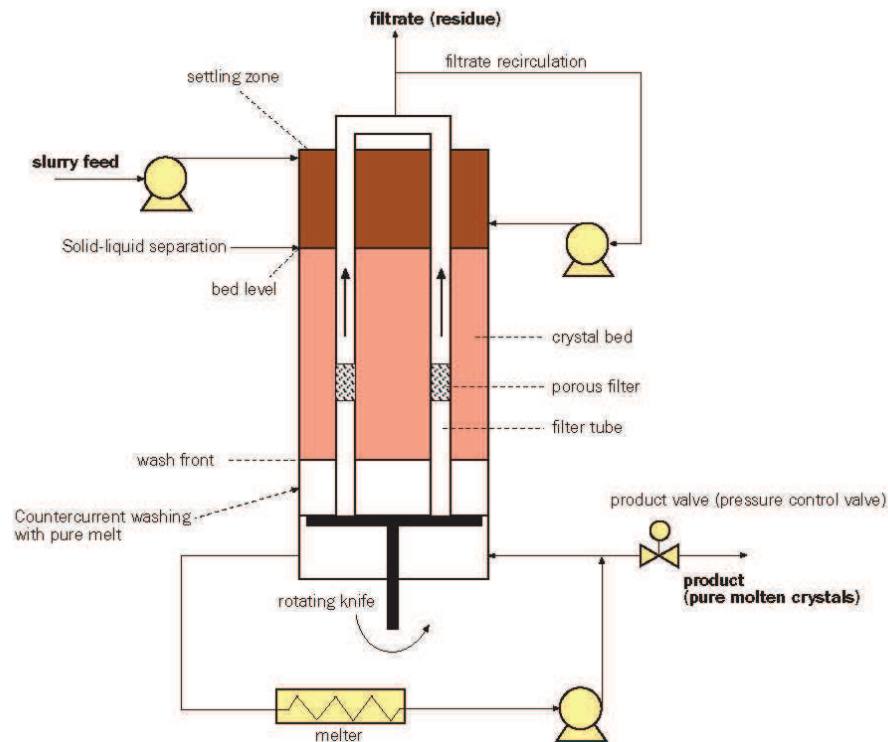


Figure A-26. Schéma du procédé TNO

Raffineur Brodie : Le raffineur Brodie, schématisé sur la Figure A-27 est constitué par trois refroidisseurs raclés horizontaux en cascade et d'une colonne de lavage verticale.

L'alimentation est introduite sous forme liquide et s'écoule vers les sections de récupération (RE) où elle est progressivement refroidie en formant des cristaux transportés à contre-courant du liquide par des vis hélicoïdales. Le résidu quitte l'appareil en tête et les cristaux sont séparés par décantation dans les sections de récupération. Amenés vers la section de raffinage (RA) par les vis, ils rencontrent une température de plus en plus élevée, ce qui provoque leur fusion progressive en commençant par les zones les plus impures.

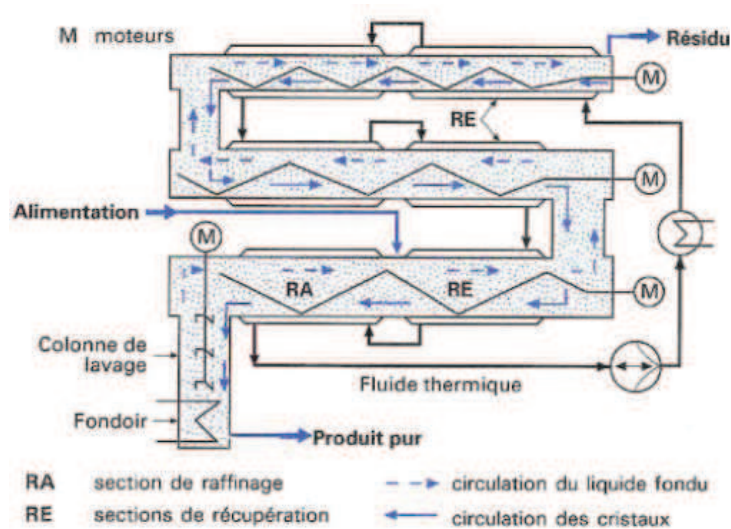


Figure A-27. Schéma de principe du raffineur continu Brodie

Dispositif de type Tambour (écailleuse) : Les tambours refroidisseurs rotatifs sont généralement employés pour refroidir, solidifier et écailler simultanément de manière continue l'alimentation liquide à cristalliser. Le tambour est immergé à une profondeur constante, réglé par un capteur de niveau, dans un bac qui contient le liquide à cristalliser. Un logiciel adapté la commande de la vitesse du tambour qui entraîne un film de liquide. Le film est refroidi et solidifié pendant le temps de contact entre le film et le tambour, il est ensuite décollé de la surface du tambour par un racleur. La surface du tambour est refroidie avec un liquide réfrigérant pulvérisé du côté intérieur du tambour à l'aide de pulvérisateurs [MAI58, SVA70]. Cette technique a été utilisée par Adrian [ADR04] pour le dessalement de l'eau de mer par congélation (cf. paragraphe A.III.1.3.2. et Figure A-22).

Procédé Bremband : ce Procédé est schématisé sur la Figure A-28. Il s'agit d'une technique continue et à contre courant de cristallisation en couche. La pièce principale de l'appareillage est une bande en acier inclinée selon un angle variable avec l'horizontale. L'équipement est couvert par une couverture (C). La bande est refroidie au moyen de quatre sections de refroidissement séparées, placées sous la bande du transporteur (Z1-Z4). Ces zones permettent d'obtenir un profil de température optimal sur la zone de cristallisation. Le liquide à congeler (T1) est injecté par l'intermédiaire d'une pompe (P1) en partie haute de la bande de cristallisation (F1). Adrian [ADR04] a recommandé ce procédé pour le traitement des eaux industrielles ou urbaines.

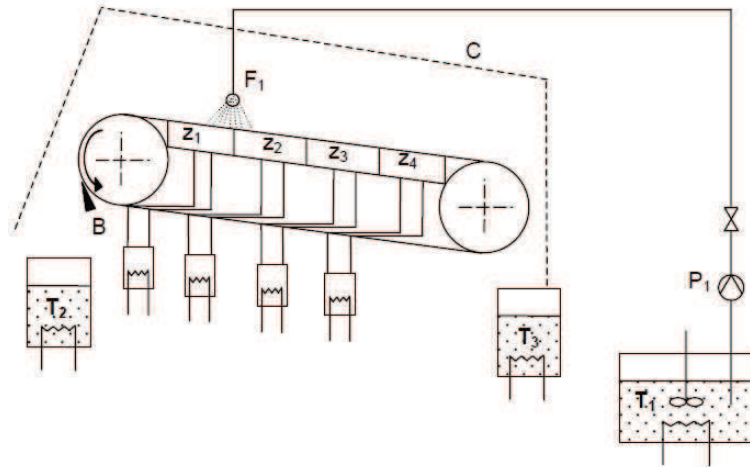


Figure A-28. Schématisation du procédé Bremband [ULR90]

A.III.2.4.3. Avantages et inconvénients du dessalement de l'eau de mer par congélation

La plupart des usines de dessalement utilisent des produits chimiques pour le pré-traitement de l'eau d'alimentation ainsi que le post-traitement de l'eau produite. La plupart des produits utilisés sont des agents biocides, antitartre, antisalissure et antimousse. Ils se retrouvent dans la saumure concentrée et sont généralement rejetés à la mer. [PNUE01].

Les usines de dessalement par distillation rejettent également dans le milieu marin des quantités importantes de métaux issus de la corrosion des installations, tels que le cuivre, le nickel, le fer, le chrome et le zinc. Ces métaux ne se trouvent pas à l'état d'ions libres mais forment des complexes minéraux et organiques qui sont adsorbés sur les matières en suspension et s'accumulent dans les sédiments [PNUE01].

Les procédés par congélation posent moins de problèmes de corrosion et d'entartrage que les procédés de distillation, car on travaille à des températures beaucoup plus basse.

L'osmose inverse utilise des membranes onéreuses et très sensibles au problème de colmatage, ce qui exige un prétraitement poussé de l'eau de mer. Le nettoyage des membranes peut engendrer un impact important sur l'environnement. Les membranes doivent être nettoyées chaque trois à six mois en fonction de la qualité de l'eau d'alimentation et du fonctionnement de l'usine [PNUE01].

En général, les procédés de dessalement sont très consommateurs d'énergie. Le dessalement par congélation peut théoriquement permettre un gain d'énergie par rapport à la distillation car l'enthalpie de fusion de la glace est sept fois plus faible que la chaleur de

vaporisation de l'eau. Toutefois, d'autres critères doivent être pris en compte dans l'étude économique. Madani [MAD90] a fait une comparaison économique des procédés de dessalement en fonction la taille de l'installation : l'installation de taille moyenne produit entre 100 et 200 m³/jour ; l'installation de grande taille produit plus de 200 m³/ jour. Les résultats ont montré que le procédé de congélation directe (DCFP, procédé non commercialisé) est le plus économique pour l'installation de taille moyenne (Tableau A-13) et le procédé de congélation directe par le butane (SRF) est le plus économique pour l'installation de grande taille (Tableau A-14). Le procédé DCFP est, par exemple, plus économique car il a un taux de production élevé, il consomme moins d'énergie et il ne nécessite pas de produits antitartres.

Tableau A-13. Comparaison des procédés de dessalement pour une installation de taille moyenne [MAD90]

| Procédés | OI | MVC | DCFP* |
|--|------|------|-------|
| Cout de construction (\$/ m ³) | 0,56 | 0,42 | 0,6 |
| Coût d'énergie (\$/ m ³) | 1,19 | 1,15 | 0,76 |
| Remplacement des membranes (\$/ m ³) | 0,37 | 0 | 0 |
| Produits chimiques (\$/ m ³) | 1,67 | 0,02 | 0 |
| Coût de l'eau (\$/ m ³) | 3,79 | 1,59 | 1,36 |

Tableau A-14. Comparaison des procédés de dessalement pour une installation de grande taille [MAD90]

| Procédés | OI | MSF | SRF* |
|--|------|------|-------|
| Cout annuel (\$/ m ³) | 0,43 | 0,56 | 0,41 |
| Coût d'énergie (\$/ m ³) | 0,40 | 0,7 | 0,435 |
| Remplacement des membranes (\$/ m ³) | 0,45 | -- | -- |
| Produits chimiques (\$/ m ³) | 0,15 | 0,1 | 0,01 |
| Coût de l'eau (\$/ m ³) | 1,53 | 1,51 | 0,955 |

Avec, * : procédé non commercialisé [MAD90];

OI : Osmose Inverse ;

MVC: distillation par compression mécanique des vapeurs ;

DCFP: Direct Contact Freezing Pilot (congélation directe) ;

MSF: distillation flash à étages multiples ;

SRF: Congélation directe par injection de butane.

Dans le procédé par congélation directe, l'eau produite peut toutefois être polluée par des traces de réfrigérant. Ce problème ne se pose plus si l'on travaille par congélation

indirecte. Mais dans ce cas, l'eau peut encore être polluée par de la saumure piégée entre les cristaux de glace et les conditions opératoires doivent être parfaitement maîtrisées. Enfin, les techniques de congélation, directe ou indirecte, qui conduisent à la formation de cristaux de glace en suspension posent des difficultés pour séparer la glace de la saumure résiduelle.

Les stratégies pour le succès commercial du procédé par congélation dans l'industrie de dessalement sont données par Shafiur [SHA07]. Cette technologie peut, de plus, permettre un stockage de frigories, si l'étape de congélation est couplée à un système de climatisation, par exemple. Le procédé par congélation pourrait enfin être couplé avec le procédé de l'osmose inverse pour le pré-traitement de l'eau de mer.

Conclusion

Le dessalement par congélation présente l'avantage d'avoir un impact environnemental faible : il permet de réduire les rejets de produits de corrosion, d'éviter d'avoir recours à des produits de prétraitement et n'engendre pas de rejets thermiques contrairement aux procédés par distillation. De plus, son coût d'exploitation pourrait même être inférieur à celui des procédés classiques de dessalement.

Il reste toutefois des problèmes techniques à résoudre. Si l'on travaille par SRF, l'eau peut être polluée par le réfrigérant. Si l'on produit des cristaux de glace en suspension, la séparation de la glace et de la saumure se fait au moyen de colonnes de séparation complexes (procédé TNO). Les procédés discontinus visant à développer la glace sous la forme d'une couche restant accrochée à la paroi froide sont alors beaucoup plus simples (procédé Proabd de Litwin ou MWB de Sulzer). Dans tous les cas, la glace est plus ou moins polluée par des inclusions de poches de solution et doit ensuite être purifiée par ressuage.

Nous avons choisi de travailler par congélation sur paroi froide en mode discontinu. La séparation entre la glace et la saumure concentrée est alors beaucoup plus simple et l'étape suivante de purification par ressuage peut également être conduite avec plus de maîtrise. Les résultats de l'étude de ce procédé sont présentés dans partie C de ce travail.

PARTIE B

**ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU DE
MER ET ETUDE DE L'EQUILIBRE
LIQUIDE-SOLIDE**

CHAPITRE I

Les différentes techniques d'analyse utilisées

Cinq techniques analytiques différentes ont pu être utilisées pour caractériser nos échantillons de solution (eau de mer, saumure, glace fondue, solutions synthétiques pour l'étude des équilibres solide-liquide...). Ce chapitre présente le principe de mesure de ces différentes techniques.

B.I.1. METHODES D'ANALYSES

B.I.1.1. Spectroscopie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit

La Spectroscopie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit (ICP-AES) du type Jobin Yvan ULTIMA2 (Figure B-1) est une technique analytique très sensible qui permet de mesurer la teneur de presque tous les éléments présents dans des solutions aqueuses.

Cet instrument a été utilisé pour analyser les éléments « majoritaires » de l'eau de mer de Rabat suivants : Cl, Na, Mg, S, K, Ca, Sr, Si, Al, Zn, Cu, Fe, Ba, As, Pb, Ag, Mn, Ni, Cr, Cd et Hg.

Son principe est basé sur un plasma d'argon (environ 10000K) qui échange son énergie avec les atomes présents dans la solution. En retournant à un état moins énergétique (désexcitation), ces atomes émettent des radiations de longueur d'onde caractéristique de l'élément.

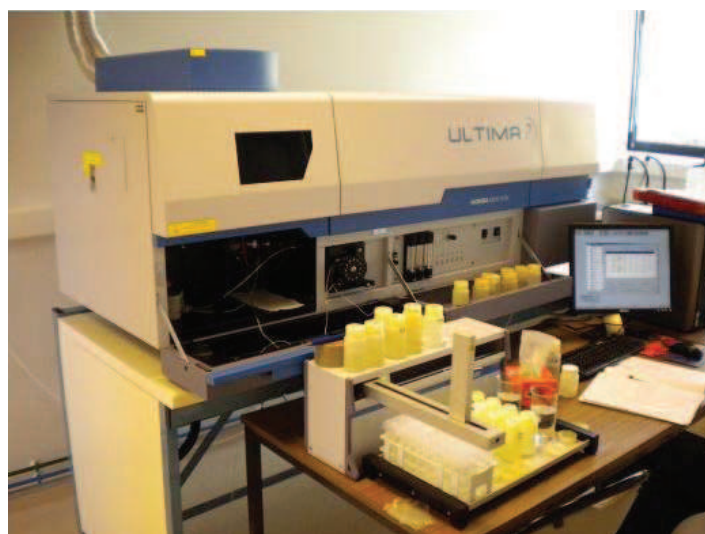


Figure B-1. Photo du Spectroscopie d'Emission Atomique Couplé à un Plasma Induit (ICP-AES) du type Jobin Yvan ULTIMA2 (UATRS-CNRST deRabat)

B.I.1.2. Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique de type Perkin Elmer 330 (Figure B-2) est un dispositif expérimental utilisé pour mesurer la concentration en ions Na^+ et Mg^{2+} . L'instrument se compose d'une lampe à cathode creuse, d'un brûleur et d'un nébuliseur, d'un monochromateur, d'un détecteur relié à un amplificateur qui transforme l'énergie lumineuse (photomultiplicateur) en énergie électrique et d'un dispositif d'acquisition. La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg. Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions enflamment alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs par des émissions atomiques de l'élément constituant la cathode creuse.



Figure B-2. Image du spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer (IUT chimie Lyon1)

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines. Le nébuliseur est utilisé pour l'aspiration de la solution au moyen d'un capillaire. À l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi) et la solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire. À la sortie, la solution est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes, et pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme

air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

B.I.1.3. Chromatographie ionique

La chromatographie ionique de type 792 Basic est basée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant. On injecte une très faible quantité de la solution à analyser, prélevée automatiquement dans un bécher de 50 à 100 ml. Les ions sont fixés sélectivement sur la colonne (diamètre interne 4 mm/longueur 15 mm). L'éluant circulant en permanence dans la colonne, les ions sont ensuite progressivement décrochés en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par un conductimètre à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité. On utilise des colonnes différentes pour analyser les anions et les cations. La Chromatographie Ionique est une méthode particulièrement bien adaptée à l'analyse des anions Cl^- et SO_4^{2-} .

B.I.1.4. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte de masse d'un produit en fonction de la température de chauffe, sous courant contrôlé d'azote. L'analyse gravimétrique ATG a été effectuée à l'aide de l'instrument NETZSCH TG 209 *FI Iris* (Figure B-3). La technique s'appelle aussi thermo-microbalance. L'appareil fonctionne dans une gamme de températures comprises entre 10°C (refroidissement par bain thermostaté) et 1000°C avec des vitesses de chauffe librement ajustables entre 0,001 °C/min et 100 °C/min. La température exacte de l'échantillon est détectée par un thermocouple en contact direct avec le creuset.

Tous nos essais ont été conduits sous courant contrôlé d'azote. L'appareil contient un passeur automatique pour 64 creusets échantillon. Pour des échantillons instables ou des échantillons avec des composants volatiles, un système automatique de perçage est disponible afin d'ouvrir le creuset scellé juste avant le début de la mesure. Le logiciel Proteus est utilisé pour la conduite et l'exploitation des mesures.

L'analyse ATG d'un solvate permet de déterminer la nature du solvant qui est perdu par effet thermique : solvant lié à la structure cristalline ou solvant adsorbé à la surface du cristal. Un solvant lié au réseau cristallin sera libéré brutalement avec la température alors qu'un solvant adsorbé à la surface du cristal s'échappera progressivement. L'étude de la

variation de la masse en fonction de la température permet théoriquement de calculer la stoechiométrie du solvant dans le solvate et permet donc de connaître le taux de solvation d'un composé.

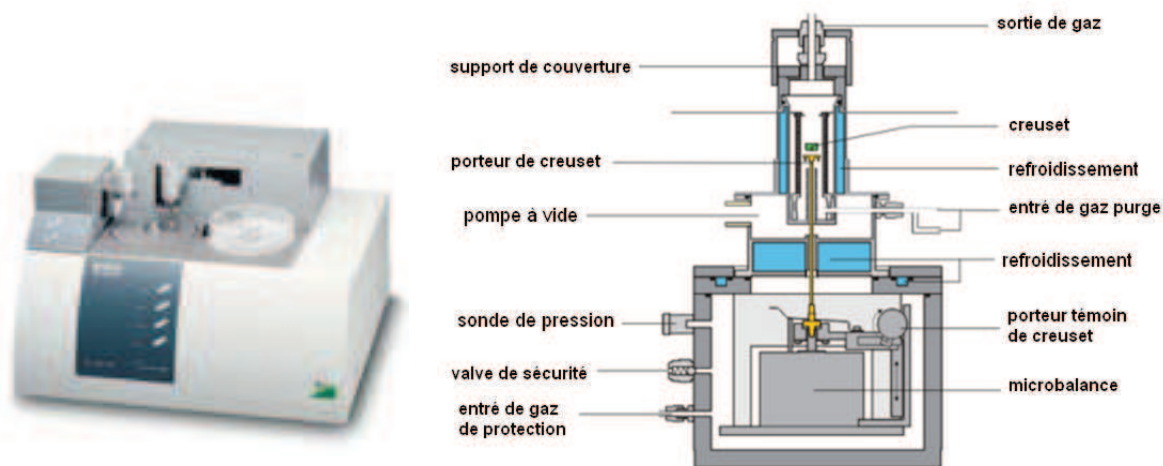


Figure B-3. Description de l'instrument de l'analyse thermogravimétrique NETZSCH TG 209 F1 Iris

B.I.1.5. Extraits secs à 100°C et 180°C

Les solutions à analyser sont introduites dans des vials (environ exactement 1 à 2 g de solution) et placées à l'étuve à 100°C (ou 180°C) pendant 12 heures. Les vials sont ensuite refroidis pendant 15 minutes dans un dessiccateur puis pesés le plus rapidement possible pour éviter la réhydratation des sels. Toutes les pesées sont effectuées sur une balance au 1/10^{ième} de mg. Les extraits secs à 100°C et 180°C sont calculés à l'aide des relations suivantes :

$$\text{Extrait sec à } 100^{\circ}\text{C (eng/kg)} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 1000 \quad (\text{B.1})$$

$$S = \text{Extrait sec à } 180^{\circ}\text{C (eng/kg)} = \frac{m_2' - m_0}{m_1 - m_0} \times 1000 \quad (\text{B.2})$$

Où m_0 , m_1 , m_2 et m_2' représentent respectivement la masse du vial vide, la masse du vial avec la solution, la masse du vial avec l'extrait sec à 100°C et la masse du vial avec l'extrait sec à 180°C. L'erreur absolue maximale de la mesure de l'extrait sec liée à la précision des pesées est de l'ordre de 0,1 à 0,2g/kg.

CHAPITRE II

Compositions et salinités des eaux de mer de Rabat, Nice et Marseille

Nos analyses ont porté sur des échantillons d'eaux de mer de Rabat (océan Atlantique) et de Nice et Marseille (mer Méditerranée). Ces échantillons ont été prélevés par nos soins et filtrés sur simple papier filtre pour éliminer les matières solides en suspension.

B.II.1. COMPOSITION ET MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU DE MER DE RABAT

La masse volumique de l'eau de mer de Rabat a été mesurée à l'aide d'une fiole jaugée de 100 ml. A 20°C, nous avons trouvé : $\rho=1,0254\pm 0,0003$ kg/l.

La composition de l'eau de mer de Rabat a été analysée par ICP-AES. Le tableau B-1 regroupe les teneurs mesurées pour les principaux éléments. Ces mesures amènent les remarques suivantes:

- ✓ l'ensemble des éléments Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ et Ca^{2+} représentent plus de 99,9% de la masse totale de substances dissoutes dans l'eau de mer ;
- ✓ les éléments Na^+ et Cl^- représentent 84,54% en moyenne de la masse totale de substances dissoutes pour l'eau de mer de Rabat;
- ✓ en appliquant la relation A-1 (relation empirique liant la salinité d'une eau de mer à sa teneur en halogènes ou « chlorinité »), et en considérant uniquement la concentration en chlorures (convertie en g/kg avec la masse volumique), on trouve que la salinité de l'eau de mer de Rabat est dans l'intervalle [34,843 g/kg ; 35,642 g/kg] et correspond à une valeur moyenne de $35,2\pm 0,4$ g/kg ;
- ✓ en sommant les concentrations de l'ensemble des espèces considérées dans le tableau B-1, on trouve que la salinité de l'eau de mer de Rabat est dans l'intervalle [34,117 g/kg ; 37,025 g/kg] et correspond à une valeur moyenne de $35,6\pm 1,5$ g/kg (après conversion des concentrations en g/kg avec la masse volumique).

Tableau B-1. Composition de l'eau de mer de Rabat de masse volumique 1,0254 kg/l à 20°C.

| | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------|
| Eléments | Cl | Na | Mg | S | K | Ca | Sr |
| Concentration (mg/l) | 19776,90-20230,50 | 10276,91-11336,11 | 1277,22-1325,12 | 831,9026-1290,21 | 913,8921-954,5174 | 233,602-239,543 | 5,38-5,04 |
| Eléments | Si | Al | Zn | Cu | Fe | Ba | As |
| Concentration (mg/l) | 0,083-0,052 | 0,059-0,007 | 0,0149-0,0090 | 0,009-0,003 | 0,008-0,002 | 0,0062-0,0031 | 0,004-0,003 |
| Eléments | Pb | Ag | Mn | Ni | Cr | Cd | Hg |
| Concentration (mg/l) | 0,008-0,004 | 0,0048-0,0016 | 0,005-0,001 | 0,0035-0,0014 | ≤0,0006 | ≤0,0003 | ≤0,0049 |

Les eaux de mer de Nice et Marseille n'ont pas été analysées par cette technique. L'analyse de l'eau de la mer Méditerranée a toutefois été rapportée dans la littérature (cf. tableau A-2). La mesure de la masse volumique de l'eau de mer de Nice a donné : $\rho=1,0263\pm 0,0003$ kg/l à 20°C.

B.II.2. RELATION ENTRE L'EXTRAIT SEC A 100°C ET L'EXTRAIT SEC A 180°C

Pour trouver une relation entre l'extrait sec à 100°C et l'extrait sec à 180°C, les eaux de mer de Rabat, Marseille, Nice, ainsi que des solutions d'eau de mer de Rabat diluées et concentrées ont été utilisées. A chaque fois, les extraits secs à 100°C et 180°C ont été effectués sur le même échantillon de solution. Dans un premier temps, les vials contenant la solution à analyser ont ainsi été placés à l'étuve à 100°C pendant 12 heures, puis ils ont été pesés, après un refroidissement de 15 min dans un dessiccateur, pour obtenir l'extrait sec à 100°C. Les mêmes vials ont ensuite été remis à l'étuve, réglée cette fois à 180°C, pendant à nouveau 12h, puis ont été pesés, suivant le même protocole que précédemment, pour donner l'extrait sec à 180°C.

Les résultats de cette série de mesure sont reportés dans le tableau B-2 et sont représentés sur la figure B-4. La régression a été calculée à partir des points obtenus avec l'eau de mer de Rabat. Les points relatifs aux eaux de mer de Marseille et Nice sont proches de la droite.

Tableau B-2. Extraits secs à 100°C et 180°C pour les eaux de mer de Rabat, Marseille et Nice et pour différentes solutions préparées à partir d'eau de mer de Rabat.

| Solution | Extrait sec à 100°C (g/kg) | Extrait sec à 180°C |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------|
| Eau de mer de Rabat | 43,017 | 37,638 |
| Eau de mer de Marseille | 42,851 | 38,661 |
| Eau de mer de Nice | 44,885 | 39,082 |
| | 44,591 | 38,944 |
| Eau de mer de Rabat diluée | 0,366 | 0,330 |
| | 0,440 | 0,410 |
| | 0,553 | 0,462 |
| | 0,615 | 0,560 |
| | 1,130 | 1,050 |
| | 2,060 | 1,900 |
| | 2,427 | 2,293 |
| | 2,460 | 2,260 |
| | 3,300 | 3,246 |
| | 3,647 | 3,308 |
| | 5,172 | 4,748 |
| | 7,184 | 6,468 |
| | 8,734 | 8,155 |
| | 9,224 | 8,365 |
| | 9,228 | 8,219 |
| | 9,253 | 8,319 |
| | 9,551 | 8,880 |
| | 17,750 | 14,730 |
| | 19,390 | 18,230 |
| | 19,560 | 18,220 |
| 20,270 | 18,900 | |
| 20,350 | 19,620 | |
| 20,460 | 18,690 | |
| 20,720 | 18,900 | |
| 20,880 | 17,750 | |
| 21,410 | 20,820 | |
| 21,490 | 17,870 | |
| 23,260 | 18,530 | |
| Eau de mer de Rabat concentrée | 45,756 | 42,371 |
| | 46,465 | 41,715 |
| | 46,419 | 43,154 |
| | 46,706 | 42,531 |
| | 47,217 | 41,858 |
| | 47,467 | 43,816 |
| | 47,596 | 42,281 |
| | 49,336 | 44,405 |
| | 47,883 | 42,553 |
| | 50,389 | 44,452 |
| 51,175 | 45,481 | |
| 51,429 | 46,078 | |

La relation entre l'extrait sec à 180°C (S) et l'extrait sec (ES) à 100°C pour des solutions préparées à partir d'eau de mer de Rabat, est donnée par:

$$S \text{ (g/kg)} = 0,8941 \text{ ES à } 100^\circ\text{C} + 0,082 \quad (\text{B.1})$$

La perte en eau entre 100 et 180°C est vraisemblablement liée à la déshydratation des trois sels hydratés, ($\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) : la bischofite ($\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) se décompose à 116°C, le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) se transforme en plâtre ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) à 128°C et l'epsomite ($\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) perd six de ses sept molécules d'eau à 150°C (cf. [HEU88] et § A.I.1.3). Même s'il reste a priori encore quelques formes faiblement hydratées à 180°C, nous avons considéré, par la suite, que la mesure de l'extrait sec à 180°C nous permettait d'évaluer la salinité des eaux de mer ou des solutions obtenues à partir de l'eau de mer avec une précision suffisante. La relation (B.1) est d'ailleurs très proche de la relation (A.2), rapportée dans la littérature [HEU88], et qui donne la salinité (mesurée par différentes méthodes et notamment par un salinomètre) en fonction de l'extrait sec à 105°C.

De plus, la cinétique de reprise d'humidité des extraits secs dans l'air ambiant n'est pas très rapide, comme le montre la figure B-5. Les pesées des extraits secs peuvent donc être réalisées avec précision.

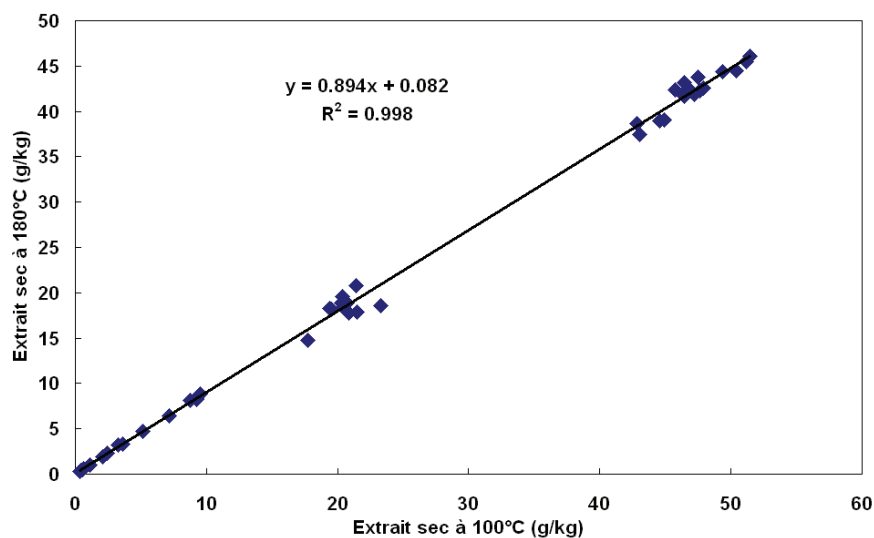


Figure B-4. Relation entre l'extrait sec à 180°C et l'extrait sec à 100°C

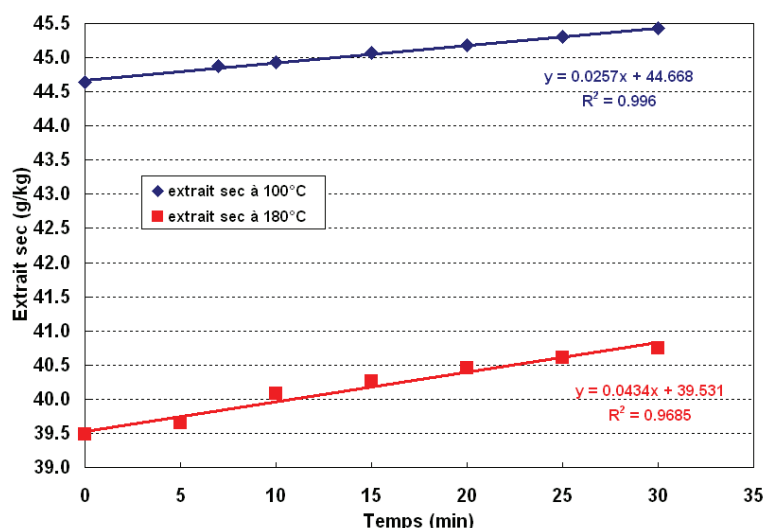


Figure B-5. Cinétique de reprise d'humidité dans l'air ambiant des extraits secs obtenus à 100°C et à 180°C

B.II.3. ANALYSE ATG DES EAUX DE MER DE RABAT, MARSEILLE ET NICE

Les mesures ont été effectuées en appliquant le protocole suivant :

- Creuset en alumine pour recevoir l'échantillon;
- Echantillon maintenu durant toute l'analyse sous un flux d'Azote avec un débit de 20 ml/min;
- Programmation en température :
 - Dynamique : 20 → 100°C : 2°C/min ;
 - Statique : 100°C : 30 min ;
 - Dynamique : 100 → 180°C : 2°C/min
 - Statique : 180°C : 30 min

Les analyses gravimétriques pour l'eau de mer de Rabat, Marseille et Nice sont présentées respectivement sur les figures B-6 à B-8. Les figures montrent que les pertes de masse à l'issue du palier de 30 min à 100°C sont respectivement de l'ordre de 95,62%, 95,45% et 95,72% par rapport à la masse initiale d'eau de mer. L'augmentation de la température à 180°C conduit, après le nouveau palier de 30 min, à des pertes en eau égales à respectivement 96,33%, 96,23% et 96,25% pour les eaux de mer de Rabat, Marseille et Nice. Le tableau B-3 récapitule les extraits secs correspondants à ces pertes de masse. On retrouve des valeurs voisines de celles obtenues par les mesures directes des extraits secs à l'étuve.

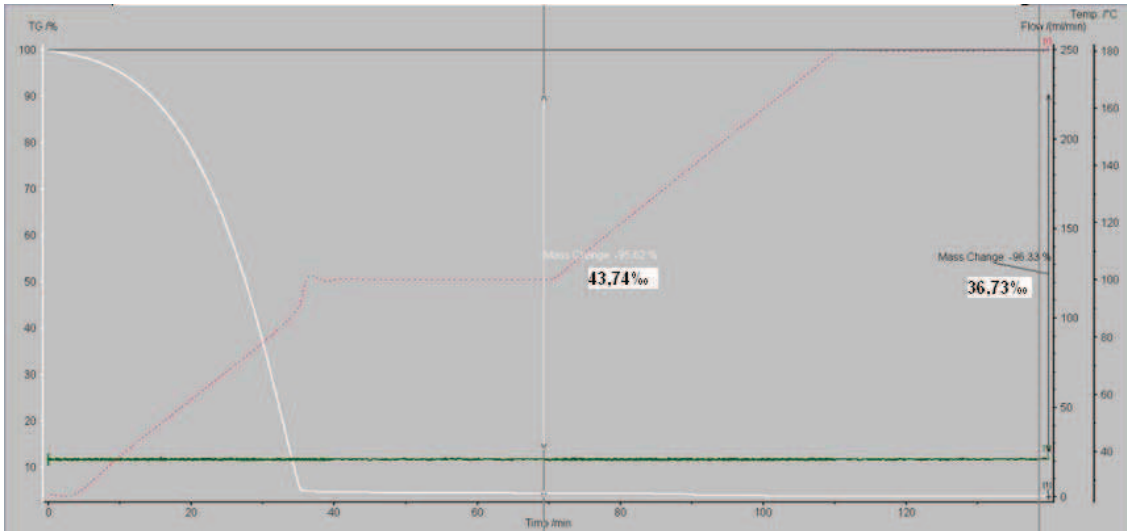


Figure B-6. Analyse gravimétrique ATG de l'eau de mer de Rabat

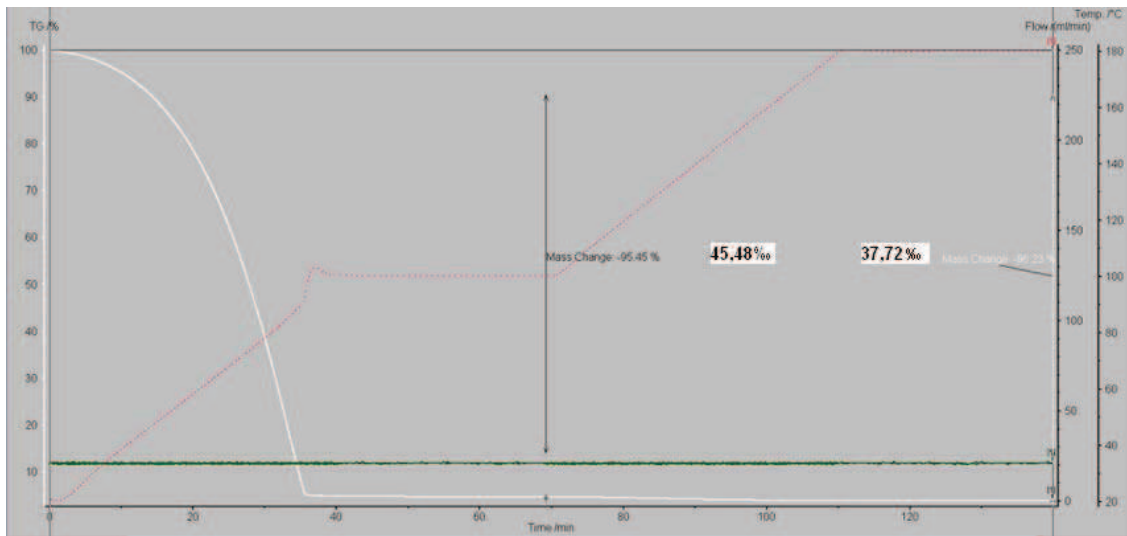


Figure B-7. Analyse gravimétrique ATG de l'eau de mer de Marseille

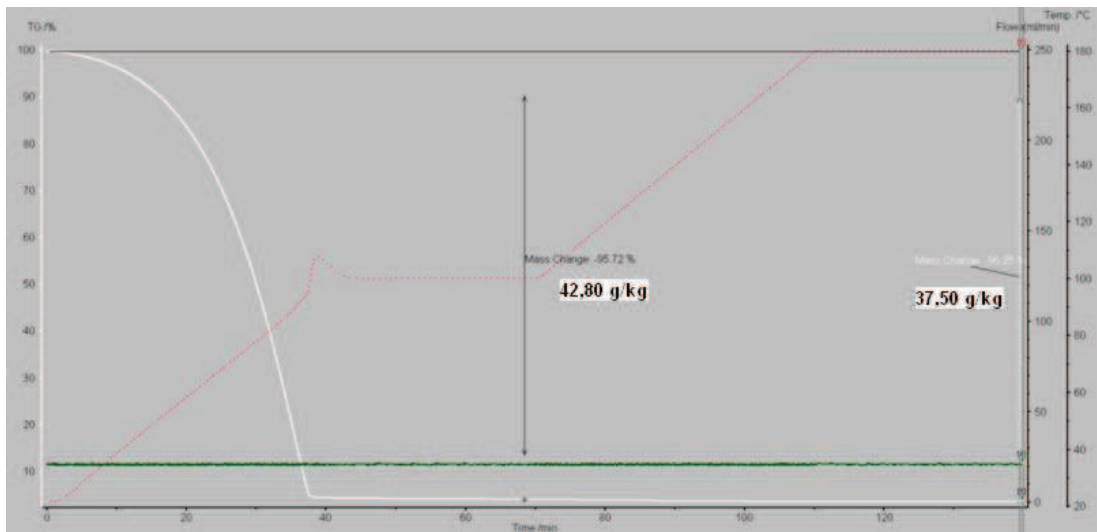


Figure B-8. Analyse gravimétrique ATG de l'eau de mer de Nice

Tableau B-3. Comparaison des extraits secs à 100°C et 180°C obtenus avec l'étuve et par ATG

| Eau de mer | Extraits secs dans l'étuve | | Extraits secs par ATG | |
|------------|----------------------------|---------|-----------------------|---------|
| | à 100°C | à 180°C | à 100°C | à 180°C |
| Rabat | 43,0 | 37,6 | 43,7 | 36,7 |
| Marseille | 42,9 | 38,7 | 45,5 | 37,7 |
| Nice | 44,7 | 39,0 | 42,8 | 37,5 |

B.II.4. COMPARAISON DE LA MESURE DE LA SALINITE PAR LES DIFFERENTES METHODES

Le tableau B-4 compare les salinités des eaux de mer de Rabat, Marseille et Nice mesurées par les différentes méthodes. Pour les compositions des eaux de mer de Marseille et de Nice, nous avons considéré la composition de la Mer Méditerranée à Toulon donnée dans la littérature [KAD07]. Les extraits secs à 180°C, obtenus par mesure directe et par ATG, sont assimilés à la salinité.

On retrouve que la salinité de l'eau de la Mer Méditerranée est supérieure à celle l'Océan Atlantique. Les salinités par ATG sont peu précises, compte tenu de la très faible masse résiduelle de sels à 180°C. Les salinités par mesure directe de l'extrait sec à 180°C semblent être un peu surestimées. Cette technique sera néanmoins privilégiée dans la suite de notre travail compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre.

Tableau B-4. Salinité obtenue par la somme totale des concentrations des espèces (convertie en g/kg), la Chlorinité, la mesure de l'extrait sec à 180°C et l'analyse gravimétrique ATG à 180°C pour les eaux de mer de Nice et de Marseille (Méditerranée) et pour l'eau de mer de Rabat (Océan Atlantique)

| Eau de mer | Salinité (g/kg) Évaluée à partir de | | | |
|------------|--|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | la masse totale des espèces | la chlorinité (rel. A.1) | l'extrait sec à 180°C | l'Analyse par ATG à 180°C |
| Rabat | 35,6±1,5 | 35,2±0,4 | 37,64±0,15 | 36,7 |
| Marseille | [KAD07] 38,1±1,5 | 38,8±1,8 | 38,7±0,2 | 37,7 |
| Nice | [KAD07] 38,1±1,5 | 38,8±1,8 | 39,0±0,2 | 37,5 |

CHAPITRE III

Etude thermodynamique des équilibres liquide-solide des systèmes synthétiques et de l'eau de mer

La modélisation thermodynamique des solutions salines est importante car elle permet de comprendre et de prévoir les interactions diverses entre les éléments chimiques dissous et les autres phases. Dans ce chapitre, nous testons la validité du modèle thermodynamique de Pitzer pour prédire l'équilibre liquide-solide de solutions salines aqueuses synthétiques et de l'eau de mer.

Dans un premier temps, nous présenterons le montage expérimental développé pour l'étude. Ensuite, nous comparerons les résultats expérimentaux avec ceux prédits par le modèle de Frezchem (cf. §A.II.2.5.), adapté du modèle de Pitzer.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets des imputés majoritaires de l'eau de mer sur l'équilibre liquide-glace entre la glace et la solution dans une gamme de salinités comprises entre 5 g/kg et 120 g/kg.

B.III.1. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL ET DU MODE OPERATOIRE

L'étude expérimentale a porté sur l'équilibre liquide-solide de l'eau de mer et de trois systèmes synthétiques contenant les imputés majoritaires de l'eau de mer ($\text{H}_2\text{O-NaCl}$, $\text{H}_2\text{O-NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{H}_2\text{O-NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$). La gamme de salinités étudiée va de 5 g/kg à 100g/kg et la gamme de températures s'étend de 0 à -6 °C.

La figure B-9 présente le montage expérimental utilisé pour l'étude des équilibres liquide-solide.

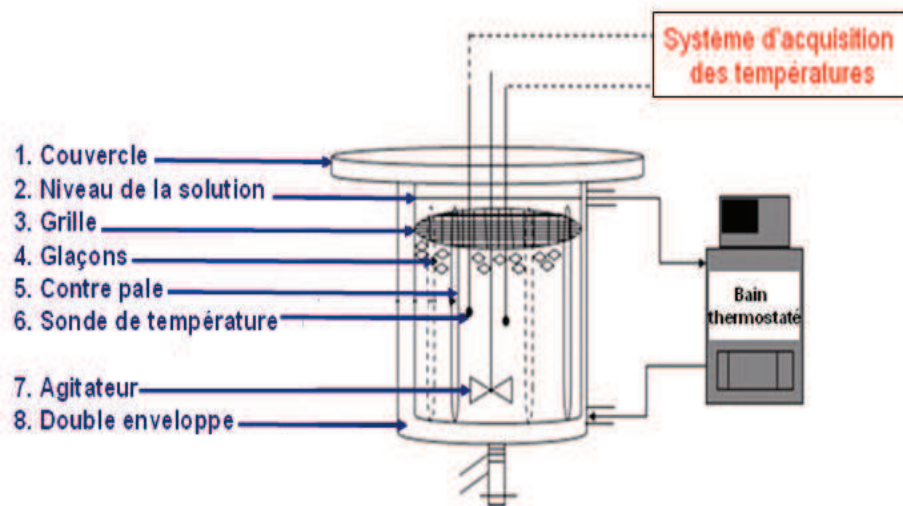


Figure B-9. Montage expérimental utilisé pour l'étude de l'influence des impuretés majoritaires de l'eau de mer sur l'équilibre liquide-solide

Le montage se compose d'une cuve agitée double enveloppée reliée à un bain thermostaté. Une grille (3) placée à l'intérieur de la cuve permet de maintenir les glaçons (4) parfaitement immergés dans la solution (2).

La solution de composition connue est refroidie dans la cuve puis stabilisée à la température souhaitée. On introduit alors une masse d'environ 100g de glaçons dans la solution. Le couple concentration initiale – température est choisi de telle sorte qu'une fraction des glaçons fonde pour atteindre les conditions d'équilibre. Des tests préliminaires ont montré que l'équilibre était largement atteint après 4 h. Un palier à température constante de 4 h a donc été systématiquement appliqué pour chacun des points expérimentaux. A l'issue du palier en température, un échantillon de solution est prélevé à l'aide d'une pipette dont l'extrémité est recouverte d'un papier filtre afin d'aspirer la solution à l'équilibre sans la phase solide. Dans certains cas, un second point d'équilibre a ensuite été réalisé à une température légèrement plus élevée. Ce nouvel état d'équilibre était donc également atteint par fusion partielle des glaçons encore présents. Dans de rares cas, la température a été légèrement abaissée ; le nouvel état d'équilibre était alors atteint par croissance des glaçons. Les cheminements suivis pour atteindre chaque point d'équilibre sont indiqués par des flèches dans les tableaux récapitulatifs donnés en annexe C.

Les échantillons de solution prélevés ont été analysés par différentes méthodes :

- ✓ extrait sec à 100°C pour la salinité des solutions synthétiques et à 180°C pour la salinité des solutions d'eau de mer (2 extraits secs réalisés systématiquement pour chaque échantillon),
- ✓ spectroscopie d'absorption atomique, pour le dosage des ions Na^+ et Mg^{2+} ,

- ✓ chromatographie ionique, pour le dosage des ions Cl^- et SO_4^{2-} .
- ✓ spectroscopie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit (ICP-AES), a priori pour le dosage de toutes les espèces.

B.III.2. ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE DU SYSTEME $\text{NaCl-H}_2\text{O}$

L'étude de ce système très connu a principalement été conduite pour valider le montage expérimental. Le système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ a en effet largement été étudié dans la littérature [SPE90, MAR95, LIN65]. Le tableau 5 de l'annexe C regroupe les valeurs de salinité obtenues expérimentalement et calculées par le modèle de Frezchem/Pitzer à l'équilibre glace/solution. Rappelons que la salinité des saumures $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ est simplement donnée par la mesure de l'extrait sec à 100°C , vu qu'aucun problème d'hydrates ne se pose avec ce système simple. La figure B-10 permet de faire la comparaison entre les salinités expérimentales et calculées. L'écart absolu moyen et l'erreur relative moyenne entre les valeurs expérimentales et calculées sont respectivement de $0,412 \text{ g/kg}$ et de $0,69\%$. On constate donc que le modèle thermodynamique de Frezchem/Pitzer décrit fidèlement l'équilibre glace-solution du système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ dans l'intervalle de température étudié ($-6 \leq T \leq 0^\circ\text{C}$). D'autre part ces résultats ont permis de montrer que le montage expérimental était fiable, et l'étude a donc pu être élargie aux autres systèmes plus complexes.

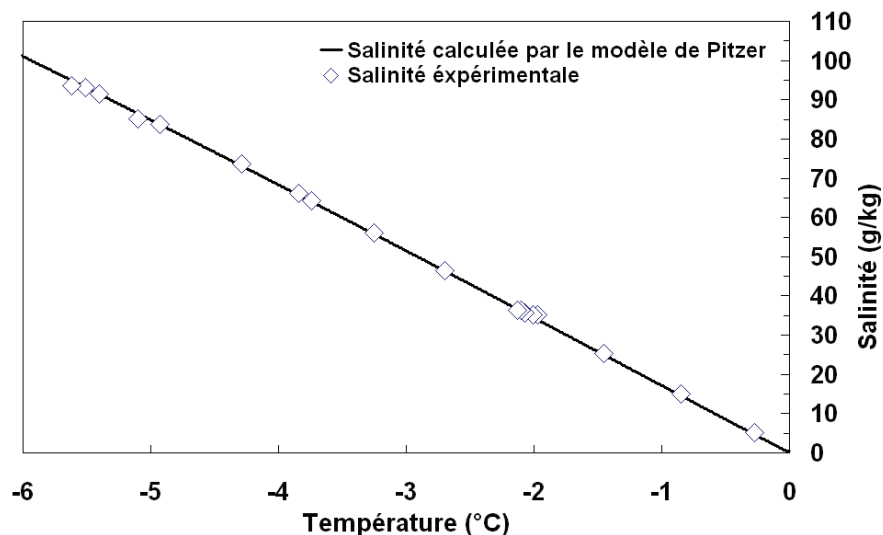


Figure B-10. Equilibre liquide solide du système $\text{H}_2\text{O-NaCl}$

B.III.3. ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE

DU SYSTEME $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

L'équilibre de ce système a été étudié pour les trois ratios massiques initiaux suivants : $2[\text{NaCl}]=[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, $[\text{NaCl}]=[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ et $[\text{NaCl}]=6[\text{Na}_2\text{SO}_4]$. La salinité des solutions à

l'équilibre a été dosée par extrait sec et les concentrations des différents éléments ont été mesurées par ICP-AES. Toutefois, seule la mesure de la concentration en SO_4^{2-} a pu être exploitée. Les figures B-11 et B-12 présentent les salinités et les concentrations en SO_4^{2-} mesurées en fonction de la température, pour les trois ratios globaux étudiés, et comparent les valeurs mesurées aux valeurs calculées par le modèle de Frezchem/Pitzer. Les valeurs numériques sont regroupées dans les tableaux 6 et 7 de l'annexe C.

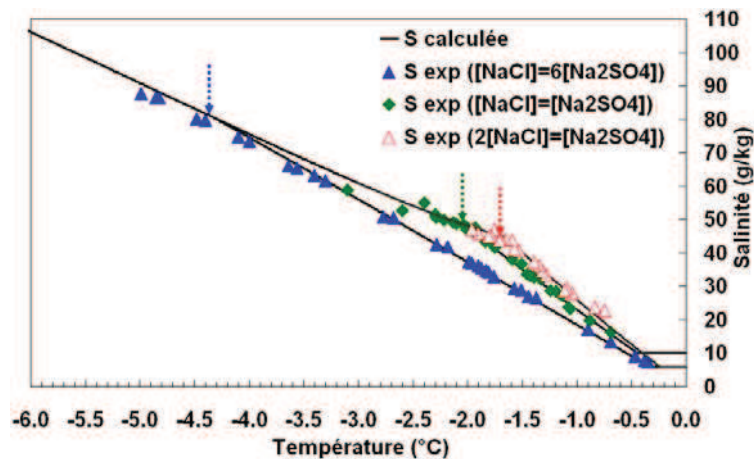


Figure B-11. Salinités expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-solide pour le système (Na, Cl, SO_4 , H_2O)

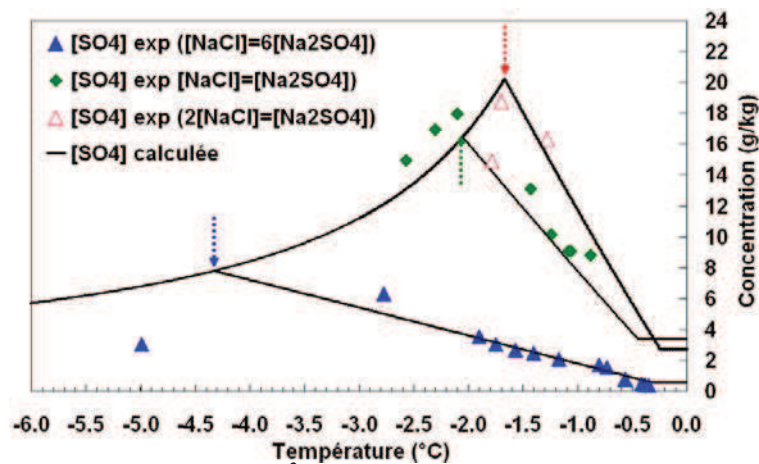


Figure B-12. Concentrations de SO_4^{2-} expérimentales et calculées de l'équilibre liquide-solide pour le système (Na, Cl, SO_4 , H_2O)

La figure B-11 montre qu'aux températures élevées, la glace est la seule phase solide présente. La discontinuité, repérée par une flèche sur chacune des courbes, correspond à la température d'apparition des cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($T = -1,59^\circ\text{C}$ pour le ratio $2[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4]$, $T = -1,94^\circ\text{C}$ pour le ratio $[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4]$ et $T = -4,4^\circ\text{C}$ pour le ratio $[\text{NaCl}] = 6[\text{Na}_2\text{SO}_4]$). En delà de ce point, deux phases solides coexistent et la courbe devient une ligne cotectique. Pour chacun des trois ratios, la présence d'une phase solide blanche en

suspension avec les glaçons a également été observée visuellement dans tous les essais conduits en dessous de cette température. La figure B-12 confirme l'apparition des cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ par la diminution de la concentration en SO_4^{2-} en solution. Plus la fraction en Na_2SO_4 initiale est importante, plus la température d'apparition des cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ est élevée. Les lignes cotectiques finissent logiquement par se rejoindre. Considérons la courbe correspondant à la proportion initiale la plus forte en Na_2SO_4 (ratio initial : $[\text{NaCl}]/[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,5$) : le dépôt progressif de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ entraîne une augmentation du ratio $[\text{NaCl}]/[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ en solution, pour atteindre $[\text{NaCl}]/[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1$ à $T=-1,94^\circ\text{C}$ et $[\text{NaCl}]/[\text{Na}_2\text{SO}_4]=6$ à $T=-4,4^\circ\text{C}$.

Les courbes de la figure B-11 et les valeurs reportées dans les tableaux 6 et 7 de l'annexe C montrent également que les salinités expérimentale et calculée sont en bon accord. L'écart absolu moyen et l'erreur relative moyenne sont respectivement de 1,03 g/kg et de 2,18%. Le modèle thermodynamique de Frezchem/Pitzer décrit donc bien les équilibres liquide-solide du système $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ entre 0°C et -6°C . En particulier, il est capable de prédire avec précision l'apparition de la deuxième phase solide $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

B.III.4. ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE

DU SYSTEME $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

L'équilibre du système $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a été étudié pour les trois ratios massiques globaux suivants: $2,5[\text{NaCl}]=[\text{Na}_2\text{SO}_4]=[\text{MgSO}_4]$, $[\text{NaCl}]=[\text{Na}_2\text{SO}_4]=[\text{MgSO}_4]$ et $[\text{NaCl}]=10[\text{Na}_2\text{SO}_4]=10[\text{MgSO}_4]$. Les salinités des solutions à l'équilibre ont été mesurées par extrait sec à 100°C . Les concentrations en SO_4^{2-} et en Cl^- de ces solutions à l'équilibre ont été dosées par chromatographie ionique. Les concentrations en Na^+ et en Mg^{2+} ont été analysées par spectroscopie d'absorption atomique. La figure B-13 compare l'évolution de la salinité expérimentale en fonction de la température avec celle calculée par le modèle de Frezchem/Pitzer pour les trois ratios globaux étudiés. Les valeurs numériques des salinités sont regroupées dans les tableaux 8 et 9 de l'annexe C.

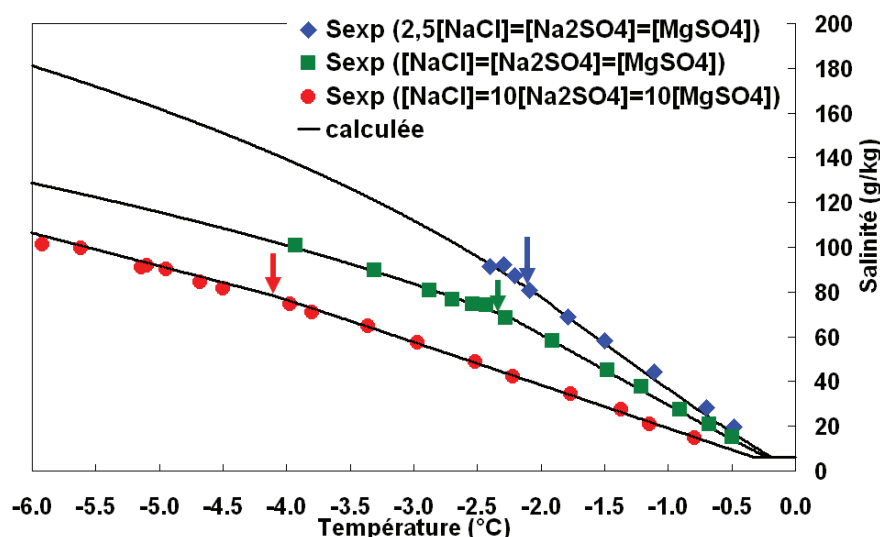


Figure B-13. Salinités expérimentales et calculées (ligne) de l'équilibre liquide-solide pour le système (Na, Mg, Cl, SO₄, H₂O)

La figure B-13 montre que les cristaux de Na₂SO₄·10H₂O sont présents en suspension avec les cristaux de glace en dessous de $T = -2,09^\circ\text{C}$ pour le ratio global $2,5[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{MgSO}_4]$, de $T = -2,54^\circ\text{C}$ pour le ratio global $[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{MgSO}_4]$ et de $T = -4,50^\circ\text{C}$ pour le ratio global $[\text{NaCl}] = 10[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10[\text{MgSO}_4]$. Les observations visuelles ont également révélé la présence d'une phase solide blanche en suspension avec les glaçons en dessous de ces températures. Les lignes cotectiques, qui correspondent à l'équilibre entre les deux phases solides et la solution, ne se rejoignent pas. Les proportions en Mg²⁺ et en SO₄²⁻ dans la solution restent en effet différentes, d'une ligne cotectique à l'autre. Les figures B-14 à B-16 donnent l'évolution des concentrations de chacun des éléments présents en solution pour les trois ratios globaux étudiés. Ces évolutions confirment l'apparition de cristaux de Na₂SO₄·10H₂O. Les expériences mettent ainsi en évidence une diminution ou une augmentation plus faible de la concentration en Na⁺ et en SO₄²⁻ en dessous de la température d'apparition des cristaux de Na₂SO₄·10H₂O. Dans le même temps, les concentrations en Cl⁻ et Mg²⁺ augmentent plus rapidement à partir de ce point, lorsque la température continue d'être abaissée.

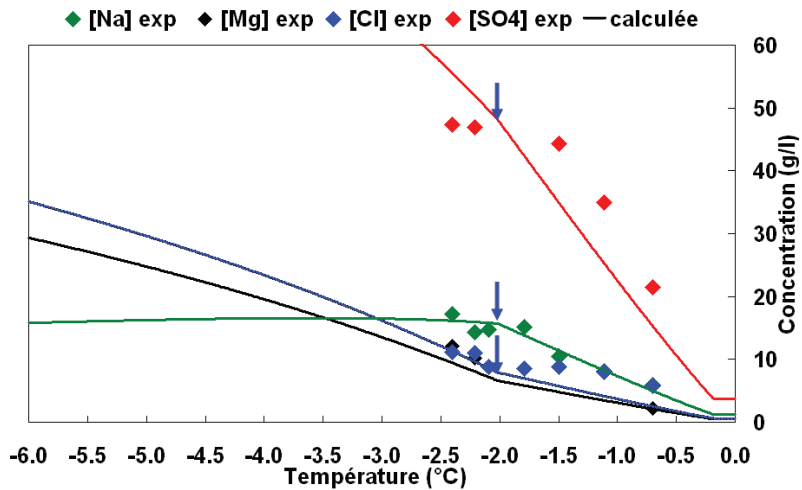


Figure B-14. Concentration de [Na], [Mg], [Cl] et [SO₄] expérimentale et calculées (lignes) de l'équilibre liquide-solide pour le ratio $2,5[NaCl]=[Na_2SO_4]=[MgSO_4]$

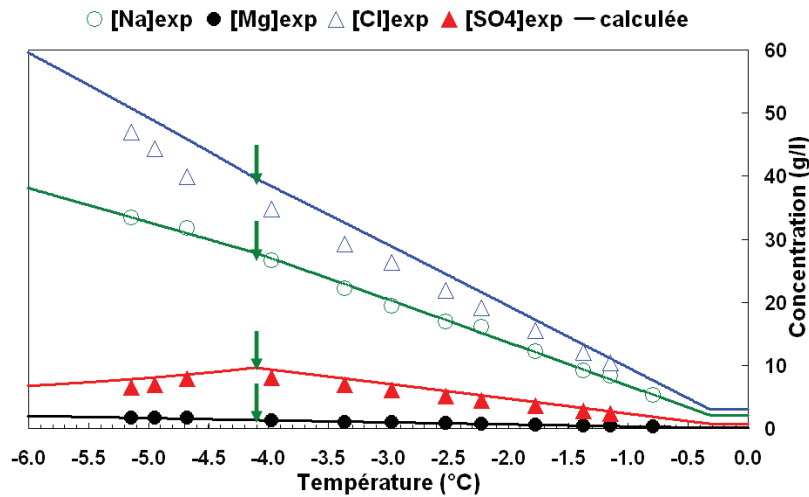


Figure B-15. Concentration de [Na], [Mg], [Cl] et [SO₄] expérimentale et calculées (lignes) de l'équilibre liquide-solide pour le système $[NaCl]=10[Na_2SO_4]=10[MgSO_4]$

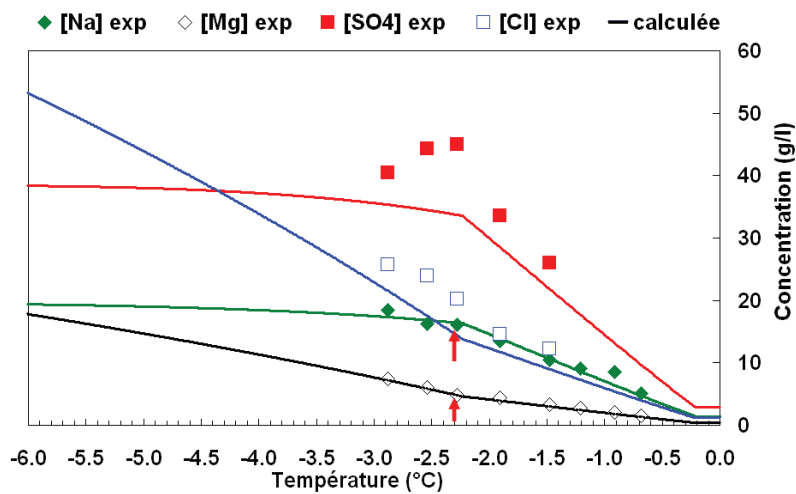


Figure B-16. Concentration de [Na], [Mg], [Cl] et [SO₄] expérimentale calculées (lignes) de l'équilibre liquide-solide pour le système $[NaCl]=[Na_2SO_4]=[MgSO_4]$

La figure B-13 montre que l'écart entre les salinités expérimentales et calculées est faible : l'écart absolu moyen et l'erreur relative moyenne sur la salinité sont respectivement de 1,3g/kg et de 2,42%. Les figures B-14 à B-16 font également apparaître un bon accord entre les concentrations en Na^+ et en Mg^{2+} calculées et mesurées. Ces résultats montrent que le modèle de Frezchem/Pitzer décrit avec précision l'équilibre liquide/solide du système complexe $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Les écarts plus importants entre le modèle et les mesures, que l'on peut observer pour les concentrations en Cl^- et SO_4^{2-} , sont en effet vraisemblablement liés à une précision limitée des analyses par chromatographie ionique.

B.III.5. ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE DE L'EAU DE MER

L'équilibre liquide-solide de l'eau de mer a été étudié avec l'eau de mer de Rabat dont la composition a été donnée dans le tableau A-9. Dans un premier temps, l'eau de mer a été concentrée jusqu'à une salinité de 105,16g/kg à l'aide d'un rotavapeur. Nous avons ensuite suivi le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe B.II.1. Les salinités des solutions à l'équilibre ont été mesurées par extrait sec à 180°C. Les concentrations des différents éléments ont été dosées par ICP AES, mais les résultats obtenus n'étaient pas exploitables.

Tableau B-5. Composition des espèces majoritaires de l'eau de mer de Rabat et compositions entrées dans le modèle thermodynamique de Pitzer

| Espèces | Composition mesurée (g/l) | Compositions minimale, moyenne et maximale entrées dans le modèle (g/l) |
|--------------------|---------------------------|---|
| Cl^- | 19,777-20,231 | 19,777 ; 20,003 ; 20,231 |
| Na^+ | 10,277-11,336 | 10,277 ; 10,806 ; 11,336 |
| Mg^{2+} | 1,277-1,325 | 1,277 ; 1,301 ; 1,325 |
| SO_4^{2-} | 2,492-3,865 | 1,965 ; 2,627 ; 3,290 |
| Ca^{2+} | 0,234-0,240 | 0,313 ; 0,275 ; 0,239 |
| K^+ | 0,914-0,955 | 1,185 ; 1,070 ; 0,954 |
| ΣCi | 34,97-37,95 | 34,795 ; 36,084 ; 37,375 |

Avec ΣCi = la somme de la concentration des espèces

Les expériences ont été comparées aux prédictions du modèle thermodynamique de Frezchem/Pitzer. Nous avons pris en compte dans le modèle les 6 espèces majoritaires de l'eau de mer : Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Les 49 paramètres des coefficients d'interaction et les constantes d'équilibre utilisés par le code de calcul Frezchem sont donnés dans les annexes A et B. Les valeurs maximales et minimales de la composition de l'eau de mer de Rabat mesurées par ICP AES (cf. § B.II.1) et rappelées dans la colonne de gauche du

tableau B-5, ne peuvent toutefois pas être entrées directement dans le code de calcul Frezchem, car l'électroneutralité de la solution n'est pas vérifiée. Nous avons donc choisi trois compositions pour lesquelles les concentrations en Na^+ , Cl^- et Mg^{2+} correspondent aux valeurs minimales, maximales et moyennes mesurées et les concentrations en SO_4^{2-} , Ca^{2+} et K^+ ont été légèrement ajustées pour satisfaire l'électroneutralité. Les valeurs des concentrations qui ont finalement été entrées dans le code de calcul sont données dans la colonne de droite du tableau B-5.

Nous avons donc choisi trois compositions pour lesquelles les concentrations en Na^+ , Cl^- et Mg^{2+} correspondent aux valeurs minimales, maximales et moyennes mesurées et les concentrations en SO_4^{2-} , Ca^{2+} et K^+ ont été légèrement ajustées pour satisfaire l'électroneutralité. Les valeurs des concentrations qui ont finalement été entrées dans le code de calcul sont données dans la colonne de droite du tableau B-5.

La figure B-17 montre l'évolution de la salinité expérimentale de la solution à l'équilibre liquide-solide. Les expériences ont porté sur des solutions d'eau de mer diluée et concentrée. Les valeurs expérimentales sont comparées aux valeurs prédites par le modèle de Frezchem/Pitzer. Toutefois, la modélisation a été réalisée uniquement à partir de la composition de l'eau de mer et le domaine des eaux de mer diluées n'a donc pas été modélisé. L'accord entre les salinités calculées et les salinités mesurées est bon aux températures élevées. Le modèle prédit la présence de glace en dessous de $-1,93^\circ\text{C}$ pour la composition maximale, de $-1,89^\circ\text{C}$ pour la composition moyenne et de $-1,84^\circ\text{C}$ pour la composition minimale. Si l'on reporte la composition moyenne de l'eau de mer sur la courbe de salinités expérimentales, on trouve une apparition de la glace à environ $-1,94^\circ\text{C}$. L'accord entre le modèle et les mesures expérimentales devient moins bon en dessous de -4°C . Cet écart peut être lié à la composition de l'eau de mer. En effet, plus la salinité augmente plus les espèces minoritaires de l'eau de mer, non prises en compte dans le modèle, ont un effet sur l'équilibre liquide-solide. Le modèle prédit l'apparition de cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en dessous de $-5,77^\circ\text{C}$ pour la composition maximale, $-6,49^\circ\text{C}$ pour la composition moyenne et $-7,55^\circ\text{C}$ pour la composition minimale. La présence de cette seconde phase solide n'a pas été observée expérimentalement, pour les équilibres conduits à $-6,11^\circ\text{C}$ et $-6,29^\circ\text{C}$.

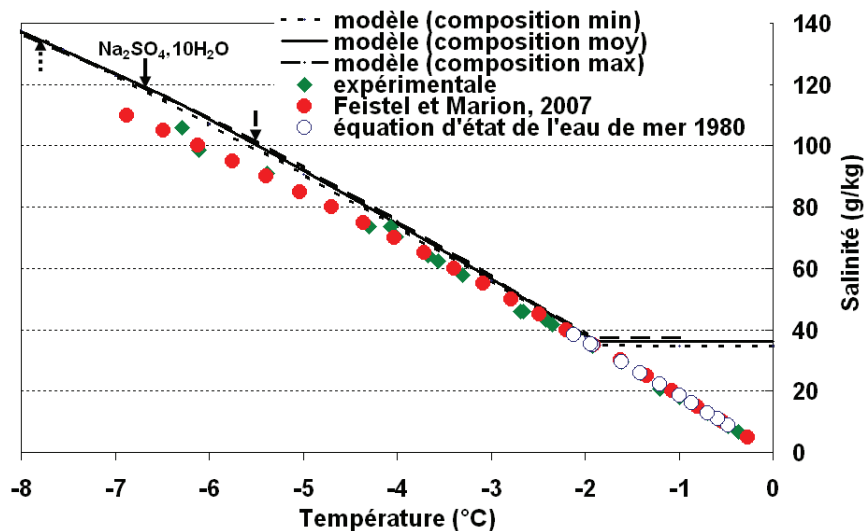


Figure B-17. Comparaison entre les salinités expérimentales, données par Feistel [FEI07], calculées par le modèle de Pitzer et par l'équation d'état de l'eau de mer de l'équilibre liquide-solide de l'eau de mer

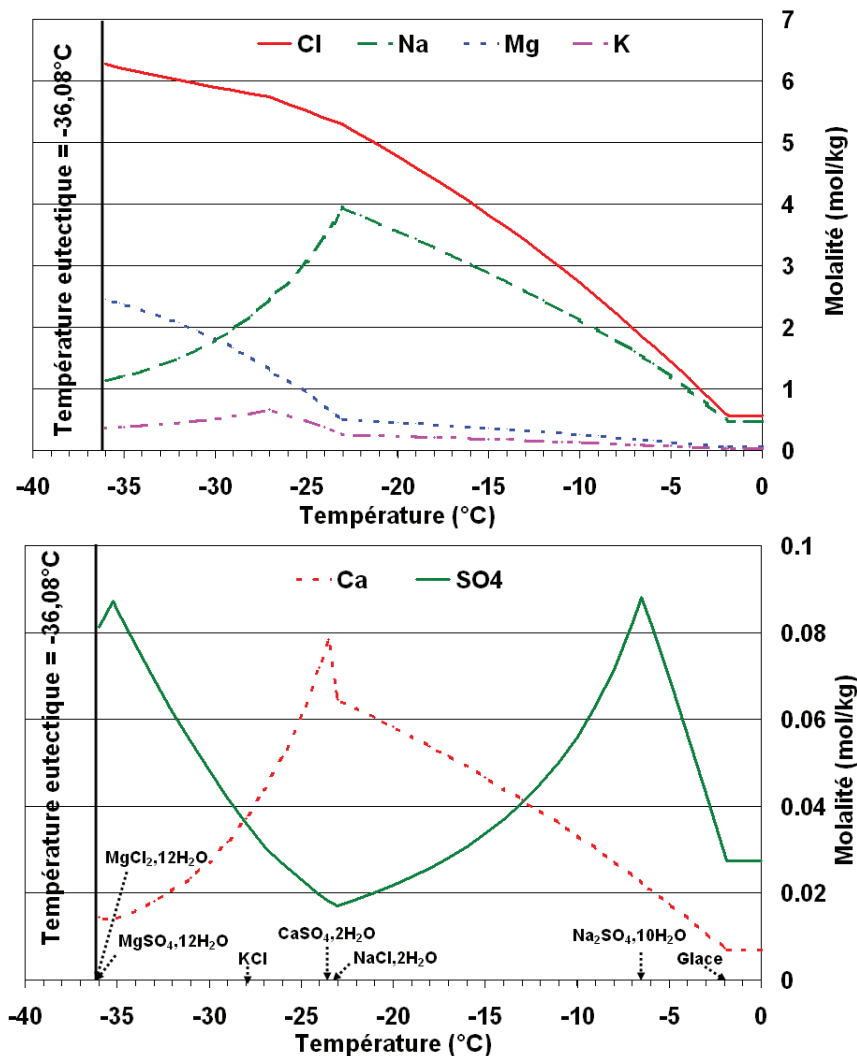


Figure B-18. Equilibre liquide-solide de l'eau de mer de Rabat par le modèle de Pitzer

Tableau B-6. Phases solides et températures d'apparition pour la solution « eau de mer de Rabat » et la solution utilisée par Marion [MAR99a] ; la composition de la solution utilisée par Marion est donnée dans le tableau A-9.

| phases solides | Température (°C) | Température (°C) [MAR99a] |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| glace | -1,89 | -1,9 |
| Na ₂ SO ₄ ,10H ₂ O | -6,49 | -6,3 |
| NaCl,2H ₂ O | -23,05 | -22,9 |
| CaSO ₄ ,2H ₂ O | -23,50 | -22,2 |
| KCl (sylvite) | -27,03 | environ -34 |
| MgSO ₄ ,12H ₂ O | -35,23 | |
| MgCl ₂ ,12H ₂ O | -36,08 (température d'eutectique) | -36,2 (température d'eutectique) |

L'évolution des concentrations données par le code de calcul Frezchem en Na⁺, Cl⁻, Mg⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺ et K⁺ dans la solution « eau de mer de Rabat » à l'équilibre liquide-solide, est représentée sur la figure B-18. La composition initiale de la solution correspond à la composition moyenne donnée dans le tableau B-5 et le modèle ne prend en compte que ces 6 éléments. Le tracé est conduit jusqu'à l'eutectique du mélange. Les phases solides qui se forment en plus des glaçons et leurs températures d'apparition sont récapitulées dans le tableau B-6. Les résultats sont proches des résultats obtenus par Marion [MAR99a], présentés figure A-10 a) et regroupés dans le tableau B-6. Les écarts de température et la précipitation de sulfate de magnésium que nous prédisons juste avant l'eutectique peuvent être expliqués par les écarts de composition. Bien que les compositions diffèrent, on devrait toutefois retrouver la même température eutectique puisque nous avons travaillé avec le même système composé des 6 éléments majoritaires de l'eau de mer.

Conclusion

L'étude thermodynamique a permis de quantifier l'effet de la composition et de la salinité de l'eau sur la température de congélation et la température de précipitation de la mirabilite Na₂SO₄,10H₂O. Les équilibres des systèmes synthétiques étudiés sont bien décrits par le code de calcul Frezchem, dérivé du modèle de Pitzer. Les équilibres de l'eau de mer sont encore bien décrits, aux températures élevées, en considérant uniquement les 6 éléments majoritaires de l'eau mer. Ce modèle peut donc être utilisé pour l'étude du procédé de dessalement. Avec l'eau de mer, la précipitation de Na₂SO₄,10H₂O, qui altérerait la pureté de la glace dans le procédé de dessalement, n'intervient qu'en dessous d'environ -6°C. La version du code de calcul utilisée ne prend pas en compte les carbonates. Nous n'avons

toutefois jamais observé la précipitation d'Ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) lors de nos essais avec l'eau de mer de Rabat.

PARTIE C

ETUDE EXPERIMENTALE DU DESSALEMENT DE L'EAU DE MER PAR CONGELATION SUR PAROIS FROIDES

CHAPITRE I

Matériel et méthodes

Le dessalement de l'eau de mer est l'une des options les plus prometteuses pour assurer l'approvisionnement en eau potable et le dessalement par congélation pourrait présenter certains avantages par rapport aux techniques de dessalement par osmose inverse et par distillation utilisées actuellement. Cette partie C s'intéresse à l'étude du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide. Le mode opératoire retenu est un fonctionnement en mode discontinu. La technique s'apparente aux procédés discontinus de cristallisation en milieu fondu. Elle a été choisie car elle est beaucoup plus simple à mettre en œuvre que les procédés continus de dessalement par congélation qui manipulent des suspensions de cristaux de glace et qui posent des difficultés pour séparer la glace de la saumure résiduelle.

Selon la thermodynamique, la glace formée est pure, tant qu'on n'atteint pas une ligne cotectique. Nous verrons que les températures minimales de travail appliquées restent toujours au dessus de ces lignes cotectiques. La pollution de la glace formée est donc liée à la cinétique du processus de croissance de la glace. Elle se présente sous la forme de poches de solution piégées dans la glace au cours de la croissance. Il s'agit donc de rechercher quels sont les paramètres opératoires qui agissent sur ce piégeage, afin d'en minimiser leurs effets.

Le chapitre I présente le montage pilote mis au point pour cette étude. Il permet de travailler suivant deux modes opératoires, (i) en mode statique, c'est-à-dire avec une solution à traiter immobile, et (ii) en mode agité assuré par un bullage d'air dans la solution. Le montage permet également d'étudier la purification par ressuage de la glace formée.

C.I.1. MONTAGE EXPERIMENTAL

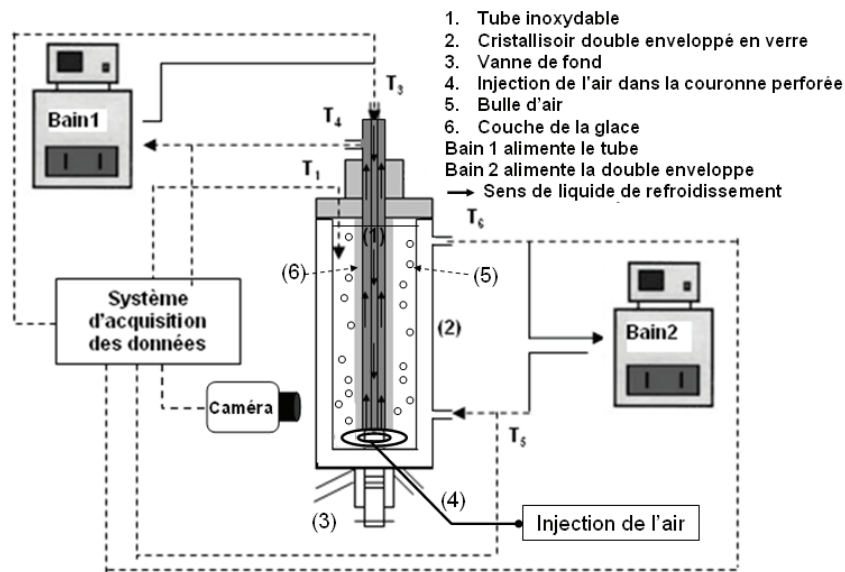


Figure C-1. Montage expérimental du procédé de dessalement par congélation

La figure C-1 présente le montage expérimental. Il se compose d'un doigt de gant (1) en acier inoxydable (316L) immergé à l'intérieur d'un cristalliseur double enveloppé en verre (2). La figure (1a) en annexe D présente l'image complète du doigt de gant et du cristalliseur double enveloppé en verre. Les dimensions du doigt de gant sont données sur le schéma de la figure (1b) en annexe D.

La solution (eau de mer ou eau/NaCl) est introduite dans la cuve en verre. La congélation s'effectue sur la surface externe du doigt de gant. A sa base, le tube est recouvert de ruban téflon pour éviter la cristallisation dans cette zone. La cuve double enveloppée en verre permet l'observation visuelle de la formation de la couche de glace.

Une caméra équipée d'un vidéo zoom (figure C-2) permet également de filmer la couche de glace à travers la double enveloppe de la cuve en verre. Elle fournit ainsi la cinétique de croissance de la couche de glace. Un léger débit d'air doit être soufflé en continu sur la double enveloppe au niveau de la prise de vue pour éviter la condensation et le givre sur cette zone (dispositif non représenté sur la figure C-1). La qualité optimale des images a été obtenue avec un éclairage latéral par réflexion (figure C-3). Les images sont enregistrées toutes les deux minutes à l'aide d'un programme Matlab décrit en annexe E et sont analysées à l'aide du logiciel Digimizer qui donne les mesures de l'épaisseur en Pixels. L'étalonnage effectué à partir de la mesure en pixels du doigt de gant conduit à la correspondance suivante :

$1Px = 0,054398\text{mm}$. La précision sur la mesure locale de l'épaisseur de la couche de glace est estimée à $\pm 0,11\text{mm}$.

Deux bains thermostatés sont utilisés pour ajuster la température des fluides frigoporteurs circulant respectivement dans le tube et dans la double enveloppe de la cuve. Les températures au niveau des points principaux du dispositif sont mesurées et enregistrées en continu à l'aide d'un système d'acquisition de données (Compact Field-Point avec logiciel LabVIEW de National Instrument). La chaîne d'acquisition a été étalonnée en utilisant d'une part une référence à 0°C constituée d'un mélange (eau distillée+glace) dans un récipient adiabatique de 10L à la pression atmosphérique et d'autre part une sonde calibrée. Après étalonnage, la précision sur la mesure des températures est estimée à $\pm 0,05^\circ\text{C}$ dans le domaine $[-10^\circ\text{C} ; 5^\circ\text{C}]$.

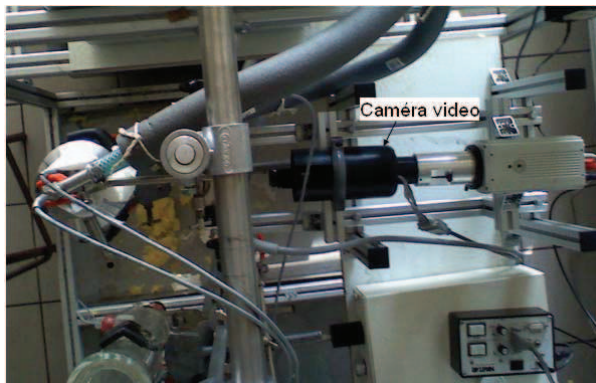


Figure C-2. *Caméra vue de dessus*



Figure C-3. *Source lumineuse*

Les essais ont été conduits avec des solutions eau/NaCl de différentes concentrations, ainsi qu'avec de l'eau de l'océan Atlantique prélevée au bord de la plage de Rabat, et de l'eau de la Méditerranée prélevée au bord des plages de Marseille et de Nice. Les eaux de mer ont toutes été filtrées sur papier filtre avant leur utilisation.

Le dessalement a été étudié en conduisant la congélation selon deux modes de fonctionnement : (i) en mode statique (absence d'agitation) et (ii) en mode agité. Dans ce deuxième cas, l'agitation est assurée par un bullage d'air via une couronne placée au fond de la cuve et percée de 4 trous de 1 mm de diamètre.

C.I.2. MODES OPERATOIRES

La figure C-4 regroupe les étapes et les conditions opératoires appliquées au procédé de dessalement. Le procédé se divise en cinq étapes principales :

- 1^{er} étape, initialisation de la cristallisation ou ensemencement : il est nécessaire d'initialiser le processus de cristallisation, car, dans l'eau salée, la zone métastable de la nucléation primaire hétérogène de la glace à la surface du tube est large. Des tests préliminaires ont ainsi montré, par exemple, que dans une eau contenant 35g/kg de NaCl et pour une température de surface de 3,5°C en dessous de la température d'équilibre, les temps de latence requis pour observer la nucléation sont supérieurs à 20 min. L'initialisation de la cristallisation est réalisée en amenant le tube à -6°C dans l'air pour former du givre en surface. Le tube, toujours maintenu à -6°C, est alors plongé dans de l'eau distillée afin de déposer en surface une fine couche de glace dont la masse totale est comprise entre 2 et 6g. Le tube est enfin rapidement ramené à la température initiale choisie pour l'étape de congélation, puis il est immergé dans la cuve double enveloppée, remplie de solution saline. La masse de solution introduite est de 300g en mode statique et de 280g en mode agité pour tenir compte de la rétention gazeuse.
- 2^{ème} étape, congélation: cette étape a été effectuée selon deux modes de fonctionnement.
 - ✓ En mode statique dans lequel la solution est stagnante, les essais sont généralement conduits en maintenant la température de la double enveloppe constante et en effectuant une rampe de refroidissement dans le tube.
 - ✓ En mode agité dans lequel l'agitation de la solution est réalisée en injectant de l'air à travers une couronne perforée placée à la base du tube. Le débit d'air injecté est de l'ordre de 21,5cm³/s (1atm, 25°C), pour tous les essais. *Deux rampes de refroidissement voisines* sont appliquées dans le tube et dans la double enveloppe, la température d'entrée du fluide frigoporteur dans la double enveloppe de la cuve étant plus élevée d'environ 0,2°C par rapport à la température d'entrée dans le doigt de gant. Le fluide se réchauffant d'environ 0,1°C dans le doigt de gant et d'environ 0,2°C à 0,3°C dans la double enveloppe (à cause des pertes avec l'extérieur), la différence de température imposée à travers l'espace annulaire en haut du dispositif est donc d'environ 0,3°C à 0,4°C.

- ✓ Pour les deux modes de fonctionnement, un palier de température d'une heure est observé en fin de rampe.
- 3^{ième} étape, vidange : la saumure est vidangée par la vanne de fond.
- 4^{ième} étape, égouttage ou ressuage : après l'étape de congélation, deux types de purification de la couche de glace ont été réalisés.
 - ✓ Le premier type de purification est un simple *égouttage* opéré en gardant le tube recouvert de glace dans la cuve double enveloppée vide et portée à 0°C pendant 15 mn. Cette étape permet également un « lavage » de la couche de glace en assurant une légère fonte de la surface.
 - ✓ le deuxième type de purification de la couche de glace est le ressuage qui permet de purifier en profondeur la glace en opérant une fusion des zones impures. Pour cela, une rampe de chauffe assez rapide (10 min) est effectuée dans le doigt de gant et dans la double enveloppe de la cuve jusqu'à la température finale de ressuage choisie. Cette température est ensuite maintenue pendant toute la durée de l'étape de ressuage (températures identiques dans le doigt de gant et dans la double enveloppe). Le liquide de ressuage est récupéré par la vanne de fond de la cuve.
- 5^{ième} étape, fusion : la glace déposée sur le tube est finalement récupérée en la refondant totalement.

Les différentes solutions recueillies (essentiellement saumure vidangée, eau d'égouttage, eau de ressuage et glace fondue) sont pesées et leur salinité est mesurée pour vérifier le bilan de matière. Ces salinités sont déterminées par extrait sec à 180°C pour les solutions obtenues à partir d'eau de mer et à 100 °C pour les solutions eau/NaCl.

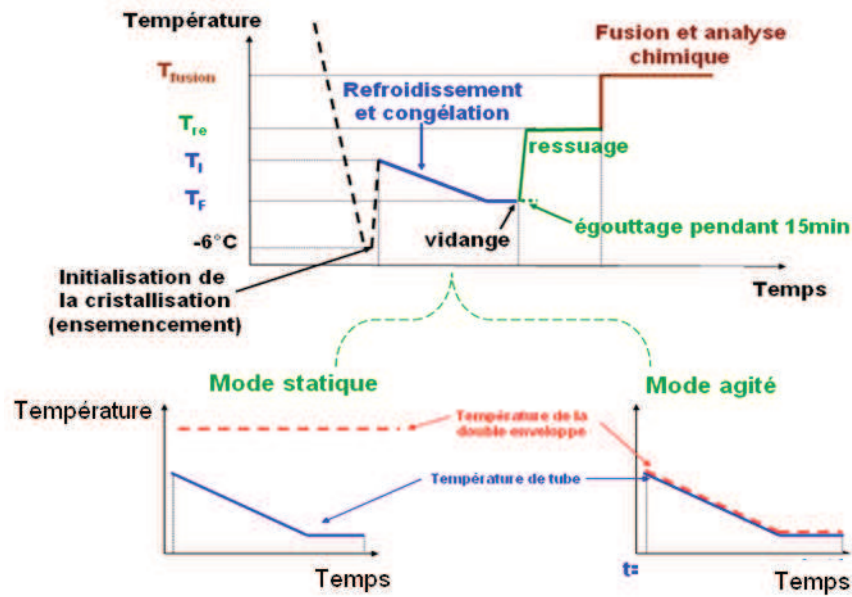


Figure C-4. Principales étapes et les conditions opératoires du procédé de dessalement en modes statique et agité

Les paramètres de conduite sont : le profil de température opéré dans le tube (la température initiale du bain n°1 (T_I), la température finale du bain n°1 (T_F) et la durée de la rampe de refroidissement (Δt)); la température du deuxième bain alimentant la double enveloppe lorsqu'elle est fixée à une valeur donnée (T_{DE}) ; la température choisie pour le ressuage (T_{re}) ; la durée du ressuage (Δt_{re}). Les autres grandeurs utilisées dans les tableaux de résultats des paragraphes suivants sont définies par :

- m_i est la masse initiale de solution utilisée pour chaque essai ;
- C_{gl}^1 est la salinité de la glace avant égouttage prolongé ou avant ressuage (calculée par bilan massique) ;
- m_S et C_S représentent respectivement la masse et la salinité de la saumure évacuée immédiatement après la congélation ;
- m_{eg} et C_{eg} représentent respectivement la masse et la salinité de la solution égouttée ;
- m_{re} et C_{re} représentent respectivement la masse et la salinité de la solution ressuaée ;
- m_{gl}^2 et C_{gl}^2 représentent respectivement la masse et la salinité de la glace récupérée après égouttage prolongé ou après ressuage ;
- V_{cr} représente la vitesse de croissance moyenne de la glace.

CHAPITRE II

Etude paramétrique du dessalement de l'eau de mer par congélation en mode statique

Ce chapitre est principalement consacré à l'étude de l'étape de congélation conduite en mode *non* agité. Rappelons que le mode opératoire a été décrit au §C.I.2. Une série d'essais préliminaires a permis de dégager les paramètres opératoires qui influent sur la pureté de la glace. L'influence de ces paramètres a ensuite été étudiée quantitativement.

C.II.1. EXISTENCE DE GRADIENTS DE CONCENTRATION ET DE TEMPERATURE

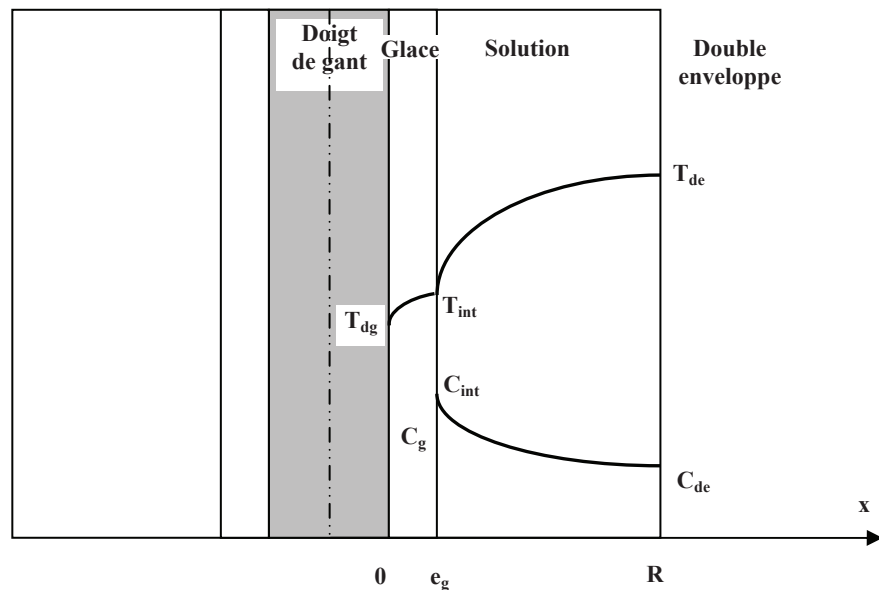


Figure C-5. Profils de température et de concentration dans le solide et la solution.

Pour les essais en mode statique, la congélation est généralement conduite en opérant une rampe de refroidissement dans le doigt de gant et en maintenant constante la température de la double enveloppe. Un gradient thermique plus ou moins important est donc imposé entre la paroi du doigt de gant et celle de la double enveloppe de la cuve. La figure C-5 présente l'allure des profils de température et de concentration dans l'espace annulaire du cristalliseur

en présence d'un tel gradient. Le gradient de concentration dans la solution est généré par le rejet du sel lors de la croissance de la glace. La température à l'interface glace/solution tend, quant à elle, à augmenter suite au dégagement de chaleur produit par la congélation, suite à l'augmentation de la concentration qui se traduit par une baisse de la température d'équilibre et, enfin, à cause de la forte résistance thermique du solide.

Logiquement, plus la rampe de refroidissement est lente, plus le gradient de concentration dans la solution devrait être faible. Nous verrons que le gradient thermique imposé entre le doigt de gant et la double enveloppe joue également un rôle important.

C.II.2. ESSAIS PRELIMINAIRES

C.II.2.1. Conditions opératoires

Chronologiquement, cette série d'essais a été réalisée dès le début de l'étude, alors que le montage n'était pas encore équipé du système d'acquisition vidéo. Elle visait essentiellement à tester la faisabilité du procédé de dessalement en statique et à rechercher les paramètres opératoires influents. Les conditions opératoires testées et les résultats expérimentaux obtenus lors de cette série d'essais sont regroupés dans le tableau C-1.

Les essais ont été conduits avec trois types de solutions : eau de mer de Rabat, solutions synthétiques eau/NaCl à 35g/kg et solutions synthétiques eau/NaCl à 7g/kg. L'essai n°13 utilise comme solution la glace fondue produite lors des essais n° 10, 11 et 12 et permet ainsi d'étudier la congélation en deux cycles à partir d'eau de mer de Rabat. L'essai n°14 répète l'essai n°13. Pour tous les essais de cette série, le ressuage a été conduit en effectuant une rampe de chauffage linéaire dans le doigt de gant sur la durée Δt_{re} depuis la température finale de la cristallisation T_F jusqu'à la température de ressuage T_{re} . Notons que les conditions opératoires de ce ressuage sont loin d'être optimisées. La durée est en effet trop courte et la température T_{re} est trop basse. Le ressuage sera étudié plus en détail au paragraphe C.III.3.

Tableau C-1. Essais préliminaires : conditions opératoires et résultats expérimentaux (la nomenclature des différentes grandeurs est donnée à la fin du § C.I.2)

| | m_i (g) | T_I (°C) | T_F (°C) | Δt (h) | T_{re} (°C) | Δt_{re} (min) | T_{DE} (°C) | m_S (g) | C_S (g/kg) | m_{re} (g) | C_{re} (g/kg) | m_{gl}^2 (g) | C_{gl}^2 (g/kg) |
|---|--------------|---------------|---------------|-------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------|----------------------|
| Eau de mer de Rabat de salinité 37,6 g/kg | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 300 | -2 | -5,7 | 30 | -0,5 | 60 | 3 | 186,5 | 67,6 | 2,9 | 44,0 | 113,8 | 0,8 |
| 2 | 300 | -2 | -5,7 | 7 | -0,5 | 60 | 3 | 192,0 | 60,5 | 13,0 | 41,2 | 97,1 | 5,9 |
| 35 g/kg en NaCl | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 300 | -2 | -5,7 | 30 | -0,5 | 60 | 3 | 190,2 | 54,4 | 1,4 | 50,7 | 110,3 | 0,6 |
| 4 | 300 | -2 | -5,7 | 24 | -0,5 | 60 | 3 | 191,3 | 53,3 | 2,7 | 43,6 | 106,9 | 1,8 |
| 7 g/kg en NaCl | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 300 | -0,5 | -1,2 | 6 | -0,4 | 60 | 1 | 209,6 | 9,5 | 2,2 | 10,8 | 88,4 | 1,0 |
| 6 | 300 | -0,5 | -1,7 | 6 | -0,4 | 60 | 1 | 178,5 | 10,7 | 1,3 | 15,0 | 120,4 | 1,4 |
| 7 | 300 | -0,5 | -2 | 7 | -0,4 | 60 | 2 | 177,5 | 11,0 | 1,0 | 40,8 | 122,2 | 0,8 |
| 8 | 300 | -0,5 | -2 | 8 | -0,3 | 60 | 3 | 193,4 | 10,5 | 0 | 0 | 105,0 | 0,7 |
| 9 | 300 | -0,5 | -2 | 10 | -0,3 | 35 | 3 | 193,4 | 10,6 | 0 | 0 | 105,2 | 0,4 |
| Eau de mer de Rabat de salinité 37,6 g/kg | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 310 | -2 | -5,7 | 9 | -0,5 | 35 | 3 | 196,4 | 57,6 | 6,8 | 45,5 | 107,4 | 6,2 |
| 11 | 310 | -2 | -5,7 | 9 | -0,5 | 35 | 3 | 193,2 | 57,5 | 12,1 | 39,2 | 104,6 | 6,8 |
| 12 | 310 | -2 | -5,7 | 9 | -0,5 | 35 | 3 | 197,8 | 56,9 | 10,8 | 39,1 | 100,4 | 6,2 |
| 6,6 g/kg (glace fondue des essais 10, 11 et 12) | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | 298 | -0,5 | -2 | 10 | -0,3 | 35 | 3 | 182,6 | 10,5 | 1,6 | 10,1 | 114,6 | 0,2 |
| 6,3 g/kg (glace fondue des essais 10, 11 et 12) | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | 300 | -0,5 | -2 | 10 | -0,3 | 35 | 3 | 180,0 | 10,5 | 0 | 0 | 120,1 | 0,3 |

C.II.2.2. Analyse des résultats : les paramètres opératoires clés identifiés

Les expériences 1 et 2, conduites avec l'eau de mer de Rabat, diffèrent uniquement par la durée de la rampe de refroidissement qui a été réglée à respectivement 30 h et 7h. Dans les deux cas, la température de la double enveloppe est fixée à $T_{DE}=3$ °C. Les glaces produites ont des salinités très différentes, valant respectivement 0,8 g/kg et 5,9 g/kg. La vitesse de croissance de la couche de glace joue donc bien un rôle essentiel sur la pureté. L'expérience 1, conduite en 30 h, correspond à une vitesse de croissance de l'ordre de 0,18 mm/h. Ces deux expériences montrent aussi que le ressuage rapide effectué n'a pas seulement une action de lavage mais commence à purifier en profondeur. En effet, nous avons obtenu une masse

ressuée de 2,86 g dans l'essai 1 et une masse de 13,04 g dans l'essai 2 avec des concentrations valant respectivement 44,0 et 41,2 g/kg.

Dans les expériences 1 et 3, on compare les résultats obtenus avec l'eau de mer de Rabat et la solution synthétique eau/NaCl à 35 g/kg. Dans les deux cas, nous avons obtenu des glaces de salinité semblables, égales à 0,8 g/kg avec l'eau de mer et à 0,6 g/kg avec la solution synthétique. Les salinités obtenues avec un seul cycle de cristallisation de 30h et une température de double enveloppe de +3°C sont faibles. Elles sont de très peu supérieures à la norme de l'eau potable qui est de l'ordre de 0,5 g/kg (si l'on veut que le critère de potabilité sur l'élément Cl soit également respecté).



Figure C-6a. Image de la glace de salinité 6,82 g/kg récupérée dans le 1^{ier} cycle de dessalement de l'eau de mer



Figure C-6b. Image de la glace de salinité 0,16 g/kg récupérée dans le 2^{ième} cycle de dessalement de l'eau de mer

La comparaison des essais 3 et 4 montre à nouveau l'effet significatif de la vitesse de croissance sur la pureté de la glace formée. La rampe un peu plus rapide suivie au cours de l'essai 4 a en effet conduit à une salinité 3 fois plus grande, malgré un ressuage plus efficace. Dans la série d'expériences 5 à 9, nous avons utilisé des solutions synthétiques initiales faiblement concentrées contenant 7 g/kg en NaCl. Cette concentration correspond environ à la

salinité obtenue après un premier cycle rapide (voir les résultats obtenus avec les essais 2, 10, 11 et 12). Les essais 5 à 9 permettent donc d'étudier la faisabilité du procédé en 2 cycles. Les paramètres modifiés entre ces essais sont la température de la double enveloppe et la durée de la congélation. Lorsque la température de la double enveloppe est modifiée, les températures dans le doigt de gant doivent être également changées si l'on veut produire des masses de glace identiques. En particulier, la température finale dans le doigt de gant doit être abaissée si T_{DE} est augmentée, de manière à conserver une même température finale à l'interface glace/solution. En pratique, la température finale de la rampe de refroidissement ne peut être ajustée que par « tâtonnement ». Un ajustement parfait est difficile à obtenir : on peut voir que les masses de glace produites diffèrent sensiblement selon l'essai. Les résultats obtenus avec les essais 5 à 9 montrent que la pureté de la glace s'améliore avec l'augmentation de la durée de la congélation Δt , qui se traduit par une vitesse de croissance plus faible, et l'augmentation de la température de double enveloppe. Cette série d'expérience ne permet toutefois pas de découpler l'effet des 2 paramètres. En revanche, on retrouve en comparant les essais 8 et 9, que, comme pour les essais 1 à 4, toutes choses égales par ailleurs, une vitesse de croissance plus lente améliore bien la pureté. Ainsi, l'essai 9 a permis d'obtenir en 10h une salinité de 0,4 g/kg, inférieure à la norme de potabilité.

Les expériences N° 10 à 13 montrent les résultats obtenus pour un dessalement de l'eau de mer de Rabat effectué en 2 cycles. Les essais 10, 11 et 12 correspondent au 1er cycle, mis en œuvre sur une durée de 9h. Les 312g de glace formés avec ces 3 essais ont une salinité moyenne de 6,6 g/kg. L'essai 13, qui utilise la solution issue de la fusion de cette glace, correspond au 2ième cycle. L'essai 14 est la répétition de l'essai 13. Il a été rempli d'une solution produite avec une autre série de trois expériences (10', 11' et 12', non reportées dans le tableau C-1). La comparaison entre les essais 13 et 14 montre une bonne reproductibilité. Ce 2ième cycle a produit en 10h une glace très pure, de salinité inférieure à 0,3 g/kg. Les deux cycles de congélation ont donc permis d'obtenir une eau potable, avec une bonne marge de sécurité. Le tableau C-2 donne les concentrations des principaux éléments analysés par ICP-AES pour la solution initiale et pour la glace produite lors de l'essai n°14. La comparaison des concentrations dans la glace avec la norme européenne de l'eau potable montre que la glace et donc l'eau douce produite satisfait les normes de potabilité vis-à-vis des 6 éléments principaux. Le strontium n'est pas mentionné dans la norme européenne en tant qu'élément chimique. Les normes donnent en effet uniquement des valeurs limites en becquerels/L pour les isotopes radioactifs du strontium. Ces mesures n'ont pas été faites sur nos échantillons. Les figures C-6a et b montrent enfin l'aspect de la glace à l'issue du premier

et du deuxième cycle. On peut observer une glace très opaque à l'issue du 1^{er} cycle. Cette glace contient beaucoup de poches de solution piégées en son sein. La glace du 2^{ème} cycle est parfaitement transparente ; le taux d'inclusions de poches de solution est manifestement très faible.

Tableau C-2. Analyses par ICP-AES les concentrations les principaux éléments de l'eau

| Elément | solution initiale de l'essai 14 (mg/l) | glace de l'essai 14 (mg/l) | Normes de l'eau potable (mg/l) |
|---------|---|-------------------------------|-----------------------------------|
| Cl | 2 895,80 | 152,27 | 250 |
| Na | 2091,18 | 85,50 | 200 |
| S | 200,32 | 10,713 | 250 |
| Mg | 282,68 | 17,23 | 80 |
| Ca | 109,84 | 4,24 | 100 |
| K | 69,89 | 2,96 | 12 |
| Sr | 1,170 | 0,055 | - |

Les expériences réalisées lors de cette série d'essais préliminaires permettent de cerner les conditions opératoires à mettre en œuvre dans un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide, en statique. Il faut ainsi conduire la congélation pendant environ 30h pour obtenir une eau douce proche de la norme de potabilité, si on opère en un cycle, en imposant un gradient thermique à travers la solution d'environ 5°C/cm et en congelant un peu plus du tiers de la masse introduite. En 2 cycles de 9h et 10h, le dessalement de l'eau de mer de Rabat a donné une eau de salinité égale à environ 0,2-0,3 g/kg, bien inférieure à la norme en travaillant avec des gradients thermiques et des fractions congelées similaires.

Les essais permettent également de dégager les paramètres opératoires clés qui agissent sur la pureté de la glace formée lors de l'étape de cristallisation : la rampe de refroidissement, la salinité de la solution et les gradients thermiques dans la solution. L'étude systématique de l'effet de ces paramètres opératoires est nécessaire. L'étape de ressuage doit également être étudiée plus en détail pour permettre l'optimisation du procédé.

C.II.3. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ETAPE DE CONGELATION

C.II.3.1. Conditions opératoires

Trois groupes d'essais ont été réalisés pour l'étude de l'étape de congélation, tous les essais ayant été effectués en se limitant à un égouttage final de la glace. Les tableaux C-3 et C-4 récapitulent les conditions opératoires et les résultats obtenus.

Le premier groupe d'essais a été conduit avec cinq solutions synthétiques eau/NaCl de concentrations comprises entre 17,15g/kg et 65,0g/kg en NaCl. Pour chacune des solutions, les essais diffèrent uniquement par la durée de la rampe de refroidissement appliquée dans le doigt de gant. Les températures initiales et finales de la rampe et la température imposée dans la double enveloppe de la cuve sont les mêmes pour chaque solution. Les températures de double enveloppe sont choisies de manière à avoir un gradient thermique initial pratiquement identique pour tous les essais, quelle que soit la solution (la différence de température initiale, entre le fluide circulant dans la double enveloppe et le fluide circulant dans le doigt de gant est environ égale à $\Delta T=2,25$ °C). Enfin, la masse de glace formée est faible, de l'ordre de 30g pour tous les essais.

Les deuxième et troisième groupes d'essais ont été conduits avec l'eau de mer de Rabat et l'eau de mer de Rabat diluée de salinité 14,7 g/kg. Pour chaque groupe, les cinq premiers essais sont consacrés à l'étude de l'influence de la température initiale, toutes choses égales par ailleurs. Ensuite, plusieurs durées de la rampe de refroidissement appliquée dans le doigt de gant et deux gradients thermiques sont considérés.

Sur l'ensemble des essais, les erreurs sur le bilan de matière global et sur le bilan en sel sont inférieures à respectivement 1,6% et 8%. L'analyse des résultats expérimentaux est donnée dans les paragraphes qui suivent.

Tableau C-3. Etude de la congélation de solutions synthétiques eau/NaCl : conditions opératoires et résultats expérimentaux (T_{eq} est la température d'équilibre de la solution calculée avec le modèle de Pitzer ; la nomenclature des autres grandeurs est donnée à la fin du § C.I.2).

| Essais | T_I (°C) | T_F (°C) | Δt (h) | T_{DE} (°C) | m_S (g) | C_S (g/kg) | C_{gl}^1 (g/kg) | $m_{ég}$ (g) | $C_{ég}$ (g/kg) | m_{gl}^2 (g) | C_{gl}^2 (g/kg) |
|--|---------------|---------------|-------------------|------------------|--------------|-----------------|----------------------|-----------------|--------------------|-------------------|----------------------|
| 17,15g/kg en NaCl ($T_{eq} = -1^\circ\text{C}$) | | | | | | | | | | | |
| 15 | -1,20 | -1,6 | 5 | 1 | 269,9 | 18,9 | 0,9 | - | - | 31,3 | - |
| 16 | -1,20 | -1,6 | 7 | 1 | 269,7 | 19,0 | 0,6 | - | - | 30,4 | - |
| 17 | -1,20 | -1,6 | 14 | 1 | 267,1 | 19,3 | 0,4 | - | - | 32,5 | - |
| 18 | -1,20 | -1,6 | 24 | 1 | 265,5 | 19,2 | 0,3 | - | - | 34,7 | - |
| 25 g/kg en NaCl ($T_{eq} = -1,46^\circ\text{C}$) | | | | | | | | | | | |
| 19 | -1,75 | -2,2 | 5 | 0,5 | 267,5 | 27,6 | 2,6 | 0,9 | 29,9 | 33,2 | 1,8 |
| 20 | -1,75 | -2,2 | 7 | 0,5 | 262,5 | 28,4 | 1,5 | 0,5 | 26,8 | 36,6 | 1,1 |
| 21 | -1,75 | -2,2 | 14 | 0,5 | 264,2 | 28,3 | 0,9 | 0,4 | 34,5 | 36,1 | 0,5 |
| 22 | -1,75 | -2,2 | 24 | 0,5 | 261,7 | 28,4 | 0,7 | 0,3 | 29,7 | 36,6 | 0,4 |
| 35 g/kg en NaCl ($T_{eq} = -2^\circ\text{C}$) | | | | | | | | | | | |
| 23 | -2,30 | -2,9 | 5 | 0 | 270,0 | 38,0 | 7,0 | 1,1 | 40,9 | 29,4 | 5,8 |
| 24 | -2,30 | -2,9 | 7 | 0 | 272,2 | 38,2 | 4,2 | 1,5 | 27,6 | 28,8 | 3,0 |
| 25 | -2,30 | -2,9 | 14 | 0 | 268,0 | 38,8 | 2,1 | 0,2 | 41,3 | 31,8 | 1,8 |
| 26 | -2,30 | -2,9 | 24 | 0 | 264,7 | 39,5 | 0,9 | 0,3 | 32,1 | 34,5 | 0,6 |
| 52,5 g/kg en NaCl ($T_{eq} = -3,06^\circ\text{C}$) | | | | | | | | | | | |
| 27 | -3,35 | -4,2 | 5 | -1,1 | 270,4 | 56,3 | 18,3 | 1,9 | 59,3 | 29,3 | 15,5 |
| 28 | -3,35 | -4,2 | 7 | -1,1 | 267,5 | 57,5 | 9,8 | 1,2 | 60,7 | 32,8 | 8,0 |
| 29 | -3,35 | -4,2 | 14 | -1,1 | 266,9 | 59,0 | 5,7 | 0,5 | 61,0 | 30,8 | 4,8 |
| 30 | -3,35 | -4,2 | 24 | -1,1 | 268,3 | 58,2 | 3,7 | 0,4 | 60,4 | 31,6 | 3,0 |
| 65 g/kg en NaCl ($T_{eq} = -3,8^\circ\text{C}$) | | | | | | | | | | | |
| 31 | -4,10 | -5,2 | 5 | -1,8 | 267,5 | 69,6 | 26,1 | 2,8 | 73,6 | 31,4 | 21,5 |
| 32 | -4,10 | -5,2 | 7 | -1,8 | 265,9 | 70,1 | 23,2 | 2,0 | 75,1 | 32,2 | 19,7 |
| 33 | -4,10 | -5,2 | 14 | -1,8 | 264,1 | 72,1 | 10,5 | 0,9 | 72,6 | 35,0 | 8,9 |
| 34 | -4,10 | -5,2 | 24 | -1,8 | 264,8 | 73,3 | 9,3 | 0,3 | 80,1 | 34,3 | 8,6 |

Tableau C-4. Etude de la congélation de l'eau de mer de Rabat et de l'eau de mer de Rabat diluée : conditions opératoires et résultats expérimentaux (la nomenclature des différentes grandeurs est donnée à la fin du § C.I.2).

| essais | T _I (°C) | T _F (°C) | Δt (h) | T _{DE} (°C) | m _S (g) | C _S (g) | V _{cr} (mm/h) | C ¹ _{gl} (g) | m _{ég} (g) | C _{ég} (g) | m ² _{gl} (g) | C ² _{gl} (g) |
|---|------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Eau de mer de Rabat de salinité 37,6 g/kg (T _{éq} = -1,95°C) | | | | | | | | | | | | |
| 35 | -2,3 | -3,2 | 5 | 0 | 248,6 | 42,4 | 0,631 | 11,8 | 3,0 | 42,6 | 48,6 | 9,6 |
| 36 | -2,4 | -3,2 | 5 | 0 | 251,9 | 41,7 | 0,611 | 9,8 | 2,2 | 28,2 | 47,5 | 8,9 |
| 37 | -2,5 | -3,2 | 5 | 0 | 251,7 | 42,5 | 0,595 | 11,1 | 3,6 | 36,7 | 45,6 | 8,8 |
| 38 | -2,6 | -3,2 | 5 | 0 | 249,2 | 41,8 | 0,629 | 10,3 | 1,4 | 48,2 | 47,7 | 9,0 |
| 39 | -2,7 | -3,2 | 5 | 0 | 246,6 | 42,3 | 0,651 | 10,8 | 2,0 | 46,7 | 49,6 | 9,2 |
| 40 | -2,5 | -3,2 | 7 | 0 | 251,3 | 42,6 | 0,428 | 7,4 | 1,1 | 18,6 | 45,1 | 7,1 |
| 41 | -2,5 | -3,2 | 14 | 0 | 246,6 | 44,4 | 0,235 | 2,8 | 0,6 | 20,1 | 50,1 | 2,5 |
| 42 | -2,5 | -3,2 | 24 | 0 | 246,6 | 45,0 | 0,133 | 1,1 | 0,6 | 48,6 | 49,4 | 0,5 |
| 43 | -2,5 | -4 | 5 | 2,7 | 249,3 | 43,2 | 0,633 | 5,8 | 1,0 | 43,8 | 49,9 | 5,0 |
| 44 | -2,5 | -4 | 7 | 2,7 | 248,0 | 43,8 | 0,462 | 4,5 | 1,0 | 54,4 | 50,7 | 3,5 |
| 45 | -2,5 | -4 | 14 | 2,7 | 244,0 | 45,5 | 0,245 | 1,3 | 0,3 | 48,4 | 55,1 | 1,0 |
| 46 | -2,5 | -4 | 24 | 2,7 | 235,7 | 46,7 | 0,153 | 1,0 | 0,7 | 45,6 | 59,9 | 0,5 |
| Eau de mer de Rabat diluée de salinité 14,7 g/kg (T _{éq} = -0,8°C) | | | | | | | | | | | | |
| 47 | -1 | -1,8 | 5 | 1 | 243,8 | 17,9 | 0,684 | 2,8 | 1,2 | 16,2 | 53,4 | 2,5 |
| 48 | -1,1 | -1,8 | 5 | 1 | 239,9 | 18,2 | 0,724 | 2,4 | 1,0 | 16,4 | 57,9 | 2,1 |
| 49 | -1,2 | -1,8 | 5 | 1 | 237,1 | 17,7 | 0,743 | 1,9 | 1,0 | 19,3 | 58,8 | 1,6 |
| 50 | -1,3 | -1,8 | 5 | 1 | 233,7 | 18,3 | 0,780 | 2,2 | 0,6 | 17,5 | 63,2 | 2,1 |
| 51 | -1,4 | -1,8 | 5 | 1 | 235,2 | 18,7 | 0,778 | 2,5 | 0,9 | 21,1 | 63,1 | 2,2 |
| 52 | -1,2 | -1,8 | 7 | 1 | 235,2 | 18,9 | 0,567 | 1,3 | 0,5 | 17,3 | 63,8 | 1,1 |
| 53 | -1,2 | -1,8 | 14 | 1 | 236,3 | 19,6 | 0,268 | 0,7 | 1,0 | 18,1 | 60,4 | 0,4 |
| 54 | -1,2 | -1,8 | 24 | 1 | 226,0 | 20,8 | 0,170 | 0,7 | 1,2 | 20,5 | 68,3 | 0,3 |
| 55 | -1,2 | -2,2 | 5 | 4 | 252,4 | 18,2 | 0,590 | 1,3 | 1,0 | 13,9 | 44,6 | 1,0 |
| 56 | -1,2 | -2,2 | 7 | 4 | 249,8 | 18,2 | 0,450 | 0,9 | 1,2 | 14,0 | 49,4 | 0,6 |
| 57 | -1,2 | -2,2 | 14 | 4 | 247,3 | 18,5 | 0,237 | 0,8 | 0,8 | 17,3 | 52,2 | 0,5 |
| 58 | -1,2 | -2,2 | 24 | 4 | 246,9 | 18,9 | 0,138 | 0,7 | 1,0 | 18,4 | 51,7 | 0,4 |

C.II.3.2. Effet de la température initiale

Les deux séries d'essais (35-39) et (47-51) du tableau C-4 permettent d'étudier l'effet de la température initiale de la rampe de refroidissement appliquée dans le doigt de gant. Pour chaque solution, nous avons appliqué des températures initiales différentes, la même température finale et la même durée de refroidissement. La température dans la double enveloppe est fixée à environ 2°C au dessus de la température de d'équilibre glace/solution, soit T_{DE}=0°C pour l'eau de mer et T_{DE}=1°C pour l'eau de mer diluée. La figure C-7 montre qu'il existe pour chacune des solutions une température initiale optimale pour laquelle la pureté de la glace est meilleure. Un écart de 0,1°C à 0,2°C par rapport à cette température

optimale peut engendrer une salinité finale de la glace supérieure de 1g/kg. La figure C-8 donne l'évolution de l'épaisseur de la glace mesurée à l'aide de la vidéo à différentes températures initiales pour l'eau de mer diluée de salinité 14,7g/kg. Le même type d'évolution est observé avec l'eau de mer non diluée. Cette figure C-8 permet d'expliquer l'effet de la température initiale. La température initiale de la rampe de refroidissement qui donne la glace de meilleure pureté est égale à $T_1 = -1,2^\circ\text{C}$. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche de glace croît pratiquement linéairement durant toute la durée (5h) pendant laquelle est appliquée la rampe de refroidissement. Si la température initiale est inférieure à la température optimale (c'est-à-dire si $T_1 = -1,3^\circ\text{C}$ ou $T_1 = -1,4^\circ\text{C}$), la croissance initiale est plus rapide. Si la température initiale est supérieure à la température optimale (c'est-à-dire si $T_1 = -1,1^\circ\text{C}$), la croissance est d'abord très faible, puis devient ensuite plus rapide que celle observée avec T_1 optimale. Dans les deux situations, on a donc temporairement une cinétique de croissance plus élevée que la cinétique quasi-constante observée avec T_1 optimale. Il n'est alors pas surprenant que le taux d'inclusions soit plus élevé si l'on s'éloigne de la température initiale optimale. Lorsque la température initiale est égale à $T_1 = -1^\circ\text{C}$, on observe même une fusion de la couche d'ensemencement. La glace ne se forme ensuite qu'après environ 1h30min et lorsque la température appliquée dans le doigt de gant est d'environ $-1,25^\circ\text{C}$. On observe alors une croissance soudaine de la couche et il est logique d'obtenir une glace moins pure en fin d'opération. Remarquons que cet essai pourrait être intéressant à analyser de plus près dans le cadre de l'étude de la nucléation. Il pourrait en effet montrer ce qui pourrait se passer en l'absence d'ensemencement. Or, la glace formée est certes moins pure, mais cet accroissement du taux d'impuretés reste relativement limité. On peut toutefois se demander si la fusion de la couche d'ensemencement était totale sur toute la surface du tube. Des tests de nucléation ont en effet montré que des conditions assez sévères, en termes de sur-refroidissement et de temps d'induction étaient nécessaires pour initier la nucléation de la glace sur la surface du tube (il fallait par exemple un temps d'induction de 20min pour un sur-refroidissement de $3,5^\circ\text{C}$).

Les deux séries d'essais (35-39) et (47-51) montrent donc l'importance d'une maîtrise parfaite des conditions opératoires. Les températures initiales appliquées dans les essais réalisés avec les solutions synthétiques présentés dans le tableau C-3 sont toutes des températures optimales. On notera qu'elles sont inférieures à la température d'équilibre (T_{eq}) d'environ $0,3^\circ\text{C}$. Rappelons qu'il s'agit de températures appliquées dans le bain n°1. Le réchauffement du fluide frigoporteur parcourant la tubulure entre le bain n°1 et le doigt de gant étant d'environ $0,1^\circ\text{C}$, la différence de température entre le fluide dans le doigt de gant et

l'interface glace/solution serait donc de l'ordre de $0,2^{\circ}\text{C}$ (épaisseur de la couche de glace $\approx 0,5\text{mm}$; $\Delta T = T_{DE} - T_I \approx 2,3^{\circ}\text{C}$).

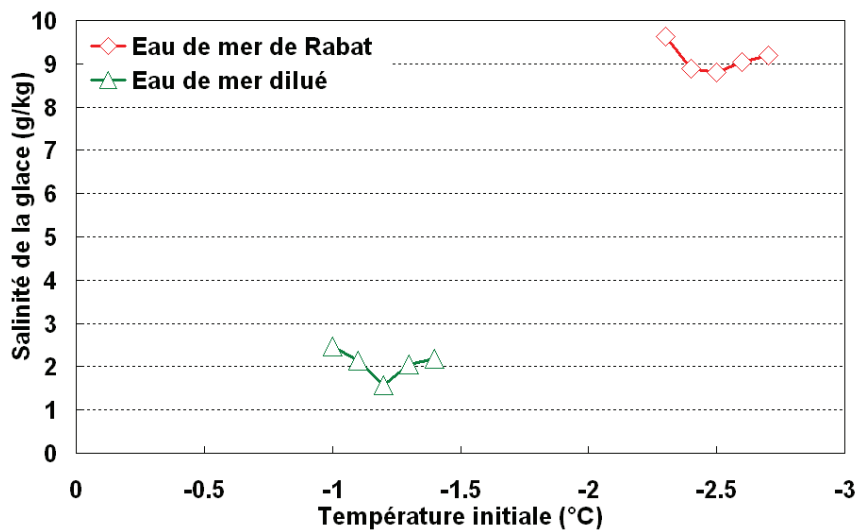


Figure C-7. Optimisation de la température initiale pour la congélation en mode statique de l'eau de mer de Rabat (essais 35-39) et de l'eau de mer de Rabat diluée (essais 47-51).

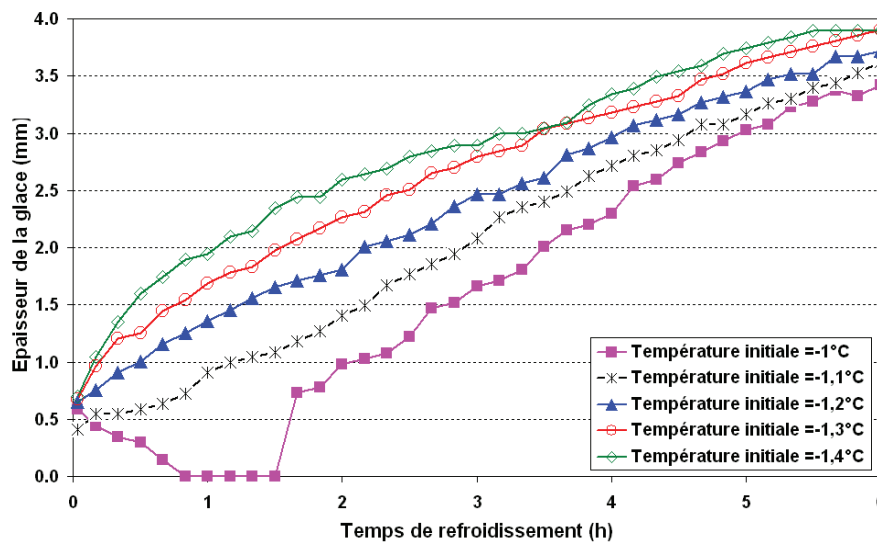


Figure C-8. Evolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps à différentes températures initiales pour l'eau de mer de Rabat diluée (essais 47-51)

C.II.3.3. Effet de la vitesse de croissance de la glace

La figure C-9 montre l'évolution de la salinité de la glace en fonction de la vitesse moyenne de croissance pour différentes salinités initiales de la solution. Les essais sont extraits du tableau C-3. La vitesse moyenne de croissance est calculée à partir de la masse de glace obtenue avant l'égouttage et de la durée de la rampe de refroidissement Δt , en considérant une géométrie cylindrique. Pour chaque vitesse de croissance, les deux points

correspondent à la salinité de la glace obtenue respectivement avant et après l'égouttage. La figure C-9 montre clairement que la salinité de la glace augmente avec la vitesse de croissance. Pour chacune des concentrations initiales de la saumure, la salinité de la glace tend à être proportionnelle à la vitesse de croissance. Les droites tracées sur la figure correspondent à la régression linéaire calculée sur les points relatifs aux salinités atteintes *après* l'égouttage, en imposant un passage de la droite par l'origine. On notera que l'égouttage, qui est pourtant rapide, induit une baisse assez significative de la salinité de la glace. Cela est sans doute dû à la faible masse de glace produite. Dans ce cas, le rapport surface sur volume est en effet élevé et la quantité de saumure qui mouille la surface n'est alors pas négligeable par rapport à la masse de glace.

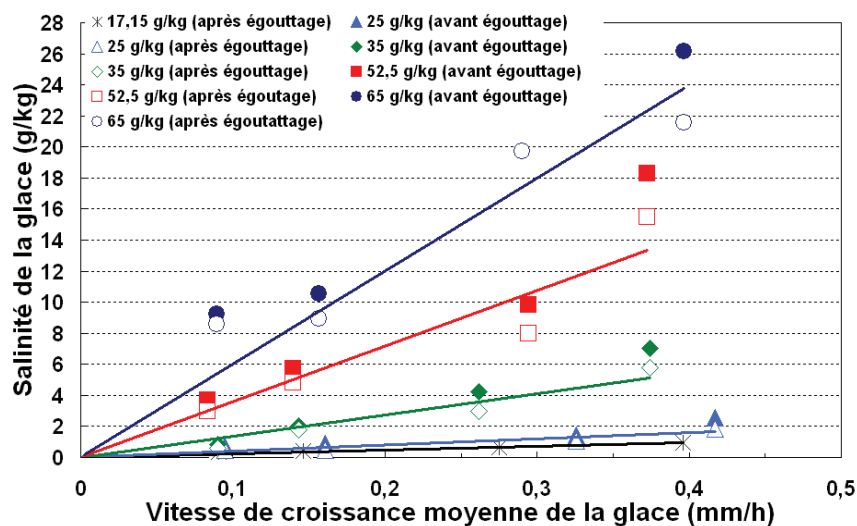


Figure C-9. Effet de la vitesse de croissance de la glace sur la salinité de la glace, pour différentes concentrations de la solution initiale.

C.II.3.4. Effet de la salinité de la solution initiale

La figure C-10 montre l'effet de la concentration initiale de la saumure sur la pureté de la couche de glace pour différentes vitesses de croissance. Il s'agit toujours des essais détaillés dans le tableau C-3. Les points retenus sur la figure correspondent aux salinités obtenues *après* égouttage.

Les résultats montrent que la salinité de la glace augmente fortement avec la concentration initiale de la saumure. On sait que les impuretés présentes dans la glace sont dues à des inclusions de poches de saumure. Or, pour une vitesse de croissance donnée, on aurait pu s'attendre à ce que le taux d'inclusions soit le même, quelle que soit la concentration

de la solution mère. Dans ce cas, on s'attendrait alors plutôt à une augmentation linéaire de la salinité de la glace en fonction de la salinité de la saumure, à vitesse de croissance donnée. Mais d'autres phénomènes peuvent influencer le processus d'inclusion des poches de saumure dans la glace : apparition d'un gradient de concentration lié au rejet du sel lors de la croissance de la couche de glace, existence de courants de convection dans la saumure, effet des impuretés sur le mécanisme de croissance. Nous reviendrons sur ces points au paragraphe C.II.3.6. d'où il ressort que la croissance forte de la salinité de la glace observée figure C-10 semble plus vraisemblablement être liée à un effet des impuretés (c'est-à-dire des sels) sur le mécanisme de croissance.

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.

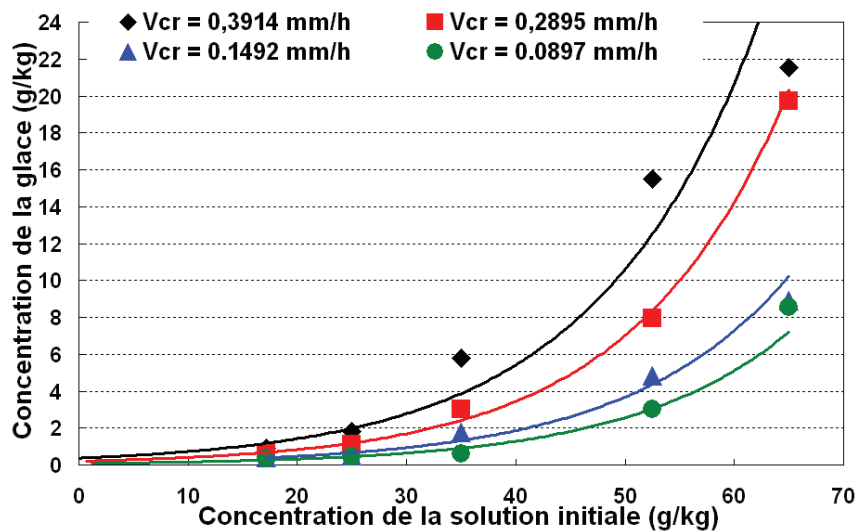


Figure C-10. Effet de la concentration initiale de la saumure sur la salinité de la glace obtenue après égouttage, pour différentes vitesses de croissance.

C.II.3.5. Effet du gradient thermique

La figure C-11 présente l'évolution de la salinité de la glace en fonction de la vitesse de croissance, pour l'eau de mer de Rabat et pour l'eau de mer de Rabat diluée. Les essais sont extraits du tableau C-4. On retrouve, comme sur la figure C-9, une augmentation assez linéaire de la salinité de la glace.

Pour chacune des solutions, deux températures de double enveloppe ont également été appliquées conduisant à une différence de température initiale, ΔT , entre le fluide circulant dans la double enveloppe et le fluide circulant dans le doigt de gant, égale à 2°C et 5°C. La figure C-11 montre que pour l'eau de mer, la pureté de la glace s'améliore nettement quand ΔT augmente, à vitesse de croissance donnée. En revanche, l'augmentation du gradient thermique entre la double enveloppe et le doigt de gant semble ne pas influencer la pureté de la glace formée pour les congélations conduites avec l'eau de mer diluée de salinité 14,7g/kg.

Si l'on se réfère aux travaux de Drini [DRI06], il est nécessaire d'imposer un certain gradient thermique à travers la solution pour avoir une croissance harmonieuse de la couche de glace. La figure C-12 compare le profil de température réel dans la solution (T_{ap}) avec la température d'équilibre T_{eq} pour deux gradients de température imposés différents. La température T_{eq} varie selon la direction x car il existe également un gradient de concentration au sein de la solution : la couche en croissance rejette les sels et la concentration à l'interface est donc plus élevée. A gauche, le gradient thermique imposé est suffisamment élevé pour que la solution ne soit pas en état de surfusion. La couche de glace se développe alors en adoptant une structure plane. A droite, le gradient thermique est trop faible et il existe une surfusion dite « de constitution » entraînant une croissance dendritique de la couche. On parlera alors « d'instabilité morphologique ». La couche sera logiquement beaucoup plus polluée car elle incorporera beaucoup plus de poches de solution. Cette structure dendritique peut donc être évitée en augmentant la valeur du gradient thermique, mais aussi en réduisant la concentration des impuretés, ou la vitesse de croissance [DRI06].

Ce phénomène pourrait en partie expliquer l'effet du gradient thermique observé figure C-11 : avec l'eau de mer de Rabat, $\Delta T=2^\circ\text{C}$ serait encore insuffisant pour avoir une croissance harmonieuse alors que $\Delta T=5^\circ\text{C}$ serait suffisant ; avec l'eau de mer de Rabat diluée, les deux gradients seraient suffisants.

Un gradient thermique suffisamment élevé à travers la couche de glace, avec une température interne basse et une température à l'interface avec la solution plus élevée peut aussi théoriquement permettre une migration des impuretés dans la couche et sa purification progressive [KIM01]. Toutefois, les gradients appliqués dans nos essais sont sans doute insuffisants pour induire un effet notable, malgré la durée parfois très longue des essais.

Enfin, nous verrons ci-dessous que l'effet du gradient thermique peut aussi s'expliquer par la présence de courants de convection.

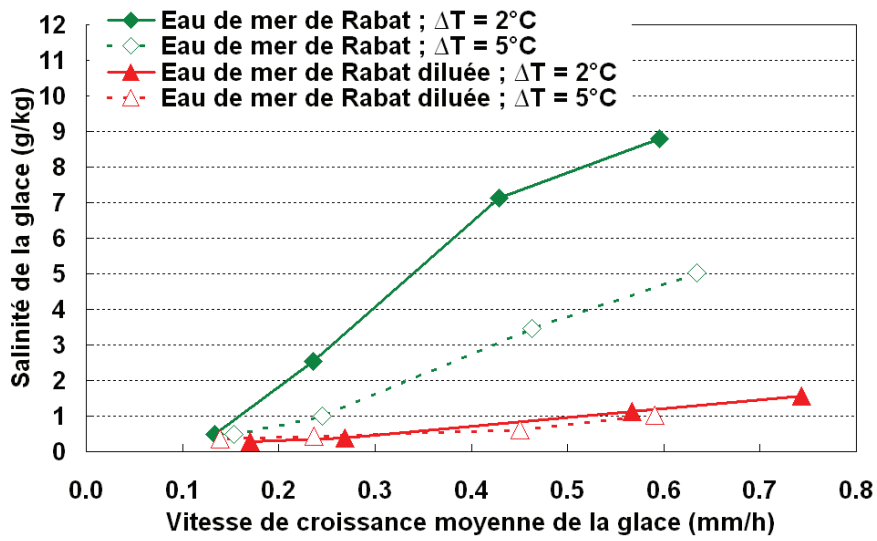


Figure C-11. Salinité de la glace en fonction de la vitesse de croissance pour l'eau de mer de Rabat et l'eau de mer de Rabat diluée ; effet du gradient thermique entre la double enveloppe et le doigt de gant

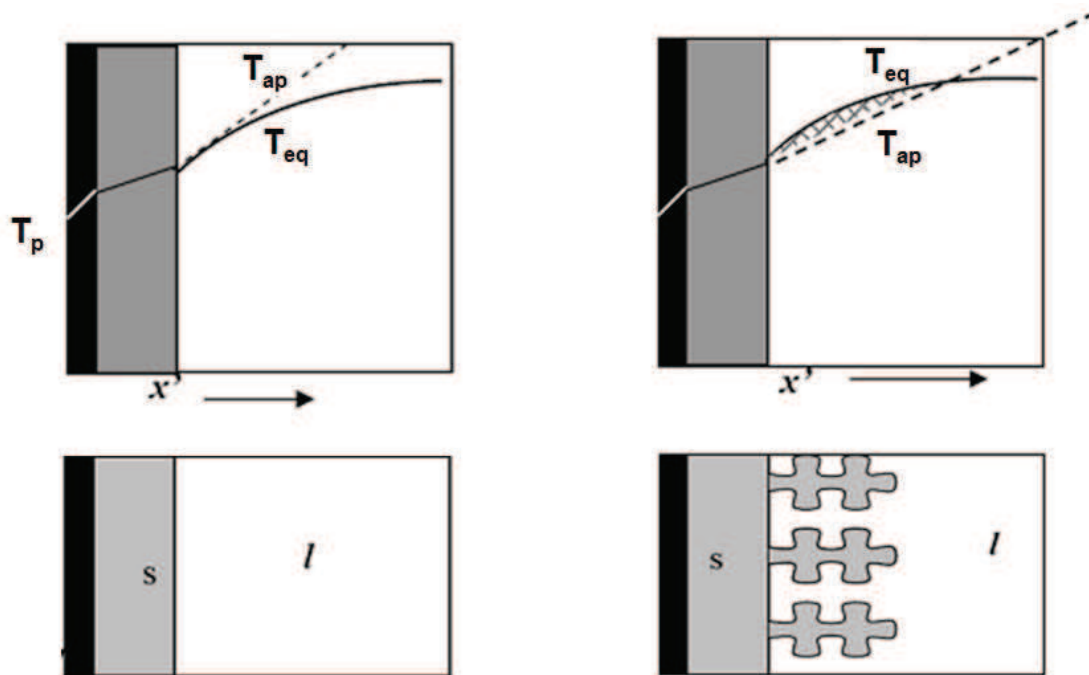


Figure C-12. Représentation de la surfusion de constitution, à gauche : surface plane, à droite : croissance dendritique [DRI06]

C.II.3.6. Courants de convection

a) Suivi des températures

Considérons à nouveau les essais conduits avec l'eau de mer de Rabat et avec l'eau de mer de Rabat *diluée* du tableau C-4. La figure C-13 présente les évolutions des températures mesurées aux cours du temps pour l'eau de mer avec $\Delta T=2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure a) et $\Delta T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure b) et pour l'eau de mer diluée avec $\Delta T=2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure c). La température de la solution est prise à une distance d'environ 0,8 mm de la paroi externe du tube et d'environ 0,2mm de la paroi interne de la cuve. Les grandeurs T_{bain_1} , T_3 , T_4 , T_5 et T_6 représentent respectivement la température dans le bain n°1 qui alimente le doigt de gant, la température de la solution, la température d'entrée et de sortie du réfrigérant dans le doigt de gant et la température d'entrée et de sortie du réfrigérant dans la double enveloppe.

Pour l'eau de mer de Rabat (figures a et b), l'évolution de la température de la solution mesurée fait apparaître des oscillations pour tous les essais. Ces oscillations deviennent nettement plus intenses à fort ΔT , c'est-à-dire lorsqu'un fort gradient thermique est appliqué à travers la solution. Elles ont été interprétées comme étant dues à l'existence de courants de convection dans la solution. L'injection d'encre dans la solution a confirmé l'existence de ces courants de convection dans la solution [MAN11]. Si l'on compare maintenant l'évolution de la température de la solution pour l'eau de mer et l'eau de mer diluée à même ΔT (figures a et c), il apparaît que les oscillations ont pratiquement disparu avec l'eau de mer diluée. Ainsi, logiquement, dans l'eau de mer, les courants de convection s'intensifieraient sous l'effet d'une augmentation du gradient thermique. En revanche il paraît plus surprenant d'observer une absence de courants de convection dans l'eau de mer diluée, malgré l'application d'un gradient thermique.

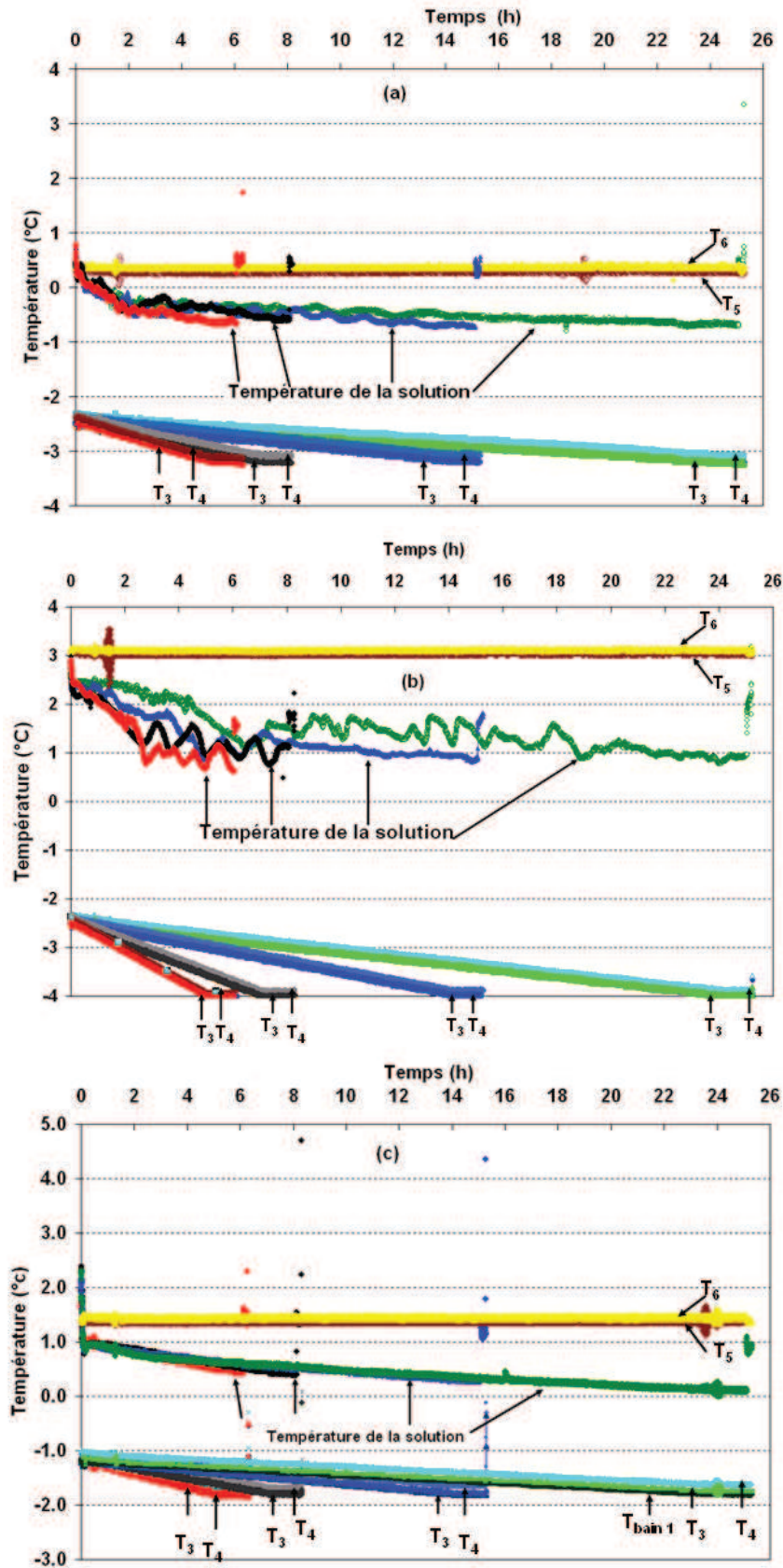


Figure C-13. Suivis des températures mesurées en fonction du temps. (a) : eau de mer de Rabat avec $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ (essais 37, 40, 41, 42) ; (b) : eau de mer de Rabat avec $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ (essais 43, 44, 45, 46) ; (c) eau de mer de Rabat diluée avec $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ (essais 49, 52, 53, 54)

b) Suivi de la croissance de la couche de glace

La figure C-14 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps, mesurée à l'aide du système d'acquisition vidéo, pour les essais considérés ci-dessus conduits avec l'eau de mer ($\Delta T=2^\circ\text{C}$ –figure a- et $\Delta T=5^\circ\text{C}$ –figure C-14b-) et l'eau de mer diluée ($\Delta T=2^\circ\text{C}$ –figure C-14c). Les courbes obtenues avec l'eau de mer sont perturbées (figures a et b). Ces perturbations sont liées à des cycles de fusion – croissance de la couche, clairement visibles sur les films vidéos. L'observation des boucles de convection dans la solution grâce à l'injection d'encre a montré que celles-ci se déplaçaient dans la solution [MAN11]. Les cycles de fusion – croissance de la couche de glace sont donc vraisemblablement induits par le déplacement des boucles de convection dans le temps. Les perturbations observées sur l'évolution de l'épaisseur de la couche formée à partir de l'eau de mer sont plus marquées à fort ΔT (figure b), c'est-à-dire lorsque le gradient thermique à travers la solution est plus important. En revanche, les courbes obtenues avec l'eau de mer diluée sont très peu perturbées (figure c). Ces observations sont en accord avec les suivis de la température de la solution qui montraient que les courants de convection dans l'eau de mer sont d'autant plus intenses que ΔT est plus grand, et que ces courants ne semblent plus exister dans l'eau de mer diluée.

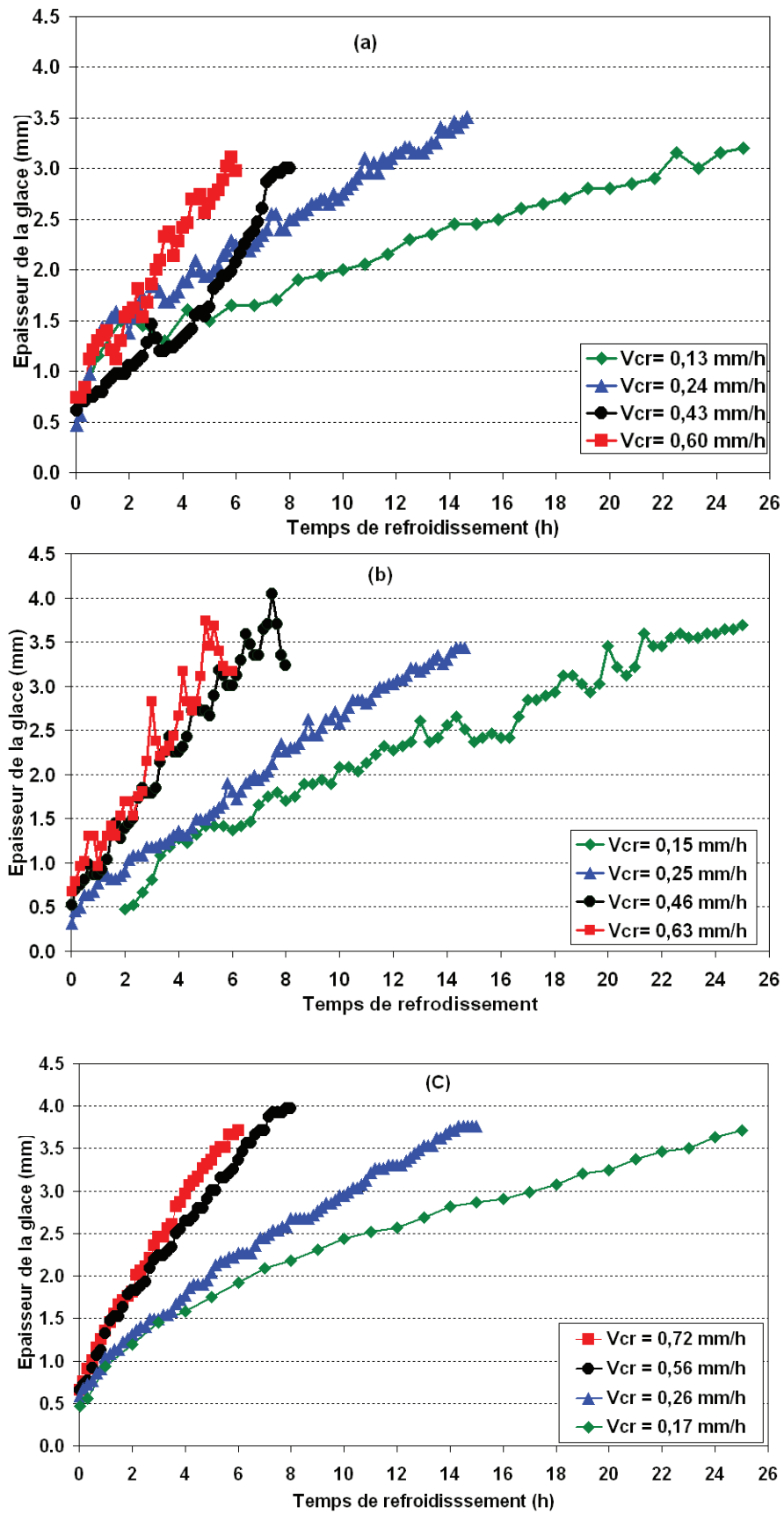


Figure C-14. Evolution de l'épaisseur de la glace en fonction du temps. (a) : eau de mer de Rabat avec $\Delta T = 2^\circ C$ (essais 37, 40, 41, 42) ; (b) : eau de mer de Rabat avec $\Delta T = 5^\circ C$ (essais 43, 44, 45, 46) ; (c) eau de mer de Rabat diluée avec $\Delta T = 2^\circ C$ (essais 49, 52, 53, 54).

c) Discussion

La différence de température imposée entre la double enveloppe et le tube entraîne l'existence d'un gradient thermique à travers la solution : la solution est froide à l'interface glace/solution (à l'équilibre thermodynamique) et chaude au voisinage de la paroi de la cuve. Si l'on reprend la figure A-3 (§A.I.1.5), on voit que la courbe donnant la masse volumique de l'eau (pure ou salée) en fonction de la température présente un maximum. Ce maximum peut toutefois se trouver à gauche ou à droite de la température d'équilibre entre la glace et la solution, selon la salinité de cette solution. Au-delà de 25,5 g/kg, la température correspondant au maximum de densité est inférieure à la température d'équilibre. Dans ce cas, la solution froide à l'équilibre à l'interface sera toujours plus dense que la solution chaude près de la double enveloppe. Avec l'eau de mer de Rabat, il doit donc se former des courants de convection, avec un mouvement descendant au voisinage de l'interface et un mouvement ascendant au voisinage de la paroi de la cuve. Cette circulation sera d'autant plus intense que le gradient thermique est plus important. En dessous d'une salinité de 25,5g/kg, la température correspondant au maximum de densité devient plus grande que la température d'équilibre. C'est le cas de l'eau de mer diluée et pour pouvoir analyser ce qui se passe dans la cuve, il faut alors connaître le profil de température dans le cristalliseur.

Nous avons estimé les profils de température régnant dans le cristalliseur *à la fin de l'étape de congélation*. Le calcul considère que la composition finale est uniforme dans toute la cuve et que l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface glace/solution. La température d'équilibre est calculée à partir du modèle thermodynamique de Frezchem/Pitzer en considérant un système complexe composé des ions majoritaires de l'eau de mer Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- et $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$. Le tableau C-5 récapitule les résultats pour les essais conduits avec l'eau de mer de Rabat (avec au initialement $\Delta T=2^\circ\text{C}$ et $\Delta T=5^\circ\text{C}$) et l'eau de mer de Rabat diluée (avec initialement $\Delta T=2^\circ\text{C}$). La figure C-15 présente les profils de température estimés. La position de l'interface est déduite des acquisitions vidéos.

Pour les essais conduits avec l'eau de mer diluée, on peut estimer la concentration en sels finale à environ 20 g/kg, la température d'interface à environ -1°C et la température au voisinage de la paroi à environ $+1^\circ\text{C}$ (en considérant un profil linéaire). Dans ces conditions et d'après la figure A-4, les températures à l'interface et au contact de la paroi de la cuve encadrent la température correspondant à la masse volumique maximale. En d'autres termes, la masse volumique de la solution située au voisinage de l'interface glace/solution est sensiblement la même que celle de la solution située près de la paroi de la cuve. De plus,

comme l'écart entre les deux températures extrêmes est assez faible et que la courbe $\rho(T)$ est assez plate autour du sommet, la masse volumique de l'ensemble de la solution est finalement quasiment uniforme. Cela pourrait alors expliquer l'absence de courants de convection qui semble avoir été observée pour toute cette série d'essais menés avec l'eau de mer diluée.

Il convient toutefois de ne pas oublier que, pendant l'étape de congélation, la glace en croissance rejette le sel vers la solution et des gradients de concentration apparaissent donc également dans la solution, notamment si la croissance est rapide. La solution plus salée à l'interface glace/solution est alors plus dense que la solution de la cuve. La prise en compte précise de tous ces phénomènes simultanés nécessiterait de recourir à la modélisation combinant les transferts de matière et de chaleur avec les écoulements.

Nous avons vu que l'effet bénéfique du gradient thermique appliqué à travers la solution sur la pureté de la glace peut être expliqué par le phénomène d'instabilité morphologique (cf §C.II.3.5). Mais, il peut aussi être expliqué par les courants de convection générés par ce gradient thermique. Les courants permettent en effet un meilleur renouvellement de la concentration en sels à l'interface et les poches de solution incorporées dans la glace doivent alors être moins concentrées. En revanche, les courants de convections ne permettent pas d'expliquer la forte croissance de la salinité de la glace en fonction de la salinité de la saumure, observée figure C-10. Les courants, qui, comme il a été vu ci-dessus, sont a priori plus importants lorsque la concentration de la saumure est plus élevée devraient en effet plutôt engendrer un effet inverse de celui observé. L'effet non linéaire de la concentration initiale de la solution sur la salinité de la glace serait donc plus vraisemblablement lié à un effet des impuretés (c'est-à-dire des sels) sur le mécanisme de croissance, comme cela a été suggéré au §C.II.3.4.

Enfin, il est intéressant de remarquer sur la figure C-15 que la température de l'interface est systématiquement plus élevée pour les essais réalisés à la plus grande vitesse de croissance. Parallèlement, les couches de glace mesurées par vidéo sont plutôt moins épaisses. Cela semble indiquer que le coefficient de transfert thermique à travers la glace impure obtenue à grande vitesse de croissance est moins bon comme l'ont montré Kim et col. [KIM03]. Cela pourrait donc être à cause de la différence de coefficient de transfert thermique à travers la glace que la concentration finale de la solution change lorsque la vitesse de croissance est modifiée.

Tableau C-5. Estimation de la température de l'interface (T_{int}^{cal}) de la glace à partir du modèle thermodynamique de Pitzer

| essais | C_S (g/kg) | T_F (°C) | T_4 (°C) | T_{int}^{cal} (°C) | T_S (°C) | T_6 (°C) | T_{DE} (°C) |
|---|-----------------|---------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------|------------------|
| Eau de mer de Rabat ($T_{\text{éq}} = -1,95^\circ\text{C}$; $t_m = -3,95^\circ\text{C}$) | | | | | | | |
| 37 | 42,53 | -3,2 | -3,1 | -2,23 | -0,60 | 0,4 | 0 |
| 40 | 42,55 | -3,2 | -3,1 | -2,23 | -0,58 | 0,4 | 0 |
| 41 | 44,40 | -3,2 | -3,1 | -2,33 | -0,71 | 0,4 | 0 |
| 42 | 45,00 | -3,2 | -3,1 | -2,36 | -0,71 | 0,4 | 0 |
| 43 | 43,15 | -4 | -3,9 | -2,26 | 0,63 | 3,1 | 2,7 |
| 44 | 43,81 | -4 | -3,9 | -2,30 | 0,88 | 3,1 | 2,7 |
| 45 | 45,48 | -4 | -3,9 | -2,39 | 0,91 | 3,1 | 2,7 |
| 46 | 46,67 | -4 | -3,9 | -2,45 | 0,94 | 3,1 | 2,7 |
| Eau de mer de Rabat diluée ($T_{\text{éq}} = -0,8^\circ\text{C}$; $t_m = 0,9^\circ\text{C}$) | | | | | | | |
| 49 | 17,75 | -1,8 | -1,7 | -0,89 | 0,44 | 1,4 | 1 |
| 52 | 18,90 | -1,8 | -1,7 | -0,97 | 0,41 | 1,4 | 1 |
| 53 | 19,62 | -1,8 | -1,7 | -1,00 | 0,31 | 1,4 | 1 |
| 54 | 20,82 | -1,8 | -1,7 | -1,05 | 0,13 | 1,4 | 1 |

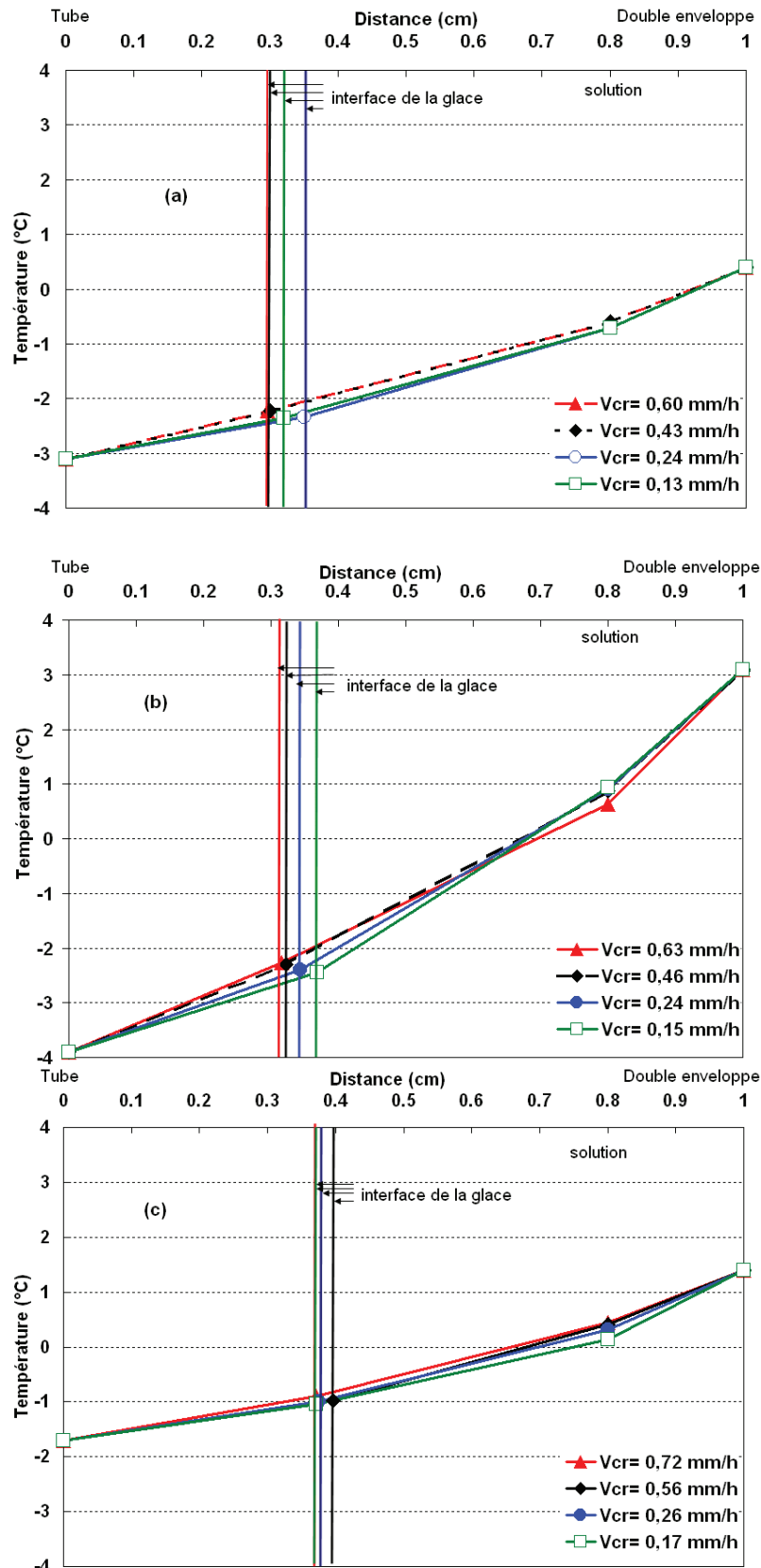


Figure C-15. Profils de température estimés à la fin de l'étape de congélation en fonction de la distance entre le tube et la double enveloppe ; (a) : eau de mer de Rabat avec $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ (essais 37, 40, 41, 42) ; (b) : eau de mer de Rabat avec $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ (essais 43, 44, 45, 46) ; (c) eau de mer de Rabat diluée avec $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ (essais 49, 52, 53, 54).

C.II.3.7. Aspect visuel de la glace

La figure C-16 présente les images des glaces formées à partir de l'eau de mer Rabat. On retrouve, comme sur les figures C-6a et C-6b, que la glace est plus transparente lorsque la vitesse de croissance est lente.

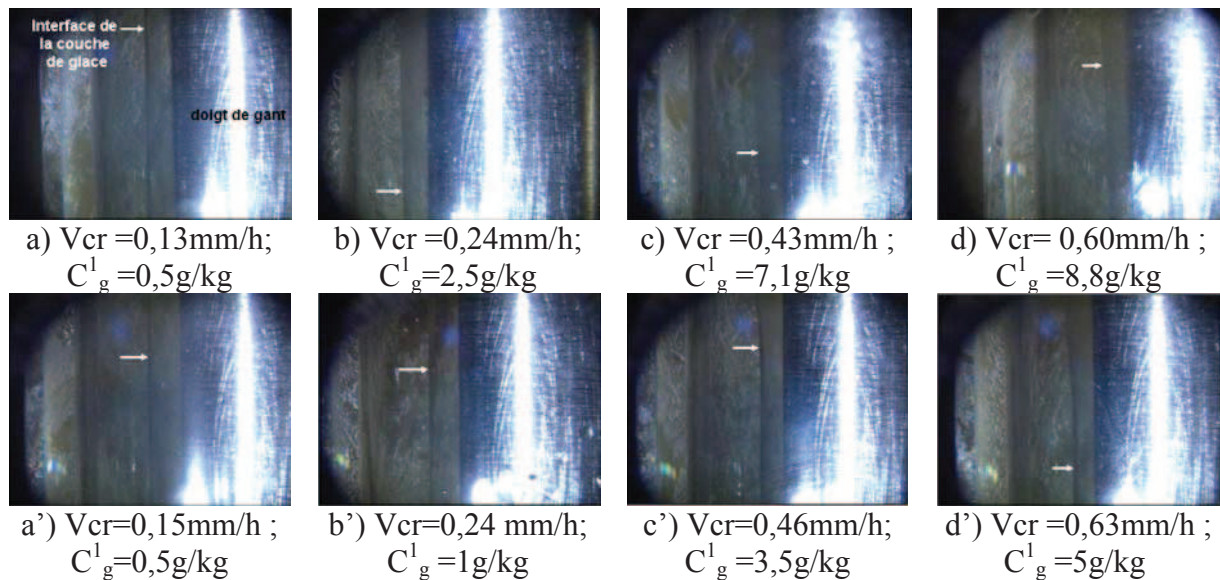


Figure C-16. Images des glaces formées à partir de l'eau de mer de Rabat ; les images des glaces a), b), c), d), a'), b'), c') et d') sont formées à partir des essais 37, 40, 41, 42, 43, 44, 45 et 46 ; (la flèche montre l'interface de la couche de glace)

Conclusion

L'étude paramétrique a permis de quantifier l'effet des paramètres opératoires clés qui agissent sur la pureté de la glace formée lors de l'étape de congélation en mode statique : la température initiale, la vitesse de croissance de la glace, la salinité de la saumure et le gradient thermique entre le doigt de gant et la double enveloppe.

Il est possible d'atteindre en un cycle des puretés de la glace semblables à celles obtenues en 2 cycles, si les étapes de congélation et de ressuage sont conduites sur des durées suffisamment longues. Sachant qu'en plus, 2 cycles de congélation, avec à chaque fois la congélation d'environ 1/3 de la masse introduite, consommerait 4 fois plus d'énergie qu'un seul cycle de congélation, il est donc préférable de viser un fonctionnement du procédé en un seul cycle. Le gain énergétique du fonctionnement en 1 cycle de congélation+ressuage reste en effet intéressant, malgré la perte de masse plus importante lors du ressuage.

Toutefois, les essais mettent en avant un rôle important du gradient thermique pour ces congélations opérées en mode statique. Dans le cadre d'un procédé qui utiliserait un appareil de type Proabd, les gradients thermiques devraient être faibles, voire quasiment inexistantes, compte tenu des durées très longues requises pour les essais. Or, d'après nos essais, il semble

difficile d'atteindre la pureté de l'eau souhaitée en l'absence de gradient thermique. On peut donc s'interroger sur la faisabilité d'un procédé conduit en mode statique dans un appareil de type Proabd. La suite de nos travaux s'est donc portée sur des essais conduits en mode agité.

CHAPITRE III

Dessalement de l'eau de mer par congélation en mode agité : étude paramétrique des étapes de congélation et de ressuage

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence des paramètres opératoires de l'étape de congélation conduite en mode *agité*. Rappelons que le mode opératoire a été décrit au §C.I.2. Ayant été principalement étudié à l'issue des congélations conduites en mode agité, le ressuage, étape clé du procédé, est également présenté en détail dans ce chapitre.

C.III.1. CONDITIONS OPERATOIRES

Deux séries d'essais ont porté sur l'étude de la congélation en mode agité par bullage. La première série d'essais a été conduite avec des solutions eau/NaCl de différentes concentrations en se limitant à un *égouttage* final de la glace. La deuxième série d'essais a été conduites avec des eaux de mer de Nice, de Marseille et de Rabat. Les étapes de *congélation* et de *ressuage* ont alors été étudiées. Les tableaux C-6 et C-7 récapitulent les conditions opératoires et les résultats obtenus. Les erreurs sur le bilan de matière global et le bilan sur la salinité sont inférieures à respectivement 3,2% et 3,4%. L'analyse des résultats expérimentaux est donnée dans les paragraphes qui suivent.

Tableau C-6. Etude de l'étape de congélation avec des solutions synthétiques eau/NaCl et avec l'eau de mer de Marseille : conditions opératoires et résultats expérimentaux (la nomenclature des différentes grandeurs est donnée à la fin du § C.I.2).

| N° | T _I (°C) | T _F (°C) | Δt (h) | m _S (g) | C _S (g/kg) | V _{cr} (mm/h) | C ¹ _{gl} (g/kg) | m _{eg} (g) | C _{eg} (g/kg) | m ² _{gl} (g) | C ² _{gl} (g/kg) |
|---|------------------------|------------------------|-----------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|
| Solution de concentration 65 g/kg en NaCl | | | | | | | | | | | |
| 59 | -4,1 | -5,2 | 5 | 226,9 | 73,1 | 0,62 | 24,4 | 1,9 | 76,1 | 49,8 | 22,4 |
| 60 | -4,2 | -5,2 | 5 | 226,7 | 74,5 | 0,61 | 24,1 | 2,1 | 74,4 | 48,6 | 21,9 |
| 61 | -4,3 | -5,2 | 5 | 219,7 | 75,1 | 0,71 | 26,9 | 3,3 | 78,3 | 56,4 | 23,9 |
| 62 | -4,2 | -5,2 | 14 | 230,5 | 79,8 | 0,20 | 13,7 | 1,7 | 80,4 | 43,7 | 11,1 |
| 63 | -4,2 | -5,2 | 24 | 225,6 | 76,6 | 0,12 | 11,8 | 1,5 | 78,1 | 47,3 | 9,7 |
| 64 | -4,2 | -5,2 | 24 | 228,5 | 76,9 | 0,12 | 11,9 | 1,1 | 79,5 | 45,7 | 10,3 |
| Solution de concentration 35 g/kg en NaCl | | | | | | | | | | | |
| 65 | -2,3 | -3 | 5 | 226,8 | 41,7 | 0,63 | 8,1 | 1,8 | 43,7 | 50,6 | 6,8 |
| 66 | -2,4 | -3 | 5 | 221,0 | 41,8 | 0,68 | 8,0 | 2,1 | 43,8 | 54,7 | 6,5 |
| 67 | -2,5 | -3 | 5 | 219,4 | 42,2 | 0,68 | 8,8 | 1,8 | 43,3 | 54,9 | 7,6 |
| 68 | -2,4 | -3 | 14 | 221,6 | 43,4 | 0,23 | 3,7 | 1,5 | 45,6 | 52,4 | 2,5 |
| 69 | -2,4 | -3 | 24 | 216,2 | 43,9 | 0,13 | 2,4 | 1,7 | 45,2 | 52,2 | 0,9 |
| Solution de concentration 25 g/kg en NaCl | | | | | | | | | | | |
| 70 | -1,6 | -2,1 | 5 | 229,7 | 29,0 | 0,57 | 6,4 | 1,1 | 29,3 | 45,8 | 5,8 |
| 71 | -1,7 | -2,1 | 5 | 234,0 | 29,3 | 0,53 | 2,0 | 0,4 | 28,2 | 42,7 | 1,7 |
| 72 | -1,8 | -2,1 | 5 | 231,6 | 29,4 | 0,57 | 2,9 | 1,1 | 29,6 | 45,7 | 2,2 |
| 73 | -1,7 | -2,1 | 14 | 232,8 | 30,7 | 0,20 | 1,9 | 1,6 | 32,1 | 43,7 | 0,8 |
| 74 | -1,7 | -2,1 | 24 | 228,1 | 30,3 | 0,11 | 1,3 | 1,0 | 31,6 | 43,1 | 0,6 |
| Solution de concentration 5 g/kg en NaCl | | | | | | | | | | | |
| 75 | -0,2 | -0,8 | 5 | 216,0 | 6,6 | 0,70 | 0,2 | 1,6 | 6,1 | 57,9 | 0,1 |
| Eau de mer de Marseille | | | | | | | | | | | |
| 76 | -2,6 | -3 | 5 | 212,7 | 48,8 | 0,78 | 10,0 | 2,9 | 49,0 | 62,5 | 8,1 |
| 77 | -2,6 | -3 | 14 | 217,1 | 50,1 | 0,26 | 6,4 | 2,1 | 50,8 | 57,4 | 4,7 |
| 78 | -2,6 | -3 | 24 | 215,7 | 50,6 | 0,15 | 4,7 | 2,6 | 51,8 | 56,2 | 2,6 |

Tableau C-7. Etude des étapes de **congélation** et de **ressuage** conduites avec les eaux de mer de Nice, Rabat et Marseille : conditions opératoires et résultats expérimentaux (la nomenclature des différentes grandeurs est donnée à la fin du § C.I.2)

| N° | T _I (°C) | T _F (°C) | Δt (h) | Δt _{re} (h) | T _{re} (°C) | m _S (g) | C _S (g/kg) | C _{gl} ¹ (g/kg) | m _{re} (g) | C _{re} (g/kg) | m _{gl} ² (g/kg) | C _{gl} ² (g/kg) |
|--|------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|--|------------------------|---------------------------|--|--|
| Eau de mer de Nice (salinité = 38,6 ± 0,2 g/kg) | | | | | | | | | | | | |
| 79 | -2,4 | -4 | 5 | 1,17 | -0,4 | 140,5 | 67,9 | 15,0 | 45,1 | 33,8 | 88,3 | 5,4 |
| 80 | -2,5 | -4 | 5 | 1,17 | -0,4 | 141,6 | 68,5 | 14,8 | 44,2 | 33,8 | 89,5 | 5,4 |
| 81 | -2,6 | -4 | 5 | 1,17 | -0,4 | 141,5 | 63,8 | 13,9 | 41,6 | 33,7 | 90,8 | 4,8 |
| 82 | -2,7 | -4 | 5 | 1,17 | -0,4 | 139,5 | 69,9 | 14,7 | 43,9 | 34,6 | 91,8 | 5,1 |
| 83 | -2,8 | -4 | 5 | 1,17 | -0,4 | 143,0 | 64,4 | 15,0 | 44,3 | 36,0 | 88,2 | 4,4 |
| 84 | -2,6 | -4 | 14 | 1,17 | -0,4 | 154,6 | 65,8 | 10,9 | 26,7 | 35,2 | 92,8 | 3,9 |
| 85 | -2,6 | -4 | 14 | 4,17 | -0,2 | 151,9 | 69,2 | 10,3 | 35,2 | 27,2 | 85,4 | 1,9 |
| 86 | -2,6 | -4 | 24 | 3,17 | -0,4 | 155,2 | 71,1 | 8,4 | 34,5 | 22,8 | 83,5 | 1,6 |
| 87 | -2,6 | -4 | 24 | 4,17 | -0,2 | 157,6 | 67,4 | 7,4 | 28,2 | 24,3 | 84,7 | 0,9 |
| 88 | -2,6 | -4 | 24 | 2,17 | 0,0 | 157,8 | 64,6 | 8,1 | 51,8 | 20,3 | 58,9 | 0,7 |
| Eau de mer de Rabat (salinité = 37,64 ± 0,2 g/kg) | | | | | | | | | | | | |
| 89 | -2,5 | -3,6 | 5 | 1,17 | -0,1 | 163,5 | 57,9 | 12,0 | 46,0 | 25,9 | 69,4 | 2,8 |
| 90 | -2,5 | -3,6 | 14 | 5,17 | -0,1 | 171,0 | 60,6 | 7,8 | 44,3 | 16,8 | 62,0 | 0,9 |
| 91 | -2,5 | -3,6 | 24 | 5,17 | -0,1 | 170,0 | 62,0 | 6,8 | 37,7 | 17,8 | 59,7 | 0,3 |
| Eau de mer de Marseille (salinité = 39,0 ± 0,2 g/kg) | | | | | | | | | | | | |
| 92 | -2,6 | -3,6 | 5 | 3,17 | -0,1 | 164,0 | 58,5 | 12,3 | 62,5 | 21,5 | 49,8 | 0,8 |
| 93 | -2,6 | -3,6 | 5 | 3,17 | 0,0 | 165,2 | 58,7 | 12,1 | 66,5 | 20,3 | 47,5 | 0,6 |
| 94 | -2,6 | -3,6 | 5 | 3,50 | 0,0 | 166,9 | 58,2 | 12,8 | 67,4 | 20,7 | 42,4 | 0,3 |
| 95 | -2,6 | -3,6 | 14 | 7,17 | 0,0 | 177,2 | 60,4 | 8,4 | 54,3 | 14,7 | 42,1 | 0,2 |

C.III.2. ETUDE DE L'ETAPE DE CONGELATION

C.III.2.1 Influence de la température initiale

Comme pour les essais conduits en statique, il existe une température initiale optimale, pour chacune des solutions utilisées. Les quatre groupes d'essais (59-61), (65- 68), (70-72) et (79-83) des tableaux C-6 et C-7 correspondent aux essais préliminaires ayant permis de déterminer cette température initiale optimale pour les solutions eau/NaCl et pour l'eau de mer de Nice. Pour chaque solution, nous avons appliqué dans le bain n°1 alimentant le doigt de gant des températures initiales différentes, la même température finale et la même durée de refroidissement. La figure C-17 montre que pour chaque solution, la courbe donnant la salinité de la glace en fonction de la température initiale présente un minimum, qui correspond à la température initiale optimale pour laquelle la pureté de la glace est meilleure. La figure C-18 donne l'évolution de l'épaisseur de la glace mesurée à l'aide de la vidéo à différentes températures initiales pour la solution de concentration 35g/kg en NaCl. On peut faire les mêmes observations que pour les essais conduits en mode statique. La température

initiale de $-2,5^{\circ}\text{C}$ semble être trop basse, car la couche semble croître trop rapidement au départ. A l'inverse, la température initiale de $-2,3^{\circ}\text{C}$ semble être trop élevée, car la croissance semble mettre du temps à démarrer. Dans les deux cas, la glace finale est légèrement moins pure que dans l'essai où la température initiale vaut $-2,4^{\circ}\text{C}$ et permet une croissance initiale linéaire. Logiquement, il est donc également important de maîtriser les conditions opératoires en mode dynamique. On notera que la température initiale optimale en mode agité est généralement inférieure d'environ $0,1^{\circ}\text{C}$ à la température initiale optimale en mode statique. Rappelons qu'il s'agit de la température appliquée dans le bain n°1 et que le fluide frigoporteur se réchauffe d'environ $0,1^{\circ}\text{C}$ jusqu'à son entrée dans le doigt de gant. On a donc dans le doigt de gant une température du fluide inférieure d'environ $0,3^{\circ}\text{C}$ par rapport à la température d'équilibre entre la glace et la solution et inférieure de $0,4^{\circ}\text{C}$ à $0,5^{\circ}\text{C}$ par rapport à la température de la solution. Ces écarts de température entre le doigt de gant et la solution sont dus au léger gradient thermique appliqué entre le doigt de gant et la double enveloppe ($0,2^{\circ}\text{C}$ en bas et $0,3^{\circ}\text{C}$ à $0,4^{\circ}\text{C}$ en haut du dispositif) et à l'échauffement de la solution provoqué par le bullage d'air à 25°C .

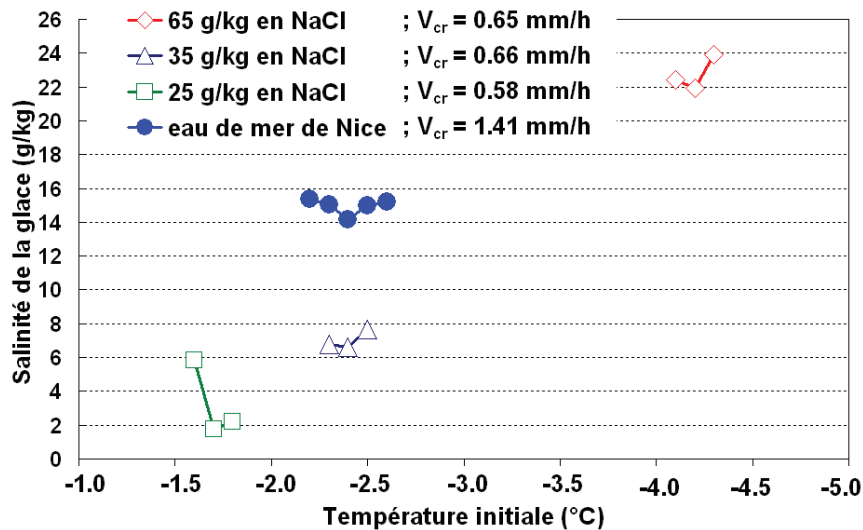


Figure C-17. Effet de la température initiale sur la pureté de la glace formée

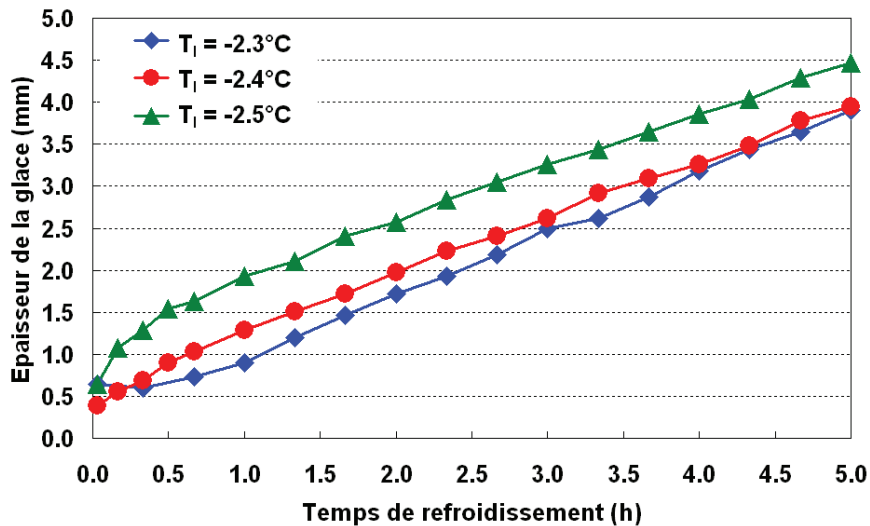


Figure C-18. Evolution de l'épaisseur de la glace formée à différentes températures initiales pour la solution de concentration 35 g/kg en NaCl

C.III.2.2. Influence de la vitesse de croissance de la glace

La figure C-19 montre que la glace devient moins pure lorsque la vitesse de croissance augmente. Comme pour les essais conduits en statique, les courbes doivent a priori passer par l'origine. Pour les essais effectués à partir d'une saumure à 25g/kg et à 35g/kg, la salinité de la glace est sensiblement proportionnelle à la vitesse de croissance, comme en statique. Mais on ne retrouve pas cette proportionnalité avec les essais réalisés à partir de la saumure à 65g/kg. L'aspect visuel de la glace présenté dans la figure C-20, montre que la glace obtenue à vitesse de croissance lente est plus transparente. A vitesse élevée, c'est-à-dire avec une durée de refroidissement rapide, le taux d'inclusions de poches de solution augmente. La concentration en sel à l'interface glace/solution peut également être plus élevée à vitesse de croissance élevée, à cause du rejet du sel lors de la croissance et malgré l'agitation apportée par le bullage.

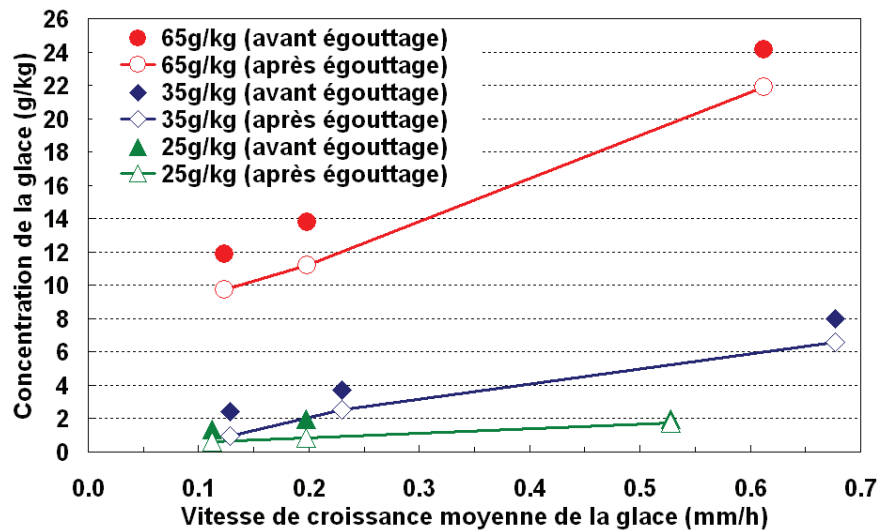


Figure C-19. Effet de la vitesse de croissance moyenne de la glace sur la salinité de la glace, pour différentes concentrations de la solution initiale.

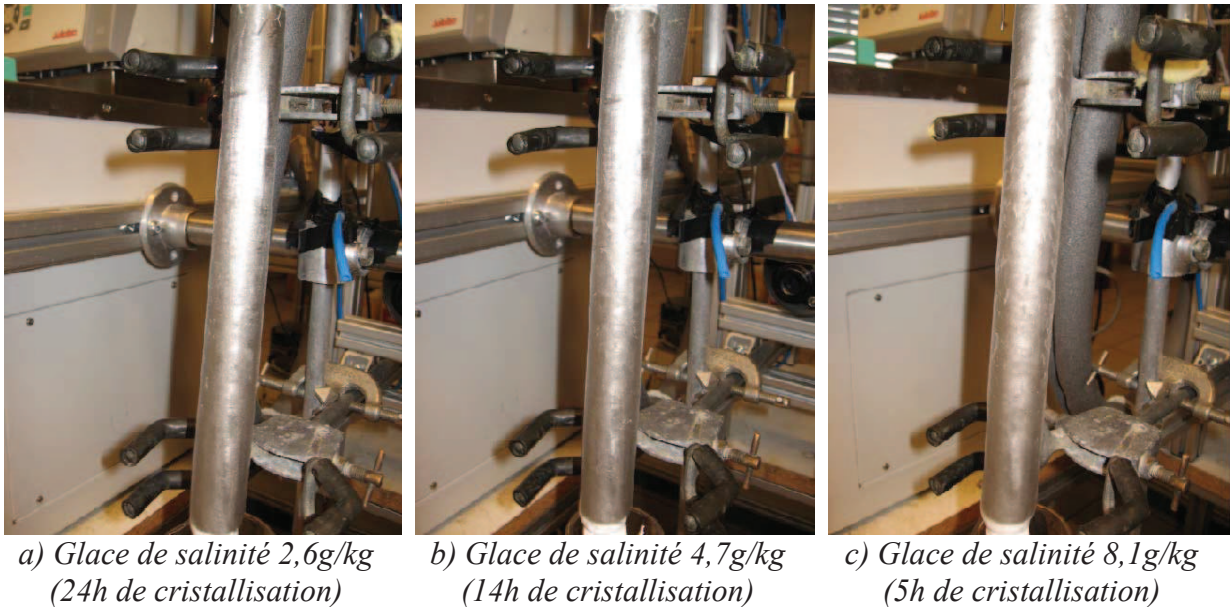


Figure C-20. Glaces obtenues après cristallisation à partir d'eau de mer de Marseille

C.III.2.3. Influence de la salinité initiale de la saumure

La figure C-21 montre que l'effet de la salinité de la solution initiale est marqué. Comme en statique, la salinité de la glace croît fortement et de manière non linéaire avec la salinité initiale de la saumure. Une croissance devenant plus anarchique aux concentrations élevées sous l'effet des impuretés, pourrait, comme en statique, expliquer ce résultat.

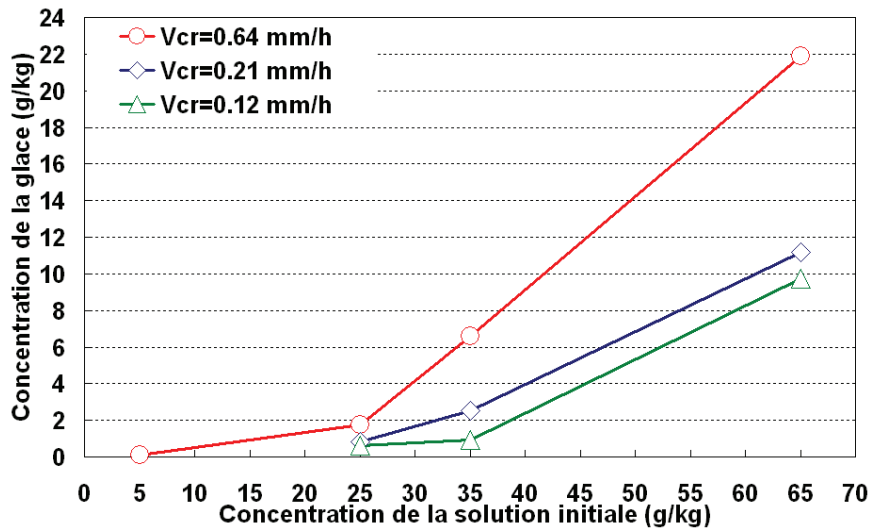


Figure C-21. Effet de la salinité initiale de la saumure sur la salinité de la glace obtenue après égouttage, pour différentes vitesses de croissance ;
 V_{cr} correspond à la moyenne des vitesses

C.III.2.4. Ecart par rapport à l'équilibre thermodynamique ; taux d'incorporation des poches de solution

Le modèle thermodynamique de Frezchem, basé sur le modèle de Pitzer [MAR99] a été utilisé pour calculer la masse de glace formée à chaque instant au cours des différents essais, à partir de la température mesurée de la solution et en supposant l'équilibre atteint. On en déduit alors l'évolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps, en supposant l'équilibre thermodynamique vérifié à chaque instant et en considérant la glace formée pure, sans inclusions. La composition de l'eau de mer de *Rabat* et les concentrations des différents éléments finalement entrées dans le modèle de Frezchem/Pitzer sont les mêmes que celles données dans le tableau B-5 (cf §B.III.5.). La composition de l'eau de mer de Nice a été extraite de la littérature (Tableau A-2). De même qu'avec l'eau de mer de Rabat, les concentrations en SO_4^{2-} , Ca^{2+} et K^+ finalement entrées dans le modèle de Frezchem/Pitzer ont dû être légèrement ajustées pour satisfaire l'électroneutralité de la solution (Tableau C-8). Compte tenu de la fourchette de concentration trouvée expérimentalement pour l'ion chlorure, trois jeux de concentrations (minimales, moyennes et maximales) ont été retenus pour le modèle.

Tableau C-8. Composition des espèces majoritaires de l'eau de la mer Méditerranée et compositions entrées dans le modèle thermodynamique de Frezchem/Pitzer

| Espèces | Mesurée [KAD07] | Modèle: Min ; moy ; max |
|-------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Cl ⁻ | 21 - 23 | 21 ; 22 ; 23 |
| Na ⁺ | 12 | 12 |
| Mg ²⁺ | 1,4 - 1,55 | 1,4 ; 1,475 ; 1,55 |
| SO ₄ ²⁻ | 2,4 - 2,67 | 2,4 ; 3,114 ; 2,438 |
| Ca ²⁺ | 0,44 - 0,67 | 0,44 ; 0,555 ; 0,67 |
| K ⁺ | 0,914 - 0,955 | 0,45 ; 1,07 ; 0,62 |

Les figures C-22 à C-26 comparent, pour les différents essais considérés, l'évolution de l'épaisseur de la couche de glace ainsi *calculée* (en supposant l'équilibre thermodynamique réalisé et une glace pure), avec l'évolution de l'épaisseur de la couche de glace *mesurée* expérimentalement. Dans la représentation choisie (épaisseur en fonction de la température de la solution), la courbe calculée est évidemment indépendante de la vitesse de croissance et dépend seulement de la concentration de la solution initiale. En revanche, chaque graphe présente plusieurs courbes *expérimentales* obtenues en réglant des vitesses de croissance différentes (mêmes températures initiales et finales, mais durées de la congélation différentes).

Aux faibles vitesses de croissance, les courbes expérimentales suivent approximativement les courbes calculées, en restant légèrement au dessus de celles-ci. Aux fortes vitesses de croissance, les courbes expérimentales tendent à s'éloigner des courbes calculées.

Bien qu'on applique dans le doigt de gant et dans la double enveloppe de la cuve des rampes de refroidissement identiques et que le refroidissement soit lent, la solution est plus chaude à cause du bullage d'air. Il existe donc un gradient thermique dans la solution au voisinage de l'interface glace/solution et la température mesurée de la solution est plus grande que la température d'équilibre. Cela conduit à sous estimer l'épaisseur de la couche de glace calculée. Toutefois, comme il a déjà été remarqué §C.III.2.1., la surchauffe de la solution induite par le bullage ne semble pas excéder 0,1°C, si l'on regarde les conditions initiales. A l'inverse, l'existence d'un gradient de concentration en sel au voisinage de l'interface glace/solution tendrait à donner des couches de glace mesurées moins épaisses que les couches calculées. Les courbes relatives aux couches mesurées étant systématiquement au dessus des courbes calculées, il semble que les gradients de concentration à l'interface

glace/solution soient plutôt faibles. Cela semble également en accord avec les données reportées dans le tableau C-6, qui montrent que la concentration de la solution égouttée est seulement un peu plus élevée que la concentration de la saumure.

Aux faibles vitesses de croissance, on est donc vraisemblablement très proche de l'équilibre thermodynamique entre la solution de température et de concentration uniformes et la glace, à chaque instant et quelle que soit la saumure.

L'éloignement progressif des courbes expérimentales obtenues aux vitesses de croissance de plus en plus élevées est probablement dû aux inclusions de poches de solution. Les couches de glace formées aux fortes vitesses de croissance se composent en effet de glace pure et d'une quantité importante de solution et leurs volumes apparents sont alors nettement supérieurs au volume de glace pure effectivement cristallisée. Les calculs montrent que les salinités des glaces obtenues sont en accord avec les ordres de grandeur des écarts observés entre les courbes expérimentales et les courbes calculées. Aux vitesses de croissance élevées, on est donc vraisemblablement toujours très proche de l'équilibre thermodynamique, à chaque instant et quelle que soit la saumure. Les écarts observés entre l'épaisseur calculée et l'épaisseur mesurée donnent donc des indications sur le taux d'incorporation des poches de solution. Toutefois, la précision des mesures est insuffisante pour avoir un suivi précis de ce taux d'inclusions au cours du temps dans les différents essais.

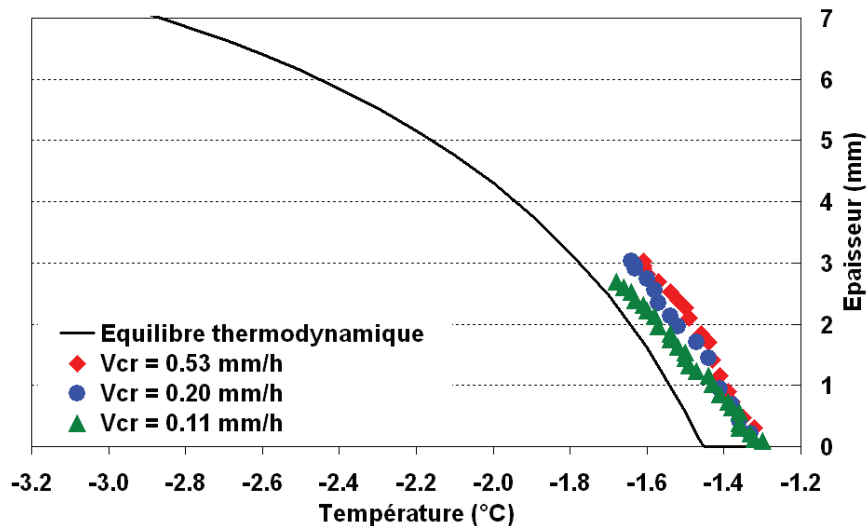


Figure C-22. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et celle calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour la solution à 25,4 g/kg en NaCl

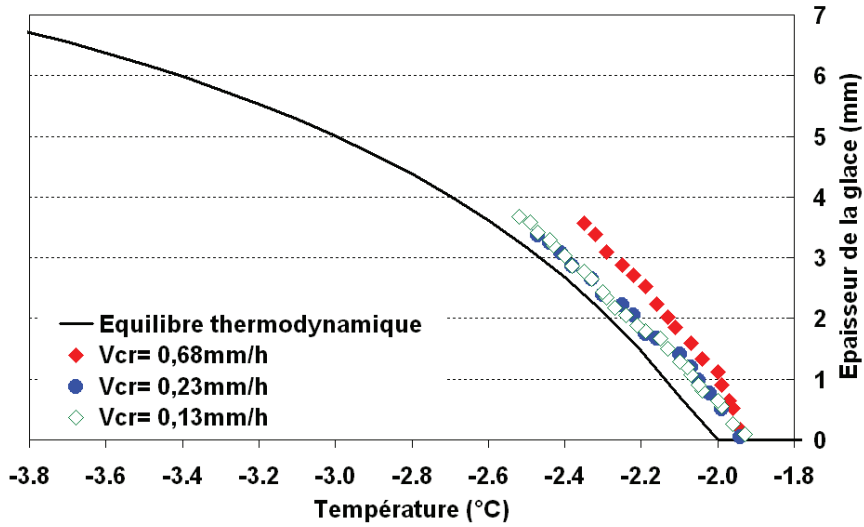


Figure C-23. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et celle calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour la solution à 35 g/kg en NaCl

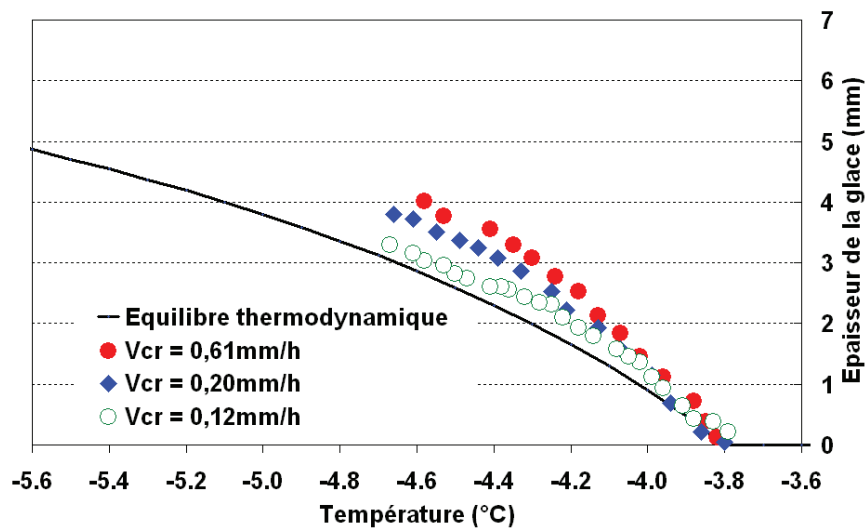


Figure C-24. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et celle calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour la solution à 65 g/kg en NaCl

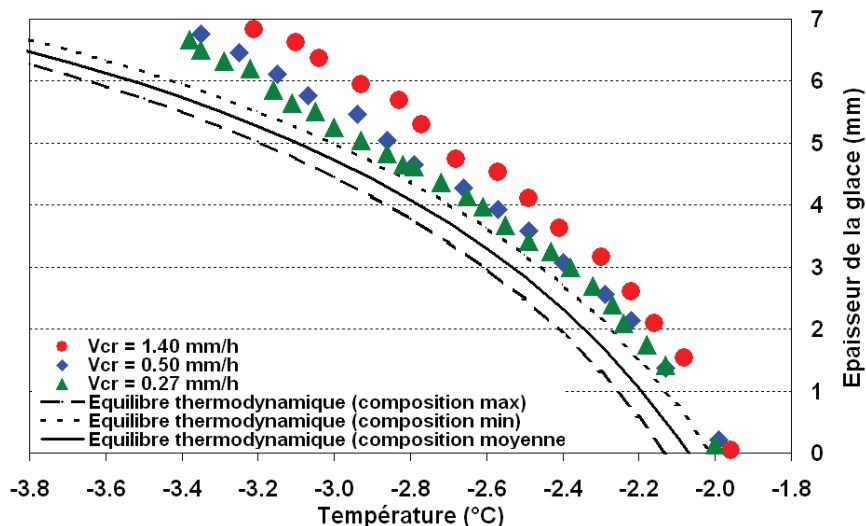


Figure C-25. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour l'eau de mer de Nice

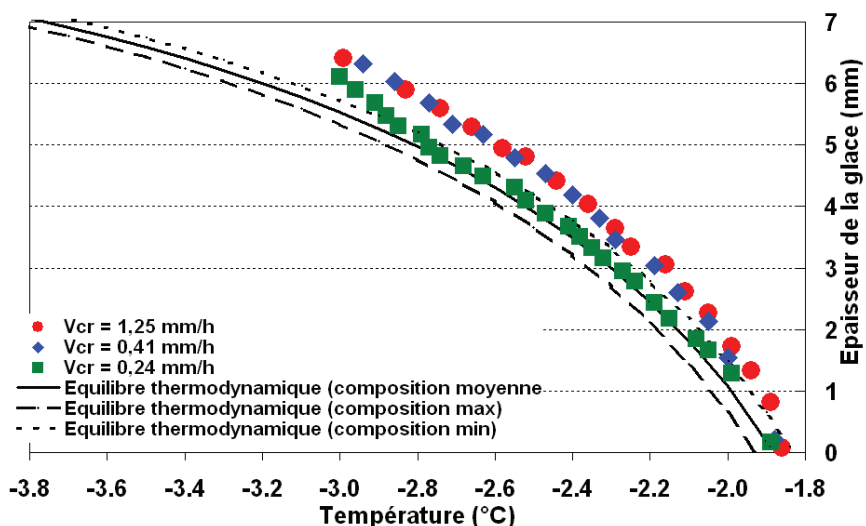


Figure C-26. Comparaison entre l'évolution de l'épaisseur de la glace obtenue expérimentalement et calculée par le modèle de Pitzer en supposant l'équilibre thermodynamique pour l'eau de mer de Rabat

C.III.2.5. Comparaison entre les essais conduits en modes statique et agité

Les figures C-27 et C-28 permettent de comparer les salinités des glaces formées en mode agité avec celles obtenues en mode statique. Il apparaît qu'en mode agité et pour un écart de température faible de $\Delta T = 0,2$ °C entre la double enveloppe et le doigt de gant, les salinités obtenues sont sensiblement les mêmes que celles qui étaient obtenues sans agitation et en imposant un écart de température entre la double enveloppe et le doigt de gant de $\Delta T = 2$ °C. L'agitation semble donc bien avoir l'effet bénéfique escompté, en renouvelant

l'interface glace/solution et en réduisant par suite la concentration en sel des poches de solution incorporées dans la glace. Les couches de glace formées en mode agité sont également lisses, malgré le faible gradient thermique. Il reste toutefois à confirmer ces résultats par des essais conduits en insufflant non plus de l'air à 25 °C, mais de l'air froid, à la même température que la saumure, afin d'annuler totalement le gradient thermique dans la solution.

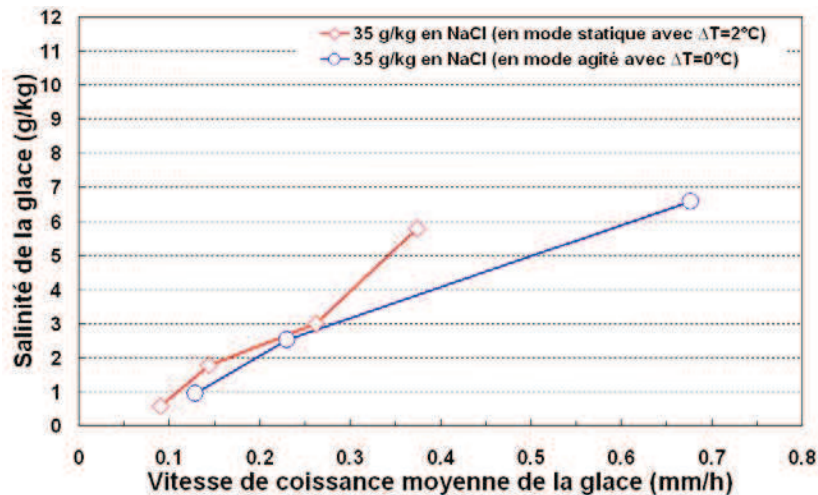


Figure C-27. Comparaison entre la glace obtenue en mode statique ($\Delta T = 2^\circ\text{C}$) et en mode agité ($\Delta T = 0,2^\circ\text{C}$) pour une solution de concentration initiale 35g/kg en NaCl

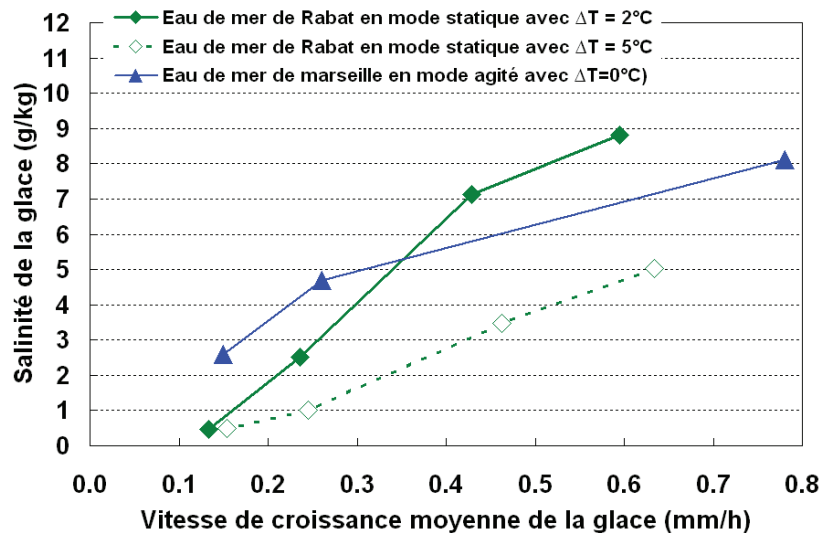


Figure C-28. Comparaison entre la glace obtenue en mode statique ($\Delta T = 2^\circ\text{C}$ et $\Delta T = 5^\circ\text{C}$) et en mode agité ($\Delta T = 0,2^\circ\text{C}$) pour l'eau de mer de Rabat

C.III.3. ETUDE DE L'ETAPE DE RESSUAGE

La figure C-29 regroupe les résultats des essais de ressuage conduits sur des glaces obtenues à partir d'eau de mer de Rabat, de Marseille et de Nice. Les expériences sont prises du tableau C-7. Dans chaque expérience, le liquide de ressuage a été régulièrement vidangé pour mesurer sa salinité. L'évolution de la salinité de la glace en fonction de temps a été alors calculée.

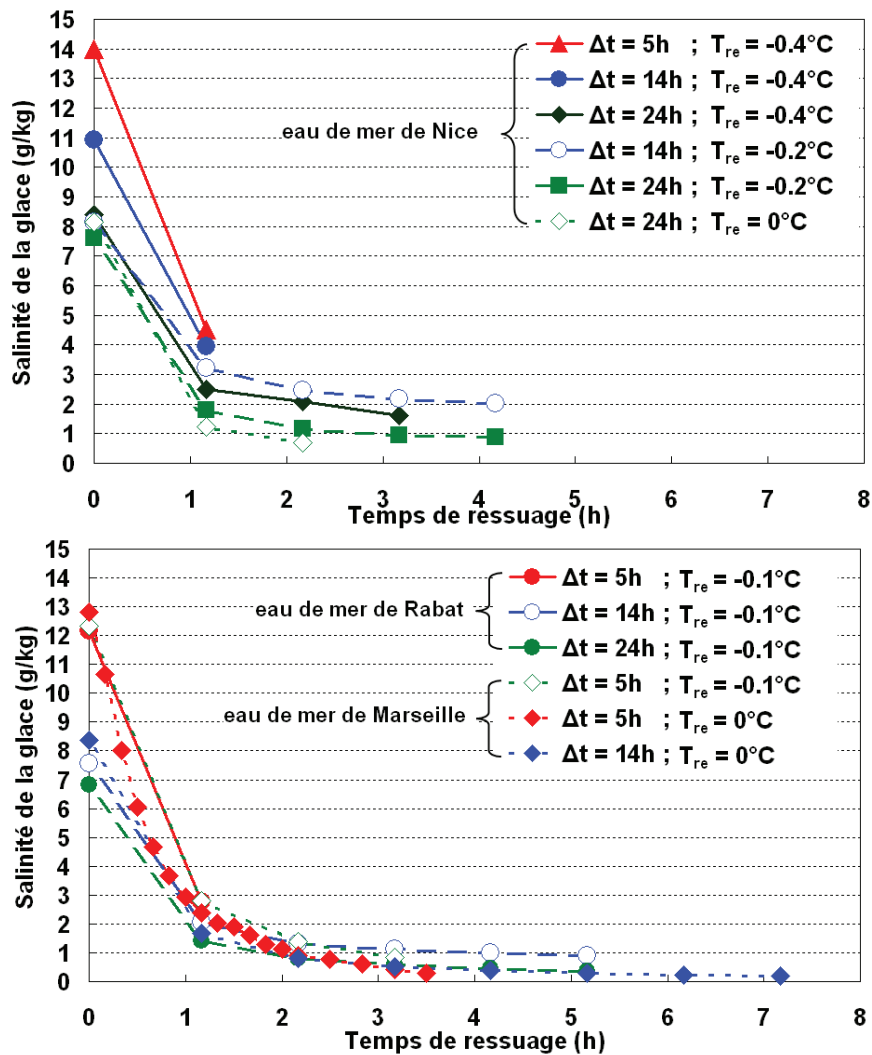


Figure C-29. Salinité de la glace en fonction du temps de ressuage, pour différentes températures de ressuage ; les couches de glace initiales ont été formées avec l'eau de mer de Nice, de Rabat et de Marseille

Globalement, le ressuage améliore de façon importante la pureté. Ces résultats montrent le rôle essentiel de l'étape de ressuage. On observe également que, plus la glace est pure au départ, meilleure est sa pureté finale (eau de mer de Nice et $T_{re} = -0.4$ °C, ou eau de mer de Rabat et $T_{re} = -0.1$ °C). Cependant, pour des conditions de ressuage « sévères », les

salinités finales deviennent presque identiques, quelle que soit la pureté initiale de la glace (Eau de mer de Marseille et $T_{re} = 0^\circ\text{C}$).

L'effet de la température de ressauge T_{re} est très marqué. Ainsi, avec $T_{re} = -0.1^\circ\text{C}$ (et avec l'eau de mer de Rabat), seule la glace obtenue après une étape de congélation de 24h donne une couche finale de salinité inférieure à 0,5 g/kg, c.-à-d. satisfaisant la norme de potabilité. À $T_{re} = 0^\circ\text{C}$, les deux couches formées par congélation en seulement 14h et 5h (à partir d'eau de mer de Marseille) ont donné de l'eau potable après l'étape de ressauge.

Le temps de ressauge Δt_{re} est également important. La diminution de la salinité est forte au début. Puis, chaque courbe semble atteindre un plateau. Le plateau est atteint après environ 3 ou 4 heures, selon les conditions de fonctionnement. Ces temps correspondent aux temps de ressuges optimaux.

Bien sûr, le ressauge s'accompagne d'une perte de masse, qui peut devenir importante si l'écart entre la pureté initiale et finale de la glace est grand. Les rendements de ressauge (rendement défini par le rapport masse de glace après ressauge sur masse de glace avant ressauge) obtenus pour les trois cas qui ont mené à l'eau potable sont comparés sur la figure C-30. Par exemple, l'opération la plus courte (5h de congélation et 3 h de ressauge à 0°C) a un rendement de 40% et la plus longue opération (24 h de congélation et 5 h de ressauge à $-0,1^\circ\text{C}$) a un rendement de 65%.

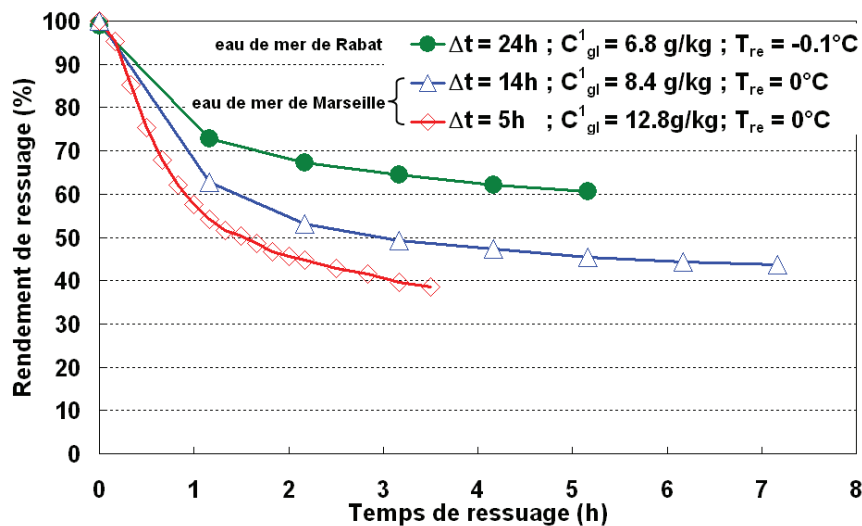


Figure C-30. Rendement de ressauge (la masse de la couche de glace/masse initiale de couche de glace) en fonction du temps de ressauge, pour les trois expériences qui ont mené aux normes d'eau potable (essais 91, 94 et 95)

Cependant, ce rendement n'est pas tout à fait représentatif du surcoût énergétique engendré par la fonte partielle de la glace lors du ressauge. En effet, si l'on prend en considération les poches de solution contenues dans la couche avant le ressauge, on calcule

que finalement moins de 50% de la glace pure a dû être refondue pendant l'étape de ressuage dans le cas de l'opération la plus courte. De même, on estime que moins de 25% de la glace pure a finalement été refondue pendant l'étape de ressuage dans le cas de l'opération la plus longue. Le bilan d'énergie doit donc prendre en considération la présence des poches de solution. Dans le cadre du procédé, un compromis doit être fait entre la durée de l'opération (qui impose une capacité d'installation et joue donc sur l'investissement) et la consommation énergétique (coût de fonctionnement).

Remarquons que la couche de glace obtenue à la fin de l'opération la plus courte était très fragile et menaçait de se détacher du tube. Elle est probablement restée collée sur la surface de tube grâce à la couche initiale d'ensemencement déposée pendant l'initialisation de cristallisation. Ainsi, la solidité de la couche restante doit également être étudiée dans le cadre de l'extrapolation du procédé.

Les photos de la figure C-31 enregistrées à l'aide de la caméra vidéo présentent l'aspect de la glace pendant l'étape de ressuage de l'essai 88. Les photos montrent une glace fortement fissurée. Ces fissures expliquent pourquoi on réussit à purifier la couche en profondeur.

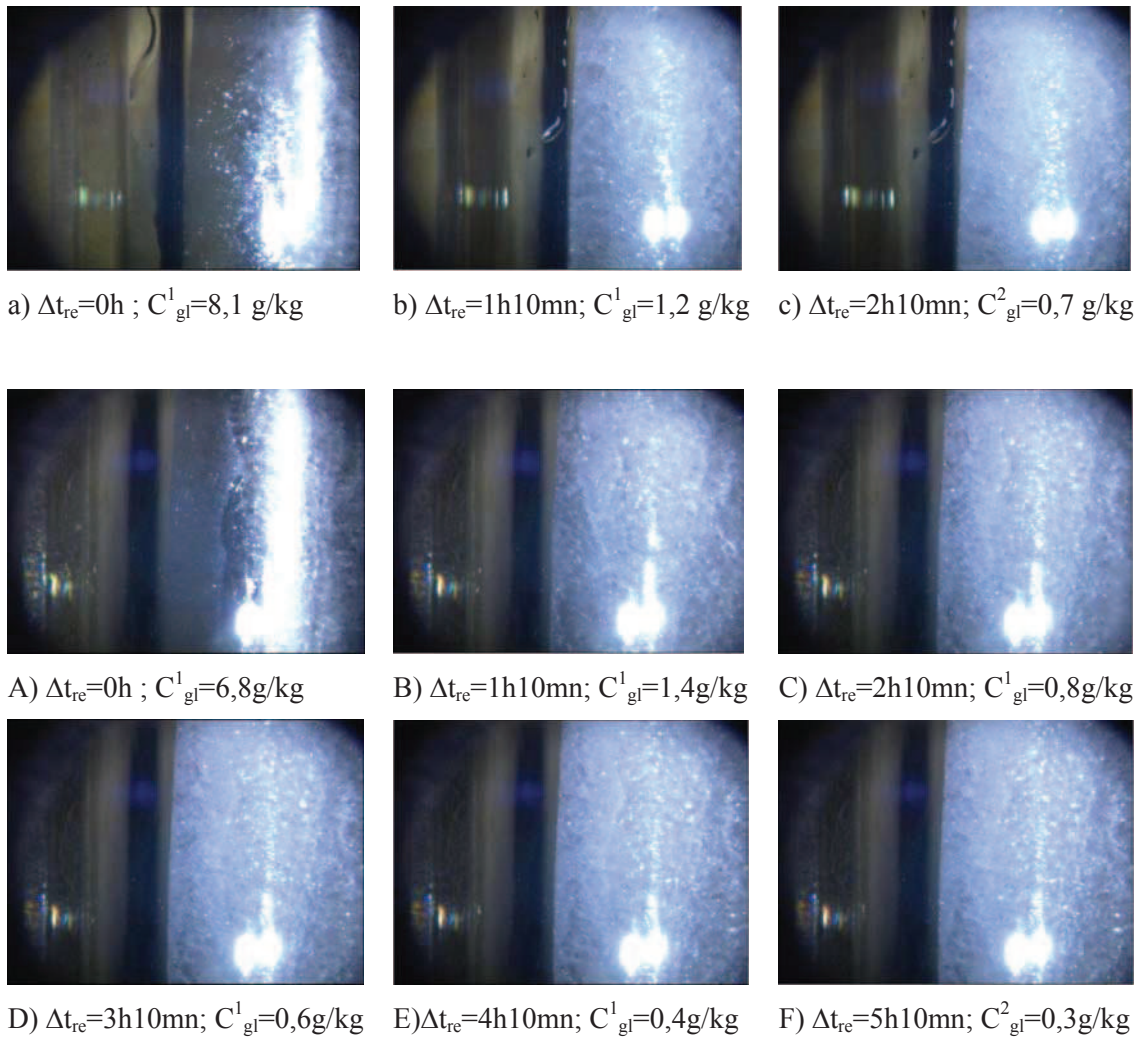


Figure C-31. Aspect visuel de la glace pendant l'étape de ressuage. Les glaces (a) et (A) sont formées en 24h de cristallisation respectivement à partir d'eau de mer de Nice (essai 88) et d'eau de mer de Rabat (essai 91)

Conclusion

L'étude de l'étape de congélation en mode agité montre un effet bénéfique de l'agitation, qui permet de produire des couches de glace de même pureté qu'en statique, mais sans imposer de gradient thermique. Le ressuage assure ensuite une purification en profondeur de la couche de glace et conduit à une salinité inférieure à 0,5 g/kg, satisfaisant les normes de potabilité, à condition d'appliquer des conditions adaptées. Les expériences réalisées permettent ainsi de mieux cerner les conditions opératoires à mettre en œuvre dans un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides. Dans le cas d'une étape de congélation rapide (5h ou 14h), donnant des couches de glace plutôt impures, l'application d'un ressuage efficace (0°C, 3h) a permis d'obtenir de l'eau potable. Si l'étape de congélation

est conduite sur 24h, une température de ressuage égale à -0.1°C est suffisante pour produire l'eau potable. La durée de l'opération globale peut donc tomber à seulement 8h. Toutefois, le choix des conditions opératoires optimales doit également prendre en compte l'efficacité énergétique du procédé.

De façon générale, les résultats tendent à montrer la faisabilité technique du procédé. Pour son développement, une évaluation de la consommation énergétique et du coût de production est cependant nécessaire. Or Mandri [MAN11] a montré que le surcoût engendré par la consommation énergétique des équipements d'agitation était prohibitif, si on extrapole à l'échelle du procédé l'agitation, telle qu'elle a été mise en œuvre dans nos essais. L'agitation doit donc encore être optimisée. Il paraît en particulier intéressant d'étudier les performances d'une agitation qui serait opérée de façon intermittente.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

Ce travail porte sur l'étude de la faisabilité d'un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides. Le mode opératoire retenu est un fonctionnement en mode discontinu. La technique s'apparente aux procédés discontinus de cristallisation en milieu fondu. Elle a été choisie car elle est beaucoup plus simple à mettre en œuvre que les procédés continus de dessalement par congélation qui manipulent des suspensions de cristaux de glace et qui posent des difficultés pour séparer la glace de la saumure résiduelle. Le procédé présente l'avantage d'avoir un impact environnemental faible : il permet de réduire les rejets de produits de corrosion, d'éviter d'avoir recours à des produits de prétraitement et n'engendre pas de rejets thermiques contrairement aux procédés par distillation.

Dans la partie B, nous avons caractérisé l'eau de mer de Rabat par Spectroscopie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit. Les salinités des eaux de mer de Rabat, Nice et Marseille ont également été mesurées par quatre techniques d'analyses différentes. La salinité moyenne mesurée est de l'ordre de 38,8g/kg pour l'eau de la Mer Méditerranée ; celle de l'Océan Atlantique est sensiblement plus faible et vaut environ 36,4g/kg. L'étude thermodynamique a permis ensuite d'évaluer l'effet de la composition et de la salinité de l'eau sur la température de congélation et sur la température de co-précipitation de la mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Avec l'eau de mer, la précipitation de la mirabilite, qui altérerait la pureté de la glace dans le procédé de dessalement par congélation, n'intervient qu'en dessous d'environ -6°C . Les équilibres des systèmes synthétiques étudiés sont bien décrits par le code de calcul Frezchem, dérivé du modèle de Pitzer. Les équilibres de l'eau de mer sont encore bien décrits par le code de calcul aux températures élevées, en considérant uniquement les 6 éléments majoritaires de l'eau mer. Ce modèle a donc pu être utilisé par la suite dans l'étude du dessalement par congélation pour connaître les conditions d'équilibre.

L'étude expérimentale du dessalement par congélation, présentée dans la partie C, a été conduite avec des solutions eau/NaCl de différentes concentrations, ainsi qu'avec de l'eau de mer de Rabat, Nice et Marseille. L'étape de congélation a tout d'abord été étudiée en mode statique, c'est-à-dire sans agiter la saumure. Ce mode opératoire correspond au mode opératoire des cristallisoirs industriels de type « Proabd » pour milieu fondu. Une seconde

campagne d'essais a porté sur l'étude de la congélation en mode agité, avec une agitation assurée par un bullage permanent d'air insufflé à la base du cristalliseur.

L'étude paramétrique de l'étape de congélation conduite en mode statique a permis de quantifier l'effet des paramètres opératoires clés qui agissent sur la pureté de la glace formée. La température initiale de la rampe de refroidissement appliquée dans le doigt de gant doit être réglée précisément de telle sorte que l'interface glace/solution soit bien à l'équilibre au début de la congélation. Comme pressenti, la vitesse de croissance de la glace, contrôlée par la rampe de refroidissement, a un effet important sur le taux d'incorporation des poches de solution dans la couche de glace et donc sur sa salinité. La salinité de la saumure, quant à elle, influence de façon très marquée la salinité de la glace. Il semblerait que les impuretés et en premier lieu certainement NaCl, affectent directement le mécanisme de croissance. Enfin, il est apparu que le gradient thermique imposé à travers l'espace annulaire entre le doigt de gant et la double enveloppe jouait un rôle important. Ce gradient permet d'éviter le phénomène dit de « surfusion de constitution » entraînant la formation de dendrites qui finissent par piéger la solution dans la couche de glace. Nous avons également clairement mis en évidence l'existence de courants de convection induits par ce gradient thermique, plus particulièrement dans les saumures de concentrations plus élevées. Ces courants permettent un meilleur renouvellement de la solution au niveau de l'interface avec la glace et réduisent par suite la concentration des poches de solution incorporées dans la couche de glace. Le changement de position des boucles de convection dans la solution est, de plus, clairement à l'origine d'un phénomène alternant des phases de croissance et de fusion partielle de la couche de glace, qui favorise vraisemblablement la formation d'une glace de meilleure pureté.

L'étude paramétrique de l'étape de congélation en mode agité a mis en évidence une dépendance de la salinité de la glace semblable à celle observée en mode statique, vis-à-vis (i) de la température initiale de la rampe de refroidissement, (ii) de la vitesse de croissance et (iii) de la concentration de la saumure. Ce mode de fonctionnement avec agitation permet en outre de produire des couches de glace de même pureté qu'en statique, mais sans imposer de gradient thermique significatif (les salinités obtenues sont semblables à celles obtenues avec un gradient thermique de $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ en mode statique, toutes choses égales par ailleurs). L'agitation par bullage a donc bien un effet bénéfique. Son rôle est sans doute de favoriser le renouvellement de la solution à l'interface glace/solution comme le font vraisemblablement les courants de convection générés par le gradient thermique en mode non agité. Les résultats montrent également qu'en mode agité, la solution semble être à chaque instant en équilibre avec la glace. L'écart entre l'épaisseur de la glace calculée en supposant (i) l'équilibre

thermodynamique réalisé et (ii) une glace formée pure, d'une part, et l'épaisseur de la glace effectivement mesurée, d'autre part, est une indication du taux d'inclusions de poches de solution dans la couche de glace, mais malheureusement, les mesures ne permettent pas d'avoir une précision suffisante pour disposer d'un réel suivi quantitatif de ce taux d'inclusion.

Le ressuage assure ensuite une purification en profondeur de la couche de glace. Il est indispensable pour abaisser la salinité en dessous du seuil de 0,5g/kg et satisfaire les normes de potabilité. 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. D'une manière générale, plus la glace est pure au départ, meilleure est sa pureté finale. Cependant, pour des conditions de ressuage « sévères », c'est-à-dire en opérant avec une température de ressuage élevée, les salinités finales deviennent presque identiques, quelle que soit la pureté initiale de la glace. La température de ressuage est donc le paramètre clé de cette étape. La durée requise pour le ressuage est quant à elle assez peu dépendante des conditions et vaut environ 3h.

Les expériences réalisées permettent ainsi de mieux cerner les conditions opératoires à mettre en œuvre dans un procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides. Les essais conduits en mode statique montrent notamment qu'il est possible de produire de l'eau potable en un cycle de congélation+ressuage. Malgré des pertes importantes lors du ressuage, le gain énergétique reste encore grand par rapport à un fonctionnement enchaînant deux cycles. Toutefois, les essais opérés en mode statique mettent en avant un rôle important du gradient thermique. Or, dans le cadre d'un procédé conduit en mode statique qui utiliserait un appareil de type Proabd, les gradients thermiques devraient être faibles, voire quasiment inexistantes. En mode agité, trois jeux de paramètres ont permis d'obtenir de l'eau potable à partir d'eau de mer. Dans le cas d'une étape de congélation rapide (5h ou 14h), donnant des couches de glace plutôt impures, l'application d'un ressuage efficace (0°C, 3h) permet, au prix d'une masse de glace refondue importante, d'atteindre la potabilité. Si l'étape de congélation est conduite sur 24h, une température de ressuage égale à -0.1°C est suffisante. La durée de l'opération globale, congélation+ressuage, peut donc tomber à seulement 8h. Toutefois, le choix des conditions opératoires optimales doit également prendre en compte l'efficacité énergétique du procédé.

En définitive, les résultats obtenus plaideraient plutôt en faveur du mode agité. Cependant, les travaux de thèse de Y. Mandri [MAN11], conduits en parallèle à ce travail, montrent que le surcoût engendré par la consommation énergétique des équipements d'agitation est important, si l'on extrapole à l'échelle du procédé l'agitation en continu mise

en œuvre dans nos essais. Il paraît donc important d'optimiser l'agitation, afin de réduire le coût de fonctionnement. La mise en place d'une agitation intermittente paraît, en particulier, être une piste intéressante à explorer.

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 expérimental sur la congélation et le ressuage doit être poursuivi, pour notamment prendre en compte l'effet d'un gradient thermique nul en mode statique et l'effet d'une agitation intermittente par bullage en mode agité ;
- La modélisation des transferts de matière et de chaleur doit être développée pour affiner l'interprétation des phénomènes et des effets couplés des paramètres opératoires ;
- L'intégration du procédé global combinant les étapes de congélation, de ressuage et de fusion avec la machine frigorifique doit, enfin, 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-A-

- [ABD61] AB-DER-HALDEN C. et THOMAS E.A. 1961– Improvements relating to process and apparatus for refining benzene. Brevet britannique N° 899 799.
- [ASM67] ASME (1967). ASME steam tables. American Society of Mechanical Engineers. Programme de calcul en ligne. <http://www.connel.com/>.
- [ASU60] Assur A. (1960) Composition of sea ice and its tensile strength. In Arctic Sea Ice. Publication 598. National Academy of Sciences- National Research Council. 106–138.
- [ABR75] Abrams, D. S. Prausnitz, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly and completely miscible systems. AIChE J. 1975, 21, 116.

-B-

- [BAK99] Bakary Oulare, Thèse de 3ème cycle. Dessalement d'eau de mer par congélation. Université Md V, Faculté des Sciences de Rabat, (1999).
- [BAR87] Barba D., Brandani V., G. Del Re et G. Di Giacomo, (1987). Activity coefficients in aqueous multicomponent electrolyte solutions from ambient to 200°C, Desalination, 65 113-121.
- [BAR82] Barba D., Brandani V. and G. di Giacomo, (1982). A Thermodynamic Model of CaSO₄ Solubility in Multicomponent Solutions Aqueous The Chemical Engineering Journal, 24,191-200.
- [BOI76] BOISTELLE (R.), 1976. Survey of crystal habit modification in solution. Dans: MULLIN (J.W.).Industrial crystallization. Plenum Press, New York, p. 203-214.
- [BOI82] BOISTELLE (R.), 1982). Impurity effects in crystal growth from solution. Dans : MUTAFTSCHIEV (B). Interfacial aspects of phase transformations, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (NL), p. 621-638.
- [BOU92] Bouros, O.K. (1992), Desalting Technologies. The ABCs of Desalting.
- [BRA71] Brataitsch O.(1971). Salt deposits. Their origin and composition. Minerals, rocks and inorganic materials. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 297 pp.
- [BRA85] Brandani V., Del Re G. et G. Di Giacomo, (1985). A new Model for predicting thermodynamic properties of sea salt solutions. Desalination 56-313.

-C-

- [CHEN82] Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part 1: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. *AIChE J.* 1982, 28, 588.
- [CHEN86] Chen, C. C.; Evans, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE J.* 1986, 32, 444.
- [CHR83] Christensen, C., B. Sander, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, Toward the Extension of UNIFAC to Mixtures with Electrolytes, *Fluid Phase Equilib.*, 13, 297, 1983.
- [CON10] Cong-shuang Luo, Wen-wu Chen, Wen-feng Han. Experimental study on factors affecting the quality of ice crystal during the freezing concentration for the brackish water. *Desalination* . 260 (2010) 231-238.
- [COP02] COPIN-MONTÉGUT Gérard. Propriétés physiques de l'eau de mer. *Techniques de l'Ingénieur.* (2002) (K 170) 1-20.
- [COPwe] COPIN-MONTÉGUT Gérard. LE SEL DE LA MER. www.obsvlfr.fr/Enseignement/.../copin/Sel_imp.pdf.
- [COR27] Coran, Chapitre 27, Al-Naml : Les Fourmis, verset 61.
- [COR55] Coran, Chapitre 55, Al-Rahmân : Le Bienfaiteur, verset 19, 20 et 21.
- [CRU78] Cruz, J. L.; Renon, H. A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations. *AIChE Journal*, 1978, 24, 817. [CAM75] Campbell. Robert J. (1975). Means for and method of purifying contaminated water. United States Patent N°3885399.
- [CUR70] Curran H.M.« Water desalination by indirect freezing », *Desalination*, 7 (1970) 273-284.

-D-

- [DAV72] Davis, Richard A., Jr. (1972). Don Mills, Ontario: Addison-Wesley Publishing Company. *Principles of Oceanography*, pp.92-93.
- [DON00] Donald G. Archer and Richard W. Carter (2000). Thermodynamic Properties of the NaCl+H₂O System. 4. Heat Capacities of H₂O and NaCl(aq) in Cold-Stable and Supercooled States. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8563-8584.
- [DRI06] Drini B., thèse de doctorat, Aluminium scrap refining with fractional layer crystallization, ISBN 9951-500-00-5 (2006).

-F-

- [FRA80] Fraser James H., « Absorption freezing vapour compression – process selection, pilot plant design, process economics », *Desalination*, 33 (1980) 85-98.
- [FRA05] Frank J. Millero, Denis Pierrot (2005). The apparent molal heat capacity, enthalpy, and free energy of seawater fit to the Pitzer equations *Marine Chemistry* 94, 81–99.

-G-

- [GAN72] Ganairis Neophytos (1972). Desalination process. United States Patent N°3675436.
- [GIO68] Giorgio Nebbia and Gabriella Nebbia Menozzi. Early experiments on water desalination by freezing. *Desalination*, 5 (1968) 49-54.
- [GIT37] Gitterman K. E. (1937). Thermal analysis of sea water. CRREL TL 287. USACRREL. Hanover. New Hampshire.

-H-

- [HAL88] Hall D. L., Sterner S. M. et Bodnar R. J. (1988). Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.* 83, 197-202
- [HAR80] Harvie C. E. and Weare J. H. (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 981–997.
- [HAR82] Harvie C. E., Eugster H. P., and Weare J. H. (1982). Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25°C. II: Compositions of the saturated solutions. *Geochim. Cos-mochim. Acta* 46, 1603–1618.
- [HAR84] Harvie C. E., Møller N., and Weare J. H. (1984). The Prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723-751.
- [HEU88] HEURTEAUX P. (1988). Mesure de la salinité des eaux naturelles en hydrologie et en hydrobiologie. Essai pour une standardisation de l'expression des résultats. *ECOLOGIA MEDITERRANEA* XIV (3/4).
- [HUA10] Huang Meibin, Shen Qingqing, Lin Wensheng, Gu Anzhong, Huang Jianmin. Comparison of indirect freezing seawater desalination processes utilizing LNG cold energy. *Cryogenics and Superconductivity*. 2010-03.
- [HUN91] Hünken I., Özoguz Y. et Ulrich J. (1991). A new apparatus for a continuous directed crystallisation process in J. Ulrich BIWIC., Verlag Mainz, Aachen, Germany, 42-49.

[HUS95] Hussein et coll. (1995). Freezing purification system and method for decontamination and desalination of water. United States Patent N°5400619.

-I-

[IBR08] Ibrahim Abu Harb, (2008). Petit guide illustré pour comprendre l'Islam. Editeur: Darrusalem London. www.islam-guide.com/fr.

-J-

[JOH74] John Henry Wilson, « Méthode et appareil pour le dessalement des eaux salées par congélation », 17/09/1974, 3835658.

-K-

[KAD07] Kader Gaid. Yvan Treal. (2007). Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Veolia Water, *Desalination* 203, 1–14.

[KAN84] KANEKO K. A pilot study of p-cresol crystallization by adiabatic application of high pressure. Dans : JANCIC (S.J.) et DE JONG (E.J.). – *Industrial crystallisation 84. Symposium de cristallisation industrielle, La Haye (NL)*, p. 377-380, sept. 1984.

[KAR70] Karnofsky G.B. (1970). Freeze crystallization using direct refrigerant. United States Patent Office N°3528256.

[KAR76] Karnofsky G.B. (1976). Method and apparatus for melting ice in saline water conversion systems. United States Patent N°3992170.

[KIM01] Kim Kwang-Joo, Ulrich Joachim, (2001). Purification of crystalline layers by controlling the temperature gradient. *Powder Technology* 121(2001) 81–87.

[KIM03] Kim Kwang-Joo, Lee Sang-Hoom, and Ulrich Joachim, (2003). Experimental Thermal Conductivity of Ice Crystalline Layer in Layer Melt Crystallization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol.9, No.2, 111-116.

[KLE02] Klein J. et coll. *Cristallisation industrielle - Aspects pratiques. Génie et Procédés chimiques (Techniques de l'ingénieur)*, J2788, 2002.

[KOB96] Kobayashi A., Shirai Y., Nakanishi K., A method for making large agglomerated ice crystals for freeze concentration, *Journal of Food Engineering* 27 (1) (1996) 1–15.

[KUE60] Kuenen, H. (1960). *Marine Geology*. New-York: John Wiley & Sons, Inc.

-L-

[LAN69] Landau M. et Martindale A. . Assessment of crystalliser designs for a butane freeze desalination process. *Desalination* Volume 3, Issue 3, 1967, pp 318-329.

[LIN65] Linke, W.F. (Ed.) (1965). Solubilities: Inorganic and Metal-organic Compounds. K–Z. Washington, D.C.: American Chemical Society, vol. II, 4th edition.

-M-

[MAD90] Madani A.A. Economics of Desalination for Three Plant Sizes. *Desalination*, 78 (1990), 187-200.

[MAD92] Madani A.A. Zero–Discharge Direct–Contact Freezing/ Solar Evaporator Desalination Complex. *Desalination*, 85 (1992) 179-195.

[MAH95] Maheshwari G.P., Al-Ramadhan M., Al-Abdulhadi M. Energy requirement of water production in dual-purpose plants, *Desalination* 101 (1995) 133-140.

[MAI58] Mai K. L. (1958). Rotary drum cooler-flaker heat transfer – a correlation of. *Chem. Eng. Prog.* 54, 10, 57-59.

[MAN11] Mandri.Youssef, Etude paramétrique du procédé de dessalement de l'eau de mer par congélation sur paroi froide, thèse de doctorat délivrée par l'université de Lyon 1 et préparée en cotutelle avec l'université Mohammed V- Agdal de Rabat, (2011)

[MAR91] MARCANT B. et DAVID R. (1991). Experimental evidence for and prediction of micromixing effects in precipitation, *AIChE Journal* (USA), no 37 (11).

[MAR94] Marion G. M. and Grant S. A. (1994). FREZCHEM: A chemical-thermodynamic model for aqueous solutions at subzero temperatures. Special Report. 94-18. USACRREL, Hanover, New Hampshire.

[MAR95a] Giles M. Marion March (1995). Freeze–Thaw Processes and Soil Chemistry. Special Report 95-12. USACRREL, Hanover, New Hampshire.

[MAR95b] Mario Mueller et Ivan Sekonlow. Méthode et appareil pour traiter les eaux résiduaires. 22/08/1995, N°5443733.

[MAR97a] Marion G. M. (1997). A theoretical evaluation of mineral stability in Don Juan Pond, Wright Valley, Victoria Land. *Antarctic Sci.* 9, 92–99.

[MAR97b] Marion G. M., and Farren R. E. (1997). Gypsum solubility at subzero temperatures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 1666–1671.

[MAR99a] Marion Giles M. and Farren R. E. (1999), Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model. *Geochim. Cosmo-chim. Acta* 63, 1305–1318.

[MAR99b] Marion Giles M., Farren R. and Komrowski A. J. (1999). Alternative pathways for seawater freezing. *Cold Regions Sci. Tech* 29, 259–266.

[MAR01] Marion G. M. (2001). Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1883–1896.

- [MAR02] Marion Giles M. A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K) Original Research Article *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 66, Issue 14, 15 July 2002, Pages 2499-2516.
- [MAR08] Marion. Giles M.; Jeffrey S. Kargel (2008). *Cold Aqueous Planetary Geochemistry with FREZCHEM: From Modeling to the Search for Life at the Limits (Advances in Astrobiology and Biogeophysics)*.
- [MAR10] Giles M. Marion, Mikhail V. Mironenko, Morien W. Roberts. (2010). FREZCHEM: A geochemical model for cold aqueous solutions. *Computers & Geosciences*, Vol 36, Issue 1, 2010, 10-15.
- [MAY95] MAYKUT et Light. B. (1995). Refractive-index measurements in freezing sea-ice and sodium Chloride brines. *Applied Optics*. Vol. 34, N°6. 20 February. pp 950-961.
- [MES05] Messnaoui Brahim, Bounahmidi Tijani. (2005). Modeling of excess properties and vapor–liquid equilibrium of the system $H_3PO_4-H_2O$ Original Research Article *Fluid Phase Equilibria*, Volume 237, Issues 1-2, 25 October 2005, Pages 77-85.
- [MES06] Messnaoui Brahim, (2006). *Modélisation thermodynamique des solutions d'acide phosphoriques synthétiques et industrielles à l'aide du modèle de Chen*. Thèse à l'École Mohammadia d'Ingénieurs de l'université Mohamed V de Rabat.
- [MIR97] Mironenko M. V., Grant S. A., Marion G. M., and Farren R. E. (1997). FREZCHEM2: A chemical-thermodynamic model for aqueous solutions at subzero temperatures. CRREL Rept. 97-5. USACRREL, Hanover, New Hampshire.
- [MIL76] MILLERO F. J. et LEUNG W.H. (1976). The thermodynamics of seawater at one atmosphere. *Amer. J. Sci.*, 276, p. 1035-1077.
- [MOR84] Moritoki M, Kitagawa K., Onoe K. et Kaneko K. A pilot study of p-cresol crystallization by adiabatic application of high pressure. *Industrial crystallisation 84*. Symposium de cristallisation industrielle, La Haye (NL), p. 377-380, sept. 1984.
- [MOR08] Morin S. G. M. Marion, R. von Glasow, D. Voisin, J. Bouchez, and J. Savarino. (2008). Precipitation of salts in freezing seawater and ozone depletion events: a status report. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 8, 9035–9060.
- [MTO10] Mtombeni T., C M Zvinowanda, J P Maree, FS Oosthuizen and WJ Louw. Brine treatment using freeze desalination. WISA 2010 Biennial conference & Exhibition DURBAN ICC on 18-22 April 2010, Southern African. http://www.ewisa.co.za/literature/files/98_53%20Maree.pdf.
- [MUE95] Mueller et coll. (1995). Method and apparatus for treating waste water. United States Patent 5443733.

[MUL01] Mulin J.W. (2001). Crystallization, 4th Ed., Butterworth Heinemann, Oxford.

-N-

[NEL54] Nelson. K.H.. Thompson. T.G. (1954). Deposition of salts from sea water by frigid concentration. J. Mar. Res. 13. 166-182.

-O-

[OKT09] OKTAR Adnan. Série HARUN YAHYA, Les Miracles du Coran. Edition IQRA. 2ieme édition décembre 2009. P 144-145. <http://www.harunyahya.fr/index.php>.

-P-

[PAC67] Pachek M. et Barak A., 1967, The vacuum freezing vapour compression (ZARCHIN) process present status and future trends. Desalination 2, 358-367.

[PAM03] PAPANICOLAOU S., KENNEDY H., KATTNER G., DIECKMANN G. S. and THOMAS D. N. (2003). Experimental evidence for carbonate precipitation and CO₂ degassing during sea ice formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 8, pp. 1749–1761.

[PIT73] Pitzer K.S. (1973). J. Phys. Chem.77,2, 268.

[PIT74] Pitzer K.S., Mayorga G. (1974). J. Sol. Chem.3. 7. 539.

[PIT77] Pitzer K.S., Mayorga G. (1973). J. Phys. Chem.77. 19. 2300.

[PIT91] Pitzer, K.S., 1991. Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: Pitzer, K.S. (Ed.), Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, pp. 75-153.

[PIT95] Pitzer, K.S., 1995. Thermodynamics, 3rd ed. McGraw–Hill, New York.

[PNUE01] Programme des Nations Unies pour l'Environnement. Dessalement de l'eau de mer dans les pays méditerranées : évaluation des impacts sur l'environnement et lignes directrices proposées pour la gestion de la saumure. Plan d'action pour la méditerranée, Réunion des Points Focaux du PAM. Athènes, 11-14 septembre 2001.

-R-

[RAN07] Rainer Feistel, Giles M. Marion (2007). A Gibbs–Pitzer function for high-salinity seawater thermodynamics. Progress in Oceanography 74, 515–539.

[RED08] Reddy, S.T., Lewis, A., Witkamp, G.J., Kramer, H.J.M. and van Spronsen, J., (2008) Recovery of Na₂SO₄.10H₂O from a reverse osmosis retentate using Eutectic Freeze Crystallisation technology, 17th International Symposium on Industrial Crystallization, Maastricht, The Netherlands.

- [RED09] REDDY S.T., KRAMER H.J.M., LEWIS A.E. and NATHOO J. (2009). INVESTIGATING FACTORS THAT AFFECT SEPARATION IN A EUTECTIC FREEZE CRYSTALLISATION PROCESS. Abstracts of the International Mine Water. Proceedings ISBN Number: 978-0-9802623-5-3. Conference 19-23 October 2009 Pretoria, South Africa.
- [RIC76] Richardson C. (1976). Phase relationships in sea ice as a function of temperature. *J. Glaciol.* 17. 507–519.
- [RIT85] RITTNER S. et STEINER R. (1985). Die Schmelzkristallisation von organischen Stoffen und ihre grosstechnische Anwendung (Cristallisation de produits organiques à partir de milieux fondus et application industrielle). *Chem. Ing. Technik (D)*, 57(2), p. 91-102.
- [ROB94] Robert A. Brewster and Benjamin Gebhart (1994). The effects of supercooling and freezing on natural convection in seawater. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 37, Issue 4, Pages 543-552.
- S-
- [SAN86] BO. Sander, Aage Fredenslund and Peter Rasmussen. Calculation of Vapor Liquid Equilibria in Mixed Solvent/salt Systems Using An Extended UNIQUAC Equation. *Chem. Eng. Sci.* Vol 41, N0. 5, 1171-1183, 1986.
- [SEC04] Seckler M.M., Verdoes and Witkamp G.J., « Eutectic freeze crystallization in a new apparatus : the cooled disk column crystallizer » , *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) p161–167.
- [SHO87] SHONET R.D.C. (1987). The freeze desalination of mine waters. *J. S. At. Inst. Min. Metal.*, vol. 87, no. 4. Apr.. pp. 107-112.
- [SHA07] Shafiur Rahman M., Mushtaque Ahmed, X. Dong Chen. (2007). Freezing–melting process and desalination: review of present status and future prospects. *International Journal of Nuclear Desalination*. Vol. 2, N°3 pp. 253-264.
- [SPE90] Spencer R. J., Møller N., and Weare J. H. (1990). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 575–590.
- [SVA70] Svalov G. V. (1970). Estimating drum cristallizers. *British Chem. Eng.* 15, 9, 1153.
- [SYN79] SYNGH G. (1979). Crystallization from solutions: Handbook Separation Technical Chemical Engineering, section 2-4, p.151-169.

-T-

- [TAG84] Tagekami K., Nakamaru N. et Morita M. Industrial molten fractional crystallization. Industrial crystallisation. Symposium de cristallisation industrielle, La Haye (NL), p. 143-146, sept. 1984.
- [TIA08] Tianlong Deng, Dongchan (2008). Li. Solid-liquid metastable equilibria in the quaternary system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O at 288.15K, Fluid Phase Equilibria 269 98-103.

-U-

- [UNI81] UNESCO (1981). Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards. Unesco technical papers in Marine Sciences, 36, 36 p.
- [ULR90] Ulrich J., Stepansky M., Özoguz Y. (1990). Swiss Patent no. 03750/90-0, 1990.
- [ULR91] ULRICH J., ÖZOGUZ Y. et WANGNICK K. 1991-Melt crystallization : apparatus, developments and problem fields (Cristallisation à partir de milieux fondus : appareillages, développements et problèmes). Récents progrès en Génie des Procédés 5 (18), p. III-1 à III-6.

-W-

- [WEA71] WEAST R.C. et al. (1971). Handbook of Chemistry and Physics. 51st edition. CRC editeur, Cleveland, Ohio.
- [WEE86] Weeks, W. F. and Ackley, S. F. (1986). The growth, structure and properties of sea ice. In: The geophysics of sea ice. (Ed. by N. Untersteiner), pp. 9-164, Plenum Press, New York (NATO ASI B146).
- [WEY74] WEY J.S. AND ESTRIN J. Desalination, 14 (1974) 103-120. THE GROWTH AND NUCLEATION OF ICE IN A BATCH COUETTE FLOW CRYSTALLIZER.
- [WIL74] John Henry Wilson. (1974). FREEZE CRYSTALLIZATION OF SALINE WATER WITH A DIRECT CONTACT REFRIGERANT. United States Patent N°3835658.
- [WÖH87] WÖHLK W. et HOFMANN G. (1987). Types of crystallizers. Int. Chem. Eng. (USA), no 27 (2), p. 197-204.

-X-

- [XIA96] Xiaohua Lu, Luzheng Zhang, Yanru Wang, and Jun Shi (1996). Prediction of Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solutions at High Temperatures. Eng. Chem. Res., 35, 1777-1784.

-Y-

- [YOS98] Yoshihito Shirai, Minato Wakisakay Osato Miyawak and Shigeru Sakashita. Conditions of Producing an Ice Layer with High Purity for Freeze Wastewater treatment. *Journal of Food Engineering* 38 (1998) 297-308.
- [YOS99] YOSHIHITO SHIRAI, MINATO WAKISAKA, OSATO MIYAWAKI and SHIGERU 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*, Volume 33, Issue 5, April 1999, Pages 1325-1329.



- [ZAH90] Zahed A.H. et Bashir M.D. (1990). A case study of a solar energy transfer and storage system in a freeze desalination project in Yanbu, Saudi Arabia. *Solar & Wind Technology*. Volume 7, Issue 4, , Pages 441-446.
- [ZEM86] Zemaitis, Joseph F., Clark, Diane M. Rafal, Marshall et Scrivner Noel C. (1986). *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. Theory and Application*. American Institute of Chemical Engineers, New-York.

ANNEXES

-Annexe A-
Produits de solubilité pour des composés minéraux constitués par le système
Na-Cl-K-Mg-Ca-SO₄-H₂O

Les données des produits de solubilité pour les composés minéraux que l'on peut envisager pour obtenir un composé neutre du système (Na-Cl-K-Mg-Ca-SO₄-H₂O). Les produits de solubilité ont été corrélés en fonction de la température [MAR99a, SPE90]:

$$\text{Para } (T)_j = K_s(T) = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + \frac{a_{5j}}{T} + a_{6j} \ln(T) \quad (\text{A.48})$$

Tableau (1). Coefficients des produits de solubilité des principaux minéraux du système (Na-Cl-K-Mg-Ca-SO₄-H₂O) [MAR99a, SPE90]

| Composé | a _{1j} | a _{2j} | a _{3j} | a _{4j} | a _{5j} | a _{6j} |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Thenardite | -0,1238537e1 | 0,1929792e-2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mirabilite | 20,4633773e2 | 0,1753075 | -0,98221e-4 | 0 | 0 | 0 |
| Arcanite | 0,6500e1 | 0 | 0 | 0 | -0,31573e4 | 0 |
| Hexahydrate | -0,57876e1 | 0,68509e-2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Epsomite ³ | 0,3956e1 | 0 | 0 | 0 | -0,2471e4 | 0 |
| MgSO ₄ , 12H ₂ O | -0,295818e2 | 0,8851618e-1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Anhydrite | -0,7822042e2 | 0,6908174e0 | -0,224658e-2 | 0,2344988e-5 | 0 | 0 |
| Gypsum | -0,9107165e2 | 0,7584271e0 | -0,237086e-2 | 0,2456876e-5 | 0 | 0 |
| Aphthitalite | -0,6207986e2 | 0,1527005e0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bloedite | -0,79121e1 | 0,8220223e-2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Picromerite | -0,8661262e2 | 0,470966e0 | -0,718686e-3 | 0 | 0 | 0 |
| CaSO ₄ (aq) | -1,474777d+01 | 0 | 0 | | 3,264094d+03 | 0 |
| MgSO ₄ (aq) | 3,6528311d+02 | -7,15782d+01 | 0 | 0 | -4,487533d+04 | 0 |
| Ice | 7,8750603d+03 | 1,169118d+01 | -1,71837d-02 | 1,24395d-05 | -9,331479d+04 | -1,728746d+03 |
| halite | 9,14839d+01 | 8,22348745 | -8,12887d-03 | 3,95552d-03 | -1,540408d+05 | -1,836242d+03 |
| hydrohalite | -1,222255d+03 | -9,8806459 | 8,46685d-03 | -3,44591d-06 | 2,098239d+05 | 2,423285d+03 |
| silvite | -1,629173d+03 | -1,5194039 | 1,452496d-03 | -6,94275d-07 | 2,260127d+04 | 3,330755d+02 |
| antarcticite | 1,4229006d+05 | 1,619731d+02 | -1,95332d-01 | 1,17636d-04 | -2,040598d+06 | -2,974648d+04 |
| bischofite | 7,5222509d+02 | 1,1758465d-01 | 0 | 0 | -2,432239d+04 | -1,219900d+02 |
| MgCl ₈ | 2,2780197d+03 | 6,4936161d-01 | 0 | 0 | -6,230751d+04 | -3,954388d+02 |
| MgCl ₁₂ | 2,5500889d+05 | 2,445322d+02 | -2,48807d-01 | 1,22425d-04 | -4,029883d+06 | -5,186686d+04 |
| carналmite | -4,457021d+01 | 2,320237d+01 | -7,14935d-04 | 5,32658d-07 | -4,248179d+03 | -5,186686d+04 |
| tachyhydrate | 8,0377791d+01 | -1,388069d-01 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mirabilite | 8,4472805d+04 | 7,684433d+01 | -7,48258d-02 | 3,51806d-05 | -1,38818d+06 | -1,702677d+04 |
| thenardite | -3,963563d+03 | -5,81144d+00 | 7,597994d-03 | -4,65717d-06 | 3,934548d+04 | 8,795984d+02 |
| Hexahydrate | 2,3916646d+01 | -9,368074d-02 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Epsomite | 2,0244362d+00 | -1,805158d-02 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| arcanite | -3,533462d+04 | -2,788099d-02 | 2,398560d-02 | -1,02018d-05 | 6,375619d+05 | 6,947377d+03 |
| Picromerite | -1,752035d+01 | 2,793713d-02 | 0 | 0 | 0 | 0 |

-Annexe B-
Paramètres d'interaction binaire et ternaire du modèle thermodynamique de Pitzer
pour le système Na-Cl-K-Mg-Ca-SO₄-H₂O

Tableau (2). Paramètres d'interaction binaire anion-cation du modèle de Pitzer ajustés par Marion [MAR99a, SPE90]

| Paramètres de Pitzer | Paramètre de l'équation | | | | | |
|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | a_{1j} | a_{2j} | a_{3j} | a_{4j} | a_{5j} | a_{6j} |
| C_{Na, SO_4}^ϕ | 0.21225e0 | -0.72306e-3 | — | -0.114e-9 | 0.435e1 | -0.1855e-2 |
| C_{K, SO_4}^ϕ | 0.70e-3 | 0.48e-4 | 0.90e-8 | 0.326e-9 | -0.768e1 | 0.2835e-2 |
| C_{Mg, SO_4}^ϕ | 0.2230e0 | -0.6101e-3 | -0.10e-8 | -0.1096e-8 | 0.4265e2 | -0.1792e-1 |
| C_{Ca, SO_4}^ϕ | 0.33e-1 | -0.1529e-3 | 0.897e-6 | 0.1569e-8 | 0.11e1 | -0.12755e-1 |
| $C_{Na, Cl}^\phi$ | 1.707618d+00 | 2.3297017d-03 | -2.46665d-06 | 1.215433d-09 | -1.355835d+00 | -3.8776774d-01 |
| $C_{K, Cl}^\phi$ | -3.2757168d+00 | -1.272220d-03 | 4.713742d-07 | 1.116250d-11 | 9.0774766d+01 | 5.80513562d+01 |
| $C_{Mg, Cl}^\phi$ | 5.9532d-02 | -2.49949d-04 | 2.41831d-07 | 0 | 0 | 0 |
| $C_{Ca, Cl}^\phi$ | 2.64231655d+01 | 2.4692299d-02 | -2.48298d-08 | 1.224218d-08 | -4.180984d+02 | -5.353503322 |
| $B_{Na, SO_4}^{(0)}$ | -0.12709e1 | 0.4425144e-2 | -0.35e-8 | -0.928e-9 | 0.1425e2 | -0.584e-2 |
| $B_{Na, SO_4}^{(1)}$ | -0.13915e1 | 0.107532e-1 | -0.183e-6 | -0.4498e-8 | 0.9328e2 | -0.167885e0 |
| $B_{K, SO_4}^{(0)}$ | -0.7568e0 | 0.2529e-2 | 0.365e-7 | 0.531e-9 | -0.108e1 | -0.125e-2 |
| $B_{K, SO_4}^{(1)}$ | 0.1953e1 | -0.3996e-2 | 0.355e-6 | 0.1669e-7 | 0.267e2 | -0.4785e-1 |
| $B_{Mg, SO_4}^{(0)}$ | 0.2230e0 | -0.6101e-3 | -0.10e-8 | -0.1096e-8 | 0.4265e2 | -0.1792e-1 |
| $B_{Mg, SO_4}^{(1)}$ | 0.1484e1 | 0.6274e-2 | 0.541e-5 | 0.884e-7 | 20.1321e4 | 0.30605e0 |
| $B_{Mg, SO_4}^{(2)}$ | 0.18829e3 | -0.103999e1 | 0.12242e-2 | 0.34974e-5 | 0.8975e5 | -0.679235e2 |
| $B_{Ca, SO_4}^{(0)}$ | 0.795e-1 | -0.122e-3 | 0.5001e-5 | 0.6704e-8 | -0.15228e3 | -0.6885e-2 |
| $B_{Ca, SO_4}^{(1)}$ | 0.28945e1 | 0.7434e-2 | 0.5287e-5 | -0.101513e-6 | -0.208505e4 | 0.1345e1 |
| $B_{Ca, SO_4}^{(2)}$ | -0.5704e2 | -0.1028e-1 | -0.2235e-3 | 0.3526e-6 | 0.5788e4 | -0.18378e1 |
| $B_{Na, Cl}^{(0)}$ | 7.87239712d+00 | -8.386409d-03 | 1.441377d-05 | -8.78203d-09 | -4.969206d+02 | -8.2097256d-01 |
| $B_{Na, Cl}^{(1)}$ | 8.66915291d+02 | 6.0616693d-01 | -4.80489d-04 | 1.88503d-07 | -1.704601d+04 | -1.6717129d+02 |
| $B_{K, Cl}^{(0)}$ | 2.65718766d+01 | 9.9271509d-03 | -3.62323d-06 | -6.28427d-11 | -7.557072d+02 | -4.6730077 |
| $B_{K, Cl}^{(1)}$ | 1.69742977d+03 | 1.22270943 | -9.99044d-04 | 4.04786d-07 | -3.286844d+04 | -3.2881384d+02 |
| $B_{Mg, Cl}^{(0)}$ | 3.13852913d+02 | 2.617690d-01 | -2.46268d-04 | 1.15764d-07 | -5.531333d+03 | -6.2161686d+01 |
| $B_{Mg, Cl}^{(1)}$ | -3.1843252d+04 | -2.867103d+01 | 2.7889283d-02 | -1.3279705d-05 | 5.2403295d+05 | 6.40770396d+03 |
| $B_{Ca, Cl}^{(0)}$ | -5.6276470d+01 | -3.0077199d-02 | 1.056304d-05 | 3.3331626d-09 | 1.1173033d+03 | 1.06664743d+01 |
| $B_{Ca, Cl}^{(1)}$ | 3.4787 | -1.5417d-02 | 3.1791d-05 | 0 | 0 | 0 |
| A^ϕ | 8.66836d+01 | 8.48795d-02 | -8.88785d-05 | 6.88096d-08 | -1.32731d+03 | -1.76401d+01 |

$B_{Ma}^{(2)}$ sont nuls pour les électrolytes qui ne sont pas de type.

Pour le système considéré, cela réduit le nombre de paramètres cation-anion de 36 à 26.

Tableau (3). Paramètres d'interaction binaire du type cation-cation et du type anion-anion du modèle de Pitzer ajustés par [MAR99a, SPE90]

| Paramètres de Pitzer | Paramètres de l'équation | | | | | |
|----------------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | a ₁ | a ₂ | a ₃ | a ₄ | a ₅ | a ₆ |
| $\phi_{Na, K}$ | -1.8226674d+01 | -3.6903d-03 | 0 | 0 | 6.1241501d+02 | 3.0299498d+00 |
| $\phi_{Na, Ca}$ | 0.30e-1 | -0.19e-4 | 0 | 0.95e-9 | -0.250e1 | 0.13e-2 |
| $\phi_{Na, Mg}$ | 7.0d-02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\phi_{K, Mg}$ | 1.167d+01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\phi_{K, Ca}$ | 2.36571d+00 | 4.540d-03 | 0 | 0 | -2.84940d+02 | 0 |
| $\phi_{Ca, Mg}$ | 5.31274136d+00 | -6.3424d-03 | 0 | 0 | -9.83113847d+02 | 0 |
| $\phi_{Cl, SO4}$ | 0.70e-1 | 0 | 0 | -0.78e-9 | -0.100e1 | 0 |

Tableau (4). Paramètres d'interaction ternaire anion-cation du modèle de Pitzer ajustés par Marion [MAR99a, SPE90]

| Paramètres de Pitzer | Paramètres de l'équation | | | | | |
|------------------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | a ₁ | a ₂ | a ₃ | a ₄ | a ₅ | a ₆ |
| $\Psi_{Na, Mg, SO4}$ | -0.1207e0 | 0.5235e-3 | -0.539e-6 | -0.439e-9 | -0.1723e2 | 0.12645e-1 |
| $\Psi_{Na, Mg, Cl}$ | -3.10987d-02 | 5.446478d-05 | 0 | 0 | 1.9940421 | 0 |
| $\Psi_{Na, Ca, SO4}$ | -0.808e-1 | 0.46565e-2 | 0.5546e-5 | -0.14107e-6 | -0.10915e4 | 0.96985e0 |
| $\Psi_{Na, Ca, Cl}$ | -7.6398 | -1.299d-02 | 1.106d-05 | 0 | 0 | 1.8475 |
| $\Psi_{Na, K, SO4}$ | -0.563e-1 | 0.14146e-2 | 0.23e-7 | -0.21088e-7 | -0.25661e3 | 0.18538e0 |
| $\Psi_{Na, K, Cl}$ | 6.48108127 | 1.468034d-03 | 0 | 0 | -2.0435401d+02 | -1.09448043 |
| $\Psi_{K, Mg, SO4}$ | -0.118e0 | -0.478e-4 | -0.327e-6 | -0.937e-9 | 0.3344e2 | -0.884e-2 |
| $\Psi_{K, Mg, Cl}$ | 5.036223d-02 | -8.75082d-06 | 0 | 0 | -2.89909d+01 | 0 |
| $\Psi_{K, Ca, SO4}$ | | | | | | |
| $\Psi_{K, Ca, Cl}$ | -5.93d-02 | 2.5428d-04 | 0 | 0 | -1.3439d+01 | 0 |
| $\Psi_{Mg, Ca, SO4}^1$ | 0.24e-1 | — | — | — | — | — |
| $\Psi_{Mg, Ca, Cl}^1$ | 4.1579022d+11 | 1.30377d-02 | 0 | 0 | -9.8165852d+02 | -7.0607d-01 |
| $\Psi_{Na, Cl, SO4}$ | 0.2554e-1 | -0.6138e-4 | -0.90e-8 | 0.304e-9 | -0.890e0 | -0.2275e-2 |
| $\Psi_{K, Cl, SO4}$ | 0.608e-1 | -0.1824e-3 | -0.215e-7 | -0.328e-9 | 0.522e1 | -0.301e-2 |
| $\Psi_{Mg, Cl, SO4}$ | 0.5869e-1 | -0.897e-4 | 0.47e-7 | 0.65e-10 | -0.2413e2 | 0.4345e-2 |
| $\Psi_{Ca, Cl, SO4}$ | -0.263e-1 | -0.946e-4 | -0.3125e-6 | -0.128e-8 | 0.2944e2 | -0.649e-2 |

-Annexe C-
Résultats de l'étude d'équilibre liquide-solide pour les systèmes :
NaCl-H₂O, NaCl-Na₂SO₄-H₂O et NaCl-Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O

Tableau (5). Comparaison entre salinité expérimentale et calculée de l'équilibre liquide-solide pour le système binaire H₂O-NaCl

| S ₀ (g/kg) | T _{éq} (°C) | S _{exp} ±ΔS _{exp} (g/kg) | S _{cal} (g/kg) | Ecart absolu (g/kg) | Ecart relatif (%) |
|--------------------------|-------------------------|---|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 5 | -0,27 | 5,1±0,2 | 5,1 | 0,0 | 0,0 |
| 15 | -0,85 | 15,0±0,2 | 15,1 | 0,1 | 0,54 |
| 25 | -1,45 | 25,4±0,3 | 25,4 | 0,0 | 0,17 |
| 35 | -1,97 | 35,0±0,2 | 34,4 | 0,6 | 1,78 |
| | ↓ | | | | |
| | -2,1 | 36,3±0,2 | 36,6 | 0,3 | 0,87 |
| 35 | -2,01 | 35,0±0,3 | 35,1 | 0,1 | 0,02 |
| | ↓ | | | | |
| | -2,07 | 35,5±0,3 | 36,1 | 0,6 | 1,55 |
| | ↓ | | | | |
| | -2,03 | 35,2±0,2 | 35,4 | 0,2 | 0,18 |
| 35 | -2,13 | 36,8±0,2 | 37,1 | 0,3 | 0,85 |
| 45 | -2,7 | 46,4±0,2 | 46,9 | 0,5 | 0,99 |
| 55 | -3,25 | 55,9±0,2 | 56,2 | 0,3 | 0,5 |
| 65 | -3,74 | 64,2±0,2 | 64,4 | 0,2 | 0,39 |
| | ↑ | | | | |
| | -3,84 | 66,0±0,2 | 66,1 | 0,1 | 0,09 |
| 75 | -4,29 | 73,7±0,2 | 73,6 | 0,1 | 0,03 |
| 85 | -5,1 | 85,1±0,2 | 86,9 | 1,8 | 2,17 |
| | ↓ | | | | |
| | -4,92 | 83,7±0,1 | 84,0 | 0,3 | 0,38 |
| 95 | -5,62 | 93,6±0,1 | 95,3 | 1,7 | 1,88 |
| | ↓ | | | | |
| | -5,51 | 93,2±0,1 | 93,6 | 0,4 | 0,41 |
| | ↓ | | | | |
| | -5,4 | 91,5±0,2 | 91,8 | 0,3 | 0,33 |

Les grandeurs S₀, S_{exp}, S_{cal} et T_{éq} représentent respectivement la salinité initiale introduite, la salinité expérimentale, la salinité calculée par le modèle de Pitzer et la température à l'équilibre liquide-solide, ΔS_{exp} = l'incertitude expérimentale de la salinité.

Avec

$$S_{\text{exp}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 1000 \quad (\text{A2})$$

$$\Delta S_{\text{exp}} = 2 \cdot \Delta m \cdot S_{\text{exp}} \left(\frac{1}{(m_2 - m_0)} + \frac{1}{(m_1 - m_0)} \right) \approx 2 \cdot \Delta m \cdot S_{\text{exp}} \frac{1}{(m_2 - m_0)} \quad (\text{A3})$$

Δm=10⁻² mg, m₀, m₁ et m₂ représentent respectivement la masse de la capsule vide, la masse de la capsule avec la solution d'analyse et la masse de capsule avec l'extrait sec.

Ecart relatif et l'écart absolu sont donnés respectivement par les relations suivantes:

$$\text{Ecart relatif} = \left| \frac{(S_{\text{exp}} - S_{\text{cal}})}{S_{\text{exp}}} \right| * 100 \quad (\text{A3})$$

$$\text{Ecart absolu} = |S_{\text{exp}} - S_{\text{cal}}| \quad (\text{A4})$$

Tableau (6). Comparaison entre salinité expérimentale et calculée de l'équilibre liquide-solide pour le système $2[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4]$

| S_0 (g/kg) | $T_{\text{éq}}$ (°C) | $S_{\text{exp}} \pm \Delta S_{\text{exp}}$ (g/kg) | S_{cal} (g/kg) | Ecart absolu (g/kg) | Ecart relatif (%) |
|-----------------|-------------------------|--|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 59,61 | -1,96 | 46,9±0,2 | 48,0 | 1,1 | 2,31 |
| 52,42 | -1,75 | 47,0±0,1 | 45,9 | 1,1 | 2,29 |
| | ↓ | | | | |
| | -1,70 | 44,3±0,1 | 45,4 | 1,1 | 2,44 |
| 46,02 | -1,59 | 43,6±0,2 | 43,4 | 0,2 | 0,37 |
| | ↓ | | | | |
| | -1,65 | 43,9±0,2 | 45,0 | 1,1 | 2,51 |
| 35,74 | -1,34 | 36,2±0,1 | 36,4 | 0,2 | 0,28 |
| | ↓ | | | | |
| | -1,39 | 37,1±0,2 | 37,7 | 0,6 | 0,68 |
| 27,62 | -1,04 | 27,8±0,2 | 27,9 | 0,1 | 0,33 |
| | ↓ | | | | |
| | -1,09 | 29,3±0,2 | 29,4 | 0,1 | 0,02 |
| 22,39 | -0,75 | 22,7±0,2 | 21,1 | 1,6 | 7,22 |
| | ↓ | | | | |
| | -0,83 | 23,7±0,2 | 22,2 | 1,5 | 6,45 |

Tableau (7). Comparaison entre salinité expérimentale et calculée de l'équilibre liquide-solide pour les systèmes $[\text{NaCl}] = 6[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ et $[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4]$

| Système : $[\text{NaCl}] = 6[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ | | | | | | Système : $[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4]$ | | | | | |
|---|-------------------------|--|----------------------------|---------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| S_0 (g/kg) | $T_{\text{éq}}$ (°C) | $S_{\text{exp}} \pm \Delta S_{\text{exp}}$ (g/kg) | S_{cal} (g/kg) | Ecart absolu (g/kg) | Ecart relatif (%) | S_0 (g/kg) | $T_{\text{éq}}$ (°C) | $S_{\text{exp}} \pm \Delta S_{\text{exp}}$ (g/kg) | S_{cal} (g/kg) | Ecart absolu (g/kg) | Ecart relatif (%) |
| 90,00 | -4,99 | 87,7±0,1 | 91,1 | 3,4 | 3,42 | 60,18 | -2,40 | 55,0±0,1 | 53,2 | 1,8 | 3,33 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -4,85 | 86,4±0,1 | 88,9 | 2,5 | 2,91 | | -2,30 | 51,4±0,2 | 52,0 | 0,6 | 0,93 |
| 81,32 | -4,48 | 80,1±0,2 | 83,3 | 3,2 | 4,03 | 60 | -2,29 | 50,4±0,1 | 51,8 | 1,4 | 2,82 |
| | ↓ | | | | | | | | | | |
| | -4,40 | 79,6±0,1 | 82,1 | 2,5 | 3,08 | | | | | | |
| 76,77 | -4,10 | 74,7±0,1 | 76,3 | 1,6 | 2,22 | 54,29 | -2,22 | 49,9±0,1 | 51,0 | 1,1 | 2,11 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -4,00 | 73,4±0,2 | 75,0 | 1,6 | 2,23 | | -2,13 | 49,1±0,1 | 49,9 | 0,8 | 1,68 |
| 77,27 | -4,30 | 79,7±0,2 | 80,6 | 0,8 | 1,04 | 53,84 | -2,10 | 48,5±0,2 | 50,8 | 2,3 | 4,77 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -4,10 | 74,9±0,1 | 76,4 | 1,5 | 1,85 | | -2,04 | 48,4±0,1 | 48,9 | 0,5 | 1,03 |
| 60,27 | -3,40 | 63,1±0,2 | 64,0 | 0,9 | 1,39 | 49,68 | -2,00 | 47,5±0,1 | 48,1 | 0,6 | 1,19 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -3,30 | 61,4±0,2 | 62,1 | 0,7 | 1,08 | | -1,95 | 46,5±0,1 | 46,9 | 0,4 | 0,81 |
| 50,20 | -2,73 | 50,7±0,1 | 51,5 | 0,8 | 1,59 | 48,94 | -2,01 | 47,0±0,1 | 48,4 | 1,4 | 2,86 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|----------|------|-----|-------|-------|-------|----------|------|-----|-------|
| | -2,68 | 50,0±0,2 | 50,5 | 0,5 | 1,07 | | -1,93 | 47,5±0,1 | 46,4 | 1,1 | 2,35 |
| 42,01 | -2,28 | 42,5±0,2 | 43,1 | 0,6 | 1,27 | 41,58 | | | | | |
| | ↓ | | | | | | -1,75 | 41,5±0,1 | 41,9 | 0,4 | 1,04 |
| | -2,18 | 41,7±0,2 | 41,2 | 0,5 | 1,29 | | | | | | |
| 37,42 | -1,99 | 37,3±0,2 | 37,6 | 0,3 | 0,88 | 43,67 | -1,84 | 43,3±0,1 | 44,1 | 0,8 | 1,89 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -1,96 | 36,8±0,2 | 37,1 | 0,3 | 0,54 | | -1,76 | 41,9±0,1 | 42,2 | 0,2 | 0,47 |
| 35,00 | -1,90 | 36,2±0,2 | 35,9 | 0,3 | 0,79 | 38,75 | -1,59 | 38,1±0,1 | 38,0 | 0,1 | 0,38 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -1,87 | 35,3±0,1 | 35,4 | 0,1 | 0,06 | | -1,51 | 36,7±0,2 | 36,1 | 0,6 | 1,67 |
| | ↓ | | | | | | | | | | |
| | -1,83 | 34,8±0,2 | 34,6 | 0,1 | 0,38 | | | | | | |
| 33,53 | -1,81 | 34,4±0,2 | 34,3 | 0,1 | 0,05 | 32,43 | -1,46 | 33,5±0,1 | 31,1 | 2,4 | 7,16 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -1,76 | 32,9±0,2 | 33,3 | 0,4 | 1,04 | | -1,43 | 33,2±0,2 | 30,5 | 2,7 | 8,23 |
| 28,99 | -1,44 | 27,1±0,2 | 27,3 | 0,2 | 0,82 | 32,62 | -1,39 | 32,8±0,2 | 33,1 | 0,3 | 0,93 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -1,37 | 26,6±0,2 | 26,0 | 0,6 | 2,28 | | -1,33 | 31,9±0,1 | 31,7 | 0,2 | 0,82 |
| 28,96 | -1,57 | 29,4±0,2 | 29,7 | 0,3 | 1,18 | 27,15 | -1,14 | 27,3±0,1 | 27,1 | 0,2 | 0,93 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -1,51 | 28,8±0,2 | 28,6 | 0,2 | 0,69 | | -1,09 | 26,7±0,2 | 25,9 | 0,8 | 2,97 |
| 17,03 | -0,90 | 17,1±0,2 | 17,2 | 0,1 | 0,45 | 21,31 | -0,88 | 21,4±0,2 | 20,9 | 0,5 | 2,58 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -0,82 | 16,7±0,2 | 15,7 | 1,0 | 6,16 | | -0,85 | 21,1±0,2 | 20,2 | 0,9 | 4,32 |
| 13,33 | -0,68 | 13,4±0,2 | 13,0 | 0,4 | 2,78 | 28,28 | -1,24 | 28,6±0,2 | 26,4 | 2,2 | 7,88 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -0,58 | 13,1±0,2 | 11,2 | 1,9 | 14,47 | | -1,19 | 28,5±0,2 | 25,3 | 3,2 | 11,20 |
| 10,68 | -0,55 | 11,3±0,2 | 10,6 | 0,7 | 6,16 | 23,09 | -1,08 | 23,6±0,2 | 22,9 | 0,7 | 5,04 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -0,51 | 10,5±0,2 | 9,9 | 0,6 | 5,92 | | -1,06 | 23,3±0,2 | 22,5 | 0,8 | 4,94 |
| 8,69 | -0,47 | 9,1±0,2 | 9,2 | 0,1 | 0,68 | 19,38 | -0,88 | 19,8±0,1 | 18,6 | 1,2 | 4,10 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -0,41 | 8,7±0,2 | 8,1 | 0,6 | 7,41 | | | | | | |
| 8,18 | -0,38 | 7,8±0,2 | 7,5 | 0,3 | 3,90 | 16,00 | -0,69 | 16,1±0,2 | 14,6 | 0,5 | 3,22 |
| | ↓ | | | | | | ↓ | | | | |
| | -0,35 | 7,5±0,3 | 6,9 | 0,6 | 7,73 | | | | | | |

Tableau (8). Comparaison entre salinité expérimentale et calculée de l'équilibre liquide-solide pour le système $[NaCl] = 10[Na_2SO_4] = 10[MgSO_4]$

| S_0 (g/kg) | $T_{\text{éq}}$ (°C) | $S_{\text{exp}} \pm \Delta S_{\text{exp}}$ (g/kg) | S_{cal} (g/kg) | Ecart (g/kg) | Ecart relatif (%) |
|-----------------|-------------------------|--|----------------------------|-----------------|----------------------|
| 112,29 | -5,92 | 101,2±0,1 | 105,2 | 4 | 3,9 |
| 107,45 | -5,62 | 99,6±0,2 | 100,8 | 1,2 | 1,17 |
| 96 | -5,14 | 91,2±0,1 | 93,7 | 2,5 | 2,77 |
| 93,15 | -4,95 | 90,1±0,1 | 90,9 | 0,7 | 0,83 |
| - | -4,68 | 84,4±0,2 | 86,9 | 2,4 | 2,93 |
| 75,55 | -3,97 | 74,5±0,2 | 75,9 | 1,4 | 1,86 |
| 64,62 | -3,36 | 64,6±0,2 | 64,4 | 0,1 | 0,2 |
| 57,39 | -2,97 | 57,3±0,2 | 57,0 | 0,3 | 0,52 |
| 48,22 | -2,52 | 48,6±0,2 | 48,4 | 0,2 | 0,43 |
| 42,10 | -2,22 | 42,2±0,2 | 42,6 | 0,4 | 1 |
| 34,05 | -1,77 | 34,3±0,2 | 34,0 | 0,3 | 0,86 |
| 26,35 | -1,37 | 27,6±0,2 | 26,3 | 1,3 | 4,97 |
| 21,62 | -1,15 | 20,7±0,2 | 22,0 | 1,3 | 6,35 |
| 14,68 | -0,79 | 14,8±0,2 | 15,1 | 0,3 | 1,75 |

Tableau (9). Comparaison entre salinité expérimentale et calculée de l'équilibre liquide-solide pour les systèmes $[NaCl] = [Na_2SO_4] = [MgSO_4]$ et $2,5 [NaCl] = [Na_2SO_4] = [MgSO_4]$

| Système : $[NaCl] = [Na_2SO_4] = [MgSO_4]$ | | | | | | Système : $2,5 [NaCl] = [Na_2SO_4] = [MgSO_4]$ | | | | | |
|--|-------------------------|--|----------------------------|-----------------|-------------------------|--|-------------------------|--|----------------------------|-----------------|-------------------------|
| S_0 (g/kg) | $T_{\text{éq}}$ (°C) | $S_{\text{exp}} \pm \Delta S_{\text{exp}}$ (g/kg) | S_{cal} (g/kg) | Ecart (g/kg) | Ecart relatif (%) | S_0 (g/kg) | $T_{\text{éq}}$ (°C) | $S_{\text{exp}} \pm \Delta S_{\text{exp}}$ (g/kg) | S_{cal} (g/kg) | Ecart (g/kg) | Ecart relatif (%) |
| 90 | -2,88 | 80,9±0,2 | 80,4 | 0,5 | 0,6 | 96 | -2,40 | 91,5±0,1 | 92,4 | 0,9 | 0,92 |
| 82,79 | -2,54 | 74,4±0,1 | 74,7 | 0,3 | 0,43 | 93,91 | -2,21 | 87,2±0,1 | 85,6 | 1,6 | 1,63 |
| 68,18 | -2,28 | 68,3±0,2 | 67,3 | 1,0 | 1,53 | 84,95 | -2,09 | 80,9±0,1 | 81,1 | 0,2 | 0,35 |
| 58,26 | -1,91 | 58,2±0,2 | 58,1 | 0,1 | 0,08 | 68,93 | -1,79 | 68,2±0,2 | 69,0 | 0,3 | 0,47 |
| 45,16 | -1,48 | 45,1±0,2 | 44,5 | 0,6 | 1,27 | 58,06 | -1,50 | 58,2±0,2 | 57,0 | 1,2 | 2,14 |
| 36,39 | -1,21 | 37,5±0,2 | 36,1 | 1,4 | 3,86 | 43,34 | -1,11 | 44,3±0,2 | 41,1 | 3,3 | 7,39 |
| 27,71 | -0,91 | 27,6±0,2 | 26,7 | 0,8 | 3,06 | 28,31 | -0,70 | 28,3±0,2 | 24,9 | 3,4 | 11,91 |
| 20,31 | -0,68 | 21,0±0,2 | 19,7 | 1,3 | 6,21 | | | | | | |

-Annexe D-
Schéma globale et dimension du tube inoxydable (Doigt de Gant)

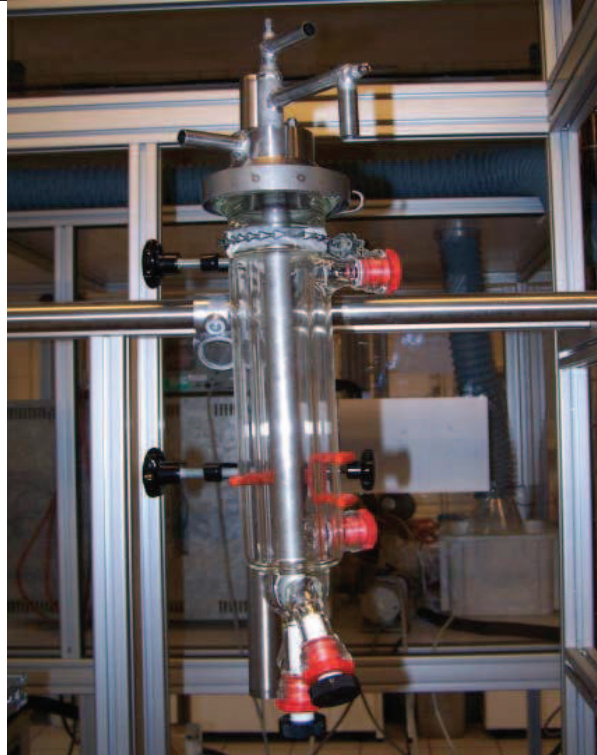


Figure (1a). Image complet du doigt de gant en acier inoxydable immergé à l'intérieur d'un cristalliseur double enveloppé en verre

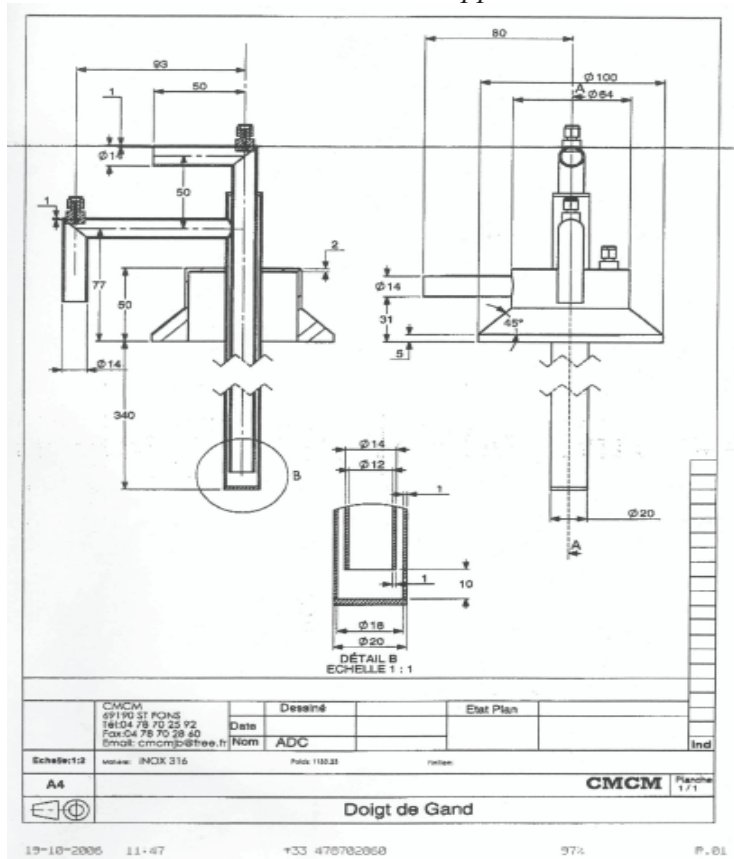


Figure (1b). Dimension du tube inoxydable (Doigt de Gant)

-Annexe E-
Programme développé pour l'enregistrement des images de la glace par la caméra

La figure (2) présente le programme qui permet l'enregistrement des images de la glace en continue chaque deux minutes par la caméra vidéo. Il a été développé par le langage de programmation Matlab.

```
1 |
2 | vid = videoinput('winvideo',1,'YUY2_640x480')
3 | preview(vid)
4 |
5 | pause(1)
6 | % i c'est le nombre de photos prises
7 | for i = 1:2000
8 |
9 |     data = rgb2rgb(getanapshot(vid));
10 |     imwrite(data,[ 'C:\trame\image_',num2str(i),'.jpg']);
11 |     pause(120)
12 |     % photo toute les (x) secondes
13 | end
14 |
15 | delete(vid);
16 | clear vid;
17 |
18 |
```

Figure (2). Programme Matlab qui permet le transfert des données et la récupération d'images à partir de la vidéo

-Annexe F-
Système d'acquisition des données pour la température

La figure (3) présente le suivi de la température dans différentes zones du cristalliseur chaque 5 secondes. L'acquisition est réalisée à l'aide du logiciel Labview.

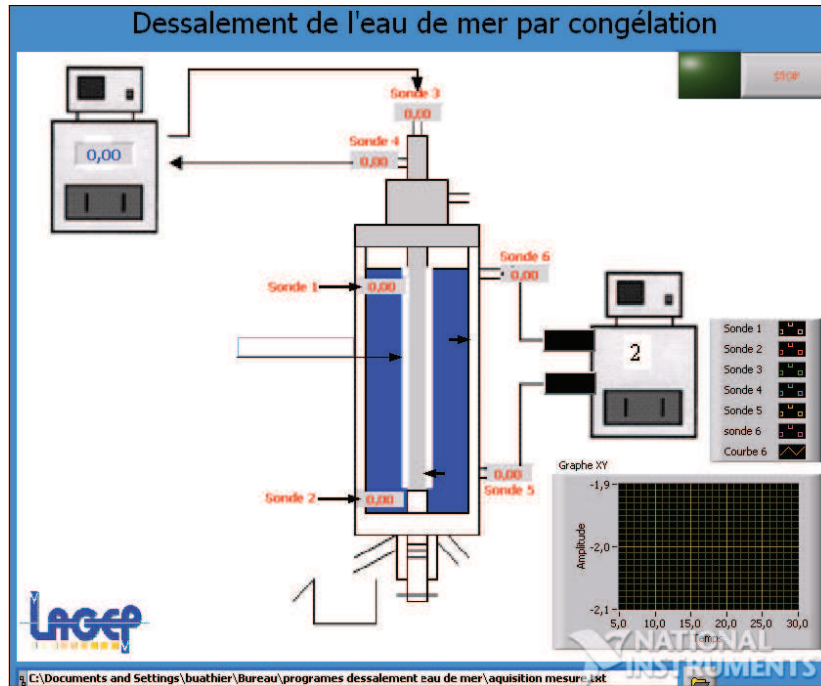


Figure (3). Interface du logiciel Labview permettant le suivi de la température.

-Annexe G-
La masse et la salinité obtenues pendant les étapes de congélation et de ressuage pour le dessalement de l'eau de mer

Tableau (10). Masse et concentration de la glace et de la solution ressue pendant l'étape de ressuage pour les solutions de l'eau de mer de Nice, de Rabat et de Marseille

| Essais | Temps (h) | m _{re} (g) | C _{re} (g/kg) | m _{gl} (g) | C _{gl} (g/kg) | Essais | Temps (h) | m _{re} (g) | C _{re} (g/kg) | m _{gl} (g) | C _{gl} (g/kg) |
|-------------------------|-----------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|--------|-----------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| Eau de mer de Nice | | | | | | | | | | | |
| 85 | 4.17 | 2.0 | 9.2 | 85.4 | 1.9 | 87 | 4.17 | 1.4 | 8.2 | 84.7 | 0.9 |
| | 3.17 | 2.9 | 10.2 | 87.4 | 2.2 | | 3.17 | 2.0 | 8.0 | 86.2 | 1.0 |
| | 2.17 | 7.2 | 12.9 | 90.3 | 2.5 | | 2.17 | 6.5 | 10.3 | 88.1 | 1.2 |
| | 1.17 | 35.3 | 27.2 | 97.5 | 3.4 | | 1.17 | 28.2 | 27.1 | 94.7 | 1.8 |
| | 0.00 | | | 122.7 | 10.3 | | 0.00 | | | 122.9 | 7.4 |
| 86 | 3.17 | 4.0 | 12.1 | 83.6 | 1.6 | | | | | | |
| | 2.17 | 3.6 | 12.2 | 87.5 | 2.1 | | | | | | |
| | 1.17 | 26.9 | 28.4 | 91.1 | 2.5 | | | | | | |
| | 0.00 | | | 118.06 | 8.4 | | | | | | |
| Eau de mer de Rabat | | | | | | | | | | | |
| 90 | 5.17 | 1.0 | 6.7 | 62.0 | 0.9 | 91 | 5.17 | 1.5 | 4.8 | 59.7 | 0.3 |
| | 4.17 | 1.9 | 6.1 | 63.2 | 1.0 | | 4.17 | 2.2 | 5.0 | 61.3 | 0.4 |
| | 3.17 | 2.4 | 6.4 | 65.2 | 1.1 | | 3.17 | 2.7 | 5.3 | 63.5 | 0.6 |
| | 2.17 | 7.3 | 8.7 | 67.6 | 1.3 | | 2.17 | 5.5 | 8.6 | 66.2 | 0.8 |
| | 1.17 | 31.6 | 20.6 | 74.9 | 2.1 | | 1.17 | 25.7 | 22.0 | 71.7 | 1.4 |
| | 0.00 | | | 106.5 | 7.8 | | 0.00 | | | 97.4 | 6.8 |
| Eau de mer de Marseille | | | | | | | | | | | |
| 92 | 3.17 | 4.8 | 7.2 | 49.8 | 0.8 | 94 | 3.50 | 1.2 | 4.7 | 42.4 | 0.3 |
| | 2.17 | 10.9 | 10.0 | 54.6 | 1.4 | | 3.17 | 1.9 | 5.1 | 43.6 | 0.4 |
| | 1.17 | 46.9 | 25.6 | 65.5 | 2.8 | | 2.83 | 1.5 | 5.8 | 45.5 | 0.6 |
| | 0.00 | | | 112.3 | 12.3 | | 2.50 | 2.1 | 6.5 | 47.0 | 0.8 |
| 93 | 3.17 | 4.9 | 6.0 | 47.5 | 0.6 | 2.17 | 1.0 | 7.1 | 49.1 | 0.9 | |
| | 2.17 | 11.5 | 8.3 | 52.4 | 1.1 | 2.00 | 1.2 | 7.8 | 50.1 | 1.1 | |
| | 1.17 | 50.2 | 24.5 | 63.9 | 2.4 | 1.83 | 2.0 | 9.9 | 51.3 | 1.3 | |
| | 0.00 | | | 114.0 | 12.1 | 1.67 | 2.0 | 9.2 | 53.3 | 1.6 | |
| 95 | 7.17 | 0.7 | 2.1 | 42.1 | 0.2 | 1.50 | 1.5 | 9.8 | 55.3 | 1.9 | |
| | 6.17 | 1.0 | 2.6 | 42.7 | 0.2 | 1.33 | 2.7 | 9.6 | 56.8 | 2.0 | |
| | 5.17 | 1.7 | 3.7 | 43.8 | 0.3 | 1.17 | 3.9 | 11.4 | 59.4 | 2.4 | |
| | 4.17 | 1.9 | 3.4 | 45.5 | 0.4 | 1.00 | 4.9 | 13.2 | 63.4 | 2.9 | |
| | 3.17 | 3.8 | 4.7 | 47.4 | 0.5 | 0.83 | 6.2 | 15.5 | 68.3 | 3.7 | |
| | 2.17 | 9.2 | 6.4 | 51.2 | 0.8 | 0.67 | 8.3 | 18.7 | 74.5 | 4.7 | |
| | 1.17 | 35.9 | 19.6 | 60.4 | 1.7 | 0.50 | 10.7 | 23.1 | 82.8 | 6.1 | |
| | 0.00 | | | 96.3 | 8.4 | 0.33 | 11.2 | 32.8 | 93.5 | 8.0 | |
| | | | | | | 0.17 | 5.2 | 56.6 | 104.6 | 10.7 | |
| | | | | | | 0.00 | | | 109.8 | 12.8 | |

Nomenclature des symboles

| | |
|-------------------------------------|---|
| S | Salinité (g/kg). |
| L | Chaleur latente de vaporisation de l'eau douce (en kJ.kg ⁻¹). |
| t _m | Température à laquelle la masse volumique est maximale (°C) |
| T | Température. |
| P | Pression. |
| x _i , | Fraction molaire |
| C _i | Molarité (mol/L de solution) |
| m _i | Molalité (mol/kg de solvant) |
| μ _i | Potentiel chimique d'une espèce i. |
| μ _i ^{0,m} | Potentiel chimique de référence de l'espèce i à l'état considéré (J.mol ⁻¹). |
| γ _i | Coefficient d'activité de l'espèce i. |
| γ _± | Coefficient d'activité moyen, pour tous les ions présents en solution. |
| a _i | Activité de l'espèce i |
| K _s | Produit de solubilité relative à l'apparition ou à la disparition d'un précipité. |
| K _{s∞} | Produit de solubilité en solution diluée. |
| ΔG _{diss} ⁰ (T) | Enthalpie libre standard ou énergie libre de Gibbs de la réaction de dissociation (J.mol ⁻¹). |
| ΔH _{diss,298} ⁰ | Enthalpie standard de dissociation du composé à 298K (J.mol ⁻¹). |
| ΔS _{diss,298} ⁰ | Entropie standard de dissociation du composé à 298K (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| ΔH _{diss,298} ⁰ | Enthalpie de dissolution du composé ionique à 298k (J.mol ⁻¹) |
| I | Force ionique de la solution (mol.l ⁻¹). |
| z _i | Charge de l'espèce ionique i. |
| n _i | Quantité de mole de l'espèce i (mol). |
| a _i | Activité de l'espèce i. |
| R | Constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹). |
| δ _s | Paramètre de Born du modèle de Wilson |
| Λ _{ws} | Paramètre d'interaction du modèle de Wilson |
| r _i | Paramètre du volume du modèle UNIQUAC du corps pur |
| q _i | Paramètre de la surface du modèle UNIQUAC du corps pur |

| | |
|---------------|---|
| u_{ji} | Paramètre d'énergie d'interaction binaire du modèle UNIQUAC |
| Z | Nombre de coordination, est égal à 10 en général du modèle UNIQUAC |
| v_j | Coefficient stœchiométrique du constituant j composant le sel. |
| m_c | Molalité du cation c |
| m_a | Molalité du cation c , de l'anion a |
| w_w | Masse d'eau en kg |
| z_i | Charge de l'ion i |
| A^ϕ | Terme de Debye-Huckel. |
| N_0 | Nombre d'Avogadro. |
| k | Constante de Boltzmane. |
| D | Constante diélectrique du solvant. |
| e | Charge électronique |
| B_{ca} | Paramètres d'interactions binaire cation-anion |
| $\phi_{cc'}$ | Paramètres d'interactions entre deux ions semblables cation-cation |
| $\phi_{aa'}$ | Paramètres d'interactions entre deux ions semblables anion-anion |
| $\psi_{cc'a}$ | Paramètres d'interactions ternaires entre deux ions semblables et un troisième de signe opposé (cation (c)-cation (c')-anion (a)) |
| $\psi_{aa'c}$ | Paramètres d'interactions ternaires entre deux ions semblables et un troisième de signe opposé (anion (a)-anion (a')-cation (c)) |
| ϕ | Coefficient osmotique |
| m_0 | Masse du vial vide |
| m_1 | Masse du vial avec la solution |
| m_2 | Masse du vial avec l'extrait sec à 100°C |
| m_2' | Masse du vial avec l'extrait sec à 180°C |
| ES à 100°C | Extrait sec à 100°C |
| ES à 180°C | Extrait sec à 180°C |
| T_I | Température initiale du bain n°1 (°C). |
| T_F | Température finale du bain n°1 (°C). |
| T_{DE} | Température du deuxième bain alimentant la double enveloppe (°C). |
| T_{re} | Température finale du ressuage (°C). |
| T_{bain1} | Température dans le bain1 qui alimente le tube (°C). |
| T_1 | Température de la solution (°C). |

| | |
|-----------------|---|
| T_3 | Température à l'entrée du réfrigérant du tube (°C). |
| T_4 | Température à la sortie du réfrigérant du tube (°C). |
| T_5 | Température à l'entrée du réfrigérant de la double enveloppe (°C). |
| T_6 | Température à la sortie du réfrigérant de la double enveloppe (°C). |
| Δt | Durée de la rampe de refroidissement (h). |
| Δt_{re} | Durée du ressuage (h). |
| m_i | Masse initiale de solution utilisée pour chaque essai (g). |
| m_S | Masse de la saumure évacuée immédiatement après la congélation (g). |
| m_{re} | Masse de la solution ressuee (g). |
| m_{eg} | Masse de la solution égouttée (g). |
| m_{gl}^2 | Masse de la glace récupérée après égouttage prolongé ou après ressuage (g). |
| C_{gl}^1 | Salinité de la glace avant égouttage prolongé ou avant ressuage (g/kg). |
| C_S | Salinité de la saumure évacuée immédiatement après la congélation (g/kg). |
| C_{re} | Salinité de la solution ressuee (g/kg). |
| C_{eg} | Salinité de la solution égouttée (g/kg). |
| C_{gl}^2 | Salinité de la glace récupérée après égouttage prolongé ou après ressuage (g/kg). |
| V_{cr} | Vitesse de croissance moyenne de la glace (m/s). |