



HAL
open science

Traitement d'eaux usées industrielles par congélation sur paroi froide

Thouaiba Htira

► **To cite this version:**

Thouaiba Htira. Traitement d'eaux usées industrielles par congélation sur paroi froide. Génie des procédés. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1155 . tel-01430341

HAL Id: tel-01430341

<https://theses.hal.science/tel-01430341>

Submitted on 9 Jan 2017

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 NNT : 2016LYSE1155

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole doctorale de chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Génie des procédés

Soutenue publiquement le 23/09/2016, par :
Thouaïba Htira

Traitement d'eaux usées industrielles par congélation sur paroi froide

Devant le jury composé de :

Peczalski, Roman	PU/Université Claude Bernard Lyon 1	Président
Muhr, Hervé	DR/Université de Lorraine	Rapporteur
Candoni, Nadine	PU/Université Aix Marseille	Rapporteuse
Cartigny, Yohann	MCF/Université de Rouen	Examineur
Bossoutrot, Jean-Michel	Docteur Ingénieur/Arkema	Examineur
Mangin, Denis	PU/Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse
Cogné, Claudia	MCF/Université Claude Bernard Lyon 1	Co-directrice de thèse
Gagnière, Emilie	MCF/Université Claude Bernard Lyon 1	Co-directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur Frédéric FLEURY

Président du Conseil Académique

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Didier REVEL

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

Vice-président de la Commission Recherche

M. Fabrice VALLÉE

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Résumé

Ce travail vise à étudier un procédé de traitement d'eaux usées industrielles par cristallisation en milieu fondu sur paroi froide. Deux effluents modèles sont choisis : un mélange eau/acétone et un mélange eau/acide propanoïque. Dans un premier temps, l'équilibre solide-liquide du mélange est étudié pour connaître les limites de l'étude en température et en concentration. Le procédé de traitement de l'eau est alors conduit, selon un mode opératoire précis. Deux modes de fonctionnement sont mis en œuvre, un mode statique et un mode dynamique avec une circulation en boucle de la solution. La concentration en impuretés dans la glace est analysée après chaque cycle de congélation. L'étude paramétrique, conduite suivant un plan d'expériences, a mis en avant les effets importants de la concentration initiale de la solution et de la rampe de refroidissement. La microstructure de la glace est également analysée par microscopie en chambre froide pour interpréter les mécanismes d'incorporation d'impuretés au sein de la glace. Les inclusions de liquide sont sous la forme de poches de solution à faible vitesse de croissance et sont localisées dans les joints de grain à plus forte vitesse. Enfin, la modélisation du procédé fonctionnant en mode statique, par les éléments finis et en 2D axisymétrique avec frontière mobile, montre la présence de mouvements de convection. En mode dynamique, l'hydrodynamique de l'écoulement dans l'espace annulaire est décrite par une modélisation 3D prenant en compte la position de l'entrée et de la sortie. Les résultats démontrent la faisabilité du procédé et permettent des avancées significatives dans la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Mots clés : traitement de l'eau, cristallisation en milieu fondu, paroi froide, incorporation d'impuretés, convection thermosolutale, diagramme de phases, modélisation.

Abstract

This work aims to study a process of industrial wastewater treatment by melt crystallization on a cold wall. Two effluent model solutions are chosen: water/acetone and water/propanoic acid binary mixtures. First, the solid liquid phase diagrams are determined experimentally in order to delimit the operating range of temperature and concentration. Then, a parametric study of the wastewater treatment process by freezing is performed, by means of an experimental design, for two working modes, static mode and dynamic mode by adding a recirculation loop, respectively. The impurity concentration in the ice is analyzed after each freezing cycle. The process requires applying very precise conditions and the ice concentration mainly depends on the initial solution concentration and on the applied cooling rate. The ice microstructure is also characterized by optical microscopy in a cold chamber and gives insights into the mechanism of impurity incorporation: the liquid inclusions are localized under the form of solution pockets at low growth rate or between the polycrystals at higher growth rate. Lastly, 2D axisymmetric modelling of the process in static mode, based on finite elements and taking into account the moving boundary, shows the presence of buoyancy loops in relation with the density dependence of the solution with temperature. In dynamic mode, the hydrodynamics in the annular space is described by a 3D model to account for the positions of the inlet and outlet pipes. All the results demonstrate the process feasibility and allow better understanding of the occurring phenomena.

Keywords: wastewater treatment, melt crystallization, cold wall, impurity incorporation, thermosolutale convection, phase diagram, modelling.

Tables des matières

Résumé	v
Abstract	vi
Remerciements	xi
Nomenclature	xiii
Chapitre 1 Introduction générale	2
Chapitre 2 Etude thermodynamique : équilibre entre phases solide/liquide	11
2.1. Thermodynamique des équilibres solide/liquide	11
2.2. Les diagrammes d'équilibre binaire	13
2.2.1 Points caractéristiques et composés définis	13
2.2.2 La classification des diagrammes solide-liquide binaires	16
2.2.3 Influence des conditions opératoires sur la microstructure du solide	18
2.3. Classification des méthodes d'élaboration des diagrammes de phases	19
2.4. Les règles des phases	21
2.4.1 Règle des leviers	21
2.4.2 Règle de Gibbs	22
2.4.3 Règle de Schreinemaker [Schreinemaker 1915]	22
2.5. Les constructions graphiques liées aux diagrammes d'équilibres	23
2.5.1 Triangle de Tamman et courbe de refroidissement [Tamman 1903]	23
2.5.2 Les courbes d'énergie libre de Gibbs	24
2.6. Le choix des produits utilisés	28
2.6.1 L'acétone	28
2.6.2 L'acide propanoïque	28
2.7. Matériels et méthodes de l'étude	29
2.7.1 Milieu agité	29
2.7.1.1 Description de la méthode	29
2.7.1.2 Description du montage expérimental et mode opératoire	30
2.7.1.2.1 Le montage	30
2.7.1.2.2 Le mode opératoire	31
2.7.1.2.3 Essais préliminaires	31
2.7.2 Milieu stagnant	33
2.7.2.1 Description du matériel	33
2.7.2.2 Description de la méthode	34
2.7.2.3 Mode opératoire	35
2.7.3 Sonde vidéo	35
2.8. Les résultats	36
2.8.1 Le mélange eau-acétone	36
2.8.2 Le mélange eau-acide propanoïque	38
2.8.2.1 Résultats expérimentaux	38

2.8.2.2	L'inflexion de la courbe ?	39
2.8.2.2.1	Dosage du solide	39
2.8.2.2.2	Observation du solide	40
2.8.2.2.3	Recuit	41
2.8.2.2.4	Conclusion	42
2.8.2.3	Modélisation du diagramme d'équilibre	43
2.9.	Conclusion	46
Chapitre 3	Etude expérimentale du traitement de l'eau par congélation	50
3.1.	L'eau	50
3.1.1	Propriétés de l'eau	50
3.1.2	Caractérisation de la pollution de l'eau	52
3.1.3	Normes de rejet de l'eau	54
3.2.	Les traitements de l'eau	55
3.2.1	Le traitement de l'eau par les procédés courants	55
3.2.1.1	Schéma général	55
3.2.1.2	Quelques exemples de traitements secondaires	56
3.2.1.2.1	Les procédés membranaires	57
3.2.1.2.2	L'adsorption sur charbon actif	59
3.2.1.2.3	L'oxydation avancée	60
3.2.1.2.4	L'incinération : le dernier recours	62
3.2.2	Le traitement de l'eau par congélation (freeze concentration) : l'état de l'art	64
3.2.2.1	Où en est la recherche ?	64
3.2.2.2	Le traitement de l'eau par congélation à l'échelle industrielle	71
3.3.	La cristallisation : rappels fondamentaux	75
3.3.1	Force motrice de la cristallisation	75
3.3.2	Nucléation	75
3.3.2.1	La nucléation primaire homogène	76
3.3.2.2	La nucléation primaire hétérogène	77
3.3.2.3	La nucléation secondaire	78
3.3.3	Nucléation sur paroi froide	78
3.3.4	Croissance	79
3.3.4.1	Approche atomique des mécanismes de croissance	79
3.3.4.2	Approche macroscopique des mécanismes de croissance	81
3.3.4.3	Cas de la croissance dendritique	81
3.3.5	Incorporation d'impuretés	82
3.4.	Matériels et méthodes de l'étude	84
3.4.1	Pilote de congélation	84
3.4.2	Mode opératoire	86
3.4.3	Chromatographie gazeuse	87
3.4.4	La microscopie en chambre froide	88
3.4.5	Coupe de l'échantillon	89
3.4.6	Les expériences	89
3.4.6.1	En statique	91
3.4.6.2	En dynamique	91
3.5.	Résultats	93
3.5.1	Le mode statique	93

3.5.1.1	Effet Pareto	93
3.5.1.2	Proposition de modèle	95
3.5.1.3	Validité du modèle	96
3.5.1.4	Influence de la concentration initiale	97
3.5.1.5	Ecart de température doigt de gant/double enveloppe et mouvements de convection	99
3.5.2	Le mode dynamique	101
3.5.2.1	Effet Pareto	101
3.5.2.2	Influence de la concentration initiale sur la concentration en impuretés dans la glace	103
3.5.3	Analyse de la microstructure	104
3.5.3.1	L'eau pure	104
3.5.3.2	En statique	106
3.5.3.3	En dynamique	107
3.5.4	Note sur l'effet de l'égouttage sur la pureté de la glace pour le mode statique	109
3.6.	Conclusion	111
Chapitre 4	La modélisation	114
4.1.	Présentation du problème de modélisation en statique	114
4.1.1	Contexte	114
4.1.2	Choix du modèle de transfert	115
4.1.2.1	Modèle diffusif	115
4.1.2.1.1	Transfert thermique	115
4.1.2.1.2	Transfert de matière	116
4.1.2.2	Modèle convectif	117
4.1.2.2.1	Bilan de quantité de mouvement	117
4.1.2.2.2	Validation partielle du modèle d'évolution de la masse volumique	118
4.1.2.2.3	Transfert thermique	119
4.1.2.2.4	Transfert de matière	120
4.1.2.3	Adimensionalisation des équations	120
4.1.3	Méthodes de résolution	121
4.2.	Quelques résultats de la littérature	123
4.2.1	Diffusion dans les mélanges binaires	123
4.2.2	Convection thermique : convection naturelle dans les corps purs	124
4.2.3	Convection solutale : convection naturelle dans les mélanges binaires	125
4.3.	La simulation	125
4.3.1	Résoudre le système	125
4.3.2	Géométrie, conditions aux limites et conditions initiales	127
4.3.3	Maillage du système	130
4.3.3.1	Modèle diffusif	130
4.3.3.2	Modèle convectif	130
4.3.4	Résultats du modèle diffusif	131
4.3.4.1	Conservation de la masse	131
4.3.4.2	Validation du modèle diffusif	132
4.3.4.3	Profil de température : mise en évidence de l'instabilité de constitution	134
4.3.4.4	Profil de concentration	136
4.3.4.5	Vitesse de croissance	136
4.3.5	Résultats du modèle convectif	137
4.3.5.1	Etape stationnaire pour le modèle convectif	137
4.3.5.2	Validation du modèle	138

4.3.5.3	Profil de concentration et de température : effet des mouvements de convection	139
4.3.6	Etude de la convection thermosolutale	143
4.4.	Hydrodynamique du procédé	149
4.4.1	Géométrie et conditions aux limites	149
4.5.	Conclusion	153
Chapitre 5	Conclusion générale	154
Annexe	Démonstration de l'équation 4-17	157
Références bibliographiques		158

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire d'automatique et de génie des procédés (LAGEP). Je tiens donc à remercier le directeur du laboratoire M. Hatem Fessi de m'y avoir accueillie. Je remercie également Mme Nadia Chapel pour son aide, sa bonne humeur et sa patience.

Mes remerciements s'adressent également à mes encadrants Denis Mangin, Claudia Cogné et Emilie Gagnière. M. Mangin, je vous remercie pour votre humanité et votre sagesse. Claudia, merci pour ta présence et tes paroles rassurantes. Emilie, merci pour ta franchise et ta gentillesse. J'ai passé de merveilleuses années avec vous, je n'hésiterai pas à recommencer si l'occasion se présente.

Je remercie également les membres du jury, Nadine Candoni, Hervé Muhr, Jean-Michel Bossoutrot, Yohann Cartigny et Roman Peczalski qui ont accepté de rapporter et d'examiner ces travaux et d'avoir fait le déplacement pour assister à la soutenance. Vos remarques lors de celle-ci ont été très enrichissantes.

Toute thèse nécessite régulièrement des ajustements techniques qui peuvent vite devenir un frein s'ils ne sont pas rapidement résolus. Le LAGEP a la chance de bénéficier d'une équipe hors pair je remercie donc : Géraldine Agusti, Jean-Marc Galvan, Olivier Garrigues, Sébastien Urbaniak et Jean-Pierre Valour. Merci de votre patience, votre compréhension et votre savoir-faire, ces qualités m'ont permis de gagner un temps précieux et de rendre un travail de qualité. Vous avez tous œuvrés sincèrement pour ma réussite, cela me touche beaucoup.

J'ai eu l'occasion pendant ce doctorat, d'encadrer trois stagiaires formidables avec lesquels nous avons obtenu des résultats très satisfaisants. J'adresse mes remerciements à María Pérez Rodriguez, Yann Goursaud et Kévin Bazin pour leurs contributions à ce travail, je leur souhaite une bonne continuation pour la suite de leurs études.

Je n'oublierai pas l'ambiance agréable du laboratoire et surtout celle du bureau G231. Je n'oublierai jamais mes collègues de bureau, avec lesquels nous avons énormément échangé tant d'un point de vue scientifique que culturel. Nous avons su cohabiter en paix et en harmonie dans la bonne humeur. Ainsi, il était toujours agréable d'ouvrir la porte du bureau chaque matin. Mes amitiés sincères à Assma Alharati, Mohamed Benlahrache, Chalore Teeparkorn et Jing Wu. Je quitte ce bureau et je laisse ma place aux nouveaux doctorants : Aline Mesnier et Pierre Verlhac pour ceux que je connais. Je les remercie pour leurs encouragements et leur souhaite d'atteindre leurs objectifs. La patience, l'endurance et la persévérance sont vos alliés sur le chemin de la réussite, je ne doute point de vos excellents résultats à venir et j'espère être présente à vos soutenances pour en témoigner. Youstra !! un remerciement spécial pour toi ma belle!

Lors de mon parcours universitaire j'ai eu la chance de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont encouragé et soutenu à poursuivre mes études dans la recherche. J'ai fait mes débuts dans cet univers avec Nida Othman, je fus agréablement surprise de ton accueil, tu m'as acceptée tel que j'étais sans a priori ni préjugés. Tu resteras pour moi mon modèle de réussite. Je te souhaite à toi ainsi qu'à Sami Othman une réussite professionnelle à la hauteur de votre générosité et de votre investissement. Je souhaite également un avenir prospère à vos enfants. Je t'adresse mes amitiés les plus sincères et les plus chaleureuses. J'espère que nous resterons en contact.

Je remercie également M. Hamid Elaissari de m'avoir encouragé à continuer dans la recherche. Je tiens tout particulièrement à vous remercier pour votre soutien dans les moments difficiles de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également à M. Francois Puel pour m'avoir recommandé auprès de l'école doctorale de chimie. Je remercie plus généralement l'ensemble de mes enseignants de l'université Claude Bernard Lyon 1 sans qui je ne serais pas arrivée jusque-là.

Le doctorat n'est pas toujours un long fleuve tranquille, on songe parfois à l'abandon. L'entourage dans ce cas joue un rôle primordial. J'ai la chance d'avoir ma famille à mes côtés pour m'épauler, m'aider, m'encourager, me soutenir, me changer les idées, me pousser...

Maman, Papa, ce travail n'est que le fruit de vos longues années de patience et d'endurance mes résultats sont les vôtres.

Chifâa, merci tu sais pourquoi !

Enfin, je remercie mon mari et mon fils pour leur patience. Je leur dédie ce travail.



Merci mon dieu

Nomenclature

C	Concentration en soluté	mol/m ³
C _g	Concentration en impureté dans la glace	% massique ou g/L
C _p	Capacité calorifique	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
D _{AB}	Coefficient de diffusion	m ² /s
G	Energie libre de Gibbs	J/mol
Gr	Nombre Grashof	-
H	Coefficient de transfert thermique	W/(m ² .K)
M _g	Masse de glace	g
Nu	Nombre de Nusselt	-
Pr	Nombre de Prandtl	-
Q _p	Débit de recirculation	Kg/s
R	Constante des gaz parfait	J/(mol.K)
R	Coordonnée cylindrique	M
Ra	Nombre Rayleigh	-
Re	Nombre de Reynolds	-
S	entropie	J/mol
Ste	Nombre de Stephan	-
T	Température	K
V _{cr}	Vitesse de croissance	m/s
V _R	Vitesse de refroidissement	°C/h
w	Fraction massique de soluté	-
x	Fraction molaire de soluté	-

Lettres grecques

β_c	Coefficient de dilatation massique	m ³ /mol
β_T	Coefficient de dilatation thermique	K ⁻¹
Δh	Variation d'enthalpie	J/mol
Δh_c	Enthalpie de cristallisation	J/mol
γ	Coefficient d'activité	-
λ	Conductivité thermique	W/(m.K)
ρ	Masse volumique	Kg/m ³
μ	Viscosité dynamique ou potentiel chimique	Pa.s ou J/mol
ν	Viscosité cinématique	m ² /s
κ	Diffusivité thermique	m ² /s

Indices ou exposant

*	Corps pur
0	Initiale
1	Glacé
2	Solution liquide
AC	acétone
AP	Acide propanoïque
C	Cristallisation
c	Froid
DE	Double enveloppe
dg	Doigt de gant
eq	Equilibre
ex	Excès
f	Fusion

h	Chaud
id	Idéale
int	interface
L	Liquide
Mix, m	Mélange
P	Paroi froide
S	Solide
w	Eau ou plus généralement solvant

Chapitre 1 :

Introduction générale

Chapitre 1 Introduction générale

L'activité humaine génère de la pollution, notre mode de vie et notre société de consommation n'améliorent pas les choses. Nous sommes de plus en plus nombreux et nous oublions de vivre en phase avec notre environnement ; pourtant celui-ci nous est vital. De toutes les pollutions, celle de l'eau est la plus inquiétante puisque sans eau, il n'y a pas de vie. La consommation d'une eau de mauvaise qualité peut avoir des répercussions sanitaires importantes. De plus, le rejet de polluants dans l'environnement perturbe l'écosystème dans lequel nous évoluons. Nos activités humaines, industrielles et agricoles polluent, ces effets indésirables commencent déjà à se faire sentir. Parmi les risques avérés de la présence de micropolluants dans l'eau, nous pouvons citer :

- Des métaux sous forme de sel, notamment les sels d'aluminium. Les sels d'aluminium proviennent du traitement de l'eau pour éliminer sa coloration lors des procédés de floculation/décantation. Il a déjà été démontré que les sels d'aluminium ont une relation directe avec la maladie d'Alzheimer [Rondeau 2009] [Flaten 2001].
- Des éléments radioactifs, comme le radon, sont parfois retrouvés au niveau des puits de captage d'eau. Malgré leur origine, généralement naturelle, ils n'en restent pas moins dangereux car ils peuvent provoquer des cancers à long terme.
- Des pesticides et des nitrates, d'origines agricoles. Leurs quantités dépassent les normes de potabilité dans certaines régions françaises, à tel point que la consommation de l'eau est interdite pour les enfants et les femmes enceintes. Un lien entre l'occurrence de cancer et la consommation de pesticides et de nitrates est démontré dans plusieurs travaux de recherche [Weichenthal 2010], [Forman 1988], [Weyer 2001].
- Enfin, des traces de médicaments sont retrouvées en sortie de station d'épuration. A l'heure actuelle, l'impact environnemental de ces médicaments est très peu connu. De nombreuses recherches font état de perturbations endocriniennes chez les poissons, qui se féminisent, à cause des rejets d'hormones notamment, pouvant conduire à la disparition de certaines espèces. L'impact sur la santé humaine n'est pas encore démontré.

Force est de constater que l'activité humaine a un impact sur notre environnement. Pour préserver une qualité de vie saine pour les générations à venir, il faut donc maintenir la qualité de l'eau.

« Nous n'héritons pas la terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants »

Antoine de Saint Exupéry

Maintenir la qualité de l'eau, c'est avant tout réduire la pollution en amont, les nouveaux procédés industriels doivent donc être les plus propres possibles, il en est de même pour les procédés de traitement de l'eau.

Nos besoins en eau sont en constante augmentation tous secteurs confondus, et l'eau semble être en continuel renouvellement. Or, malgré son apparente abondance sur terre, l'eau douce utilisée pour la production de l'eau potable est en fait bien plus restreinte. La figure 1-1 représente en volume la quantité totale d'eau douce sur terre, une minuscule goutte, comparée au volume de la terre, que nous devons partager.

« La terre est une brune qui se teint en bleu. »

Pierre Barthélémy

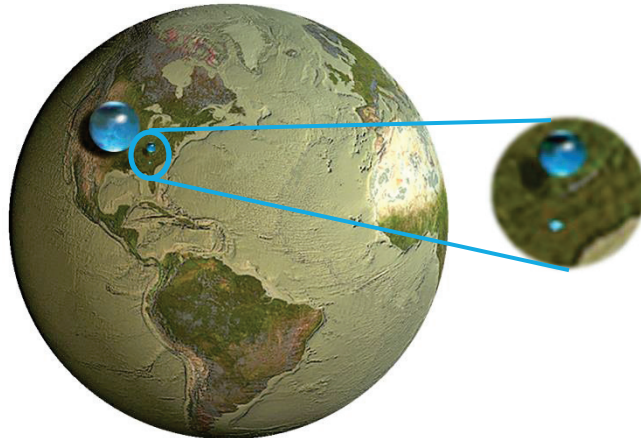


Figure 1-1 : représentation du volume d'eau sur Terre (par ordre décroissant de volume : représentation de l'eau totale, de l'eau douce totale et de l'eau douce consommable) [Pierre 2012].

Malheureusement, cette eau n'est pas répartie de façon équitable sur terre, comme le présente la figure 1-2. Chaque pays doit donc penser à une solution technologique pour éviter la pollution de l'eau et garantir à la population un accès à une eau de bonne qualité.

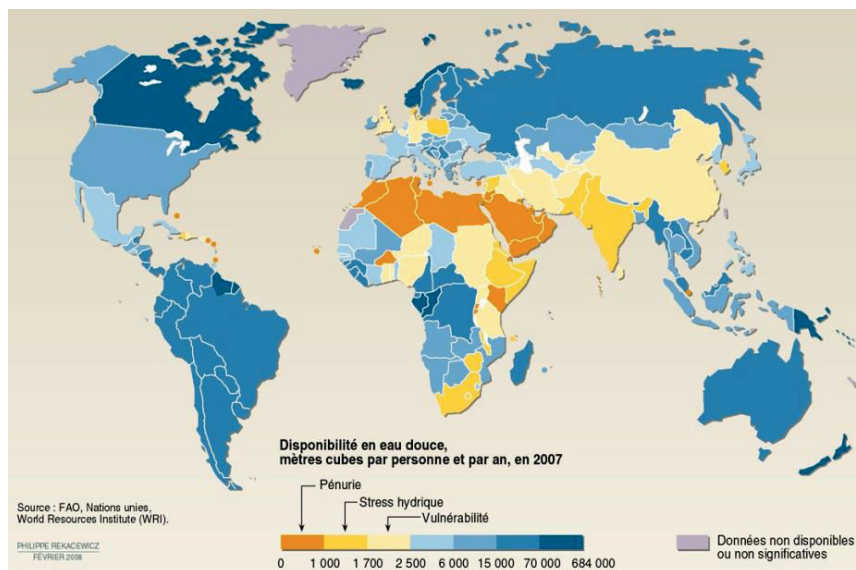


Figure 1-2 : disponibilité de l'eau douce dans le monde en 2007. Source : FAO, Nations unies, World Resources Institute (WRI).

Selon les pays, figure 1-3, ce sont les industries ou l'agriculture qui consomment le plus d'eau. A cette allure, il n'est pas sûr que dans les années à venir il nous restera assez d'eau pour l'ensemble de nos besoins. Notre consommation en eau est en effet importante, nous en avons besoin pour nous nourrir, nous laver et nous hydrater.

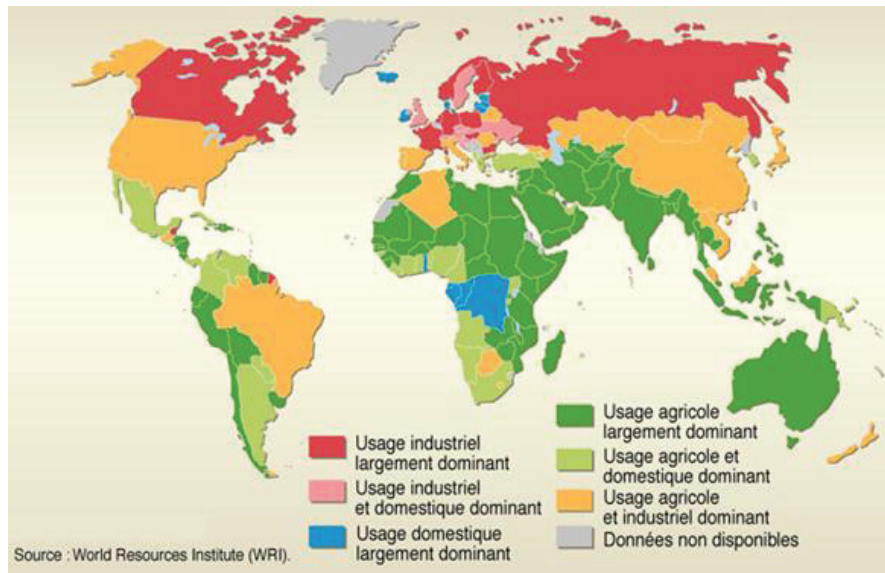


Figure 1-3 : utilisation de l'eau par secteur dans le monde en 2008. Source : FAO, Nations unies, World Ressources Institute (WRI).

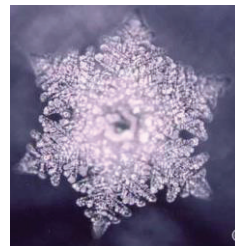
Cette petite molécule aux propriétés extraordinaires défie les lois de la physique classique, ne serait-ce que par l'évolution de sa masse volumique avec la température qui suscite la curiosité des scientifiques. Parmi les recherches les plus controversées sur l'eau, celle de la mémoire de l'eau est à la fois intrigante et fascinante. Le pionnier en France de cette théorie est Jacques Benveniste, ce qui a donné lieu aujourd'hui à ce que l'on appelle l'homéopathie : l'eau se souvient de l'environnement avec lequel elle a été mise en contact. En outre, les recherches de Masaru Emoto [Emoto 2004] montrent la possible influence des émotions sur l'eau. Après avoir transmis par la pensée nos émotions à l'eau, sa structure est figée par cristallisation et les cristaux sont observés (voir figure 1-4). Ces recherches sont toutefois sujettes à controverse, connaissant la complexité des phénomènes liés à la cristallisation. Toujours est-il que cela montre la complexité de cette petite molécule d'eau et son immense importance.



« Tu me rends malade »



« amour et gratitude »



« musique mozart »



« musique heavy metal »

Figure 1-4 : les extraordinaires découvertes de Masaru Emoto [Emoto 2004]. En dessous de chaque image, une phrase symbolisant l'émotion qui a été communiquée à l'eau.

L'eau est en danger à cause de la pollution. Ce constat alarmiste ne doit pas être pris comme une fatalité mais doit permettre de stimuler la recherche vers le développement de technologie de traitement propre. Certaines technologies existent déjà mais elles sont marginalisées. C'est le cas du procédé de traitement de l'eau que nous proposons dans ce travail de recherche.

Parmi les nombreux procédés de traitement qui existent, nous proposons un procédé de traitement par congélation qui est une alternative pouvant éventuellement répondre aux problématiques environnementales actuelles, puisqu'il s'agit d'une technologie « verte ». Nous avons choisi de cibler le traitement des eaux industrielles, puisqu'en France l'eau produite est majoritairement destinée à l'usage industriel (figure 1-3). Nous savons d'ores et déjà que le traitement de l'eau présente une faisabilité thermodynamique en se basant sur les bases de données des équilibres solide/liquide, et une faisabilité économique d'après des études antérieures **[Mandri 2011]**. Nous allons brièvement aborder ces deux points.

Faisabilité du traitement de l'eau par congélation

- Faisabilité thermodynamique

Pour évaluer la faisabilité d'un procédé de séparation par congélation, il est essentiel de connaître l'équilibre thermodynamique des différentes espèces en présence. Nous avons choisi de travailler, dans une première approche, avec des mélanges binaires. Dans ce cas, les diagrammes d'équilibre solide/liquide sont dans la plupart des cas accessibles dans la littérature ; dans le cas contraire leur élaboration expérimentale est nécessaire.

Les équilibres solide/liquide qui présentent un frein pour la mise en place d'un procédé de séparation par congélation sont ceux qui présentent la formation de solution solide et de composé défini à de très faibles concentrations. On sait néanmoins que plus de 80% des équilibres solide/liquide sont dépourvus de la présence de solution solide, et que plus de 50% des équilibres solide/liquide sont à simple eutectique. La répartition des différents diagrammes d'équilibre est présentée sur la figure 1-5.

De plus, dans le cas de mélanges binaires avec l'eau, l'occurrence de solution solide est amoindrie puisque le réseau cristallin est très compact ce qui rend presque impossible l'insertion de molécules, même pour de petites molécules telles que l'ammoniaque [Baud et Gay 1909] ou l'acide sulfurique [Fortes 2010].

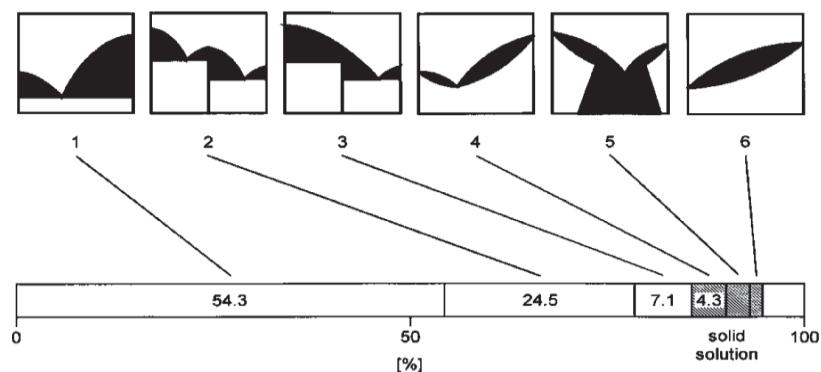


Figure 1-5 : répartition des différents diagrammes d'équilibre de mélanges binaires [Arkenbout 1995].

- Faisabilité économique

Dans les procédés de congélation, la consommation énergétique provient du changement de phase lors du procédé et l'utilisation éventuelle de pompes pour la recirculation du fluide ou son acheminement.

Pour traiter l'eau par congélation, il faut apporter l'énergie nécessaire à la congélation de l'eau. Cette dernière dépend de la concentration en impuretés dans l'eau. On sait toutefois que l'enthalpie de fusion de l'eau est environ 7 fois plus faible que son enthalpie de vaporisation [Handbook 96th 2015]. Par ailleurs, plus la température de travail est basse, plus la consommation énergétique du procédé est importante. Or, l'étude de la distribution des points de fusion sur plusieurs molécules organiques [Ulrich 2013b], [Matsuoka 1986], indique que la plupart des molécules organiques possèdent une température de fusion supérieure à 0°C (figure 1-6).

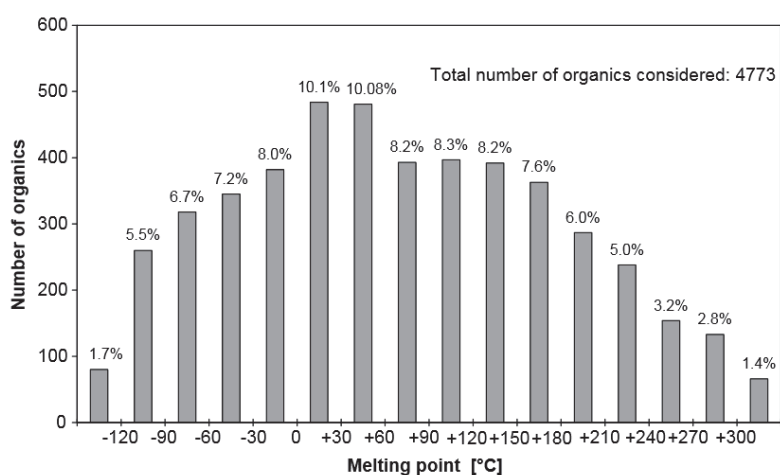


Figure 1-6 : distribution des points de fusion pour plusieurs molécules organiques [Ulrich 2013b].

D'après plusieurs études économiques, les procédés de distillation ont une consommation énergétique avoisinant les 20 kWh/m³ d'eau produite [Al-Sahali 2007] alors que les procédés de congélation, quels que soient le mode de fonctionnement et le dispositif expérimental consomment en moyenne 10 kWh/m³ [Johnson 1976], [Conlon 1992], [Cheng 1987], [Madani 1989]. Pour le dispositif expérimental proposé dans ce travail, un calcul par bilan énergétique a été effectué dans le cas du dessalement de l'eau de mer. Dans le cas d'un mode de fonctionnement statique, la consommation énergétique du procédé s'élève à 8,3 kWh/m³ [Mandri 2011]. Ainsi le procédé de congélation permet de réduire de moitié la consommation énergétique pour le traitement de l'eau par rapport aux procédés de distillation.

En revanche, le traitement de l'eau par congélation est concurrencé par les procédés membranaires. En effet, aucun changement de phase n'est nécessaire pour ce type de procédé. La consommation énergétique est alors de 5 kWh/m³ pour un traitement par osmose inverse. Toutefois, les procédés membranaires demandent un coût de maintenance plus important que les procédés de congélation en raison du colmatage des membranes. Sur plusieurs années de fonctionnement, le procédé de congélation peut donc s'avérer

économiquement plus compétitif que les procédés membranaires, une étude économique plus approfondie est nécessaire pour évaluer le gain économique réalisé.

Nos travaux se déclinent en plusieurs études distinctes séparées en plusieurs chapitres. L'objectif de ce travail est de montrer la faisabilité du traitement des eaux usées industrielles par congélation sur une étude de cas ; nous avons choisi de travailler avec le mélange eau/acétone.

Dans le chapitre 2, une étude thermodynamique des équilibres solide/liquide des couples eau/acétone et eau/acide propanoïque sera menée. Elle permettra d'établir les diagrammes d'équilibre binaire essentiels à l'évaluation de la faisabilité de la séparation, et à optimiser les conditions opératoires pour le procédé. Nous en profiterons pour rappeler les principales notions liées aux équilibres solide/liquide.

Le chapitre 3 présentera le cœur du sujet, à savoir l'étude expérimentale du traitement de l'eau par congélation. Nous présenterons les matériels et les méthodes employés et les résultats obtenus concernant l'efficacité du traitement, essentiellement par le biais de l'analyse de la pureté finale de l'eau traitée. Deux modes de fonctionnement ont été mis en œuvre, un mode statique et un mode dynamique.

L'étude de la microstructure de la glace est également présentée dans ce chapitre, nous en profiterons pour faire un rappel bibliographique sur les aspects fondamentaux de la cristallisation en milieu fondu.

Le chapitre 4 de ce manuscrit sera consacré à la modélisation dans le but de décrire et d'expliquer les phénomènes mis en jeu lors de la congélation, notamment à l'interface liquide/solide. Nous présenterons d'abord un bref rappel bibliographique sur la thématique de la modélisation des systèmes à changement de phase. Puis nous nous focaliserons sur la mise en équation du procédé. Elle repose sur le couplage des équations de transferts de masse et de chaleur, avec la présence de changement d'état à l'interface. Deux approches de résolution ont été développées : (i) la première, plus simpliste, est un modèle purement diffusif ; (ii) la deuxième, plus réaliste, permet de prendre en compte les phénomènes de convection naturelle thermosolutale induits par les variations de masse volumique.

Enfin nous concluons ce manuscrit et nous proposerons des perspectives de recherche à ce travail.

Chapitre 2 :
Etude thermodynamique : équilibre entre
phases solide/liquide

Chapitre 2	<i>Etude thermodynamique : équilibre entre phases solide/liquide</i>	11
2.1.	Thermodynamique des équilibres solide/liquide	11
2.2.	Les diagrammes d'équilibre binaire	13
2.2.1	Points caractéristiques et composés définis	13
2.2.2	La classification des diagrammes solide-liquide binaires	16
2.2.3	Influence des conditions opératoires sur la microstructure du solide	18
2.3.	Classification des méthodes d'élaboration des diagrammes de phases	19
2.4.	Les règles des phases	21
2.4.1	Règle des leviers	21
2.4.2	Règle de Gibbs	22
2.4.3	Règle de Schreinemaker [Schreinemaker 1915]	22
2.5.	Les constructions graphiques liées aux diagrammes d'équilibres	23
2.5.1	Triangle de Tamman et courbe de refroidissement [Tamman 1903]	23
2.5.2	Les courbes d'énergie libre de Gibbs	24
2.6.	Le choix des produits utilisés	28
2.6.1	L'acétone	28
2.6.2	L'acide propanoïque	28
2.7.	Matériels et méthodes de l'étude	29
2.7.1	Milieu agité	29
2.7.1.1	Description de la méthode	29
2.7.1.2	Description du montage expérimental et mode opératoire	30
2.7.1.2.1	Le montage	30
2.7.1.2.2	Le mode opératoire	31
2.7.1.2.3	Essais préliminaires	31
2.7.2	Milieu stagnant	33
2.7.2.1	Description du matériel	33
2.7.2.2	Description de la méthode	34
2.7.2.3	Mode opératoire	35
2.7.3	Sonde vidéo	35
2.8.	Les résultats	36
2.8.1	Le mélange eau-acétone	36
2.8.2	Le mélange eau-acide propanoïque	38
2.8.2.1	Résultats expérimentaux	38
2.8.2.2	L'inflexion de la courbe ?	39
2.8.2.2.1	Dosage du solide	39
2.8.2.2.2	Observation du solide	40
2.8.2.2.3	Recuit	41
2.8.2.2.4	Conclusion	42
2.8.2.3	Modélisation du diagramme d'équilibre	43
2.9.	Conclusion	46

Chapitre 2 Etude thermodynamique : équilibre entre phases solide/liquide

La connaissance des diagrammes d'équilibre est essentielle pour les procédés de séparation. En effet, ils permettent d'évaluer la faisabilité de la séparation par la connaissance des phases en présence et de connaître la limitation du domaine de travail, notamment dans le cas de la cristallisation. La cristallisation est utilisée comme une technique séparative, il est donc nécessaire de connaître la plage de composition/température la plus favorable à la séparation du produit souhaité. Ces données sont disponibles par le diagramme d'équilibre ; ainsi nous présenterons dans le cas de mélange binaire, l'allure des diagrammes d'équilibre les plus souvent rencontrés, quelques méthodes qui permettent de les élaborer et enfin nous présenterons la détermination des diagrammes d'équilibre binaire eau-acétone et eau-acide propanoïque.

2.1. Thermodynamique des équilibres solide/liquide

Soit une espèce w présente à la fois sous forme solide et liquide dans une solution binaire. L'équilibre entre ces deux phases se traduit thermodynamiquement par l'égalité des potentiels chimiques du solide et du liquide. Si on considère que le solide est pur, cette égalité s'écrit alors comme suit :

$$\mu_w^S(T) = \mu_w^L(T) \quad \text{Équation 2-1}$$

Avec μ_w^S et μ_w^L respectivement le potentiel chimique du corps pur solide et celui du liquide. Par définition, le potentiel chimique du liquide s'écrit :

$$\mu_w^L(T) = \mu_w^{L*}(T) + RT \ln(\gamma_w x_w) \quad \text{Équation 2-2}$$

Dans ce cas, nous avons alors considéré comme état de référence celui du corps pur liquide à la température T exprimé par son potentiel chimique $\mu_w^{L*}(T)$. γ_w et x_w sont respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'espèce w dans la phase liquide.

Avec les équations 2.1 et 2.2 on peut alors écrire la variation du potentiel chimique de la transition entre le solide pur et le liquide pur :

$$\Delta\mu = \mu_w^L(T) - \mu_w^S(T) = -RT \ln(\gamma_w x_w) \quad \text{Équation 2-3}$$

Cette variation de potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie et de l'entropie en considérant un trajet de calcul du solide à la température T au liquide surfondu à cette même température. Le schéma figure 2-1 suivant représente le trajet de calcul, dont les étapes sont les suivantes :

- L'espèce w , solide à la température T est portée à sa température de fusion T_f (trajet numéro 1)

- Ce solide est fondu à cette même température (trajet numéro 2)
- Puis refroidi à T sans le cristalliser (trajet 3).

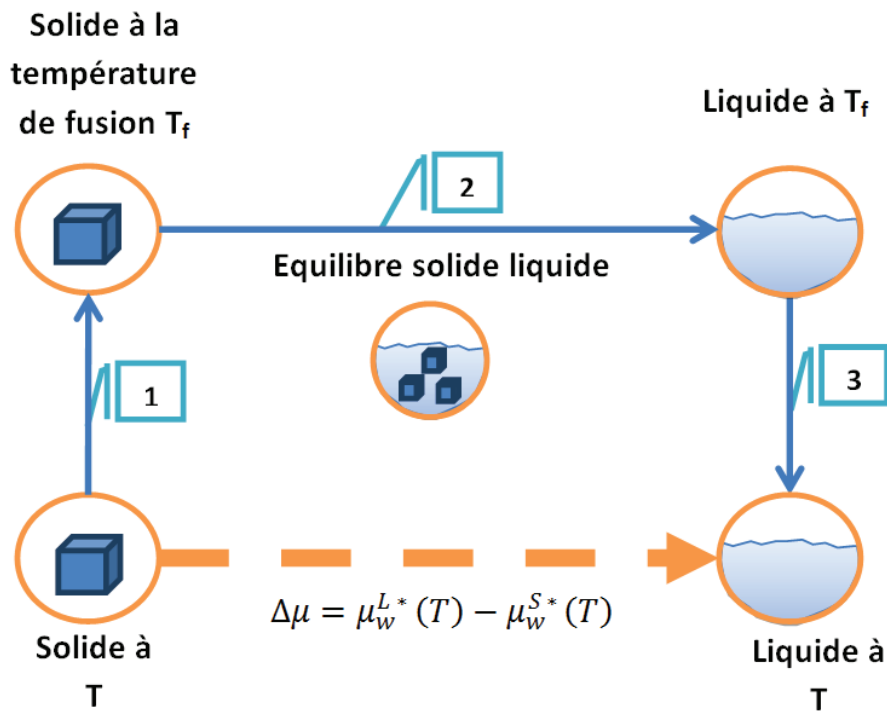


Figure 2-1: représentation du trajet de calcul de la variation du potentiel chimique solide-liquide pur.

D'après la figure 2-1, nous pouvons écrire l'expression des variations d'énergies et d'entropies mises en jeu pendant les différentes étapes, les équations sont regroupées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : variation du potentiel chimique pendant les trois étapes du trajet de calcul

Etape	Transformation	Variation de l'enthalpie	Variation de l'entropie
1	Augmentation de la température du solide	$\Delta h_1 = C_{p,w}^S(T_{w,f} - T_w)$ Équation 2-4	$\Delta s_1 = C_{p,w}^S \ln\left(\frac{T_{w,f}}{T_w}\right)$ Équation 2-5
2	Fusion du solide	$\Delta h_2 = \Delta h_{w,f}$ Équation 2-6	$\Delta s_2 = \frac{\Delta h_{w,f}}{T_{w,f}}$ Équation 2-7
3	Refroidissement du liquide	$\Delta h_3 = C_{p,w}^L(T_w - T_{w,f})$ Équation 2-8	$\Delta s_3 = C_{p,w}^L \ln\left(\frac{T_w}{T_{w,f}}\right)$ Équation 2-9

Avec, $\Delta h_{w,f}$ et $T_{w,f}$ l'enthalpie et la température de fusion du composé w, $C_{p,w}^L$ et $C_{p,w}^S$ les capacités calorifiques de w liquide et solide respectivement.

La combinaison de ces trois équations nous donne accès à l'expression de la variation du potentiel chimique de la transformation globale :

$$\Delta\mu = \Delta h - T\Delta s = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 - T(\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) \quad \text{Équation 2-10}$$

Après réarrangement des différents termes et en considérant les capacités calorifiques et indépendantes de la température, on retrouve l'expression classique :

$$\Delta\mu = \Delta h_{w,f} \left(1 - \frac{T_w}{T_{w,f}}\right) - \Delta C_{p,w} \left[T_{w,f} - T_w - T_w \ln\left(\frac{T_{w,f}}{T_w}\right)\right] = -RT \ln(\gamma_w x_w) \quad \text{Équation 2-11}$$

Avec $\Delta C_{p,w} = C_{p,w}^L - C_{p,w}^S$.

Si la variation de la capacité calorifique en fonction de la température doit être prise en compte pour améliorer la précision du calcul, il faut alors intégrer l'expression 2-12 [Sandler 1999] :

$$-RT_w \ln(\gamma_w x_w) = \Delta h_{w,f} \left(1 - \frac{T_w}{T_{w,f}}\right) + \int_{T_{w,f}}^{T_w} \Delta C_{p,w} dT_w - T_w \int_{T_{w,f}}^{T_w} \frac{\Delta C_{p,w}}{T_w} dT_w \quad \text{Équation 2-12}$$

Bien souvent, les termes fonction de $\Delta C_{p,w}$ sont négligés pour essentiellement deux raisons. Tout d'abord, il y a un faible écart entre la capacité calorifique du liquide et du solide, $\Delta C_{p,w}$ est alors proche de zéro ; de plus, les deux derniers termes de l'équation 2-12, dont les expressions sont relativement proches, se compensent c'est alors l'ensemble des termes $\int_{T_{w,f}}^{T_w} \Delta C_{p,w} dT_w - T_w \int_{T_{w,f}}^{T_w} \frac{\Delta C_{p,w}}{T_w} dT_w$ qui devient proche de zéro.

2.2. Les diagrammes d'équilibre binaire

2.2.1 Points caractéristiques et composés définis

Le diagramme d'équilibre le plus simple est le diagramme à simple eutectique (voir figure 2-5a)). Ce point caractéristique est présent dans tous les diagrammes d'équilibres, à l'exception des diagrammes à miscibilité totale dans les deux phases (figure 2-5c)) et de quelques exceptions (voir exemple figure 2.2). On peut rencontrer d'autres points caractéristiques dans les diagrammes d'équilibre solide-liquide ainsi que des composés définis. Un composé défini est un solide de composition $A_x B_y$, sa composition est invariante dans son domaine d'existence, alors qu'un point caractéristique représente seulement un changement de pente du liquidus, c'est un point d'équilibre entre plusieurs phases. Si toutefois des exceptions existent, la composition du composé défini est toujours représentée par un trait vertical sur le diagramme.

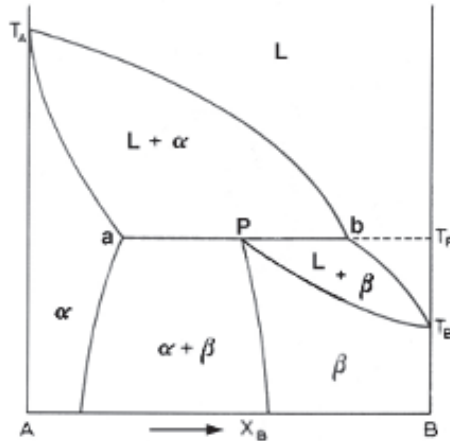
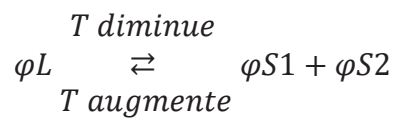


Figure 2-2 : diagramme d'équilibre à miscibilité non totale avec équilibre péritectique. Diagramme solide liquide argent-platine [Karakaya 1987].

Parmi les points particuliers des diagrammes de phases solide-liquide, il y a (dans l'ordre décroissant de fréquence) :

- Eutectique :

C'est le point de température minimale d'existence du liquide, en ce point la phase liquide (φL) se décompose en deux phases solides (φS). Il est défini par l'équation d'équilibre suivante :



L'abaissement de la température de fusion du corps pur est l'une des propriétés des mélanges qui est recherchée, c'est ce principe qui est utilisé pour le salage des routes en hiver ou encore le changement des propriétés calorifiques des fluides dans les installations industrielles (saumure, solution aqueuse d'éthylène glycol, ...).

- Composé défini à fusion congruente

Un exemple de diagramme d'équilibre avec un composé défini à fusion congruente est présenté sur la figure 2-3. Le diagramme d'équilibre présente au point à la verticale du point F un composé défini de composition $A_x B_y$. Contrairement au composé défini à fusion incongruente, le composé défini à fusion congruente a la particularité en fondant de donner lieu à une phase liquide de même composition, une ligne verticale représente la composition de ce composé.

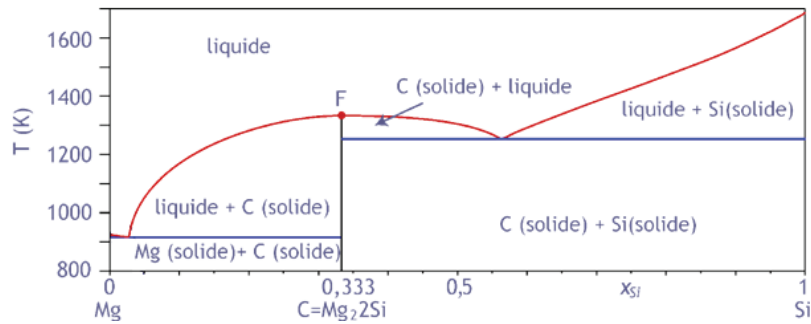


Figure 2-3 : diagramme solide-liquide Mg-Si avec composé défini à fusion congruente [Nayeb-Hashemi 1984].

- Composé défini à fusion incongruente :

Le composé défini à fusion non congruente, est également un solide de composition A_xB_y . On parle de fusion non congruente car le composé défini en fondant donne lieu à une autre phase solide plus stable et une phase liquide de composition différente. La position du point péritectique sur un diagramme composition-température correspond au point de croisement entre la ligne verticale, symbolisant la composition du composé défini, et la ligne horizontale, représentant l'équilibre triphasique. Dans la littérature, il n'est pas rare de trouver le point péritectique placé au point G [Nývlt 1977] sur la figure 2-4, or ce point ce point représente la composition de la solution pour l'équilibre péritectique P_1 .

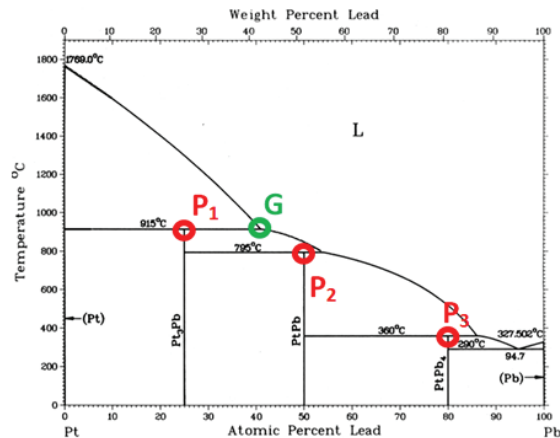
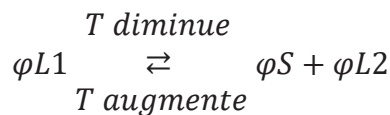


Figure 2-4: exemples de diagramme avec composé défini à fusion incongruente [Lbibb 2000].

- Monotectique :

La transformation monotectique sous-entend la présence d'une zone de démixtion à l'état liquide ; il est le point d'existence de trois phases, 2 phases liquides et 1 phase solide. L'équilibre suivant est alors vérifié :



C'est le point H dans la figure 2-5 d).

- Point indifférent

Le point indifférent est au diagramme solide-liquide ce que l'azéotrope est dans les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Il correspond au point de rencontre entre le liquidus et le solidus dans les diagrammes à miscibilité totale dans la phase solide. À ce point, la solution solide est en équilibre avec une solution liquide de même composition. Le binaire rubidium-césium forme ainsi un point indifférent [Goates 1971].

Parmi les autres points particuliers que nous ne détaillerons pas ici, nous pouvons citer le syntectique et le métatectique. Ces transformations mettent en jeu des équilibres solide-liquide. On peut également rencontrer des transformations solide-solide dans les diagrammes de phases. Dans ce cas il faut remplacer les liquides dans les équations d'équilibre ci-dessus par des solides, on remplace également les suffixes en « ique » par des « oïde » pour le nom des transformations, elles sont souvent rencontrées dans les diagrammes des alliages métalliques binaires :

- Péritectoïde et eutectoïde : diagramme fer-carbone
- Monotectoïde : diagramme aluminium –Zinc

2.2.2 La classification des diagrammes solide-liquide binaires

Les diagrammes d'équilibre solide/liquide des mélanges binaires sont connus dans la littérature, si bien que l'allure du diagramme suffit au praticien pour identifier les phases en équilibre sur un diagramme composition-température, représentation classiquement utilisée pour les équilibres solide-liquide. Le classement des diagrammes d'équilibres se fait souvent en considérant les miscibilités des phases. En revanche, il convient de préciser si l'on parle de la phase solide ou liquide. Si les deux composés sont miscibles en toutes proportions dans les deux phases (i.e. solide et liquide), on parle de miscibilité totale.

Si dans une certaine gamme de composition, il existe une zone de démixtion pour la phase liquide ou une solution solide pour la phase solide, la miscibilité est alors partielle.

Enfin la miscibilité peut être nulle dans la phase solide uniquement, c'est le cas le plus fréquent, ce domaine se situe en dessous de la température eutectique, on a alors un mélange de deux solides.

Toutes les combinaisons possibles entre ces différentes miscibilités existent, nous les avons regroupées et schématisées dans le tableau 2-2 et la figure 2-6 ci-dessous, un exemple de diagramme est donné pour chaque cas. Nous utilisons pour notations dans la suite de nos écrits la lettre A pour désigner le solvant et B pour le soluté.

Dans tout diagramme d'équilibre, nous avons les températures de fusion des corps purs A et B, T_A et T_B pour les compositions $x_A=1$ et $x_A=0$ respectivement figure 2-6a). Les diagrammes d'équilibres les plus simples sont ceux de type a) (figure 2-6), ce sont les diagrammes à simple

eutectique. On trouve les domaines d'existence de A et B solide en équilibre avec la solution ($L+S_A$ et $L+S_B$) et le domaine diphasique solide en dessous de la température eutectique T_E .

Des zones de miscibilités partielles peuvent être rencontrées dans la phase liquide, cas du diagramme d), une zone de démixtion représentée par le dôme HKG délimite alors un domaine de deux phases liquides en équilibre représentées par leurs compositions respectives sur les courbes HK et KG. Le point K, appelé point critique de dissolution, représente le point au-dessus duquel les deux phases liquides disparaissent au profit d'une solution liquide homogène.

Dans le cas de miscibilité partielle dans la phase solide, les courbes de solidus délimitant le domaine solide du domaine solide-liquide, jusqu'à présent confondues ou parallèles aux axes des ordonnées, apparaissent clairement sur le diagramme d'équilibre (courbe en vert sur la figure 2-5 b)). En dessous de ces courbes on a formation d'une solution solide, majoritairement riche en A à gauche (phase α) et riche en B à droite (phase β).

Les deux formes d'immiscibilité, en phase solide et en phase liquide, peuvent être rencontrées dans un seul diagramme, il sera alors du même type que celui schématisé sur la figure 2-5 e). Enfin les diagrammes à miscibilité totale, figure 2-5 c), ont la particularité de présenter une allure en forme de fuseau formée par le liquidus et le solidus. Dans ce fuseau, le liquide et la solution solide sont en équilibre. Dans le domaine solide, la composition de la solution solide se lit directement sur l'axe des abscisses.

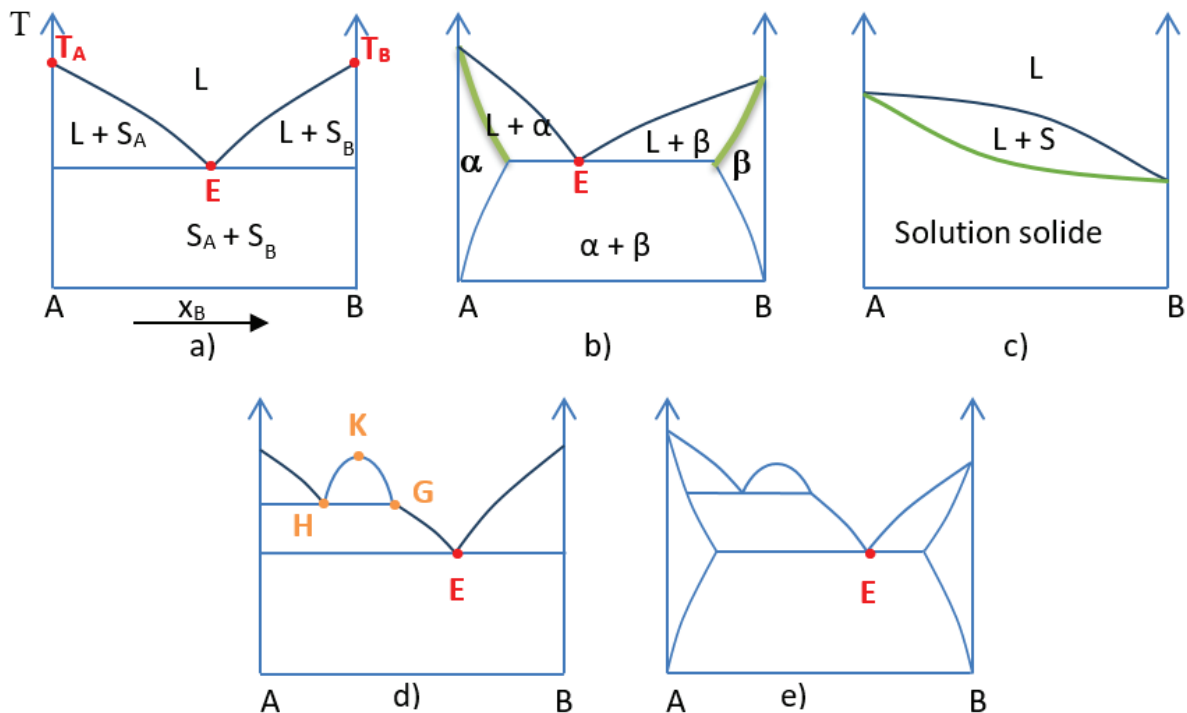


Figure 2-5 : représentation schématique de différents diagrammes binaires.

Tableau 2-2 : classification des diagrammes d'équilibre

Miscibilité				
Phase liquide	Phase solide	Exemples	Figure	Références
Totale	Nulle	Acide acrylique/ acide propanoïque	Figure 2-5 a)	[Le page Mostefa 2012]
Totale	Partielle	Système or/étain, cuivre/étain	Figure 2-5 b)	[Li 2013]
Totale	Totale	Système cuivre/nickel, cuivre/or	Figure 2-5 c)	[Turchanin 2007]
Partielle	Nulle	Système eau/acétone	Figure 2-5 d)	[Rosso 1975]
Partielle	Partielle	Système zinc/aluminium	Figure 2-5 e)	[Murray 1983]

2.2.3 Influence des conditions opératoires sur la microstructure du solide

Les conditions opératoires sont déterminantes sur la microstructure du solide notamment lors de la formation d'alliage A_xB_y . C'est surtout le chemin emprunté et la vitesse de refroidissement choisie pour former le solide qui sont importants, nous pouvons illustrer cela pour le cas de la formation eutectique sur un diagramme d'équilibre.

Le premier chemin possible correspond au refroidissement d'une solution à la composition de l'eutectique (figure 2-6 a)), on peut alors observer une microstructure lamellaire du solide puisque les deux solides cristallisent à la même température au point eutectique, chaque composé rejetant l'autre sur son front de solidification. En revanche, pour le deuxième trajet, figure 2-6 b), on passe par le domaine d'existence d'une phase solide pure avant de passer sous la température eutectique, on observe que les premiers cristaux appelés primaires sont encore présents créant ainsi une microstructure hétérogène.

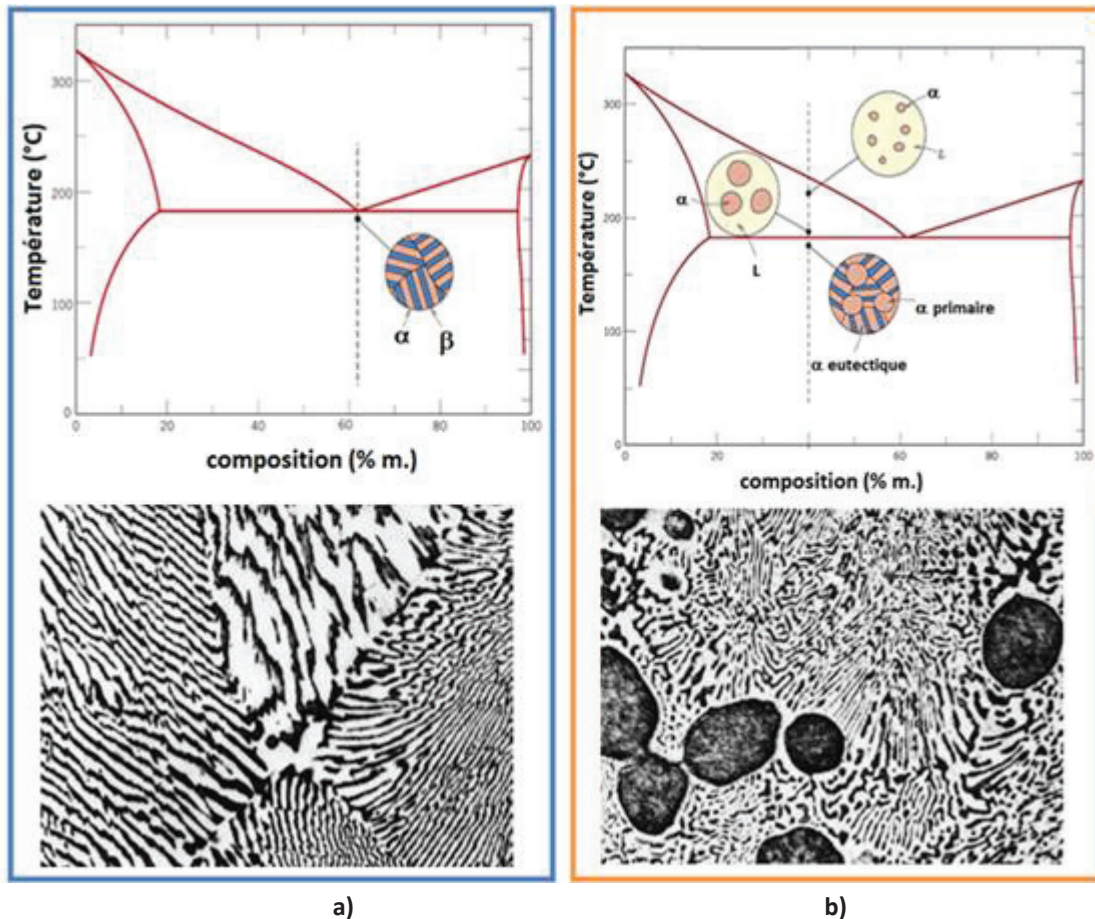


Figure 2-6 : transformation eutectique, exemple de microstructure [ASM international 2004].

Si l'on souhaite former un alliage, comme c'est généralement le cas en métallurgie, ces paramètres devront être pris en compte pour l'amélioration des propriétés du matériau final.

2.3. Classification des méthodes d'élaboration des diagrammes de phases

Il existe différentes méthodes pour construire un diagramme d'équilibre dont les méthodes directes, indirectes, analytiques, synthétiques, statiques et dynamiques. Eclaircissons ces différentes dénominations que l'on rencontre dans certains travaux de la littérature.

Les **méthodes directes** permettent la mesure directe de la donnée d'équilibre F désirée à savoir la solubilité, la température ou une fonction de F . Les **méthodes indirectes** donnent accès à la mesure du produit de solubilité dont on en déduit la valeur de la solubilité. Les **méthodes analytiques** nécessitent le dosage des espèces en équilibre dans les différentes phases afin de déterminer la donnée d'équilibre. Avec les **méthodes synthétiques**, on mesure directement la solubilité ou la température en partant d'une solution de composition connue (aucun dosage n'est alors nécessaire). Enfin, les **méthodes dynamiques** et **statiques** correspondent respectivement aux méthodes où la fonction d'équilibre (solubilité ou température ou $f(F)$) évolue en fonction du temps ou reste constante pendant la durée de la mesure [Hefter 2003]. Bien évidemment les méthodes de détermination de la solubilité sont

une combinaison de ces méthodes. Il existe par exemple des méthodes directes synthétiques dynamiques (MDS), etc...

Si l'on s'attarde sur les méthodes directes synthétiques dynamiques, qui correspondent à celles utilisées dans cette étude, on peut encore les classer selon différents types de lecture de la donnée d'équilibre. Nous avons récapitulé les différents cas dans le figure 2-7, selon la relation qui permet de déterminer F, cette fonction est notée Y. Si la lecture est directe, F et Y sont égaux. Pour les lectures différentielles, Y représente un écart de température entre F et F_r , correspondant à une valeur de référence.

Ainsi, et à titre d'exemple, la méthode DSC utilisée pour la détermination des diagrammes solide-liquide dans cette étude, est une méthode directe synthétique dynamique à lecture différentielle.

Il est à noter que dans le cas des diagrammes binaires mettant en jeu des composés organiques, les méthodes directes sont le plus souvent employées [Jakob et al. 1995], [Lohmann et al. 1998].

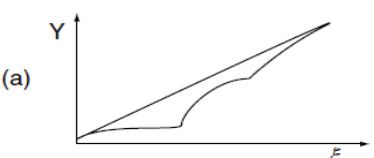
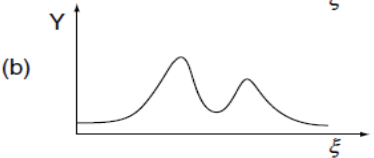
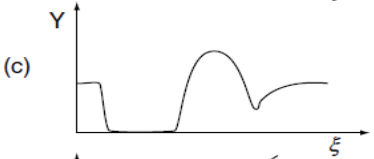
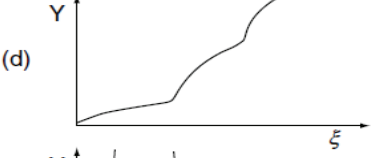
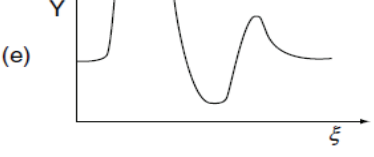
Allure de la courbe expérimentale	Type de méthode	Relation permettant de déduire la donnée d'équilibre
(a) 	Directe	$Y = F$
(b) 	Différentielle	$Y = F - F_r$
(c) 	Dérivée	$Y = \frac{dF}{d\xi}$
(d) 	Intégrale	$Y = F d\xi$
(e) 	Inverse	$Y = \frac{d\xi}{dF}$

Figure 2-7 : illustration des différentes méthodes directes synthétiques dynamiques, Y et ξ étant des données d'équilibre ou des propriétés particulières du système [Cohen-Adad 2003].

2.4. Les règles des phases

2.4.1 Règle des leviers

La règle des leviers (« the lever rule ») est en fait un bilan de matière qui permet de déterminer graphiquement et de façon rapide la fraction massique de chacune des phases d'un mélange dans un diagramme d'équilibre. Représentons une partie d'un diagramme d'équilibre solide/liquide, figure 2-8, et plaçons un point M représentatif d'un mélange de composition w_M à la température T_M , dont on souhaite déterminer la composition du solide et du liquide. Au point M, on lit la composition du liquide sur la courbe du liquidus et celle du solide sur la courbe du solidus respectivement aux points N (de composition w_2) et au point P (de composition w_1). La règle des leviers stipule que la fraction massique du solide, w_S est égale à :

$$w_S = \frac{w_2 - w_M}{w_2 - w_1} \quad \text{Équation 2-13}$$

De même pour la fraction du liquide, w_L :

$$w_L = \frac{w_M - w_1}{w_2 - w_1} \quad \text{Équation 2-14}$$

Ces relations peuvent être facilement démontrées par un bilan matière [Hillert 1998].

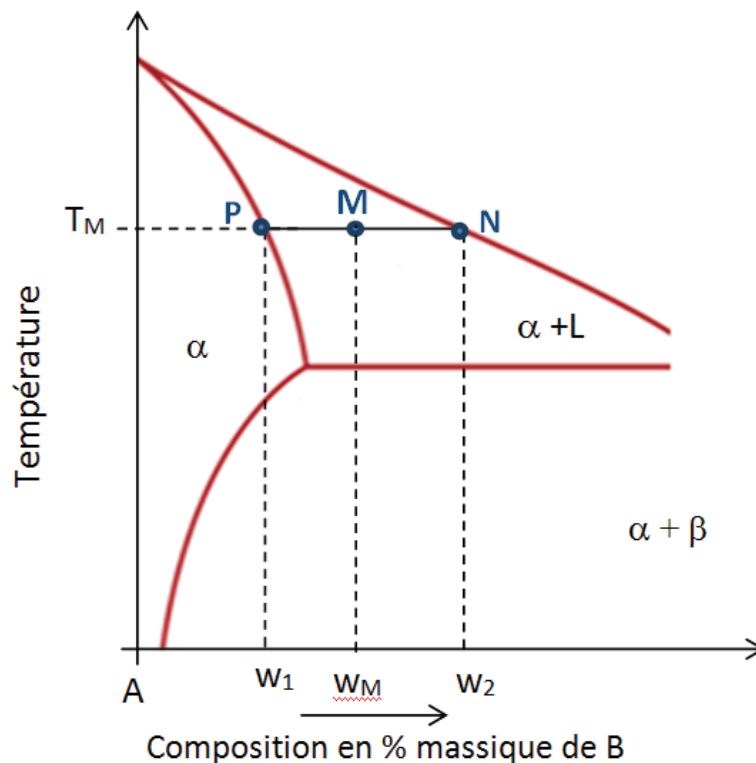


Figure 2-8 : illustration de la règle des leviers.

2.4.2 Règle de Gibbs

La contribution de Gibbs est importante en thermodynamique, notamment dans les règles de phases. La règle de phases établie par Gibbs permet de définir le nombre de variables intensives indépendantes minimales à fixer pour caractériser le système, connaissant le nombre de phases (φ) en présence. Pour le cas d'un corps pur, cette règle est simplement :

$$var = 3 - \varphi \quad \text{Équation 2-15}$$

Ainsi il y a trois possibilités : soit 1 phase est en présence, soit deux ou trois phases sont en équilibre.

Dans le premier cas, ($\varphi = 1$), la variance du système est donc de 2, nous avons donc deux degrés de liberté. Il faut donc définir au moins deux variables intensives pour caractériser le système, le domaine d'existence de cette phase est donc une surface. Si on a un équilibre entre deux phases, il suffit de fixer une variable, les autres seront automatiquement imposées. Enfin pour le domaine triphasé, la variance est nulle, c'est le point triple qui n'existe que pour des variables fixes. Il n'y a pas de degré de liberté **[Jaubert et Schuffenecker 1997]**.

Si on augmente le nombre de constituants, la règle des phases de Gibbs devient :

$$var = c + 2 - \varphi \quad \text{Équation 2-16}$$

Avec c le nombre de constituants, 2 représente les variables extensives de pression et de température. Si on fixe une variable extensive, par exemple la pression, la variance diminue d'une unité. Ainsi, pour les équilibres binaires isobares, la règle des phases de Gibbs utilisée est la suivante :

$$var = 3 - \varphi \quad \text{Équation 2-17}$$

Par exemple, pour un système binaire isobare dans un domaine monophasique liquide, $\varphi = 1$, la variance du système est de 2, il faut préciser la température et la composition pour définir le système. Pour le point eutectique comme pour le point triple, le degré de liberté est nul, ces points sont dits invariants.

2.4.3 Règle de Schreinemaker **[Schreinemaker 1915]**

Egalement connue sous le nom de règle d'extension métastable, la règle de Schreinemaker permet de déterminer graphiquement le nombre de phases en équilibre dans un domaine en extrapolant les courbes d'équilibre métastable dans un diagramme température /composition ou pression/composition dans le cas des équilibres binaires et pour les diagrammes ternaires. Cette règle est née suite à la constatation de F. A. H. Schreinemaker qui remarque que le prolongement des deux courbes délimitant les domaines monophasiques, après leur intersection, passent forcément toutes les deux dans un domaine triphasique ou que chacun des prolongements passe par un domaine diphasique comme illustré dans le schéma ci-dessous (figure 2-9) pour un diagramme ternaire (prolongement en pointillé) :

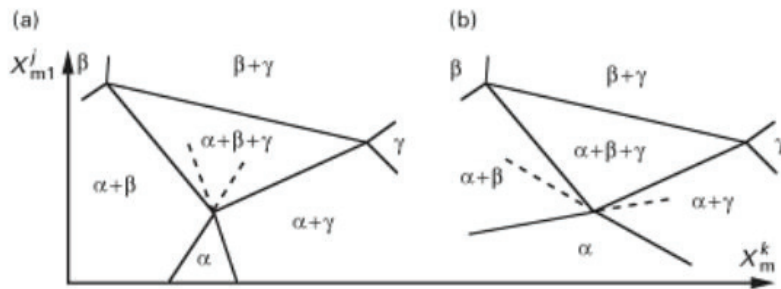


Figure 2-9 : illustration de la règle de Schreinemaker sur une partie d'un diagramme ternaire [Hillert 1998].

Pour le cas des diagrammes binaires, le domaine tri-phasique est représenté par une droite, la règle de Schreinemaker peut alors être reformulée comme suit : à chaque croisement des courbes délimitant les domaines monophasiques, toutes les extensions métastables traversent un domaine diphasique [Hertz 1999] [Oonk 2008]. La figure 2-10 présente une illustration de la règle de Schreinemaker pour un diagramme binaire.

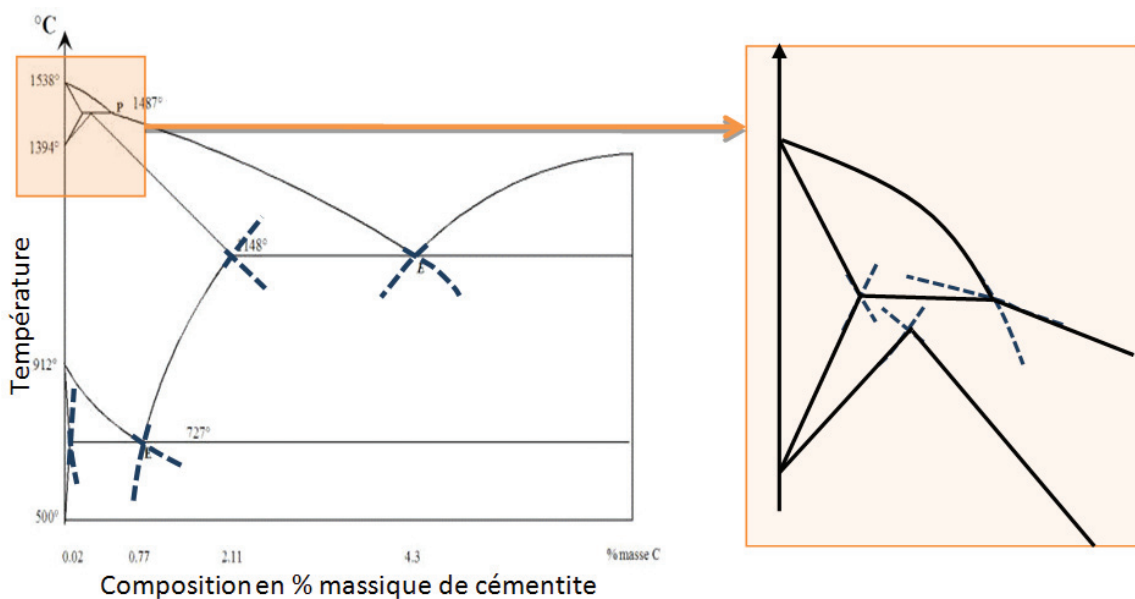


Figure 2-10: règle de Schreinemaker : exemple du diagramme binaire fer-carbone d'après [Chipman 1972].

2.5. Les constructions graphiques liées aux diagrammes d'équilibres

Il est tout à fait envisageable de construire un diagramme d'équilibre graphiquement en exploitant des courbes particulières, certaines constructions graphiques peuvent également aider à déterminer la composition des points particuliers. Nous allons exposer les principales méthodes graphiques liées à la construction des diagrammes d'équilibre.

2.5.1 Triangle de Tammann et courbe de refroidissement [Tammann 1903]

Pour cette construction, il est nécessaire de disposer des courbes dites de refroidissement. Afin d'exposer le principe de la construction du triangle de Tammann, nous allons supposer le refroidissement d'un système parfait sans surfusion. Prenons l'exemple d'une transformation

péritectique dans un diagramme quelconque, puis étudions les courbes de refroidissement d'échantillons de même masse mais de compositions différentes figure 2-11. Pour chaque concentration, la transformation invariante se déroule sur un palier isotherme. La durée de ce palier isotherme est fonction de la composition de l'échantillon, les conditions opératoires devant être identiques pour tous les échantillons, de part et d'autre du point péritectique. On peut alors reporter le temps de ce palier sur un diagramme température/ temps figure 2-11b), cette construction est souvent superposée sur le diagramme d'équilibre binaire figure 2-11a). On construit alors une droite de chaque côté du point péritectique (partant de S_1 et de P), la construction fait apparaître un triangle dont le troisième sommet correspond à la composition du péritectique. Il est bien évidemment possible de procéder à la même construction avec les courbes de fusion, cela permet de s'affranchir du problème de la surfusion qui peut rendre impossible la construction du triangle de Tammann dans certain cas.

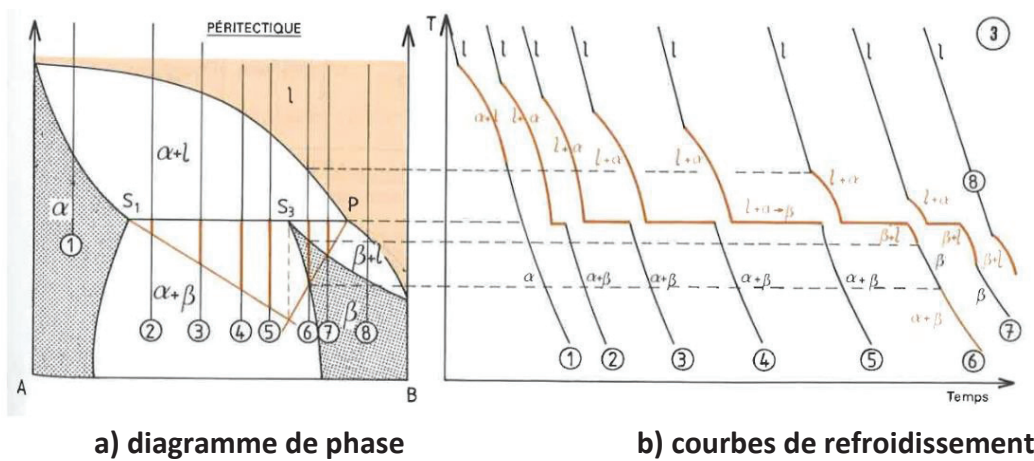


Figure 2-11 : triangle de Tammann d'une transformation péritectique.

2.5.2 Les courbes d'énergie libre de Gibbs

L'énergie libre de Gibbs de mélange décrit l'énergie nécessaire à la formation d'une solution homogène, il convient donc de parler de variation de l'énergie libre de mélange, ΔG_{mix} . Pour illustrer la signification de cette variation d'énergie, prenons l'exemple de deux espèces A et B solubles. Si on mélange une certaine quantité de A avec une certaine quantité de B avec x_A et x_B représentant leurs fractions molaires, on peut séparer le processus de mélange en deux étapes :

- les deux espèces sont mises en contact mais elles ne sont pas encore mélangées (figure 2-12 a))
- la solution est homogène (voir figure 2-12 b)).

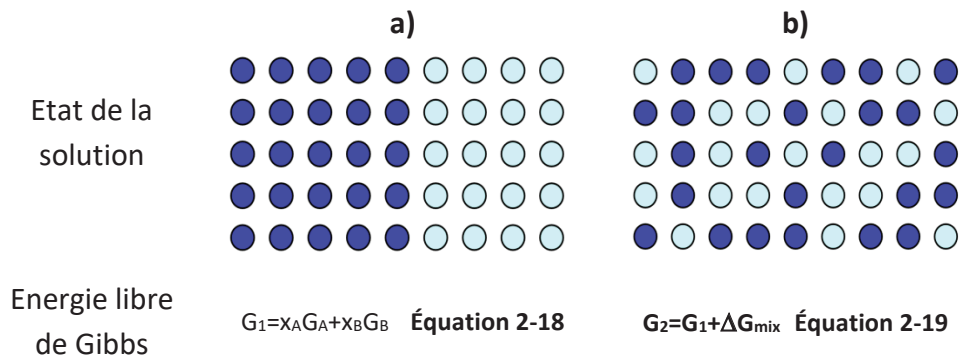


Figure 2-12 : représentation de la variation d'énergie libre de Gibbs [Zhigilei 2015].

La première étape est décrite par son énergie libre de Gibbs G_1 , et la deuxième étape par l'énergie libre de Gibbs G_2 . Ainsi la variation d'énergie libre de Gibbs qui permet de passer de l'étape 1 à l'étape 2 est :

$$\Delta G_{mix} = G_2 - G_1 \quad \text{Équation 2-20}$$

Cela peut également s'écrire en utilisant les variables d'états entropie et enthalpie sous la forme suivante :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad \text{Équation 2-21}$$

Il convient alors de définir deux cas, les solutions idéales et non idéales. Dans le premier cas, les interactions entre les différentes particules élémentaires existent mais ne diffèrent pas de celles régnant au sein des corps purs formant le mélange, ce qui permet de négliger l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} . L'équation 2-21 est alors simplifiée et réduite au seul terme de variation d'entropie qui permet de décrire le passage de l'ordre au désordre soit,

$$\Delta G_{mix}^{id} = -T\Delta S_{mix} \quad \text{Équation 2-22}$$

Dans le cas d'un mélange binaire, on peut exprimer cette variation d'entropie avec les fractions molaires de chaque constituant par :

$$\Delta G_{mix}^{id} = RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad \text{Équation 2-23}$$

Dans le cas des solutions non-idéales, l'enthalpie de mélange, ΔH_{mix} ne peut plus être négligée :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad \text{Équation 2-24}$$

Comme nous l'avons indiqué précédemment dans le cas de la solution idéale, les interactions entre les molécules des différentes espèces A et B sont considérées identiques. Dans la solution réelle, on considère qu'il peut y avoir des différences d'énergies pour les différentes interactions possibles (3 possibilités d'interactions pour un mélange binaire : A-A, B-B et A-B). On peut établir des lois de probabilité pour différents arrangements, des exemples sont schématisés sur la figure 2-13. Pour un arrangement aléatoire, on peut définir pour chaque interaction sa probabilité d'occurrence, nous ne développerons pas le calcul ici, nous retiendrons que le résultat de cette étude statistique permet d'écrire l'enthalpie de mélange sous cette forme [Dye 2012], [Colinet 1998], [Picard 1996]:

$$\Delta H_{mix} = x_A x_B W_H \quad \text{Équation 2-25}$$

Avec W_H , l'énergie d'interaction ou l'énergie d'interchange par mole définie ainsi :

$$W_H = \frac{1}{2} N_A z (2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}) \quad \text{Équation 2-26}$$

N_A étant le nombre d'Avogadro, z le nombre de plus proche voisin de l'atome, w_{AB} , w_{AA} et w_{BB} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B respectivement.

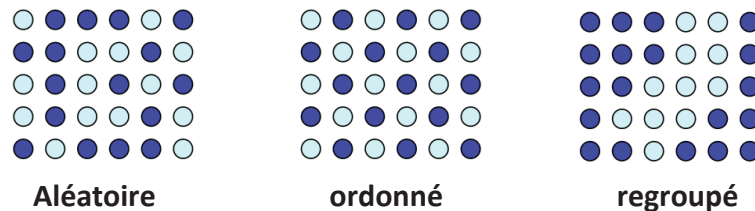


Figure 2-13: arrangement possible entre deux molécules.

On peut également exprimer la variation d'enthalpie libre de mélange comme étant la variation d'enthalpie libre de la solution idéale plus un écart à l'idéalité qui sera une énergie d'excès de Gibbs, G^{ex} [Sandler 1999]:

$$\Delta G_{mix} = RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] + G^{ex} \quad \text{Équation 2-27}$$

Cette énergie d'excès de Gibbs peut être soit déterminée expérimentalement, soit modélisée. L'enthalpie libre de mélange peut être calculée pour chaque phase d'un système, le tracé de cette enthalpie en fonction de la composition pour une température donnée permettra de déterminer les phases en présence et éventuellement les démixtions. En effet, le système s'équilibre toujours lorsque son enthalpie libre est la plus faible. Pour illustrer ceci, prenons l'exemple d'un diagramme d'équilibre binaire solide-liquide à miscibilité partielle dans la phase solide. Nous allons tracer à partir de ce diagramme les courbes d'énergie libre de Gibbs pour des températures particulières (figure 2-14). Dans l'exemple que nous allons traiter nous avons 3 phases, 1 phase liquide et deux phases solides α et β . Pour chaque phase, nous allons reporter leurs énergies libres de Gibbs respectives en fonction de la fraction molaire ou massique sur un graphique.

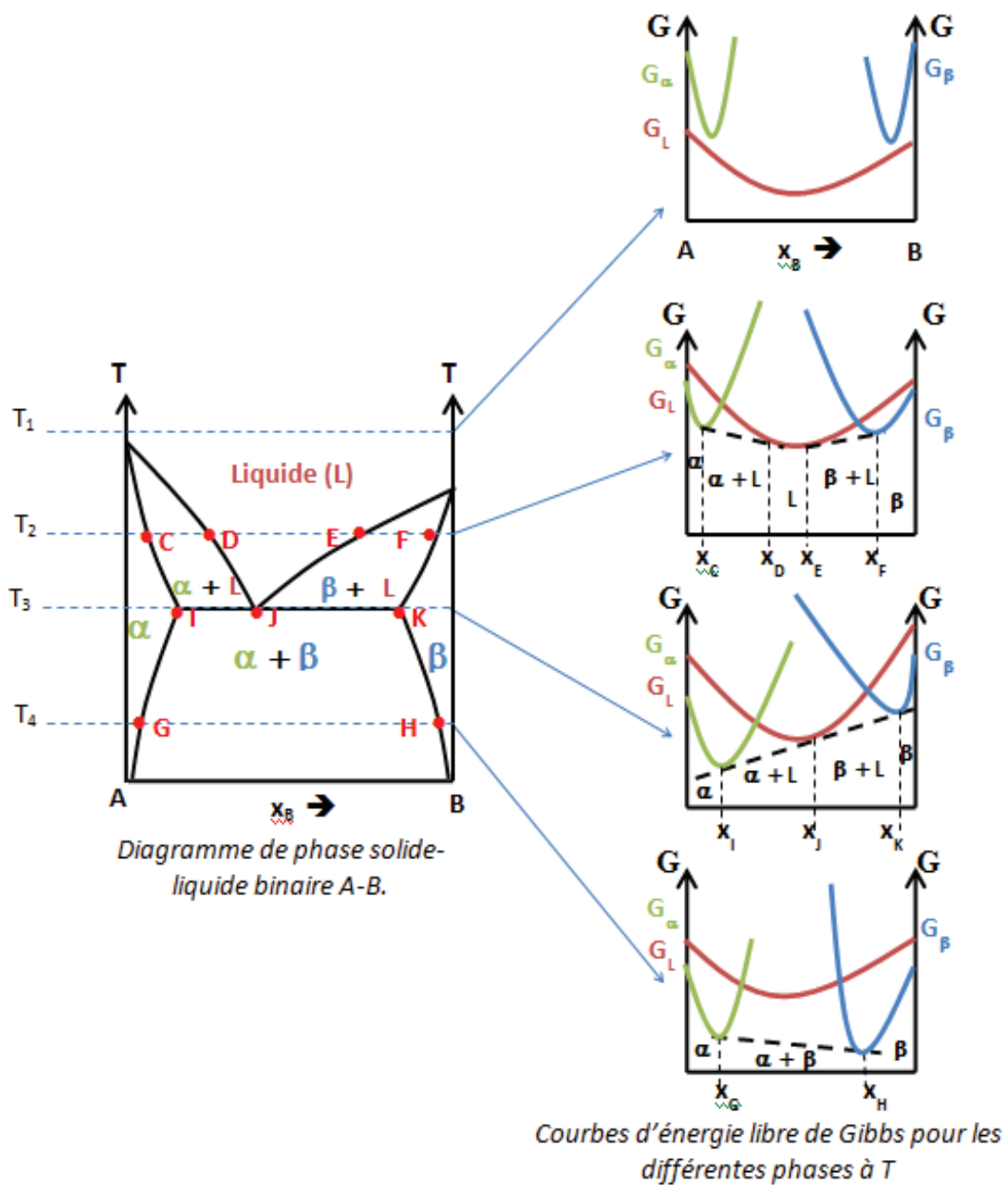


Figure 2-14 : exemple de lien entre le diagramme d'équilibre et les courbes d'énergie libre de Gibbs.

Pour le cas de la température T_1 , l'énergie libre de Gibbs la plus faible est celle du liquide, ainsi cette phase est la seule présente. Pour la température T_2 , deux tangentes reliant d'une part les courbes G_α et G_L et d'autre part G_β et G_L sont tracées. Cette construction, appelée construction de la tangente commune, représente l'énergie libre de Gibbs la plus basse. Prenons l'exemple de la solution située entre les fractions x_C et x_D , selon la composition choisie, on est soit sur la courbe G_L soit sur celle de G_α . Cependant, le système peut encore minimiser son énergie en se décomposant en deux phases (α solide + liquide) si on reporte ce point sur la tangente commune. Le même raisonnement peut être appliqué aux autres

températures (T_3 et T_4). Cette construction sera importante pour la suite puisqu'elle permet également d'expliquer les phénomènes de démixtion.

2.6. Le choix des produits utilisés

En vue d'une application du traitement de l'eau par congélation, nous avons choisi deux solutés modèles de nature chimique différente : une cétone et un acide.

2.6.1 L'acétone

L'acétone est une molécule très largement utilisée à l'échelle industrielle dans le monde principalement en tant que solvant et pour la synthèse de bisphénol A et de méthacrylate de méthyle. On le retrouve notamment dans la fabrication de l'aspirine. En effet, lors de la synthèse de l'aspirine (i.e. acide acétylsalicylique), le produit obtenu est impur ; pour améliorer la purification du produit, deux choix de procédés s'offrent aux industriels, la recristallisation ou la distillation. Dans le premier cas, un des solvants adéquats à la purification de l'aspirine est l'acétone (un mélange éthanol/eau peut également être utilisé). Ce procédé est décrit dans le brevet de Monsanto 1959. En fin de recristallisation, on se retrouve avec une solution aqueuse contenant les impuretés de l'aspirine et l'acétone, en général cette solution est traitée par distillation. Or, elle contient une quantité faible en acétone qui économiquement serait plus rentable à traiter par un procédé de congélation par exemple. Le choix de l'acétone s'inscrit donc dans l'étude d'un cas concret d'application du traitement des effluents industriels par congélation.

2.6.2 L'acide propanoïque

L'acide propanoïque (noté AP par la suite) a été choisi à cause de ses similitudes avec l'acide acrylique qui fait l'objet d'une utilisation importante dans les industries du pétrole, du textile et de la papeterie entre autres. Ces deux molécules ont en effet des points d'ébullition et des formules brutes proches. En revanche, elles ont des comportements différents à l'état solide de par leur structure cristalline et surtout leur température de fusion, 13°C pour l'acide acrylique et -21°C pour l'acide propanoïque. Cela induit des différences sur les équilibres thermodynamiques, les interactions chimiques avec l'eau et sur l'impact économique du traitement par congélation. Néanmoins cela ne remet pas en cause la faisabilité du traitement de l'eau par congélation pour l'acide acrylique puisque le principe de congélation est souple et reste le même quel que soit le produit à traiter. De plus l'acide acrylique ayant une température de fusion plus élevée, il sera plus économique à traiter par congélation, les températures de travail pour congeler l'eau seront plus élevées.

2.7. Matériels et méthodes de l'étude

Dans le cadre de l'étude des diagrammes d'équilibre qui nous intéressent, à savoir le mélange eau/acétone et eau/acide-propanoïque, nous avons choisi des méthodes directes synthétiques dynamiques (MDS) pour leur simplicité de mise en œuvre et leur rapidité dans la mesure de la donnée d'équilibre. Dans notre cas, travaillant en milieu fondu, la donnée d'équilibre est la température.

Nous avons choisi deux méthodes de détermination de diagramme d'équilibre, l'analyse thermique en utilisant l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) ou l'acronyme anglais DSC (Differential Scanning Calorimetry) et la méthode synthétique pour conforter nos résultats. Les modes opératoires de ces méthodes sont détaillés dans cette partie.

2.7.1 Milieu agité

2.7.1.1 Description de la méthode

Les méthodes synthétiques dynamiques ont l'avantage d'être des méthodes rapides puisqu'elles ne nécessitent pas de dosage ni d'attente de l'équilibre. En revanche, elles sont parfois contestées pour la mesure des équilibres car la composition de la solution peut évoluer au fur et à mesure de la cristallisation. Pour illustrer le principe de la mesure de la température de cristallisation, nous allons utiliser le cas des corps pur, dans ce cas la composition de la solution est constante.

Prenons l'exemple de l'eau et détaillons le processus de sa solidification. Soit une masse d'eau que l'on refroidit jusqu'à la solidification complète de l'échantillon. On distinguera alors 4 étapes :

- (1) le sous-refroidissement (également appelé sur-refroidissement) de l'eau jusqu'à la température de nucléation T_n .
- (2) l'étape dite de recalescence dans laquelle la température de la solution remonte jusqu'à la température d'équilibre T_f correspondant à la température de fusion.
- (3) l'équilibre entre phase en présence de l'eau solide et liquide, la solution reste à la température de fusion jusqu'à totale solidification de l'échantillon.
- Et (4) refroidissement du solide [Hindmarsh 2003], [Tanner 2011].

La figure 2-15 qui suit récapitule le profil de température pendant ces 4 étapes :

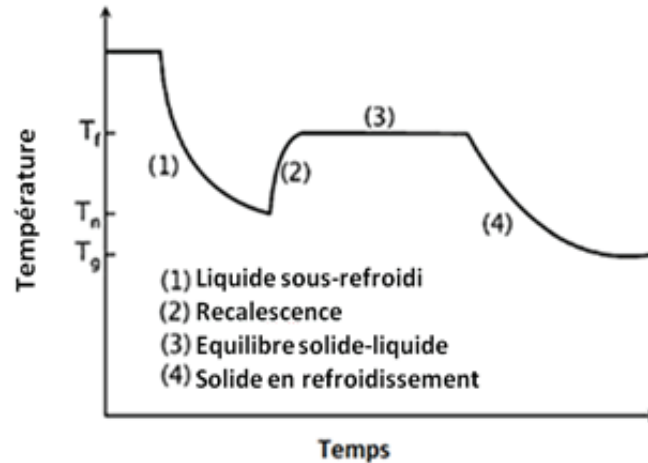


Figure 2-15 : profil de température pendant la cristallisation d'un corps pur [Tanner 2011].

On comprend alors pourquoi dans le cas des mélanges binaires, la température d'équilibre se mesure uniquement pendant la fusion. En effet, pendant l'étape de recalescence, un nombre important de nuclei apparaissent à cause de l'important sur-refroidissement de la solution, la composition de la solution peut alors être modifiée considérablement. En revanche, pendant la fusion (étape non représentée sur la figure 2-15) il n'y a pas cet effet, on peut alors s'approcher de la température d'équilibre de la solution en mesurant la température de la solution en équilibre avec le dernier cristal. Ce point est repérable par un changement de pente sur un tracé température/ temps. En effet, lors de la fusion, l'énergie nécessaire au réchauffement de la solution est utilisée à la fois pour fondre le solide, chaleur de fusion et pour chauffer la solution (caractérisée par la chaleur sensible). Ainsi, à la fin de la fusion, la température de la solution rejoint l'évolution de la température de consigne à une constante près.

2.7.1.2 Description du montage expérimental et mode opératoire

2.7.1.2.1 Le montage

Le montage expérimental (figure 2-16) est constitué d'un béccher double enveloppé agité par le biais d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. Une sonde de température calibrée permet la mesure de la température de la solution. La double enveloppe est alimentée par un bain thermostaté contenant une solution d'éthylène glycol afin d'atteindre des températures proches de la limite de l'appareil de -30°C .

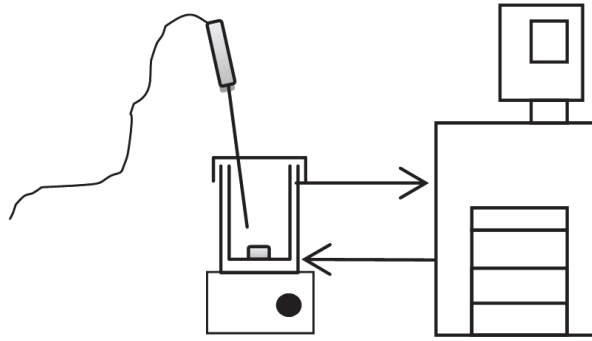


Figure 2-16 : schéma du montage de la méthode synthétique en milieu agité [Htira 2016].

2.7.1.2.2 Le mode opératoire

Une solution de composition connue est introduite dans le bécher. La solution est refroidie faiblement, la rampe est de $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$, jusqu'à l'apparition du solide. Elle est ensuite réchauffée avec la même vitesse jusqu'à la dissolution totale du solide. On suit au cours du temps la température de la solution. Un exemple du profil de température de la solution obtenue est illustré sur la figure 2-17 ci-dessous :

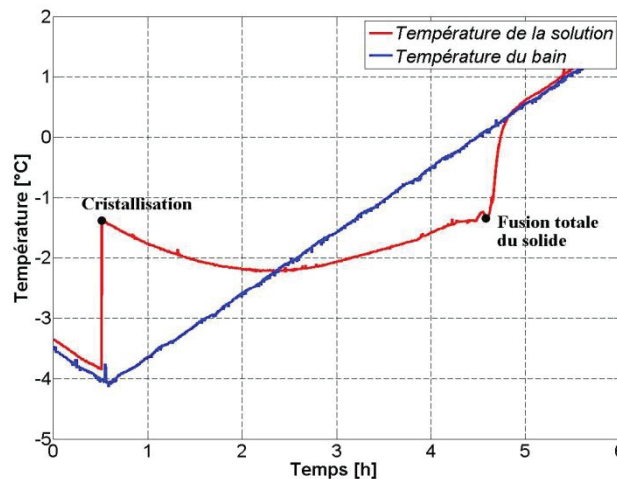


Figure 2-17: milieu agité-exemple de profil de température.

On relève la température de cristallisation pendant le refroidissement, au point « cristallisation » et la température de fusion pendant l'étape de réchauffement au point « fusion totale du solide », ces points sont indiqués sur la figure 2-17.

2.7.1.2.3 Essais préliminaires

Le choix de la rampe est justifié suite à des essais préliminaires avec le mélange eau-acétone. En effet cette rampe doit être lente afin d'éviter la cristallisation de la glace sur les parois du bécher, mais doit être optimisée pour minimiser la durée des essais. Deux rampes ont été testées $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (figure 2-18) et $0,5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (figure 2-19). Voici un exemple des profils de température obtenus pour un mélange eau-acétone contenant 20% massique d'acétone :

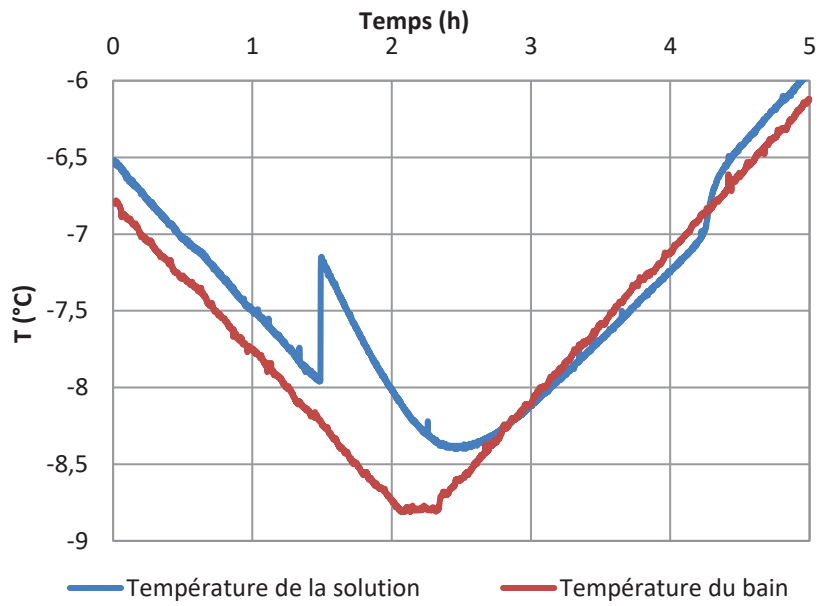


Figure 2-18 : profil de température pour une rampe de 1°C/h.

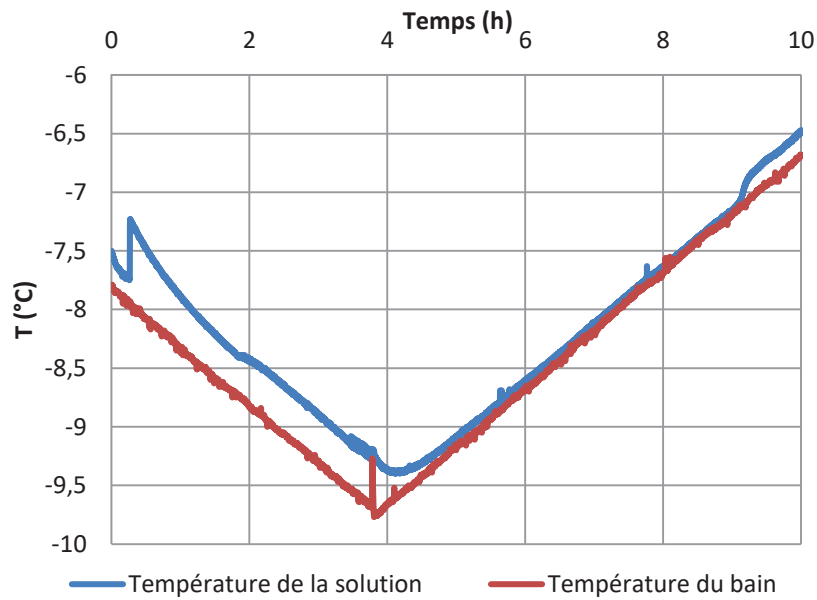


Figure 2-19 : profil de température pour une rampe de 0,5°C/h.

Les températures de fusion pendant la cristallisation et pendant la fusion extraites de ces graphiques sont regroupées dans le tableau 2-3 suivant :

Tableau 2-3 : résultats des essais préliminaires:

Figure	Vitesse (°C/h)	Température de cristallisation (°C)	Température de fusion (°C)
2-18	1	-7,15	-7,00
2-19	0,5	-7,23	-7,11

Il apparait de ces résultats que les deux rampes appliquées permettent d'avoir des résultats similaires. Il est toutefois nécessaire de remarquer que pour les faibles vitesses de refroidissement/chauffe, les phénomènes de nucléation et de fusion sont moins accentués ce qui peut rendre leurs détections plus compliquées. Ainsi, nous avons finalement choisi une rampe de 1°C/h pour l'ensemble de nos essais.

2.7.2 Milieu stagnant

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes pour établir les diagrammes de phases solide-liquide de mélange binaire. Les méthodes les plus récentes se basent sur l'analyse thermique de l'échantillon. En effet lors d'un changement de phase, il y a consommation ou dégagement de chaleur. A partir de ces données mesurées nous pouvons calculer, par exemple, la température de fusion d'un mélange. Dans la littérature, de nombreux travaux utilisant l'analyse thermique, pour déterminer des diagrammes de phases solide-liquide, prouvent l'efficacité de cette méthode. Dans le cas de l'analyse thermique par calorimétrie différentielle (DSC), nous pouvons citer, entre autres, les recherches de **[Benziane et al. 2012]**, **[Chen et al. 2004]**, **[Kousksou et al. 2007]**. Nous retiendrons pour notre étude la méthode de Kousksou et al. **[Kousksou et al. 2007]** dont les détails seront donnés dans cette partie.

2.7.2.1 Description du matériel

Selon la norme iso 11357, il est recommandé l'appellation anglaise Differential Scanning Calorimetry pour ce type d'appareil, ainsi nous utiliserons l'acronyme DSC par la suite. Il existe des technologies différentes de DSC **[Grenet 2010]**, nous disposons au laboratoire du calorimètre TA Q 200. Le principe de la mesure est le suivant : deux creusets, l'échantillon et la référence, sont placés sur deux petits fours. On applique sur chaque creuset un refroidissement ou une chauffe, sur le creuset de référence la mesure de la température indique une évolution linéaire de la température, celle-ci suit la température de consigne imposée. C'est également le cas du creuset échantillon sauf lors d'une transformation. A ce moment, la température de l'échantillon évolue jusqu'à la fin de la transformation, voir figure 2-20. La mesure de la différence de température fait apparaître un pic dans le cas d'une fusion ou d'une cristallisation, cette différence corrélée à la quantité de chaleur échangée lors de la transformation nous donne le thermogramme illustré figure 2-21. La direction des pics est recommandée par des normes ; dans notre cas nous avons choisi de représenter les transformations endothermiques (fusion) avec un pic dirigé vers le haut.

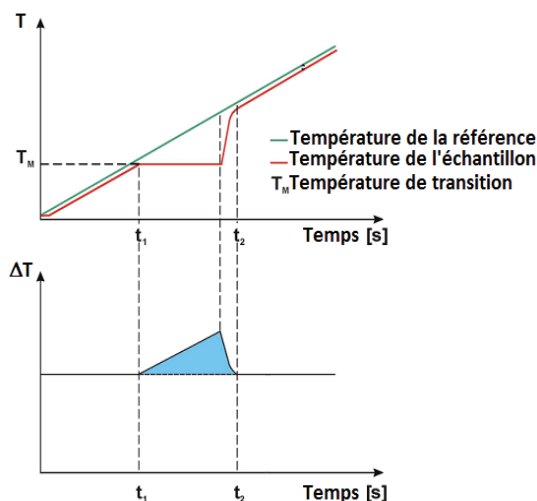


Figure 2-20: principe de mesure de la DSC.

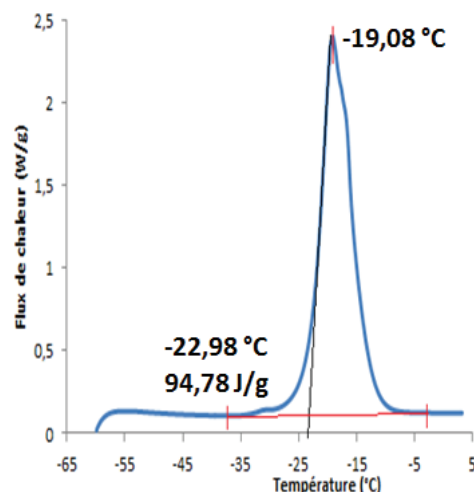


Figure 2-21 : exemple de thermogramme.

2.7.2.2 Description de la méthode

D'après nos recherches dans la littérature, nous avons constaté que l'utilisation de la DSC pour la construction des diagrammes d'équilibre se banalise. Une méthode à particulièrement attirée notre attention, il s'agit de la méthode de Kousksou et al. [Kousksou 2007]. Cette méthode graphique permet de déterminer avec précision la température d'équilibre liquide-solide de la solution initialement introduite dans la cellule de mesure. Leur démarche consiste à modéliser les phénomènes thermiques en utilisant une représentation simplifiée du creuset de DSC. Un bilan thermique est alors effectué sur la solution dans le creuset moyennant certaines hypothèses que l'on peut retrouver dans leurs travaux [Kousksou 2007]. Grâce à ce modèle, on peut calculer la fraction massique de solide à chaque instant, on peut notamment placer sur le thermogramme le point correspondant à la fraction nulle de solide, correspondant en théorie, à la température d'équilibre liquide-solide de l'échantillon initialement introduit dans le creuset. Le phénomène de fusion n'étant pas instantané, il s'avère que la position de ce point varie avec les vitesses de chauffe appliquées à l'échantillon. Donc la température d'équilibre varie également en fonction des vitesses appliquées. On constate néanmoins que pour plusieurs vitesses de chauffe, les températures correspondant au point où la fraction de solide est nulle, sont alignées. Cette extrapolation permet de s'affranchir de l'aspect dynamique de la méthode par une extrapolation à une vitesse de chauffe infiniment lente. Cette droite coupe l'axe des abscisses à la température d'équilibre. Leurs travaux permettent également la même conclusion avec les températures aux pics (droite LTpeak, figure 2-22) qui correspondent à l'intensité maximum du signal et qui coupent également l'axe des abscisses à T_{eq} . Cette démarche a été utilisée pour la détermination des températures d'équilibre.

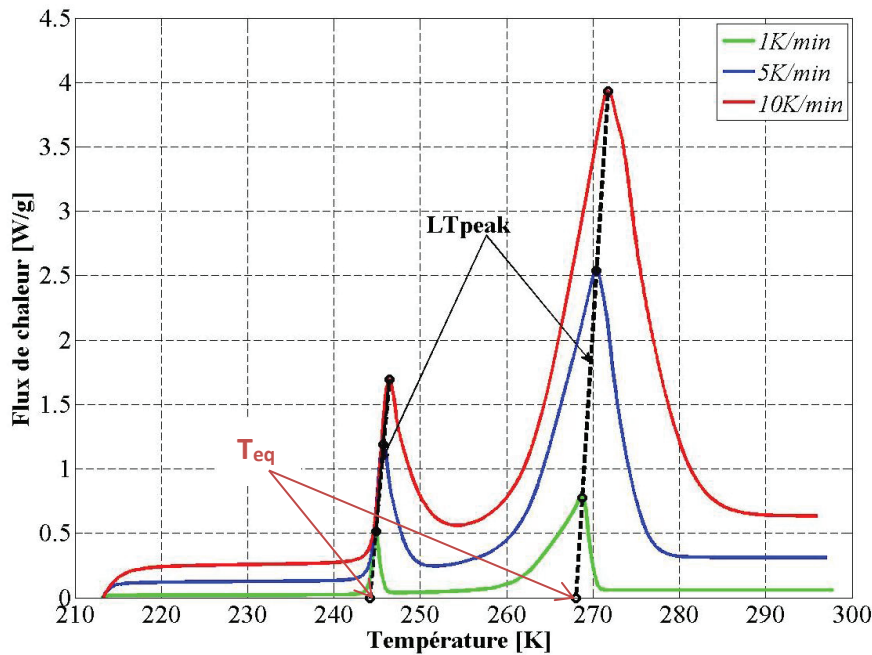


Figure 2-22 : mesure de T_{eq} à partir du thermogramme.

2.7.2.3 Mode opératoire

Le mélange binaire de composition connue est introduit dans le creuset DSC, la masse de l'échantillon est préalablement pesée. On effectue un cycle classique de congélation/fusion de la façon suivante :

- 1) L'échantillon est congelé totalement ou partiellement avec une rampe de 10K/min
- 2) On effectue ensuite une rampe de chauffe à 1 K/min jusqu'à la fusion complète de l'échantillon
- 3) Sur le même échantillon, l'étape 1) est répétée, puis on chauffe l'échantillon avec une rampe de 5 K/min
- 4) On répète une dernière fois l'étape 1) et on chauffe l'échantillon avec une rampe de chauffe de 10 K/min.

Les thermogrammes sont analysés à aide de la méthode décrite au paragraphe 2.7.2.2.

2.7.3 Sonde vidéo

Pour les besoins de l'expérience, nous avons eu recours à une sonde vidéo, EZ D25 L1080, afin de visualiser le faciès des cristaux dans le cas de l'étude de l'équilibre eau-acide propanoïque. Cette sonde d'un diamètre de 25mm, permet de prendre des vidéos ou des images de dimensions 1080 μ m par 880 μ m. Elle est alimentée par un générateur d'impulsions qui permet d'éclairer la zone de visualisation de façon continue ou discontinue en réglant la fréquence. L'image est ensuite agrandie par une lentille, enregistrée par la caméra et transférée sur un ordinateur. Le principe de fonctionnement de la sonde vidéo est schématisé sur la figure 2-23.

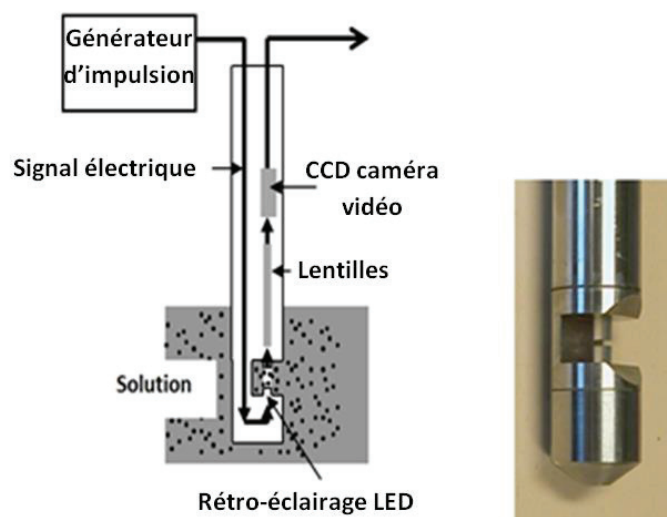


Figure 2-23 : schéma de principe de la sonde vidéo EZ D25L1080 [Gagnière 2009].

2.8. Les résultats

2.8.1 Le mélange eau -acétone

On retrouve dans la littérature le diagramme d'équilibre solide-liquide du binaire eau-acétone dans une référence [Rosso 1975]. Sur la figure 2-24, nous avons reproduit le diagramme d'après la source originale, construit par une analyse thermique différentielle. Il apparaît sur ce diagramme, différentes zones d'équilibres dont une zone de démixtion entre les points M et L. Celle-ci est représentée en pointillé car d'après les auteurs, la limite de cette zone est difficilement repérable. Nous avons également la présence d'un péritectique qui vient réduire le domaine d'existence glace/solution, il s'agit d'un hydrate $17\text{H}_2\text{O}$ concentré en acétone à 15,9% massique. Les différents triangles de Tammann sont représentés sur le diagramme d'équilibre pour mettre en évidence les compositions des différents points caractéristiques. Nous avons également tracé en pointillé le prolongement de la ligne métastable du liquidus LT qui vient couper le segment isotherme à -99°C au point eutectique métastable E_2 . Ce diagramme semble complet et assez précis. Nous allons donc tenter de reproduire en partie celui-ci avec nos méthodes expérimentales afin de comparer nos résultats avec ces travaux.

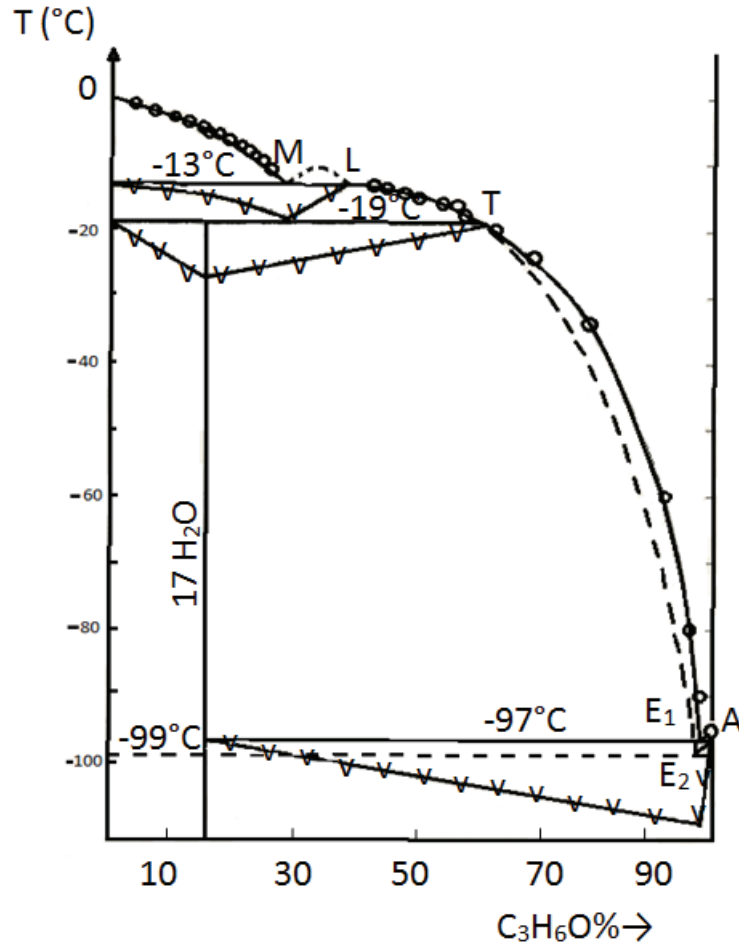


Figure 2-24 : diagramme eau-acétone reproduit d'après [Rosso 1975].

La figure 2-25 présente les résultats obtenus pour les deux méthodes utilisées (méthode synthétique en milieu agité et méthode DSC en milieu stagnant) et compare les données à celle de la littérature [Rosso 1975]. On remarque une bonne cohérence entre les différents résultats. La méthode DSC permet d'obtenir beaucoup plus d'informations concernant le diagramme d'équilibre. Il est à noter qu'autour de la zone de démixtion, nous avons rencontré plus de mal à interpréter les résultats. Cette démixtion n'a pas été observée expérimentalement : d'une part la démixtion est un phénomène difficilement décelable thermiquement, d'autre part son étendue en température est faible. Mais d'après Rosso son existence est « incontestable ». Il semblerait donc que la cristallisation de l'eau proche de cette zone est hasardeuse, nous allons donc limiter notre étude à la première partie du diagramme où la séparation est plus favorable. Afin de pouvoir utiliser les données d'équilibre pour la modélisation et les expériences, nous avons ajusté nos résultats sur la plage de concentration 0-20% massique en acétone pour obtenir l'expression de la température d'équilibre en fonction de la concentration. L'analyse thermique n'a pas permis de mettre en évidence un évènement thermique autour de 260K (dans le prolongement de la ligne monotectique) comme suggéré dans les travaux de Rosso et al. Nous pensons en effet qu'entre 254 et 260K, les phases en présence sont l'eau solide et la solution, il y aurait donc sur ce palier un changement de la composition du liquide qui semble ne pas se traduire par

une quantité de chaleur mesurable par l'appareil DSC. L'équation du liquidus obtenue à partir de nos points expérimentaux est donc la suivante :

$$T_{eq} = -2,24.10^{-3}w_{acétone}^2 - 2,60.10^{-1}w_{acétone} + 2,73.10^2 \quad \text{Équation 2-28}$$

Avec $w_{acétone}$ la fraction massique en acétone, pour w inférieur à 0,3 et T_{eq} en K.

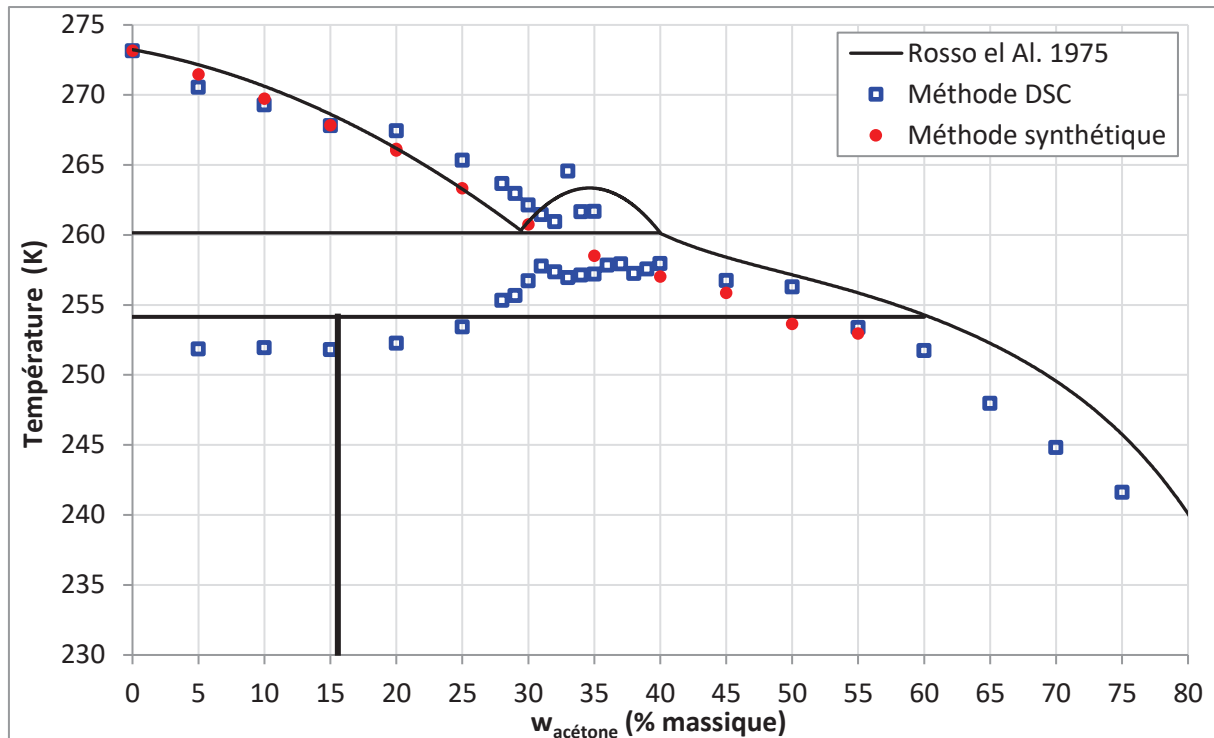


Figure 2-25 : diagramme d'équilibre solide-liquide eau-acétone.

2.8.2 Le mélange eau-acide propanoïque

2.8.2.1 Résultats expérimentaux

La figure 2-26 présente les points expérimentaux obtenus à partir de la méthode en milieu agité (méthode synthétique, points rouges) et en milieu stagnant (méthode DSC, points bleus). L'incertitude de la méthode synthétique a été évaluée par la répétition de 5 expériences identiques. Pour la méthode DSC, nous avons calculé l'incertitude de répétabilité sur les températures de l'eutectique. En effet, l'eutectique est un invariant, sa température de fusion est donc constante. Nous obtenons alors une incertitude de 0,06K pour la méthode synthétique et de 0,07K pour la méthode DSC.

On remarque que la courbe présente un changement de pente pour une fraction massique en acide propanoïque de 0,3. En général, lorsqu'un changement de pente est observé sur un diagramme d'équilibre, la présence d'un péritectique est suspectée. En l'occurrence, dans notre cas le solvant est l'eau, il est donc plus approprié de parler de formation d'hydrate avec un comportement péritectique. Plusieurs méthodes permettent de mettre en évidence la présence de ce solide :

- (1) dosage du solide formé après le changement de pente,

- (2) comparaison des faciès des cristaux obtenus avant et après le changement de pente
- (3) utilisation de la méthode de recuit en DSC.

Nous avons utilisé ces trois méthodes pour confirmer ou infirmer la formation d'un hydrate.

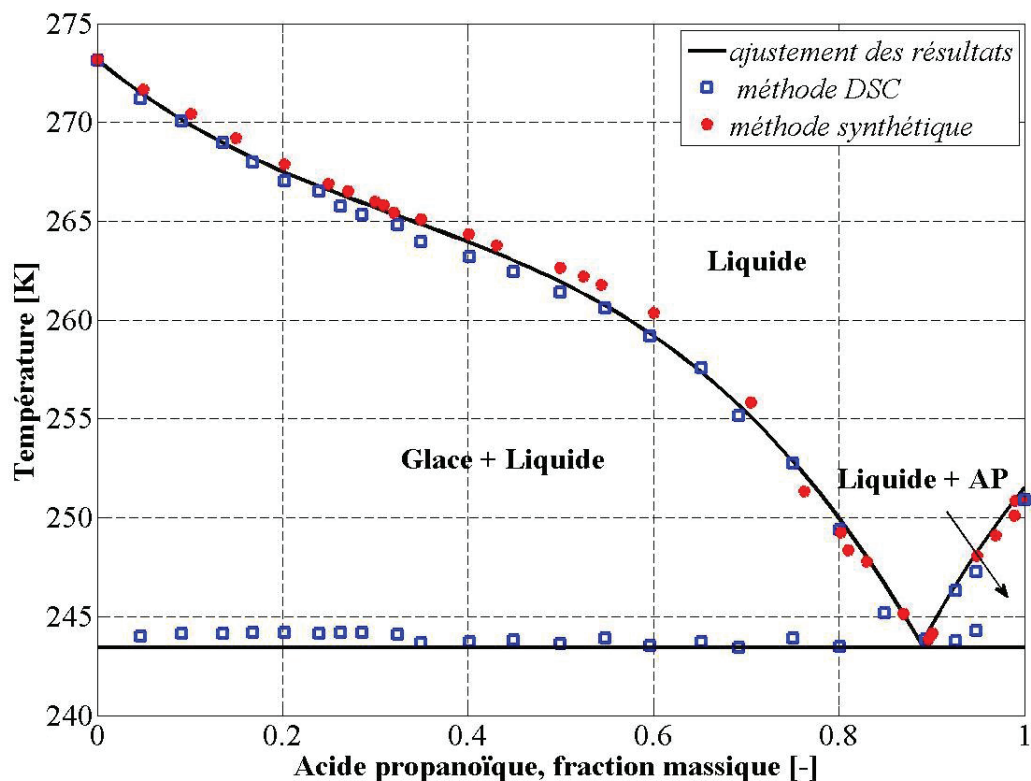


Figure 2-26 : points expérimentaux du diagramme d'équilibre eau-acide propanoïque.

2.8.2.2 L'inflexion de la courbe ?

2.8.2.2.1 Dosage du solide

Lorsqu'il y a transformation péritectique, le formé a la même composition quelle que soit la concentration initiale de soluté. Il est préférable dans le cas de mélange binaire avec l'eau de parler d'hydrate. Pour doser cet éventuel hydrate, nous avons préparé des solutions de compositions initiales, en acide propanoïque, inférieures à 30% massique. Le solide récupéré est filtré, puis analysé par chromatographie gazeuse.

Les résultats obtenus n'ont pas été concluants. En effet, on retrouve de l'acide propanoïque dans le solide, seulement cette concentration est différente en fonction de la concentration initiale en AP. Ces résultats sont dus au fait que la filtration du solide à température ambiante est délicate. Le solide n'a pas été lavé pour éviter la dissolution de celui-ci. En contrepartie, la solution piégée entre les cristaux ne peut être éliminée.

2.8.2.2.2 Observation du solide

Pour ces essais, la sonde vidéo (présentée au paragraphe 2.7.3), a été plongée dans le b cher double enveloppé ( 2.7.1.2.1.) et nous avons suivi le mode opératoire déjà décrit à 2.7.1.2.2. On peut alors prendre des vid es pendant la formation des premiers cristaux. Nous avons choisi plusieurs concentrations initiales dont celles présentées ici, 25 et 30% massique en AP qui représentent des solutions avant le point d'inflexion de la courbe, 55 et 60% massique en AP pour les solutions situées après le point d'inflexion. Pour chaque solution, une image présentant les cristaux obtenus a été sélectionnée. La figure 2-27 montre les résultats obtenus.

Les images montrent des faciès différents de cristaux, qui dépendent des conditions opératoires, concentrations en impuretés, degré de surfusion... ce qui, dans le cas de l'eau, n'est pas extraordinaire. En effet, il n'est pas rare d'observer des flocons de glace (qui ont la même structure cristalline que notre glace) de formes différentes. La glace présente du polymorphisme et peut d'ailleurs cristalliser sous des formes très variées, allant du flocon « classique » en forme d'étoile et avec de multitudes excroissances dendritiques au simple hexagone, voir figure 3-3 chapitre 3. Dans tous les cas, on reconnaît l'arrangement hexagonal caractéristique de la glace Ih. Il apparait donc très clairement de ces images que les cristaux observés sont des cristaux de glace. Notons que dans la plupart des cas nous avons des formes très dendritiques, dues au phénomène de sous-refroidissement, qui expliquent notre difficulté rencontrée lors du lavage du solide.

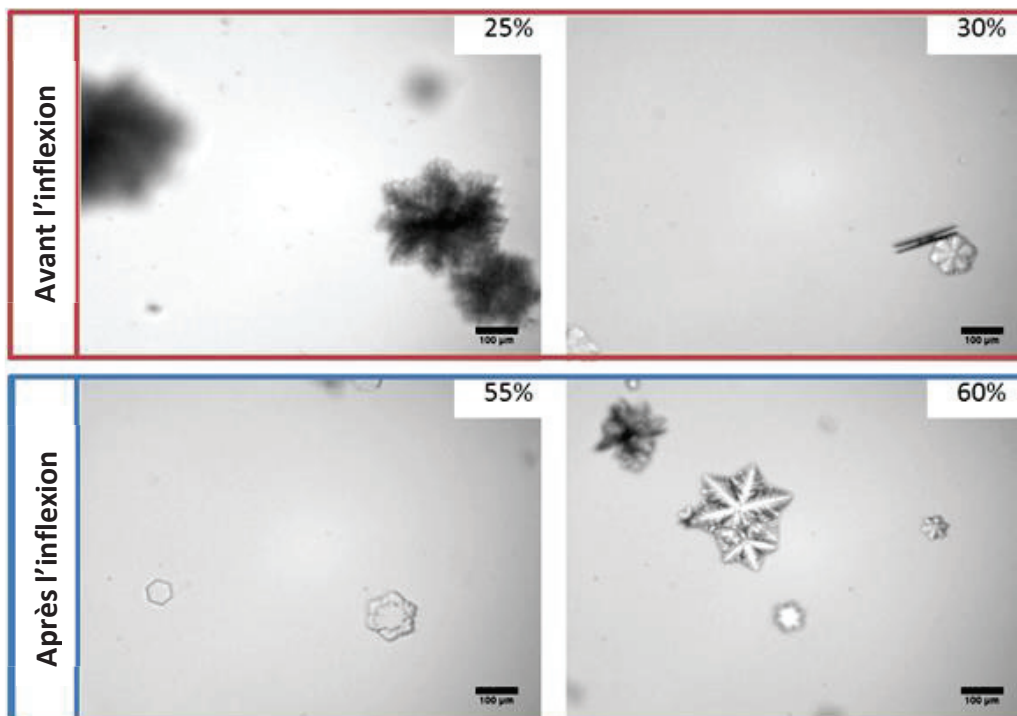


Figure 2-27: cristaux obtenus pour différents mélanges eau-acide propanoïque.

2.8.2.2.3 Recuit

Le recuit (annealing en anglais) est une méthode couramment utilisée dans l'étude des solides métastables. Les phases solides métastables peuvent apparaître dans le cas de refroidissement rapide, dans certains cas ces phases sont recherchées pour leurs propriétés particulières. Dans un diagramme d'équilibre, les phases représentées sont les phases stables (si toutefois des phases métastables sont représentées, les traits seront en pointillé sur le diagramme). La méthode du recuit consiste à favoriser la formation du composé stable en lieu du solide métastable formé. Pour cela, il faut augmenter légèrement la température de la solution sans faire fondre le solide métastable tout en étant proche de sa température de fusion, puis effectuer un palier isotherme qui dans le cas de transformation solide/solide peut parfois pendre des années. Sur ce palier, un arrangement moléculaire doit permettre la formation du composé stable lorsque la solution sera de nouveau refroidie. Une étape de réchauffement est ensuite appliquée et devrait permettre de faire apparaître la fusion du solide stable pendant le refroidissement. Ce processus de réchauffement-refroidissement est appelé recuit.

Nous avons donc appliqué cette méthode sur une solution de concentration initiale en AP de 5% massique. Par rapport au diagramme d'équilibre présenté ci-dessus, on s'attend, si un péritectique existe et après un recuit, à voir se dessiner sur le thermogramme un pic correspondant à la fusion du péritectique autour de 265K. Pour effectuer notre recuit, nous procédons tout d'abord à un cycle de cristallisation-fusion classique, méthode décrite au paragraphe 2.7.2.3, de l'échantillon afin d'optimiser la température optimale pour effectuer le recuit. Celle-ci correspond à la température juste inférieure au début de la fusion (le pied du pic). Un palier isotherme est maintenu à cette température pendant une durée assez longue ; plusieurs paliers ont été appliqués, le plus long étant de 68h (figure 2-28). L'échantillon est ensuite refroidi de nouveau avant d'être chauffé pour observer la fusion du solide avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Nous avons présenté sur la figure 2-28, pour un échantillon contenant 5% massique d'AP, un essai de cristallisation-fusion avec et sans recuit. Nous pouvons remarquer que les résultats sont identiques, ainsi le premier pic présenté par le diagramme, autour de -29°C, correspond à la fusion de l'eutectique stable et non d'un eutectique métastable puisque le recuit n'a pas permis de mettre en évidence sa présence.

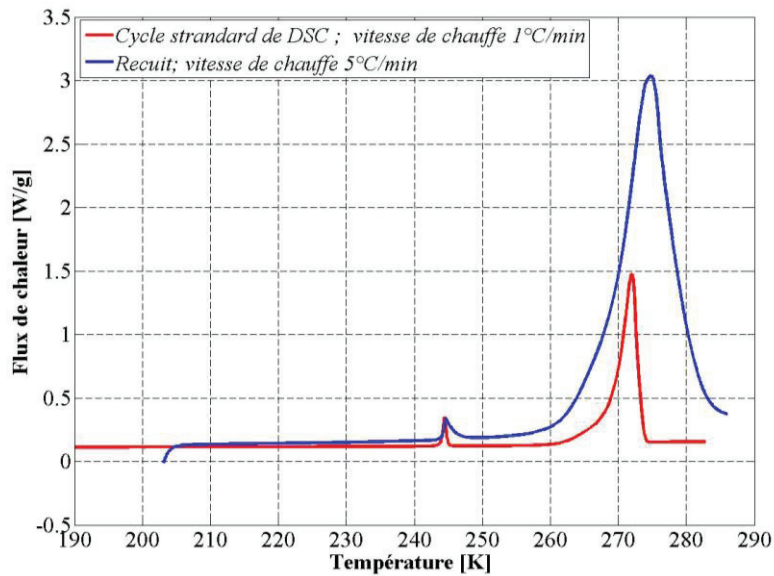


Figure 2-28 : résultat de l'utilisation de la méthode du recuit

2.8.2.2.4 Conclusion

Il apparaît donc finalement que le diagramme d'équilibre eau/acide propanoïque est un système à simple eutectique présentant une courbe en forme de S que l'on rencontre dans certains diagrammes binaires tels que l'eau-acide salicylique [Sidgwick 1921], CO₂-n-hexane [Im 1971], Zn-Sn [Van Appen 2004]. On peut lire dans certaines références [Ricci 1951], [Levin 1970] que l'occurrence de cette forme de courbe est liée à la miscibilité des phases. C'est plus précisément la tendance à la démixtion qui induirait une forme de S au liquidus. Cette zone de démixtion est alors située en dessous de la courbe de solubilité (submerged miscibility gap), la distance entre la température critique du domaine de démixtion et le point d'inflexion de la courbe semble dépendre de la « platitude » de la courbe [Ricci 1951], [Perepezko 1982]. Plus l'inflexion est marquée, plus la zone de démixtion se rapproche de la courbe d'équilibre. Si nous revenons à notre cas, on remarque que l'inflexion n'est pas très marquée, on peut donc supposer que si une zone de démixtion existe dans ce diagramme, elle est éloignée de la courbe d'équilibre. La modélisation permettra de mettre en évidence cette tendance dans la partie qui suit.

Ces études menées, nous pouvons proposer une expression pour la courbe d'équilibre en se basant sur l'ensemble des points expérimentaux, obtenus par les deux méthodes (i.e : milieu stagnant et agité) :

$$\begin{cases} T_{eq} = -6,77 \times 10^1 w_{AP}^3 + 6,63 \times 10^1 w_{AP}^2 - 3,87 \times 10^1 w_{AP} + 273,15 & 0 < w_{AP} < 0,89 \\ T_{eq} = -1,13 \times 10^2 w_{AP}^2 + 2,84 \times 10^2 w_{AP} + 8,05 \times 10^1 & 0,89 < w_{AP} < 1 \end{cases} \quad \text{Équation 2-29}$$

avec w_{PA} fraction massique d'acide propanoïque et T_{eq} en K.

Le point eutectique est déterminé par l'intersection des deux courbes de liquidus à $T = 243,43$ K et $w_{PA} = 0,89$.

Si l'on compare les valeurs du polynôme proposé avec les points expérimentaux, on peut calculer un écart type en se basant sur la différence des valeurs. L'écart type est alors de 0,7K pour un intervalle de confiance de 68%. Il est à noter que les plus grands écarts se situent au niveau de la courbure du liquidus après le point d'inflexion.

2.8.2.3 Modélisation du diagramme d'équilibre

L'intérêt de la modélisation est d'essayer d'expliquer l'allure de la courbe en utilisant les lois d'équilibres thermodynamiques. Nous avons déjà établi au début de ce chapitre l'égalité des potentiels chimiques entre deux états d'un même composé à l'équilibre, expression 2-11. Pour le système eau-acide propanoïque, nous avons trouvé dans la littérature l'expression des coefficients d'activité expérimentaux dans deux sources. Dans la première [Hansen et al 1955], les coefficients d'activité de l'eau sont exprimés en fonction de la fraction molaire d'acide propanoïque pour l'intégralité du domaine de concentration (équation 2-30).

$$\log(\gamma_w) = x_{AP}^2 \left[\frac{0.368}{x_{AP}^2} - 0.15 - 0.30x_{AP} + 0.90x_{AP}^2 - e^{-2.8x_{PA}} \left(\frac{0.368}{x_{AP}^2} + \frac{1.030}{x_{AP}} - 1.03 \right) \right] \quad \text{Équation 2-30}$$

Le deuxième article [Pirouzi et al.2012] propose une autre méthode dans laquelle le coefficient osmotique est calculé pour des molalités d'AP allant de 0 à 12, 4 mol/kg correspondant à une fraction massique d'AP de 0,48. La relation entre le coefficient osmotique et le coefficient d'activité permet d'accéder à celui-ci et de l'exprimer en fonction de la fraction molaire d'acide propanoïque.

$$\phi = \frac{-1000}{M_w m_s} \ln(a_w) \quad \text{avec} \quad a_w = \gamma_w x_w \quad \text{Équation 2-31}$$

Avec M_w , la masse molaire de l'eau et m_s la molalité du soluté.

Grace aux données expérimentales donnant le coefficient osmotique en fonction de la molalité, il est alors possible de calculer les coefficients d'activité de l'eau. L'évolution du coefficient d'activité de l'eau en fonction de la fraction molaire d'AP est régie par l'expression 2-32, il s'agit d'une régression polynômiale de degré 3 des points expérimentaux :

$$\log(\gamma_w) = -3.710x_{AP}^3 + 2.082x_{AP}^2 - 8.291 \times 10^{-3}x_{AP} - 2.927 \times 10^{-4} \quad \text{Équation 2-32}$$

$$x_{AP} < 0,18$$

Les deux équations 2-31 et 2-32 permettent donc de calculer le coefficient d'activité de l'eau pour différentes concentrations d'AP à 25°C. Cette donnée est nécessaire pour pouvoir calculer la température d'équilibre grâce à l'équation 2-11 et de comparer ces résultats avec nos valeurs expérimentales. La figure 2-29 présente la comparaison des résultats.

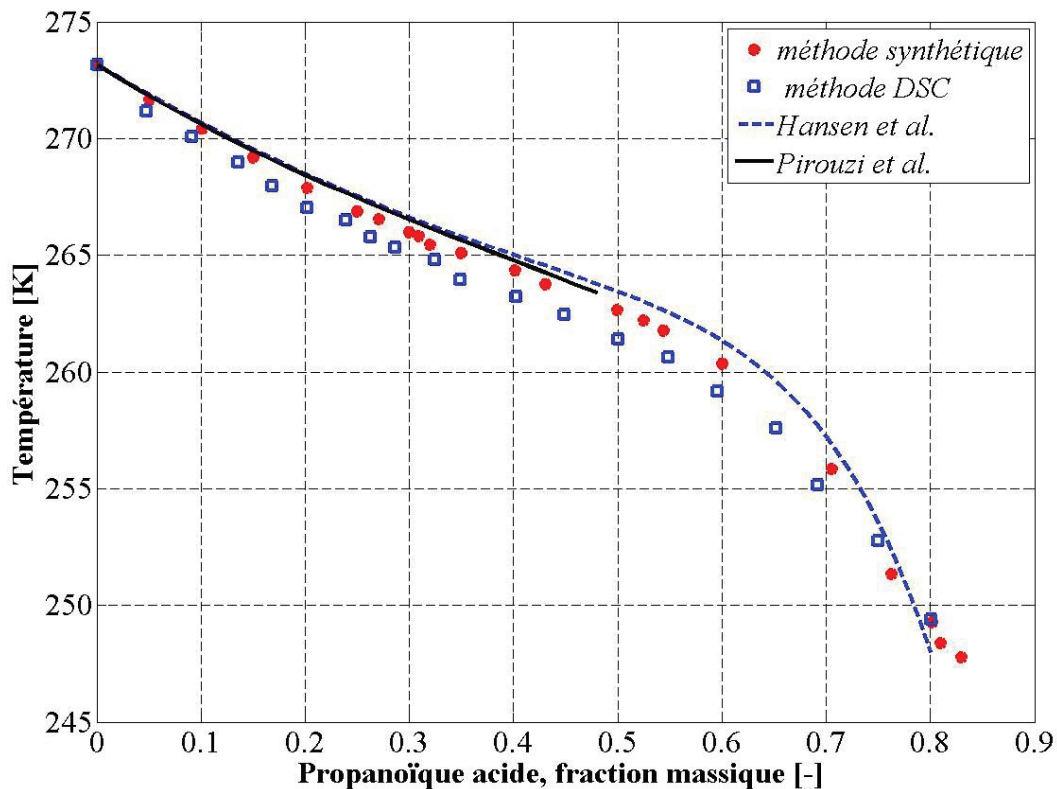


Figure 2-29: comparaison des données expérimentales avec la littérature.

La comparaison de nos résultats avec des données thermodynamiques de la littérature permet de confirmer l'allure de la courbe puisque l'on a une bonne cohérence entre les résultats pour les faibles concentrations. Toutefois on constate une déviation des résultats au-delà d'une fraction massique en AP de 0,8, ceci est probablement due au fait que nous avons négligé les interactions électrostatiques qui deviennent importantes pour des solutions concentrées et doivent être prises en compte par un modèle de solution électrolytique approprié [Praznitz 1999] [Gupta 2003].

Il est à noter que nous avons également essayé d'associer l'allure de la courbe à la dissociation de l'acide propanoïque dans la solution. Or la mesure du pH pour différentes concentrations d'acide montre une variation de 2,54 pour une faible concentration (5% massique) à 1,52 au-delà de 70% massique. Au regard de la constante d'acidité de l'acide propanoïque, $pK_a=4,9$, invariant sur la plage de température [270-340K] d'après [Gupta et al. 1990], l'acide est donc un acide faible qui est présent majoritairement sous sa forme non-dissociée dans la solution. La dissociation de l'acide semble donc ne pas avoir de lien avec la courbe en S du liquidus qui reste définitivement liée au phénomène de tendance à la démixtion.

Afin de mettre en évidence la tendance à la démixtion du système, nous nous sommes intéressés aux courbes d'énergie libre de Gibbs. L'expression de l'énergie libre de mélange a déjà été présentée dans l'équation 2-27. Pour l'énergie libre d'excès, nous avons choisi le modèle le plus simple qui répond à l'équation de Gibbs-Duhem à savoir :

$$G^{ex} = Ax_{AP}x_w \quad \text{Équation 2-33}$$

Cette expression est appelée équation de Margules à un paramètre, A est un paramètre ajustable que nous considérons indépendant de la température et de la concentration. A l'aide des activités expérimentales trouvées dans la littérature [Hansen et al. 1955] pour l'eau et l'acide propanoïque, nous avons ajusté la valeur de A à T=298K, étant donné que les coefficients d'activité sont également donnés dans la littérature à 298K, en utilisant l'expression suivante [Hansen et al. 1955] :

$$Ax_{AP}x_w = RT[x_{AP}\ln(\gamma_{AP}) + x_w\ln(\gamma_w)] \quad \text{Équation 2-34}$$

Avec γ_w le coefficient d'activité de l'eau calculé avec l'équation 2-30 et γ_{AP} le coefficient d'activité de l'acide propanoïque calculé avec l'expression suivante :

$$\log(\gamma_{AP}) = (1 - x_{AP})^2[0.30x_{AP} + 0.90x_{AP}^2 + 1.030e^{-2.8x_{AP}}] \quad \text{Équation 2-35}$$

La valeur de A optimale dans ces conditions est de 4330 J.mol⁻¹. Ainsi l'énergie libre de Gibbs du mélange (équation 2-27) peut s'écrire en fonction de l'équation de Margules comme suit :

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = [x_{AP} \ln(x_{AP}) + x_w \ln(x_w)] + \frac{Ax_{AP}x_w}{RT} \quad \text{Équation 2-36}$$

Le tracé de l'entité $\frac{\Delta G_{mix}}{RT}$ en fonction de la fraction massique d'acide propanoïque nous renseigne sur les équilibres des phases en présence dans le milieu (figure 2-30).

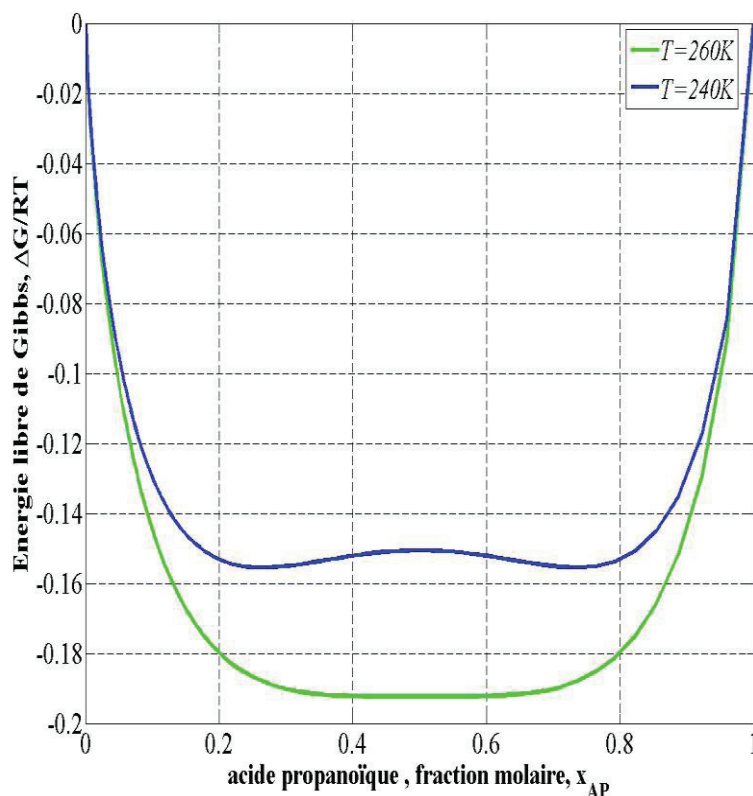


Figure 2-30 : courbe d'énergie libre de Gibbs pour le système eau-Acide propanoïque.

D'après le graphique ci-dessus, on observe la présence de deux minimums sur la courbe d'énergie libre de la phase liquide à partir de 240K. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.5.2, on peut alors tracer une tangente commune entre ces deux minimums, ce qui signifie que pour toutes compositions du liquide entre ces deux points, le système peut minimiser son énergie en se décomposant en deux phases liquides. Selon le modèle d'excès choisi, on peut également calculer la température critique, T_c de cette zone de démixtion, cette température correspond à la température à laquelle la démixtion est susceptible de commencer. Son expression est $T_c = \frac{A}{2R}$ [Sandler 1999] soit 260K. Nous avons tracé la courbe d'énergie libre de Gibbs pour ces deux températures sur la figure 2-30. Ainsi l'ensemble de ces études complémentaires nous renseigne sur la nature de cet équilibre solide-liquide entre l'eau et l'acide propanoïque qui est finalement un système à simple eutectique présentant une tendance à la démixtion. Cette démixtion n'a toutefois pas été observée expérimentalement ; il aurait fallu pour ce faire abaisser rapidement la température de la solution sans cristalliser pour pouvoir observer le phénomène [Coquerel 2014] [Davey 2013] ce qui n'était pas l'objet de cette étude. Toutefois, d'autres travaux dans la littérature ont permis de mettre en évidence une zone de démixtion pour d'autres systèmes [Brandel 2014] et plus particulièrement dans le cas de mélange ternaire [Kiesow 2008].

2.9. Conclusion

Nous avons, grâce à deux méthodes, obtenu les courbes d'équilibres solide/liquide des mélanges binaires eau-acétone et eau-acide propanoïque. Les techniques de mesure employées sont simples de mise en œuvre et permettent l'obtention de données d'équilibre assez précises. De plus, la modélisation du diagramme eau-acide propanoïque nous a permis de statuer sur l'allure finale du diagramme et de mettre en évidence une possible zone de démixtion submergée.

Les équations des liquidus ainsi écrites, nous pouvons utiliser par la suite ces données d'équilibre pour nous guider dans le choix des conditions initiales pour le procédé de cristallisation ainsi que pour le modèle. Faute de temps, le mélange eau-acide propanoïque ne sera pas utilisé dans l'étude du traitement de l'eau par congélation.

Les résultats du diagramme eau/acide-propanoïque ont donné lieu à la publication d'un article scientifique dans le journal « journal of chemical and engineering data » [Htira 2016].

Chapitre 3 :
Etude expérimentale du traitement de l'eau
par congélation

Chapitre 3 Etude expérimentale du traitement de l'eau par congélation _____ 50

3.1. L'eau _____ 50

3.1.1	Propriétés de l'eau _____	50
3.1.2	Caractérisation de la pollution de l'eau _____	52
3.1.3	Normes de rejet de l'eau _____	54

3.2. Les traitements de l'eau _____ 55

3.2.1	Le traitement de l'eau par les procédés courants _____	55
3.2.1.1	Schéma général _____	55
3.2.1.2	Quelques exemples de Traitements secondaires _____	56
3.2.1.2.1	Les procédés membranaires _____	57
3.2.1.2.2	L'adsorption sur charbon actif _____	59
3.2.1.2.3	L'oxydation avancée _____	60
3.2.1.2.4	L'incinération : le dernier recours _____	62
3.2.2	Le traitement de l'eau par congélation (freeze concentration) : l'état de l'art _____	64
3.2.2.1	Où en est la recherche ? _____	64
3.2.2.2	Le traitement de l'eau par congélation à l'échelle industrielle _____	71

3.3. La cristallisation : rappels fondamentaux _____ 75

3.3.1	Force motrice de la cristallisation _____	75
3.3.2	Nucléation _____	75
3.3.2.1	La nucléation primaire homogène _____	76
3.3.2.2	La nucléation primaire hétérogène _____	77
3.3.2.3	La nucléation secondaire _____	78
3.3.3	Nucléation sur paroi froide _____	78
3.3.4	Croissance _____	79
3.3.4.1	Approche atomique des mécanismes de croissance _____	79
3.3.4.2	Approche macroscopique des mécanismes de croissance _____	81
3.3.4.3	Cas de la croissance dendritique _____	81
3.3.5	Incorporation d'impuretés _____	82

3.4. Matériels et méthodes de l'étude _____ 84

3.4.1	Pilote de congélation _____	84
3.4.2	Mode opératoire _____	86
3.4.3	Chromatographie gazeuse _____	87
3.4.4	La microscopie en chambre froide _____	88
3.4.5	Coupe de l'échantillon _____	89
3.4.6	Les expériences _____	89
3.4.6.1	En statique _____	91
3.4.6.2	En dynamique _____	91

3.5. Résultats _____ 93

3.5.1	Le mode statique _____	93
3.5.1.1	Effet Pareto _____	93
3.5.1.2	Proposition de modèle _____	95
3.5.1.3	Validité du modèle _____	96
3.5.1.4	Influence de la concentration initiale _____	97
3.5.1.5	Ecart de température doigt de gant/double enveloppe et mouvements de convection _____	99

3.5.2	Le mode dynamique	101
3.5.2.1	Effet Pareto	101
3.5.2.2	Influence de la concentration initiale sur la concentration en impuretés dans la glace	103
3.5.3	Analyse de la microstructure	104
3.5.3.1	L'eau pure	104
3.5.3.2	En statique	106
3.5.3.3	En dynamique	107
3.5.4	Note sur l'effet de l'égouttage sur la pureté de la glace pour le mode statique	109
3.6.	Conclusion	111

Chapitre 3 Etude expérimentale du traitement de l'eau par congélation

Dans ce chapitre, nous présenterons l'état de l'art sur les traitements de l'eau usuelle et les traitements par congélation, nous rappellerons brièvement quelques propriétés de l'eau et nous présenterons les limites de rejets imposés par la réglementation. Les résultats expérimentaux seront présentés, ils comprennent l'analyse de la concentration en impuretés de la glace et la microstructure de la glace ; nous en profiterons pour rappeler quelques notions fondamentales concernant la cristallisation, de la nucléation, la naissance du solide, à la croissance.

3.1. L'eau

Tout rejet d'eau dans le milieu naturel est soumis à une réglementation. En France, l'arrêté du 2 février 1998 fixe les critères de rejet de l'eau. Ainsi pour qu'une eau soit rejetable dans un milieu naturel elle doit éviter de détruire la vie aquatique de celui-ci, ce qui implique entre autres de ne pas modifier sa température, son pH et sa composition de façon dangereuse pour la vie des espèces aquatiques. Dans cette partie nous allons donc énumérer les principaux éléments qui permettent de caractériser le degré de pollution d'une eau, puis nous rappellerons les valeurs limites imposées par l'article 32, relatif au rejet dans les eaux superficielles. Un schéma général du traitement de l'eau avec les technologies associées sera ensuite présenté, avant de passer à l'état de l'art sur le traitement de l'eau par congélation.

3.1.1 Propriétés de l'eau

L'eau est la molécule la plus connue et de loin la plus étudiée dans le monde. Nous nous limiterons ici à rappeler quelques propriétés essentielles et relatives au domaine de notre étude. Tout d'abord, nous allons présenter le diagramme de phase de l'eau et les faciès des cristaux de glace.

L'eau présente du polymorphisme : on dénombre aujourd'hui au moins une quinzaine de formes polymorphiques. Selon certaines conditions de température et de pression l'eau existe sous différentes structures cristallines, la figure 3-1 présente le diagramme des phases de l'eau. Dans les conditions normales, à la pression atmosphérique et sur une large plage de température, la glace que l'on forme est « l'Ice Hexagonal », I_h . La structure hexagonale de la glace est formée par un arrangement spécifique des molécules d'eau, sa maille élémentaire est représentée sur la figure 3-2, elle est constituée de 4 molécules d'eau. Cependant, les atomes d'hydrogène ne sont pas forcément positionnés à égale distance de l'atome d'oxygène, mais ils respectent les 4 règles de Bernal-Fowler [Bernal and fowler 1933],[Pauling 1935], [Finney 2007].

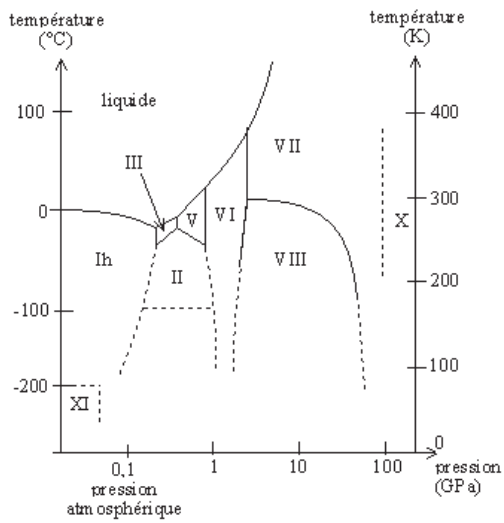


Figure 3-1 : les polymorphes de la glaces.
Diagramme de phase de l'eau
 — l'échelle des pressions est logarithmique
 [Petrenko 1999]

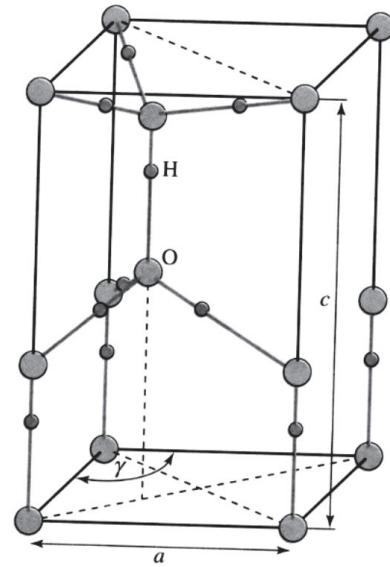


Figure 3-2 : maille élémentaire de la glace Ih,
 $\gamma=120^\circ$, $a=4,5 \text{ \AA}$ et $c=7,34 \text{ \AA}$ [Michel 2001].

Selon les conditions de pression, de température, de surfusion ou de concentration, la forme I_h peut présenter différents faciès. L'arrangement atomique suit toujours le réseau hexagonal, mais certaines faces peuvent croître plus rapidement que d'autres et donner lieu à un faciès différent. Dans le cas de la glace I_h les formes sont variées. L'étude des flocons de neige a permis de mettre en évidence certaines tendances en fonction de la température et de la saturation de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Quelques exemples sont disponibles sur la figure 3-3.

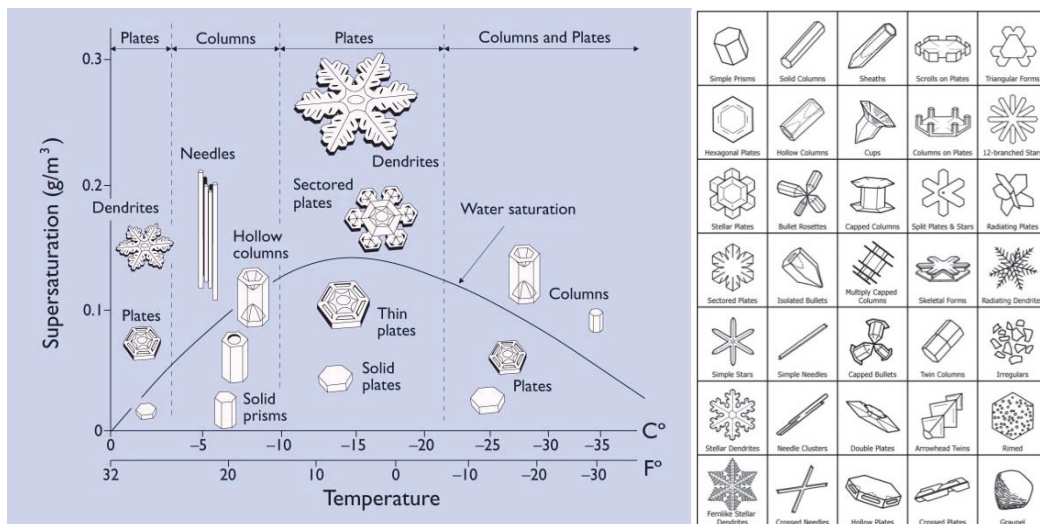


Figure 3-3 : les cristaux de glaces I_h -pression atmosphérique-[Nakaya 1954] [Libbrecht 1999].

La masse volumique de l'eau liquide est importante dans le cadre de notre étude et ce afin d'étudier l'écoulement au sein de notre dispositif expérimental. D'autant plus que la masse volumique de l'eau connaît une évolution particulière avec la température. En effet, la courbe présente un maximum à 4°C à la pression atmosphérique. En dessous de 4°C l'eau froide est moins dense que l'eau chaude (figure 3-4). De plus, la masse volumique de l'eau solide est plus faible que celle de l'eau liquide. Cette propriété n'est que très rarement observée avec d'autres composés, les deux autres produits connus répondant au même comportement sont le germanium et le silicium. Ceci confère à la glace la propriété de flotter sur l'eau et quelle chance pour les poissons !

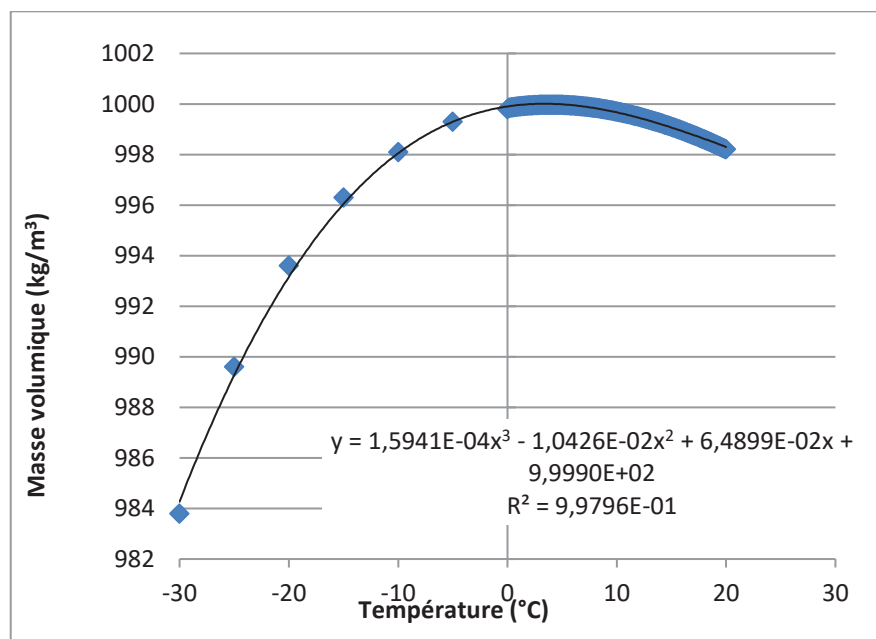


Figure 3-4 : masse volumique de l'eau liquide en fonction de la température [Handbook 96th 2015].

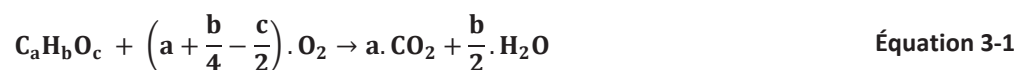
3.1.2 Caractérisation de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau est caractérisée par son état physico-chimique (concentration en polluant, température pH...). On évalue la pollution par les substances organiques, azotées, phosphorées et toxiques [Elskens 2010]. Tout d'abord on identifie les caractéristiques physico-chimiques de l'eau par la mesure de sa température, son pH, sa conductivité, son potentiel d'oxydoréduction, la quantité d'oxygène dissous et les matières en suspension (MES) qu'elle contient. Ces données sont globales et ne prennent pas en compte la nature physico-chimique des éléments présents dans l'eau, mais peuvent être déterminantes dans le choix du procédé de traitement. La mesure de la pollution de l'eau est régie par des normes respectées par les laboratoires certifiés ; toutefois il y a toujours des différences dans les mesures car celles-ci dépendent de plusieurs facteurs comme la nature du prélèvement, l'appareillage et la préparation de l'échantillon.

La pollution par les matières organiques, provient de rejet de substances organiques non toxiques, mais qui se dégradent en consommant l'oxygène dissous dans l'eau, entraînant la mort des poissons par asphyxie, notons que les poissons les moins demandeurs en oxygène ont besoin de 3mg/L d'oxygène et 9mg/L pour les plus demandeurs. Les critères permettant d'évaluer la pollution de l'eau par les substances organiques sont :

- **La demande chimique en oxygène DCO**, elle représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières réductrices et oxydables de la solution d'eau polluée considérée. Elle se mesure dans des conditions particulières selon une norme (NF T90-101), qui utilise le bichromate de potassium comme oxydant. On distingue la DCO, de **la demande totale en oxygène DTO**, qui elle représente la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion totale d'un litre d'effluent. On peut calculer la DCO théorique en utilisant l'équation de combustion du polluant. Nous allons le démontrer dans le cas simple de la combustion des hydrocarbures, qui correspond à l'oxydation d'un composé organique par l'oxygène. La DTO et la DCO sont en général identiques ou très proches, sauf si l'effluent contient des ions.

L'équation de combustion d'un hydrocarbure, de formule $C_aH_bO_c$, est la suivante :



Or si la combustion est totale, on peut calculer la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion de la quantité totale de polluant, grâce à l'équation de combustion. On peut donc relier l'expression de la DCO en fonction de la concentration en polluant, C_p dans la solution par la relation suivante :

$$DCO = \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) \cdot C_p \cdot \frac{M_{O_2}}{M_p} \quad \text{Équation 3-2}$$

Avec M_{O_2} et M_p la masse molaire du dioxygène et de l'hydrocarbure respectivement. C_p est la concentration massique en g/L. Cette expression est valable uniquement pour un polluant respectant l'équation de combustion décrite dans l'expression 3-1.

On peut illustrer cette expression sur un exemple, prenons le cas qui nous intéresse à savoir l'acétone :

Calculons la DCO d'un effluent contenant de l'acétone à une concentration de 950mg/L ; la masse molaire de l'acétone est de 58g/mol. Soit l'équation de combustion :



La quantité d' O_2 nécessaire à la combustion totale de notre effluent, qui correspond à la DCO, est donc :

$$DCO = 950 \times \frac{4 \times 32}{58} \approx 2097 \text{ mg/L} \quad \text{Équation 3-4}$$

Soit en utilisant l'équation 3-2

$$DCO = \left(3 + \frac{6}{4} - \frac{1}{2}\right) \times 950 \times \frac{32}{58} \approx 2097 \text{ mg/L} \quad \text{Équation 3-5}$$

- **La demande biochimique en oxygène, DBO**, c'est la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader par voie bactérienne les matières organiques contenues dans un litre d'eau polluée, et dans l'obscurité à 20°C. En général, on mesure la quantité d'oxygène résiduaire après avoir laissé l'échantillon 5 jours en présence de bactéries. On en déduit alors la quantité d'oxygène consommée pendant ces 5 jours (connaissant la quantité d'oxygène initiale). On parle alors de DBO₅.

Le rapport DCO/DBO₅ est un facteur utilisé pour juger de la biodégradabilité d'un influent. Ainsi pour un rapport inférieur à 3, l'effluent est considéré comme facilement biodégradable. On préconise alors le traitement biologique pour ce type d'effluent.

- **Le carbone organique total, COT** est la mesure de la concentration en carbone organique de l'eau résiduaire. Si on prend en compte le carbone minéral (CO₂ dissous, ions carbonates et bicarbonates), on parle alors de la mesure du carbone total, CT. On utilise en général le COT, sauf dans le cas où le carbone minéral est présent en grande quantité dans l'eau polluée.

Outre ces critères globaux d'évaluation de la pollution des eaux, d'autres analyses plus spécifiques peuvent être effectuées, afin de connaître, par exemple, la pollution azotée, phosphorée ou encore les traces de micropolluants [Elkens 2010] et [Roubaty 2007].

3.1.3 Normes de rejet de l'eau

D'après les sources officielles (site légifrance et ONEA (Office National de l'Eau et de l'Assainissement), plusieurs limites de concentrations sont fixées en fonction du débit journalier maximal autorisé et du lieu de déversement (milieu naturel, station d'épuration, réseau public d'assainissement...) pour les rejets industriels. Nous citerons quelques exemples dans le cas de rejets dans le milieu naturel :

- Demande biochimique en oxygène (DBO₅) : 100mg/L pour un débit massique journalier n'excédant pas 30kg/j ; au-delà la limite est fixée à 30mg/L
- Demande chimique en oxygène (DCO) : 300mg/L pour un débit journalier ne devant pas excéder 100kg/j ; la limite est de 125mg/L au-delà.
- Hydrocarbures : 10mg/L pour un débit journalier supérieur à 100g/j. Lorsque le rejet est déversé au réseau public d'assainissement collectif, il ne doit pas dépasser 20mg/L.
- Zinc et produits dérivés : 2mg/L si le rejet dépasse 20g/j.
- Cyanures : 0,1mg/L si le rejet dépasse 1g/j.

Si le rejet est raccordé à une station d'épuration, alors la norme de rejet en DCO est de 2000mg/L, dans le cas général. Il est à noter que cette valeur peut dépendre du type de la station d'épuration d'accueil.

Bien évidemment, d'autres spécifications peuvent être fixées selon les cas, chaque établissement étant soumis à son propre arrêté préfectoral. Nous retiendrons donc que les limites fixées plus haut sont des indications à suivre, elles peuvent être assouplies ou au contraire réduites selon la spécificité du rejet et de sa toxicité.

Dans le cadre des produits étudiés dans notre étude, nous prendrons la limite de DCO pour un rejet dans le milieu naturel qui est fixée à 300 mg/L.

Pour avoir un ordre de grandeur du coût du traitement des déchets pour les industriels, on estime que le coût d'élimination d'1kg de DCO est compris entre 1200 et 1800 euros. L'enjeu des entreprises est donc de minimiser au maximum ces coûts en optant pour des procédés efficaces et faiblement énergivores. Le paragraphe suivant aura donc pour vocation de rappeler l'éventail des principales technologies disponibles pour le traitement de l'eau puis nous nous attarderons sur l'état de l'art concernant le traitement de l'eau par congélation.

3.2. Les traitements de l'eau

De façon générale le traitement de l'eau se décompose en plusieurs étapes :

- Tout d'abord, un traitement primaire ou prétraitement qui permet d'éliminer les matières en suspension dans l'eau, ce sont des solides ou des liquides non miscibles.
- Puis un traitement secondaire, pour retirer les impuretés solubles.
- Éventuellement on peut envisager un traitement tertiaire de finition pour séparer les impuretés résiduelles.

Le choix de la technologie de traitement se fera selon la nature de la pollution. Ainsi, il sera indispensable de connaître la nature physico-chimique des composés à traiter. Nous allons aborder plus en détail les principaux procédés employés pour les traitements primaires et secondaires.

3.2.1 Le traitement de l'eau par les procédés courants

3.2.1.1 Schéma général

Le traitement primaire

Le traitement primaire permet de préparer l'effluent pour la prochaine étape. Il décharge celui-ci des impuretés de grandes tailles telles que les matières en suspension, les phases huileuses et les particules colloïdales. Les procédés utilisés sont de types mécaniques, physiques ou chimiques.

Le traitement mécanique consiste à séparer les matières en suspension par le passage de l'effluent à travers des grilles ou des tamis ou par collecte de la matière en suspension par raclage [Badot et Crini 2007].

Le traitement primaire par voie physique regroupe les procédés de flottation, décantation, filtration, sédimentation, dégazage et évaporation.

Enfin, les traitements chimiques peuvent être la floculation ou la précipitation.

Le traitement secondaire

A l'issue du traitement primaire, l'effluent à traiter est maintenant une solution homogène avec des impuretés solubles qui nécessitent désormais un traitement plus poussé. Toujours selon la nature des impuretés, il convient de choisir le procédé de traitement le plus efficace et le plus économique. Nous ne traiterons pas ici du traitement biologique et nous nous limiterons aux traitements physiques, appliqué aux constituants organiques non biodégradables. Il existe alors deux classes de procédés de traitement, avec changement de phase et sans changement de phase. Nous présenterons quelques exemples de procédés dans la section suivante.

Le traitement tertiaire ou traitement de finition

Les traitements tertiaires appelés également traitement de finition ont pour vocation d'éliminer les déchets persistants dans l'eau. On parle aujourd'hui des micropolluants, ces traces de pollution que l'on peine à éliminer et qui peuvent avoir un impact sanitaire apostrophant pour certains. Pour cause ces polluants peuvent être dangereux même en très faibles quantités : ce sont des perturbateurs endocriniens, des résidus médicamenteux... dont on ne connaît pas encore très bien les conséquences sur la santé humaine à vrai dire [Multigner2008].

3.2.1.2 Quelques exemples de traitements secondaires

Les procédés sans changement de phase ont l'avantage d'être très peu énergivores. Parmi les plus répandus, la filtration membranaire semble conquérir de plus en plus le marché ; c'est la raison pour laquelle nous tenterons de détailler un peu plus cette technologie. D'autres procédés sans changement de phase sont également utilisés à l'échelle industrielle telle que l'adsorption sur charbon actif et l'extraction liquide/liquide. Toutefois, ces procédés sont des techniques de séparation. L'osmose inverse ou la distillation fourniront, par exemple, l'eau purifiée et une solution concentrée en impuretés. La dégradation des molécules organiques pourra alors se faire par oxydation ou par incinération. Ces derniers procédés étant d'autant plus rentables que la solution est plus concentrée, il est alors très intéressant de préalablement concentrer l'effluent à traiter.

3.2.1.2.1 Les procédés membranaires

Il existe différents procédés membranaires selon la force motrice mise en œuvre pour séparer les espèces **[Audinos 1999]** :

- Mécanomembranaire
- Chimiomembranaire
- Electromembranaire
- Thermomembranaire
- Photomembranaire
- Magnétomembranaire

Les procédés mécanomembranaires étant les plus courants, nous nous limiterons au développement de cette catégorie de membrane. Les membranes utilisées sont semi-perméables, leurs porosités varient selon le matériau utilisé et sa disposition. Elles permettent la séparation mécanique des impuretés sous l'action d'une différence de pression. La sélectivité de la membrane dépend donc uniquement de la taille des pores, c'est la raison pour laquelle ces procédés sont regroupés selon quatre catégories en fonction de la taille des espèces retenues. C'est le seuil ou diamètre de coupure qui permet de séparer les différents types de procédés membranaires, voir illustration figure 3-5 **[Cardot 2010]**, **[badot et Crini 2007]**. Par ordre décroissant de diamètre de coupure on parlera de microfiltration, d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse.

A l'échelle industrielle, l'osmose inverse est réservée au dessalement de l'eau de mer puisque la plupart des autres techniques sont dans l'incapacité de séparer les ions monovalents dans l'eau. Toutefois, dans certains cas, la nanofiltration peut être un procédé efficace de séparation des ions et économiquement avantageux, comme pour la décoloration des eaux industrielles **[Shahmansouri 2015]**.

Les matériaux utilisés pour la fabrication des membranes sont de type organique et minéral. Les matériaux organiques proviennent de la synthèse de polymères, les plus utilisés sont le polytetrafluoroéthylène (PTFE), les polysulfones, les polyamides et les acétates de cellulose, cette liste n'étant bien évidemment pas exhaustive **[Van Der Bruggen 2003]**. Les membranes minérales sont composées de céramiques, de carbone et de métaux **[Remigy 2007]**. Par rapport aux membranes minérales, les membranes organiques ont un coût de fabrication moins élevé. De plus, les membranes minérales ont des tailles de pores plus importantes ne permettant pas de faire de la nanofiltration ou de l'osmose inverse. En revanche, elles ont une très grande résistance et chimique.

Enfin, les membranes peuvent également se distinguer par leur géométrie allant du simple plan aux membranes multicanaux. Un assemblage de plusieurs matériaux peut également améliorer la sélectivité des membranes, c'est le cas des membranes composites. Tous ces aspects cités brièvement permettent de montrer la complexité et la souplesse d'usage des membranes, chaque membrane peut alors être unique.

On parle de filtration frontale lorsque le flux est perpendiculaire à la membrane et de filtration tangentielle lorsque le flux est parallèle (figure 3-6). La filtration frontale, qui permet de traiter l'intégralité du flux en un seul passage, est réservée à l'élimination d'impuretés solides en suspension. Ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse se font par filtration tangentielle. La filtration tangentielle vise à garder un débit de perméat plus ou moins constant en limitant le dépôt d'impuretés sur la membrane et donc son bouchage. Le rétentat est recirculé. On produit ainsi une solution purifiée et une solution concentrée. Pour améliorer l'efficacité du traitement, il n'est pas rare de coupler deux types de membrane en série dans un même procédé [Hafez 2007].

L'avantage des techniques de séparation membranaires reste leur faible consommation énergétique ; en revanche, leur durée de vie est limitée et dépend des conditions d'utilisation (pH, température, ...) ce qui implique un fort coût de maintenance.

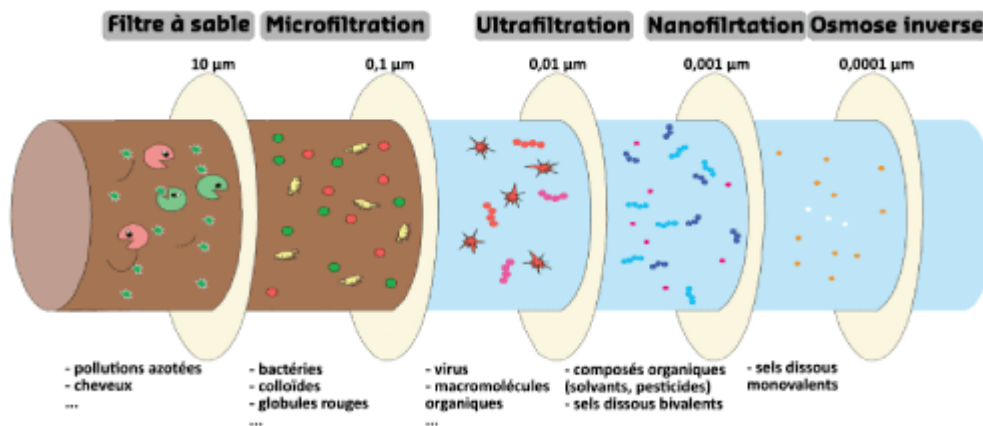


Figure 3-5 : seuil de coupure des procédés de filtration [Suez 2012].

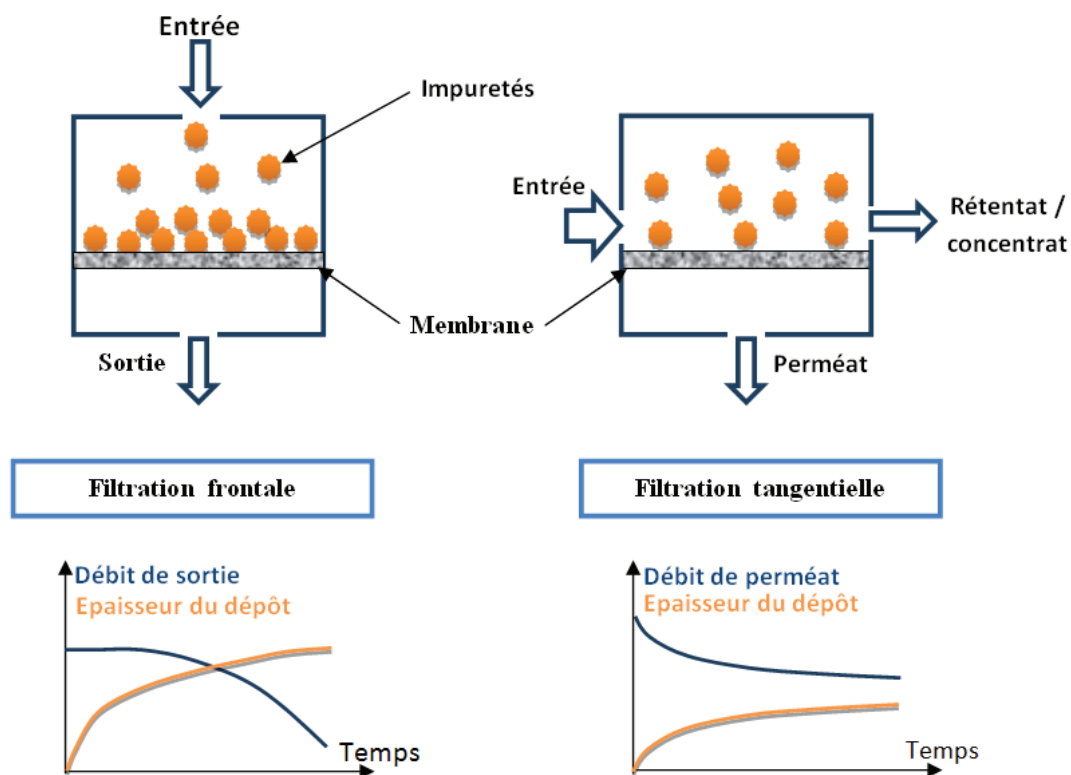


Figure 3-6 : illustration de la filtration frontale et tangentielle.

De plus, les membranes posent de sérieux problèmes de bouchage. Deux phénomènes sont responsables du bouchage des pores des membranes, le colmatage et la polarisation de concentration. Par conséquent, il est nécessaire de laver régulièrement la membrane pour augmenter sa durée de vie. Ce lavage utilise des produits qui sont responsables de pollutions plus ou moins biodégradables et génère un coût de fonctionnement important [Rabiller-Baudry 2009].

3.2.1.2.2 L'adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif est également un procédé sans changement de phase très répandu dans le traitement de l'eau mais également de l'air. Le charbon est préparé à partir de matières premières d'origine naturelle riches en carbone telles que le bois ou la noix de coco [Sun et Meunier 2003]. D'autres sources sont également utilisées. Cette matière est alors carbonisée (chauffée à 80°C), puis activée afin d'augmenter la porosité des pores et d'accroître l'efficacité d'adsorption. L'activation peut être physique (oxyde de carbone ou vapeur d'eau) ou chimique (acide de Lewis le plus souvent). Selon la méthode utilisée, les propriétés du charbon seront différentes, ce qui aura une répercussion sur son efficacité [Torregrosa et martin –martinez 1991]. L'adsorbant fin prêt, il peut être utilisé pour le traitement de l'eau ou de l'air, grâce à sa grande porosité, offrant ainsi une **grande** surface d'échange de l'ordre de 500 m²/g, les molécules d'impuretés sont adsorbées à la surface des pores (voir figure 3-7). Lorsque le charbon est saturé (l'équilibre massique est alors atteint), celui-ci doit être remplacé ou régénéré.

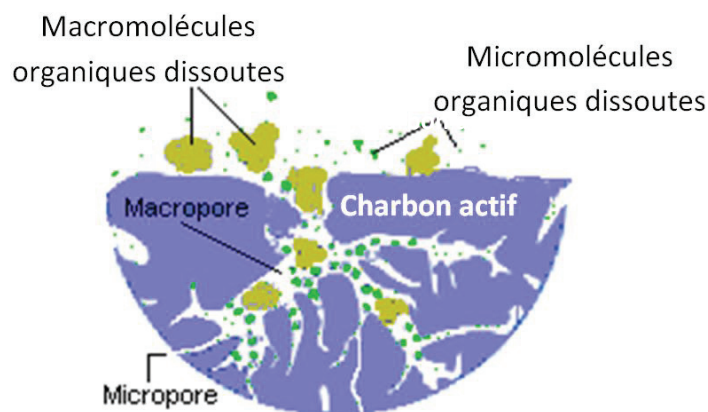


Figure 3-7 : structure d'un grain de charbon actif, adapté de [Culp G.L. 1974].

Plusieurs méthodes de régénération existent, selon la nature des impuretés piégées dans le charbon actif. La méthode de régénération la plus simple consiste à chauffer le charbon actif à très haute température (entre 900 et 1200°C), afin d'éliminer par oxydation les impuretés adsorbées sur le charbon [Le Cloirec 2003].

Une fois le traitement de l'eau achevé, celle-ci peut être rejetée dans le milieu naturel, sous réserve de respecter la législation. La solution concentrée en polluants pourra, quant à elle, être oxydée ou, en dernier recours, incinérée [Guibelin 2014].

3.2.1.2.3 L'oxydation avancée

L'oxydation, en général, consiste en un échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur. L'oxydant est une espèce capable de capter des électrons, le réducteur est réduit ou neutralisé par la perte d'électrons. On parle d'oxydation avancée lorsque l'oxydant utilisé est le radical hydroxyle, $\cdot\text{OH}$. C'est l'un des oxydants qui possède un potentiel d'oxydation les plus forts. En solution, il est donc très instable et peut oxyder la plupart des molécules avec une cinétique de réaction très rapide. *In fine*, les éléments oxydés sont minéralisés par la formation d'eau, de dioxyde de carbone et éventuellement de sels minéraux. Il existe différentes méthodes pour former ce radical hydroxyle, la plus répandue étant l'utilisation du peroxyde d'hydrogène qui sous l'effet de la lumière UV se décompose en deux molécules de radicaux hydroxyles. L'action des radicaux hydroxyles est illustrée sur un exemple de schéma réactionnel, figure 3-8, présentant la dégradation du méthanol [Bolton et al. 1994]. Le composé organique, R est oxydé par le radical $\cdot\text{OH}$, celui-ci devient alors un radical $\text{R}\cdot$ et peut réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau pour former un alcène. On peut voir que la minéralisation dans ce cas simple nécessite plusieurs étapes successives de réactions radicalaires avec le radical hydroxyle et avec l'oxygène pour arriver finalement à produire de l'eau et du dioxyde de carbone. Il est à noter que la présence de bicarbonate dans l'eau peut rendre complètement inefficace l'action des radicaux hydroxyles qui sont alors neutralisés.

Quelques exemples de procédés de formation des radicaux hydroxyles sont listés ci-dessous :

- Procédés fenton : l'action du fer ferrique, Fe^{3+} sur le peroxyde d'hydrogène permet la formation de radicaux hydroxyle et de fer ferreux Fe^{2+} . L'inconvénient principal de ce procédé est la formation de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.
- Procédés d'ozonation : l'ozone est formé à partir du dioxyde d'oxygène sous un champ électrique intense. L'ozone est lui-même un oxydant, étant fortement instable, il peut se décomposer dans l'eau et former des radicaux dont le radical hydroxyle.
- Procédés photochimiques : on utilise en général dans ce type de procédé des lampes UV dans le réacteur, pour produire *in situ* les radicaux hydroxyles, mais des études ont également permis de montrer que l'utilisation de l'énergie solaire comme sources lumineuses peut également déclencher le processus de formation des radicaux hydroxyles [Malato et al. 2009], [Blanco et al. 2009], [Byrne et al. 2011]. Cela permet d'avoir un procédé avantageux sur le plan économique [Comninellis et al. 2008].

Il existe d'autres procédés de formation des radicaux hydroxyles que nous ne détaillerons pas ici, tels que les réactions d'oxydation sonochimique et électrochimique [Zaviska 2009], [Hermosilla 2014].

L'action des radicaux hydroxyles s'explique le plus fréquemment par les mécanismes réactionnels suivants :

- Arrachement d'atome d'hydrogène : l'attaque du radical $\cdot OH$ sur un composé organique quelconque R, forme un radical $RH \cdot$ et une molécule d'eau, par arrachement d'un atome d'hydrogène à ce composé. On dit que le produit est oxydé.
- Addition électrophile : le radical $\cdot OH$ peut également s'ajouter au composé organique R et former un produit radical hydroxylé, $ROH \cdot$.

Dans les deux cas, les réactions s'enchaînent soit avec un autre radical (réaction de terminaison), soit avec un autre oxydant (réaction de propagation).

L'oxydation catalytique à l'air humide consiste à faire buller de l'air dans la solution à température et pression élevées. L'oxydation étant exothermique, l'énergie libérée par la destruction des polluants permet de maintenir le mélange réactionnel à température ce qui rend le procédé auto-thermique et donc très rentable si l'effluent traité dépasse un certain seuil de DCO. Typiquement, ce seuil est de l'ordre de $DCO=20 \text{ gO}_2/\text{L}$.

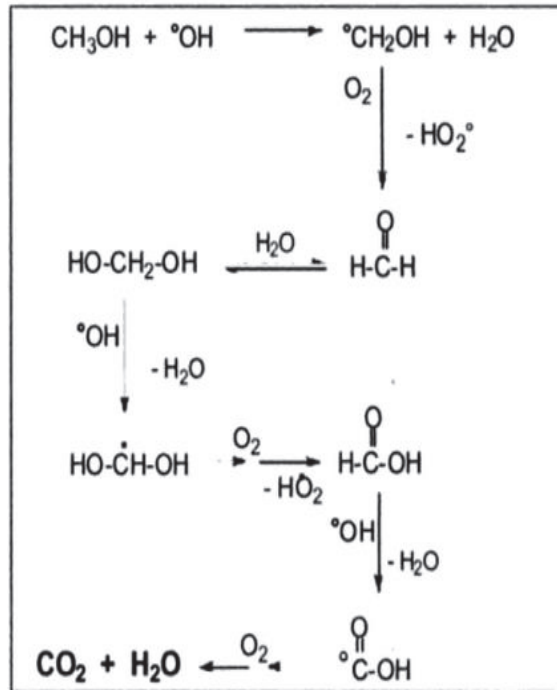


Figure 3-8 : schéma de la dégradation du méthanol d'après [Bolton et al. 1994]

3.2.1.2.4 L'incinération : le dernier recours

La part de l'incinération en France est très importante contrairement à d'autres pays comme le Canada par exemple. En effet, le parc français est composé de 127 incinérateurs d'une capacité d'accueil de 15,4 millions de tonnes de déchets par an. L'incinération représentait 34% du mode de traitement des déchets en 2006. L'origine des déchets des centres d'incinération vient principalement des ordures ménagères et un quart provient des industries. Cette tendance est toutefois à la baisse selon les sources de l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie), comme l'indique le graphique ci-dessous (figure 3-9).

Pour que l'incinération soit rentable, les déchets incinérés doivent avoir un pouvoir calorifique important ce qui dépend de la nature même des composés et dans le cas des déchets liquides, de la concentration de la solution. Plus le pouvoir calorifique du déchet est important plus sa combustion sera facile, l'apport énergétique nécessaire étant plus faible.

La combustion repose sur la fameuse règle du triangle de feu. Trois éléments sont nécessaires : un comburant (l'oxygène de l'air), un combustible (les déchets) et enfin une énergie d'activation (chauffage des déchets à haute température). Il existe plusieurs technologies d'incinérateur, ceux qui peuvent accueillir des déchets liquides sont les incinérateurs à four rotatif, vertical à étages ou à lit fluidisé.

Le principe de fonctionnement des incinérateurs reste le même quel que soit la technologie employée, les déchets sont introduits dans le four, chauffés à une température minimale de 600°C, pour éviter la formation de dioxines, et maximale de 1200°C. On introduit de l'air en excès pour garantir une combustion complète des déchets et éviter la production de gaz toxiques comme le monoxyde de carbone. La vapeur d'eau générée par la combustion peut

être valorisée par la formation d'énergie via une turbine ou servir pour le chauffage des habitations via le passage à travers des échangeurs de chaleurs.

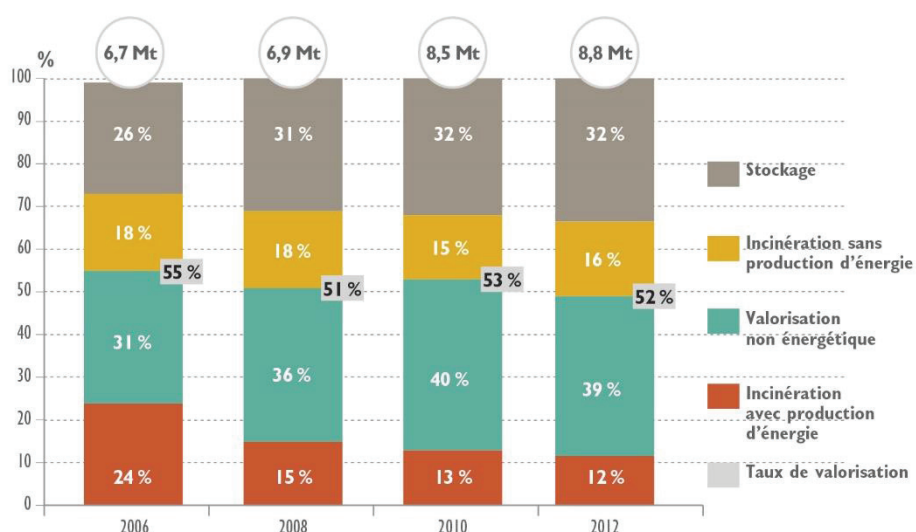


Figure 3-9 : part des quantités de déchets dangereux traités par mode de traitement [ADEME 2015].

Les mâchefers, résidus de combustion, sont ensuite déchargés de toute présence de métaux et analysés. S'ils sont conformes aux normes, ils pourront servir à la construction de route, sinon ils seront enfouis dans des zones de stockage. Quant aux fumées de combustion qui peuvent contenir des gaz nocifs pour la santé tels que les dioxines et les vapeurs d'acide sulfurique, elles sont traitées notamment avec de la chaux et des filtres à charbon actif. L'effet pervers du traitement des fumées est qu'il peut de nouveau générer de l'eau polluée qu'il faudra encore traiter. Les résidus générés sont finalement stockés dans des zones de stockage. L'incinération permet de réduire le volume de déchets mais elle est également responsable de dégagement de gaz à effet de serre ; c'est pour cette raison qu'elle est parfois fortement décriée par les habitants. En moyenne, le coût de l'incinération est de 100€ TTC par tonne de déchets [ADEME 2011].

Dans la pratique, si le coût lié au traitement des effluents industriels est élevé, on préférera l'incinération de celui-ci. L'incinération n'est économiquement avantageuse que pour des effluents fortement concentrés. Ainsi, c'est la raison pour laquelle le couplage avec un procédé de congélation est défendu afin de réduire les coûts de traitement.

Pour synthétiser, nous avons regroupé les avantages et les inconvénients des procédés que nous venons de détailler dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 : récapitulatif des procédés usuels de traitement de l'eau, avantage/inconvénient.

Procédé	Avantages	inconvénients
Procédés membranaires	Faible coût de fonctionnement	- Coût de maintenance important - Lavage des membranes, génère de la pollution
Adsorption sur charbon actif	Faible coût de fonctionnement	- Charbon actif coûteux - Régénération des membranes génère de la pollution
Oxydation avancée	Proche du zéro rejet	Production de radicaux libre coûteuse
Incinération	Procédé universel	Couteux pour les effluents faiblement concentré

3.2.2 Le traitement de l'eau par congélation (freeze concentration) : l'état de l'art

Ce procédé permet de produire une eau purifiée et une solution concentrée en impuretés. En termes d'application, il est donc à rapprocher des procédés de traitement/séparation secondaires de distillation ou de filtration. Il possède de nombreux avantages et apparaît, dans certains cas, comme étant le plus adapté, notamment pour l'élimination des impuretés dissoutes [Lorain 2000].

Les principaux avantages du procédé de congélation sont les suivants :

- Procédé souple qui s'adapte à tous les effluents
- La glace est un très bon moyen de stockage d'énergie [Egolf 2008], [Saito 2002]
- Le coût énergétique de fonctionnement est faible par rapport aux procédés de distillation. En effet, la chaleur latente de fusion de l'eau est plus faible que celle nécessaire à son évaporation
- Maintenance plus aisée qu'avec la technologie d'osmose inverse, très sensible au colmatage.
- Aucun ajout de produits chimiques n'est nécessaire pour purifier l'eau, la cristallisation en milieu fondu est considérée comme un procédé « vert » [Ulrich 2004], même si certains auteurs admettent que l'ajout de coagulant pourrait améliorer l'efficacité du procédé [Halde 1980].

3.2.2.1 Où en est la recherche ?

L'idée de traiter de l'eau par congélation n'est pas nouvelle, les premières publications ou communications lors de congrès datent des années 70 [Ziering 1973]. Cette technologie n'est toutefois pas assez explorée, pour cause on lui reproche souvent son faible rendement. Nous tâcherons dans ce paragraphe de retracer l'historique de cette technologie et de mettre en évidence les motivations de ces travaux de thèse.

Parmi les précurseurs dans la littérature, nous pouvons citer les travaux de **[Halde 1980]** à titre d'exemple. Ces travaux envisagent le traitement de solutions et de suspensions diverses, avec un procédé simple : il s'agit d'un tube plongé progressivement dans une cuve dont la température de refroidissement est contrôlée par un bain thermostaté, la croissance de la couche de glace s'effectue de bas en haut au fur et à mesure de l'immersion du tube dans la cuve. Ainsi, l'auteur permet de mettre en évidence le rejet du soluté à l'interface et le piégeage d'impuretés au sein de la couche cristalline, décrit comme étant un phénomène complexe qui dépend de plusieurs facteurs : l'agitation de la suspension, la vitesse de congélation, la taille des molécules ou particules et la concentration en impuretés. En revanche, le procédé utilisé est inadapté à une extrapolation à l'échelle industrielle. Les principaux phénomènes sont néanmoins posés et l'évidence de l'effet de l'agitation sur le rendement de purification est mise en avant, orientant ainsi les perspectives de ces travaux. Puis, grâce au développement des technologies de cristallisation en milieu fondu dans l'industrie **[Klein et al. 1994]**, l'adaptation de ces mêmes procédés dans le cas du traitement des effluents est envisageable. D'ailleurs, de plus en plus de sociétés mettent en avant l'efficacité du traitement de l'eau par congélation ; nous citerons des exemples dans le paragraphe suivant. Tout d'abord, nous allons citer quelques exemples de travaux dans la littérature qui ont fait suite aux travaux de Rolf Halde jusqu'à nos jours. Bien évidemment, la liste ne sera pas exhaustive, le but étant de faire le point sur les technologies utilisées ainsi que l'influence des facteurs étudiés sur la pureté du solide final obtenu.

a) Le traitement de l'eau en mode statique :

En mode statique, la cristallisation est forcée de la cristallisation sur paroi froide. Dans ces procédés, le fluide à traiter est stagnant, il est uniquement soumis à des mouvements dus à la convection naturelle et solutale **[Reinhart 2006]**. La convection naturelle est la cause de la poussée d'Archimède, le fluide le moins dense s'élève, sous l'effet de la température, créant ainsi le mouvement des couches adjacentes. La convection dite solutale est due aux gradients de concentration qui induisent des différences de masse volumique et par suite génèrent des mouvements du fluide. Les auteurs qui ont opté pour le mode statique défendent la compétitivité économique **[shirai 1998]** et la mise en œuvre aisée. En statique, la concentration en impuretés dans le solide final obtenu est toujours plus élevée par rapport au mode dynamique, car la concentration à l'interface est plus élevée, ce profil est tracé sur la Figure 3-10. Le transfert de matière est donc gêné par cet écran et entraîne l'incorporation de poches de solutions concentrées dans le solide en croissance **[Guardani 2001]**. Néanmoins, cela peut dépendre du type d'impureté. En effet, **[Xiaobin Jiang 2012]** ont mis en évidence l'effet de la nature de l'impureté sur l'efficacité de la séparation et propose une combinaison des deux modes statiques et dynamiques pour coupler leurs avantages. La comparaison peut être également faite par le biais de modèles **[Jiang 2012]** couplés avec des résultats expérimentaux **[Guardani 2001]**.

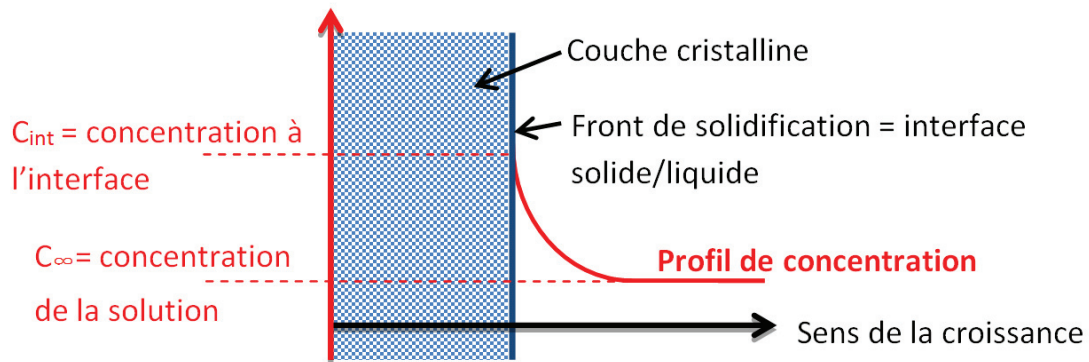


Figure 3-10 : profil de concentration dans la solution, en mode statique.

b) Le traitement de l'eau en mode dynamique :

Ces technologies permettent à l'effluent traité d'être en mouvement, soit en utilisant des agitateurs [Shirai 1998], soit par bullage d'air [Shirai 1999, Rich 2012], soit par l'utilisation de pompes de recirculation [Jusoh 2008], comme pour le cas de la méthode du film tombant [Müller et Sekoulov 1992]. Les auteurs de cette méthode ont étudié le traitement d'une eau municipale contenant des boues activées avec deux procédés. En cuve agitée, la croissance de la glace s'effectue alors sur deux plaques situées de part et d'autre de l'agitateur. En film tombant, l'effluent est re-circulé à l'aide d'une pompe vers le haut du dispositif où un film s'écoule sur les deux plaques. Ainsi, leurs travaux montrent que dans la cuve agitée, l'agitation joue un rôle primordial sur le rendement de purification mis en évidence par le traitement d'effluent de différents volumes et par l'arrêt de l'agitation. En revanche, le film tombant permet de s'affranchir de ce phénomène et d'avoir des conditions hydrodynamiques identiques proches du front de solidification, quel que soit le volume à traiter. Dans ce cas, plusieurs étages de congélation peuvent être mis en œuvre dans les mêmes conditions hydrodynamiques conduisant aux mêmes performances pour chaque étage.

L'utilisation de l'agitation par bullage d'air serait quant à elle motivée par son coût, plus économique que l'utilisation de pompe [Shirai 1999]. Enfin, la mise en mouvement de la solution par l'utilisation d'agitateur, permet dans certains cas de s'affranchir de l'étape d'ensemencement à condition de travailler avec des nombres de Reynolds élevés [Shirai 1998] et de réduire la formation de dendrite car la convection forcée du liquide entraîne leur fonte [Jusoh 2009]. L'agitation de la solution à traiter peut aussi être effectuée de façon originale. Ainsi, le procédé utilisé par [Lorrain 2000] est une adaptation d'un évaporateur rotatif, où la mise en mouvement de la solution est due à la rotation du ballon dans une solution refroidie par un bain. Dans certains cas, c'est la couche cristalline qui est mise en mouvement moyennant un dispositif particulier comme le tambour de couette [Gay 2003]. On crée alors une force de cisaillement entre le front de solidification et le milieu fondu.

Egalement, à une échelle pilote, il existe la technologie du tapis roulant qui sera développée plus loin ainsi que celle de l'échangeur de type serpentin [Jusoh 2009]. Le schéma de ce dernier procédé est illustré Figure 3-11. Dans ce procédé, la croissance de la couche cristalline a lieu à l'intérieur du tube de façon concentrique interne (cf. Figure 3-12). Le serpentin est

constitué de plusieurs tronçons raccordés par des brides, et peut être allongé, si nécessaire, pour traiter de plus grands débits.

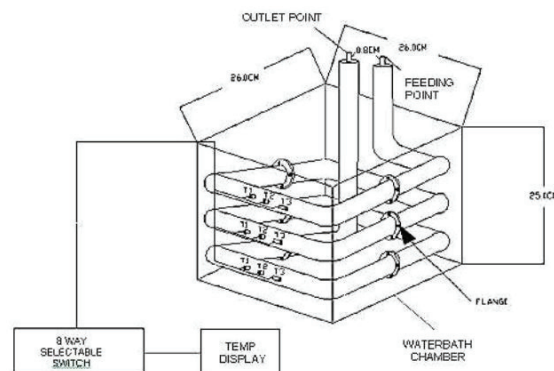


Figure 3-11: schéma du procédé de type échangeur serpentin [Jusoh 2009]

c) Le traitement de l'eau par cristallisation en suspension

Les procédés de congélation peuvent également conduire à la formation de cristaux de glace en suspension. Ces suspensions sont obtenues grâce à un ensemencement qui permet d'éviter le dépôt sur la surface froide ou en raclant le dépôt formé sur la surface froide. Dans les deux cas, les cristaux de glace, en suspension dans la saumure, sont ensuite lavés et fondus respectivement dans des colonnes de lavage et de fusion. La pureté du solide en cristallisation en suspension est plus élevée, car la surface d'échange entre le solide et la solution est plus grande et l'interface solide liquide constamment renouvelée, l'incorporation d'impuretés est donc minimisée. Elle est, malgré tout, encore moins répandue que la cristallisation discontinue sur paroi froide. En effet, les étapes post cristallisation rendent la mise en œuvre du procédé de traitement plus complexe ([Rousseau 1980] et [Matsuoka 1996]).

d) Les facteurs étudiés :

Quel que soit le type de fonctionnement employé, les études ont toujours pour objectif de mettre en évidence l'impact de différents facteurs, sur la concentration finale du solide à purifier. On utilise parfois un coefficient, dit coefficient de partage, K_{eff} pour caractériser l'efficacité de la séparation. Ce coefficient est défini comme le rapport de la concentration de la couche cristalline en fin d'opération C_s , sur la concentration initiale en impureté C_0 :

$$K_{eff} = \frac{C_s}{C_0} \quad \text{Équation 3-6}$$

- Influence de la concentration de la solution à traiter

Les études montrent que plus la concentration en impuretés de la solution à traiter est importante, plus le rendement de purification est faible. Ceci vient du fait que la couche cristalline piège pendant sa croissance de la solution sous forme de poches ou de joints de grains. Plus la concentration de la solution est élevée, plus la concentration de ces zones impures le sont. Dans certaines études, ces effets sont recherchés, c'est le cas de la solidification des alliages de métaux. Mais dans le cas où la purification est visée, ce piégeage est à minimiser lors de la cristallisation et/ou à corriger lors du ressuage. La concentration de la solution a aussi un effet sur la vitesse de croissance : plus la concentration locale est élevée, plus la vitesse de croissance devient faible. Ainsi, l'avancement du front de solidification est ralenti par un transfert de matière lent. Cela est d'autant plus vrai en mode statique.

- Influence de l'ensemencement

Les travaux de [shirai 1999] permettent de bien mettre en évidence l'influence de l'ensemencement sur la pureté finale du solide obtenu. Trois méthodes sont explorées : la première sans ensemencement, la deuxième en introduisant des billes d'eau solide de 1mm de diamètre avant d'atteindre la température de cristallisation, et la troisième au cours de laquelle l'ensemencement s'effectue par la formation d'une pré-couche de glace sur la paroi avec de l'eau pure. Cette dernière méthode permet d'obtenir de meilleurs résultats de rendement de purification ; en outre, elle évite la corrosion du support de congélation dans le cas de produit corrosif. De façon générale, l'ensemencement évite de devoir recourir à la nucléation. La nucléation requiert en effet d'atteindre un fort sous-refroidissement, qui entraîne ensuite une croissance rapide et la formation de dendrites, favorisant alors l'incorporation d'impuretés sous formes de poches de solution entre ces dendrites. Pour atteindre des rendements de purification élevés, il est donc difficile de se passer de cette étape d'ensemencement. Comme l'indiquent les travaux de [shirai 1999], la concentration en impuretés est divisée par 10 grâce à cette étape.

- Influence de la température initiale de la solution

Rich [Rich 2011] a montré qu'il était essentiel que les températures initiales, appliquée côté glace et côté solution, soient telles que l'équilibre soit réalisé à l'interface glace/solution au début de l'opération. Si la température est trop basse, la croissance initiale est en effet trop rapide et favorise la formation de dendrites, dont on vient de voir les conséquences. A l'inverse, si cette température est trop élevée, elle peut carrément occasionner la fusion de la couche de semence. On perd alors l'intérêt de l'ensemencement.

- Influence de la vitesse de croissance et de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement de la paroi froide est intimement liée à la vitesse de croissance du solide. En effet, la température du fluide de refroidissement a un impact direct sur la température de l'interface. On notera que la couche cristalline en formation se comporte comme un isolant et peut alors tendre à ralentir la croissance [Jung 2008]. Par ailleurs, les

gradients thermiques qui s'établissent en mode stagnant et dynamique sont différents et affectent évidemment la vitesse de croissance [Guardani 2001]. Enfin, plus la vitesse de croissance est grande, plus la couche cristalline incorporera d'impuretés pour les raisons déjà évoquées précédemment (front de solidification instable et formation d'une glace de plus grande porosité avec incorporation d'impuretés dans le solide).

- Influence de l'agitation

L'agitation permet de produire une glace de plus grande pureté en renouvelant le liquide à l'interface. Ceci a pour effet d'homogénéiser la concentration de la solution et de diminuer la concentration en impureté à l'interface, causé par le rejet du soluté lors de la croissance. Cependant, l'agitation rajoute un coût de fonctionnement non négligeable. Toutefois, pour que le procédé soit économiquement compétitif, une alternative avec une agitation par intermittence peut être proposée. L'effet « secondaire » est que dans certains cas, l'arrêt de l'agitation peut provoquer des bouchages ou la formation de dendrites faisant chuter le rendement de production et de purification.

- Influence de la nucléation et du support de nucléation

La nucléation est l'une des étapes clés dans l'efficacité de séparation. En effet, en l'absence d'ensemencement, la nucléation primaire n'apparaît que pour des degrés de sous-refroidissement élevés. Ceci a pour conséquence une croissance rapide et non contrôlée des premiers cristaux. Cette croissance, généralement de type dendritique, entraîne la chute de l'efficacité de séparation. Afin de limiter le degré de sous-refroidissement, on peut modifier certains paramètres pour réduire la largeur de la zone métastable, comme par exemple la nature du matériau servant de support de nucléation. Les travaux de [Haasner 2001] ont mis en évidence que la modification des propriétés de surface du support de nucléation peut réduire la tension interfaciale entre le germe et le support de nucléation et donc diminuer l'énergie d'activation nécessaire à la formation des germes. Une amélioration de l'efficacité de séparation est ainsi constatée.

e) Croissance de la couche cristalline, Quelle direction ?

Nous venons de voir que pour des raisons de conduite plus aisée du procédé, les auteurs ont la plupart du temps fait le choix de la cristallisation sur paroi froide. Selon le procédé utilisé, la croissance de la glace est alors imposée par la géométrie du support. Deux géométries existent, la paroi plane, orientée selon différents angles [Tetsuo 2002] et la paroi cylindrique, sur laquelle la couche cristalline peut croître de façon concentrique interne ou externe. Dans le cas d'une croissance concentrique interne, la surface de la couche cristalline diminue avec la croissance, c'est l'inverse dans le second cas (figure 3-12). Quelles sont les avantages et les inconvénients de ces différentes techniques ?

Pour la croissance sur paroi cylindrique, les flux de chaleur surfaciques peuvent jouer un rôle non négligeable sur la purification de la glace [Le Page Mostefa 2012]. En effet, pour un flux de chaleur entrant identique et une épaisseur de couche cristalline identique, le flux de chaleur surfacique sera plus important pour la croissance concentrique interne (surface externe la plus petite) que pour la croissance concentrique externe. Cela a pour effet d'améliorer l'étape de ressuage dans le cas de la croissance concentrique interne.

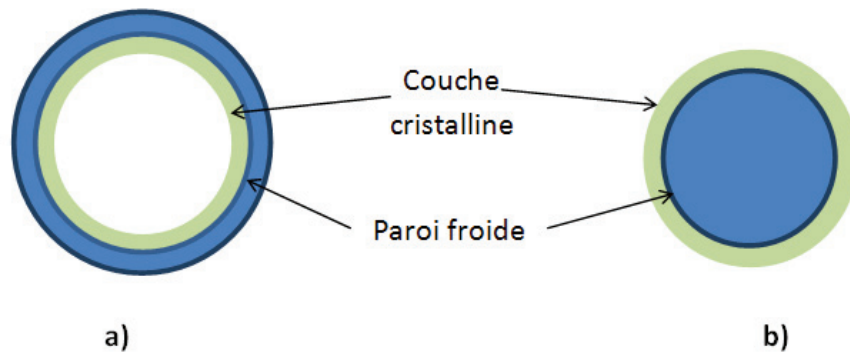


Figure 3-12 : illustration de la croissance de la couche cristalline concentrique interne a), et externe b).

f) Après la cristallisation ?

Une fois la couche cristalline formée, des traitements de lavage post-cristallisation peuvent être ajoutés afin d'augmenter le rendement de purification. Le lavage peut être effectué de façon classique en utilisant des colonnes de lavage, ce qui rajoute des coûts d'investissement supplémentaires, mais il est toutefois indispensable pour les cristallisations en suspension ou les cristallisations sur paroi froide avec raclage régulier de la couche cristalline formée.

Dans le cas de la cristallisation sur paroi froide, il est également possible d'effectuer les opérations de lavage en utilisant une seule et même installation, uniquement. Il existe deux méthodes de lavage, le *sweating* ou ressuage et la *diffusion washing* ou lavage par diffusion [Wangnick 1994, Myasnikov 2003]. Dans le premier cas la température de la paroi froide est augmentée, entraînant un gradient thermique dans la couche cristalline, ce qui aura pour effet de refondre partiellement les zones ou canaux contenant et avoisinant les impuretés. Celles-ci, sous l'effet de la gravité s'écoulent le long de la couche cristalline ; le processus est donc conduit par le transfert thermique. Le lavage par diffusion consiste à mettre en contact la couche cristalline formée avec un fluide pur à la bonne température pour d'une part éviter la fonte des cristaux et d'autre part éviter la cristallisation du liquide sur la couche cristalline. Dans ce cas, la purification se fait par différence de concentration, les impuretés présentes dans la couche cristalline migrent vers le liquide de lavage, la purification est donc régie par les gradients de concentration.

3.2.2.2 Le traitement de l'eau par congélation à l'échelle industrielle

Nous venons de voir que le traitement de l'eau par congélation possède de nombreux avantages et dispose de plusieurs technologies de mise en œuvre. La cristallisation en milieu fondu est très largement utilisée et se développe rapidement grâce à de nombreux procédés [Klein 1994]. Cependant, de tels procédés sont très peu utilisés dans le milieu industriel pour le traitement de l'eau.

Dans cette partie nous tenterons de faire une synthèse des procédés utilisés à l'échelle industrielle pouvant servir au traitement de l'eau par congélation. Nous parlerons notamment du procédé Proabd® [Lassiaz 1992] car ce travail de thèse utilise cette technologie, ainsi que le procédé concurrent, le procédé Sulzer.

a) Le raffineur Proabd® [Arkenbout 1995, Klein 1994] :

Le procédé Proabd®, dont la société BEFS technologies SA fut dépositaire du brevet [Lassiaz 1992], est depuis 2012 la propriété de la société Solios chemical. Elle le commercialise sous le nom de Proabd® MSC (Melt Static Crystallization). Il est vendu comme un procédé clé en main de séparation. Le brevet initialement déposé en 1992 est en fait une invention d'un procédé de traitement des eaux ammoniacales, une des étapes du traitement consiste à cristalliser l'eau pour la débarrasser de ces impuretés. On retrouve dans le brevet les étapes de cristallisation, égouttage et ressuage, réalisées dans un seul et même dispositif, le raffineur. Le procédé fonctionne en statique. A l'intérieur du raffineur a lieu la cristallisation sur les parois externes de tubes ou de plaques refroidies [Arkenbout 1995].

L'ensemble de l'installation promet une eau de pureté de l'ordre de 99,99% avec un coût énergétique avantageux. La Figure 3-13 est un schéma de principe de fonctionnement de l'unité de cristallisation. Le raffineur (bloc 52, Figure 3-13) permet d'effectuer les étapes de cristallisation, égouttage et ressuage. Puis les différents rejets sont stockés dans des cuves différentes selon leur degré de pureté. Ainsi, le liquide égoutté est stocké dans la cuve 54, les eaux de lavages en 57, les eaux très fortement concentrées en 63 en vue de leur utilisation dans une autre unité d'opération et enfin l'eau purifiée est stocké dans le réservoir 59 jusqu'à son acheminement vers la sortie 10 pour être rejetée ou recyclée.

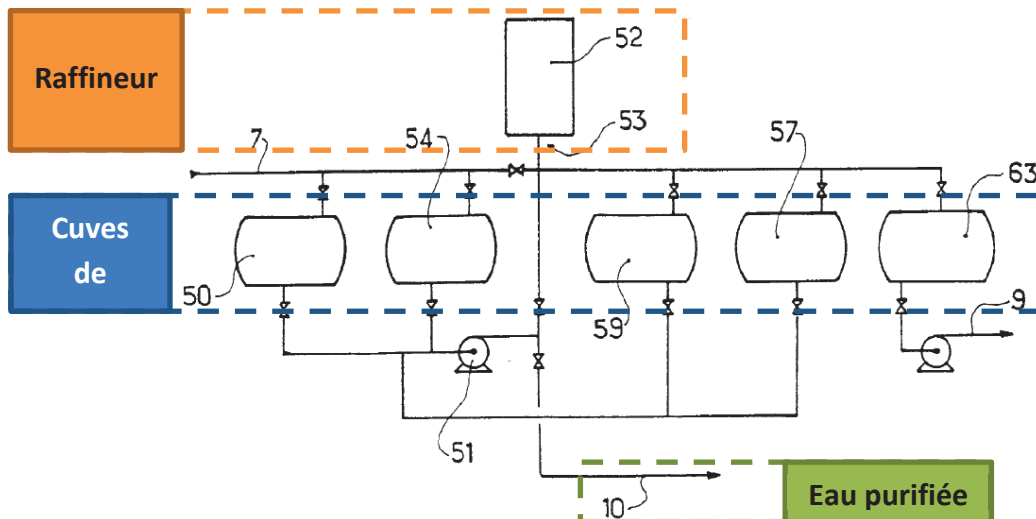


Figure 3-13 : schéma de l'installation du raffineur Proabd [Lassiaz 1922].

b) Les procédés de cristallisation Sulzer

Cette société possède plusieurs procédés de cristallisation, en statique en film tombant et en suspension. Nous allons détailler les technologies en film tombant et en statique.

Le procédé en film tombant consiste en un échangeur tubulaire dans lequel la cristallisation a lieu sur la surface interne des tubes. Le liquide de refroidissement ainsi que le milieu fondu ruissellent de part et d'autre de la paroi qui sert de support à la cristallisation. Dans le fond de l'échangeur, un réservoir sert à stocker le milieu fondu qui est re-pompé en haut du dispositif, comme illustré dans la Figure 3-14 b).

Le procédé en statique (Figure 3-14 a) est une cuve rectangulaire dans laquelle sont installées des plaques, dont la technologie est très proche de celle des échangeurs à plaques. Ces plaques sont refroidies et immergées dans la solution à traiter. Pour les deux procédés, des étapes post-cristallisation sont effectuées tel que le ressuage.

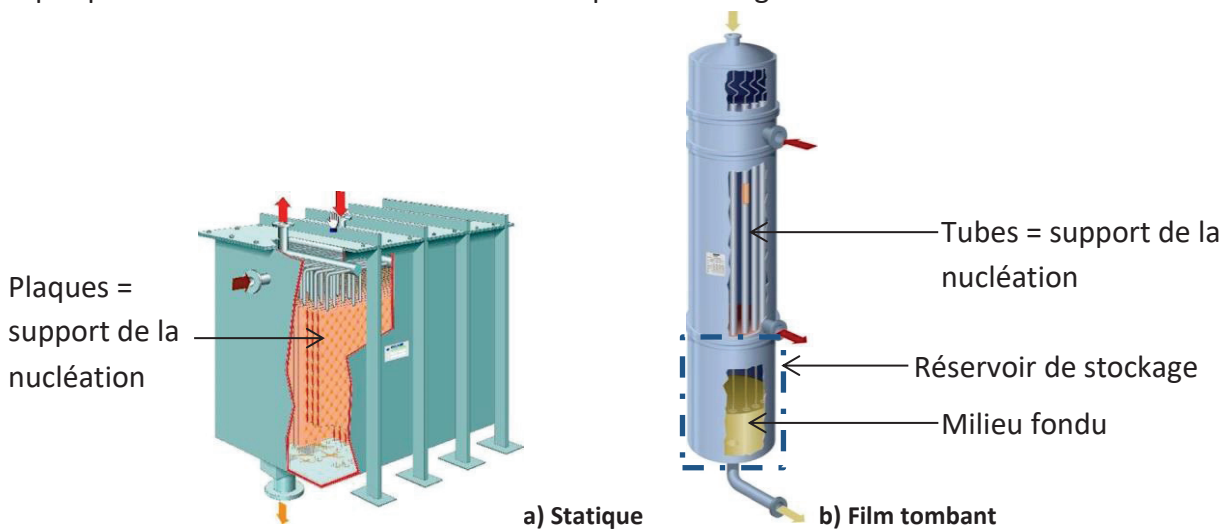


Figure 3-14 : schéma technique des procédés Sulzer (Source : site de Sulzer Chemtech Ltd).

Les deux procédés présentés sont des procédés discontinus. Pour augmenter les rendements de production, un procédé en continu doit être mis en œuvre : c'est le cas des technologies que nous allons maintenant montrer avec l'exemple du procédé Bremband.

c) Le procédé Bremband [Hünenken I. et al. 1991]

La Figure 3-15 présente un schéma du procédé Bremband [Ulrich 2013a]. Le tapis roulant, support de nucléation, est une bande en acier refroidie en différents tronçons permettant d'avoir un profil de température le long de la bande (section 1 à 4 sur la Figure 3-15).

Le procédé fonctionne en continu, la solution à traiter est préalablement refroidie dans la cuve 1 puis distribuée sur partie haute du tapis roulant. Au fur et à mesure que la solution s'écoule sur le tapis, sa concentration augmente, la température de la bande diminue pour continuer la cristallisation du solvant. La solution concentrée s'écoule dans la cuve 2 et le solide pur est raclé et fondu dans la cuve 3. Les solutions récupérées dans la cuve 2 ayant un point de cristallisation très bas peuvent être distribuées sur la partie basse du tapis roulant, la température étant plus froide sur ce tronçon, afin d'être également traitée. On peut enfin envisager plusieurs étages de cristallisation si la pureté finale du produit n'est pas satisfaisante. Dans ce cas, le produit final obtenu est ramené à la position de l'alimentation. La section de refroidissement 1) peut éventuellement permettre le ressuage de la couche cristalline en augmentant la température dans cette zone. L'inconvénient reste que le liquide de lavage pollué s'écoule sur les couches cristallines inférieures. On peut utiliser le produit final pour effectuer cette opération.

Ce procédé a l'avantage d'être économiquement plus compétitif que les procédés cités précédemment en particulier le procédé Sulzer en film tombant.

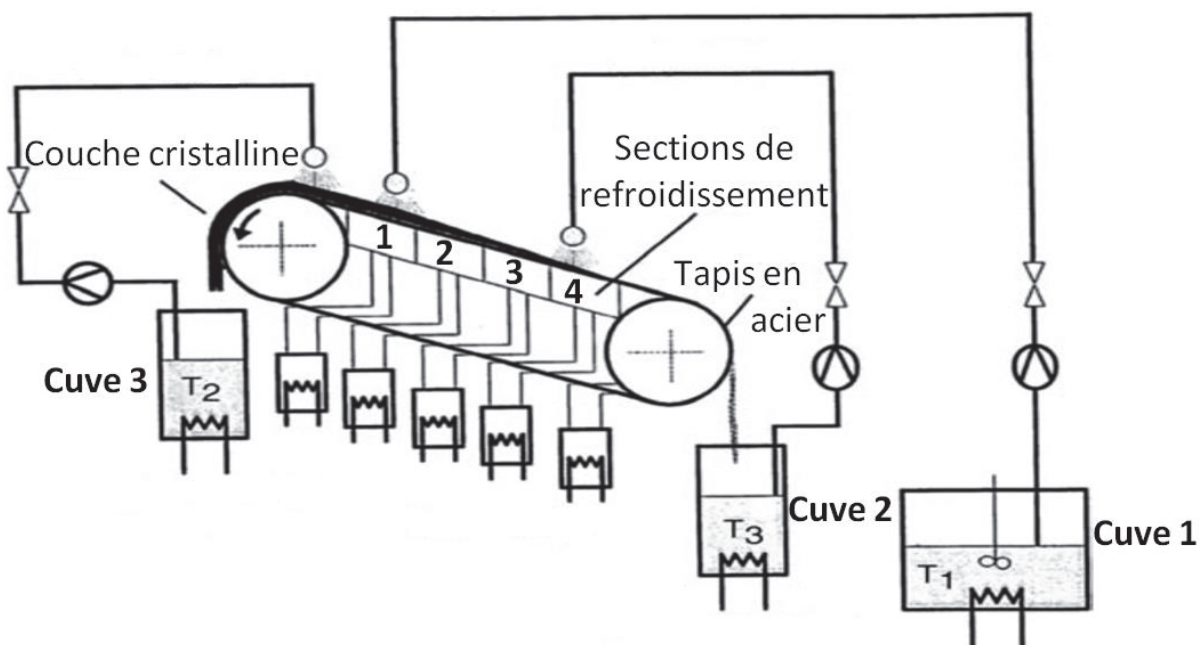


Figure 3-15 : le procédé Bremband [Ulrich 2013a].

c) Le procédé BASF

En 1985, la société BASF dépose un brevet [Wintermantelet al. 1985] sur une « méthode de séparation fractionnelle par cristallisation en milieu fondu », (traduit de l'anglais : method of separation by fractional crystallization from a liquid mixture). Le procédé BASF possède un mode de fonctionnement dynamique en tube plein (le terme de « flooding » est parfois employé dans la littérature).

Le procédé est composé de deux cristallisoirs montés en parallèle, numéroté 1 et 2 sur la Figure 3-16. Ces cristallisoirs sont des réacteurs tubulaires mono ou multi-tubulaire(s). La cristallisation se déroule selon le fonctionnement suivant : la solution à traiter est introduite via la conduite 7 et la pompe 5 achemine le flux vers les deux cristallisoirs, les vannes A et B sont alors en position fermée. La couche cristalline se forme alors sur les parois internes des tubes pendant que la solution circule continuellement en régime turbulent à une vitesse comprise entre 0,2 et 6 m/s. Lorsque qu'environ 80% de la solution est cristallisée, la solution concentrée est évacuée, la couche cristalline est lavée avec une solution contenue dans la cuve de stockage 4. Afin de récupérer le solide, on introduit dans l'échangeur 9 (vannes A et B ouverte, vanne C fermée) une solution chaude de même composition que le solide, permettant la fonte du solide. Les expériences de [Wintermantel et al. 1985] ont permis de montrer que la vitesse de croissance adéquate pour une bonne efficacité de séparation doit être comprise entre 0,05 et 0,5mm/min.

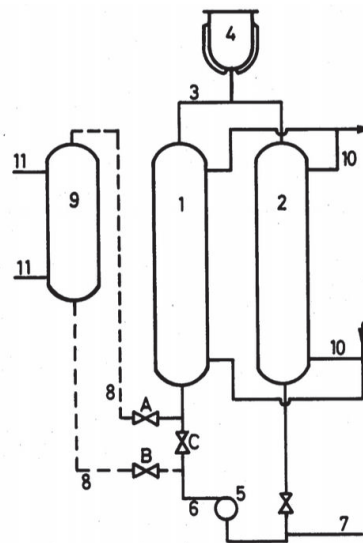


Figure 3-16 : procédé BASF [Wintermandel 1985]

Plusieurs composés purifiés avec cette technologie ont permis de mettre en avant l'efficacité de séparation de ce procédé, par exemple, la purification du α -naphtalène atteint 99,4 % massique à partir d'une solution à 97% massique.

Il est à noter que d'autres procédés sont disponibles dans la littérature [Myerson 2002], [Arkenbout 1995] et [Klein 1994]. De plus, nous nous sommes focalisés sur les procédés de cristallisation sur paroi froide mais il existe aussi à l'échelle industrielle des procédés en suspension, utilisés notamment pour des applications agroalimentaires, comme la concentration des jus de fruits.

3.3. La cristallisation : rappels fondamentaux

3.3.1 Force motrice de la cristallisation

Il convient de distinguer la cristallisation en solution de la cristallisation en milieu fondu. En effet, si toutefois les mécanismes de nucléation et de croissance sont les mêmes, la force motrice de la cristallisation est définie différemment. Il s'agit toujours, dans les deux cas, de la différence des potentiels chimiques du soluté dans la solution et celui du soluté à l'équilibre.

$$\Delta\mu = \mu - \mu^{eq} \quad \text{Équation 3-7}$$

Le potentiel chimique, comme nous l'avons vu au chapitre 1, s'exprime en fonction de l'activité et donc aussi avec la concentration molaire, par l'expression 3-8 suivante :

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{a}{a^{eq}}\right) \quad \text{Équation 3-8}$$

Cette force motrice est appelée sursaturation en cristallisation en solution et sous-refroidissement en cristallisation en milieu fondu.

Les données thermodynamiques sont, en général, indisponibles. C'est la raison pour laquelle la sursaturation est habituellement définie comme l'écart de concentration de la solution vis-à-vis de la solubilité, ΔC . En milieu fondu, c'est l'écart entre la température de la solution et la température d'équilibre, ΔT . Ces notions sont définies dans le tableau comparatif 3-2.

Tableau 3-2 : définitions simplifiées de la sursaturation en cristallisation en solution et en milieu fondu.

Type de cristallisation	En solution	En milieu fondu
ΔC ou ΔT	$\Delta C = C - C^{eq}$	$\Delta C = T - T^{eq}$
ΔC ou ΔT relatif	$\Delta C = \frac{C - C^{eq}}{C^{eq}}$	$\Delta C = \frac{T - T^{eq}}{T^{eq}}$

3.3.2 Nucléation

L'état cristallin d'un composé dépend d'une étape cruciale qui est celle de la nucléation. C'est pour cette raison que beaucoup de chercheurs se sont penchés sur l'étude de ce mécanisme. En effet, celle-ci sera responsable de la taille, de la structure, du polymorphisme, et de nombreuses caractéristiques du cristal. L'ensemble des travaux des pionniers Gibbs [Gibbs 1928], Tammann [Tammann 1898], Volmer [Volmer 1926], Frenkel [Frenkel 1946] et Turnbull [Turnbull 1949] entre autres, ont donné lieu à ce que l'on appelle aujourd'hui la théorie classique de la nucléation (CNT de l'anglais *Classical Nucleation Theory*). Du latin « nucleus », qui signifie noyau, la nucléation désigne l'apparition des premiers germes, nés du regroupement de plusieurs molécules. Gibbs sera le premier à établir par la thermodynamique les lois qui régissent l'apparition de ces germes. Pour ce faire, il indique que pour qu'un changement d'état s'opère au sein d'un milieu, une énergie de transformation intervient, qui portera son nom : c'est l'énergie libre de Gibbs, notée G. C'est en travaillant sur les équilibres liquide-vapeur, en étudiant l'apparition de gouttelettes de liquide dans une phase vapeur

sursaturée qu'il établira sa théorie. Par analogie, d'autres chercheurs ont appliqué ses entendements à la formation d'une phase solide dans un liquide, c'est le phénomène de cristallisation.

Cette théorie a pu être établie moyennant quelques simplifications par les hypothèses suivantes [McClements 2012], [Erdemir et al. 2009], [Gunton 1999], [Zhang et al. 2012] :

- Le germe est sphérique.
- Les propriétés physico-chimiques du germe sont identiques au solide, notamment ils ont la même masse volumique.
- L'interface germe/solution est nette et d'épaisseur nulle.
- La tension interfaciale du germe considérée correspond à la tension interfaciale d'un germe de surface plane et est indépendante de la taille du germe.
- Le germe se forme par addition des molécules une à une. Nous supposons que les chocs entre deux germes préexistants sont nuls. De même, la brisure de germes en deux ou plusieurs entités est nulle.
- La formation du germe n'influence pas les conditions du milieu environnant.
- Au sein du milieu il existe des germes de différentes tailles, représentés par une distribution constante. Cela revient à dire que la fréquence de nucléation est constante.

On distingue différents types de nucléation en fonction de la présence ou non de l'espèce à cristalliser. La nucléation est dite primaire en l'absence des cristaux de l'espèce, elle est secondaire lorsque la formation des germes a lieu en présence et à partir des cristaux de l'espèce.

3.3.2.1 La nucléation primaire homogène

La nucléation primaire homogène désigne la naissance d'un germe à partir des seules entités de l'espèce qui cristallise. Il est nécessaire de fournir une énergie, l'enthalpie libre de Gibbs pour former ce germe. Elle se compose de deux énergies antagonistes, l'enthalpie libre liée à la création du volume (négative) et l'enthalpie libre liée à la création de la surface (positive). En solution ou en milieu fondu, les molécules, appelées également monomères [Kashchiev 2000], se regroupent une à une jusqu'à une certaine taille de rayon critique, r_{crit} . A partir de cette taille, le germe peut se dissoudre si on lui enlève une molécule ou croître par ajout de molécules et devenir un cristal.

La figure 3-17, représente l'enthalpie de formation du germe, celle-ci présente un maximum, correspondant à r_{crit} . Au-delà de cette valeur, la croissance du germe est spontanée.

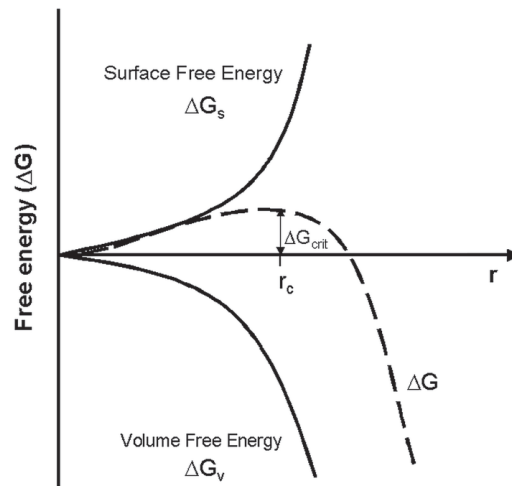


Figure 3-17 : enthalpie libre de formation d'un germe en fonction de sa taille [Mullin 1972].

En toute rigueur, la théorie classique de la nucléation n'est valable que dans le cas de la nucléation primaire homogène, seulement une adaptation de ce modèle pour la nucléation primaire hétérogène et pour la nucléation secondaire peut être établie.

3.3.2.2 La nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène est catalysée par la présence d'une impureté qui peut être de nature diverse : poussière, paroi, gaz dissous... Ainsi, l'énergie de formation du germe est réduite car pour un même rayon critique, le nombre de molécules nécessaire pour former un germe est moindre. L'énergie de formation du germe est proportionnelle à l'énergie de formation d'un germe de nucléation spontanée (i.e. nucléation primaire), voir équation 3-9. Ce facteur (équation 3-10) : dépend de l'angle de mouillabilité entre le germe et le support il varie de 0 à 1 (voir figure 3-18), pour un angle de mouillabilité de 180° , le facteur vaut 1 et on retrouve alors le cas de la nucléation primaire homogène.

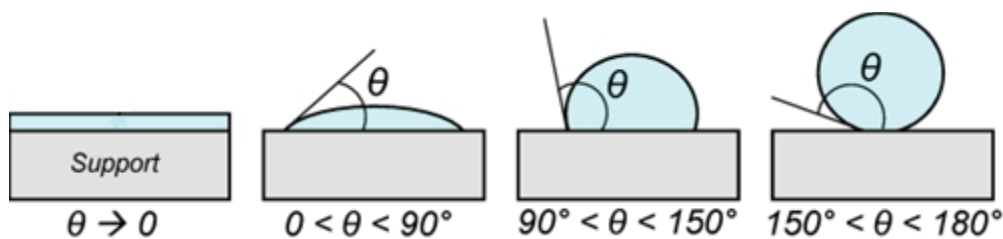


Figure 3-18 : angle de mouillabilité germe/solution d'après [Hamilton 2012].

$$\Delta G_{het} = \phi \Delta G_{hom} \quad \text{Équation 3-9}$$

$$\phi = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad \text{Équation 3-10}$$

3.3.2.3 La nucléation secondaire

La nucléation secondaire a lieu en présence des cristaux de l'espèce qui cristallise [Myerson 2002]. Il existe deux types de nucléation secondaire selon l'origine des germes secondaires.

- La nucléation secondaire de contact : les germes secondaires viennent du détachement de fragments solides suite à des chocs.
- La nucléation secondaire surfacique : les germes viennent de cristaux présentant des excroissances dendritiques ou des irrégularités de surface. Il est également possible qu'à l'interface solide/liquide le soluté soit mieux ordonné que dans le reste de la solution. Sous l'effet du cisaillement ces molécules ordonnées, ou des fragments dendritiques, se retrouvent dans la solution pour donner des germes de nucléation secondaire. La croissance anarchique des cristaux requiert de dépasser un certain seuil de sursaturation. Plusieurs autres théories existent. Elles sont notamment développées dans les références suivantes : [Mullin 1976], [Myerson 2002].

3.3.3 Nucléation sur paroi froide

La nucléation sur paroi froide s'apparente à de la nucléation primaire hétérogène, les premiers germes se forment à des endroits préférentiels du matériau, où résident des imperfections. Nous venons en effet de voir que cela permet de réduire l'énergie de formation du germe. Ils se forment ainsi des îlots de cristaux (voir Figure 3-19), ceux-ci vont croître tangentiellement à la surface de la paroi jusqu'à la recouvrir entièrement. Ce phénomène a été mis en évidence grâce aux travaux de [Qin et al. 2004] dans lesquels on observe la nucléation sur une paroi froide (acier inoxydable) d'une solution aqueuse sucrée. Ils proposent également la modélisation de la croissance de ces îlots par la fonction modifiée de Bessel, permettant ainsi de prédire la vitesse de croissance tangentielle.

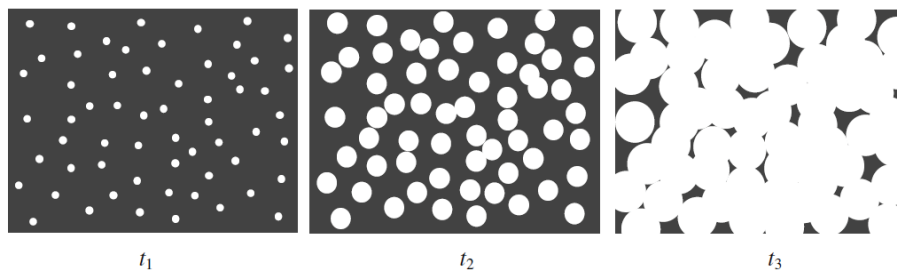


Figure 3-19 : représentation du mécanisme de nucléation-croissance sur paroi froide (en noir la paroi et en blanc les cristaux de glace). Au temps t_1 on a l'apparition des germes puis en t_2 et t_3 leur croissance [Qin et al. 2008].

3.3.4 Croissance

Lorsque le germe dépasse la taille critique, il croît. La croissance est caractérisée par la diffusion et l'intégration des molécules de soluté dans le réseau cristallin. Dans le cas de cristallisation en solution, la détermination de la vitesse de croissance est plus complexe que lors de la cristallisation sur paroi froide. En effet, dans le premier cas, la croissance dépend de la face considérée. Dans le second cas en revanche, en considérant une croissance homogène de la couche de glace, la vitesse de croissance est déterminée par le suivi de l'avancement du front de solidification en fonction du temps. Le processus se fait couche par couche. Les paramètres qui influencent la croissance sont nombreux mais en premier lieu, l'agitation, la sursaturation et/ou le sous-refroidissement sont les facteurs les plus influents sur la croissance cristalline du point de vue cinétique et thermodynamique.

3.3.4.1 Approche atomique des mécanismes de croissance

A l'échelle atomique, on admet d'après les travaux de Kossel et de Stranski [Kossel 1956] que la croissance cristalline se produit successivement par ajout d'unité de croissance. Selon Kossel, il existe trois sites d'accueil pour les unités de croissance. Schématisés sur la figure 3-20, on retrouve les sites de types A, positionnés sur une surface plane et ayant donc qu'une liaison avec les couches cristallines antérieures. L'attachement sur ce type de site de croissance est en général instable, l'unité de croissance peut se détacher à tout moment ou se déplacer vers un autre site de croissance. Le site C est situé sur une marche de croissance, l'unité de croissance qui s'y rattache forme deux liaisons avec la surface cristalline existante. Enfin les sites de type B, sont énergétiquement les plus favorables puisque l'unité de croissance est en contact avec trois surfaces.

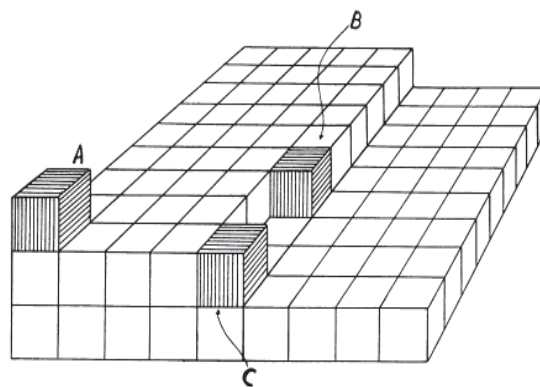


Figure 3-20 : site de croissance selon Kossel [Kossel 1956].

Si l'on comprend bien comment se fait la croissance à partir de ces trois sites de croissance, la question qui persiste est : comment s'est formée la première marche de croissance ?

On admet deux théories principales : la nucléation bidimensionnelle et la dislocation vis qui peuvent expliquer la formation de marche de croissance à partir d'une surface lisse.

- La nucléation bidimensionnelle :
 - Mécanisme mononucléaire

Un germe s'adsorbe sur une surface plane, et recouvre l'intégralité de la couche antérieure par croissance tangentielle. La croissance du germe est considérée grande devant la formation des nucléi, ainsi on admet que le recouvrement de la couche est instantané.

- Mécanisme polynucléaire

Pour le mécanisme mononucléaire on suppose au contraire que la vitesse de croissance du germe bidimensionnelle est lente, il faut donc plusieurs germes pour recouvrir la surface du cristal.

- Birth and spread

Enfin le modèle « birth and spread » représente le cas intermédiaire entre les deux modèles que nous venons de définir. On admet dans ce modèle la naissance d'un ou plusieurs nucléi sur la surface du cristal, mais également la naissance de nucléi sur une surface en croissance.

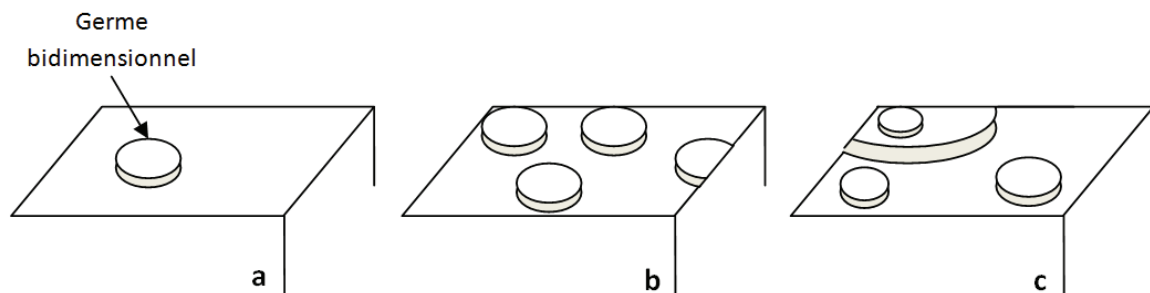


Figure 3-21 : croissance par nucléation bidimensionnelle, a mononucléaire, b polynucléaire, c "birth and spread".

Il est bien évident que les modèles de nucléation bidimensionnelle sont très limitants voire réducteurs. En effet, ces mécanismes peuvent avoir lieu pour de fortes sursaturations ou sous-refroidissements puisqu'ils nécessitent la formation de germes en continu. C'est ainsi que les modèles de croissance par dislocation ont été développés en premier lieu par Franck [Franck 1949].

- La dislocation vis

La dislocation est un défaut de croissance du cristal, elle permet de s'affranchir de l'évènement de nucléation bidimensionnelle. En effet, la dislocation explique la formation de marches à partir de la translation d'un plan du cristal, voir figure 3-22, celle-ci va croître par ajout d'unité de croissance créant ainsi une spirale.

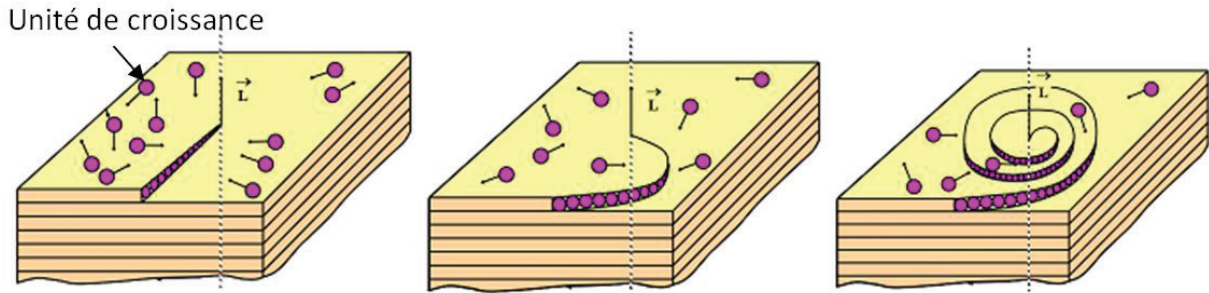


Figure 3-22 : mécanisme de croissance par dislocation [Mullin 2001].

3.3.4.2 Approche macroscopique des mécanismes de croissance

L'approche macroscopique consiste à considérer une phase solide et une phase liquide séparées par une interface. Cette approche s'apparente au modèle du film de transfert de matière. Dans le cadre de la croissance sur paroi froide, cette approche est suffisante puisque dans ce cas, la croissance est unidirectionnelle, la vitesse de croissance peut simplement se calculer par le suivi en fonction du temps de l'avancement du front de solidification. L'expression de la vitesse est alors la suivante :

$$v_{cr} = \frac{dL}{dt} \quad \text{Équation 3-11}$$

Toutefois, nous verrons dans le paragraphe 3.4.1, que pour des raisons de non homogénéité thermique, le front de solidification peut avoir des croissances locales différentes nécessitant le calcul d'une vitesse de croissance moyenne. La géométrie de la couche cristalline étant connue, pour un support donné, il est donc aisé de calculer la vitesse de croissance de la couche cristalline à partir de la masse du solide.

3.3.4.3 Cas de la croissance dendritique

La formation de dendrites résulte d'une vitesse de croissance élevée due à une sursaturation ou un sous-refroidissement très important. Il existe des modèles qui permettent de décrire la croissance, entre autres le modèle LM-K [Lander 1978] qui présente des résultats numériques corroborés avec des points expérimentaux. De plus, certains travaux se sont penchés sur la mesure expérimentale de la vitesse de croissance dendritique dans le cas de l'eau pure [Shibkov 2004]. Dans le cas de la croissance sur paroi froide, on considère que la formation de dendrites est liée à une instabilité du front de solidification [Mullins et Sekerka]. Il s'agit toujours du phénomène de sous-refroidissement du milieu qui entraîne la formation de ces dendrites. En effet, lorsque la température du milieu $T(x)$, est supérieure à la température d'équilibre du mélange $T_{eq}(x)$, le liquide est surfondu. On appelle communément ce phénomène l'instabilité de constitution [Reinhart 2006]. Le liquide ainsi surfondu entraîne une croissance libre du front de solidification sous forme de dendrites [Rutter 1953] (Figure 3-23).

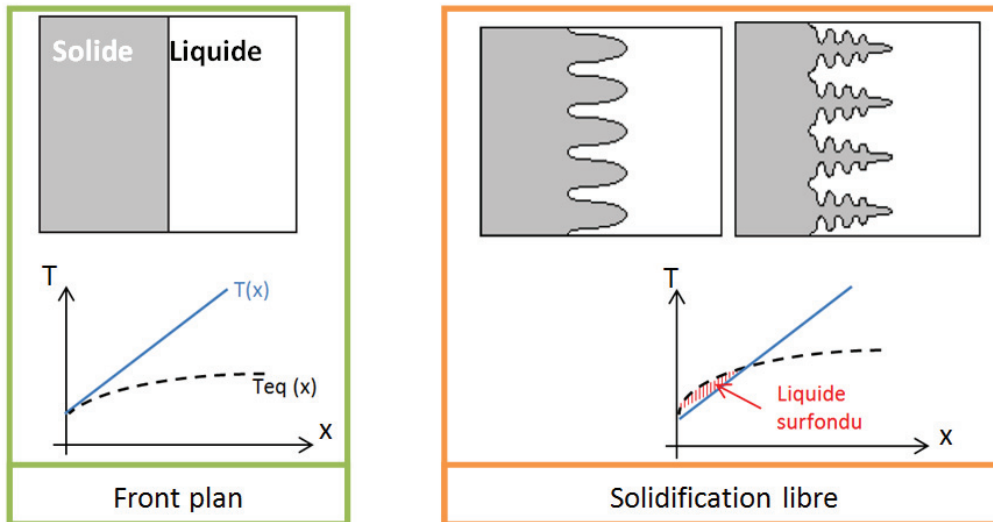


Figure 3-23 : croissance dendritique.

3.3.5 Incorporation d'impuretés

L'incorporation d'impuretés est la cause d'effets cinétiques ou thermodynamiques. Les impuretés peuvent être intégrées directement dans le réseau cristallin, ou piégées, dans le solide sous la forme de poche de solution contenant les impuretés [Arkenbout 1995]. On distingue trois mécanismes d'incorporation d'impuretés :

- L'Adsorption

Par affinité, une molécule d'impureté peut venir s'adsorber sur la surface du cristal. Les conséquences pour la croissance du solide peuvent être telles que la croissance peut être bloquée. On peut également changer le faciès si une des faces du cristal est préférentiellement bloquée par les impuretés.

Les impuretés peuvent s'adsorber sur des sites conformément au modèle de Kossel évoqué plus haut, elles auront donc tendance à se loger préférentiellement au niveau de nœuds de croissance. La modélisation de la vitesse de croissance en présence d'impuretés utilise les modèles classiques d'adsorption tels que les isothermes de Langmuir, qui s'avèrent souvent suffisantes à décrire plus justement les vitesses de croissance observées expérimentalement [Sangwal 1999] [Kubota 1995].

- L'incorporation dans les mailles du réseau cristallin

Dans ce cas, on a formation de solution solide. Les deux mécanismes reconnus sont l'insertion et la substitution. Nous avons illustré sur la figure 3-24, la différence entre ces deux mécanismes.

L'insertion se présente dans le cas où les deux molécules sont de tailles très différentes. Dans ce cas, l'impureté de plus petite taille peut occuper une place entre les interstices des molécules du cristal. La plupart des solutions solides sont en fait des solutions solides de

substitution. Dans ce cas, l'impureté est de taille et de nature voisine de celle des molécules du cristal. Elle peut donc occuper la place de celle-ci. Contrairement à l'adsorption, qui peut être un phénomène réversible, la formation de solution solide est irréversible, seule la fusion du cristal peut déloger l'impureté.

La solution solide correspond à un équilibre thermodynamique entre les phases solide et liquide. L'insertion et la substitution d'impuretés sont appelées défauts ponctuels. Ils peuvent également être la cause d'autres défauts tels que les lacunes (un emplacement vide dans un arrangement moléculaire).

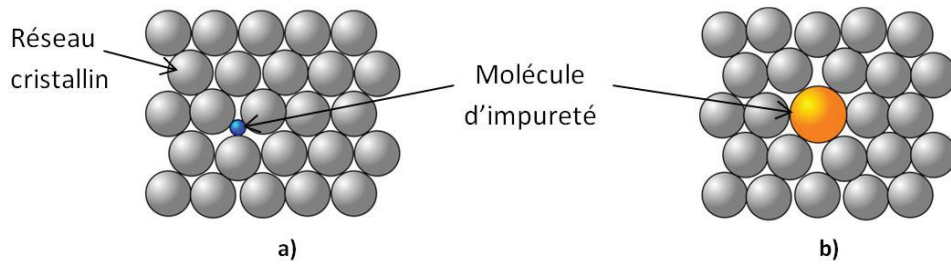


Figure 3-24 : schématisation de l'insertion a), substitution b) d'une molécule d'impureté dans un réseau cristallin.

- L'inclusion liquide

On peut également avoir un piégeage d'une partie de la solution liquide contenant des impuretés au sein d'une couche cristalline. Dans le cadre de nos travaux, ce mécanisme nous intéresse tout particulièrement. Plusieurs facteurs peuvent engendrer la présence de ces poches de solutions au sein d'une couche cristalline. En premier lieu, la vitesse de croissance est largement mise en cause dans différents travaux de la littérature. Selon [Scholz 1993], trois zones peuvent être distinguées (voir schéma Figure 3-25). La zone 1 correspond à une première couche cristalline fortement concentrée en impuretés due à une croissance rapide générée par un fort sous-refroidissement. La zone 2 correspond à une région moins polluée car la vitesse croissance diminue. Enfin, la zone 3 représente la couche externe très fortement polluée dû à son contact direct avec le milieu fondu. Ces résultats prouvent que la vitesse de croissance est le paramètre clé dans l'incorporation d'impuretés dans la couche cristalline.

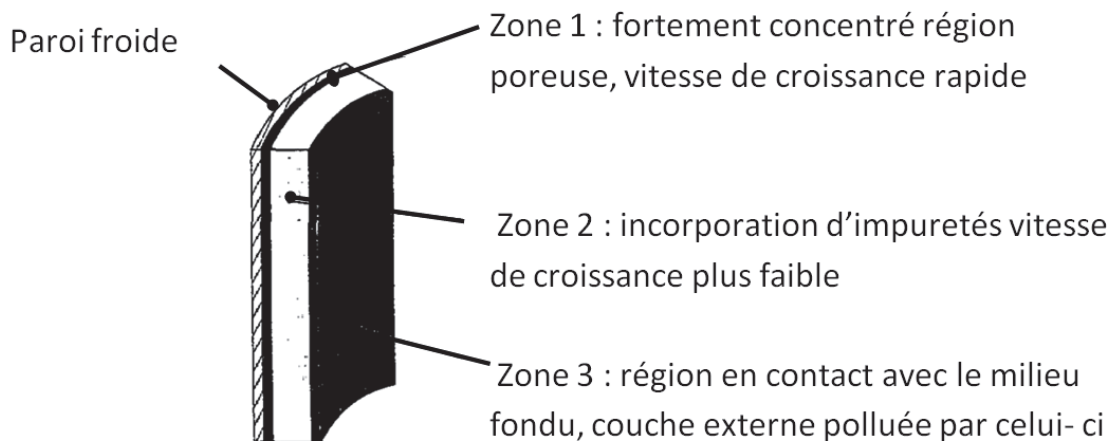


Figure 3-25 : illustration des différentes zones d'impuretés dans une couche cristalline d'après [Scholz 1993].

Les inclusions fluides sont présentes sous forme de poches ou de joints de grain. Certains travaux dans la littérature ont mis en évidence l'influence des gaz dissous qui seraient à l'origine de ces inclusions dans les cristaux [Waldschmidt 2011]. Le gaz dissous agit comme une impureté, il s'adsorbe sur le cristal, ralentit la croissance locale et génère une lacune dans laquelle d'autres impuretés dont des poches de solutions peuvent être piégées.

3.4. Matériels et méthodes de l'étude

Après s'être intéressés aux aspects bibliographiques, nous allons dans cette partie étudier la faisabilité du traitement de l'eau par congélation. Les essais sont menés sur un effluent modèle, le système retenu est le binaire eau/acétone. Nous présenterons d'abord les matériels et les méthodes nécessaires à l'étude expérimentale. Le pilote de congélation ainsi que le mode opératoire de conduite des essais seront décrits. On présentera également les moyens et les méthodes d'analyse utilisés pour caractériser la pureté et la morphologie de la glace produite. Et enfin, on expliquera la démarche adoptée pour déterminer les paramètres influents du procédé.

3.4.1 Pilote de congélation

Le procédé, figure 3-26, se compose d'un réacteur tubulaire en verre double enveloppé dans lequel est plongé un doigt de gant en acier inoxydable. Ce doigt de gant de géométrie cylindrique sert de support à la congélation. La méthode de cristallisation mise en place dans ce dispositif est la cristallisation en milieu fondu sur paroi froide. La solution est comprise dans un espace annulaire de 1 cm. Le doigt de gant ainsi que la double enveloppe du cristalliseur sont alimentés par deux bains thermostatés, ce qui permet un contrôle plus fin de la vitesse de croissance de la couche de glace. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec ce dispositif expérimental. Dans le cas du mode statique, la solution est stagnante et soumise uniquement aux mouvements de convection naturelle. En mode dynamique, une pompe centrifuge permet de faire circuler la solution dans une boucle fermée de recirculation externe. La pompe centrifuge est immersible et est plongée dans le bain alimentant la double enveloppe du réacteur afin de diminuer le réchauffement thermique de la solution au passage du corps de pompe. Grâce à ce dispositif, l'échauffement de la solution dans la boucle de recirculation est inférieur à 0,3°C.

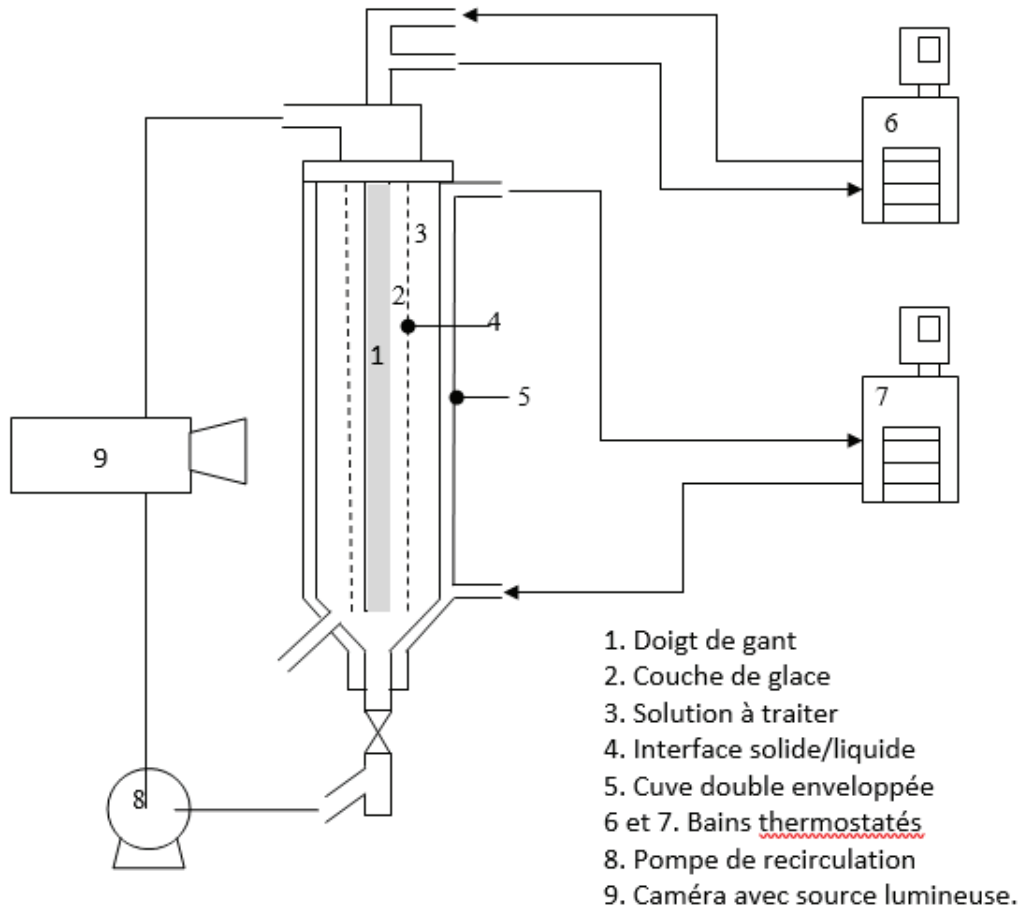


Figure 3-26 : schéma du dispositif expérimental.

Six sondes sont placées dans le dispositif expérimental, pour mesurer les températures entrée/sortie du doigt de gant et de la double enveloppe, ainsi que la température de la solution en haut et en bas du dispositif.

Une caméra CCD est placée à l'extérieur du dispositif expérimental afin de mesurer la vitesse de croissance de la glace, l'éclairage de la zone visualisée est assurée par une source lumineuse acheminé par fibre optique. De plus, de l'air est soufflé en continu au voisinage de la zone de visualisation pour éviter que du givre se dépose sur la paroi du cristalliseur. Cette vitesse de croissance mesurée est bien évidemment une vitesse locale. Or, lors de nos essais, nous avons constaté que l'épaisseur de la couche de glace n'est pas uniforme sur l'intégralité du support de congélation, conduisant toujours à l'obtention d'une glace conique. Nous avons schématisé cette non-uniformité sur la figure 3-27. Ainsi pour moyenner la vitesse de croissance, nous avons calculé la vitesse de croissance à partir de la masse de solide formée en considérant la formation d'un cylindre de section annulaire.

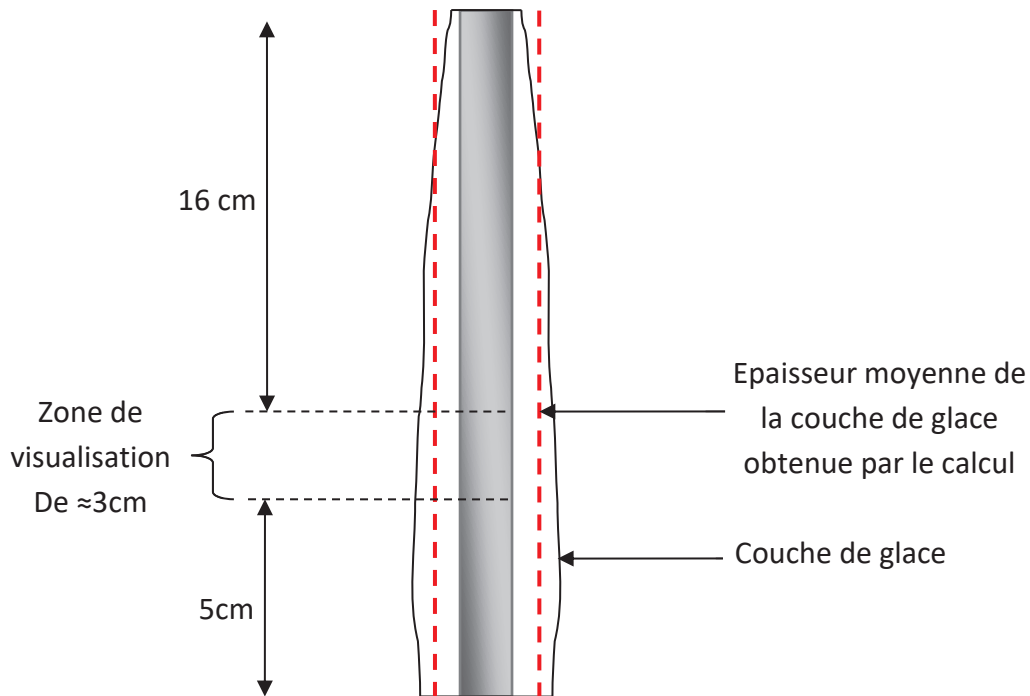


Figure 3-27 : schématisation de la couche de glace expérimentale.

Pour la régulation du débit, nous avons choisi d'utiliser la vanne de fond de cuve, celle-ci est située en amont de la pompe centrifuge. En général, les vannes de régulation doivent être placées en aval des pompes centrifuges pour éviter le phénomène de cavitation [Lappray 1994]. Cependant, au vue des températures de travail, l'éventualité de la cavitation est amoindrie.

3.4.2 Mode opératoire

Quel que soit le mode choisi, statique ou dynamique, notre procédé de traitement se décompose en trois étapes :

- L'ensemencement : nous formons sur le doigt de gant, une fine couche de glace pure. Pour cela, on porte le doigt de gant à une température, T_{dg} , de -6°C , puis on le plonge dans une eau froide (à environ 5°C) pendant quelques secondes. On forme alors une pré-couche de 0,5mm d'épaisseur en moyenne. Enfin, le doigt de gant est porté à la température initiale de l'essai, choisie en fonction de la concentration initiale en impuretés et de la température de la double enveloppe, T_{DE} .
- La croissance : la solution est également refroidie à la température initiale via la double enveloppe, puis le doigt de gant est plongé dans la solution. Une rampe est programmée pour T_{DE} et T_{dg} , la croissance peut alors commencer.
- L'égouttage : à la fin de l'essai, la solution concentrée est vidangée, on peut alors laver la surface externe de la glace polluée par cette solution. Pour cela, la température de la double enveloppe est augmentée à 5°C , l'égouttage dure 1h. Enfin, la glace est récupérée par fusion.

Les étapes du procédé sont regroupées sur la figure 3-28, où sont représentés les profils de température du doigt de gant et de la double enveloppe.

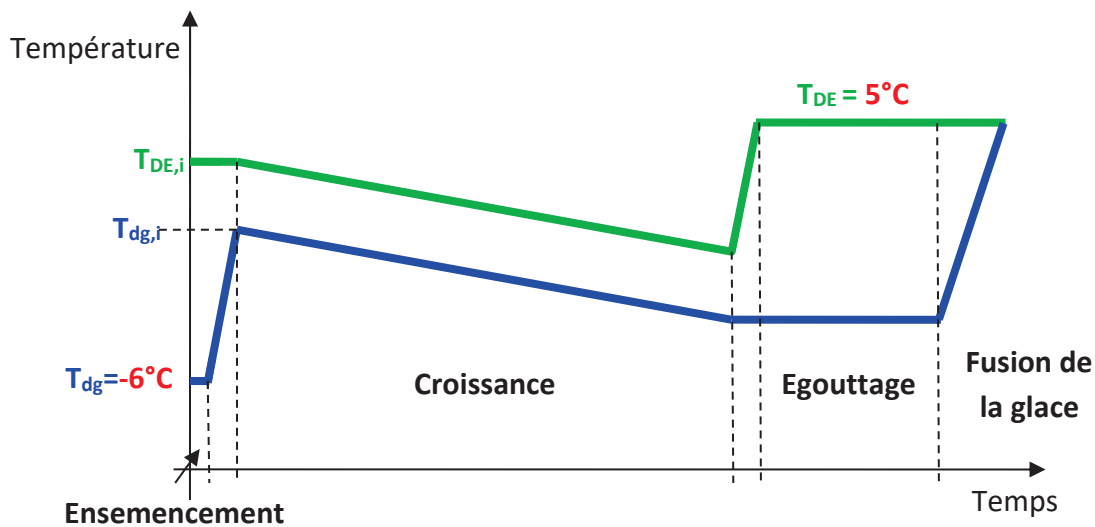


Figure 3-28 : représentation des étapes du procédé de congélation.

3.4.3 Chromatographie gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse a été employée pour le dosage des échantillons de glace afin de mesurer la concentration en acétone. L'appareil de chromatographie à disposition est un modèle de la marque Shimizu, GC2010 plus.

Nous avons utilisé une colonne de chromatographie capillaire polaire constituée d'une phase stationnaire d'éthylène glycol, le support de cette phase étant du gel de silice. Les dimensions de la colonne sont 30m de long, un diamètre de 25mm et un film de 25 μ m d'épaisseur. Les données du fabricant montrent que le dosage de l'acétone, en solution aqueuse, est favorable avec cette colonne.

Le détecteur installé sur cet appareil est un FID (flamme ionization detector). La particularité des détecteurs à ionisation de flamme est qu'ils sont semi-universels, les gaz inertes ainsi que l'eau ne sont donc pas détectés au contact de la flamme.

La température d'injection est fixée à 130°C et une rampe de température est programmée dans le four pour suivre un profil linéaire de 35 à 125 °C en 10°C/min. Enfin, la température du détecteur est fixée à 200°C. Le volume d'injection est de 2 μ L. Le temps de rétention de l'acétone est de 3,7 min environ.

Pour le dosage, nous avons préalablement effectué un étalonnage externe avec des échantillons de concentration connue dans la plage de concentration de travail. La droite d'étalonnage obtenue est présentée sur la figure 3-29. Sur la plage de concentration étudiée le coefficient de régression ($R^2=0.9967$) nous indique une relation linéaire entre la concentration en acétone injectée et l'aire du pic du chromatogramme. Le coefficient de réponse, correspondant à la pente de la droite, est de $2,164 \cdot 10^{-5}$ unité d'aire/ concentration (g/L). Chaque échantillon a été injecté trois fois, le coefficient de variation moyen calculé est d'environ 3%, ce qui représente une bonne précision de la méthode de dosage.

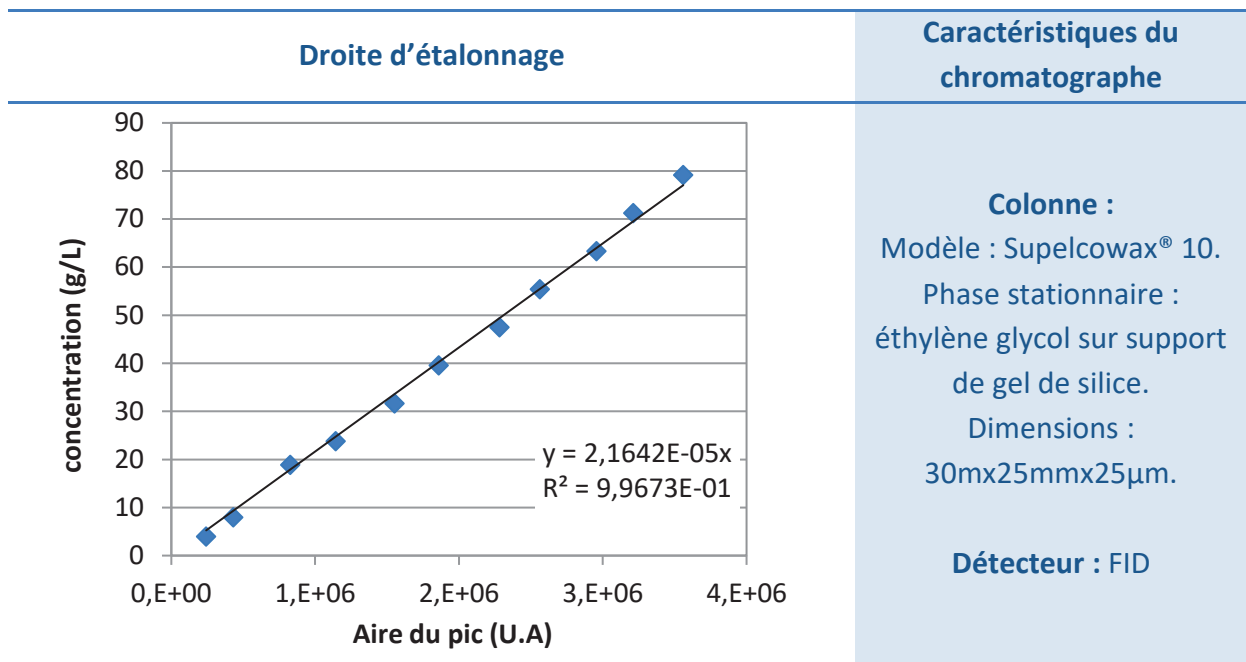


Figure 3-29: droite d'étalonnage du mélange eau-acétone et principales caractéristiques.

3.4.4 La microscopie en chambre froide

La microscopie en chambre froide a été utilisée pour l'analyse de la microstructure de la glace. L'appareil d'analyse est un microscope optique à réflexion à éclairage coaxial, Leica MZ12 (figure 3-30). Les rayons lumineux sont envoyés sur la face à analyser de l'échantillon. Selon l'angle du rayon réfracté, on observe des zones sombres et des zones claires sur l'échantillon. La chambre froide est maintenue à une température de -20°C.

Il est essentiel avant l'analyse de surfacier l'échantillon avec un microtome manuel Leica, muni de lames en acier inoxydable. Celui-ci permet de polir la surface de l'échantillon et de diminuer sa rugosité de moins d'1µm. Le polissage de la surface est essentiel pour avoir un bon contraste pendant la visualisation de l'échantillon.

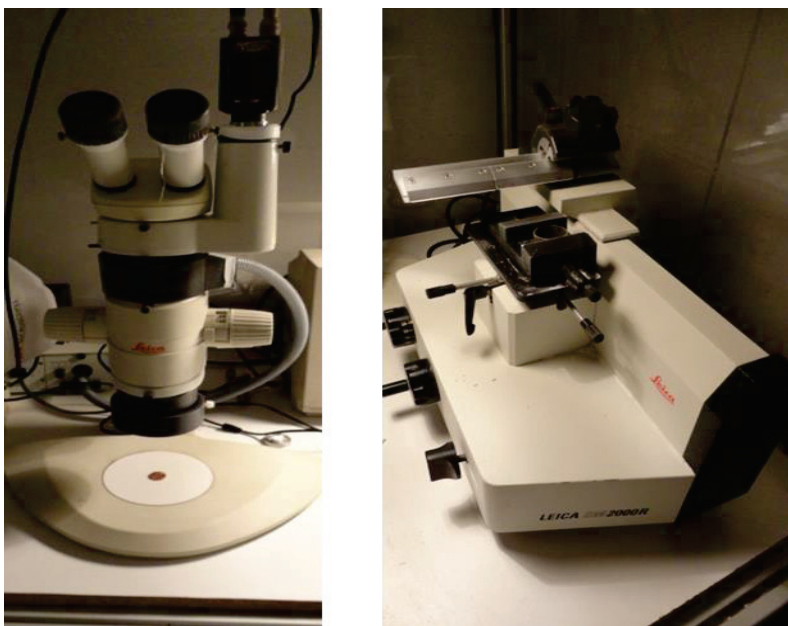


Figure 3-30 : le microscope optique et le microtome.

3.4.5 Coupe de l'échantillon

A la fin de l'essai le doigt de gant est retiré de la solution, des morceaux de glace sont minutieusement prélevés. Ces échantillons sont placés dans un bécher en inox refroidi avec de l'azote liquide. Ils sont stockés dans un congélateur à une température de -20°C jusqu'à leur analyse. Ces opérations doivent être rapides enfin de préserver la structure de l'échantillon.

On observe deux coupes de nos échantillons : une coupe longitudinale sur la longueur et une coupe transversale (voir figure 3-31).

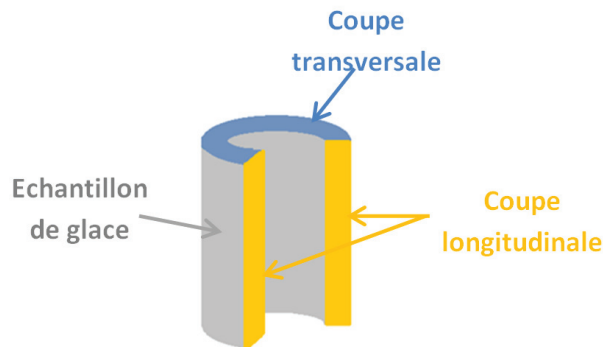


Figure 3-31 : coupe de la glace.

Lors de l'analyse, on prendra soin de placer la surface interne de la couche de glace à gauche. Ainsi sur toutes les images présentées, le sens de la croissance sera de gauche à droite.

3.4.6 Les expériences

Nous avons opté pour la méthodologie des plans d'expériences. Cette méthode basée sur une étude statistique permet d'étudier l'influence de différents facteurs sur la réponse d'un problème. Elle permet également d'obtenir une réponse fiable avec un nombre d'essais faibles [Goupy 2012]. Dans notre cas, nous avons étudié deux réponses, la concentration en impuretés dans la glace et la vitesse de croissance. L'objectif est de connaître l'influence de plusieurs facteurs sur ces deux réponses, afin d'optimiser les conditions opératoires pour avoir une glace la plus pure possible. Le plan d'expérience choisi est le plan factoriel complet. Il permet d'étudier l'influence des facteurs principaux ainsi que toutes les interactions.

Pour le procédé en mode statique, les facteurs jugés influents sur les deux réponses sont : la vitesse de refroidissement V_r , l'écart de température entre le doigt de gant et la double enveloppe ΔT , et la concentration initiale C_0 . La matrice d'expérimentation est donc de 8 essais (2^k , k étant le nombre de facteurs).

Pour le procédé en mode dynamique, il faut ajouter un quatrième facteur : le débit de recirculation. Cela porte le nombre d'essais du plan d'expérimentation à 16 essais.

Chaque facteur devra être borné entre un niveau haut et un niveau bas, ces niveaux sont codés par les valeurs 1 et -1 respectivement.

Pour vérifier la linéarité du modèle, trois répétitions au centre du domaine (correspondant à la valeur codée 0) seront nécessaires. Nous effectuerons également deux points de

vérification dans le domaine d'étude en dehors des points effectués dans le plan d'expérimentation.

La représentation mathématique de la réponse y , du plan d'expérience factoriel complet répond à l'équation suivante :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i,j=1}^m b_{ij} x_i x_j + \sum_{i,j,k=1}^m b_{ijk} x_i x_j x_k + \dots \quad \text{Équation 3-12}$$

Ce modèle est appelé modèle synergique de degré m .

Avec b_0 , la réponse pour le point au centre du domaine, x les facteurs influents et les b_i les coefficients des facteurs.

Les essais doivent respecter les exigences suivantes :

- La vitesse de croissance de la glace doit être linéaire pendant toute la durée de l'essai, les températures initiales doivent alors être ajustées par tâtonnement pour éviter d'avoir une croissance à retard ou trop rapide au début de la manipulation.
- La masse de glace formée doit être faible et proche de 30g afin de ne pas faire varier de façon significative la concentration de la solution par rapport à la concentration initiale, pour voir l'influence de celle-ci sur la concentration en impuretés dans la glace. La température finale de l'essai est à choisir en conséquence.
- Enfin, l'écart de température entre le doigt de gant et la double enveloppe ayant été choisi comme facteur influent, il doit être également constant. Pour cela, une même rampe de refroidissement est appliquée au doigt de gant et à la double enveloppe.

3.4.6.1 En statique

Les niveaux haut et bas pour les différents facteurs sont : [2,1-5,2]°C pour l'écart de température doigt de gant/ double enveloppe, [0,05-0,1]°C/h pour la rampe de refroidissement et [5-20]% massique pour la concentration initiale en acétone de la solution. Nous avons récapitulé les conditions opératoires de l'ensemble des essais y compris les points au centre et les points de vérification dans le tableau 3-3 ci-dessous.

Tableau 3-3: conditions opératoires des essais en statique.

	Essais	ΔT (°C)	V_R (°C/h)	C_0 (% massique)
Matrice d'expérimentation	PE20	2,1	0,05	5
	PE21	2,1	0,1	5
	PE26	5,2	0,1	5
	PE28	5,2	0,05	5
	PE37	2,1	0,1	20
	PE38	2,1	0,05	20
	PE40	5,2	0,1	20
	PE41	5,2	0,05	20
Répétition au centre du domaine	PE42	3,7	0,075	12,5
	PE43	3,7	0,075	12,5
	PE44	3,7	0,075	12,5
Points de vérification	PE45	4,2	0,08	7
	PE47	4	0,07	10

3.4.6.2 En dynamique

Pour les essais en dynamique le facteur « débit de recirculation » s'ajoute augmentant ainsi le nombre d'essais. Les niveaux haut et bas de ce facteur sont de 0,0773 et 0,0215 kg/s respectivement. Les valeurs correspondantes du nombre de Reynolds, dans l'espace annulaire (calculées avec le diamètre hydraulique) vont de 450 à 1630. Ces valeurs correspondent à un régime d'écoulement de type laminaire. Toutefois, compte tenu de l'accident important créé au point d'entrée dans le cristalliseur, ce régime d'écoulement laminaire est difficile à atteindre. Les bornes et les conditions opératoires des essais sont récapitulées dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4 : conditions opératoire des essais en dynamique.

	Essai	ΔT (°C)	V_R (°C/h)	Q_P (kg/s)	C_0 (%)
Matrice d'expérimentation	PE68	2	0,08	0,0215	5
	PE66	5,4	0,08	0,0215	5
	PE60	2	0,16	0,0215	5
	PE73	5,4	0,16	0,0215	5
	PE64	2	0,08	0,0773	5
	PE77	5,4	0,08	0,0773	5
	PE61	2	0,16	0,0773	5
	PE93	5,4	0,16	0,0773	5
	PE113	2	0,08	0,0215	20
	PE83	5,4	0,08	0,0215	20
	PE114	2	0,16	0,0215	20
	PE85	5,4	0,16	0,0215	20
	PE110	2	0,08	0,0773	20
	PE98	5,4	0,08	0,0773	20
	PE120	2	0,16	0,0773	20
PE105	5,4	0,16	0,0773	20	
Répétition au centre du domaine	PE122	3,7	0,12	0,049	12,5
	PE126	3,7	0,12	0,049	12,5
	PE127	3,7	0,12	0,049	12,5
Points de vérification	PE132	3	0,1	0,048	7
	PE133	4	0,14	0,073	10

3.5. Résultats

3.5.1 Le mode statique

3.5.1.1 Effet Pareto

Nous avons regroupé dans le tableau 3-5 les réponses des essais, la vitesse de croissance calculée V_{cr} , la concentration en impuretés dans la glace C_g et la masse de glace formée M_g .

Tableau 3-5 : résultats des essais en mode statique

Essai	C_g (g/L)	V_{cr} (mm/h)	M_g (g)
PE20	13,37	0,399	42,12
PE21	14,50	0,752	39,46
PE26	10,77	0,525	26,69
PE28	7,86	0,292	29,88
PE37	71,85	0,288	29,53
PE38	74,19	0,162	33,44
PE40	78,88	0,184	21,57
PE41	58,01	0,089	24,04
PE42	39,80	0,28	24,04
PE43	45,42	0,29	23,68
PE44	43,67	0,28	23,63

Le diagramme de Pareto permet d'étudier qualitativement et quantitativement le poids des différents facteurs. Plus le poids du facteur est important, plus son influence est grande. Si le poids est négatif, cela signifie que la réponse est diminuée. Au contraire, si le poids est positif, la réponse est accrue, au passage du niveau bas vers le niveau haut. La réponse est diminuée ou augmentée de deux fois la valeur du poids du facteur. Prenons pour exemple le facteur concentration initiale « C_0 », lorsque l'on passe de 5 à 20% massique, la réponse « C_g », passe en de moyenne 10g/L à 60g/L, soit deux fois le poids du facteur C_0 qui est de 30.

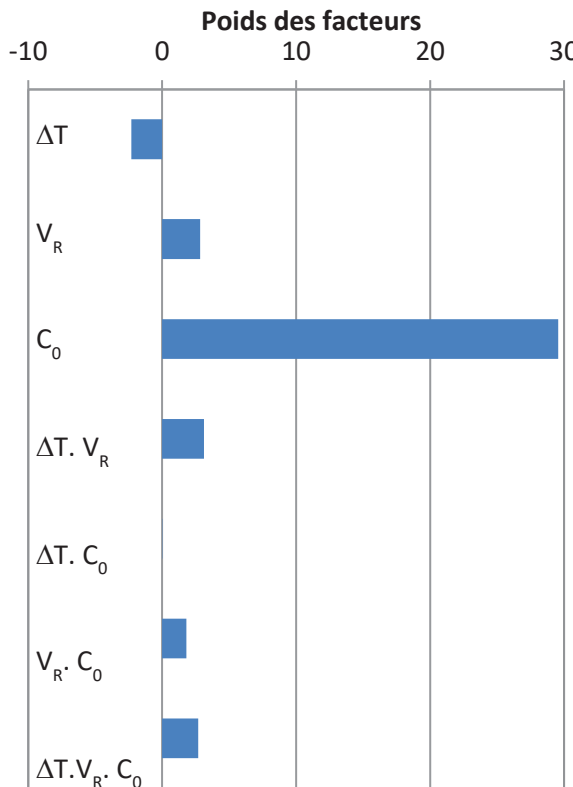


Figure 3-32 : effet en statique pour C_g

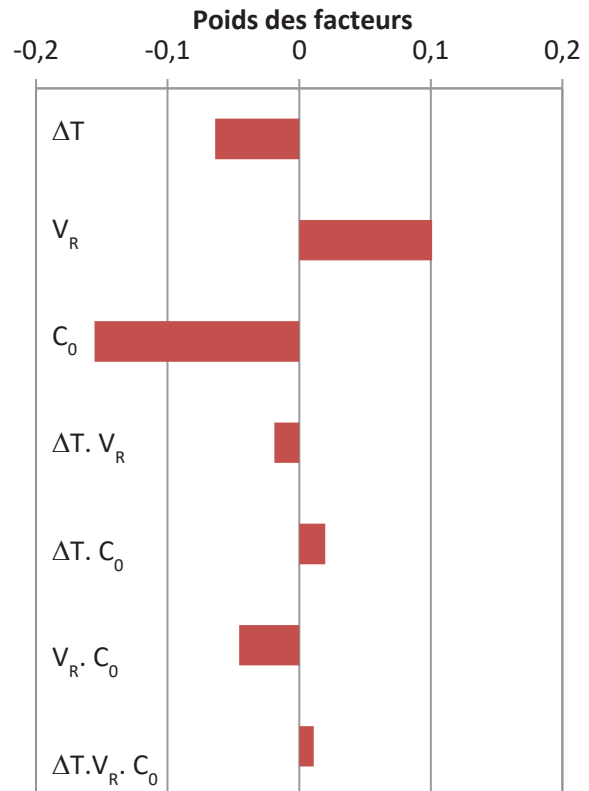


Figure 3-33 : effet en statique pour V_{cr}

D'après le diagramme des effets Pareto, figure 3-32 et 3-33, l'influence de la concentration initiale sur la concentration en impuretés dans la glace et sur la vitesse de croissance semble très marquée :

- Pour la concentration en impuretés dans la glace, cela est dû entre autre au fait qu'entre le niveau haut et le niveau bas, la concentration initiale est multipliée par 4, contrairement aux autres facteurs qui sont eux simplement doublés.
- Pour la vitesse de croissance, cela est la conséquence de la courbure du liquidus du diagramme d'équilibre entre 5 et 20% massique (voir chapitre 2). En effet, pour former une masse de glace identique, à 20% massique il est donc nécessaire de descendre plus bas en température pour former une masse de glace identique qu'à 5% massique. Pour une même vitesse de refroidissement cela induit des temps d'essais plus longs.

Il semblerait d'après les résultats (tableau 3-5) qu'une relation linéaire existe entre la vitesse de croissance et la vitesse de refroidissement. Ainsi, le fait de doubler la vitesse de refroidissement induit une vitesse de croissance de la glace deux fois plus rapide.

Plus l'écart de température entre le doigt de gant et la double enveloppe est grand, plus la concentration en impuretés dans la glace ainsi que la vitesse de croissance diminuent. Nous pensons que la présence de mouvements de convection thermique mais également solutale (liée à la différence de concentration entraînée par la croissance de la glace) pourrait être à l'origine de cette tendance. Les mouvements de convection ont probablement pour effet de lisser la surface externe de la glace, empêchant ainsi l'incorporation de poches de solutions au sein de la couche cristalline. De plus, le fait de travailler avec une différence de température

élevée induit une température de solution plus chaude, cela permet d'éviter la croissance dendritique, de diminuer la vitesse de croissance et d'améliorer la pureté de la glace. Expérimentalement, les mouvements de convection ont pu être observés sur un essai par un mouvement oscillant de la couche de glace. Nous parlerons de ce phénomène dans le paragraphe 3.5.1.5.

Le poids des interactions de deuxième et de troisième ordre est généralement moins important que les poids des facteurs principaux. Ils ne sont toutefois pas tous négligeables. L'étude de l'équation du modèle permettra d'éliminer les facteurs les moins significatifs.

3.5.1.2 Proposition de modèle

D'après le diagramme des effets Pareto, on peut éliminer les facteurs qui nous paraissent faiblement influents sur les réponses (i.e. C_g et V_{cr}) pour écrire une équation représentative du modèle. Malgré le fait que C_0 semble être le facteur le plus influent, nous garderons toujours dans nos équations les trois facteurs principaux, au minimum. Ainsi, voici les équations finales retenues pour C_g :

L'équation en variables codées (1, 0, -1) est :

$$C_g(g/L) = 4,12 \cdot 10^1 - 2,99 \Delta T - 2,82 V_R + 2,96 \cdot 10^1 C_0 + 3,12 \Delta T \cdot V_R \quad \text{Équation 3-13}$$

L'équation en variables naturelles (V_R en °C/h, C_0 en % massique, ΔT en °C) est :

$$C_g(g/L) = 1,09 \cdot 10^1 - 7,53 \Delta T - 1,81 \cdot 10^2 V_R + 3,94 C_0 + 8,06 \cdot 10^1 \Delta T \cdot V_R \quad \text{Équation 3-14}$$

Avec cette équation, on peut calculer les valeurs prédites par le modèle et les comparer aux valeurs expérimentales. On connaîtra alors la précision de la régression en calculant l'erreur absolue moyenne. C'est la moyenne des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec l'équation du modèle. Dans ce cas, la moyenne absolue des écarts pour cette régression de C_g est de 2,32 g/L, mais l'écart maximum est de 4,32 g/L. C'est cette dernière que nous retiendrons comme erreur du modèle.

On peut faire le même raisonnement pour la réponse vitesse de croissance V_{cr} , on obtient les équations suivantes :

L'équation en variables codées est :

$$V_{cr}(mm/h) = 3,36 \cdot 10^{-1} - 6,40 \cdot 10^{-2} \Delta T + 1,01 \cdot 10^{-1} V_R - 1,56 \cdot 10^{-1} C_0 - 4,60 \cdot 10^{-2} V_R \cdot C_0 \quad \text{Équation 3-15}$$

L'équation en variables naturelles est :

$$V_{cr}(mm/h) = 2,15 \cdot 10^{-1} - 4,20 \cdot 10^{-2} \Delta T + 7,08 V_R - 2,50 \cdot 10^{-3} C_0 - 2,43 \cdot 10^{-1} V_R \cdot C_0 \quad \text{Équation 3-16}$$

Pour cette régression, la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle donne un écart maximum de 0,06 mm/h, c'est l'erreur attribuée au modèle. La moyenne absolue des écarts pour la vitesse de croissance est de 0,03 mm/h.

3.5.1.3 Validité du modèle

a) Linéarité du modèle :

Le modèle postulé est un modèle linéaire multi variables synergique de degré 2. En ce qui concerne C_g , grâce au modèle en variables codées (équation 3-13), on en déduit la valeur de b_0 qui est de 41,2 g/L. Or d'après les résultats expérimentaux (points au centre), la valeur de b_0 expérimentale, correspondant à la moyenne des C_g pour les essais PE42, PE43 et PE44, est de 43,0 g/L. Au vu de l'erreur du modèle, ces deux valeurs sont cohérentes et valident l'hypothèse de linéarité.

De plus, le calcul de l'incertitude expérimentale donnée par l'expression 3-17, est de 3,32 g/L pour un intervalle de confiance de 95% ($t \approx 2$). Nos deux erreurs se recoupent, la linéarité du modèle est donc vérifiée.

$$\Delta C_g = t \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Équation 3-17}$$

avec n le nombre de répétitions, σ l'écart type des valeurs et t la variable de Student.

De même pour V_{cr} , on peut comparer la valeur de b_0 de l'équation 3-15 avec la valeur expérimentale moyenne pour vérifier la linéarité du modèle au regard de l'erreur de la régression et de l'erreur expérimentale. La différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle donne un écart maximum de 0,06 mm/h, sachant que b_0 vaut 0,336 mm/h et que la moyenne expérimentale des points au centre, vaut 0,277 mm/h. En revanche, l'incertitude expérimentale est très faible, $\Delta V_{cr} = 0,006$ mm/h. Une des raisons pour cette faible valeur, serait que les points au centre se trouvent dans un domaine de forte répétabilité. Néanmoins la linéarité du modèle est vérifiée.

b) Vérification du modèle :

Nous avons effectué deux essais de vérification. Ces points sont dans le domaine d'étude mais leurs conditions opératoires, regroupés dans le tableau 3-3, sont autres que ceux du plan d'expérimentation. Cela permet de vérifier la validité du modèle sur l'ensemble du domaine d'étude. Le tableau 3-6 présente un comparatif des résultats expérimentaux et des valeurs prédites par le modèle :

Tableau 3-6 : comparaison des résultats PE45 et PE47.

Essai	Expérimentale		Théorie	
	C_g (g/L)	V_{cr} (mm/h)	C_g (g/L)	V_{cr} (mm/h)
PE45	16,28	0,320	18,95	0,455
PE47	31,81	0,225	30,08	0,351

Au vu de ces résultats, on peut conclure sur la validité de chaque modèle. Pour la concentration en impuretés dans la glace C_g , les résultats prédits par le modèle sont conformes aux résultats expérimentaux puisque ceux-ci se recoupent avec l'incertitude expérimentale et également avec l'erreur du modèle (4,32 g/L). En revanche, pour ce qui est de la vitesse de croissance V_{cr} , il apparaît que les résultats prédits par le modèle s'écartent des valeurs expérimentales, nous attribuons ceci au fait que les points au centre se situent dans une zone de forte répétabilité et qu'ainsi l'incertitude des résultats est minimisée.

Par ailleurs, le calcul effectué pour déterminer la vitesse de croissance donne un résultat toujours plus faible que la vitesse de croissance mesurée localement. En effet, la glace étant toujours moins épaisse en haut du dispositif, le fait de moyenniser la vitesse de croissance induit une vitesse plus faible (voir paragraphe 3.3.1). Toutefois, l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites nous semble acceptable. Nous gardons donc cette régression pour la suite de notre étude car celle-ci permet tout de même de s'approcher des vitesses de croissance désirée, quitte à rectifier éventuellement les conditions opératoires pour affiner les résultats.

Grâce à ce plan d'expérience, nous avons toutes les informations nécessaires pour comprendre l'influence des différents facteurs sur le procédé. On peut toutefois remarquer en analysant les résultats sur le tableau 3-5, que les essais effectués à faibles vitesses de croissance ont permis d'obtenir les glaces de meilleure pureté. D'autre part, il est difficile de comprendre l'effet de la concentration initiale sur la concentration en impureté dans la glace ou sur les mécanismes d'incorporation d'impureté si les essais n'ont pas la même vitesse de croissance. C'est pourquoi en se basant sur les équations du modèle pour la vitesse de croissance (équation 3-16), nous tenterons dans le paragraphe suivant de connaître quelle est l'influence de la concentration initiale sur la concentration en impuretés, en comparant plusieurs essais à même vitesse de croissance.

3.5.1.4 Influence de la concentration initiale

Nous avons vu que pour obtenir une glace de bonne pureté, il faut travailler plutôt avec une différence de température élevée et une vitesse de croissance faible. Nous choisissons donc de travailler avec $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ et $V_{cr} = 0,1\text{mm/h}$. Nous calculons pour ces conditions et pour les différentes concentrations initiales, avec l'équation du modèle pour la vitesse de croissance (équation 3-16), la vitesse de refroidissement à imposer pour avoir une vitesse de croissance de $0,1\text{mm/h}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3-7.

Tableau 3-7: essais à même vitesse de croissance en mode statique

Essai	V_R (°C/h)	C_0 (% wt.)	C_g (g/L)	V_{cr} , calculé (mm/h)	M_g (g)	Durée de l'étape de croissance
PE49	0,02	5	5,48	0,089	30,26	20h
PE52	0,025	10	14,17	0,089	30,76	24h
PE55	0,037	15	35,44	0,075	26,27	21h37min
PE41	0,05	20	58,01	0,072	24,04	16h

Dans cette partie, les essais sont effectués avec une même vitesse de croissance, notons que cette vitesse est proche de l'objectif fixé de 0,1mm/h confirmant ainsi la fiabilité du modèle dans la prédiction des résultats expérimentaux.

La figure 3-34 a), présente les résultats obtenus expérimentalement, points noirs, et la prédiction du modèle, triangle vert. Le modèle pour la réponse « C_g » permet une bonne description des résultats expérimentaux. L'évolution de la concentration en impuretés dans la glace en fonction de la concentration initiale n'est pas linéaire contrairement à nos attentes. En effet, pour une concentration initiale doublée, nous constatons que la concentration en impuretés dans la glace est multipliée par 4 au maximum. Cette tendance exponentielle ne peut s'expliquer que si les mécanismes de croissance sont les mêmes quels que soit la concentration initiale de la solution. Nous verrons dans le paragraphe 3.5.3, portant sur l'étude de la microstructure, comment expliquer l'évolution de la concentration en impuretés dans la glace en fonction de la concentration initiale. Nous pensons en effet que ceci peut être attribué à un mécanisme d'incorporation différent entre les faibles et les fortes concentrations en acétone dans la solution.

Si on extrapole le modèle pour des vitesses de croissance plus élevées, la tendance est la même, figure 3-34b). De plus, plus la vitesse de croissance est importante, plus la concentration en impuretés dans la glace est grande.

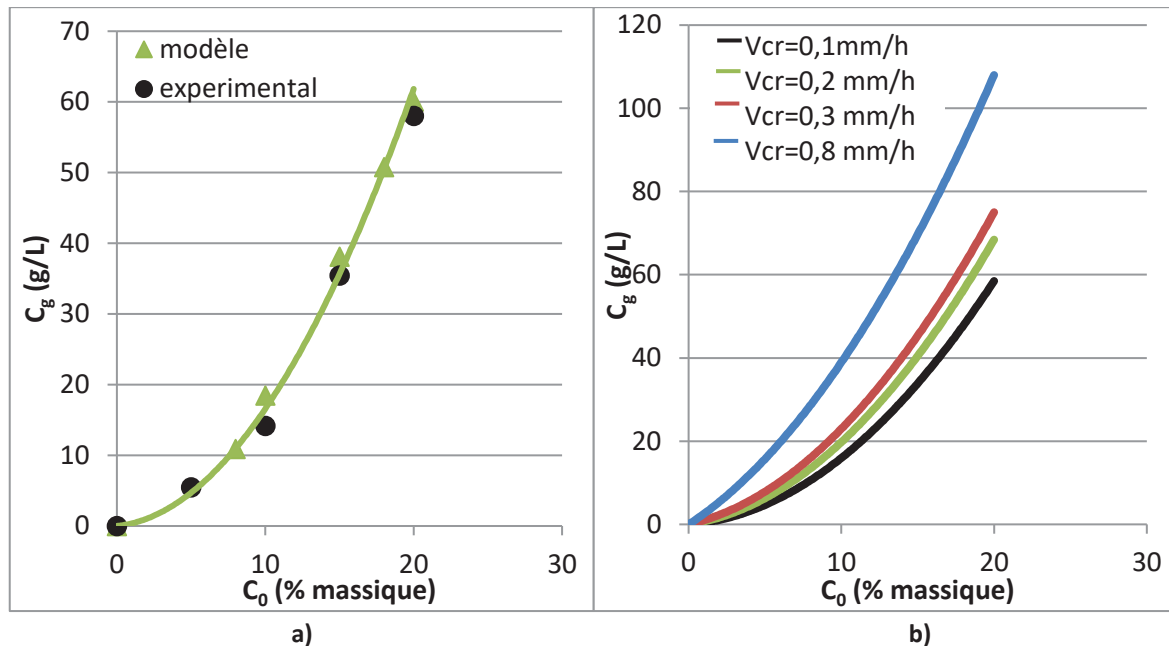


Figure 3-34: influence de C_0 sur C_g en mode statique a : expérimentale, b : modèle.

3.5.1.5 Ecart de température doigt de gant/double enveloppe et mouvements de convection

Comme nous l'avons vu précédemment, une différence importante de température entre le doigt de gant et la double enveloppe permet de diminuer l'incorporation d'impureté dans la couche de glace. La présence de mouvement de convection pourrait expliquer ce résultat. Nous avons d'ailleurs pu constater la présence de mouvement de convection sur un essai. Il s'agit de l'essai PE49 réalisé avec un écart de température de 5 °C, une vitesse de croissance faible 0,089mm/h et une concentration initiale en acétone de 5% massique. L'analyse des images des essais à différents temps met en évidence la présence d'une ou plusieurs boucle(s) de convection, indiquée par une double flèche sur les images de la figure 3-35.

Ce phénomène n'a pas été observé sur d'autres essais. De plus, en injectant un traceur coloré (bleu de méthylène) lors de plusieurs essais, dont celui-ci, les mouvements de convection n'ont pas été relevés, sans doute à cause de la diffusion du traceur et de la faible vitesse du fluide. En effet, on peut estimer la vitesse du mouvement à partir des images en calculant le temps nécessaire pour parcourir la zone de visualisation (entre l'image a) et d), figure 3-35). La vitesse descendante du mouvement de convection est de $1,26 \cdot 10^{-3}$ mm/h, cela représente 6h pour que la boucle parcoure la zone de visualisation de 29mm.

La présence de mouvement de convection est remarquée par une courbure au niveau de l'interface, cette zone avance donc à une vitesse plus faible jusqu'au déplacement de ce mouvement, cela apparait très clairement sur l'image 3-35c). Ce mouvement oscillant de la couche de glace est aussi détecté lors de la mesure locale de l'épaisseur de la couche de glace, figure 3-36. Au bout de 10h d'essais, la vitesse de croissance est ralentie avant de repartir quatre heures plus tard. L'épaisseur de la couche de glace ne diminue pas mais est freinée. On retrouve ce mouvement oscillatoire jusqu'à la fin de l'essai mais avec des fluctuations beaucoup moins marquées.

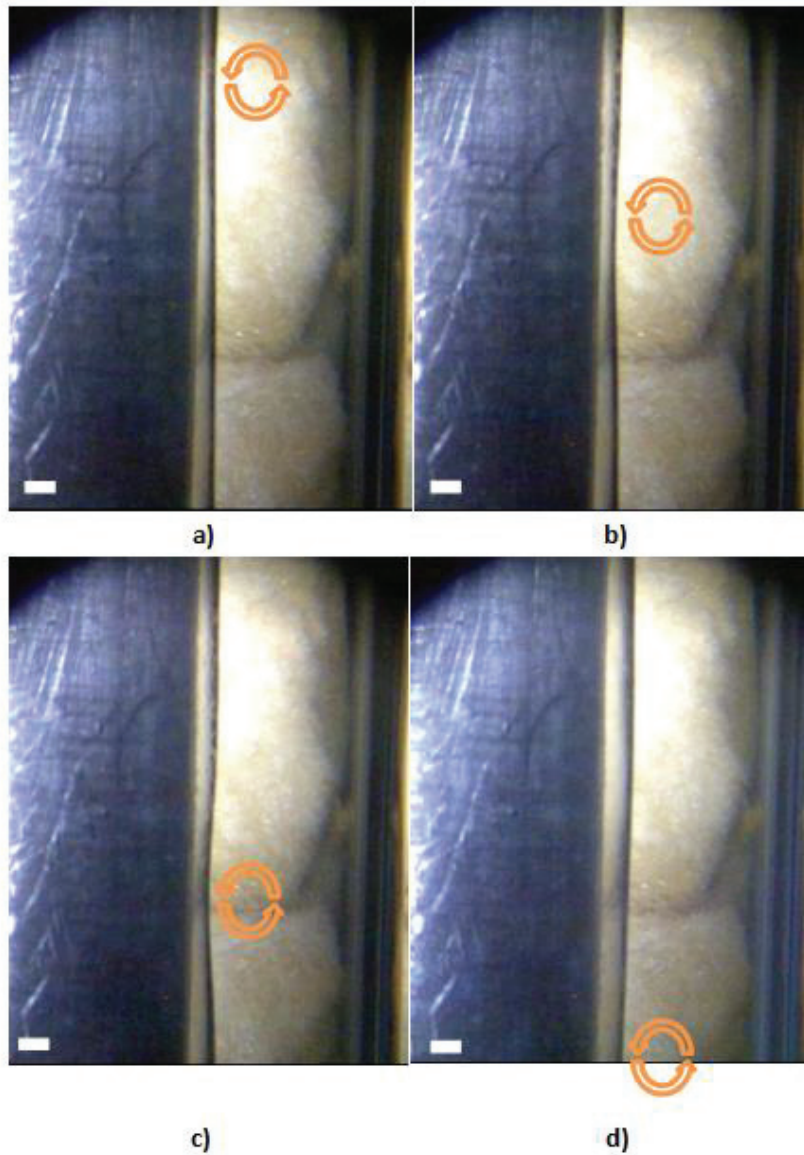


Figure 3-35 : mise en évidence des mouvements de convection a) $t=11,7h$, b) $=12,6h$, c) $=13,9h$, d) $=18,1h$.
Échelle 2mm.

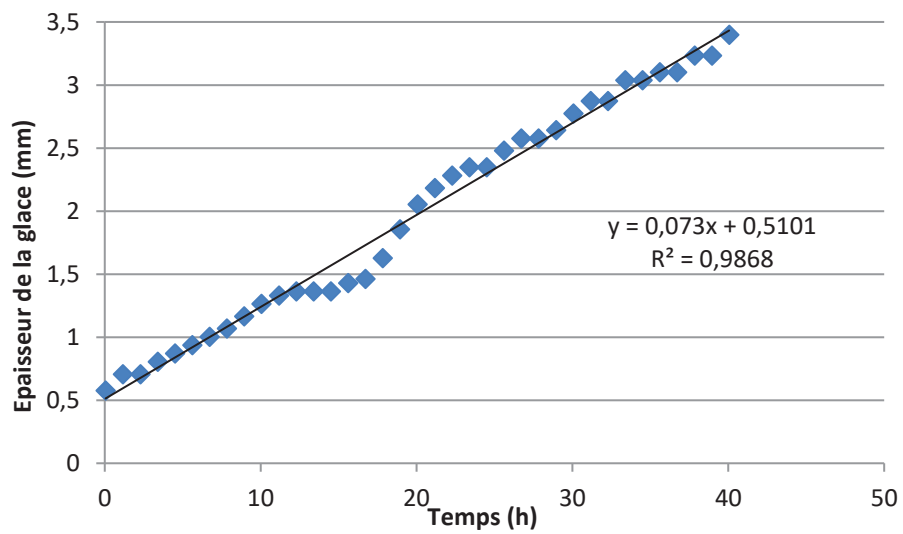


Figure 3-36 : évolution de l'épaisseur locale de la glace en fonction du temps.

3.5.2 Le mode dynamique

3.5.2.1 Effet Pareto

En dynamique le facteur, débit de recirculation s'ajoute aux trois autres paramètres ; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3-8 ci-dessous.

Tableau 3-8: résultats du plan d'expérience en dynamique.

Essai	C_g (g/L)	V_{cr} (mm/h)	M_g (g)
PE68	6,11	0,21	31,32
PE66	4,28	0,22	32,08
PE60	8,17	0,46	32,9
PE73	4,28	0,30	33,32
PE64	5,68	0,27	39,64
PE77	4,72	0,21	30,26
PE61	15,26	0,40	32,12
PE93	5,26	0,24	30,75
PE113	65,73	0,21	50,79
PE83	29,31	0,07	27,03
PE114	89,97	0,38	37,38
PE85	48,65	0,13	21,52
PE110	41,6	0,13	28,05
PE98	33,11	0,14	35,92
PE120	80,1	0,30	29,92
PE105	52,5	0,24	24,89
PE122	26,90	0,266	34,41
PE126	31,00	0,290	37,83
PE127	13,60	0,271	35,13
PE132	5,55	0,381	37,46
PE133	8,89	0,312	27,99

La démarche adoptée est la même que précédemment, nous avons postulé un modèle linéaire. Après l'analyse des résultats, nous constatons que pour la réponse concentration en impuretés dans la glace, le modèle postulé n'est pas vérifié. Nous allons tout de même analyser le diagramme des effets Pareto pour les deux réponses car les tendances sont néanmoins vérifiées.

Nous avons tracé sur les figures 3-37 et 3-38 le diagramme des effets Pareto uniquement pour les 4 facteurs principaux. On remarque que le poids du facteur C_0 est encore largement prédominant par rapport aux autres. En revanche, le poids du facteur « débit de recirculation » Q_p , apparaît négligeable devant les autres. Il apparaît néanmoins, à l'étude du tableau de résultats 3.5 et en comparaison avec les essais en statique, que l'influence du débit de recirculation sur la concentration en impuretés est indiscutable. Ainsi, pour mettre en

évidence l'effet de ce facteur nous avons effectué des essais à même vitesse de croissance. Cela nous permettra également de comparer les deux modes de fonctionnement. Pour cela et comme précédemment, nous allons utiliser le plan d'expérience en dynamique puisque pour la réponse vitesse de croissance, le modèle semble cohérent avec les résultats expérimentaux. Nous allons présenter tout d'abord l'équation utilisée pour calculer la vitesse de refroidissement.

- En variables codées :

$$\begin{aligned}
 V_{cr} = & 3,07.10^{-1} - 4,34.10^{-2}\Delta T + 8,91.10^{-2}V_R - 2,18.10^{-2}Q_P \\
 & - 8,84.10^{-2}C_0 - 2,29.10^{-2}\Delta T.V_R - 2,33.10^{-2}V_R.Q_P \\
 & - 2,04.10^{-2}V_R.C_0 + 2,92.10^{-2}\Delta T.Q_P.C_0 \\
 & + 2,03.10^{-2}V_R.Q_P.C_0
 \end{aligned}
 \tag{Équation 3-18}$$

- En variables naturelles :

$$\begin{aligned}
 V_{cr} = & -2,30.10^{-2} + 1,04.10^{-2}\Delta T + 5,56V_R + 1,39Q_P - 4,90.10^{-3}C_0 \\
 & - 3,37.10^{-1}\Delta T.V_R - 2,49.10^1V_R.Q_P - 8,40.10^{-2}V_R.C_0 \\
 & + 7,20.10^{-3}\Delta T.Q_P.C_0 + 3,22.10^1V_R.Q_P.C_0
 \end{aligned}
 \tag{Équation 3-19}$$

Linéarité et validité du modèle :

Si on compare les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle (3-18), l'écart maximum est de 0,063 mm/h. L'incertitude expérimentale évaluée avec les essais au centre du domaine d'étude (PE122, PE126, PE127) nous donne comme en statique une valeur faible par rapport à l'erreur de la régression de 0,015mm/h. Nous retenons donc l'erreur de régression de 0,063mm/h comme l'erreur du modèle.

Cette valeur est prise comme référence pour vérifier la fiabilité du modèle pour les points de vérification. Le tableau 3-9 compare les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales de vitesse de croissance pour les essais PE132 et PE133. La différence entre ces valeurs est comprise dans l'erreur de la régression, le modèle postulé est donc vérifié.

Tableau 3-9 : essai de vérification en dynamique

Essai	V _{cr} expérimentale (mm/h)	V _{cr} théorique (mm/h)
PE132	0,381	0,335
PE133	0,312	0,342

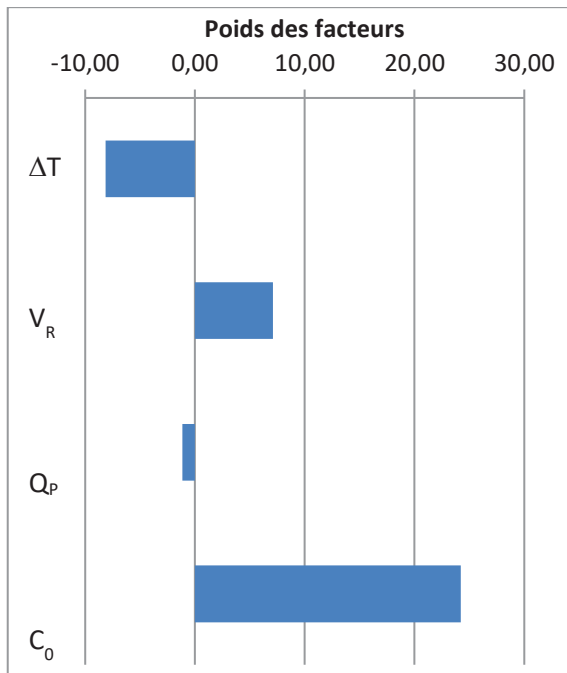


Figure 3-37 : effet Pareto en dynamique pour C_g .

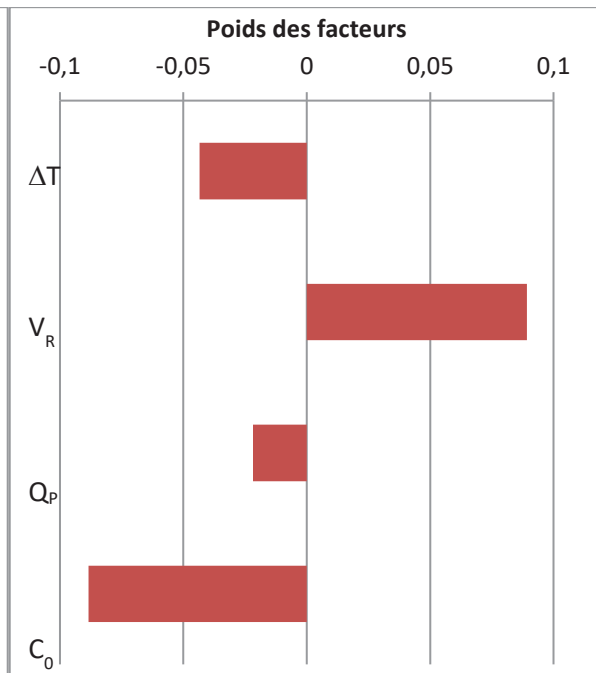


Figure 3-38 : effet Pareto en dynamique pour V_{cr} .

3.5.2.2 Influence de la concentration initiale sur la concentration en impuretés dans la glace

Afin d'évaluer l'influence de C_0 sur la concentration en impuretés dans la glace, 3 essais ont été effectués : PE130, PE135 et PE136. Le débit de recirculation a été fixé à 0,0773 kg/s, l'écart de température doigt de gant/double enveloppe à 5,4 °C et la vitesse de croissance à 0,25mm/h. Notons que cette valeur est plus élevée qu'en statique. Les conditions opératoires de ces essais sont récapitulées dans le tableau 3-10.

Tableau 3-10 : essais à même vitesse de croissance en mode dynamique.

essais	V_R (°C/h)	C_0 (%m)	C_g (g/L)	V_{cr} , calculée (mm/h)	M_g (g)	Durée de l'étape de cristallisation
PE130	0,078	5	5,63	0,26	100,12	19h14min
PE135	0,105	10	19,6	0,18	45,61	14h17min
PE136	0,23	20	46,4	0,30	45,14	8h52min

On observe d'après les résultats obtenus que malgré une vitesse de croissance élevée, la pureté de la glace obtenue est similaire à celle des essais en statique. Les essais sont donc plus rapides, ce qui constitue un gain économique non négligeable. En effet, si on compare les essais PE49 (tableau 3-7) et PE130 (tableau 3-10), la concentration en impuretés dans la glace est la même, mais la quantité de glace formée est trois fois plus importante en mode dynamique, le rendement est donc plus grand. On peut tirer la même conclusion pour des concentrations

initiales en acétone plus grande, en comparant les essais PE136 et PE41 par exemple. L'analyse est plus aisée si on reporte ces essais sur un même graphique (figure 3-39).

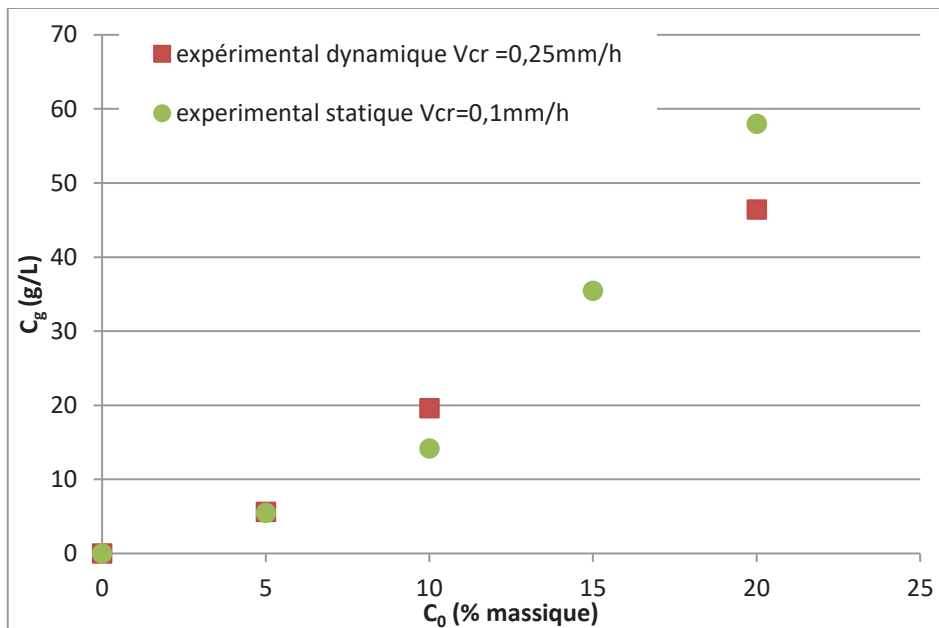


Figure 3-39 : C_g en fonction de C_0 : comparaison avec le mode statique et dynamique (modèle et expérimental).

L'intérêt de travailler en dynamique est évident : on peut travailler avec une vitesse de croissance plus grande, donc avec des essais de plus courtes durées, et obtenir une pureté de glace équivalente aux essais statiques.

3.5.3 Analyse de la microstructure

3.5.3.1 L'eau pure

Nous avons tout d'abord analysé la microstructure de glace d'eau pure afin d'avoir un comparatif avec nos échantillons de glace polluée.

Nous avons suivi le protocole expérimental détaillé dans le paragraphe 3.2.1, une étape d'ensemencement a donc été réalisée. Les températures initiales pour cet essai sont de -1°C pour le doigt de gant et de 4°C pour la double enveloppe.

Nous avons tenté de produire une glace avec une faible vitesse de croissance en évitant la croissance dendritique. L'évolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps est présentée sur la figure ci-dessous (figure 3-40). Nous ne nous sommes pas attachés ici à avoir une croissance linéaire de la couche de glace, mais simplement à s'affranchir de la formation d'une glace dendritique pour avoir une glace compacte. La vitesse de croissance mesurée est $1,4\text{mm/h}$ pour la première heure de l'essai, ce qui est relativement élevée par rapport aux expériences de traitement de l'eau présentées dans le paragraphe 3.5.

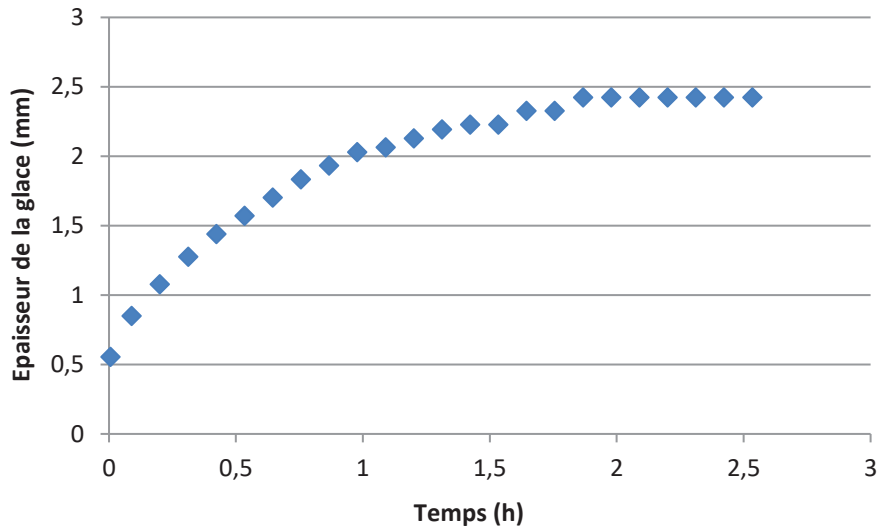


Figure 3-40 : évolution de l'épaisseur de la glace pure.

L'analyse de la microstructure de la glace pure fait apparaître, figure 3-41, la présence d'une structure polycristalline qui peut être gênée par la présence de gaz dissous. On observe en effet des « tâches » noires parfaitement circulaires dans la couche cristalline, les plus grosses font environ 0,1mm. La vitesse de croissance rapide de la glace peut expliquer la polycristalline, mais cela peut également venir de la structure même de la pré-couche de glace introduite dans le milieu. Si la semence introduite est formée de plusieurs cristaux, alors on peut supposer que l'on gardera cette structure lors de la croissance.

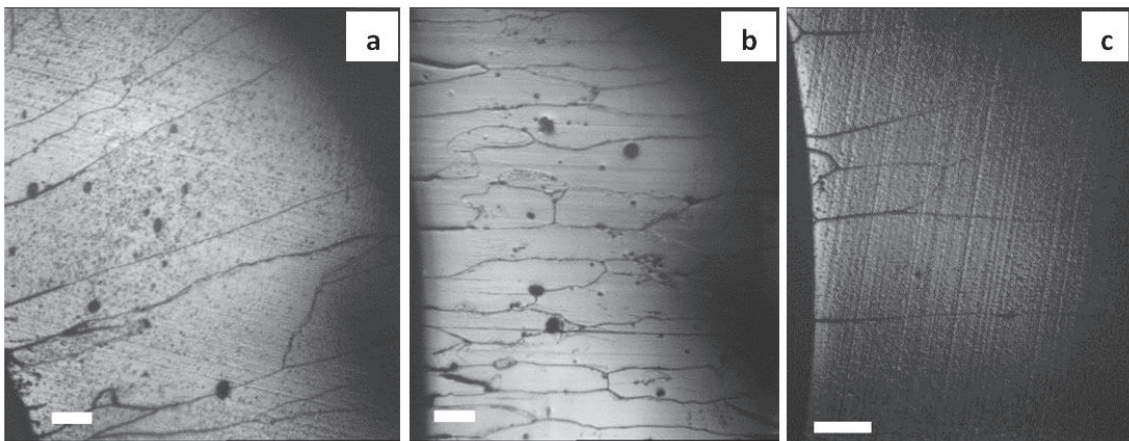


Figure 3-41 : microstructure de l'eau pure, images a et b coupes transversales et c coupe longitudinale. Echelle de 0,5 mm.

3.5.3.2 En statique

Afin d'identifier les mécanismes de croissance au sein de la couche cristalline et d'identifier la nature de l'impureté, nous avons effectué quatre essais à même vitesse de croissance pour différentes concentrations initiales en impuretés. Nous avons déjà évoqué ces essais au paragraphe 3.5.1.4 pour l'étude de l'influence de la concentration en impuretés dans la solution, voir tableau 3-7. Nous avons répété ces essais en allongeant leur durée par deux, afin d'avoir une couche de glace plus importante à analyser.

Le tableau 3-11 présente les paramètres des essais ainsi que les résultats obtenus. Il est à noter que la glace observée sous microscope n'est pas celle qui a été utilisée pour le dosage afin de déterminer C_g , nous avons simplement répété les essais. En effet, l'analyse de la microstructure de la glace nécessite la destruction partielle de la glace formée. De plus, la glace restante risque de ne pas être représentative de la concentration finale de la glace. On considère donc que les essais sont répétables et que la glace analysée est de même concentration que celle présentée dans le tableau 3-11.

Tableau 3-11 : essais statique de la glace analysée.

Essai	ΔT (°C)	V_R (°C/h)	C_0 (% wt.)	C_g (g/L)	V_{cr} (mm/h)	M_g (g)
PE49_1	5	0,02	5	3,92	0,073	51,05
PE52_1	5	0,025	10	6,09	0,059	54,67
PE55_1	5	0,037	15	23,38	0,070	53,93
PE41_1	5,2	0,05	20	58,91	0,076	48,61

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3-42, nous avons tracé sur les images un trait rouge vertical représentant la limite de la pré-couche de glace qui d'après l'analyse des images des essais est en moyenne de 0,5 mm. Dans cette pré-couche de glace, la microstructure est la même que celle des échantillons d'eau pure, on observe des bulles de gaz piégées dans le solide.

Pour le reste de la couche cristalline, on observe pour les faibles concentrations en impuretés essai PE49_1, figure 3-42 a) la présence de poches de solutions peu nombreuses mais qui peuvent avoir des tailles importantes. En revanche plus la concentration en impuretés augmente et plus l'incorporation d'impuretés prend des allures de joints de grain (essai PE55_1, PE41_1, figure 3-42 b) et c)).

On peut imaginer plusieurs scénarios pour expliquer les différents mécanismes d'incorporation des poches de solutions dans le milieu. Tout d'abord, la présence de gaz dissous dans le milieu peut expliquer les incorporations d'impuretés. D'autre part, l'adsorption de molécules d'acétone qui peuvent à faible concentration se désorber sans gêner la croissance de la glace mais qui à plus forte concentration entraînent un ralentissement local de l'avancement du front de solidification. En effet, le mécanisme d'adsorption de l'acétone sur la glace a déjà été mis en évidence dans la littérature dans plusieurs travaux

[Schaff 1994], [Schaff 1998], [Bartels-Rausch 2005], [Behr 2006] ce qui prouve qu'une affinité peut exister entre la glace et l'acétone.

De plus, la présence de défauts cristallins induits par la présence des impuretés ou intrinsèque à la croissance cristalline peuvent créer des lacunes, la nature n'aimant pas le vide ces lacunes pourront accueillir des impuretés, dans notre cas, nous pensons que ce sont des poches de solutions liquides puisque d'après le diagramme d'équilibre thermodynamique (chapitre 2, figure 2-25), il n'existe pas de solution solide dans l'équilibre eau/acétone.

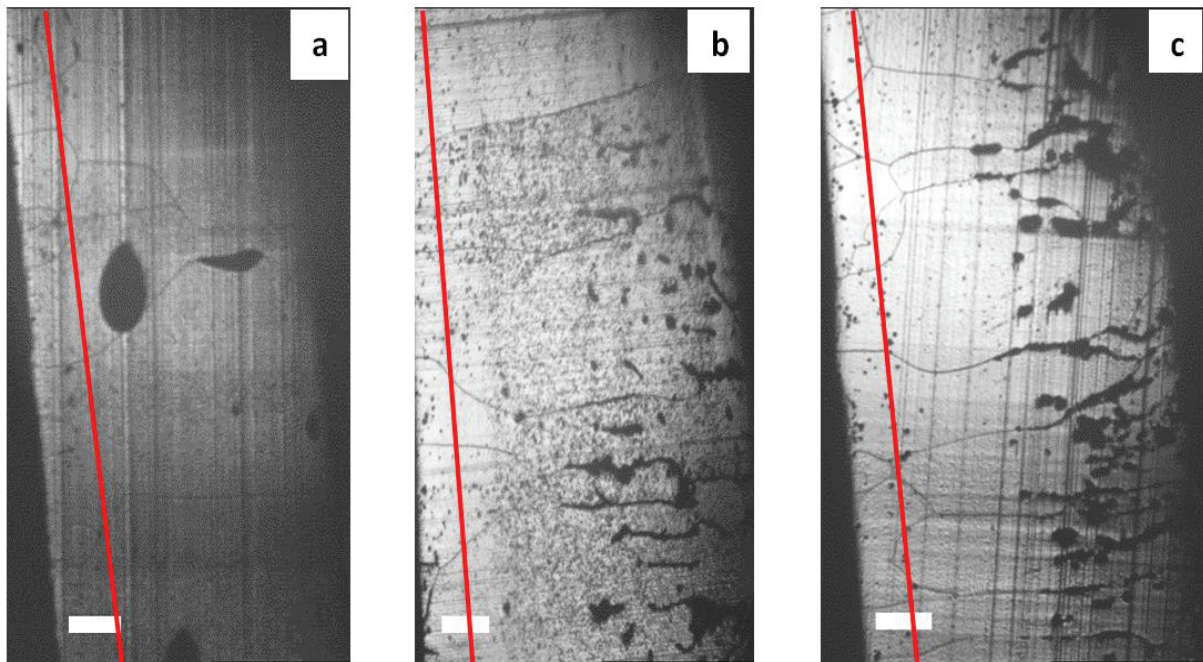


Figure 3-42 : Microstructure de la glace pour les essais en statique a) PE49_1, b) PE55_1, c) PE41_1.

3.5.3.3 En dynamique

Concernant les échantillons de glace pour le mode de fonctionnement en dynamique, nous présentons ici deux essais le PE130 et le PE136, figure 3-43, les concentrations initiales en acétone de ces essais ont été présentées au tableau 3-10. On rappelle tout de même que la vitesse de croissance est de 0,25mm/h. Les concentrations en impuretés dans la glace sont de ≈ 6 g/L pour PE130 et ≈ 46 g/L pour PE136. Au niveau de la microstructure, on observe les mêmes aspects que les glaces montrées au paragraphe précédent. On observe néanmoins que l'occurrence de joints de grain est moins fréquente, malgré le fait que ces essais ont été effectués avec une vitesse de croissance plus importante.

En revanche du fait du brassage de la solution, on peut avoir un entrainement de gaz dissous dans le milieu qui peuvent s'adsorber sur la glace ; nous avons d'ailleurs rencontré ce phénomène quelques fois lors de nos essais sans pouvoir expliquer pourquoi autant de bulles d'air s'adsorbent sur la glace et sur les parois de la cuve. Nous avons pris pour exemple l'essai PE117, figure 3-44 et l'essai PE107, figure 3-45, ces essais ont été écartés de notre plan d'expériences.

Le débit de recirculation permet également d'homogénéiser la solution, ce qui implique que la couche glace est en contact avec une solution de plus faible concentration que pour le mode de fonctionnement statique. De ce fait, les poches de solutions incorporées dans la couche de glace en dynamique sont moins concentrées.

Les profils de concentration dans la solution seront abordés au chapitre suivant, par le biais de la modélisation du procédé.

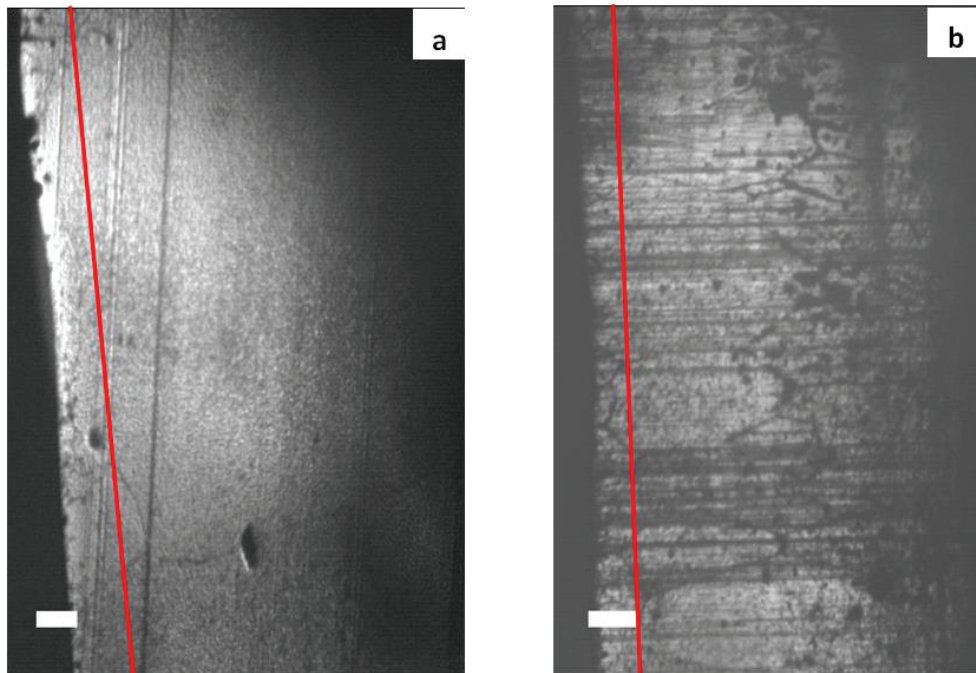


Figure 3-43 : microstructure de la glace en mode dynamique a) 130, b) 136.

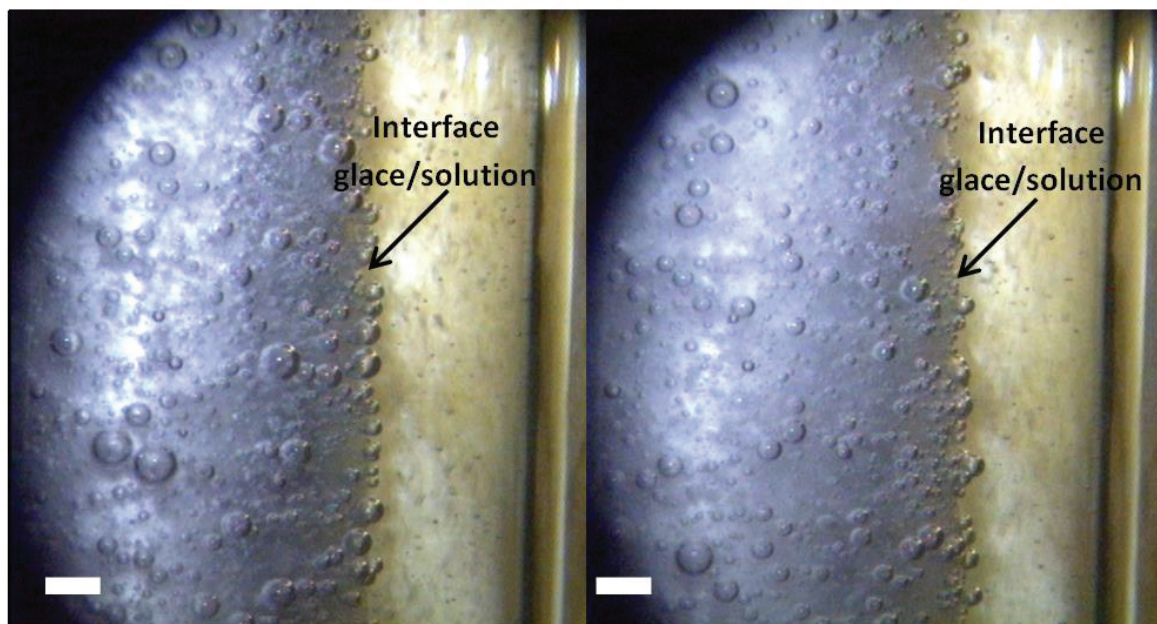


Figure 3-44 : adsorption de bulles d'air sur la couche de glace, PE117. Echelle 0,2 cm.

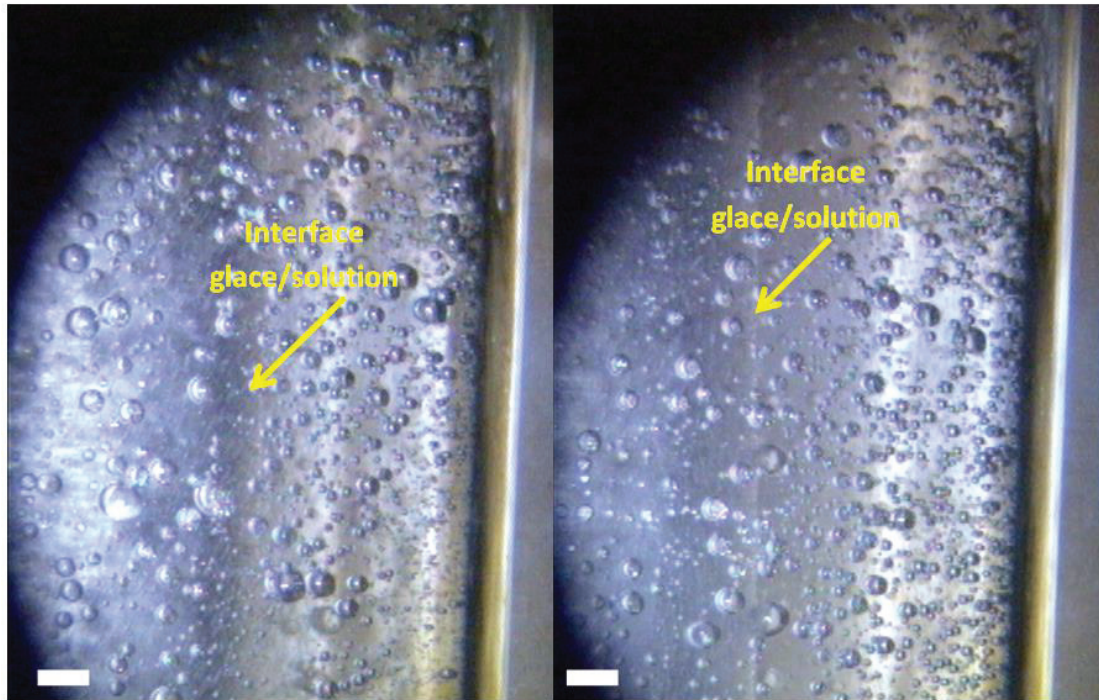


Figure 3-45 : adsorption de bulles d'air sur la couche de glace et sur les parois, PE107. Echelle 0,2 cm.

3.5.4 Note sur l'effet de l'égouttage sur la pureté de la glace pour le mode statique

A la fin des expériences, la glace formée est égouttée. Pour voir l'influence de l'égouttage sur la pureté de la glace, nous avons réalisé 6 essais avec des vitesses de refroidissement différentes de 0,05, 0,1 et 0,28°C/h, et avec une concentration initiale de 5% massique en acétone, tableau 3-12. Les essais PE16, PE17 et PE18 ont été conduits sans égouttage, alors que les essais PE20, PE21 et PE22 ont intégré une étape d'égouttage en fin d'expérience.

Les résultats sont présentés sur la figure 3-46. Pour les faibles vitesses de croissance, l'égouttage permet une baisse de la concentration en impuretés mais celle-ci est peu significative par rapport aux essais réalisés avec une forte vitesse de croissance. En effet, pour les vitesses de croissance élevées, la glace est plus poreuse ce qui permet un meilleur drainage des impuretés pendant le ressuage par la formation de canaux au sein de la couche cristalline. En contrepartie, la masse de glace perdue pendant cette étape est également plus importante. En conclusion, plus la vitesse de croissance est faible, plus la glace sera pure ; la pureté de la glace pour les vitesses de croissance rapide peut être améliorée en acceptant un rendement de production de glace plus faible.

Tableau 3-12 : résultats des essais pour l'étude de l'égouttage.

Essai	V_r (°C/h)	V_{cr} (mm/h)	m_g (g)	C_g (g/L)	Egouttage
PE18	0,05	0,26	34,16	16,88	Sans
PE17	0,1	0,62	36,60	21,98	
PE16	0,28	1,11	31,07	32,4	
PE20	0,05	0,34	43,62	13,37	Avec
PE21	0,1	0,59	40,72	14,50	
PE22	0,28	1,99	31,70	18,63	

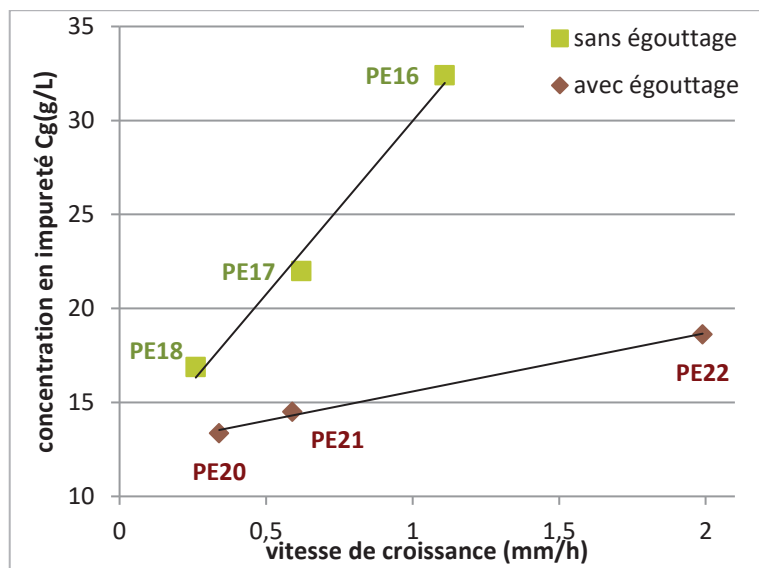


Figure 3-46 : effet de l'égouttage sur la pureté de la glace.

3.6. Conclusion

Nous venons d'étudier l'impact des différents paramètres opératoires sur la concentration en impuretés dans la glace et sur la vitesse de croissance. Par le biais d'une étude utilisant la méthodologie des plans d'expériences, nous avons proposé des modèles permettant de décrire, sur une plage de travail donnée, l'évolution de ces deux réponses. La tâche fut plus aisée pour le mode de fonctionnement statique. En revanche pour le mode dynamique, aucun modèle de prédiction n'est proposé pour la réponse concentration en impuretés dans la glace, sans doute pour des raisons de non répétabilité de l'hydrodynamique de l'écoulement. Nous avons vu en effet que le débit de recirculation a un impact sur l'incorporation d'impuretés dans la couche de glace par un effet d'érosion, or il n'est pas nécessairement évident de garantir une hydrodynamique identique pour tous les essais avec notre dispositif expérimental.

L'analyse de la microstructure nous a permis d'identifier les mécanismes d'incorporation d'impuretés dans la glace. On a constaté deux formes d'incorporation différentes : les joints de grain, et les poches de solutions relatives à l'incorporation d'impuretés par inclusion liquide. Une multitude de facteurs peuvent être à l'origine de ces incorporations, nous avons évoqué l'adsorption de l'acétone et la présence de gaz dissous à la surface de la couche de glace. Pour les échantillons de glace en mode dynamique, nous observons l'aspect positif apporté par la recirculation. La croissance de la couche de glace est plane, la concentration est homogénéisée ce qui empêche la formation de joints de grain et augmente la pureté de la glace.

Chapitre 4 : La modélisation

Chapitre 4	La modélisation	114
4.1.	Présentation du problème de modélisation en statique	114
4.1.1	Contexte	114
4.1.2	Choix du modèle de transfert	115
4.1.2.1	Modèle diffusif	115
4.1.2.1.1	Transfert thermique	115
4.1.2.1.2	Transfert de matière	116
4.1.2.2	Modèle convectif	117
4.1.2.2.1	Bilan de quantité de mouvement	117
4.1.2.2.2	Validation partielle du modèle d'évolution de la masse volumique	118
4.1.2.2.3	Transfert thermique	119
4.1.2.2.4	Transfert de matière	120
4.1.2.3	Adimensionalisation des équations	120
4.1.3	Méthodes de résolution	121
4.2.	Quelques résultats de la littérature	123
4.2.1	Diffusion dans les mélanges binaires	123
4.2.2	Convection thermique : convection naturelle dans les corps purs	124
4.2.3	Convection solutale : convection naturelle dans les mélanges binaires	125
4.3.	La simulation	125
4.3.1	Résoudre le système	125
4.3.2	Géométrie, conditions aux limites et conditions initiales	127
4.3.3	Maillage du système	130
4.3.3.1	Modèle diffusif	130
4.3.3.2	Modèle convectif	130
4.3.4	Résultats du modèle diffusif	131
4.3.4.1	Conservation de la masse	131
4.3.4.2	Validation du modèle diffusif	132
4.3.4.3	Profil de température : mise en évidence de l'instabilité de constitution	134
4.3.4.4	Profil de concentration	136
4.3.4.5	Vitesse de croissance	136
4.3.5	Résultats du modèle convectif	137
4.3.5.1	Etape stationnaire pour le modèle convectif	137
4.3.5.2	Validation du modèle	138
4.3.5.3	Profil de concentration et de température : effet des mouvements de convection	139
4.3.6	Etude de la convection thermosolutale	143
4.4.	Hydrodynamique du procédé	149
4.4.1	Géométrie et conditions aux limites	149
4.5.	Conclusion	153

Chapitre 4 La modélisation

Dans ce chapitre consacré à la modélisation du procédé, nous allons présenter deux études distinctes :

- La 1^{ère} étude concerne le mode statique. Nous nous intéresserons à la modélisation des phénomènes couplés du procédé de congélation dans le cas du mélange binaire eau-acétone. Dans un premier temps, nous présenterons le problème et les deux modèles développés, le modèle diffusif et le modèle convectif. Puis, nous présenterons quelques résultats de la littérature liés à la modélisation du changement de phase. Et enfin, nous détaillerons les résultats des simulations obtenus pour les deux modèles.
- La 2^{ème} étude concerne la modélisation de l'hydrodynamique de l'écoulement en régime dynamique. En effet, les résultats du chapitre 3 ont montré l'influence de l'écoulement, nous allons donc présenter la modélisation de l'écoulement dans l'intégralité de l'espace annulaire.

4.1. Présentation du problème de modélisation en statique

4.1.1 Contexte

La modélisation des processus avec changement de phase liquide-solide est importante dans de nombreux domaines comme la fonderie, la purification et le stockage de l'énergie. Les problématiques de chaque domaine sont bien différentes mais la résolution des phénomènes intrinsèques au changement de phase est leur point commun. Avant d'exposer les méthodes de résolution associées au système à changement de phase, induisant de ce fait une interface mobile, nous tenterons d'énoncer la problématique de notre système.

Dans notre procédé de traitement d'eau par congélation, une solution binaire est introduite dans le cristalliseur ainsi qu'une pré-couche de glace (semence), ainsi la solution est enfermée entre une paroi froide à la température T_c , et une chaude à la température T_h . Un profil de température se dessine alors dans la solution en fonction de la différence de température entre T_c et T_h . Le transfert de matière peut être considéré diffusif, pour les écarts faibles, mais cette supposition devient abusive pour les écarts de température importants qui font apparaître des mouvements de convection thermique dans la solution. Il faut ajouter à cela les gradients de concentration dans la solution qui sont la conséquence de l'avancement du front de solidification. Ces deux phénomènes de transport (thermique et solutale) ont des conséquences sur l'aspect et la vitesse du front de solidification. La finalité de cette étude est la compréhension du mécanisme d'incorporation des impuretés dans la glace en modélisant les phénomènes physiques dans la solution au voisinage du front de solidification. Ainsi nous commencerons par présenter les équations des modèles de transfert, puis nous rappellerons brièvement les principaux résultats de la littérature pour la résolution des systèmes à changement de phase. Enfin, nous présenterons les résultats de simulation obtenus.

4.1.2 Choix du modèle de transfert

D'un point de vue très général, la résolution du problème de transferts couplés masse/chaleur avec changement de phase ainsi défini appartient à une classe de problèmes dits à frontière mobile. La solution recherchée consiste à déterminer, au cours du temps, le champ de température et de concentration dans les deux phases solide et liquide, ainsi que la position de l'interface. Deux modèles sont possibles :

- Le modèle diffusif qui considère le changement de phase avec des transferts purement conductifs.
- Le modèle convectif qui tient compte de l'influence de la convection naturelle sur le processus de changement de phase.

Nous détaillerons les équations mises en jeu dans chaque cas dans cette partie.

4.1.2.1 Modèle diffusif

4.1.2.1.1 Transfert thermique

L'équation de la conduction de la chaleur est obtenue à l'aide de la loi de conservation de l'énergie et de la loi de conduction de Fourier, sur le principe que le transfert de chaleur est spontané et instantané de la zone chaude vers la zone froide. L'équation de la chaleur dans le cas générale est alors définie par l'expression suivante :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + P \quad \text{Équation 4-1}$$

ρ , c_p et λ sont respectivement la masse volumique, la capacité calorifique et la conductivité thermique du matériau, ils sont supposés constants. P étant un terme de production de chaleur.

Dans le cas de la représentation des profils de température dans un procédé de cristallisation sur parois on adopte en général le problème dit de Neumann [Lunardini 1991], qui est une simplification de l'équation 4-1 ci-dessus, en considérant un transfert thermique unidirectionnel et en considérant que l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface glace solution. Ce modèle de Neumann est schématisé (Figure 4-1) et mis en équation ci-dessous en coordonnées cartésiennes.

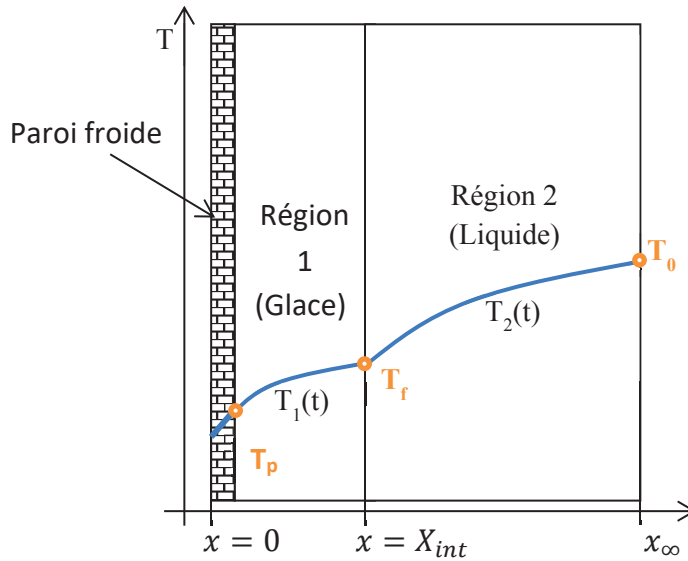


Figure 4-1: schématisation du modèle numérique de Neumann.

Ces équations, qui considèrent uniquement l'aspect thermique et s'appliquent donc aux milieux purs ou fortement dilués, reposent sur les 3 points suivants :

- Le transfert thermique dans la glace et la solution, supposé régir uniquement par les transferts conductifs :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{\rho_1 C_{p1}}{\lambda_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} & \text{Équation 4-2} \\ \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = \frac{\rho_2 C_{p2}}{\lambda_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} & \text{Équation 4-3} \end{cases}$$

- Les conditions aux limites

$$\begin{cases} \lim_{x \rightarrow \infty} T_2 = T_0 & \text{Équation 4-4} \\ T_1(0, t) = T_p & \text{Équation 4-5} \end{cases}$$

- Le bilan thermique à l'interface solide/solution, $x = X_{int}$:

$$\begin{cases} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \rho \Delta H_c \frac{\partial X_{int}}{\partial t} & \text{Équation 4-6} \\ T_1 = T_2 = T_f & \text{Équation 4-7} \end{cases}$$

Avec T_f la température de fusion du corps purs ou température d'équilibre du mélange.

4.1.2.1.2 Transfert de matière

L'équation de la diffusion de la matière est obtenue à partir de la loi de conservation de la masse et de la loi de Fick, sur le même principe de transfert spontané et instantané du soluté, du milieu le plus concentré vers le moins concentré. Soit l'équation de diffusion générale :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \Delta c \quad \text{Équation 4-8}$$

D_{AB} étant le coefficient de diffusion du soluté dans la phase continue, supposé constant. Pour le mélange eau/acétone, nous prendrons $D_{AB}=1,28 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [Handbook 2016].

On considèrera également dans notre cas un transfert de matière unidirectionnel ce qui en coordonnées cartésiennes nous donne l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Équation 4-9}$$

La conservation du soluté à l'interface implique l'équation suivante, en considérant que le solide est pur :

$$C_{int} \frac{\partial X_{int}}{\partial t} = -D_{AB} \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Équation 4-10}$$

C_{int} est la concentration à l'interface. On suppose l'équilibre à l'interface C_{int} est donc calculée à partir des données d'équilibres thermodynamiques (voir chapitre 2).

4.1.2.2 Modèle convectif

4.1.2.2.1 Bilan de quantité de mouvement

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en considération les mouvements de convection naturelle du fluide qui est la conséquence des gradients de température et de concentration dans la solution. Les modèles de convection ont été développés pour corriger cela. On introduit alors l'équation de Navier-Stokes qui décrit le bilan de quantité de mouvement :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad \text{Équation 4-11}$$

L'équation de Navier-Stokes est liée à l'équation de continuité qui traduit également la conservation de la masse :

$$\text{div}(\mathbf{u}) = 0 \quad \text{Équation 4-12}$$

Dans l'équation 4-11, \mathbf{F} représente la force de convection du fluide qui résulte de la variation de la masse volumique avec la température et la concentration.

$$\vec{F} = \Delta \rho \vec{g} \quad \text{Équation 4-13}$$

La variation de la masse volumique dépend de la dilation du fluide en fonction de la température et de la concentration. Il est courant de considérer une évolution linéaire en fonction de ces deux paramètres [bennacer 2002] :

$$\rho_m = \rho_0(1 - \beta_T(T - T_0) + \beta_C(C - C_0)) \quad \text{Équation 4-14}$$

ρ_0 étant la masse volumique à un état de référence à T_0 et C_0 . Les coefficients de dilatation thermique et massique respectivement β_C et β_T sont définis comme suit :

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_C \quad \beta_C = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_T \quad \text{Équation 4-15}$$

Il s'agit donc d'une combinaison entre les coefficients de dilatation sans savoir lequel des deux paramètres, température ou concentration, a un poids plus important sur la masse volumique. En fonction du signe et du poids des coefficients de dilatation, les effets de la température et de la concentration sur la masse volumique peuvent s'ajouter (on parle de convection thermosolutale coopérante) ou s'opposer (convection thermosolutale en opposition).

Dans notre cas, nous ne connaissons pas les coefficients de dilatation de notre mélange. Nous avons donc choisi d'utiliser des équations empiriques donnant les masses volumiques de l'eau et de l'acétone en fonction de la température et de supposer l'additivité des volumes pour les mélanges.

On définit alors la force de convection par :

$$F = -(\rho - \rho_{ref}) \cdot g \quad \text{Équation 4-16}$$

Avec ρ_{ref} la masse volumique de référence choisie à la concentration initiale du mélange et à la température moyenne entre la paroi chaude et la paroi froide.

Avec ρ une fonction de la température et de la concentration, qui, avec l'hypothèse de l'additivité des volumes, devient (voir la démonstration dans l'annexe 1) :

$$\rho_m(T, C) = \rho_w(T) + cM_{AC} - \frac{\rho_w(T)}{\rho_{AC}(T)} cM_{AC} \quad \text{Équation 4-17}$$

Avec M_{AC} , c , et ρ_{AC} la masse molaire, la concentration et la masse volumique de l'acétone. ρ_w , la masse volumique de l'eau. L'expression de leur masse volumique en fonction de la température est la suivante d'après [Handook 2016] :

$$\rho_w(T) = 1,59 \cdot 10^{-4} T^3 - 1,41 \cdot 10^{-1} T^2 + 4,14 \cdot 10^1 T - 3,04 \cdot 10^3 \quad \text{Équation 4-18}$$

$$\rho_{ac}(T) = -1,30 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,61 \cdot 10^{-1} T + 1,00 \cdot 10^3 \quad \text{Équation 4-19}$$

Nous considérons l'approximation de Boussinesq pour l'équation de Navier-Stokes. Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse volumique là où cette dernière n'est pas multipliée par l'accélération de la gravité g . L'équation 4-17 interviendra donc uniquement pour le calcul de la force de convection F (équations 4-13 ou 4-16).

4.1.2.2 Validation partielle du modèle d'évolution de la masse volumique

Les mouvements de convection sont essentiellement fonction de la masse volumique du fluide. Il convient donc de choisir un modèle fiable qui décrit le plus précisément possible la masse volumique réelle du fluide. Du fait de la plage de température de travail, inférieure à 0°C, on trouve peu de données dans la littérature donnant la variation de la masse volumique en fonction de la température et de la concentration. Néanmoins dans le [Perry 2008] nous

avons une relation donnant la variation de la masse volumique avec la fraction massique en acétone pour 0°C. Cette relation est la suivante :

$$\rho_m = \rho_0 + Aw_{AC} + Bw_{AC}^2 + Cw_{AC}^3 \quad \text{Équation 4-20}$$

Pour T=0°C, A=-8,56 · 10⁻⁴ B=-4,49 · 10⁻⁶ et C=-5,88 · 10⁻⁸.

Nous allons donc comparer cette relation avec l'hypothèse de l'additivité des volumes. Les résultats, présentés sur la figure 4-2, montrent une bonne cohérence entre les deux relations, l'hypothèse de l'additivité des volumes permet donc de décrire convenablement la variation de la masse volumique avec la température. On peut observer un écart conséquent entre les deux courbes après 30 %, ceci n'est pas gênant au vu de la gamme de concentration sur laquelle nous travaillons (< 20% massique).

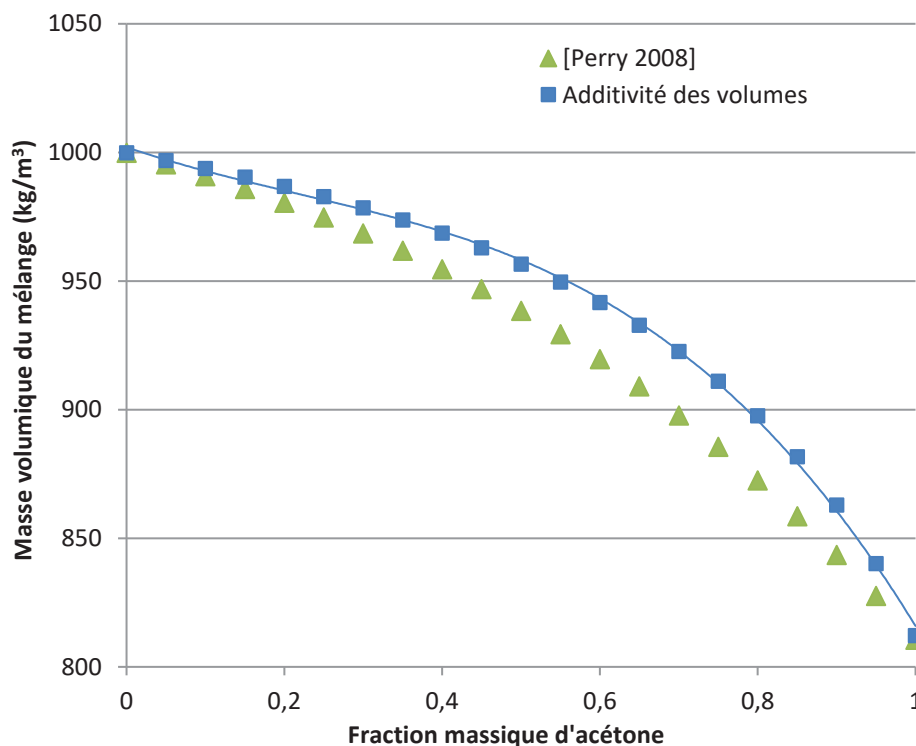


Figure 4-2: vérification de l'hypothèse de l'additivité des volumes de la masse volumique.

4.1.2.2.3 Transfert thermique

L'équation de transfert thermique avec la convection est la suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0 \quad \text{Équation 4-21}$$

Le terme $\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T$ s'ajoute à l'équation de la chaleur par conduction, il permet de prendre en compte le transfert de chaleur apporté par la mise en mouvement du fluide. Dans notre cas, la convection du fluide est naturelle puisque le mouvement est généré par la variation de la masse volumique et par l'effet de la pesanteur. On suppose que le régime d'écoulement

induit dans le liquide est laminaire. Dans le solide la vitesse est nulle et on se retrouve dans un cas de transfert par conduction.

4.1.2.2.4 Transfert de matière

De même que pour l'équation de transfert thermique, en convectif on prend en compte le champ de vitesse pour le transfert de matière. L'équation devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_{AB} \nabla c + \mathbf{u}c) \quad \text{Équation 4-22}$$

4.1.2.3 Adimensionalisation des équations

Il n'est pas rare de trouver dans la littérature les équations présentées ci-avant, sous leurs formes adimensionnelles faisant ainsi apparaître des nombres adimensionnels. Nous allons redéfinir certains d'entre eux :

- Nombre de Reynolds, Re :

Il caractérise la compétition entre les forces d'inertie et les forces de frottement. Il permet de définir le régime d'écoulement des fluides parmi 3 régimes : laminaire, intermédiaire et turbulent. Le Reynolds critique pour chaque transition dépend de la géométrie de l'enceinte dans laquelle l'écoulement a lieu.

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \quad \text{Équation 4-23}$$

u et μ sont respectivement la vitesse et la viscosité dynamique du fluide. L est la longueur caractéristique de l'écoulement ; pour une conduite cylindrique, il s'agit de son diamètre. Pour les géométries plus complexes, il faut calculer le diamètre hydraulique défini comme suit :

$$D_h = \frac{4\Omega}{p_m} \quad \text{Équation 4-24}$$

Avec Ω et p_m respectivement la section de passage et le périmètre mouillé.

- Nombre de Rayleigh, Ra :

Il est un bon indicateur de la présence de mouvements de convection. Comme la convection peut être d'origine thermique ou massique, on distingue deux nombres de Rayleigh. Le Rayleigh thermique est défini par :

$$Ra_T = \frac{g\beta_T \Delta T H^3}{\kappa_L \nu} \quad \text{Équation 4-25}$$

Où κ_L est la diffusivité thermique du fluide, ν est sa viscosité cinématique et H est la distance séparant la température chaude et la température froide.

Le Rayleigh massique est, quant à lui, défini par :

$$Ra_c = \frac{g\beta_c \Delta CH^3}{D_{AB}\nu} \quad \text{Équation 4-26}$$

avec D_{AB} le coefficient de diffusion.

- Nombre de Nusselt, Nu :

Il permet principalement de déterminer le coefficient de transfert thermique par convection h , essentiel à la caractérisation du transfert de chaleur. Ce nombre dépend du régime et de la géométrie de l'écoulement. Il est défini par la relation 4-27 suivante :

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} \quad \text{Équation 4-27}$$

avec λ la conductivité thermique du fluide.

Le nombre de Nusselt est déterminé par des relations empiriques qui sont fonction d'autres nombres adimensionnels, Reynolds et Prandtl en convection forcée, Grashof et Prandtl en convection naturelle [Huetz 1990].

- Nombre de Prandtl, Pr :

Il compare le transfert diffusionnel de la quantité de mouvement, représenté par le terme μC_p , et le transfert diffusionnel thermique, représenté par le terme λ . Il permet d'évaluer sur une même distance si le transfert de matière est plus rapide que la vitesse du fluide ou inversement.

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad \text{Équation 4-28}$$

- Nombre de Grashof, Gr :

Il est similaire au nombre Rayleigh, tous deux sont des indicateurs de la présence de convection naturelle. D'ailleurs son expression est quasiment identique :

$$Gr_T = \frac{g\beta_T \Delta TH^3 \rho^2}{\mu^2} \quad \text{Équation 4-29}$$

Il existe également un Grashof massique il suffit de remplacer la différence de température par une différence de concentration et le coefficient de dilatation thermique par le coefficient de dilatation massique.

4.1.3 Méthodes de résolution

Pour résoudre numériquement un ensemble d'équations fortement non linéaires, il existe rarement une seule et unique méthode.

La première catégorie de méthodes concerne les solutions analytiques. Bien que rares, elles permettent de fournir certains ordres de grandeurs et d'obtenir des tendances à un problème simplifié par rapport à la configuration réelle. Dans notre cas, nous utiliserons une solution analytique de la progression du front de congélation développé par Neumann comme

validation du modèle diffusif (voir paragraphe 4.1.2.1). Néanmoins, les méthodes analytiques sont insuffisantes, notamment pour modéliser des problèmes bidimensionnels.

La deuxième catégorie de méthodes concerne les méthodes numériques. On peut distinguer trois grandes classes :

- « The single region method » ou méthode enthalpique **[Rady 1996], [Danaila 2014]** : on considère un seul domaine où les propriétés thermophysiques dépendent fortement de la température. Le terme de changement d'état peut alors être introduit de diverses façons. On peut citer la technique d'une source interne fictive caractérisant la chaleur dégagée au cours du changement d'état, ou encore la méthode de la chaleur massique équivalente, méthode largement plus répandue qui consiste à ajouter une fonction représentant la chaleur latente de changement d'état à celle décrivant la variation de la chaleur sensible. La position du front de congélation n'est pas une variable du système, mais peut être reconstruite mathématiquement **[Shyy 1999]**.
- « The two regions method » **[kroeger1974] [Ramachandra 1982]** : on différencie les deux domaines solide et liquide et on applique à chaque domaine les équations de transfert thermique et matière que l'on souhaite. En matière de modélisation, cela implique de définir tant pour le domaine solide que pour le domaine liquide les conditions à l'interface.

Dans ces deux méthodes, des problèmes de maillage sont souvent rencontrés, ils sont liés au changement brusque de propriétés entre le solide et le liquide.

- « The mushy zone » : le système est séparé en trois zones, le solide et le liquide et une troisième zone intermédiaire contenant un mélange de solide et de liquide, appelée en anglais mushy zone, que l'on peut qualifier comme une zone poreuse. Cette approche est généralement utilisée pour résoudre les cas de croissance dendritique. Les dendrites et la solution piégée entre celles-ci font partie de cette zone (figure 4-3). Cette configuration particulière a pour principal avantage de s'affranchir du changement brutal de propriétés entre les deux domaines et de favoriser une transition plus douce **[Christenson 1989], [Diao 1993], [Wu 2010]**. De plus, c'est la seule définition qui permet de prendre en compte la croissance libre du front de solidification et éventuellement l'incorporation d'impuretés au sein de la couche cristalline.

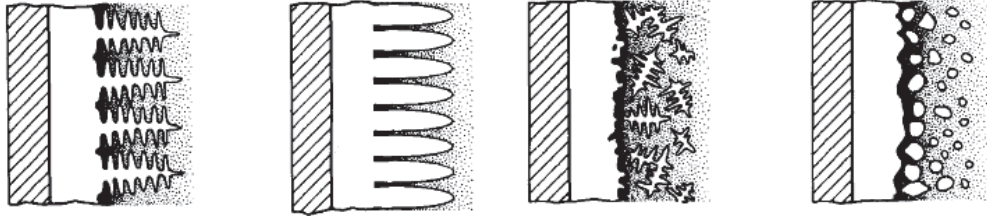


Figure 4-3: exemple de zone poreuse dans le cas de croissance libre du front de solidification.

Dans notre cas, nous avons choisi le modèle avec deux régions distinctes : une couche de glace pure en croissance et une région liquide contenant un mélange binaire.

4.2. Quelques résultats de la littérature

Parmi les modèles de transfert évoqués ci-dessus, on retrouve dans la littérature les modèles diffusifs, pour comprendre la solidification en présence d'impuretés (système binaire) et les modèles convectifs, souvent dans le cas simple des corps purs, pour comprendre les phénomènes de mouvements de convection liés à la présence de gradients thermiques.

4.2.1 Diffusion dans les mélanges binaires

La prise en compte des phénomènes de convection peut être négligée dans un premier temps afin d'étudier le profil de concentration dans la solution. Pour un fluide contenu dans une cavité fermée (quelle que soit la géométrie) et soumis à une différence de température, une solution peut être trouvée moyennant encore quelques hypothèses :

- Le transport est de type diffusif thermique et massique
- Le soluté est totalement rejeté dans la solution à l'interface
- L'équilibre thermodynamique est supposé à l'interface

Les profils de concentration obtenus dans ces conditions sont présentés figure 4-4. A l'interface, la concentration en soluté est la plus élevée du fait du rejet du soluté. Puisqu'il a été supposé un transport diffusif de la matière, la concentration dans la solution est égale à la concentration initiale (loin de l'interface et pour un temps suffisamment court).

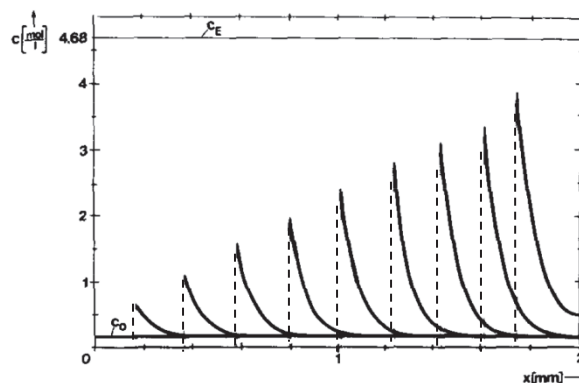


Figure 4-4 : profil de concentration dans la solution d'après les travaux de Wollhöver et al. [Wollhöver 1983], les traits en pointillé représentent la position de l'interface solide-liquide. Chaque courbe représente un intervalle de temps de 20s

La simulation présentée a été effectuée pour une solution aqueuse de chlorure de sodium faiblement concentrée initialement (0,1548 mol/L) et pour une vitesse de refroidissement de 0,1K/s. Pour des vitesses de refroidissement plus rapides, on peut observer les mêmes profils de concentration avec des concentrations à l'interface plus élevées. Pour le cas des modèles diffusifs la littérature est assez complète, on a donc une idée des résultats attendus compte tenu des paramètres mis en jeu, concentration initiale, vitesse de refroidissement... Par contre, ce modèle est très simple et ne prend pas en compte les mouvements de convection, quel que soit leur nature. Il convient donc de compléter les équations pour prendre en compte la convection. En effet, celle-ci permettra de comprendre la morphologie de l'interface, les profils de concentration et la vitesse de croissance. Le modèle sera également plus conforme à l'expérience où des mouvements de convection sont effectivement observés [Kumar 2003] [Kowalewski 1999].

4.2.2 Convection thermique : convection naturelle dans les corps purs

Dans la plupart des cas, les travaux de la littérature traitent des modèles convectifs dans les corps purs [Wolff 1988] [Danaila 2014]. Ce cas est plus aisé puisque la température d'équilibre est constante à l'interface. On sait que les propriétés d'un fluide soumis à une différence de température varient. Si cette variation est significative, des mouvements de convection naturelle peuvent se produire. Pour le cas des corps purs, et d'après l'équation de Navier-Stokes, c'est la variation de la masse volumique avec la température qui est à l'origine de ces mouvements. Dans le cas particulier de l'eau, la variation de sa masse volumique avec la température connaît un maximum (déjà vu dans le chapitre 2). En dessous de 4°C, l'eau chaude a une masse volumique plus importante, elle est plus lourde, entraînant une boucle de convection descendante. Au-delà de 4°C, on a une boucle de convection ascendante. Si l'eau liquide est soumise à une différence de température telle que les cas sont possibles alors on observera une « interface d'inversion de densité » (figure 4-5) [Danaila 2014]. Ces mouvements de convection induisent une déformation de l'interface solide-liquide et donc des vitesses de croissance non uniforme sur toute la géométrie.

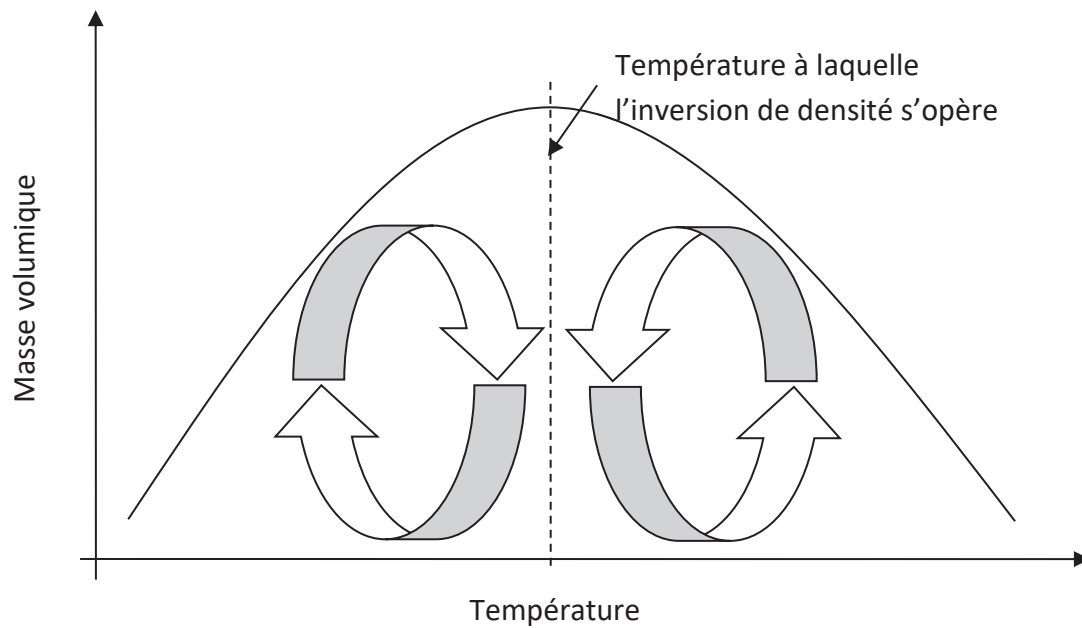


Figure 4-5 : mouvement de convection naturelle de l'eau.

4.2.3 Convection solutale : convection naturelle dans les mélanges binaires

Dans le cas de mélange binaires, les mouvements de convection naturelle du fluide ne sont pas uniquement dus au gradient de température dans le milieu. Les gradients de concentration sont aussi responsables de la variation de la masse volumique d'autant plus que l'écart des masses volumiques des deux espèces est important. Certains travaux de la littérature ont pu mettre en évidence l'influence du nombre Rayleigh sur les mouvements de convection [Mazumder 2004] [Khadiri 2008]. Le rapport de force solutale/thermique permet également de faciliter l'interprétation des résultats et de dissocier les deux termes sources [Lauriat 2008].

4.3. La simulation

Nous commencerons par présenter la géométrie choisie ainsi que les conditions initiales et les conditions aux limites du système puis nous présenterons les résultats des deux modèles.

4.3.1 Résoudre le système

Pour modéliser le procédé de congélation de notre système binaire eau-acétone, nous utilisons un logiciel de simulation adapté à la résolution de ce type de problème. Il s'agit du logiciel COMSOL Multiphysics®, version 4.4, qui utilise la méthode des éléments finis.

Hypothèses et approximations choisies :

- Solide pur, rejet total du soluté à l'interface
- La différence de densité entre le solide et le liquide est considérée négligeable et l'effet hydrodynamique induit par la solidification de l'eau n'est donc pas pris en compte

- Les propriétés physicochimiques de la glace et de la solution sont indépendantes de la température et de la concentration (sauf la masse volumique dans les termes convectifs)
- L'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface solide-liquide
- Les transferts radiatifs sont négligés
- Pour le modèle convectif, on suppose le régime d'écoulement laminaire

La méthode de résolution par les éléments finis consiste à simplifier les équations du modèle en découpant la géométrie en plusieurs éléments de géométrie simple (triangle, rectangle, ...). Cette première étape est le maillage ou discrétisation. Bien évidemment plus le découpage est fin et plus le résultat est précis mais en contrepartie les temps de calculs seront rallongés. Ce maillage de la géométrie va créer des nœuds. A chaque nœud on peut faire des approximations (approximation nodale) qui permettent de simplifier la résolution matricielle des équations dans chaque élément. Par la suite et avec l'aide des conditions aux limites, les éléments sont assemblés pour obtenir la réponse finale.

Le système d'équations résolues est le suivant :

- **Le modèle conductif**

Bilan thermique

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{\rho_1 C_{p1}}{\lambda_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} \\ \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = \frac{\rho_2 C_{p2}}{\lambda_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} \end{cases}$$

Bilan matière

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \Delta c$$

- **Le modèle convectif**

Bilan de quantité de mouvement

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla p + \mu \Delta u + F$$

Avec

$$F = \begin{cases} F_x = 0 \\ F_y = -(\rho_m - \rho_{ref})g \end{cases} \quad \text{Équation 4-30}$$

Bilan thermique

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0$$

Bilan matière

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_{AB} \nabla c + uc)$$

Les équations suivantes sont communes aux deux modèles.

- **Les bilans à l'interface**

Bilan thermique

$$\begin{cases} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \rho \Delta H_c \frac{\partial X_{int}}{\partial t} \\ T_1 = T_2 = T_{int} \end{cases}$$

Bilan matière

$$C_{int} \frac{\partial X_{int}}{\partial t} = -D_{AB} \frac{\partial c}{\partial x}$$

L'hypothèse de l'équilibre à l'interface permet de corréler la concentration et la température d'interface par l'équation du liquidus :

$$\begin{cases} C_{int} = C_{eq} \\ T_{int} = T_{eq} \end{cases}$$

$$T_{eq} = -2,24 \cdot 10^{-3} w_{AC}^2 - 2,60 \cdot 10^{-1} w_{AC} + 2,73 \cdot 10^2$$

- **La vitesse de croissance du front de solidification**

La vitesse de croissance de la glace $\frac{\partial X_{int}}{\partial t}$ est calculée à partir du bilan thermique à l'interface :

$$V_{cr} = \frac{\partial X_{int}}{\partial t} = \frac{\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}}{\rho_m \Delta H_c} \quad \text{Équation 4-31}$$

4.3.2 Géométrie, conditions aux limites et conditions initiales

La symétrie axiale du système nous permet de définir une géométrie axisymétrique en deux dimensions. Par ailleurs, afin de réduire les temps de calcul, nous avons extrait un volume élémentaire représentatif de notre système à savoir un carré de 1cm de côté. Dans ce carré, une couche de glace d'épaisseur initiale $e_{g0}=0,1\text{mm}$ (représentant la pré-couche de glace) est au contact d'une solution binaire (eau-acétone) de concentration initiale C_0 . On impose une température de chaque côté des parois : du côté du solide une température froide T_c , en dessous de la température d'équilibre calculée d'après l'équation 2-28 (voir chapitre 2), du côté du liquide une température chaude T_h représentant la température du fluide circulant dans la double enveloppe. On suppose l'équilibre à l'interface, on impose donc T_{eq} et C_{eq} . Les conditions aux limites sont regroupées sur la figure 4-6a. On ne prendra pas en compte un phénomène d'incorporation d'impuretés dans la phase solide et on considèrera donc le solide pur tout au long de la simulation. Cette géométrie et ces conditions aux limites sont valables pour le modèle diffusif ainsi que pour le modèle convectif.

A l'instant initial, on suppose que la solution est homogène à la concentration C_0 et en équilibre avec la couche de glace de 0,1 mm. Par ailleurs, nous avons fait l'hypothèse d'un profil thermique linéaire entre la température froide T_c du doigt de gant et la température chaude T_h de la double enveloppe (compte-tenu de la faible épaisseur de la pré-couche, nous avons négligé la contribution de la glace).

Les conditions initiales en température sont donc imposées par deux paramètres opératoires :

- La concentration initiale C_0 qui détermine la température d'interface liquide/solide initiale ;
- La différence de température souhaitée entre la température froide T_c et la température chaude T_h .

Ainsi, par tâtonnement, on obtient l'équation de la température en fonction de la position radiale r . A titre d'exemple, la figure 4-6b présente, pour une concentration initiale de 1000 mol.m^{-3} (correspondant à une température d'équilibre de 271K), trois profils initiaux de température en fonction de l'écart de température visé (1K, 5K, ou 10K).

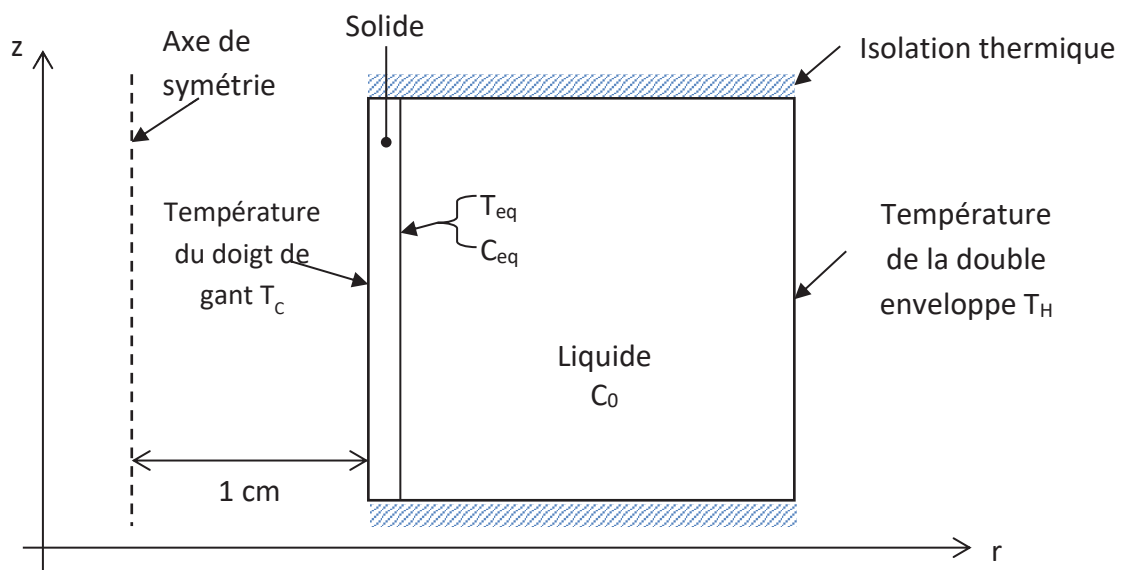


Figure 4-6a : géométrie et conditions aux limites.

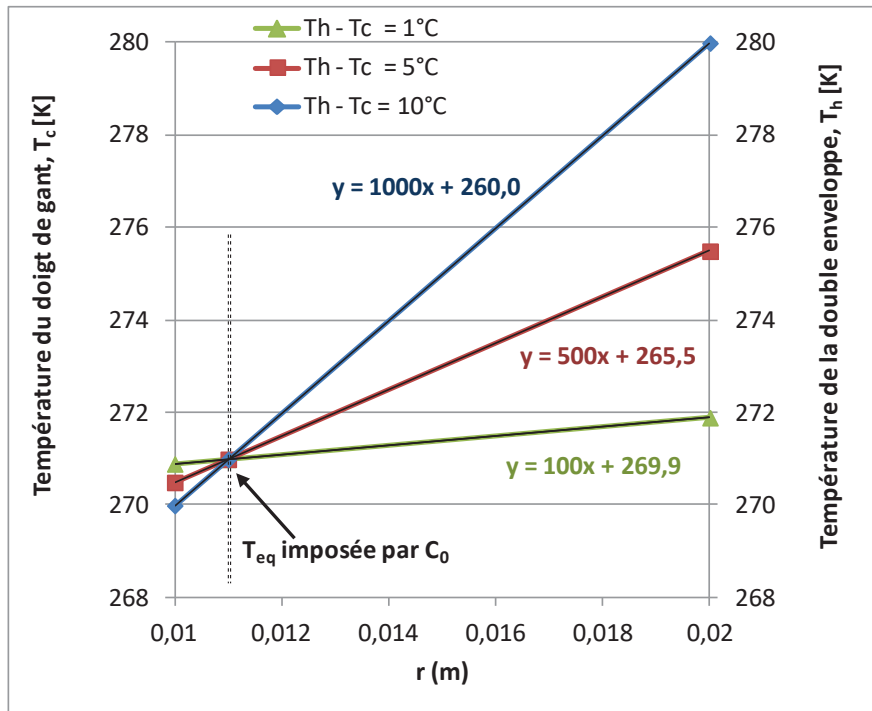


Figure 4-6b : conditions initiales pour une concentration initiale $C_0 = 1000 \text{ mol.m}^{-3}$

Les propriétés utilisées pour les simulations, pour le solide et le liquide, sont regroupées dans le tableau 4-1 suivant.

Tableau 4-1 : propriétés du solide et du mélange.

Propriétés	Valeur	Unité
Solution		
Capacité calorifique, C_{p2}	4200	J/(kg.K)
Conductivité thermique, λ_2	0,556	W/(m.K)
Coefficient de diffusion, D_{AB}	$1,28 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Viscosité dynamique, μ_2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Pa.s
Masse volumique, ρ_m	équation 4-17	Kg/m^3
Solide		
Masse volumique	920	Kg/m^3
Capacité calorifique, C_{p1}	2020	J/(kg.K)
Conductivité thermique, λ_1	2,2	W/(m.K)
Chaleur latente de cristallisation, ΔH_c	334000	J/kg

4.3.3 Maillage du système

4.3.3.1 Modèle diffusif

Pour le modèle diffusif, nous avons choisi un maillage triangulaire simple à la fois dans le domaine du solide et dans celui du liquide (figure 4-7). Le maillage, côté solide, est plus fin. Nous avons en effet constaté que la génération d'un nombre de nœuds de maillage plus important dans cette région permettait de faire converger le système plus facilement.

Ce maillage permet de découper la géométrie de notre carré de 1cm de côté en 4230 éléments. En ce qui concerne le temps de simulation, quelques minutes suffisent pour obtenir les résultats.

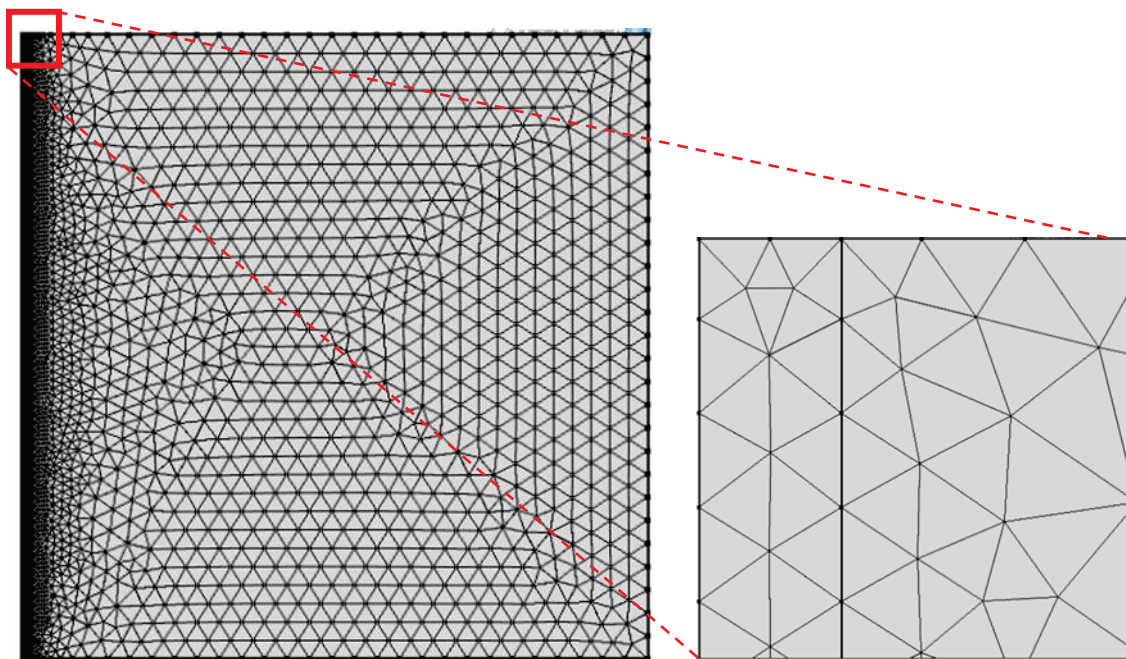


Figure 4-7 : maillage de la géométrie pour le mode diffusif.

4.3.3.2 Modèle convectif

De même que pour le modèle diffusif, nous choisissons un découpage triangulaire de la géométrie pour les domaines solide et liquide. Cette fois-ci, un maillage de couche limite est également utilisé dans la zone liquide. Nous avons en effet remarqué que les effets de bords lors de la simulation sont plus marqués. Ainsi pour améliorer les résultats de simulation un maillage plus fin sur les extrémités du système est nécessaire. Il pourra être plus ou moins affiné selon les conditions opératoires. Nous avons notamment remarqué que plus la concentration initiale C_0 est importante, plus le maillage doit être resserré pour éliminer les effets de bords (figure 4-8).

Le nombre d'éléments du maillage est variable et peut varier entre 170000 et 220000. Le temps de simulation est beaucoup plus long : il faut compter quelques heures à quelques jours pour avoir un résultat.

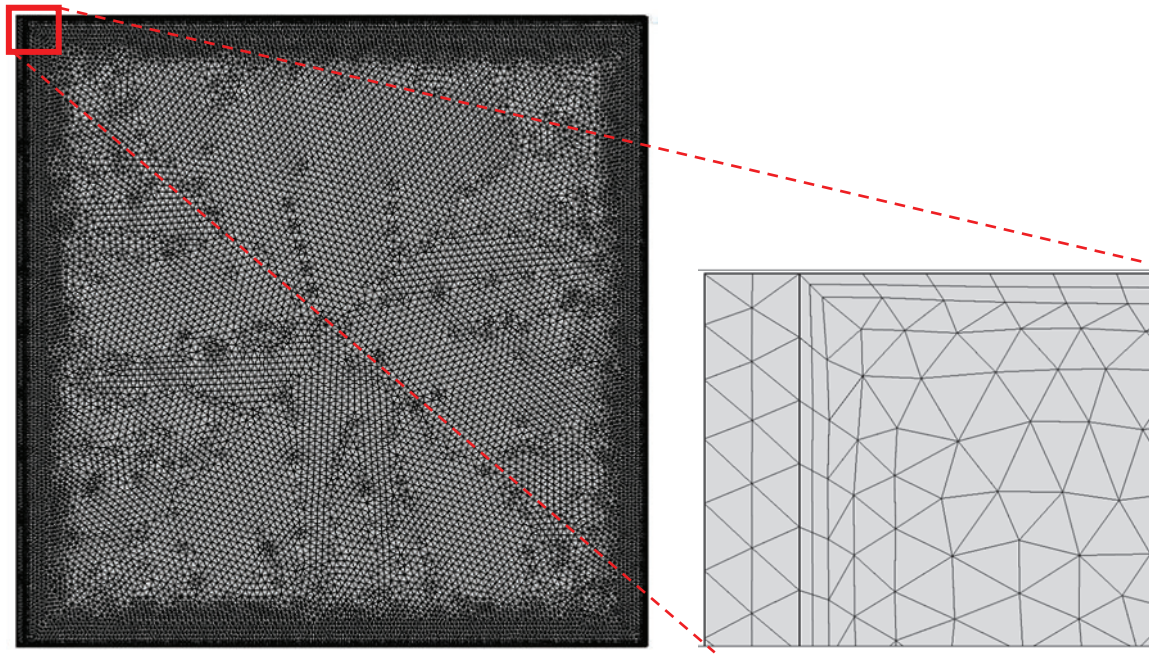


Figure 4-8 : maillage de la géométrie pour le mode convectif.

L'analyse de la qualité du maillage est une donnée intéressante à exploiter, c'est un bon indicateur de la fiabilité des résultats de simulation. Le logiciel COMSOL estime un facteur de forme des éléments maillés. Sachant que le problème simulé a une frontière mobile, le maillage du modèle est amené à se déformer dans le temps. Le logiciel COMSOL Multiphysics® permet de rapidement vérifier ce critère. Il donne comme indication un barème qui varie de 0 à 1. La valeur de 1 correspond à un triangle uniforme, tandis que 0 signifie que le triangle a dégénéré en ligne.

4.3.4 Résultats du modèle diffusif

4.3.4.1 Conservation de la masse

Quel que soit le modèle, diffusif ou convectif, nous avons vérifié la conservation du nombre de mole d'acétone dans le domaine liquide pendant la durée de la simulation. Dans les deux cas, on observe que la masse se conserve. Pour les durées de simulation dépassant les 16000 secondes, une légère dérive est notée, mais elle reste négligeable (figure 4-9).

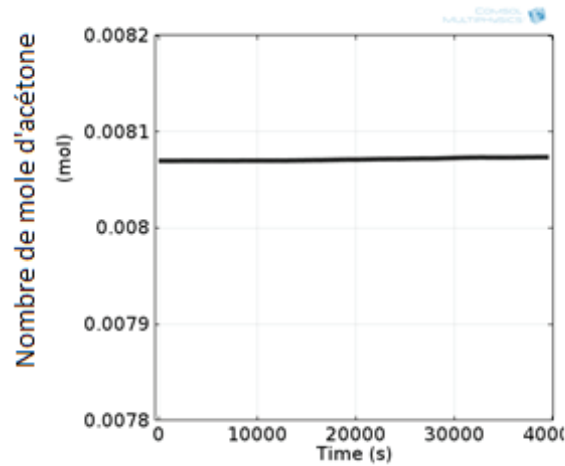


Figure 4-9 : conservation de la masse, exemple d'une simulation pour le modèle diffusif, $C_0=862\text{mol/m}^3$.

4.3.4.2 Validation du modèle diffusif

Il existe une solution analytique exacte donnant la position de l'interface en fonction du temps. Cette solution a été proposée par Neumann dans le cas de milieu semi-fini, initialement liquide, refroidi par une paroi froide plane à une température constante. L'expression de la position de l'interface en fonction du temps est la suivante :

$$r_{int}(t) = C(\kappa_s t)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation 4-32}$$

avec κ_s la diffusivité thermique du solide et C un facteur de proportionnalité qui est une fonction du nombre de Stephan.

Le nombre de Stephan est défini comme suit :

$$Ste = C_{pL} \frac{\Delta T_r}{\Delta H_c} \quad \text{Équation 4-33}$$

ΔT_r étant la force motrice de la cristallisation à savoir, l'écart de température entre la température froide, T_c et la température d'équilibre T_{eq} à $t=0$.

Pour vérifier si notre modèle répond à la solution analytique de Neumann, nous avons comparé nos résultats avec l'équation 4-30, pour une solution de concentration initiale de 500mol/m^3 d'acétone et pour différentes températures de paroi froide. Pour être dans les mêmes conditions que la solution analytique exacte, la température de la paroi froide est maintenue constante pendant la simulation.

Les résultats sont présentés sur la figure 4-10. Les points représentent les valeurs calculées avec le modèle et les traits en pointillé correspondent à la solution analytique de Neumann.

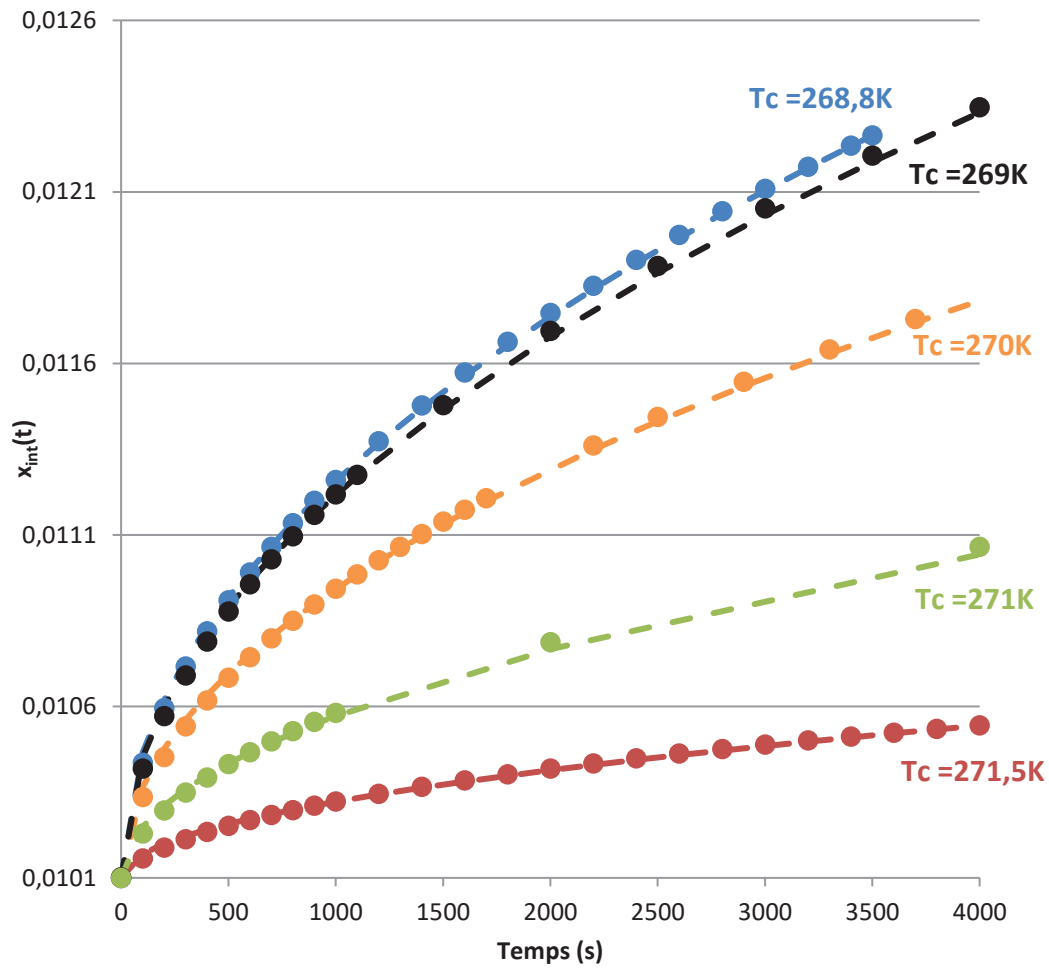


Figure 4-10 : comparaison des résultats du modèle avec la solution analytique exacte de Neumann.

Les valeurs du coefficient C sont obtenues par un ajustement paramétrique, puis le nombre de Stephan est calculé (tableau 4-2). On peut alors vérifier la linéarité de l'équation 4-32, figure 4-11, en traçant l'évolution de C avec la racine carrée du nombre de Stephan. La linéarité étant vérifiée nous pouvons proposer une équation pour $r_{int}(t)$ similaire à l'équation de Neumann (équation 4-32).

Tableau 4-2 : valeur de C pour la validation du modèle diffusif.

T_c (K)	ΔT_r (K)	C (-)	Ste (-)
268,8	0,3	0,00645	0,00358
269	0,8	0,0137	0,00954
270	1,8	0,0245	0,0215
271	2,8	0,0324	0,0334
271,5	3	0,0336	0,0358

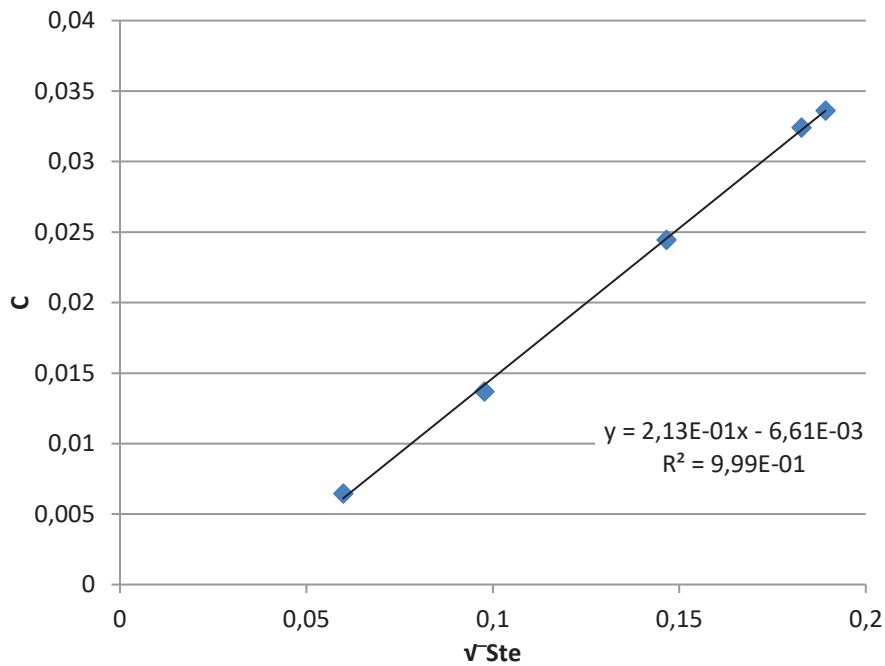


Figure 4-11 : évolution de \sqrt{Ste} avec C.

$$r_{int}(t) = (2,13 \cdot 10^1 \sqrt{Ste} - 6,61 \cdot 10^{-3}) \sqrt{\kappa_s t}$$

Équation 4-34

4.3.4.3 Profil de température : mise en évidence de l'instabilité de constitution

Pour mettre en évidence l'instabilité de constitution (voir chapitre 3), nous avons effectué trois simulations. Les conditions numériques sont regroupées dans le tableau 4-3. A partir d'une solution de même concentration initiale ($C_0=500\text{mol/m}^3$), soumise à des écarts de température, ΔT , différents (différence entre la température du doigt de gant et de la double enveloppe), on observe les profils de température à une hauteur donnée ($z=0,5\text{cm}$) et à un temps de 3000s. Les rampes de refroidissement appliquées de chaque côté sont également différentes, notées V_{dg} et V_{DE} pour le doigt de gant et la double enveloppe respectivement.

Tableau 4-3 : conditions des essais en diffusif.

simulation	$T_{dg,i}$ (K)	$T_{DE,i}$ (K)	$V_{r,dg}$ (K/h)	$V_{r,DE}$ (K/h)
Simulation 1	271,79	272	0,5	0,5
Simulation 2	271,79	272	0,5	0
Simulation 3	271,76	276	0,5	0

Pour les simulations 1 et 2 figure 4-12, la température d'équilibre est parfois plus élevée que la température de la solution. Dans le premier cas, simulation 1, l'écart de température entre le doigt de gant et la double enveloppe est faible et constant, du fait d'une rampe identique appliquée de chaque côté. Dans ce cas, la glace peut donc exister dans l'intégralité du liquide et on favorise alors une croissance rapide et dendritique de la couche cristalline. On appelle ce phénomène « instabilité de constitution », puisque dans ce cas, le front de solidification suit une croissance anarchique. Par conséquent, la glace pourra accueillir plus facilement des poches de solution, ce qui diminuera la pureté de la glace. Dans le second cas, la température de la double enveloppe est maintenue constante tandis que la température du doigt de gant diminue. L'écart de température, ΔT , varie donc en fonction du temps et l'instabilité de constitution est réduite à une zone plus petite, qui peut toutefois rendre médiocre la qualité finale de la glace obtenue. Le cas optimal de travail est bien évidemment celui du front de solidification plan qui correspondra au cas de la simulation 3. La température de la solution est alors toujours supérieure à celle de la température d'équilibre. Dans ces conditions, la croissance ne peut être dendritique, puisque du point de vue thermodynamique, la glace ne peut exister qu'à l'interface glace solution. Ces conditions sont obtenues pour un écart de température important entre les deux extrémités du système. Du point de vue expérimental, ce mode de fonctionnement est à privilégier pour améliorer la pureté de la glace.

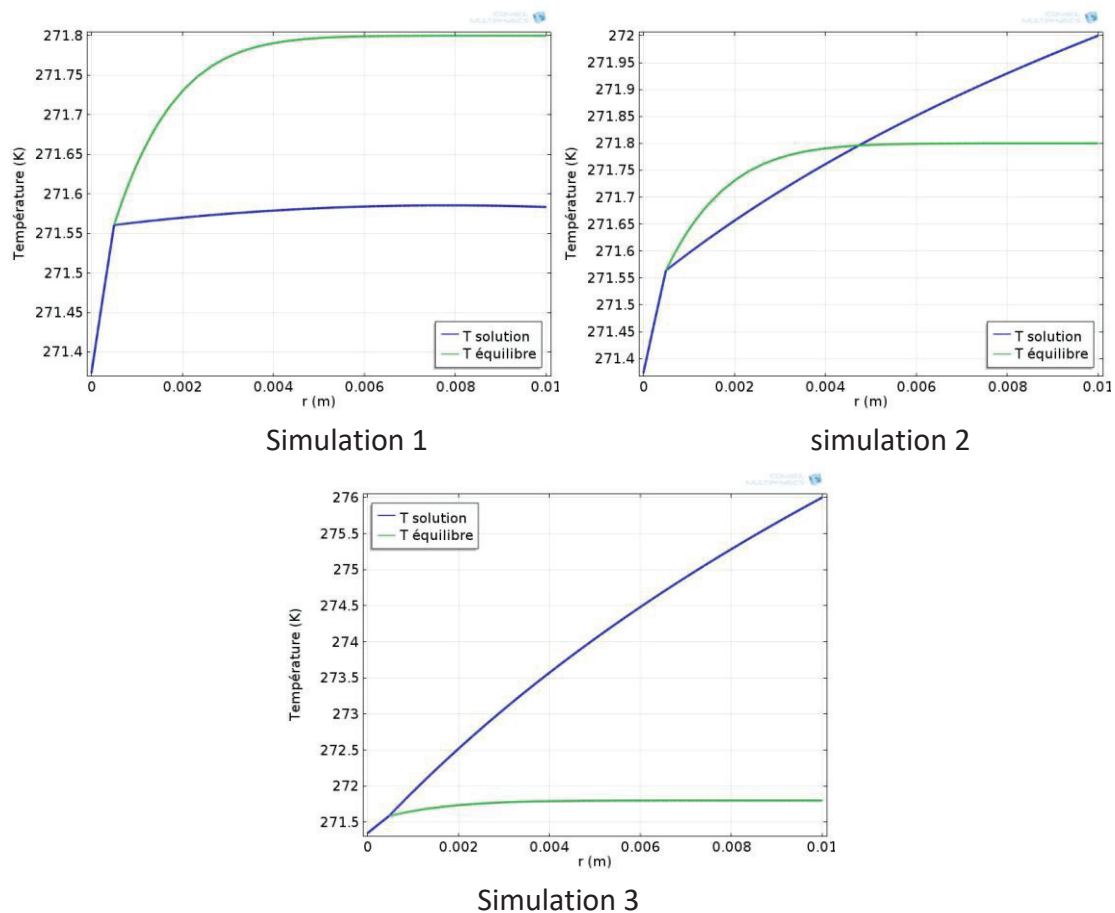


Figure 4-12 : mise en évidence de l'instabilité de constitution pour un temps de 3000s.

4.3.4.4 Profil de concentration

Le profil de concentration obtenu avec le modèle diffusif est en adéquation avec les résultats de la littérature présentés dans la partie 4.4. Nous présentons figure 4-13 les profils de concentration en fonction du temps obtenus, pour $C_0=500\text{mol/m}^3$ et $C_0=1000\text{mol/m}^3$. On observe que lorsque la concentration en impuretés « acétone » dans la solution est doublée, la concentration à l'interface glace/solution est également doublée. Or, nous avons montré avec les résultats expérimentaux que lorsque l'on double la concentration en impuretés de la solution initiale, la concentration de la glace est, elle, multipliée par 4 au minimum. Le profil de concentration dans la solution n'explique donc pas ce phénomène observé expérimentalement.

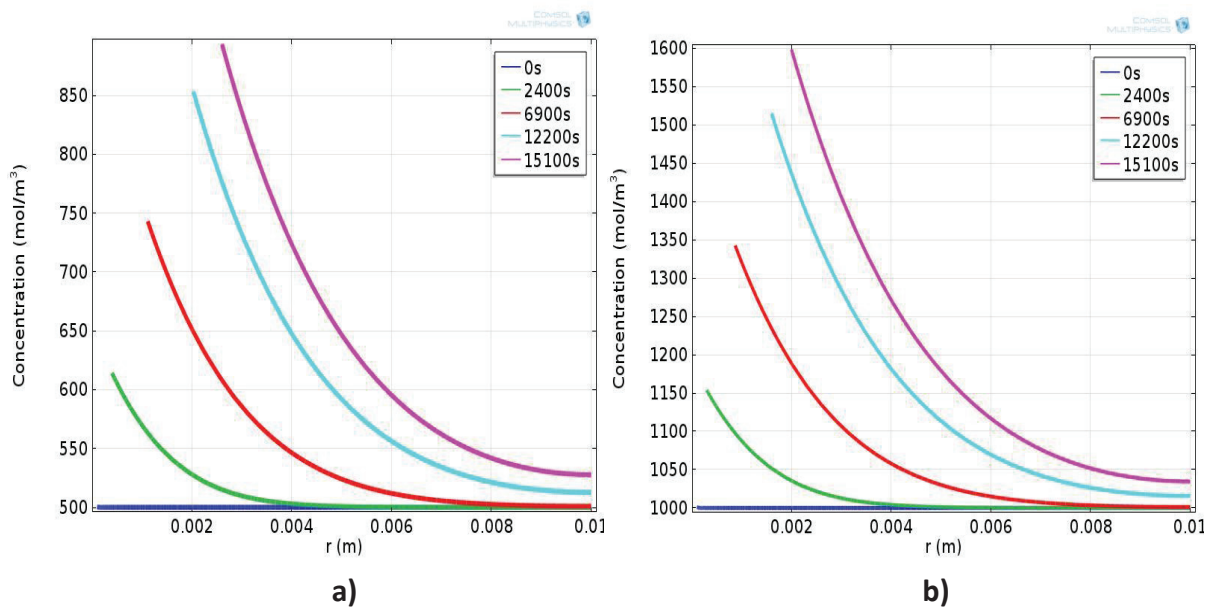


Figure 4-13 : profil de concentration pour le modèle diffusif, a) $c_0=500\text{mol/m}^3$, b) $c_0=1000\text{mol/m}^3$.

4.3.4.5 Vitesse de croissance

Les essais que nous avons choisis de comparer avec le modèle sont : PE16, 17 et 18. Ces essais de courte durée ont été réalisés en mode statique ; les vitesses de refroidissement et de croissance sont regroupées dans le tableau 3-12 du chapitre 3. Les mêmes conditions de concentration et de température sont appliquées dans ces simulations. Rappelons notamment que pour ces 3 essais, la concentration initiale était de 5% massique, soit 862mol/m^3 . La comparaison des résultats est présentée sur la figure 4-14. Les vitesses de croissance sont dans le même ordre de grandeur que les vitesses de croissance expérimentales (de l'ordre de 10^{-7}m/s), mais sont environ 3 fois plus faibles.

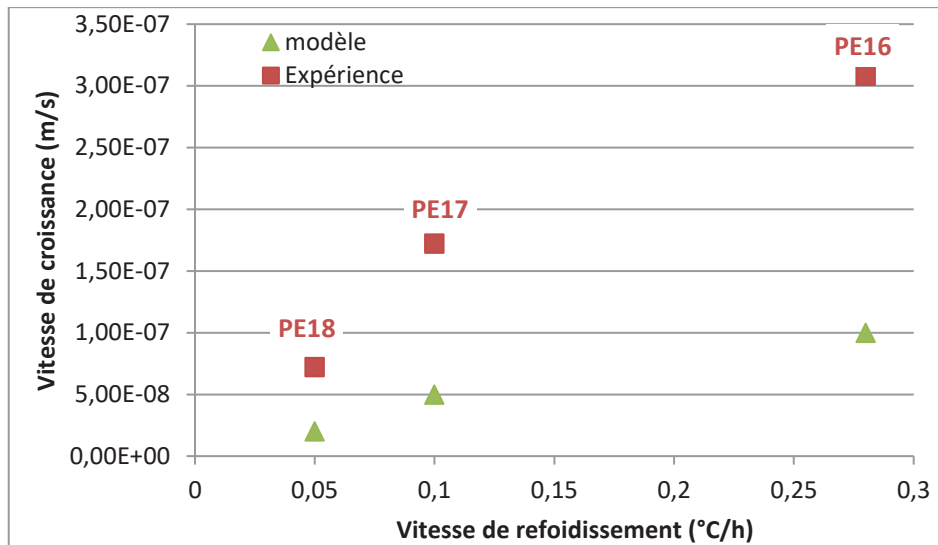


Figure 4-14 : vitesse de croissance modèle vs expérience.

Le modèle diffusif décrit assez bien les résultats expérimentaux. Cependant, pour une description plus réaliste des phénomènes, il convient de prendre en compte les éventuels mouvements de convections thermique et solutale. Nous avons donc développé un modèle convectif avec les équations présentées dans la section 4.1.2.2.

4.3.5 Résultats du modèle convectif

4.3.5.1 Etape stationnaire pour le modèle convectif

Pour le modèle convectif, une étape supplémentaire est ajoutée pour le calcul du champ de vitesse dans les conditions initiales de l'essai. Il est nécessaire pour ce modèle de calculer, à l'état stationnaire, le champ de vitesse qui servira de condition initiale pour la résolution des équations du régime transitoire. Sans cette étape, le système diverge puisqu'il ne parvient pas à calculer le champ de vitesse initiale.

Pour cette étape, seules les équations de transfert thermique et les équations de quantité de mouvements sont résolues, pour les conditions initiales de chaque modèle.

Nous présentons sur la figure 4-15, le résultat du champ de vitesse, pris pour condition initiale dans le cas de la simulation 4 (tableau 4-4).

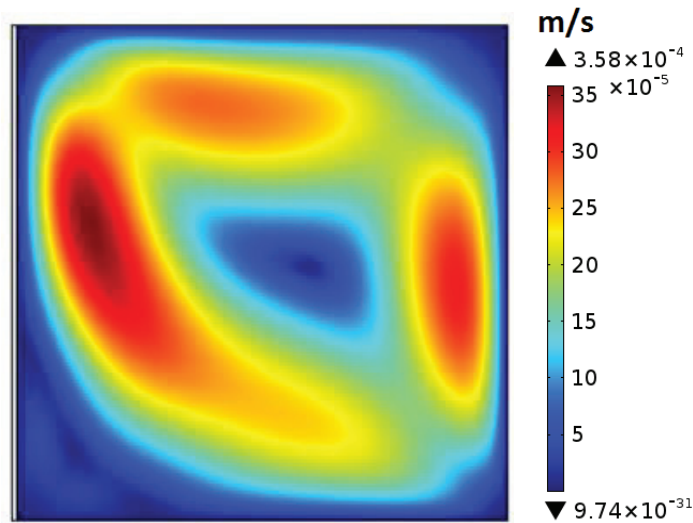


Figure 4-15 : champs de vitesse stationnaire, simulation 4.

4.3.5.2 Validation du modèle

Après avoir vérifié la conservation de la masse du modèle convectif avec la même approche que celle développée dans le modèle diffusif (voir paragraphe 4.3.4.1), nous avons choisi de confronter notre modèle avec des résultats expérimentaux de la littérature [Kowalewski 1999]. Les résultats de Kowalewski ont été obtenus pour une cavité cubique, contenant de l'eau pure soumise à une différence de température de 20°C, la paroi chaude étant maintenue à 10°C et la paroi froide étant maintenue à -10°C. Pour être au plus près des conditions expérimentales de Kowalewski avec notre modèle, nous avons entré une concentration initiale C_0 très faible de 50 mol/m³. On s'affranchit ainsi de la convection solutale.

La figure 4-16, compare les résultats de simulation (b) et les résultats expérimentaux (a). Au niveau de la déformation de la glace et des mouvements de convection, représentés par les iso-contours de vitesse pour les résultats de modélisation, nous avons une bonne adéquation modèle/expérience, ce qui permet de valider notre approche. Néanmoins, quelques différences subsistent et peuvent s'expliquer notamment par la configuration 2D axisymétrique de notre modèle, alors que la configuration expérimentale est un système cubique.

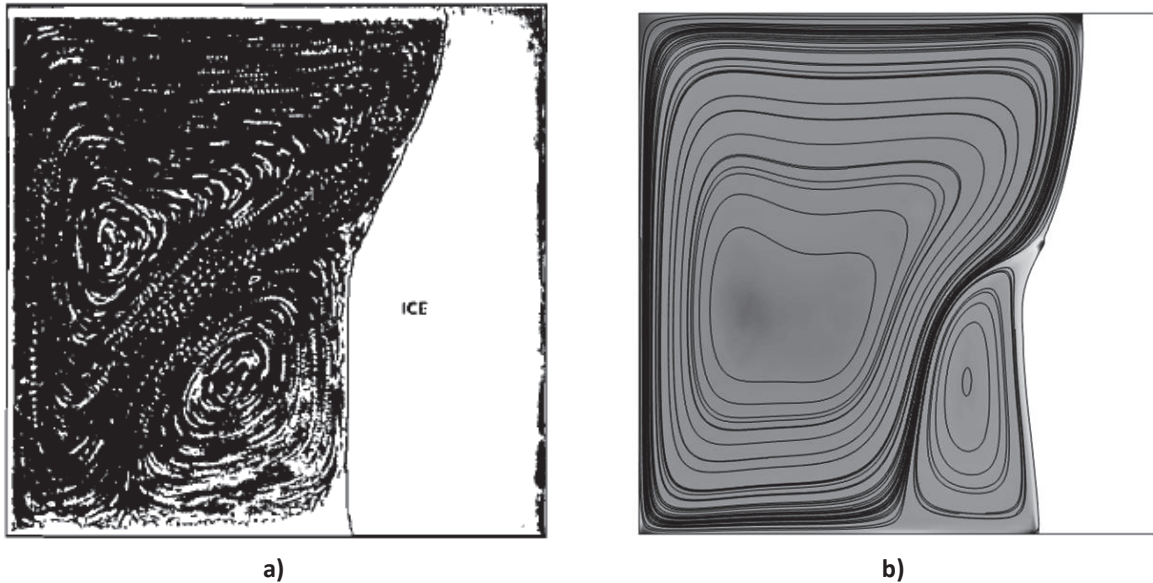


Figure 4-16 : validation du modèle convectif, a) résultats expérimentaux de [Kowalewski 1999] b) modèle de simulation.

4.3.5.3 Profil de concentration et de température : effet des mouvements de convection

Nous avons cherché l'influence des mouvements de convection pour différentes concentrations initiales en acétone. Les conditions des simulations sont regroupées dans le tableau 4-4. Nous avons choisi de maintenir constante la température chaude T_{DE} .

Tableau 4-4 : entrées du modèle pour les simulations 4 et 5.

Simulation	C_0 (mol/m ³)	C_0 (%massique)	$T_{dg,i}$ (K)	T_{DE} (K)	$V_{R,dg}$ (°C/h)
Simulation 4	50	0,29	272,39	282,49	0,5
Simulation 5	1000	5,8	271,70	281,76	0,5

Résultats de la simulation 4 pour $t=7100s$ (figures 4-17 à 4-20) :

Sur la figure 4-18, nous avons représenté l'évolution de la masse volumique du mélange pour la concentration minimale et la concentration maximale. Pour ces deux concentrations extrêmes, le maximum de la courbe est atteint pour la même température, voisine de 276,5K. Sur la figure 4-17, les iso-surfaces de température sont superposées au champ de vitesse représenté par des flèches normalisées. Les flèches normalisées permettent de clairement visualiser les mouvements de convection mais ne renseignent pas sur les valeurs des vitesses locales. Le champ de vitesses réelles est donné figure 4-20. Enfin la figure 4-19 fournit les profils de concentration en fraction massique. L'isotherme à 276,5K est représenté sur les différentes figures.

On observe deux boucles de convection, une boucle ascendante du côté du fluide chaud et descendante du côté de l'interface glace/solution. La température au croisement des deux boucles, sur la ligne d'inversion, est proche de 276,5K. Comme dans le modèle diffusif, la concentration à l'interface est également plus importante que dans le reste de la solution : le soluté est rejeté à l'interface lorsque le front de solidification avance. Mais cette concentration est plus faible qu'en diffusif. Les mouvements de convection permettent d'accélérer le transfert du soluté dans le reste de la solution, alors que la diffusion est lente devant la croissance dans le modèle diffusif.

On notera toutefois, en observant le champ de vitesse, que la boucle principale se situe en partie supérieure. Le liquide chaud qui redescend le long de l'interface se refroidit progressivement. Du liquide froid s'accumule ainsi dans la partie inférieure gauche au voisinage de la glace. Dans cette zone, la température est quasiment uniforme, les vitesses sont faibles et l'acétone s'accumule. La solution est moins dense et on aurait pu penser qu'elle pourrait alors tendre à remonter. Mais le fort mouvement de convection dans la zone supérieure, lié aux forts gradients de température imposés, empêche cette remontée. Par ailleurs, compte tenu du champ de température, la croissance est logiquement plus importante en bas et accentue l'accumulation d'acétone.

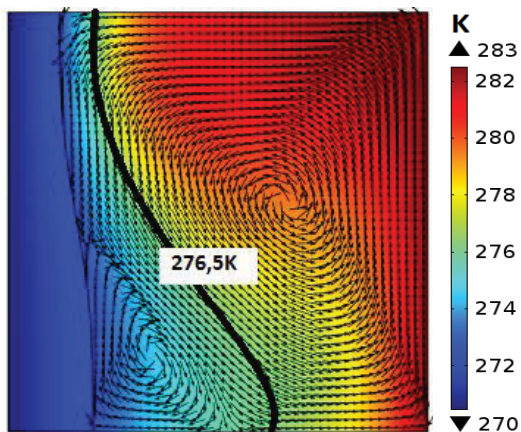


Figure 4-17 : iso-surface de température, les flèches sont normalisées.

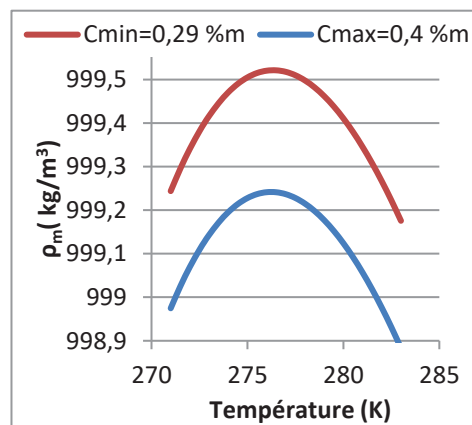


Figure 4-18 : masse volumique entre 0,3 et 0,4 % massique.

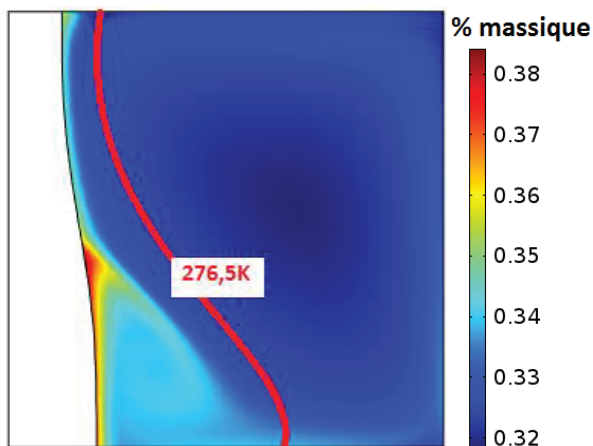


Figure 4-19 : iso-surface de concentration.

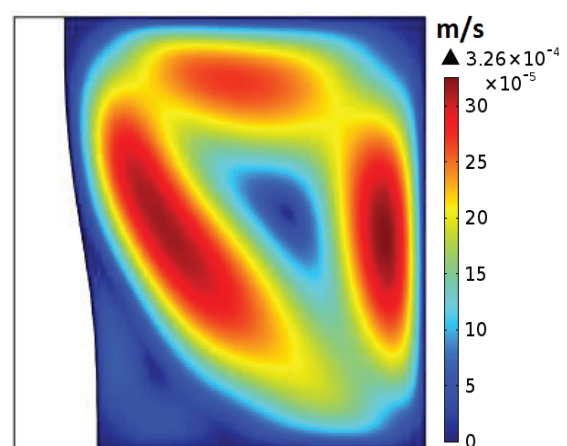


Figure 4-20 : iso-surface de vitesse.

Nous pouvons observer les mêmes phénomènes avec une concentration initiale de 500 mol.m⁻³ (les figures ne sont pas représentées). En effet, on observe toujours un maximum au niveau de la courbe d'évolution de la masse volumique avec la température. La seule différence est alors la vitesse de croissance qui est plus faible lorsque la concentration initiale augmente.

Résultats de la simulation 5 pour t=7100s (figures 4-21 à 4-24) :

Pour cette simulation avec une concentration initiale de 1000 mol.m⁻³, nous observons encore les mêmes phénomènes et la vitesse de croissance devient encore plus faible (figures 4-21 à 4-24). En parallèle des profils de température, il est intéressant de tracer la différence entre la température de la solution et la température d'équilibre (figure 4-21a). On note que la température de la solution est toujours supérieure à la température d'équilibre. Grâce aux mouvements de convection, on n'est jamais dans des conditions d'instabilité de constitution. La glace ne peut donc exister qu'à l'interface. On favorise ainsi une croissance plane, conditions à privilégier pour obtenir une glace pure.

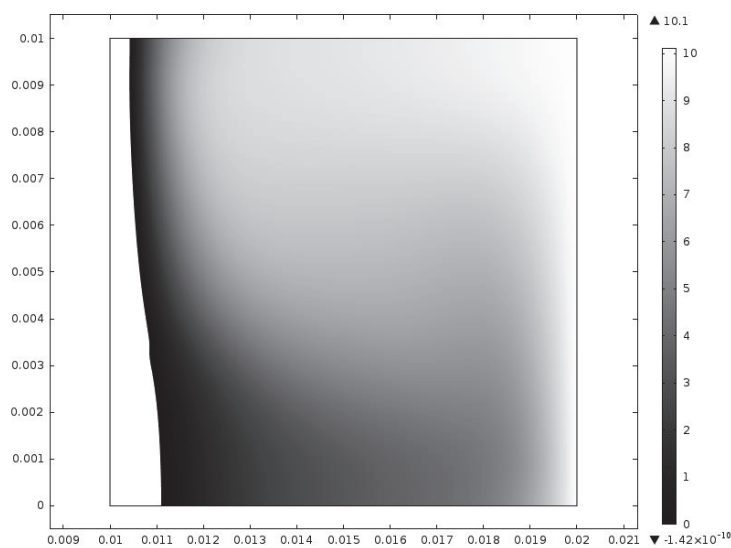


Figure 4-21a : iso-surface de la différence de température (T-T_{eq}).

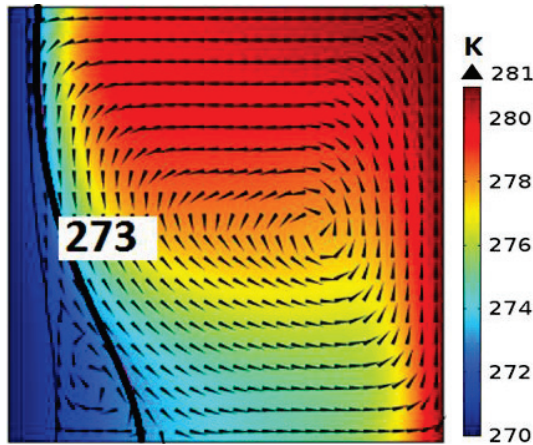


Figure 4-21b : iso-surface de température, les flèches sont normalisées.

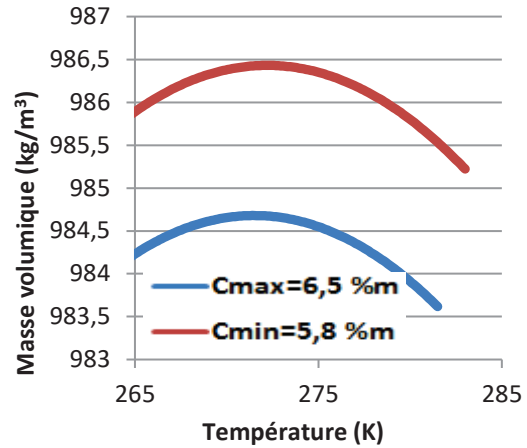


Figure 4-22 : masse volumique entre 5,8 et 6,4 % massique.

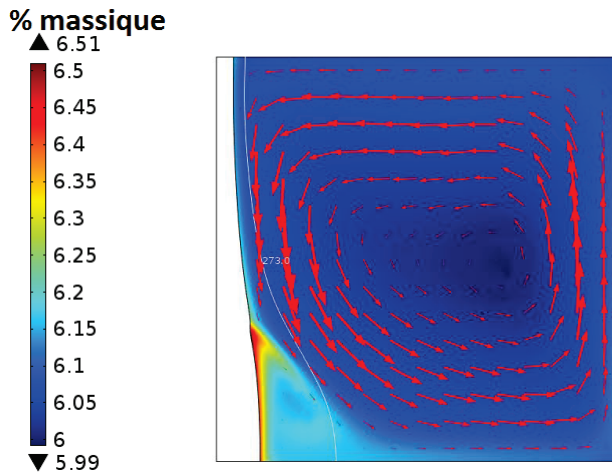


Figure 4-23 : iso-surface de concentration, les flèches indiquent les vitesses réelles.

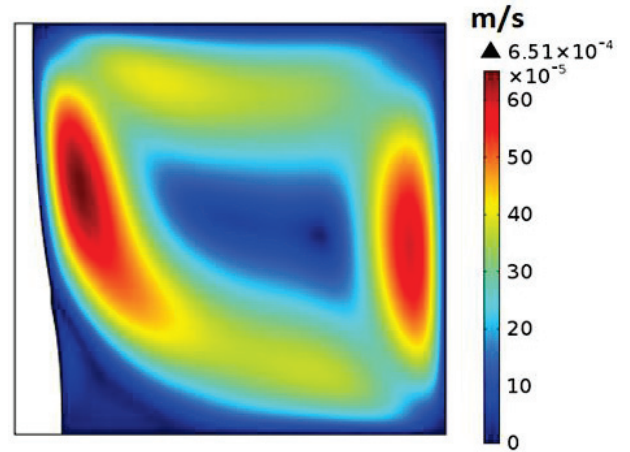


Figure 4-24 : iso-surface de vitesse.

Toutefois, il est intéressant d'observer que la boucle de convection du coin inférieur gauche s'est fortement réduite. En augmentant la concentration initiale, cette boucle devrait même finir par disparaître. La figure 4-25 montre en effet que pour une concentration de 20% massique, la masse volumique de la solution est une fonction décroissante de la température, sur tout le domaine (le maximum de la courbe se situerait en dessous de la température de l'équilibre glace solution). Nous n'avons pas pu malheureusement confirmer cette disparition de la boucle de convection inférieure par la simulation car pour de fortes concentrations, les instabilités numériques sont importantes et n'ont pas permis la convergence du calcul.

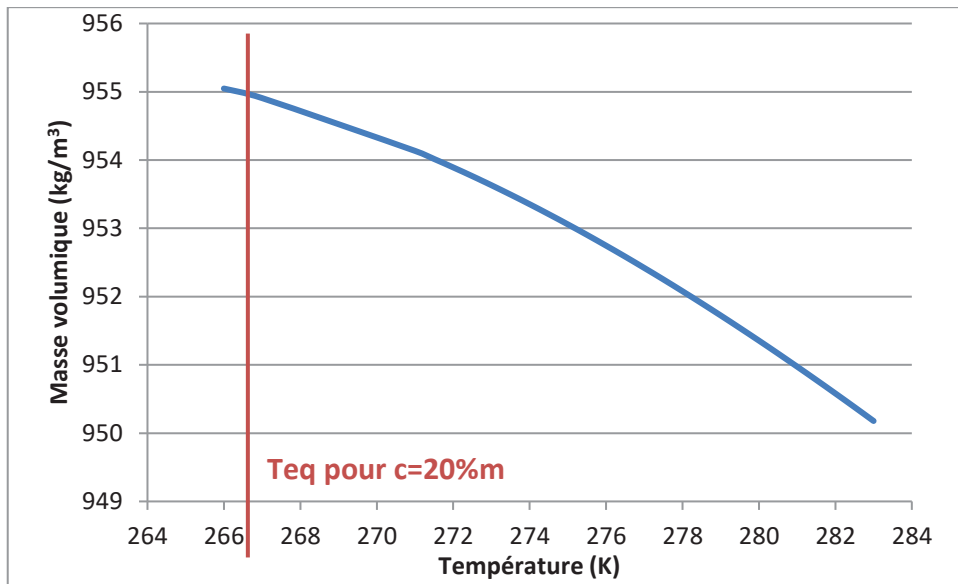


Figure 4-25 : masse volumique du mélange eau-acétone pour une concentration de 20% massique.

4.3.6 Etude de la convection thermosolutale

Pour étudier l'impact de la prédominance des mouvements thermique ou solutale, nous avons choisi de linéariser la masse volumique dans une gamme de concentration et de température respectivement comprise entre [5-100] mol/m³ et [272-276] K. Cela nous a permis d'écrire la variation de la masse volumique sous la forme de l'équation 4-14, en déterminant les coefficients de dilation thermique et solutale β_T et β_C . La figure 4-26 compare les résultats de linéarisation de la masse volumique avec l'hypothèse d'additivité des volumes. L'ajustement du modèle linéaire est obtenu avec $\beta_T = -7,022 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\beta_C = -1,365 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, et conduit à l'expression suivante de la masse volumique linéarisée :

$$\rho = \rho_0(1 + 7,022 \cdot 10^{-5}(T - T_0) - 1,365 \cdot 10^{-5}(c - c_0)) \quad \text{Équation 4-35}$$

Avec ρ_0 la masse volumique de référence calculée à T_0 et c_0 , qui sont la température et la concentration moyenne de la linéarisation soit $c_0 = 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et $T_0 = 272,75 \text{ K}$.

Nous avons comparé les résultats du modèle de simulation avec la masse volumique donnée par l'équation 4-33 d'une part et avec la masse volumique estimée en faisant l'hypothèse de l'additivité des volumes d'autre part (figure 4-27). On observe que les résultats de simulation sont similaires.

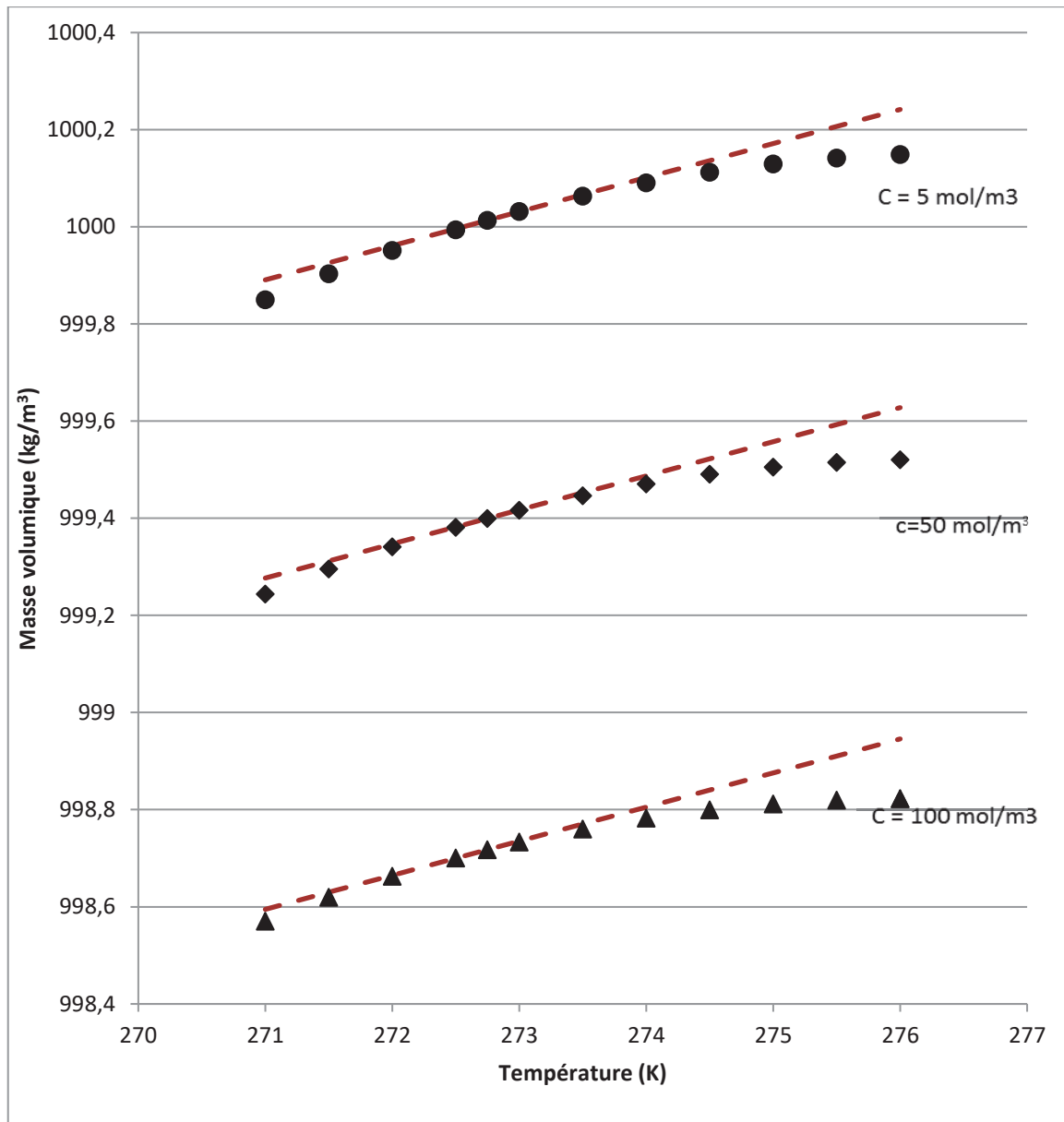


Figure 4-26 : linéarisation de la masse volumique, les points noirs représentent la masse volumique calculée avec 4-17 et les traits en pointillés la masse volumique linéarisée calculée avec 4-33.

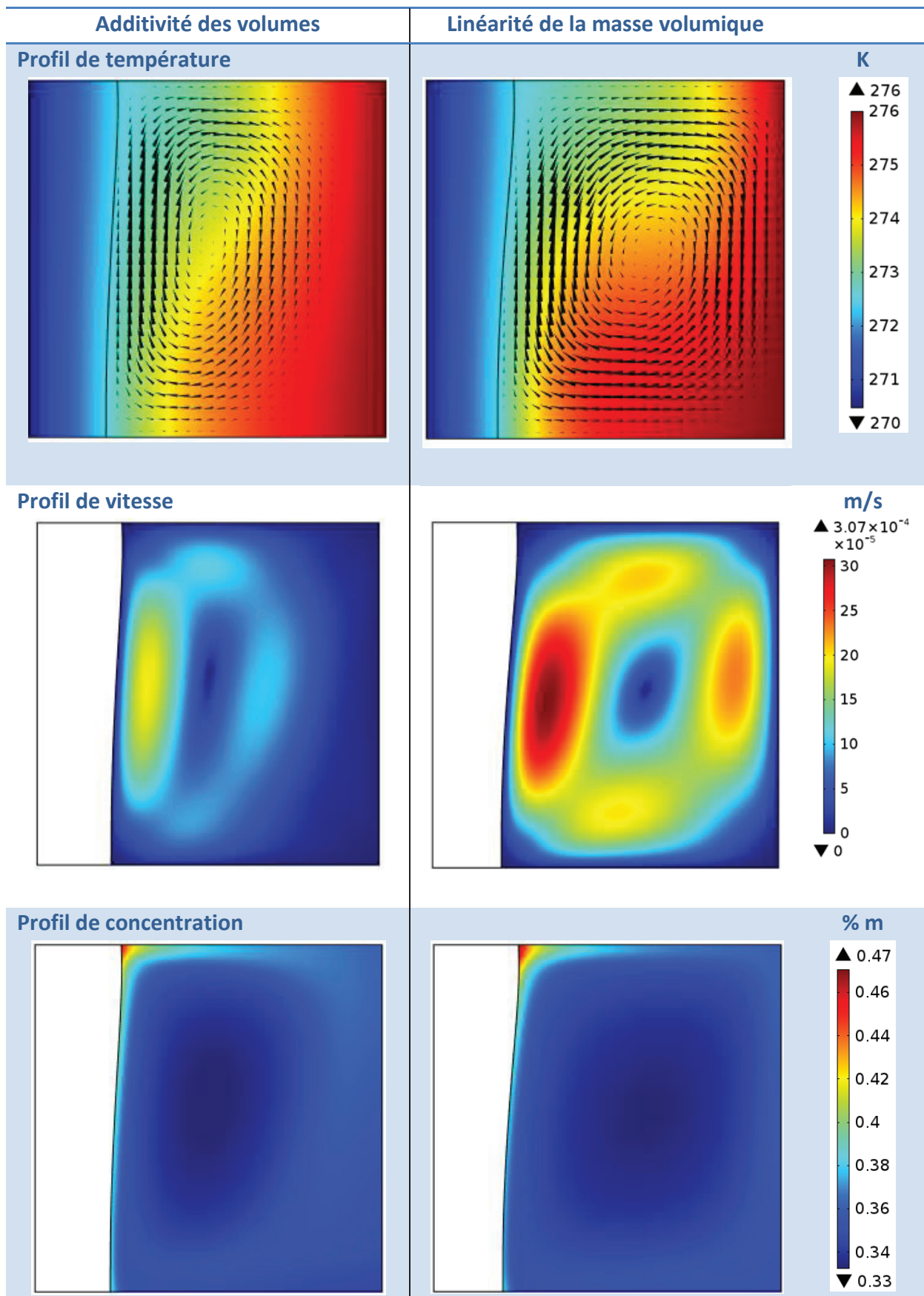


Figure 4-27 : vérification d'approximation de la linéarité de la masse volumique dans le domaine [272-276] K, pour $C_0=50\text{mol/m}^3$ à $t=7100\text{s}$.

Notre relation de linéarité est vérifiée, nous allons à présent modifier les valeurs de β_c et β_T pour voir leur influence sur les mouvements de convection au sein de la solution. Nous allons travailler avec le rapport de dominance des forces solutale et thermique, N , défini comme suit :

$$N = \frac{\beta_c \Delta C}{\beta_T \Delta T} \quad \text{Équation 4-36}$$

Nous choisissons pour ΔC l'écart, à t , entre la concentration moyenne à l'interface et la concentration initiale. Pour ΔT , l'écart est pris à t , entre la température de la paroi chaude T_h et la température moyenne à l'interface. Ce rapport peut être positif ou négatif, dépendant de la variation de la masse volumique avec la température et la concentration. Un rapport négatif indique que les forces thermique et solutale s'opposent [Lauriat 2008].

Nous avons effectué deux simulations, pour une concentration initiale de 0,29% massique, un écart de température paroi chaude/ paroi froide de 6°C et une rampe de refroidissement de 1°C/h côté paroi froide. La paroi chaude était maintenue à une température constante de 276K. Nous avons regroupé les entrées du modèle dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5 : entrées du modèle pour les simulations 6 et 7.

Simulation	β_c	β_T	N
6	$-7,022 \cdot 10^{-5}$	$-7,022 \cdot 10^{-5}$	4,25
7	$7,022 \cdot 10^{-5}$	$-7,022 \cdot 10^{-5}$	-5,66

Pour ces deux simulations, nous avons choisi un rapport $\frac{|\beta_c|}{|\beta_T|}$ de 1, avec un signe opposé entre les deux simulations. Comme nous l'avons déjà évoqué, si le signe de N est négatif, les forces thermique et solutale s'opposent. C'est donc le cas pour la simulation 7.

Si l'on compare les profils de température obtenus, on observe un front de solidification plan sur la simulation 7 et un front légèrement oblique sur la simulation 6, avec une croissance plus élevée en haut de la géométrie. La présence de deux boucles de convection pour la simulation 7 explique sans doute le front de solidification plan.

Au niveau des profils de vitesses, la simulation 6 ressemble aux simulations présentées figure 4-28, pour lesquelles nous avons vérifié la possibilité d'adopter une loi linéaire pour la masse volumique. Pour toutes ces simulations, l'écoulement est plus important que pour la simulation 7, avec des vitesses 10 fois plus grandes. En revanche, pour la simulation 7 où N est négatif, l'écoulement, proche des parois, est contrôlé par la force solutale à l'échelle de la couche limite de concentration à l'interface.

Enfin, si l'on observe les profils de concentration obtenus dans les deux cas, on a, pour la simulation 7, c'est-à-dire N négatif, une concentration en soluté plus élevée en bas de la géométrie. En effet, dans ce cas, le front de solidification est plan. Le mouvement du soluté est donc régi uniquement par la gravité et suit le mouvement de la boucle de convection qui

entraîne le soluté vers le bas. À l'inverse, pour la simulation 6 avec N positif, le front de solidification est plus avancé en haut de la géométrie, ce qui tend à générer une concentration en soluté rejeté dans la phase liquide plus élevée en partie haute. De plus, le mouvement de convection a tendance à entraîner le soluté vers le haut.

Notons que pour des concentrations plus élevées et pour des valeurs de N plus grandes, les mouvements de convections deviennent plus complexes. On observe alors de petites boucles de convection réparties dans l'ensemble du volume, indiquant que les forces solutales ont un rôle plus important, rendant l'interprétation des résultats plus difficile.

Ainsi, à travers cette étude, on peut montrer que les phénomènes de convection naturelle sont primordiaux dans la conduite du procédé de congélation en statique, et qu'en fonction de la nature de l'effluent à traiter, les résultats peuvent être considérablement influencés.

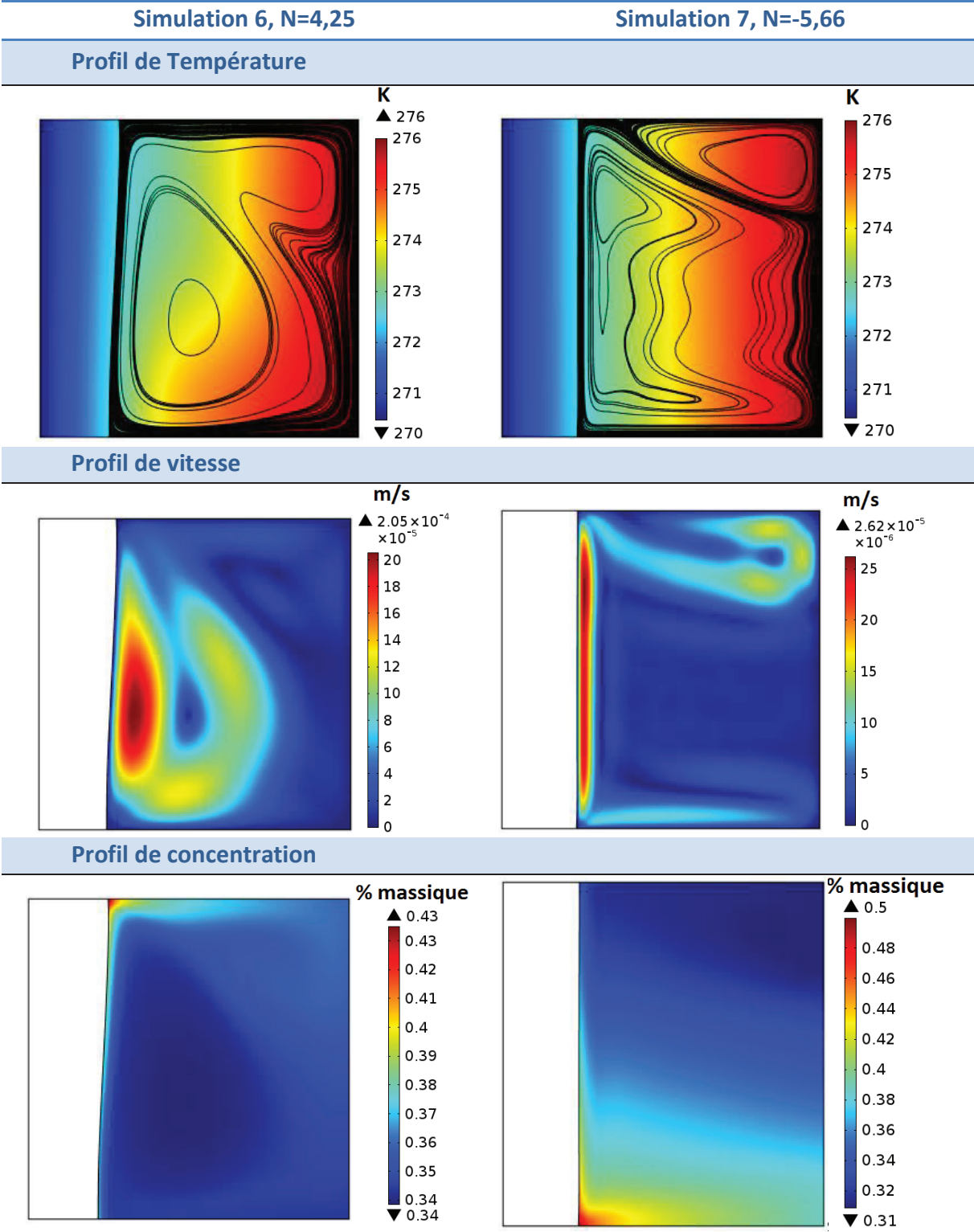


Figure 4-28 : comparaison des simulations 6 et 7 pour t=7100s.

4.4. Hydrodynamique du procédé

Pour le mode dynamique de fonctionnement du procédé, nous disposons expérimentalement d'une pompe centrifuge qui permet de faire circuler le fluide depuis le bas vers le haut du cristalliseur. Afin de faciliter la redistribution du fluide dans l'espace annulaire de 1cm, nous avons créé un rétrécissement de la conduite d'entrée, avec un tuyau souple, pour accélérer la vitesse du fluide. Nous avons également choisi d'orienter ce tuyau vers la paroi (entrée tangentielle), du cristalliseur pour créer un mouvement circulaire dans l'espace annulaire. Par la modélisation, nous allons donc montrer que ce choix permet une bonne redistribution du fluide en le comparant avec une entrée perpendiculaire à la paroi du cristalliseur.

4.4.1 Géométrie et conditions aux limites

Dans cette partie, seule l'hydrodynamique de l'écoulement est étudiée. Afin de tenir compte des points d'injections et de sortie, une modélisation en 3D est nécessaire. La géométrie du modèle est présentée figure 4-29.

La vitesse d'entrée est calculée avec la valeur du débit et le diamètre interne de la conduite. Au débit de 0,0773 kg/s correspond une vitesse d'entrée de 0,81 m/s et pour un débit de 0,0215 kg/s la vitesse d'entrée est de 0,23 m/s.

La modélisation est réalisée avec de l'eau pure à une température de 0°C. Cette fois-ci les équations d'écoulement (Navier-Stokes) en turbulent sont résolues pour un système 3D.

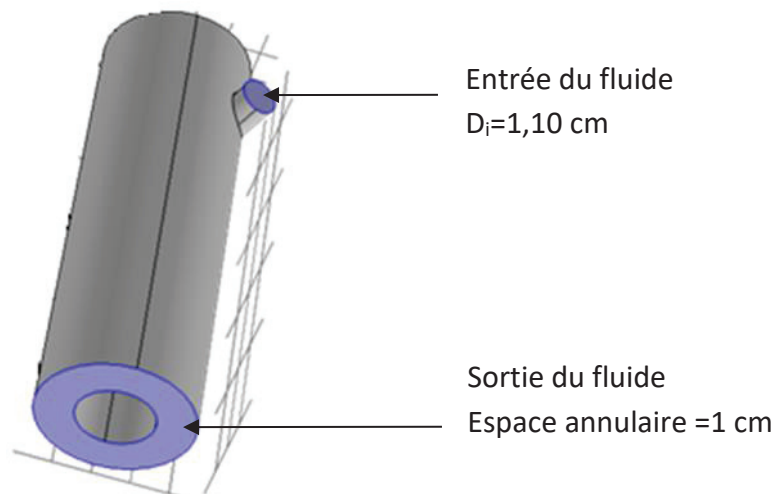


Figure 4-29 : géométrie 3D pour l'étude de l'hydrodynamique d'écoulement.

Nous avons choisi un découpage triangulaire du volume, pour cette géométrie le nombre d'éléments est de 32613. La résolution du système nécessite un temps de calcul de 20min.

Les résultats sont présentés sur la figure 4-30. Dans le cas de l'entrée tangentielle (figure 4-30 a), légèrement inclinée vers le bas comme dans le dispositif expérimental, le mouvement circulaire tourbillonnaire du liquide se poursuit sur toute la longueur de l'espace annulaire. On ne met pas en évidence de court-circuit, malgré l'absence de distributeur.

L'hydrodynamique est hétérogène, ce qui était prévisible vu les contraintes singulières (coude, parois...) rencontrées par le fluide. La vitesse du fluide est divisée par 10 entre l'entrée et la sortie. Dans le cas de l'entrée perpendiculaire (figure 4-31 b) la répartition de l'écoulement paraît moins bonne. On observe en effet des tourbillons uniquement au niveau du point d'entrée, puis l'écoulement du fluide s'effectue en filets parallèles jusqu'à la sortie. Ces tourbillons en partie haute semblent permettre une distribution suffisante du fluide à l'entrée, mais l'écoulement en filets parallèles est favorable aux court circuits. Comme avec l'entrée tangentielle, une perte de vitesse d'un facteur 10 entre l'entrée et la sortie est observée.

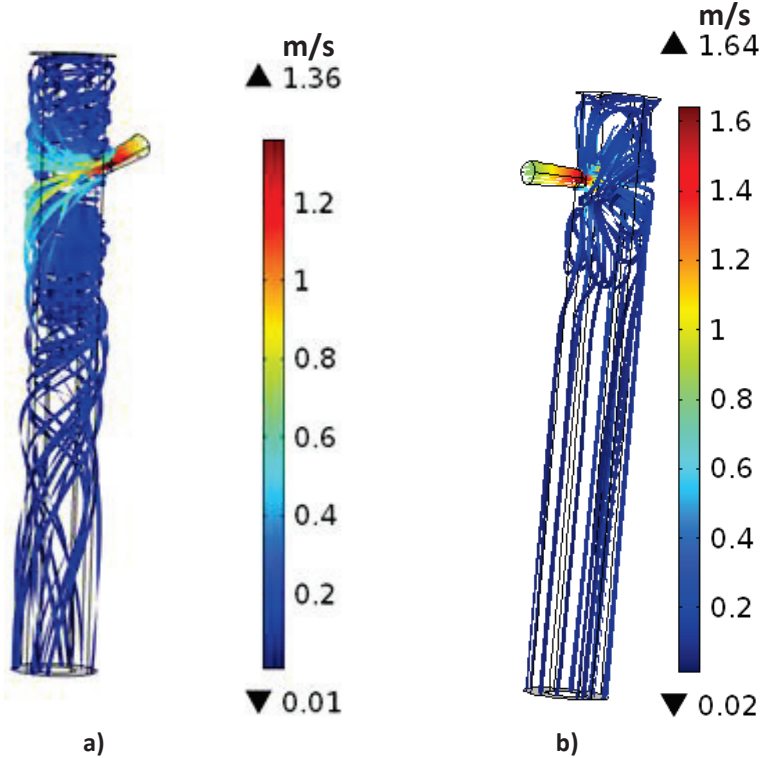


Figure 4-30 : hydrodynamique du procédé, a) entrée tangentielle, b) entrée frontale.

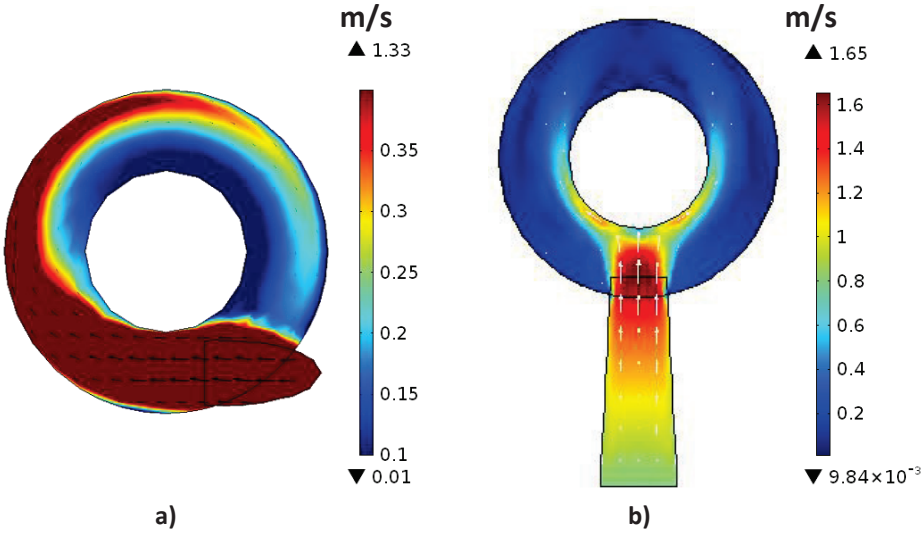


Figure 4-31 : hydrodynamique du procédé, a) entrée tangentielle, b) entrée frontale.

Sur une coupe longitudinale figure 4-32, on observe mieux l'hétérogénéité de l'écoulement, elle pourrait permettre d'expliquer en partie la forme conique de la couche de glace observée pendant l'expérience. Les zones où les vitesses d'écoulement sont importantes présentent une épaisseur de couche de glace faible. Outre l'effet de la température, non regardé dans cette modélisation, un certain arrachement mécanique de la glace par l'écoulement de la solution pourrait avoir lieu.

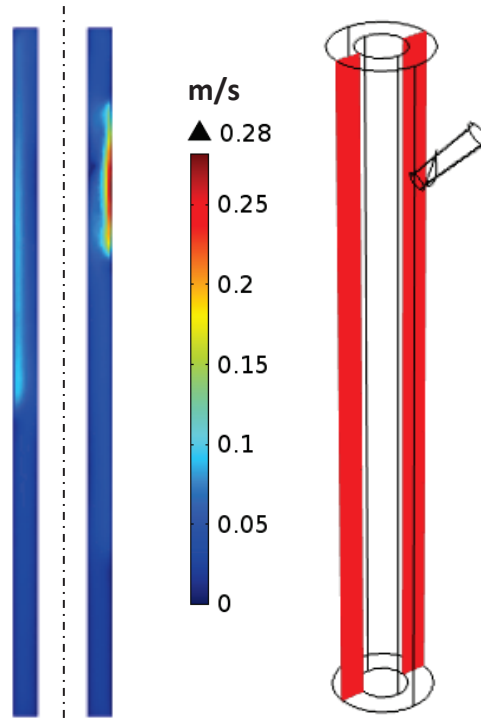


Figure 4-32 : hydrodynamique du procédé coupe longitudinale en zx pour $y=0m$.

Comparons les résultats de simulation avec une photo de notre montage expérimental, figure 4-33, en plein fonctionnement sur un essai effectué avec un débit de recirculation élevé (correspondant à une vitesse d'entrée de 0,81 m/s). On peut observer une adéquation qualitative satisfaisante entre la simulation et l'expérience. En effet, l'aspect trouble de l'eau sur la moitié du dispositif expérimental est significatif d'un mouvement tourbillonnant du fluide, parfaitement corroboré par les résultats de simulation.

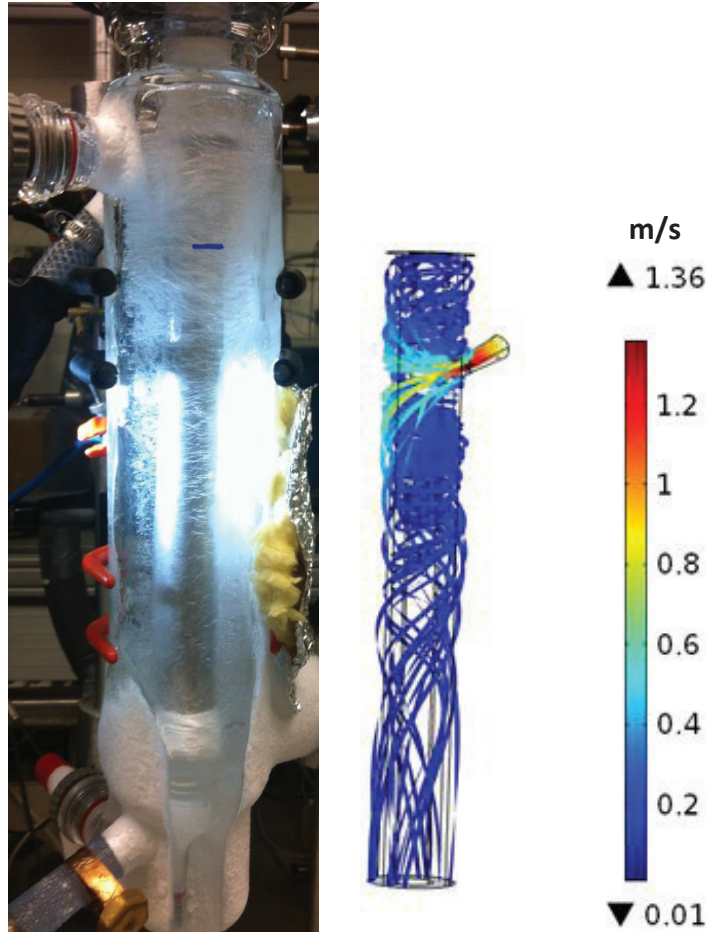


Figure 4-33 : comparaison des résultats de simulation avec l'expérience.

4.5. Conclusion

La première partie de ce chapitre s'est intéressée à la modélisation 2D axisymétrique du procédé de congélation en régime statique à l'aide du logiciel commercial Comsol®. Deux approches ont été abordées pour traiter ce problème de changement de phase, couplant transferts de masse et transfert de chaleur avec frontière mobile.

Dans la première approche du modèle diffusif, le transfert thermique est purement conductif et le transport du soluté ne se fait que par diffusion. Bien que simplifié, ce modèle permet tout de même de mettre en évidence qualitativement les phénomènes de surfusion de constitution qui conduisent expérimentalement à des croissances de glace anarchique. Par ailleurs, la vitesse de croissance calculée avec le modèle est en adéquation avec nos expériences.

Dans la seconde approche du modèle convectif, l'effet de la convection naturelle, induit par les gradients de température et de concentration, a été pris en compte en résolvant les équations de Navier et Stokes. Après une validation qualitative du modèle à partir de la littérature, les résultats ont permis de mettre en évidence l'influence de la masse volumique de la solution sur les profils de concentration, de température et de vitesse. L'étude du rapport des forces de volume permet de montrer qu'il existe différents types d'écoulement en fonction de la nature des boucles de convection générées. Nous avons ainsi montré que l'occurrence de deux boucles de convection est notamment due à des forces thermiques et solutales qui s'opposent. Pour favoriser le renouvellement du soluté à l'interface liquide/solide, il semble préférable d'avoir des vitesses de solution importantes et donc de se placer dans un rapport de forces coopérantes, où les effets de la température et de la concentration sur la masse volumique s'ajoutent.

La deuxième partie s'est focalisée sur la modélisation 3D de l'hydrodynamique de l'écoulement dans l'espace annulaire en régime dynamique. Les résultats numériques ont permis de conforter le dispositif expérimental avec injection latérale oblique, qui permet une meilleure redistribution de la solution tout le long du pilote. Par ailleurs, l'aspect conique de la glace observé expérimentalement peut être expliqué par un arrachement partiel de la glace à cause de vitesse de fluide trop élevée en haut du dispositif.

Chapitre 5 Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié la faisabilité d'un procédé de congélation pour le traitement d'effluents industriels. Pour cela, nous avons choisi un procédé simple de séparation sur paroi froide, qui pourra facilement être extrapolé à plus grande échelle. Le montage pilote, constitué d'un tube cylindrique et d'une cuve double enveloppée, permet d'effectuer toutes les étapes de traitement dans un seul dispositif expérimental.

Nous avons étudié trois aspects :

- L'étude thermodynamique du mélange binaire aqueux à séparer ; deux solutions modèles ont été retenues (eau-acétone et eau-acide propanoïque).
- L'étude paramétrique du procédé de traitement de l'eau par la méthodologie des plans d'expériences. Cette partie a été complétée par une analyse microscopique de la glace produite.
- Enfin, la modélisation des transferts de masse et de chaleur intervenant lors du processus de changement de phase, ainsi que la modélisation de l'hydrodynamique du procédé.

Dans le chapitre 2, l'équilibre solide-liquide des mélanges a été étudié pour connaître les limites de faisabilité de la séparation en température et en concentration. Deux méthodes de détermination de diagrammes ont été développées, une méthode synthétique dynamique et une méthode en milieu statique basée sur l'analyse calorimétrique différentielle. L'étude du mélange eau-acétone a permis de montrer une bonne adéquation entre nos valeurs expérimentales et les données de la littérature. L'étude du mélange eau-acide propanoïque a permis de mettre en évidence un diagramme de phases en forme de « S » caractéristique d'une tendance à la démixtion. D'autre part, ce travail a permis de compléter les bases de données thermodynamiques à travers une publication, puisqu'à notre connaissance, les données du binaire eau-acide propanoïque étaient inexistantes dans la littérature.

L'étude expérimentale du traitement de l'eau par congélation a été présentée dans le chapitre 3 avec le mélange binaire modèle eau acétone. Deux modes de fonctionnement ont été mis en œuvre, un mode statique et un mode dynamique avec une circulation en boucle de la solution. La concentration en impureté (acétone) dans la glace est analysée après chaque cycle de congélation. L'étude paramétrique du procédé de congélation a permis de mettre en évidence l'influence de quatre facteurs (écart de température doigt de gant/double enveloppe, vitesse de refroidissement, concentration initiale en impureté dans la solution et débit de recirculation pour le mode de fonctionnement dynamique) sur la concentration en

impureté dans la glace et sur la vitesse de croissance. Les glaces les plus pures obtenues jusqu'à présent ont une concentration massique en acétone de 5,63g/L et 4,28g/L (PE130 et PE66), pour respectivement le mode statique et le mode dynamique. Or les normes de rejets sont fixées à 300 mg/L de DCO, ce qui correspond à une concentration en acétone de 136mg/L. Nous sommes donc au-dessus des normes de rejets. Toutefois, ces essais, focalisés sur l'étape de congélation, ont été réalisés sans ressuage. Or, nous savons que le ressuage peut permettre de considérablement améliorer la pureté de la glace. Plusieurs étages de congélation/ressuage peuvent aussi être envisagés.

Nous avons également observé expérimentalement que l'évolution de la concentration en impuretés dans la glace n'est pas une fonction linéaire de la concentration initiale en acétone, quel que soit le mode de fonctionnement. Deux mécanismes différents d'incorporation par inclusion liquide peuvent expliquer ce phénomène. L'analyse de la microstructure par microscopie en chambre froide montre des inclusions sous forme de poches de solution ou de joints de grains. L'incorporation dans les joints de grains semble se produire pour de fortes concentrations de solution et peut expliquer l'évolution non-linéaire de la concentration en impuretés de la glace vis-à-vis de la concentration initiale.

Le chapitre 4 a été focalisé sur la modélisation du procédé à l'aide du logiciel commercial COMSOL. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la simulation du procédé en mode statique, afin de déterminer les profils de concentration et de température dans la solution.

Une première approche, assez simpliste, a consisté à négliger les forces de volume dans la solution, en ne considérant que le couplage entre la conduction thermique et la diffusion moléculaire. Les vitesses de croissance calculées numériquement sont en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales. Par ailleurs, les simulations ont permis de montrer la présence de surfusion de constitution pour certaines conditions opératoires, favorisant la formation de dendrites. En revanche, les résultats numériques montrent que la concentration à l'interface est simplement proportionnelle à la concentration initiale de la solution. Si à même vitesse de croissance, le taux d'incorporation des poches de solution restait le même, la concentration dans la glace devrait alors simplement évoluer linéairement avec la concentration de la solution. Or, ce n'est pas le cas expérimentalement.

Une seconde approche, plus complexe mais plus réaliste, a ensuite été développée. Elle a consisté à tenir compte des effets convectifs engendrés par les gradients de température et de concentration en résolvant les équations de Navier et Stokes. L'occurrence de mouvements de convection a été mise en évidence. Elle induit des déformations de glace conique, mais le déplacement de la solution permet un renouvellement du soluté à l'interface liquide/solide. Il

est clair que les mouvements de convection sont bénéfiques au procédé et qu'ils doivent être favorisés, notamment par l'application d'un écart de température élevé. En effet, ils permettent une refonte locale de la glace tout en diminuant la concentration à l'interface en transportant le soluté loin de celle-ci. Des comportements différents sont observés selon la concentration de la solution. Mais dans tous les cas, il existe des courants de convection, qui permettent d'éviter d'être en situation d'instabilité de constitution. L'effet exacerbé de la concentration de la solution sur la pureté de la glace produite ne semble donc pas s'expliquer par le comportement hydrodynamique et thermique de la solution. Il y aurait donc bien un changement de mécanisme d'incorporation lié à la concentration de la solution.

Ces travaux offrent plusieurs pistes d'approfondissement. Nous suggérons ainsi les perspectives suivantes :

- L'expérience doit être complétée par l'étude du ressuage afin de savoir si cette étape permettra d'atteindre les normes de rejet en vigueur en un étage de congélation ;
- Pour statuer sur l'adsorption d'acétone, il faudrait traiter une solution contenant des impuretés de différentes natures. L'analyse de la concentration en impuretés de la glace permettra de montrer une éventuelle affinité avec la glace. Une analyse complémentaire de la solubilité des gaz dissous est également nécessaire pour d'avantage de compréhension sur les phénomènes d'incorporation des impuretés.
- La modélisation peut être complétée par la prise en compte de l'incorporation d'impuretés dans la couche cristalline. Ceci implique la mise en œuvre d'un modèle de type « mushy zone ». On pourra alors s'intéresser à la croissance d'une zone solide-liquide (zone pâteuse) représentée comme un milieu poreux, et se rapprocher plus précisément des résultats expérimentaux.

Annexe : Démonstration de l'équation 4-17

Soit $\rho_m(T, c)$ la masse volumique du mélange eau - acétone, fonction de la température et de la concentration.

Soit m_1 et m_2 les masses de l'eau et de l'acétone respectivement, on note m_T la somme de ces deux masses. De même V_1 et V_2 correspondent au volume d'eau et d'acétone.

La masse volumique du mélange s'exprime donc ainsi, en supposant l'additivité des volumes :

$$\rho_m(T, c) = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2}$$

On peut alors exprimer $\rho_m(T, c)$ par la fraction massique d'acétone w_2 à l'aide la masse totale m_T .

$$\frac{1}{\rho_m(T, c)} = \frac{1 - w_2}{\rho_1(T)} + \frac{w_2}{\rho_2(T)}$$

Avec $\rho_1(T)$ et $\rho_2(T)$ les masses volumique d'eau et d'acétone, fonction de la température.

Soit en exprimant la fraction massique d'acétone en fonction de la masse volumique du mélange et de la concentration molaire en acétone c_2 :

$$w_2 = \frac{c_2 M_2}{\rho_m(T, c)}$$

On peut alors exprimer la masse volumique du mélange en fonction de la concentration en acétone :

$$\rho_m(T, c) = \rho_1(T) + c_2 M_2 - \frac{\rho_1(T)}{\rho_2(T)} c_2 M_2$$

Références bibliographiques

- ADEME (2011). Enquête sur les prix de l'incinération des déchets municipaux. http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/82444_etude_incineration.pdf.
- Al-Sahali, M., and Ettouney, H. (2007). Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects. *Desalination* 214, 227–240.
- von Appen, J., Dronskowski, R., and Hack, K. (2004). A theoretical search for intermetallic compounds and solution phases in the binary system Sn/Zn. *J. Alloy. Compd.* 379, 110–116.
- Arkenbout, G.F. (1995). *Melt Crystallization Technology*.
- ASM International (2004). *Metallography and microstructures* (Metals Park, Ohio: American Society for Metals).
- Audinos, R. (1999). Membranes semi-perméables - Généralités. *Techniques de l'ingénieur* k 360.
- Badot, P.-M., and Crini, G. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique* (Presses Univ. Franche-Comté).
- Bale, C.W. (1982). The Na–Rb (Sodium–Rubidium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 3, 318–321.
- Baud, E., and Gay, L. (1909). Etude du système eau-ammoniac liquide. Concordance des résultats avec l'hypothèse de l'hydrate d'ammonium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 1327–1329.
- Bennacer, R., Tobbal, A., and Beji, H. (2002). Convection naturelle Thermosolutale dans une Cavité Poreuse Anisotrope: Formulation de Darcy-Brinkman. *ResearchGate* 5.
- Benziane, M., Khimeche, K., Dahmani, A., Nezar, S., and Trache, D. (2013). Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids methyl esters. *J Therm Anal Calorim* 112, 229–235.
- Bernal, J.D., and Fowler, R.H. (1933). A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *The Journal of Chemical Physics* 1, 515–548.
- Blanco, J., Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Alarcón, D., Gernjak, W., and Maldonado, M.I. (2009). Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1437–1445.
- Bolton, J.R., and Cater, S.R. (1994). Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water. An introduction. 467–490.
- Brandel, C., Gbabode, G., Cartigny, Y., Martin, C., Gouhier, G., Petit, S., and Coquerel, G. (2014). Crystal Growth, Structure, and Polymorphic Behavior of an Ionic Liquid: Phthalate Derivative of N-Butyl,N-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Chem. Mater.* 26, 4151–4162.

- Byrne, J.A., Fernandez-Ibañez, P.A., Dunlop, P.S.M., Alrousan, D.M.A., and Hamilton, J.W.J. (2011). Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review, Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review. *International Journal of Photoenergy*, *International Journal of Photoenergy* 2011, 2011, e798051.
- Cardot, C. (2010). *Les traitements de l'eau pour l'ingénieur: procédés physico-chimiques et biologiques : cours et problèmes résolus* (Paris: Ellipses).
- Chen, M., and Ma, P. (2004). Solid-Liquid Equilibria of Several Systems Containing Acetic Acid. *J. Chem. Eng. Data* 49, 756–759.
- Cheng, C.Y., Cheng, W.C., and Yang, M.D. (1987). Proceedings of the THIRD WORLD CONGRESS ON DESALINATION AND WATER REUSE The vacuum freezing multiple phase transformation process. *Desalination* 67, 139–153.
- Chipman, J. (1972). Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system. *Metallurgical Transactions* 3, 55–64.
- Christenson, M.S., Bennon, W.D., and Incropera, F.P. (1989). Solidification of an aqueous ammonium chloride solution in a rectangular cavity—II. Comparison of predicted and measured results. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 32, 69–79.
- Cohen-Adad, R., and Cohen-Adad, M.-T. (2003). Chapter 4, in *The experimental determination of solubilities* (Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ).
- Colinet, C. (1998). *Thermodynamique statistique -Thermodynamique des solutions*. AF4061. *Technique de l'ingénieur*.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulios, I., and Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 769–776.
- Conlon, W.M. (1992). Recent Improvements to the Freeze Crystallization Method. In *proceedings of the annual international appliance technical conference*. 379–390.
- Coquerel, G. (2014). Crystallization of molecular systems from solution: phase diagrams, supersaturation and other basic concepts. *Chem. Soc. Rev.* 43, 2286–2300.
- Danaila, I., Moglan, R., Hecht, F., and Le Masson, S. (2014). A Newton method with adaptive finite elements for solving phase-change problems with natural convection. *Journal of Computational Physics* 274, 826–840.
- Davey, R.J., Schroeder, S.L.M., and Ter Horst, J.H. (2013). Nucleation of organic crystals--a molecular perspective. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52, 2166–2179.
- Diao, Q.Z., and Tsai, H.L. (1993). Modeling of solute redistribution in the mushy zone during solidification of aluminum-copper alloys. *MTA* 24, 963–973.
- Dye, D. (2012). *MSE104: Microstructure and properties of materials*. Phase metallurgy. Imperial college London.
- Egolf, P.W., Kitanovski, A., Ata-Caesar, D., Vuarnoz, D., and Meili, F. (2008). Cold storage with ice slurries. *Int. J. Energy Res.* 32, 187–203.
- Elskens, M. (2010). *Analyse des eaux résiduaires - Mesure de la pollution*. *Techniques de L'ingénieur*.

- Erdemir, D., Lee, A.Y., and Myerson, A.S. (2009). Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models. *Acc. Chem. Res.* 42, 621–629.
- Finney, J.L. (2007). Bernal and the structure of water. *Journal of Physics: Conference Series* 57, 40–52.
- Flaten, T.P. (2001). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Res. Bull.* 55, 187-96.
- Forman, D. (1988). Are nitrates a significant risk factor in human cancer? *Cancer Surv.* 8, 443–458.
- Fortes, A.D., and Choukroun, M. (2010). Phase Behaviour of Ices and Hydrates. *Space Sci. Rev.* 153, 185–218.
- Frenkel, J. (1946). *Kinetic theory of liquids* (Oxf.).
- Gagnière, E., Mangin, D., Puel, F., Rivoire, A., Monnier, O., Garcia, E., and Klein, J.P. (2009). Formation of co-crystals: Kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Crystal Growth* 311, 2689–2695.
- Garcia, A.R. (2004). *Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux : applications spécifiques.*
- Gay, G., Lorain, O., Azouni, A., and Aurelle, Y. (2003). Wastewater treatment by radial freezing with stirring effects. *Water Research* 37, 2520–2524.
- Gibbs, J.W. (1928). *The Collected Works of J. Willard Gibbs* (New York: Longmans, Green and Co).
- Goates, J.R., Ott, J.B., and Delawarde, E. (1971). Solid-liquid phase equilibria in the potassium + rubidium and the rubidium + caesium alloy systems. *Trans. Faraday Soc.* 67, 1612–1616.
- Goupy, J. (2013). *Introduction aux plans d'expériences: avec applications* (Paris: "l'Usine nouvelle : Dunod).
- Grenet, J., and Legendre, B. (2010). *Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).* Ref :P1205. *Technique de l'ingénieur.*
- Guardani, R., Neiro, S.M.S., Büla, H., and Ulrich, J. (2001). Experimental comparison and simulation of static and dynamic solid layer melt crystallization. *Chemical Engineering Science* 56, 2371–2379.
- Guibelin, E. (2014). *Elimination finale des boues d'épuration.* *Technique de l'ingénieur* G1451v2.
- Gunton, J.D. (1999). Homogeneous Nucleation. *Journal of Statistical Physics* 95, 903–923.
- Gupta, M.C. (2003). *Statistical thermodynamics* (New Delhi [u.a.]: New Age International Ltd.).
- Gupta, R.B., and Heidemann, R.A. (1990). Solubility models for amino acids and antibiotics. *AIChE J.* 36, 333–341.
- Haasner, T., Kuszlik, A.K., Stadler, R., and Ulrich, J. (2001). Surface Properties – A Key for Nucleation in Melt Crystallization Processes. *Chem. Eng. Technol.* 24, 873–878.
- Hafez, A., Khedr, M., and Gadallah, H. (2007). Wastewater treatment and water reuse of food processing industries. Part II: Techno-economic study of a membrane separation technique. *Desalination* 214, 261–272.

- Halde, R. (1980). Concentration of impurities by progressive freezing. *Water Research* 14, 575–580.
- Handbook 96th (2015). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data* (Boca Raton, Fla.: CRC Press).
- Hansen, R.S., Miller, F.A., and Christian, S.D. (1955). Activity Coefficients of Components in the systems Water–Acetic Acid, Water–Propionic Acid and Water–n-Butyric Acid at 25°C. *J. Phys. Chem.* 59, 391–395.
- Hefter, G.T., and Tomkins, R.P.T. (2003). *The experimental determination of solubilities*.
- Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A., and Blanco, Á. (2014). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environ Sci Pollut Res* 22, 168–191.
- Hertz, J. (1999). *Diagramme d'équilibre-Alliages binaires. Référence m70. Technique de l'ingénieur*.
- Hillert, M. (1998). *Phase equilibria, phase diagrams, and phase transformations: their thermodynamic basis* (Cambridge, U.K. ; New York: Cambridge University Press).
- Hindmarsh, J., Russell, A., and Chen, X.. (2003). Experimental and numerical analysis of the temperature transition of a suspended freezing water droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46, 1199–1213.
- Htira, T., Cogné, C., Gagnière, E., and Mangin, D. (2016). Determination of the Solid–Liquid Phase Diagram of the Binary System Propionic Acid/Water. *J. Chem. Eng. Data* 61, 806–812.
- Hünenken, I., Özoguz, Y., and Ulrich, J. (1991). a new apparatus for a continuous directed crystallization. In J. Ulrich (Ed.) *BIWIC*, Verlag Mainz, Aachen, Germany 42–49.
- Hunter, G., and Hayslet, R. (2002). *Mechanical Freeze/Thaw and Freeze Concentration of Water and Wastewater Residuals: Status Report*, EPRI, Palo Alto, CA: 2001. WO-671002.
- Im, U.K., and Kurata, F. (1971). Heterogeneous phase behavior of carbon dioxide in n-hexane and n-heptane at low temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 16, 412–415.
- Jakob, A., Joh, R., Rose, C., and Gmehling, J. (1995). Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. *Fluid Phase Equilibria* 113, 117–126.
- Jaubert, J.-N., and Schuffenecker, L. (1997). *Pressions de vapeur saturantes des composés organiques. Technique de l'ingénieur*.
- Jiang, X., Hou, B., He, G., and Wang, J. (2012). Falling film melt crystallization (I): Model development, experimental validation of crystal layer growth and impurity distribution process. *Chemical Engineering Science* 84, 120–133.
- Johnson, D.W., Lott, J.L., and Sliepcevich, C.M. (1976). The exchange crystallization freeze desalination process. *Desalination* 18, 231–240.
- Jung, J., Lee, H., and Kim, K.-J. (2008). Purification of Acetic Acid Wastewater using Layer Melt Crystallization. *Separation Science and Technology* 43, 1021–1033.

- Jusoh, M., Mohd. Yunus, R., and Abu Hassan, M.A. (2008). Efficiency study on a new progressive freeze concentration system for freeze wastewater treatment. *Jurnal Teknologi* 261–270.
- Jusoh, M., Mohd., R., and Abu Hass, M.A. (2009). Development of a New Crystallisation Chamber for a Progressive Freeze Concentration System. In *Recent Advances in Technologies*, M. A, ed. (InTech), p.
- Karakaya, I., and Thompson, W.T. (1987). The Ag-Pt (Silver-Platinum) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8, 334–340.
- Khadiri, A., Bennacer, R., Hasnaoui, M., and Amahmid, A. (2008). Convection naturelle thermosolutale 3D dans une cavité poreuse soumise à des gradients de température et de concentration verticaux. *Congrès SFT*.
- Kiesow, K., Tumakaka, F., and Sadowski, G. (2008). Experimental investigation and prediction of oiling out during crystallization process. *Journal of Crystal Growth* 310, 4163–4168.
- Kim, K.-J., and Ulrich, J. (2002). A quantitative estimation of purity and yield of crystalline layers concerning sweating operations. *Journal of Crystal Growth* 234, 551–560.
- Klein, J.-P., Boistelle, R., and Dugua, J. (1994). *Cristallisation Industrielle-Aspects pratiques* (Ed. Techniques Ingénieur. Référence J2788).
- Kousksou, T., Jamil, A., Zeraouli, Y., and Dumas, J.-P. (2007). Equilibrium liquidus temperatures of binary mixtures from differential scanning calorimetry. *Chemical Engineering Science* 62, 6516–6523.
- Kroeger, P.G., and Ostrach, S. (1974). The solution of a two-dimensional freezing problem including convection effects in the liquid region. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17, 1191–1207.
- Kubota, N., and Mullin, J.W. (1995). A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity. *Journal of Crystal Growth* 152, 203–208.
- Kumar, P., Srinivasan, K., Dutta, P., and Chakraborty, S. (2003). Studies on transport phenomena during directional solidification of a noneutectic binary solution cooled from the top. *Metallurgical and Materials Transactions B* 34, 899–909.
- Langer, J.S., and Müller-Krumbhaar, H. (1978). Theory of dendritic growth—I. Elements of a stability analysis. *Acta Metallurgica* 26, 1681–1687.
- Lassiaz, C., and Schwartz, G. (1992). Procédé et installation de traitement des eaux ammoniacales. Brevet, EP0313489 B1.
- Lauriat, G. (2008). Cas naturelle- cas particuliers. Référence af4081. *Techniques de l'ingénieur*.
- Lbibb, R., Castanet, R., and Rais, A. (2000). Thermodynamic investigation of Pt–Pb binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 302, 155–158.
- Le Gall, S. (2010). Du poison dans l'eau du robinet France 3 émission du 17 Mai 2010. https://www.youtube.com/watch?v=grMbMi_t5n8.
- Le Page Mostefa, M. (2012). Développement, conception et mise au point d'un procédé de purification du bio-acide acrylique par cristallisation en milieu fondu. Thèse de l'université de Lorraine.

- Levin, E.M. (1970). Liquid immiscibility in oxide systems. chapter V in :The use of phase diagrams in electronic materials and glass technology. (New York).
- Li, D., Franke, P., Fürtauer, S., Cupid, D., and Flandorfer, H. (2013). The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment. *Intermetallics* 34, 148–158.
- Libbrecht, K.G. (1999). SnowCrystals.com. Consulté en 2015.
- Lohmann, J., Röpke, T., and Gmehling, J. (1998). Solid–Liquid Equilibria of Several Binary Systems with Organic Compounds. *J. Chem. Eng. Data* 43, 856–860.
- Lorain, O., Thiebaud, P., Badorc, E., and Aurelle, Y. (2000). Potential of freezing in wastewater treatment: soluble pollutant applications. *Water Research* 35, 541–547.
- Lunardini, V.J. (1991). *Heat Transfer with Freezing and Thawing* (Elsevier).
- Madani, A.A., Aly, S.E. (1989). A combined RO/freezing system to reduce inland rejected brine. *Desalination*, 75, 241-258.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., and Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1–59.
- Mandri, Y., Rich, A., Mangin, D., Abderafi, S., Bebon, C., Semaili, N., Klein, J.-P., Bounahmidi, T., and Bouhaouss, A. (2011). Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing. *Desalination* 269, 142–147.
- Masaru Emoto. (2004). *Les messages cachés de l’eau*. (Edition : j’ai lu).
- Matsuoka, M., Fukuda, T., Takagi, Y., and Takiyama, H. (1995). Purification by Sweating of Organic Solid Solutions by Layer and Suspension Type Melt Crystallization Operations. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 28, 562–569.
- Matsuoka, M., Fukuda, T., Takagi, Y., and Takiyama, H. (1996). Purification of organic solid solutions by melt crystallization: comparison between layer and suspension crystallization. *Journal of Crystal Growth* 166, 1035–1039.
- Mazumder, P., and Trivedi, R. (2004). Integrated simulation of thermo-solutal convection and pattern formation in directional solidification. *Applied Mathematical Modelling* 28, 109–125.
- McClements, D.J. (2012). Crystals and crystallization in oil-in-water emulsions: Implications for emulsion-based delivery systems. *Advances in Colloid and Interface Science* 174, 1–30.
- Michel, J.-P. (2001). *La glace*. Bulletin de l’union des physiciens.
- Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., and Kagitani, K. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *Journal of Food Engineering* 69, 107–113.
- Müller, M., and Sekoulov, I. (2011). Waste Water Reuse by Freeze Concentration with a Falling Film Reactor.
- Mullin, J.W. (2001). *Crystallization* (Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann).
- Mullins, W.W., and Sekerka, R.F. (1964). Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. *Journal of Applied Physics* 35, 444–451.

- Multigner, L., and Kadhel, P. (2008). Perturbateurs endocriniens, concepts et réalité. *Archives Des Maladies Professionnelles et de l'Environnement* 69, 710–717.
- Murray, J.L. (1983). The Al–Zn (Aluminum–Zinc) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4, 55–73.
- Myasnikov, S.K. (2003). Transport of Impurities out of a Two-Phase Crystal Layer into a Melt under the Effect of a Temperature Gradient: Mechanisms and Kinetics. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 37, 137–143.
- Myerson, A.S. (2002). *Handbook of industrial crystallization* (Boston: Butterworth-Heinemann).
- Nayeb-Hashemi, A.A., and Clark, J.B. (1984). The Mg–Si (Magnesium–Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, 584–592.
- Nývlt, J. (1977). *Solid-liquid phase equilibria* (Amsterdam ; New York : New York: Elsevier Scientific Pub. ; Elsevier/North Holland).
- Oonk, H.A.J., and Calvet, M.T. (2008). *Equilibrium between phases of matter. [1]: Phenomenology and thermodynamics* (Dordrecht: Springer).
- Pauling, L. (1935). The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *Journal of the American Chemical Society* 57, 2680–2684.
- Perepezko, J.H., and Boettinger, W.J. (1982). Use of Metastable Phase Diagrams in Rapid Solidification. *MRS Proceedings* 19.
- Perry and Green (2008). *Perry's chemical engineers' handbook* (New York: McGraw-Hill).
- Petrenko, V.F., and Whitworth, R.W. (1999). *Physics of ice* (Oxford ; New York: Oxford University Press).
- Picard, C. (1996). *Thermochimie* (Paris; Bruxelles: De Boeck Université).
- Pierre, B. (2012). Combien d'eau y a-t-il sur Terre ? <http://passeurdesciences.blog.lemonde.fr/2012/05/20/combien-y-a-t-il-d-eau-sur-terre/>. Consulté en 2015. Blog Le Monde.
- Pirouzi, A., Nosrati, M., Haghtalab, A., and Vasheghani-Farahani, E. (2012). Experiment and correlation of osmotic coefficient for aqueous solution of carboxylic acids using NRTL nonrandom factor model. *Fluid Phase Equilibria* 327, 38–44.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and Azevedo, E.G. de (1999). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* (Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall PTR).
- Qin, F.G.F., Chen, X.D., and Farid, M.M. (2004). Growth kinetics of ice films spreading on a subcooled solid surface. *Separation and Purification Technology* 39, 109–121.
- Qin, F.G.F., Chen, X.D., and Free, K. (2009). Freezing on subcooled surfaces, phenomena, modeling and applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 1245–1253.
- Ramachandran, N., Gupta, J.P., and Jaluria, Y. (1982). Thermal and fluid flow effects during solidification in a rectangular enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 25, 187–194.

- Reinhart, G. (2006). Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie x synchrotron. Thèse de l'université Paul Cézanne.
- Ricci, J.E. (1951). The phase rule and heterogeneous equilibrium (New York: D. Van Nostrand Compagny, Inc.).
- Rondeau, V., Jacqmin-Gadda, H., Commenges, D., Helmer, C., Dartigues, J.F. (2009). Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. *Am. J. Epidemiol.* 169, 489-96.
- Rosso, J.C., Carbonnel, L. (1975). Le système binaire eau-acétone. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 699-702.
- Rousseau, R.W., and Sharpe, E.E. (1980). Freeze Concentration of Black Liquor: Characteristics and Limitations. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 19, 201-204.
- Rutter, J.W., and Chalmers, B. (1953). A Prismatic Substructure Formed During Solidification of Metals. *Can. J. Phys.* 31, 15-39.
- Saito, A. (2002). Recent advances in research on cold thermal energy storage. *International Journal of Refrigeration* 25, 177-189.
- Sandler, S.I. (1999). Chemical and engineering thermodynamics-3rd edition (Hoboken, N.J: John Wiley & Sons).
- Sangwal, K. (1999). Kinetic effects of impurities on the growth of single crystals from solutions. *Journal of Crystal Growth* 203, 197-212.
- Scholz, R., Wangnick, K., and Ulrich, J. (1993). On the distribution and movement of impurities in crystalline layers in melt crystallization processes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26, B156.
- Schreinemakers, F.A.H. (1915). In-, mono- and divariant equilibria I. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences* 18, 116-126.
- Shahmansouri, A., and Bellona, C. (2015). Nanofiltration technology in water treatment and reuse: applications and costs. *Water Sci. Technol.* 71, 309-319.
- Shibkov, A.A., Zheltov, M.A., Korolev, A.A., Kazakov, A.A., and Leonov, A.A. (2004). Effect of surface kinetics on the dendritic growth of ice in supercooled water. *Crystallogr. Rep.* 49, 1056-1063.
- Shirai, Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., and Sakashita, S. (1998). Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze wastewater treatment. *Journal of Food Engineering* 38, 297-308.
- Shirai, Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., and Sakashita, S. (1999). Effect of seed ice on formation of tube ice with high purity for a freeze wastewater treatment system with a bubble-flow circulator. *Water Research* 33, 1325-1329.
- Sidgwick, N.V., and Ewbank, E.K. (1921). CVII. The influence of position on the solubilities of the substituted benzoic acids. *J. Chem. Soc., Trans.* 119, 979-1001.
- SUN, L.-M., and MEUNIER, F. (2003). Adsorption-Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur* J 2 730.
- Tammann, G. (1898). *z. phys. chem.* b 25, 441.

- Tammann, G. (1903). Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 37, 303–313.
- Tanner, F.X. (2011). Droplet Freezing and Solidification. In *Handbook of Atomization and Sprays*, N. Ashgriz, ed. (Boston, MA: Springer US), pp. 327–338.
- Tetsuo Hirata, M.I. (2002). Crystal ice formation of solution and its removal phenomena on inclined cooled plate. *International Journal of Refrigeration* 190–198.
- Tinsson, W. (2010). *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques* (Heidelberg ; New York: Springer).
- Torregrosa, R., and Martín-Martínez, J. (1991). Activation of lignocellulosic materials: a comparison between chemical, physical and combined activation in terms of porous texture. *Fuel* 70, 1173–1180.
- Turchanin, M.A., Agraval, P.G., and Abdulov, A.R. (2007). Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper-nickel system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 46, 467–477.
- Turnbull, D., and Fisher, J.C. (1949). Rate of Nucleation in Condensed Systems. *The Journal of Chemical Physics* 17, 71.
- Ulrich, J. (2004). Is Melt Crystallization a Green Technology? *Crystal Growth & Design* 4, 879–880.
- Ulrich, J., and Özoğuz, Y. (1990). Progressive freezing and sweating in a test unit. *Journal of Crystal Growth* 99, 1134–1137.
- Ulrich, J., and Stelzer, T. (2013a). Design Examples of Melt Crystallization. In *Crystallization*, W. Beckmann, ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 325–335.
- Ulrich, J., and Stelzer, T. (2013b). Melt Crystallization. In *Crystallization*, W. Beckmann, ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 289–304.
- Van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., and Leysen, R. (2003). A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environ. Prog.* 22, 46–56.
- Volmer, M., and Weber, A. (1926). *Z. Phys. Chem. B* 119, 277.
- Wakisaka, M., Shirai, Y., and Sakashita, S. (2001). Ice crystallization in a pilot-scale freeze wastewater treatment system. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 40, 201–208.
- Wangnick, K., and Ulrich, J. (1994). A model for the calculation of the purification efficiency of a solid layer melt crystallization process. *Cryst. Res. Technol.* 29, 349–356.
- Weichenthal, S., Moase, C., and Chan, P. (2010). A Review of Pesticide Exposure and Cancer Incidence in the Agricultural Health Study Cohort. *Environmental Health Perspectives* 118, 1117–1125.
- Weyer, P.J., Cerhan, J.R., Kross, B.C., Hallberg, G.R., Kantamneni, J., Breuer, G., Jones, M.P., Zheng, W., and Lynch, C.F. (2001). Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women's Health Study. *Epidemiology* 12, 327–338.
- Wintermantel, K., Stockburger, D., and Fuchs, H. (1985). Method of separation by fractional crystallisation from liquid mixture, Brevet US 4,493,719.

- Wolff, F., and Viskanta, R. (1988). Solidification of a pure metal at a vertical wall in the presence of liquid superheat. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 31, 1735–1744.
- Wollhöver, K., Körber, C., Scheiwe, M.W., and Hartmann, U. (1985). Unidirectional freezing of binary aqueous solutions: an analysis of transient diffusion of heat and mass. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 28, 761–769.
- Wu, M., Vakhrushev, A., Nummer, G., Pfeiler, C., Kharicha, A., and Ludwig, A. (2010). Importance of Melt Flow in Solidifying Mushy Zone. *The Open Transport Phenomena Journal* 2, 16–23.
- Xiaobin Jiang, B.H. (2012). Kinetics Study on the Liquid Entrapment and Melt Transport of Static and Falling-Film Melt Crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 5037–5044.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., and Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau* 22, 535.
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., and Xu, W. (2012). Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews* 112, 1957–2011.
- Zhigilei, L. (2015). MSE 3050 : Phase diagrams and kinetics.
- Ziering, M. (1973). The concentration of industrial wastes by freeze crystallization. Paper presented at the AIChE 74th National Meeting, New Orleans, Louisiana, 11–15 March.