

N° d'ordre : 755

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

En vue de l'obtention du Grade de

Docteur

Ecole Doctorale Sciences des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

ETUDE DE LA CONGELATION COMME TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES EAUX : APPLICATIONS SPECIFIQUES

par

Adrian RODRIGUEZ GARCIA

Maître ès Sciences en Génie des Procédés. – Instituto Tecnológico de Celaya

Soutenue le 10 décembre 2004 devant la commission d'examen

M.	Y. AURELLE	Professeur, INSA Toulouse	Directeur de thèse
Mme	A. AZOUNI	Directeur de Recherche, CNRS Paris	Rapporteur
M.	G. MATEJKA	Professeur, ENSIL Limoges	Rapporteur
Mme	D. BASTOUL	Maître de Conférences, INSA Toulouse	Examineur
M.	P. PEDENAUD	Ingénieur, Groupe TOTAL	Examineur
M.	H. ROQUES	Professeur Emérite, INSA Toulouse	Examineur

RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire est relatif au traitement des eaux résiduaires par congélation. L'objectif de cette étude est de proposer un nouveau procédé de traitement d'eaux résiduaires simple et adapté à tous les types d'effluents.

La première partie de ce travail concerne le développement du nouveau procédé de traitement. Une méthodologie de traitement basée sur le principe de la congélation a été étudiée et optimisée. Elle repose sur le fait que lorsque l'on congèle une solution aqueuse, les cristaux de glace formés sont constitués d'eau pure et le soluté ou polluant se concentre dans la phase liquide résiduelle. Les produits de la séparation par congélation sont donc, une phase solide de glace pure, recyclable suivant sa pureté et une phase liquide concentrée qui peut être soit incinérée soit réutilisée suivant sa composition. Les résultats obtenus ont montré que la méthode proposée est parfaitement adaptée à l'élimination des polluants solubles et insolubles et qu'elle permet d'obtenir des efficacités d'épuration très élevées, supérieures dans la plupart des cas à 80%.

La deuxième partie du travail a permis de montrer l'intérêt de ce nouveau procédé de traitement dans le dessalement de l'eau de mer, ainsi que dans le traitement d'eaux résiduaires industrielles complexes, notamment de l'industrie pétrolière et de l'industrie textile. La méthode proposée présente les avantages de s'affranchir des diverses compositions des eaux résiduaires et de s'inscrire dans la logique de traitement des effluents de ces industries. De même, des essais terrain dans une Station de Sport d'Hiver ont montré l'intérêt du froid naturel pour épurer par congélation des eaux résiduaires urbaines avec de rendements très élevés supérieures à 80%.

La dernière partie de cette étude a permis de simuler l'emploi du procédé de cristallisation continu Bremband en vue d'une application industrielle du procédé de traitement d'eaux résiduaires par congélation en utilisant le froid naturel comme source d'énergie.

Mots clés : congélation, traitement des eaux, industrie textile, industrie pétrolière, dessalement, polluants solubles, polluants insolubles.

ABSTRACT

This manuscript is about the wastewater treatment by freezing. This study aims to propose a new process of wastewater treatment, which is simple and adapted to all effluent types.

The first part of this research concerns the development of the new process of treatment. A treatment method based on the principle of freezing has been studied and optimized. This method is based on the fact that when an aqueous solution is frozen, the formed ice crystals consist of pure water and the pollutant concentrates in the residual liquid phase. The products of separation by freezing are thus, a solid phase of pure ice, which can be recycled according to its purity and a concentrated liquid phase which can either be incinerated or re-used according to its composition. Results show that the proposed method is perfectly adapted to the elimination of the soluble and insoluble pollutants. It also allows obtaining very high efficiencies of purification, most of the cases higher than 80%.

The second part of the study shows the interest of this new treatment process in seawater desalination, as well as in the treatment of complex industrial wastewater, particularly of oil industry and textile industry. The proposed treatment method presents advantages of being an applicable process in a general way to the diverse wastewater types. In addition, it can be easily adapted in the logic of treatment of these industries. In the same way, some ground tests in a winter sports resort showed the interest of the natural cold to purify urban wastewater by freezing with very high efficiencies, higher than 80%.

The last part of this research made it possible to simulate the use of the continuous crystallization Bremband process for an industrial application of the freezing process in wastewater treatment by using the natural cold like a source of energy.

Key words: freezing, wastewater treatment, textile industry, oil industry, desalination, soluble pollutants, insoluble pollutants.

RESUMEN

Un estudio relativo al tratamiento de las aguas residuales por congelación es presentado en esta memoria. El objetivo de este estudio consiste en proponer un nuevo método de tratamiento de aguas residuales simple y adaptado a todos los tipos de efluentes.

La primera parte de este trabajo se refiere al desarrollo del nuevo método de tratamiento. Se estudió y se optimizó metodología de tratamiento basada en el principio de la congelación. Se basa en el hecho de que cuando una solución acuosa es congelada, los cristales de hielo formados están constituidos de agua pura y el soluto se concentra en la fase líquida residual. Los productos de la separación por congelación son entonces, una fase sólida de hielo puro, reciclable según su pureza y una fase líquida concentrada que puede incinerarse o ser reutilizada según su composición. Los resultados obtenidos ponen en evidencia que el método propuesto se adapta perfectamente a la eliminación de contaminantes solubles e insolubles y que permite obtener una eficiencia de purificación muy elevada, superior en la mayoría de los casos al 80%.

La segunda parte del trabajo permitió mostrar el interés de este nuevo método de tratamiento en la desalación del agua de mar, así como en el tratamiento de aguas residuales industriales complejas, en particular de la industria petrolera y la industria textil. El método propuesto presenta la ventaja de adaptarse a las distintas composiciones de las aguas residuales y de inscribirse en la lógica de tratamiento de los efluentes de estas industrias. Del mismo modo, pruebas en campo en una estación de esquí mostraron la factibilidad del frío natural para purificar por congelación las aguas residuales urbanas con elevados rendimientos muy superiores al 80%.

La última parte de este estudio permitió simular el empleo del proceso continuo de cristalización Bremsband para una aplicación industrial del método de tratamiento de aguas residuales por congelación utilizando el frío natural como fuente de energía.

Palabras clave: congelación, tratamiento de aguas, industria textil, industria petrolera, desalación, agentes solubles, agentes insolubles.

PUBLICATIONS ASSOCIEES

A. RODRIGUEZ et Y. AURELLE.

« Application of freezing crystallization phenomena in wastewater treatment: an economic option for the removal of a wide variety of compounds».

En révision.

A. RODRIGUEZ et Y. AURELLE

« Application of freezing crystallization phenomena in wastewater treatment: a new option for the removal of a wide variety of compounds »

Communication orale : 16th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. 22-26 August 2004. Praha, Czech Republic.

A. RODRIGUEZ et Y. AURELLE

«Congélation des effluents»

Communication orale : Journées Techniques Traitement des effluents industriels. 2-3 juin 2004 INSA de Toulouse.

A. RODRIGUEZ et Y. AURELLE

« Application of freezing crystallization phenomena in wastewater treatment: removal of nitrates, phosphates, surfactants and alcohols »

Poster : 4th European Congress of Chemical Engineering - ECCE4, Granada, Spain, September 21-25, 2003.

A. RODRIGUEZ et Y. AURELLE « Potential of freezing in wastewater treatment: application in nitrates and phosphates removal »

Communication orale : 15th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. 25-29 August 2002. Praha, Czech Republic.

Este trabajo de tesis fué realizado gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México.

Ce travail de thèse a été réalisé grâce à l'aide financière du Conseil National de Science et de Technologie (CONACYT) du Mexique.

*J'ai fermé toutes les portes, éteint les lumières.
Pensé à toi très fort, assis par terre.
Et moi qui étais sûr que tu étais immortelle.
Aujourd'hui c'est si dur, moi en bas, toi au ciel.
Qu'est-ce que j'ai fait pour qu'on m'enlève
ma vie, mon amour et mes rêves ?*

*Qu'il va être dur à l'avenir pour moi de ne plus pouvoir compter sur ta présence, mais
sache que tu seras à jamais dans mon cœur, maman.*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Messieurs Yunny Meas, Raúl Ortega et Héctor Mendizabal du Centre de Recherche et de Développement Technologique en Electrochimie (CIDETEQ) au Mexique pour l'opportunité qu'ils m'ont accordée de venir en France. Je remercie très spécialement Luis Castillo, le catalyseur qui a déclenché cette aventure.

Au terme de ce travail je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Yves Aurelle pour la confiance qu'il m'a accordée dès les premiers instants, pour avoir aiguisé mon sens critique et pour m'avoir permis d'affiner mes compétences de chercheur.

Mes remerciements vont également à Madame Aza Azouni et Monsieur Guy Matejka, qui ont accepté de rapporter ce travail.

Je suis très reconnaissant envers les autres membres du jury, Messieurs Pierre Pedenaud et Henri Roques, ainsi que Madame Dominique Bastoul, qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à Monsieur Jean-Stephan Condoret pour son aimable participation dans la dernière partie de ce travail.

Merci,

Merci à ma famille, mes parents qui m'ont toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve.

Merci à mes frères et sœurs, mes proches qui s'investissent pour moi. Mon petit frère Enrique pour la patience, le soutien et le reste. Mes potes Jesús, Pedro, Christian et Simon pour le fan club (charolastra power).

Merci à Dieu et à tous ceux qui de là-haut, me protègent et m'aident dans les épreuves de la vie.

Merci pour toutes ces ondes positives que je reçois, qui font palpiter mon cœur et qui me rendent toujours plus heureux.

Merci à ceux qui ont croisé ma route et m'ont aidé à avancer et progresser.

J'embrasse Maricarmen, mon grand pote Anthony, Juan Gabriel « mon alter ego », et Adil pour ces beaux moments passés et tous ceux qui nous ont entourés dans cette aventure.

Merci à Anthony, Sarah, Maricarmen, Juan Gabriel, Danielle Corradi, Pierre-Jean Remize, Vincent Fontannaz, Pisut, Eduardo, Manuel, Thing et M. Yves Aurelle, qui m'ont témoigné leur soutien pendant le moment le plus difficile de ma vie... suis très touché.

Merci Louis Lopez pour tes mots et ton soutien, pour ta grande aide et tes conseils.

Merci à Danielle Corradi et à Eugénie Badorc, mes anges gardiens pour leur professionnalisme, leur assistance technique et leur gentillesse.

Merci Adil, pour t'être investi techniquement et humainement, merci de croire en moi.

Vous qui lisez ce mémoire ; grâce à vous je continuerai...

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	iii
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
NOMENCLATURES	xiii
Chapitre I : INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME	3
<hr/>	
Chapitre II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
<hr/>	
II.1 INTRODUCTION	9
II.2 ETATS DES LIEUX DANS LE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES	9
II.2.1 Pollution des eaux résiduares	9
II.2.2 Traitement des eaux résiduares : les techniques utilisées	12
II.3 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE L'EAU	15
II.4 PROPRIETES PHYSIQUES DE LA GLACE	16
II.5 LA CRISTALLISATION DE L'EAU EN PRESENCE D'IMPURETES	19
II.5.1 Partition des composés solubles entre les phases liquide et solide	20
II.5.2 Rejet des composés non solubles	22

II.5.3 Limitations au transfert de chaleur	24
II.6 RECHERCHES SUR DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT PAR LE FROID ARTIFICIEL	26
II.7 LES PROCEDES INDUSTRIELS DE CRISTALLISATION	29
II.7.1 Procédés discontinus	31
II.7.1.1 Procédés discontinus à fluide stagnant	32
II.7.1.2 Procédés discontinus à fluide en mouvement	32
II.7.2 Procédés continus	33
II.8 APPLICATION DE LA CONGELATION DANS LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES	39
II.9 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	41
Chapitre III : BUTS ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	45
Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES	49
IV.1 INTRODUCTION	49
IV.2 DISPOSITIF D'EVAPORATEUR ROTATIF	49
IV.2.1 Description	49
IV.2.2 Protocole expérimental et mise au point du dispositif	51
IV.3 TAMBOUR DE TYPE COUETTE	55
IV.3.1 Introduction	55
IV.3.2 Description	56
IV.3.3 Protocole expérimental et mise au point du dispositif	58

IV.3.3.1 Détermination des conditions opératoires optimales	59
IV.3.3.2 Formation de la couche de glace	61
IV.3.3.3 Inclusion d'impuretés	65
IV.4 MOYENS ANALYTIQUES	66
IV.4.1 Analyses des nitrates et phosphates	66
IV.4.2 Analyse des détergents anioniques	67
IV.4.3 Analyse du Carbone Organique Total	67
IV.4.4 Mesure de la turbidité	68
IV.4.5 Analyse des pesticides	69
IV.4.6 Analyse du cuivre	69
IV.4.7 Mesure de la conductivité électrique	71
IV.4.1 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	71
Chapitre V : RESULTATS EXPERIMENTAUX	75
<hr/>	
V.1 INTRODUCTION	75
V.2 ELIMINATION DE DIFFERENTS POLLUANTS	76
V.2.1 Eaux synthétiques polluées en nitrates	76
V.2.2 Eaux synthétiques polluées en phosphates	78
V.2.3 Eaux synthétiques polluées par des détergents	78
V.2.4 Eaux synthétiques polluées par des phénols	79
V.2.5 Eaux synthétiques polluées par des alcools	80
V.2.6 Eaux synthétiques polluées par des substances humiques	81
V.2.7 Eaux synthétiques polluées par des substances insolubles	81
V.2.8 Eaux synthétiques polluées par de l'huile de coupe	83
V.2.9 Eaux synthétiques polluées par des métaux lourds	84
V.3 RESUME DES RESULTATS OBTENUS	85

V.4 CAS DES PESTICIDES	89
V.5 LE DESSALEMENT DE L'EAU DE MER	91
V.6 APPLICATION DE LA TECHNIQUE DANS LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE TEXTILE	95
V.7 APPLICATION DE LA CONGELATION DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU RESIDUAIRE DE L'INDUSTRIE PETROLIERE EN EXPLOITATION-PRODUCTION	103
V.8 ESSAIS TERRAIN	112
V.8.1 Etats des lieux	112
V.8.2 Protocole expérimental et résultats	113
Chapitre VI : TRANSPOSITION INDUSTRIELLE	121
VI.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF	122
VI.2 DEVELOPPEMENT D'UN MODELE MATHEMATIQUE DE SIMULATION	123
VI.3 EXEMPLE DE DIMENSIONNEMENT DE CE SYSTEME DE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES URBAINES	128
Chapitre VII : CONCLUSION GENERALE	135
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141

LISTE DES FIGURES

Figure II.1	Représentation schématique des types de traitement d'eaux résiduares.	13
Figure II.2	Structure cristalline de la glace.	16
Figure II.3	a) Assemblage élémentaire des molécules d'eau dans la glace, b) permutation de la position des liaisons O-H-H.	17
Figure II.4	Structure de la glace.	18
Figure II.5	Diagramme de phase de la glace.	19
Figure II.6	Diagramme type de phase eutectique d'un système binaire.	20
Figure II.7	Rejet des particules non solubles devant l'avancée d'un front de glace vertical.	22
Figure II.8	Mécanismes de la surfusion constitutionnelle.	25
Figure II.9	Schéma de principe du cristalliseur MWB de Sulzer.	33
Figure II.10	Schéma de principe du raffineur continu Phillips.	34
Figure II.11	Schéma de principe du raffineur continu Brodie.	36
Figure II.12	Schématisation du procédé Bremband.	37
Figure IV.1	Montage expérimental de cristallisation en couche sur paroi froide, ballon en pyrex de 500 ml, échantillon de 250 ml.	50
Figure IV.2	Représentation graphique de l'influence de la vitesse de rotation du ballon et du temps de congélation sur l'efficacité d'élimination de nitrate d'ammonium.	53
Figure IV.3	Efficacité en fonction du taux de congélation pour une solution de nitrate d'ammonium 250 ppm dans le dispositif type évaporateur rotatif.	54
Figure IV.4	Résultats expérimentaux d'élimination des nitrates et phosphates dans le dispositif d'évaporateur rotatif.	55
Figure IV.5	Montage expérimental du tambour de type Couette réfrigéré.	56
Figure IV.6	Dispositif complet du tambour de type Couette.	57

Figure IV.7	Couche de glace régulière, formée sur le tambour du système de type Couette.	58
Figure IV.8	Détermination du temps de congélation optimal.	59
Figure IV.9	Influence de la vitesse de rotation du tambour sur l'efficacité d'épuration.	60
Figure IV.10	Efficacité de traitement en fonction du taux de congélation pour différentes concentrations en NaCl.	60
Figure IV.11	Evolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps de congélation : conditions expérimentales.	61
Figure IV.12	Schéma de l'élément de surface considéré pour le calcul de l'évolution de la masse de glace formée.	62
Figure IV.13	Evolution de l'épaisseur de la couche de glace : (1) résultats théoriques, (2) résultats expérimentaux.	64
Figure IV.14	Origines de la pollution lors d'une cristallisation en couche sur paroi froide.	66
Figure IV.15	Principe de la mesure du COT.	68
Figure IV.16	Eléments constituant un spectrophotomètre U.V./visible.	70
Figure V.1	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des nitrates.	77
Figure V.2	Aspect visuel du glaçon obtenu lors des essais d'élimination des nitrates.	77
Figure V.3	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des phosphates.	78
Figure V.4	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des détergents.	79
Figure V.5	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des phénols.	80
Figure V.6	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de l'éthanol.	80
Figure V.7	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des acides humiques.	81
Figure V.8	Couche de glace obtenue dans les essais avec la bentonite.	82

Figure V.9	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de bentonite.	83
Figure V.10	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de l'huile de coupe.	84
Figure V.11	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de cuivre.	85
Figure V.12	Evolution de la concentration de la glace en fonction de la concentration initiale pour l'ensemble des polluants testés.	85
Figure V.13	Structures en résonance du DMSO.	87
Figure V.14	Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de DMSO.	88
Figure V.15	Profil de concentration de la phase glace par rapport à la concentration initiale en NaCl.	92
Figure V.16	Aspect visuel de la glace formée lors de la congélation d'une solution de 50 g/l en NaCl.	93
Figure V.17	Aspect visuel de la couche de glace de forme torique pour (a) 3 g/l, (b) 20 g/l et (c) 35 g/l.	94
Figure V.18	Schéma actuel de traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile du site de Lavelanet.	96
Figure V.19	Aspect visuel de l'effluent initial et de la glace fondue pour l'échantillon 1 relatif à une industrie textile du site de Lavelanet.	99
Figure V.20	Aspect visuel de l'effluent initial et de la glace fondue pour l'échantillon 2 prélevé à la sortie d'une autre industrie textile du site de Lavelanet.	100
Figure V.21	Aspect visuel de l'effluent initial et de la glace fondue pour l'échantillon 3 prélevé à l'entrée du traitement physico-chimique de la Station d'Épuration centralisée de Lavelanet.	101
Figure V.22	Aspect visuel de l'effluent initial et de la phase glace fondue pour l'échantillon 4 prélevé à la sortie du traitement physico-chimique de la Station d'Épuration centralisée de Lavelanet.	102
Figure V.23	Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la congélation pour l'échantillon No. 1 de l'industrie pétrolière.	105
Figure V.24	Visualisation de l'effluent initial (a), de la glace fondue lors de la première congélation (b) et de la glace fondue lors de la deuxième congélation (c) pour l'échantillon No. 1 de l'industrie pétrolière.	106

Figure V.25	Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la deuxième congélation pour l'échantillon No. 1 de l'industrie pétrolière.	107
Figure V.26	Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la première congélation pour l'échantillon No. 2 de l'industrie pétrolière.	109
Figure V.27	Visualisation de l'effluent initial (a), de la glace fondue lors de la première congélation (b) et de la glace fondue lors de la deuxième congélation (c) pour l'échantillon No. 2 de l'industrie pétrolière.	109
Figure V.28	Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la deuxième congélation pour l'échantillon No. 2 de l'industrie pétrolière.	110
Figure V.29	Aspect visuel et teneur en matière organique soluble (COT) de l'eau résiduaire en entrée et en sortie de la station d'épuration.	113
Figure V.30	Arrangement des bacs utilisés dans la congélation en plein air.	114
Figure V.31	Aspect translucide et épaisseur de la plaque de glace obtenue.	114
Figure V.32	Comparaison des résultats obtenus lors des essais à différents volumes.	115
Figure V.33	Effluents prélevés (a) en entrée et (b) en sortie de la station d'épuration après le traitement par congélation sur le dispositif de tambour de type Couette.	116
Figure VI.1	Dispositif proposé pour le traitement d'eaux résiduaires urbaines en utilisant le froid naturel comme source d'énergie frigorigène.	122
Figure VI.2	Représentation du film liquide qui s'écoule sur une surface inclinée.	123
Figure VI.3	Vitesse de déplacement du tapis roulant en fonction de la température de l'air ambiant pour différents débits d'eau résiduaire.	129
Figure VI.4	Épaisseur maximale de la couche de glace en fonction de la vitesse du tapis roulant pour différentes valeurs de température de l'air ambiant.	130
Figure VI.5	Influence théorique de la longueur du tapis sur le débit d'eau résiduaire traitée pour différentes valeurs de température de l'air ambiant.	131

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1	Procédés utilisés pour les traitements des polluants de l'eau.	14
Tableau II.2	Principaux procédés de cristallisation à partir des milieux fondus.	31
Tableau V.1	Evolution de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'ensemble des polluants testés.	86
Tableau V.2	Ensemble de résultats obtenus dans la congélation des solutions de DMSO.	88
Tableau V.3	Efficacité d'élimination des pesticides.	90
Tableau V.4	Congélation de solutions aqueuses de NaCl.	92
Tableau V.5	Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 1 de l'industrie textile.	98
Tableau V.6	Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 2 de l'industrie textile.	99
Tableau V.7	Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 3 de l'industrie textile.	101
Tableau V.8	Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 4 de l'industrie textile.	102
Tableau V.9	Valeurs du COT soluble et de l'efficacité d'épuration pour chaque étape de congélation pour l'échantillon 1.	108
Tableau V.10	Valeurs du COT soluble et de l'efficacité d'épuration pour chaque étape de congélation pour l'échantillon 2.	111
Tableau V.11	Résultats des essais réalisés à l'échelle laboratoire en reproduisant les conditions climatiques de la station de sports d'hiver.	116
Tableau V.12	COT et efficacité d'épuration de la congélation en phase hétérogène.	117

NOMENCLATURES

LETTRES ROMAINES :

A	Surface.
C_0	Concentration initiale.
C_{int}	Concentration à l'interface solide liquide.
C_L	Concentration du liquide résiduel.
C_s	Concentration d'impuretés dans la phase solide.
E	Efficacité d'épuration.
E_T	Efficacité d'épuration totale.
g	Accélération de la pesanteur.
K	Conductivité thermique.
L_{fus}	Chaleur latente de fusion.
\dot{m}	Débit massique.
r	Rayon de la particule insoluble.
Re	Nombre de Reynolds.
R_F	Taux de congélation.
V_0	Volume initial.
v_c	Vitesse critique d'avancé du front de solidification.
v_{cr}	Vitesse d'avancé du front de solidification.
v_f	Vitesse du front de solidification de la glace.
V_L	Volume du liquide résiduel.
v_p	Vitesse de chute de la particule solide.
V_s	Volume de la phase solide.
x	Epaisseur de la couche de glace.
X_i	Fraction molaire ou massique du soluté au point i .

LETTRES GRECQUES :

δ	Épaisseur du film liquide.
ε_λ	Coefficient d'extinction moléculaire.
θ_F	Température du liquide réfrigérant.
θ_{fus}	Température de fusion.
θ_i	Température au point i .
λ	Longueur d'onde.
μ	Viscosité du liquide.
ρ	Masse volumique.
φ	Angle d'inclination

ABREVIATIONS :

API	American Petroleum Institut.
DBO	Demande biochimique en oxygène.
DCO	Demande chimique en oxygène.
MES	Matières en suspension.
NTU	Unité Néphélométrique de Turbidité (UNT).
pH	Potentiel hydrogène.

Chapitre I

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

I

INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

D'une manière générale dans le domaine du Traitement des Eaux, les procédés naturels ont souvent été « imités » par « l'homme de l'Art ». Très souvent, ce dernier n'a fait qu'améliorer ces processus naturels en les rendant plus performants.

On peut ici citer le cas de la plupart des procédés de base de l'épuration des eaux :

1. La décantation mise en œuvre dans la clarification naturelle des eaux de lacs,
2. La coagulation-floculation, processus naturel de clarification lié au mélange des eaux douces turbides des rivières avec l'eau de mer au niveau des estuaires,
3. La filtration par le sol clarifiant les eaux de nappes ou de source,
4. L'évaporation, processus également naturel participant au cycle de l'eau en donnant à l'eau de pluie une très grande pureté,
5. La dégradation biologique des polluants assurant l'auto épuration des rivières.

Tous ces procédés naturels constituent aujourd'hui encore les procédés les plus importants du traitement et de l'épuration des eaux, seule la congélation qui permet d'obtenir de l'eau douce à partir de l'eau de mer au niveau des zones froides du globe n'a fait à ce jour l'objet que de peu d'études. L'objet de la présente étude est donc de combler cette lacune en essayant de montrer les potentialités et les limites de la technique de congélation.

A priori, il est envisageable d'utiliser le froid naturel de certaines régions pour développer des procédés d'épuration des eaux relativement économiques comparés aux procédés actuellement employés et qui s'avèrent souvent peu performants. C'est notamment le cas des procédés biologiques utilisés dans les stations de sport d'hiver qui s'avèrent très sensibles au froid, ce qui limite les taux de croissance des microorganismes épurateurs et également à la variation de charge polluante de ces stations. On peut notamment envisager le développement de la congélation pour l'épuration des eaux résiduaires industrielles de certains types d'industries localisées dans des régions très froides. C'est le cas notamment de l'Industrie Pétrolière, qui de plus en plus développe son implantation dans ces zones peu exploitables jusqu'à ce jour.

De même, pourquoi ne pas envisager d'utiliser la congélation en vue de recycler les eaux des avions long courrier, en vue de limiter la masse d'eau embarquée et ainsi augmenter le rayon d'action ou la charge payante !!! Dans le domaine également des applications spatiales le recyclage des eaux dans les stations orbitales pourrait s'en trouver facilité.

Le principe de base de la congélation comme procédé de traitement des eaux est basé sur le fait que lorsque l'on congèle une solution aqueuse, les cristaux de glace formés sont constitués d'eau pure, le soluté ou polluant restant dans la phase liquide aqueuse. L'image du procédé de congélation que l'on peut mémoriser est que le cristal de glace en cours de formation ne se « nourrit » que de molécules d'eau !!!

Les avantages de ce procédé, a priori universel de traitement des eaux, sont respectivement :

1. C'est un procédé physique par changement de phase qui ne nécessite pas l'utilisation de réactifs ou produits additionnels comme par exemple le procédé de base du traitement et de l'épuration des eaux, à savoir la coagulation-floculation.
2. Son domaine d'utilisation est très vaste car il s'avère, comme nous le verrons, applicable à tous les cas spécifiques de traitement et d'épuration des eaux.

3. Il s'applique aussi bien à l'élimination des polluants solubles qu'aux polluants insolubles.
4. Par rapport à l'évaporation qui nécessite une énergie de vaporisation très élevée, l'énergie nécessaire à la congélation est seulement de 14% de cette dernière.
5. Dans le cas d'application du procédé de congélation dans les régions froides où l'on peut « valoriser » le froid naturel, il s'agit d'une technique d'épuration particulièrement économique.

La question que l'on peut se poser du fait de ces nombreux avantages est : pourquoi ce procédé n'est pas actuellement développé industriellement. L'objet de ce travail de thèse est de mieux faire connaître ce procédé original et ainsi participer à son développement futur.

Après une revue bibliographique situant le procédé de congélation par rapport aux autres procédés, nous analyserons le processus de cristallisation de l'eau en glace et nous expliquerons le principe de base de l'épuration par congélation vis à vis des polluants solubles et des polluants insolubles. Nous terminerons cette revue bibliographique sur les avancées récentes de la recherche sur la congélation et surtout sur les procédés industriels de cristallisation qui pourront servir de base à une application future de la congélation en épuration des eaux.

A partir de ces bases bibliographiques, nous définirons les buts et objectifs de cette étude qui étaient :

1. D'étudier les potentialités et les limites de la congélation sur divers types de polluants spécifiques.
2. De tester le procédé dans des conditions naturelles d'épuration sur des eaux résiduaires urbaines de Station de Sport d'Hiver.
3. De proposer un appareillage de cristallisation permettant l'épuration en continu d'eaux résiduaires.

Pour atteindre ces objectifs, nous présenterons ensuite les moyens expérimentaux mis en œuvre ainsi que les techniques analytiques utilisées.

Postérieurement, nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus et enfin nous conclurons cette étude sur les potentialités d'application de celle-ci.

Chapitre II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 INTRODUCTION

L'eau représente le constituant majeur de la matière vivante. Chez la plupart des êtres vivants, la teneur en eau est de l'ordre de 70% voire davantage. Même si quelques espèces végétales ou des animaux primitifs peuvent survivre à l'état de déshydratation totale pouvant ainsi supporter des températures inférieures à -200°C , il est à remarquer qu'ils sont alors incapables de toute activité métabolique et donc de vie active.

L'eau est le dissolvant universel, elle est utilisée et ensuite rejetée, contenant souvent des polluants en suspension, flottants et dissous. Suite à la croissance et l'expansion des secteurs industriels, l'assimilation de ces polluants par des processus naturels d'épuration dans les rivières et les lacs ne peut pas suffire pour éviter l'accroissement de la pollution. La qualité de l'eau constitue donc aujourd'hui un enjeu environnemental primordial.

II.2 ETATS DES LIEUX DANS LE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES

II.2.1 Pollution des eaux résiduaires

Les charges polluantes contenues dans les eaux usées ont des origines diverses. On s'accorde à considérer l'industrie comme le principal agent polluant.

Les 5 principales catégories de pollueurs sont : l'industrie, l'agriculture, les ménages, les transports et l'urbanisation. Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eaux et plus généralement tout le milieu naturel. Ces rejets comprennent :

- les eaux ménagères, c'est-à-dire les eaux de cuisine, de toilette et de lessive contenant des graisses, savons, détergents et déchets divers ;
- les eaux-vannes provenant des lieux d'aisances, contenant les matières fécales et les urines ;
- les eaux usées agricoles provenant de l'élevage, dont les fumiers et lisiers, riches en matières organiques azotées, mais dont certains composés, les nitrates par exemple, peuvent être entraînés, en raison de leur grande solubilité, par les eaux de lessivage et de percolation ;
- les eaux de pluie ou de ruissellement provenant du « lavage de l'atmosphère » (pluies acides) et du lessivage des sols de voirie et de toute surface imperméable (routes, chemins de fer, parkings, surfaces bâties).

Ces effluents entraînent une pollution du milieu aquatique que l'on peut classer en plusieurs types et que l'écosystème parvient à maîtriser avec plus ou moins d'efficacité :

- La pollution organique est la plus répandue. Elle peut être absorbée par le milieu récepteur tant que la limite d'auto-épuration n'est pas atteinte. Au-delà de cette limite, la respiration de divers organismes aquatiques prend le pas sur la production d'oxygène.
- La pollution microbiologique se développe conjointement à la pollution organique, par une prolifération de germes d'origines humaine ou animale dont certains sont éminemment pathogènes.
- La pollution par les hydrocarbures qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère. Lorsque ces derniers se trouvent émulsionnés en

présence d'agents tensioactifs, leur pouvoir de pénétration dans le sol est important entraînant la pollution des nappes aquifères.

- La pollution thermique, par l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution.
- La pollution minérale due essentiellement aux rejets industriels modifie la composition minérale de l'eau. Si certains éléments sont naturellement présents et indispensables au développement de la vie, un déséquilibre de ces mêmes éléments provoque le dérèglement de la croissance végétale ou des troubles physiologiques chez les animaux. D'autres, comme les métaux lourds, hautement toxiques, ont la fâcheuse propriété de s'accumuler dans certains tissus vivants et constituent une pollution différée pour les espèces situées en fin de chaîne alimentaire.
- La pollution chimique génère des nuisances souvent dramatiques pour les écosystèmes à cause de leur concentration dans le milieu naturel à certaines époques de l'année. C'est le cas des herbicides, des insecticides et des sels d'épandage, par exemple.
- La pollution radioactive a un effet direct sur les peuplements aquatiques en raison de la toxicité propre de ses éléments et des propriétés cancérigènes et mutagènes de ses rayonnements.
- La pollution « mécanique » provient de la mise en suspension dans l'eau de fines particules d'origines diverses. Elle provient essentiellement du lessivage des sols lors de pluies abondantes et des travaux réalisés par l'homme qui rendent le sol imperméable, provoquant des flux polluants importants entraînant avec eux des boues. Celles-ci colmatent les lits des ruisseaux et des rivières et diminuent ainsi les échanges possibles entre l'eau et la Terre, entraînant de plus, l'envasement des estuaires.

Les eaux résiduaires peuvent être chargées par de nombreux polluants et constituent des milieux parfois très complexes. L'analyse de ces eaux résiduaires permet d'identifier la ou les substances indésirables qu'on doit éliminer a priori lors

d'un traitement d'épuration. La charge en agents polluants dans une eau peut être évaluée à partir de certains paramètres. Ils sont généralement exprimés en mg/l.

II.2.2 Traitement des eaux résiduaires : les techniques utilisées

En général, le traitement des eaux résiduaires industrielles s'étudie au cas par cas. La composition chimique de l'effluent détermine le traitement adéquat. A l'heure actuelle, les différents types d'effluents peuvent être classés de la manière suivante :

1. Les effluents biodégradables, qui peuvent être directement acheminés vers une station de traitement biologique ;
2. Les effluents récalcitrants, qui nécessitent une sélection et une adaptation bactérienne avant de pouvoir être dégradés par traitement biologique. Il est important de séparer ces composés de ceux qui sont plus facilement biodégradés afin de favoriser l'adaptation bactérienne ;
3. Les effluents toxiques et/ou non biodégradables, qui nécessitent un pré-traitement spécifique, à savoir une oxydation totale ou une combustion pour lesquels les procédés de congélation seraient particulièrement intéressants.

Des procédés de traitement physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour la purification des eaux résiduaires. Afin de bien choisir le procédé le plus approprié pour chaque effluent en particulier, il est nécessaire de considérer une série de conditions, parmi lesquelles on peut mentionner les suivantes :

- a) Les caractéristiques de l'eau résiduaire brute : DBO, DCO, matière en suspension, pH, substances toxiques.
- b) La qualité de l'effluent final requis (spécifications de l'eau traitée liées souvent à la réglementation).
- c) Les coûts relatifs.
- d) La compatibilité d'un procédé de traitement avec des étapes précédentes ou postérieures.

La Figure II.1 schématise les divers types de traitement d'eaux résiduaires applicables dans chacun des cas.

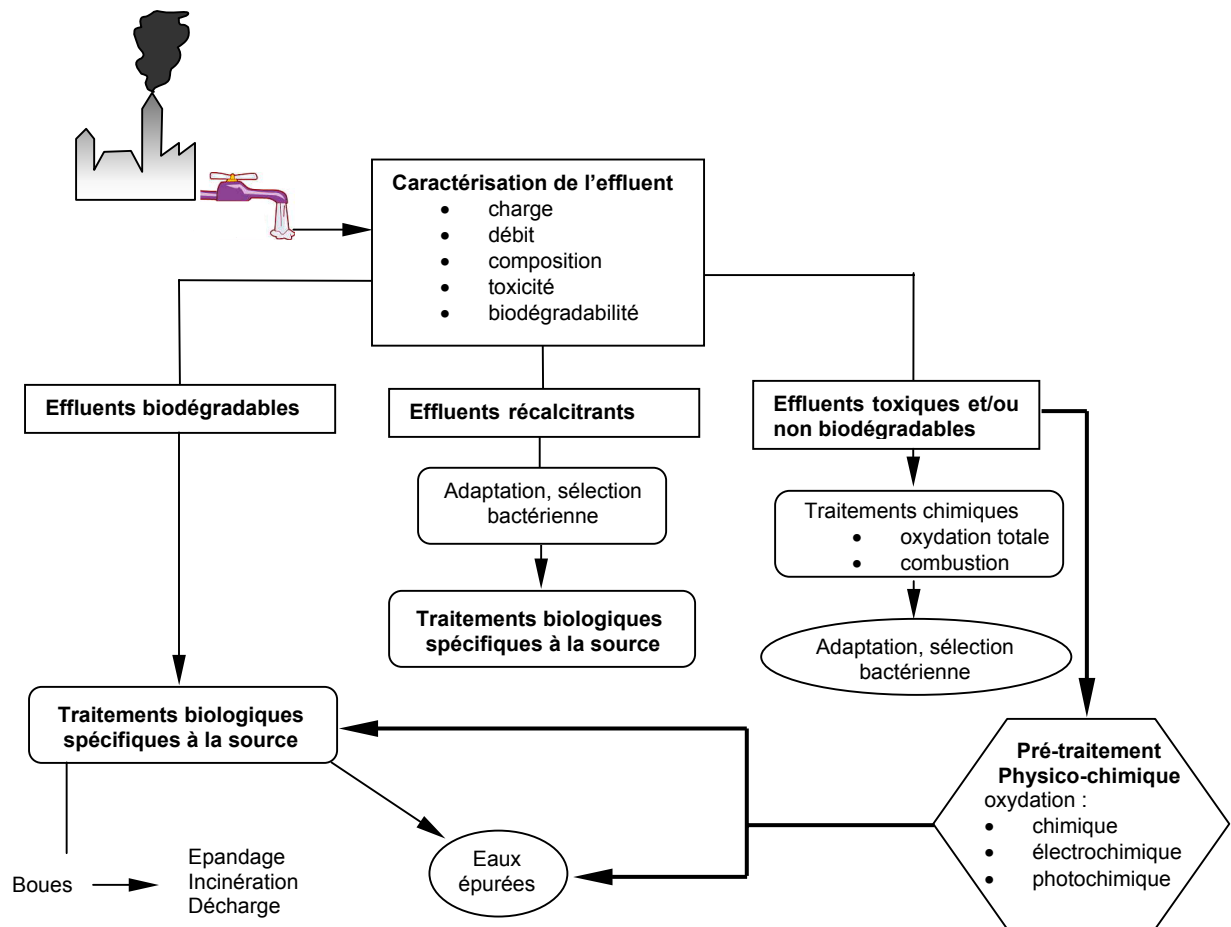


Figure II.1 Représentation schématique des types de traitement d'eaux résiduaires

Fournir une description exhaustive de chaque méthode de traitement d'eaux résiduaires n'est pas le but de ce chapitre, c'est pourquoi le Tableau II.1 présente un résumé des étapes utilisées dans chaque traitement, et les opérations unitaires utilisées en fonction des impuretés à éliminer.

Tableau II.1 Procédés utilisés pour les traitements des polluants de l'eau (Metcalf et Eddy, 1999).

Etape	Impuretés	Opération unitaire	
Traitement préliminaire et primaire	Matières en suspension	Dégrillage Dessablage Sédimentation Filtration Flottation Addition de polymères chimiques Coagulation/sédimentation	
Traitement secondaire	Composés organiques biodégradables	Boues activées Réacteur à film fixé : lit bactériens et contacteurs biologiques rotatifs Lagunage Filtration sur sable Systèmes physico-chimiques	
	Composés organiques volatils	Stripping à l'air Adsorption sur charbon actif	
Traitement tertiaire ou « avancé »	Organismes pathogènes	Chloration Ozonation UV	
	Nutriments	Azotés	Nitrification et dénitrification par croissance en suspension ou sur lit fixe Stripping à l'ammoniacque Echange d'ions Chloration
		Phosphorés	Addition métaux/sels Chaulage + coagulation/sédimentation Elimination biologique du phosphore Elimination biologique et chimique du phosphore
		Azotés et phosphorés	Elimination biologique
	Composés organiques réfractaires	Adsorption sur charbon Ozonation tertiaire	
	Métaux lourds	Précipitation chimique	
	Sels dissous	Echange d'ions Osmose inverse Electrodialyse	

Le défi du traiteur d'eau est de fournir une eau de haute qualité à prix abordable, tout en gérant tous les problèmes potentiels d'un approvisionnement

donné et du système de traitement. En vue d'améliorer la qualité des eaux, il est essentiel d'élaborer de nouvelles stratégies innovantes de traitement des eaux.

Dans le cadre de ce travail nous avons cherché d'abord à développer une nouvelle méthode de traitement d'effluents du troisième type, très difficiles à traiter, mais grâce aux résultats obtenus avec d'autres types de polluants, notre recherche sur la congélation a intégré différents types d'effluents. Le but recherché est une minimisation du coût du traitement, qui va de pair avec un traitement spécifique et optimal de l'effluent.

II.3 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE L'EAU

L'eau liquide (H_2O) est souvent perçue comme une substance assez ordinaire car elle est transparente, inodore, insipide et présente sur Terre en grande quantité. Cependant, c'est un composé chimique remarquable. Bien que nous la buvions et que nous l'utilisons pour laver, pêcher ou cuisiner, nous oublions presque toujours la relation spéciale qu'elle a avec nos vies.

L'eau semble, à première vue, être une molécule très simple, se composant de juste deux atomes d'hydrogène liés à un atome d'oxygène. En effet, il y a très peu de molécules qui sont plus petites ou plus légères qu'elle.

La taille de la molécule d'eau, cependant, montre la complexité de ses actions ainsi que ses capacités uniques et ses propriétés anormales semblent s'adapter idéalement pour créer les conditions de la vie.

Un certain nombre de données sur le comportement complexe de l'eau liquide ont été publiées, beaucoup d'entre elles très récemment (Wikipédia 2004).

La glace est de l'eau à l'état solide, cristallisée, gelée. C'est l'un des trois états naturels de l'eau. L'eau pure gèle à $0^{\circ}C$. Les deux autres états sont l'état liquide et l'état gazeux (au-delà de $100^{\circ}C$). Ces deux valeurs sont valables uniquement à pression atmosphérique (environ $1,013 \times 10^5$ Pa).

II.4 PROPRIETES PHYSIQUES DE LA GLACE

La solidification de l'eau est un changement physique classique. Chaque atome d'oxygène forme deux liaisons covalentes avec ses deux atomes d'hydrogène et deux ponts hydrogène avec les atomes d'hydrogène de molécules adjacentes. L'atome d'oxygène est centré dans une structure presque tétraédrique (Figure II.2) et les deux liaisons dans lesquelles prend part chaque atome d'hydrogène sont colinéaires.

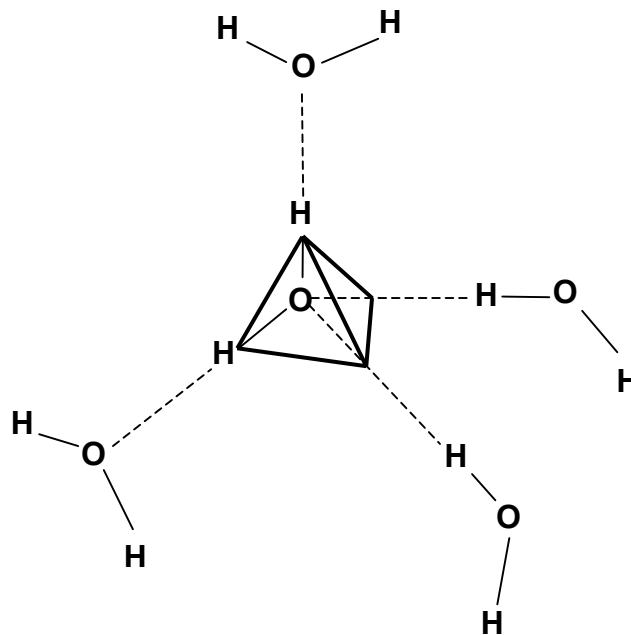


Figure II.2 Structure cristalline de la glace.

La glace est formée d'un assemblage régulier de molécules d'eau qui utilisent chacune leurs 2 possibilités d'établir des liaisons hydrogène. Chaque atome d'oxygène, considéré individuellement, se trouve situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène. Il offre ses deux atomes d'hydrogène à deux de ses voisins (par exemple aux atomes 1 et 2 de la Figure II.3a) et capte deux atomes d'hydrogène appartenant à ses deux autres voisins (par exemple atomes 3 et 4) de manière à réaliser 4 ponts O-H-O de longueurs identiques. La distance entre deux atomes d'oxygène est de $2,76 \times 10^{-10}$ m. La liaison covalente étant de $0,96 \times 10^{-10}$ m, les liaisons hydrogène ont une longueur de

$1,8 \times 10^{-10}$ m. Chaque oxygène devrait avoir autour de lui 2 hydrogènes proches reliés par covalence et 2 hydrogènes lointains reliés par pont d'hydrogène. En réalité, il y a un échange permanent entre les positions respectives des liaisons covalentes et des ponts hydrogène (6 configurations sont possibles), et tout se passe comme si chaque atome d'hydrogène occupait par sauts successifs deux positions privilégiées (Figure II.3b).

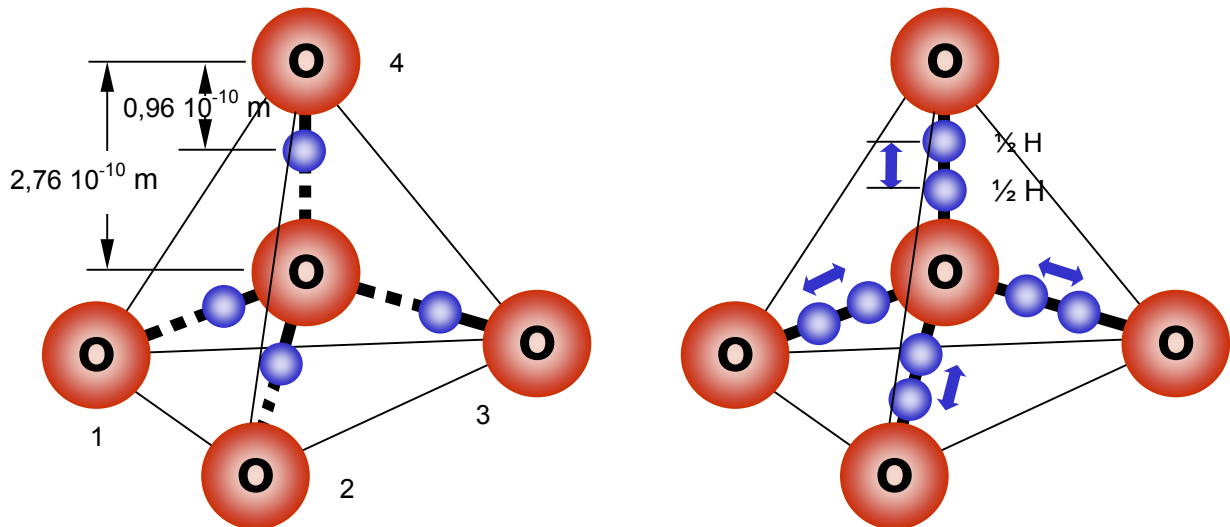


Figure II.3 a) Assemblage élémentaire des molécules d'eau dans la glace. b) Permutation de la position des liaisons $O - H - - - O \leftrightarrow O - - - H - O$.

L'assemblage de ces tétraèdres élémentaires peut se faire de différentes manières. La glace ordinaire présente une structure cristalline analogue à celle d'une variété de silice, la tridymite. On peut se représenter cette structure comme une succession de feuillets horizontaux constitués d'un pavage d'hexagones gauchis dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et le milieu des côtés par des atomes d'hydrogène. Chaque feuillet est l'image dans un miroir du feuillet adjacent. Dans le « plan » du feuillet, chaque atome d'oxygène est relié à 3 atomes d'hydrogène. La 4^{ème} liaison est réalisée selon la verticale, alternativement vers le feuillet inférieur et vers le feuillet supérieur. Une représentation schématique en est donnée à la Figure II.4.

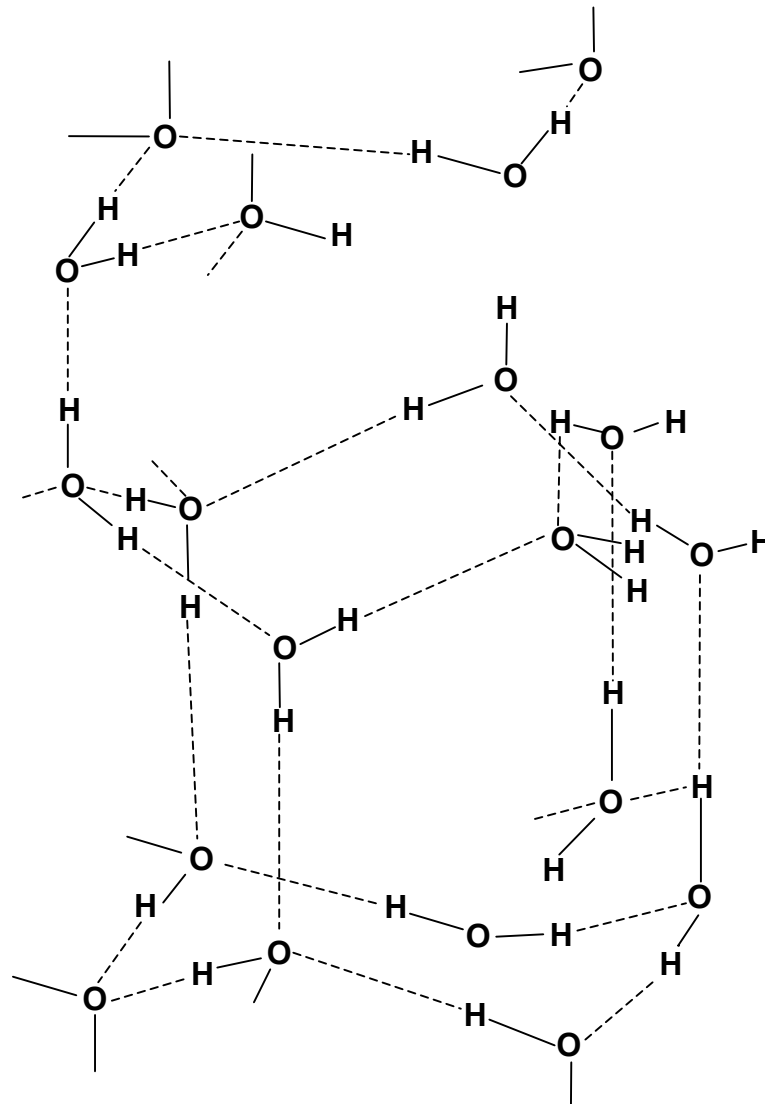


Figure II.4 Structure de la glace.

Structure cristalline

A la pression atmosphérique, les molécules d'eau se structurent de manière tétraédrique, du fait de la liaison hydrogène. De ce fait, les molécules d'eau ne s'empilent pas de manière compacte mais sont espacées, la densité de la glace est donc plus faible que celle de l'eau (environ 0,9) ; le cristal de glace a une structure hexagonale compacte. On appelle cette structure la "glace 1h" ou "glace Ih". Hors de la Terre, sur d'autres planètes ou des satellites sur lesquels les conditions de pression et de température sont différentes, la glace peut adopter d'autres structures plus compactes : glace Ic (basse température, cubique à faces centrées, densité env.

0,9), glace II (basse température, orthorhombique centrée, densité env. 1,2), glace III ou lii (basse température, tétragonal, densité env. 1,1), glace V (haute pression, basse température, monoclinique à base centrée, densité env. 1,2), glace VI (haute pression, basse température, tétragonal, densité env. 1,3), glace VII (haute température, haute pression, cubique simple, densité env. 1,7), glace VIII (haute pression, tétragonal centré, densité env. 1,6), glace IX (haute pression, tétragonal, densité env. 1,2), glace XII (haute pression, basse température, tétragonal, densité env. 1,3).

On peut représenter les différentes formes cristallines prises par la glace en fonction de la pression et de la température, sur un diagramme de phase comme le montre la Figure II.5.

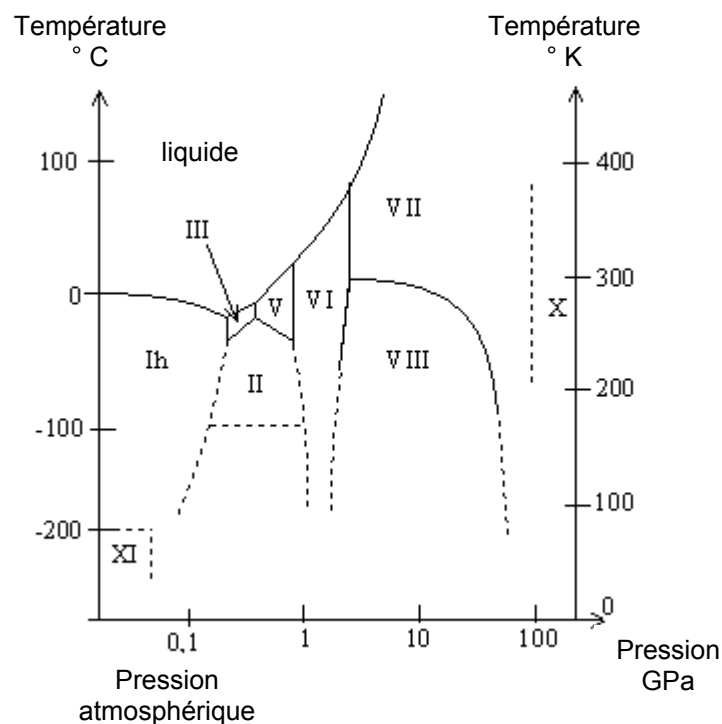


Figure II.5 Diagramme de phase de la glace — l'échelle des pressions est logarithmique (d'après Papon et coll. 1999).

II.5 LA CRISTALLISATION DE L'EAU EN PRESENCE D'IMPURETES

La glace ne co-cristallise avec aucune autres substances exceptées l'acide fluorhydrique et l'ammoniaque. La congélation progressive d'une solution aqueuse

contenant des impuretés, conduit à la formation d'une phase solide constituée de l'eau pure avec restitution des impuretés qui se concentrent dans la phase liquide restante. Selon que les impuretés considérées sont solubles ou non solubles, deux phénomènes de rejets sont à prendre en compte : dans le premier cas, les interactions sont de types moléculaires alors que dans le second, elles sont physiques. Dans le cas des impuretés solubles, le principe de la séparation par congélation repose sur les diagrammes d'équilibre de phases solide-liquide. Plusieurs genres de diagrammes existent pour représenter un mélange binaire mais la forme avec point eutectique est la plus souvent trouvée pour le système : eau + composé soluble.

II.5.1 Partition des composés solubles entre les phases liquide et solide

Par refroidissement, la solution représentée initialement par le point M sur la Figure II.6 évolue jusqu'au point N, point d'intersection de la verticale représentative de la solution considérée avec la courbe représentative du liquidus.

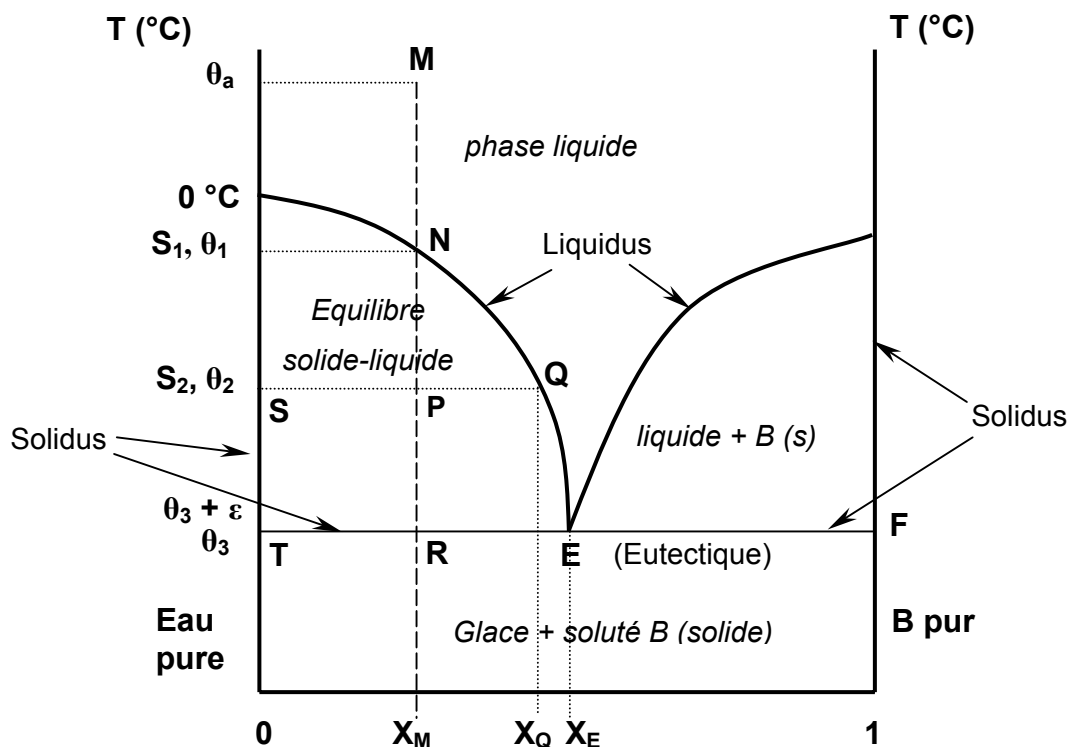


Figure II.6 Diagramme type de phase eutectique d'un système binaire.

Au cours de cette première phase de refroidissement de θ_a à θ_1 , la solution considérée reste à l'état liquide, seule sa température s'abaisse. Au point N, apparaît le premier germe cristallin correspondant à de la glace pure représenté sur le diagramme par le point S_1 , situé sur le solidus. Si l'on continue la cristallisation en abaissant la température de N jusqu'à P, on constate que la phase cristallisée est toujours de la glace pure (point S_2), alors que la phase liquide en équilibre voit sa composition en B augmenter selon la courbe représentative du liquidus de N à Q. A cette température θ_2 , le système solide-liquide considéré, représenté par le point P, est composé d'une phase solide S correspondant à de la glace pure et d'une phase liquide Q concentrée en soluté B. Le rapport molaire entre ces deux phases solide et liquide est donnée par la règle classique des segments inverses, la phase glace cristallisée représentée par le point S du solidus est quantifiée par le segment inverse PQ et la phase liquide concentrée en soluté B, représentée ponctuellement par le point Q est représentée quantitativement par le segment inverse SP, l'ensemble du système solide-liquide étant représenté par le segment SQ. A cette température θ_2 , la fraction molaire cristallisée sous forme de glace pure est représentée par le rapport $\frac{PQ}{SQ}$.

Si l'on continue la cristallisation en abaissant la température de θ_2 à $\theta_3 + \varepsilon$, l'évolution du système ne change pas. Ainsi à la température $\theta_3 + \varepsilon$, on a, en équilibre, une phase glace pure représentée par le point T et par le segment inverse RE et une phase liquide concentrée en soluté B de composition égale à l'eutectique représentée par le point E et le segment TR.

A la température θ_3 , on a la cristallisation eutectique, qui se produit à cette température et qui reste constante durant toute la cristallisation eutectique, le liquide résiduel E de concentration X_E , donne naissance à une co-précipitation de deux phases solides correspondant à de la glace et au soluté B pur (point F).

Le rapport molaire entre ces deux phases solide co-précipitées est égal :

$$\frac{\text{glace}}{\text{soluté B}} = \frac{EF}{TE}$$

On constate donc que la température de précipitation de l'eutectique θ_3 s'avère être une température limite dans un traitement d'épuration d'eau chargée en polluant B. En effet à partir de cette température, la phase glace solide cristallisée sera polluée par B. On peut donc arriver, à partir du diagramme d'équilibre, à calculer le taux de cristallisation limite permettant une épuration parfaite de l'eau résiduaire traitée. Ce taux limite de cristallisation ou de congélation est donc égal d'après la règle des segments inverses à $\frac{RT}{TE}$.

Comme en général la concentration en polluant d'une eau résiduaire n'excède pas quelques pourcents, les taux limites de congélation s'avèrent donc très élevés, ce qui est un important atout pour ce procédé de traitement des eaux résiduaires par congélation.

II.5.2 Rejet des composés non solubles

Le mécanisme de rejet pour les composés non solubles est différent de celui des composés solubles. Dans ce cas-ci, pendant la formation du front de glace, le polluant non soluble est « rejetée » grâce à un renouvellement de liquide dans l'espace (h) situé entre le polluant et le front de glace avançant (Figure II.7). Le rejet de cette particule nécessite de combattre les forces d'adhésion. La vitesse critique (v_c) a été définie par Uhlman et Chalmers (1964). Cette vitesse correspond à une vitesse du front de solidification de la glace (v_f) en dessous de laquelle la particule est repoussée et au-dessus de laquelle elle est piégée.

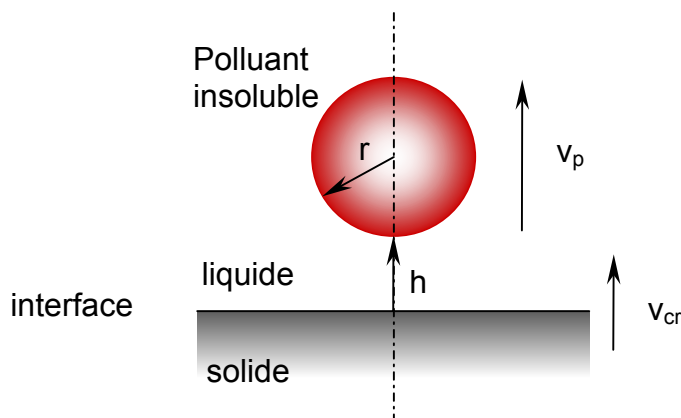


Figure II.7 Rejet des particules non solubles devant l'avancée d'un front de glace vertical.

Un bilan des forces exercées sur la particule au voisinage de l'interface solide-liquide a été mené par Casses et Azouni (1995), à partir de considérations générales basées sur l'analyse des forces exercées sur une particule sphérique en interaction avec une surface plane de changement de phase à partir d'un liquide pur, pour obtenir la valeur de la vitesse critique indépendamment des conditions expérimentales.

Les forces attractives : la force de pesanteur (F_g) et la force hydrodynamique (F_μ), tendent à plaquer la particule contre l'interface, pendant que la force répulsive, la force de disjonction (F_d) tend à la repousser. Pour une particule sphérique située à une distance (h) du front de glace non déformé supérieure à 3×10^{-10} m et très inférieure au rayon (r) de la particule. L'expression de ces forces est :

- Force de pesanteur :
$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_L) g$$

- Force hydrodynamique :
$$F_\mu = 6 \pi \mu \beta v_{cr} \frac{r}{h}$$

- Force de disjonction :
$$F_d = \frac{A r}{6 h^2}$$

Avec μ = viscosité dynamique du liquide $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

v_p = vitesse de la particule $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$

v_{cr} = vitesse du front $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$

A = constante de Hamaker (dans le système eau-glace $A < 0$, $A \approx 10^{-21}$ J)

g = accélération de la pesanteur $(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$

$$\beta = \frac{v_p}{v_f} - \frac{\rho_L - \rho_s}{\rho_L} \text{ et si } v_p = v_f \quad \beta = \frac{\rho_s}{\rho_L} \text{ sans dimension}$$

Le polluant insoluble est incorporé à la glace lorsque les forces attractives sont au moins égales à la force de répulsion :

$$F_\mu(h) + F_g - F_d(h) = 0$$

La vitesse critique est déterminée pour $v_p = v_f$ par l'équation suivante :

$$v_c = -\frac{A}{36\pi\mu\beta rh} - \frac{2}{9}rh\frac{(\rho_p - \rho_L)g}{\mu\beta} \quad [\text{II.1}]$$

Casses et Azouni (1995) ont calculé à partir de l'équation II.1 et mesuré expérimentalement les vitesses critiques, celles-ci sont de l'ordre du $\mu\text{m/s}$. Cette vitesse est essentiellement influencée par le rayon de la particule polluante, r et la distance de la particule à la paroi, h .

II.5.3 Limitations au transfert de chaleur (d'après Lorain, 2000)

Dans le phénomène de congélation, normalement on trouve une interface liquide-solide parfaitement plane avec rejet du soluté devant l'avancée de cette interface. Cependant l'interface peut présenter des irrégularités morphologiques plus ou moins importantes suivant les conditions de cristallisation, on parle de croissance sous forme dendritique. Ce type de croissance est le reflet d'une limitation au transfert de chaleur (Feroual 1999).

Il est essentiellement rencontré dans la cristallisation en couche sur une paroi froide lorsque la chaleur de fusion est évacuée à travers la couche déjà formée. Si la quantité de chaleur à transférer est relativement faible par rapport à la surface d'échange, l'interface liquide-solide est plane et parallèle à la surface de l'échangeur. Par contre si la quantité de chaleur devient trop importante, l'interface va se déformer pour augmenter la surface d'échange disponible. La résultante sera une interface non plus plane, mais de type dendritique (Rutters et Chalmers 1953).

Si l'on considère une dynamique de cristallisation établie avec une vitesse de croissance v_{cr} non nulle, le gradient de température entre l'interface liquide-solide et le liquide à congeler est le « moteur de la croissance ». La cristallisation de la phase solide moins riche en soluté que la phase liquide entraîne une accumulation de ce soluté à l'interface, (Figure II.8 a). A cette polarisation de concentration correspond, par lecture du diagramme de phases, une température d'équilibre. Si le profil réel de température est inférieur à cette courbe d'équilibre alors il existe localement une zone surfondue, (Figure II.8 b), qui peut croître instantanément dans la direction

perpendiculaire à l'interface, (Figure II.8 c). Ce phénomène mis en évidence en métallurgie par Rutters et Chalmers (1953) est appelé *surfusion constitutionnelle*. Ces projections de solide sont stables d'après Rutters et Chalmers si les conditions de température et de concentration qui les ont induites ne changent pas. La cristallisation se fait préférentiellement à la pointe de ces projections et se propage ensuite à leur base, c'est une croissance de type dendritique.

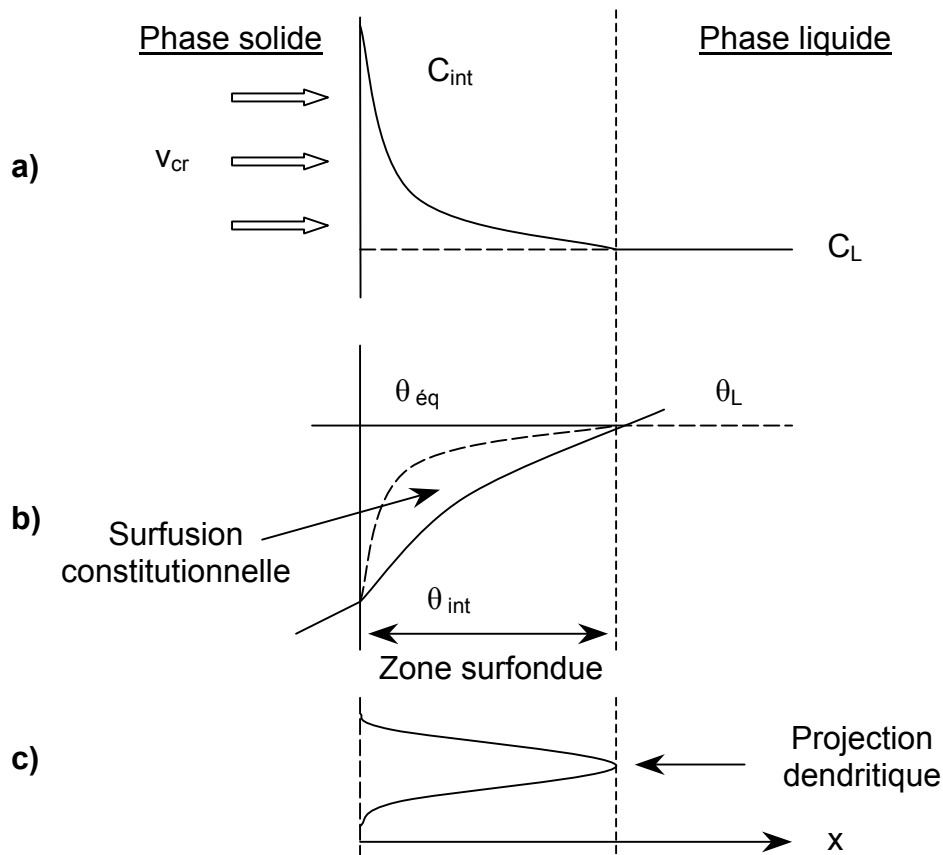


Figure II.8 Mécanismes de la surfusion constitutionnelle: a) profil de concentration; b) profil de température; c) croissance dendritique.

La surfusion constitutionnelle cesse lorsque la température réelle devient au moins tangente à la courbe d'équilibre. La température d'équilibre étant liée à la concentration par lecture du diagramme de phase, le critère de stabilité constitutionnelle selon Mullins et Sekerka (1963) s'exprime qualitativement par :

$$\left(\frac{d\theta_{réelle}}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} \geq \left(\frac{d\theta_{équilibre}}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} = p \left(\frac{dC_{équilibre}}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} \quad [II.2]$$

en considérant la courbe du liquidus linéaire et de pente p.

Le transfert de chaleur est à considérer au même titre que le transfert de matière dans la modification de la répartition du soluté entre phases. Lors d'un transfert de chaleur limitant, des irrégularités morphologiques de l'interphase apparaissent. Ces irrégularités de surface, si elles sont trop importantes, favorisent le piégeage de vésicules liquide riches en soluté. Le rejet de la totalité des composés dans la phase liquide est alors remis en cause.

II.6 RECHERCHES SUR DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT PAR LE FROID ARTIFICIEL

Les problèmes de la congélation de l'eau et de transfert thermique relatif à la fonte de la glace ont suscité beaucoup d'attention car ils sont étroitement liés à la vie humaine et au développement industriel dans des régions froides. La croissance ou l'affaiblissement d'une couche de glace sur un fleuve ou un lac et le gel ou le dégel d'une conduite d'eau sont des phénomènes courants qui se produisent dans les régions froides. Récemment, la fonte des icebergs dans les eaux arctiques ou antarctiques, due au prétendu effet de réchauffement de la Terre, a suscité beaucoup d'attention car elle peut fortement influencer l'approvisionnement en nutriments de l'eau de surface aussi bien que les conditions climatiques sur Terre.

De nombreuses recherches ont été menées afin d'optimiser le procédé de congélation dans l'industrie alimentaire, vis à vis de l'importance de ce phénomène dans cette dernière. Bien que l'énergie requise pour la congélation soit inférieure à celle de l'évaporation, il faut toujours chercher l'alternative la moins coûteuse, c'est pourquoi les recherches se sont orientées vers l'aspect économique.

La technologie de congélation a été étudiée vers la fin des années 50 pour l'application à la purification de l'eau. Bien que son potentiel ait été bien étudié, son application réelle pour le dessalement de l'eau de mer n'a jamais été réalisée à grande échelle (Wiegandt, 1980). Cependant, la concentration par congélation est maintenant couramment utilisée dans d'autres domaines d'application, comme l'industrie alimentaire (Chowdhury, 1988). La société NIRO (autrefois Grenco) a développé un système de concentration par congélation qui est commercialement utilisé dans l'industrie alimentaire et récemment aussi dans la gestion d'eaux résiduaires (Ruemerkof, 1994). Ces procédés de concentration sont, cependant, différents des procédés de cristallisation par congélation eutectique, où deux solides sont formés simultanément. Islam et Hemond (1991) ont examiné les potentialités de cette méthode pour concentrer différents composés présents dans l'eau de robinet issue d'un réservoir d'eau de surface, mais les résultats n'étaient pas très convaincants.

Plus récemment, Gulyas et coll. (2004) ont examiné la concentration en batch par congélation à l'échelle du laboratoire d'eaux résiduaires chargées en urines appelées « eaux jaunes » dans un appareillage de congélation sur paroi froide. Ils ont constaté que plus la salinité initiale de « l'eau jaune » est élevée et plus l'agitation mécanique de la phase liquide entrant en contact avec le front de glace est faible, plus la contamination de la phase congelée sera élevée. Ainsi, ils ont donc conclu que des systèmes de congélation à plusieurs étages seront nécessaires dans les procédés de cristallisation sur paroi froide. Cependant, la consommation d'énergie du procédé est raisonnable même pour des systèmes à grande échelle.

Plusieurs méthodologies pour produire de l'eau pure par congélation ont été proposées. Ces idées ont été développées sur la base de l'économie d'énergie que ceux-ci induisent. En effet, l'évaporation de 1 kg d'eau exige approximativement 2324 kJ, en comparaison de seulement 334 kJ requis pour la geler (Kemmer, 1988).

L'idée d'utiliser un procédé de congélation pour extraire l'eau à partir d'une solution a été étudiée pendant presque 30 années, principalement pour l'obtention d'eau douce à partir d'eau salée, comme l'ont montré Fraser et Johnson (1972). Davis (1974) a décrit le procédé de dessalement par cristallisation et certains de ses

avantages uniques, en remarquant que la congélation eutectique est toujours en voie de développement. Ziering et coll. (1973) ont aussi rapporté que la congélation peut être utilisée dans le dessalement des saumures ou de l'eau de mer. L'application du procédé de séparation par congélation a été évaluée par Heist (1980), tout en prouvant que cette technique concurrence très favorablement les procédés conventionnels de traitement dans de nouvelles installations, et qu'elle peut être une alternative viable.

En effet, en ce qui concerne le dessalement de l'eau de mer par congélation, cette technique présente deux avantages principaux sur le dessalement par évaporation. D'abord, on a montré que moins d'énergie est exigée pour dessaler l'eau de mer par un procédé de congélation que par un procédé d'évaporation. En second lieu, les solutions de sel sont beaucoup moins corrosives aux basses températures utilisées dans le procédé de congélation. Des matériaux tels que l'acier, fibre de verre, PVC et acier inoxydable type 304 se sont avérés adaptés pour les procédés de congélation. Les études économiques les plus récentes qui ont comparé des procédés d'évaporation et de congélation sur la même base ont montré que les procédés de congélation sont économiquement plus intéressants que les procédés d'évaporation pour le dessalement de l'eau de mer.

Les divers procédés de dessalement de l'eau de mer ou des saumures par congélation en sont au stade de la mise au point, mais les travaux se poursuivent activement car il paraît qu'ils donneront de l'eau potable économiquement pour des installations de capacité faible et moyenne.

Le procédé de dessalement par cristallisation est une approche unique et innovatrice au problème du dessalement d'eau de mer (Johnson, 1976). En utilisant les transformations de phase solide-liquide pour accomplir la congélation, le procédé par cristallisation évite des problèmes coûteux de corrosion et la complexité mécanique de la manipulation de vapeur.

En Angleterre, le Conseil de Ressources de l'Eau a considéré comme essentielle l'expérimentation du procédé de congélation à grande échelle (Smith et Satchell, 1971). En février 1970, en commun avec l'UKAEA (United Kingdom Atomic

Energy Authority), le Conseil a proposé aux Ministres concernés la construction d'une unité pilote de 4500 m³/jour (1 M gallon / jour). Ce projet avait pour objectif de démontrer, sur une durée de deux ans, l'applicabilité de ce nouveau procédé en vue d'envisager la construction d'unités industrielles de 5 Millions de gallons/jour et de montrer que l'eau produite répond aux normes en vigueur au Royaume Uni sur la qualité des Eaux Potables. Le procédé de congélation utilisé était celui conjointement développé par l'UKAEA et Simon Engineering Ltd. Il est basé sur le fait que les cristaux de glace obtenus à partir de l'eau de mer dans un cristalliseur à contact direct ne contiennent aucun sels, ces derniers restant dans le concentrat aqueux. L'originalité du procédé est l'utilisation d'un réfrigérant non-miscible, par exemple le butane, de sorte que le transfert thermique par contact direct puisse être utilisé dans le procédé. En conséquence ce procédé de congélation par contact direct ne nécessite pas de surfaces de contact spécifiques de cristallisation coûteuses et de plus les différences de température nécessaires au transfert thermique peuvent être considérablement réduites.

Le gros avantage du procédé de congélation est que la consommation d'énergie qui représente une fraction importante du coût global est beaucoup plus faible que celle des autres procédés de dessalement de l'eau de mer, notamment la distillation.

II.7 LES PROCÉDES INDUSTRIELS DE CRISTALLISATION

Du fait que ces procédés industriels de cristallisation sont susceptibles d'être utilisés en vue de la congélation des eaux résiduaires, il est intéressant de les passer en revue afin de pouvoir sélectionner le procédé de cristallisation le plus adapté.

Les procédés de cristallisation par congélation peuvent être classés suivant le type de congélation mise en œuvre :

1. Congélation sous vide,
2. Congélation par contact direct avec l'agent réfrigérant,
3. Congélation par contact indirect à travers un échangeur.

Dans des travaux précédents, Lorain (2000) présente une brève mais excellente description de chacun de ces types de procédés de congélation.

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

Dans la cristallisation en couche sur paroi froide, le milieu fondu est mis au contact d'une surface froide sur laquelle commence la cristallisation qu'on laisse ensuite se poursuivre de façon que soit progressivement constituée une couche cristalline de plus en plus impure. La sursaturation de la solution doit être parfaitement contrôlée pour permettre une bonne purification ultérieure de la couche.

La cristallisation en suspension se réalise généralement dans un cristalliseur continu avec une productivité pouvant être élevée, mais avec la nécessité de transférer ces suspensions du cristalliseur vers les installations de séparation solide-liquide et de lavage. La différence essentielle avec la cristallisation en solution vient de la technologie des cristalliseurs qui sont des appareils raclés, les cristaux étant obtenus par nucléation primaire hétérogène sur des parois froides. La nucléation secondaire n'a, semble-t-il, pas été mise en évidence dans ces milieux fondus lorsque la concentration du composé à cristalliser est élevée. Le produit cristallin lavé est généralement fondu puis soutiré liquide de l'installation. Il nécessite ensuite un procédé de mise en forme (écaillage, prilling, pastillage, etc.).

La cristallisation à partir de milieux fondus est appliquée à deux types de mélanges :

- les mélanges impurs contenant moins de 90% de produit noble peuvent être considérés en partie comme des solutions : les considérations évoquées pour la cristallisation en solution s'appliquent ; les rendements en produit très pur sont faibles et plusieurs étages de purification peuvent être nécessaires ;
- les mélanges déjà purs à plus de 90 voire 95% que l'on souhaite purifier au-delà de 99,9% (ce qui est notre cas). Dans ces conditions, des difficultés technologiques apparaissent mais les rendements en produit ultra-pur pourront être très élevés.

PROCEDES INDUSTRIELS EXISTANTS

Dans la cristallisation à partir de milieux fondus tous les procédés peuvent être divisés en deux groupes principaux. Un groupe comprenant les procédés de croissance en couche sur paroi froide et l'autre inclut ceux avec des suspensions de cristaux. Les deux groupes de procédés peuvent encore être subdivisés en procédés discontinus et continus. En outre, la dynamique des fluides des milieux fondus et/ou des suspensions pourraient servir comme critères de différenciation. Le Tableau II.2, d'après Ulrich (1991), rassemble les principaux procédés industriels de cristallisation à partir de milieux fondus.

Tableau II.2 Principaux procédés de cristallisation à partir des milieux fondus (d'après Ulrich, 1991)

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

II.7.1 Procédés discontinus

Les procédés discontinus sont bien implantés dans l'industrie chimique et les avantages économiques qui les caractérisent favorisent leur développement par rapport aux autres opérations de séparation. Les constructeurs disposent d'appareils pilotes dont l'extrapolation est parfaitement fiable vu la simplicité technologique des procédés.

II.7.1.1 Procédés discontinus à fluide stagnant

Le procédé Proabd

Le « raffineur » de Proabd est en soi un traitement discontinu (Hünken et coll., 1992). Le procédé consiste essentiellement en un refroidissement contrôlé de la matière de base dans un appareil statique, de sorte que le composant ayant le point de fusion le plus élevé cristallise sur la surface refroidie. A la fin de la phase de cristallisation, la couche cristallisée est recouverte de liquide résiduel dans lequel les impuretés sont concentrées. Le liquide mère résiduel est alors vidangé, tandis que la couche cristallisée, mouillée par ce film liquide impur, reste dans le réacteur de cristallisation. Pour mieux épurer, la couche cristallisée est doucement réchauffée pour une étape dite de transpiration. Le liquide est continuellement vidangé et stocké pour être réutilisé dans une prochaine étape. A la fin de la phase de transpiration, le robinet du « raffineur » est fermé et l'appareil est réchauffé rapidement pour fondre le produit. Celui-ci est ensuite vidangé.

Le procédé Kobe Steel

Ce procédé sous haute pression utilise la faible variation des courbes d'équilibre liquide-solide en fonction de la pression pour faire cristalliser un produit pur par variation adiabatique de la pression à quelques dizaines voire quelques centaines de méga-pascals. Ses applications industrielles, encore réduites en raison du coût élevé de l'investissement, devraient concerner les produits organiques à hautes valeurs ajoutées pour de faibles productions (Moritoki et coll. 1984).

II.7.1.2 Procédés discontinus à fluide en mouvement

Ces procédés permettent de purifier par cristallisation en couche sur paroi froide à partir d'un milieu fondu en écoulement. Le plus important d'entre eux est sans doute *le procédé MWB de Sulzer*. Le procédé de cristallisation MWB de Sulzer fonctionne comme une technique discontinue avec le liquide à cristalliser circulant à co-courant dans l'échangeur de chaleur (Hünken et coll., 1992).

L'installation représentée schématiquement sur la Figure II.9 est un pilote monotube, un cristalliseur de ce type industriel se compose d'un grand nombre de ces tubes en fonction de la productivité recherchée, placés dans une cuve. Le produit fondu circule à l'intérieur des tubes sous forme d'un film ruisselant sur la couche cristalline déjà formée. La phase liquide est récupérée dans un bac de stockage avant d'être recyclée.

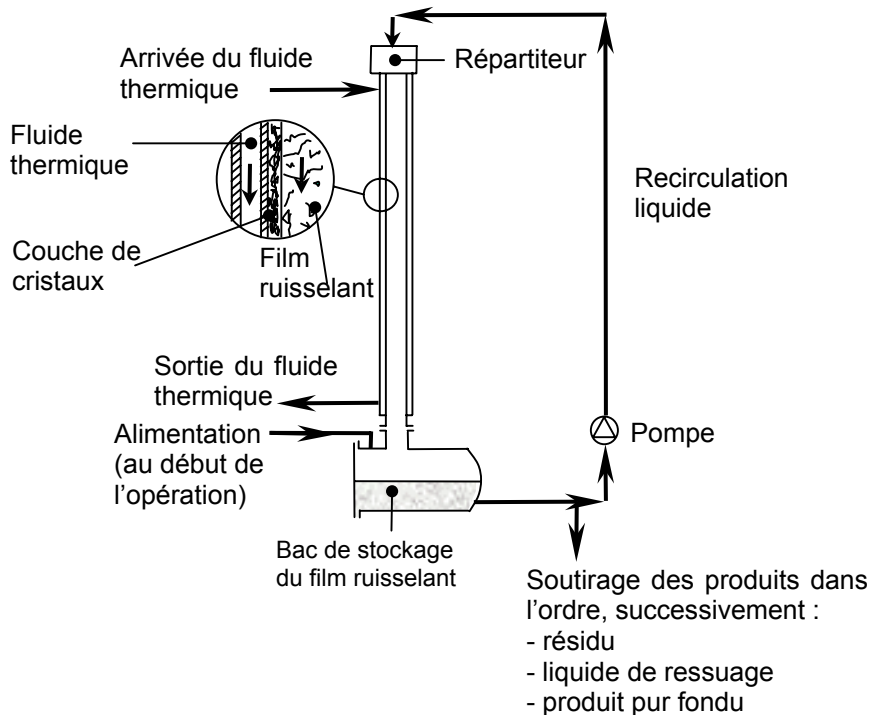


Figure II.9 Schéma de principe du cristalliseur MWB de Sulzer.

II.7.2 Procédés continus

Les appareils continus sont utilisés pour les fortes capacités de production (plus de 100 000 t/an) mais leur dimensionnement précis reste à l'heure actuelle peu fiable. Le pilotage nécessaire à cette extrapolation est lourd et des approches de modélisation comparables à celles déjà disponibles pour les cristallisations en solution sont nécessaires pour l'avenir.

Les procédés continus industriels comportent généralement un cristalliseur raclé et une colonne de lavage qui est alimentée par la suspension cristalline

éventuellement préconcentrée par hydrocyclonage. Les cristaux sont fondus à l'autre bout de la colonne et le débit massique de produit fondu pur soutiré est inférieur au débit massique de cristaux arrivant au fondoir. Il en résulte un flux de liquide pur à contre-courant des cristaux servant à les laver. Le liquide de lavage est généralement filtré à travers un filtre placé dans la paroi de la colonne du côté de l'arrivée de la suspension puis il est recyclé au cristalliseur. Le réglage de cette colonne de lavage, nécessitant un gradient de température entre le point d'alimentation de la suspension et le fondoir, est donc délicat. Le liquide de lavage à contrecourant est progressivement refroidi et recristallisé en partie sur les cristaux tandis que les zones les plus impures des cristaux sont lavées. Le fonctionnement et l'équilibrage de cette colonne sont très délicats et ne permettent que peu de souplesse sur les débits d'alimentation ou de soutirage. Il s'agit donc d'installations prévues pour un seul produit, avec une grande productivité et un fonctionnement le plus constant possible.

Dans *le procédé Phillips*, la colonne de lavage est une colonne sous pression pulsée. La suspension est alimentée en partie haute de colonne et le fondoir est placé en fond de colonne. Le principe du raffineur Phillips est donné sur la Figure II.10.

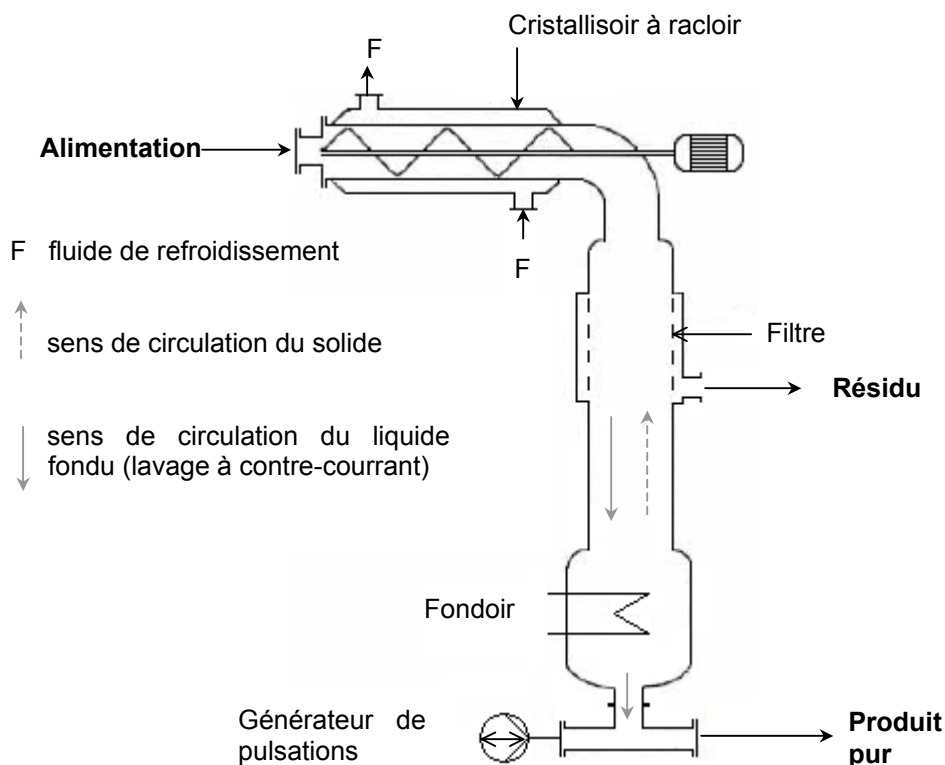


Figure II.10 Schéma de principe du raffineur continu Phillips.

Le raffineur 4C de Tsukishima Kikai (Tagekami et coll, 1984) est constitué d'un ou plusieurs cristallisoirs raclés de type parfaitement agité et d'une colonne de lavage par décantation. Cet appareil breveté en 1984 a déjà de nombreuses applications industrielles.

Le raffineur TNO est essentiellement utilisé par la société Grenco pour concentrer des solutions aqueuses (p. ex. jus de fruits) en cristallisant de l'eau.

Le raffineur Brodie, schématisé sur la Figure II.11 est constitué par trois refroidisseurs raclés horizontaux en cascade et d'une colonne de lavage verticale. L'alimentation est introduite sous forme liquide et s'écoule vers les sections de récupération (RE) où elle est progressivement refroidie en formant des cristaux transportés à contre-courant du liquide par des vis hélicoïdales. Le résidu quitte l'appareil en tête et les cristaux en sont séparés par décantation dans les sections de récupération. Amenés vers la section de raffinage (RA) par les vis, ils rencontrent une température de plus en plus élevée, ce qui provoque leur fusion progressive en commençant par les zones les plus impures. Ils aboutissent finalement à la colonne de lavage au pied de laquelle ils sont fondus, une partie étant soutirée, l'autre servant de reflux destiné à laver puis à raffiner. Très séduisant dans son principe, cet appareil représente, pour le mélange solide-liquide, ce que la colonne à distiller est au mélange liquide-vapeur. Il est toutefois sujet à des problèmes mécaniques importants qui empêchent son utilisation pour certains produits et ont conduit à des échecs graves.

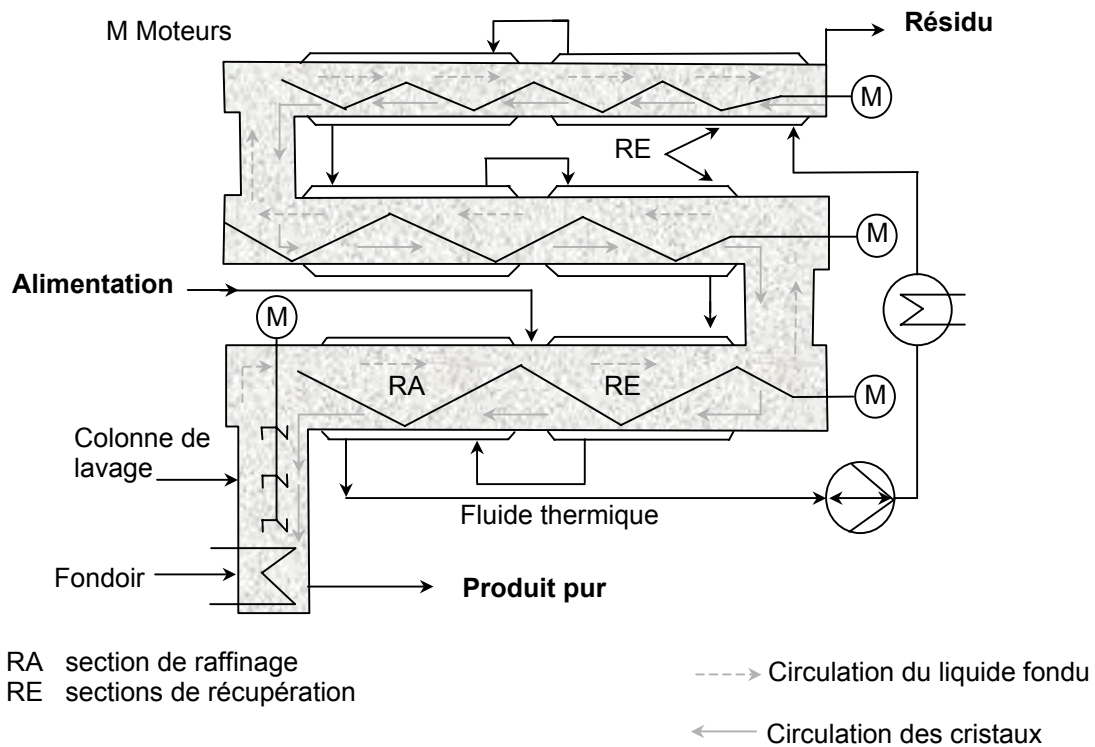


Figure II.11 Schéma de principe du raffineur continu Brodie.

Dispositif de type Tambour (écailleuse)

Les tambours refroidisseurs rotatifs sont généralement employés pour refroidir, solidifier et écailler simultanément de manière continue l'alimentation liquide à cristalliser. Le tambour est immergé à une profondeur constante, réglé par un capteur de niveau, dans un bac qui contient le liquide à cristalliser. Un logiciel adapté commande la vitesse du tambour qui entraîne un film de liquide. Le film est refroidi et solidifié pendant le temps de contact entre le film et le tambour, il est ensuite décollé de la surface du tambour par un racleur. La surface du tambour est refroidie avec un liquide réfrigérant pulvérisé du côté intérieur du tambour à l'aide de pulvérisateurs (Mai, 1958 et Svalov, 1970).

Le Procédé Bremband

Il s'agit d'une technique continue et à contre courant de cristallisation en couche. Ce Procédé Bremband introduit par Ulrich et coll. (1990) est schématisé sur

la Figure II.12. La pièce principale de l'appareillage est une bande en acier sans fin inclinée selon un angle variable avec l'horizontale. L'équipement est couvert par un capot (C). La bande est refroidie au moyen de quatre sections de refroidissement séparées, placées sous la bande du convoyeur ($Z_1 - Z_4$). Ces zones permettent d'obtenir un profil de température optimal sur la zone de cristallisation. Le liquide à congeler (T_1) est injecté par l'intermédiaire d'une pompe (P_1) en partie haute de la bande de cristallisation (F_1).

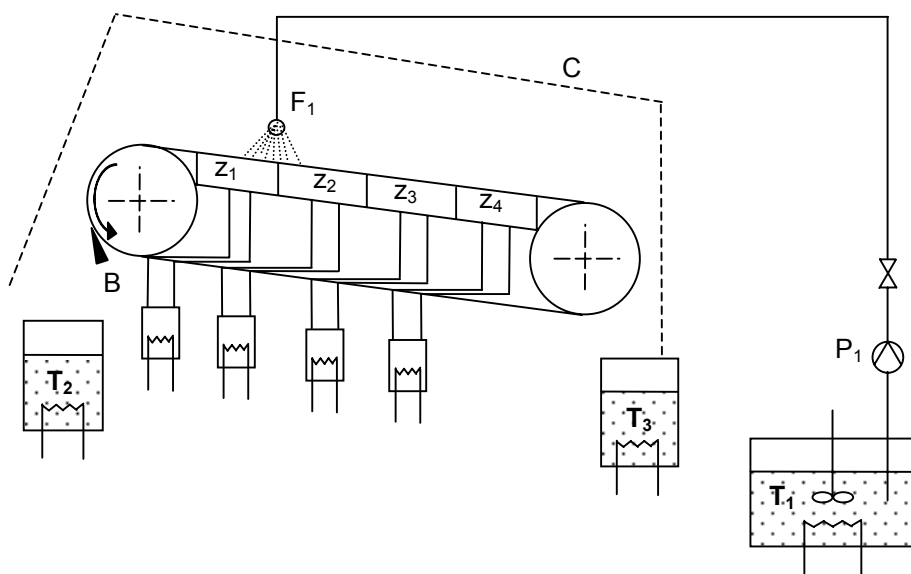


Figure II.12 Schématisation du procédé Bremband

La position du point d'alimentation est variable. Le film de liquide à cristalliser s'écoule sur la surface de la bande ou sur la couche cristallisée formée. La solution restante, fortement concentrée, est récupérée dans un bac collecteur (T_3). Un moteur à vitesse variable actionne la bande du convoyeur, qui se déplace en sens inverse de l'écoulement du liquide à cristalliser. A la partie supérieure de la bande, on récupère la phase solide cristallisée au moyen d'un racleur de surface (B). Les cristaux ainsi formés sont récupérés dans le bac T_2 . L'épaisseur de la couche solide cristallisée augmente le long de la zone de cristallisation selon la température de refroidissement et la vitesse de la bande de cristallisation. Au-delà de l'étape décrite, deux procédés additionnels sont possibles pour améliorer la pureté finale du produit

cristallisé. Ces étapes additionnelles sont la « transpiration » à savoir une fonte partielle du solide cristallisé et le rinçage de ce dernier. Ces deux opérations additionnelles peuvent être intégrées dans le procédé continu de cristallisation.

Les premiers résultats obtenus ont été présentés par Hünken et coll. (1991). Ces résultats montrent que dans le procédé continu Bremband, la productivité en produit cristallisé est élevée et la consommation d'énergie bien inférieure aux procédés discontinus, comme le procédé Sulzer. De plus, il est possible d'obtenir une efficacité de purification qui est meilleure que dans le procédé de cristallisation Sulzer (Ulrich, 1996). Le procédé Bremband permet une cristallisation avec des taux de croissance des cristaux plus élevés.

La productivité du procédé Bremband est 1,3 fois plus grande que dans le procédé Sulzer (Ulrich, 1991). Ceci est lié au fonctionnement continu du procédé qui assure simultanément l'alimentation en liquide à cristalliser, la récupération du solide cristallisé et le cas échéant un ressuage partiel et un lavage.

La consommation d'énergie par kilogramme de produit cristallisé et par cycle de cristallisation dans les procédés discontinus est environ 1,8 fois plus grande que dans le procédé Bremband (Ulrich, 1996). Il faut mentionner que le ratio production/alimentation se situe entre 0,005 et 0,02 pour le procédé Bremband (sans recyclage) et entre 0,5 et 0,7 pour le procédé Sulzer. De plus la consommation d'énergie par kilogramme de produit pour les procédés discontinus est beaucoup plus élevée en raison du refroidissement et du réchauffement du cristalliseur et du système réfrigérant dans chaque étape de cristallisation.

Finalement, il faut mentionner que la capacité de production du procédé Bremband est liée à la largeur et à la longueur de la bande en acier. Cependant, 10 mètres de longueur et 6 mètres de largeur semblent ne pas être un problème.

II.8 APPLICATION DE LA CONGELATION DANS LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES

Le rôle principal de la cristallisation par congélation a été de fournir une méthode de concentration et en même temps de récupérer l'eau concentrée contenant les solides dissous. Bien que la congélation ait été employée pendant longtemps comme une méthode de concentration des solutions, récemment elle a été utilisée également comme une alternative dans le traitement des eaux résiduaires, principalement dans le cas de polluants solubles qui présentent des problèmes particuliers d'élimination du fait de leur toxicité, concentration élevée ou coût élevé (Holt, 1999).

La concentration par congélation est un procédé par lequel les eaux résiduaires peuvent être concentrées pour augmenter considérablement la concentration en polluant réduisant donc de manière significative l'énergie exigée lors de l'incinération. Les eaux résiduaires dangereuses sont fréquemment incinérées. Il y a plus de 200 incinérateurs de résidus dangereux aux Etats-Unis. En effet, pour incinérer une solution aqueuse avec une teneur en polluant de moins de 10%, il faut une énorme quantité d'énergie afin de « brûler » l'eau et de maintenir les températures élevées nécessaires pour détruire les polluants dangereux.

Cette technique de congélation présente de grands avantages pour traiter des eaux résiduaires, notamment dans des régions froides où les basses températures impliquent des coûts très élevés dus à la nécessité de fournir l'énergie requise pour les procédés de type biologique afin d'obtenir un fonctionnement efficace. Ainsi, dans ces régions, ces nouvelles technologies efficaces, pratiques et à coût réduit doivent être développées.

Shirai et coll. (1998) mentionnent que, malgré les avantages de la congélation, celle-ci n'est pas très développée dans le monde car les cristaux de glace produits ont une très faible pureté, entraînant de faibles rendements d'épuration. Ils ont étudié les conditions pour produire une couche de glace de grande pureté. Ensuite, Wakisaka et coll. (2000) ont construit une installation pilote pour le traitement des eaux résiduaires par congélation produisant une couche

annulaire de glace dans un réacteur de forme carrée. Ils ont effectué des expériences pour évaluer la productivité de glace et l'effet des conditions de fonctionnement. Ils ont ainsi étudié l'influence de l'ensemencement, de la concentration en polluant des eaux traitées et du débit d'alimentation. Ces études ont été faites sur des eaux synthétiques polluées par du glucose. Ils ont obtenu une solution concentrée 4 fois après ce traitement, et ils montrent l'importance de l'ensemencement pour l'élimination du glucose pendant la croissance du cristal de glace. Bien que l'inclusion du glucose dans la glace se soit produite aux concentrations élevées, l'effet a été réduit avec l'augmentation du débit.

Le procédé de congélation par pulvérisation, une technologie de congélation naturelle, a été utilisé pour traiter les effluents des papeteries (Gao et coll. 2004). Les eaux résiduaires sont congelées partiellement pendant l'opération de pulvérisation. Ils ont atteint des rendements d'épuration de 60% pour un taux de congélation de 70%. Ils mentionnent que le procédé de congélation par pulvérisation est une technique efficace et économiquement réalisable pour le traitement des eaux résiduaires dans des régions froides. Cependant, pour obtenir une grande efficacité d'élimination d'impuretés, l'eau résiduaire doit être partiellement gelée pendant la production de glace par pulvérisation.

Gay et coll. (2003) ont réalisé des expériences de congélation radiale sur des eaux résiduaires synthétiques en utilisant un système d'agitation. Ils montrent que, grâce à l'agitation, des taux de purification jusqu'à 99,97% peuvent être atteints. Ils ont également montré que la combinaison de la congélation radiale et de l'agitation donne comme résultat des concentrations résiduelles en polluant qui étaient conformes aux normes relatives à une eau potable.

Les recherches bibliographiques concernant le traitement des eaux résiduaires urbaines par une technique de congélation se sont révélées infructueuses. Il semblerait que les études se soient limitées aux traitements des eaux résiduaires industrielles.

II.9 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique montre tout d'abord qu'en vue d'améliorer la qualité des eaux, il est essentiel d'élaborer de nouvelles stratégies innovantes de traitement des eaux et de faire la démonstration de ces technologies.

Les potentialités de la congélation dans l'élimination des composés solubles et non solubles ont été montrées. Pour l'élimination des composés solubles, la connaissance des diagrammes de phases est essentielle pour l'explication du phénomène de congélation et la distribution du soluté entre les phases liquide et solide. A partir de ces diagrammes, on a vu qu'on peut récupérer théoriquement sous forme de glace pure plus de 99% du volume initial d'une eau contenant une concentration normale en polluant. Cependant, on doit s'attendre à des diminutions du rendement en raison de la dynamique de cristallisation, à savoir la vitesse d'avancée du front de glace, les paramètres opératoires ainsi que la concentration en polluants de l'eau à traiter. Peu d'informations ont été trouvées concernant l'élimination de polluants non solubles par congélation.

Les avancées récentes dans la recherche sur la congélation de l'eau nous montrent que, bien qu'on ait fait une grande quantité d'études, celles-ci n'ont pas encore trouvé beaucoup d'application au niveau industriel. Cependant, le champ d'utilisation de la cristallisation a été développé de manière rapide ces dernières années, si l'on considère le nombre d'usines vendues et leurs capacités ainsi que le nombre croissant d'Instituts de Recherche impliqués dans ce domaine. Le grand nombre de dispositifs de cristallisation disponibles dans le commerce ou utilisés dans les industries chimiques montrent cependant qu'il y a toujours un appareillage plus adapté à chaque cas spécifique de cristallisation.

En cristallisation, tous les procédés peuvent être divisés en deux groupes principaux. Un de ces groupes comprend les procédés de croissance en couche et l'autre comprend ceux intégrant la cristallisation en suspension. Ces deux groupes peuvent encore être subdivisés en opération discontinue et opération continue.

On a vu qu'avec le Procédé Breband, procédé continu à contre courant, il est possible d'obtenir une efficacité de purification meilleure qu'avec le Procédé Sulzer. En outre, le rendement en produit purifié obtenu par les procédés continus est plus élevé que celui des procédés discontinus, car la technique Breband par exemple n'a besoin d'aucun temps mort pendant l'opération. La consommation d'énergie dans le procédés continus est bien inférieure à celle des procédés discontinus.

Chapitre III

BUTS ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

III

BUTS ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Comme l'a montré clairement l'étude bibliographique, très peu d'études ont été réalisées sur l'application de la congélation au traitement et à l'épuration des eaux. L'objectif essentiel de notre étude est donc de caractériser, pour le traiteur d'eau, les potentialités de cette nouvelle technique et envisager une application terrain de celle-ci.

A cette fin, l'étude est structurée en trois parties. La première, la plus importante est relative à l'épuration d'eaux synthétiques chargées en différents types de polluants spécifiques. Cette étude laboratoire s'intéresse essentiellement à l'efficacité de l'épuration en fonction de différents paramètres opératoires.

Son objectif essentiel est de déterminer les conditions opératoires optimales de congélation en vue d'une application industrielle.

Au cours de la première partie de l'étude, nous avons sélectionné un certain nombre de polluants en s'intéressant aux polluants les plus difficiles à éliminer en utilisant les procédés et les filières classiques de traitement. La plupart des essais ont donc porté sur les polluants solubles les plus délicats à éliminer.

On a ainsi successivement testé comme polluants solubles :

1. les nitrates
2. les phosphates

3. les détergents
4. les phénols
5. les alcools
6. les acides humiques
7. les métaux lourds

Ensuite l'étude a porté sur l'élimination des polluants insolubles, la bentonite a été choisie comme polluant représentatif des matières en suspension et une émulsion d'huile de coupe a été testée comme étant caractéristique de polluant insoluble liquide. L'huile, phase dispersée de ces émulsions directes (huile / eau) constituant le polluant à séparer. Une étude sur l'application de la congélation dans le dessalement de l'eau de mer est également envisagée.

La deuxième partie de l'étude est centrée sur trois applications relatives au traitement des eaux résiduaires. La première a été réalisée sur une eau résiduaire urbaine d'une Station de Sport d'Hiver en utilisant le froid naturel. La deuxième au laboratoire sur des eaux résiduaires industrielles spécifiques de l'Industrie Textile et la dernière sur des eaux de l'Industrie Pétrolière.

Enfin la troisième et dernière partie envisage le calcul d'une installation industrielle de congélation continue basée sur le principe du procédé de cristallisation BREMBAND. Cette étude, basée sur le transfert thermique, envisage l'utilisation du froid atmosphérique pour réaliser l'épuration recherchée.

Chapitre IV

MATERIELS ET METHODES

IV

MATERIELS ET METHODES

IV.1 INTRODUCTION

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette étude ont permis de tester le procédé de congélation sur deux appareillages différents : un dispositif d'évaporateur rotatif et un dispositif de tambour de type Couette. L'objectif de ce chapitre sera de lister les paramètres opératoires fixes ou modifiables, de présenter les dispositifs utilisés et leur mise au point et d'expliquer les méthodes d'analyses utilisées. Une explication détaillée des calculs d'efficacité sera conduite.

IV.2 DISPOSITIF DE CONGELATION TYPE EVAPORATEUR ROTATIF

Afin de nous familiariser et de bien comprendre le phénomène de congélation, nous avons commencé nos essais avec l'appareillage le plus simple et le plus facile à manipuler. Il s'agit d'une adaptation du dispositif utilisé par Baker (1967a) dans ses travaux sur la concentration par congélation. Il a utilisé un évaporateur rotatif adapté. Le milieu frigorigène était un mélange de glace et de sel à la température constante de -12°C .

IV.2.1 Description

Le montage expérimental (Figure IV.1), est constitué d'un évaporateur rotatif (1) Heidolph, comprenant un ballon en pyrex de 500 cm^3 (2). Le ballon est immergé

dans une solution aqueuse de glycérine (3), à 30% en volume, dont la température est ajustée par un cryostat Huber (4). La température de travail du liquide réfrigérant, θ_F , est fixée à -7°C . La vitesse de rotation du ballon, ω , est fixée autour de 80 tr/min qui est selon Baker (1967a) une vitesse de rotation suffisante pour considérer un régime convectif forcé établi.

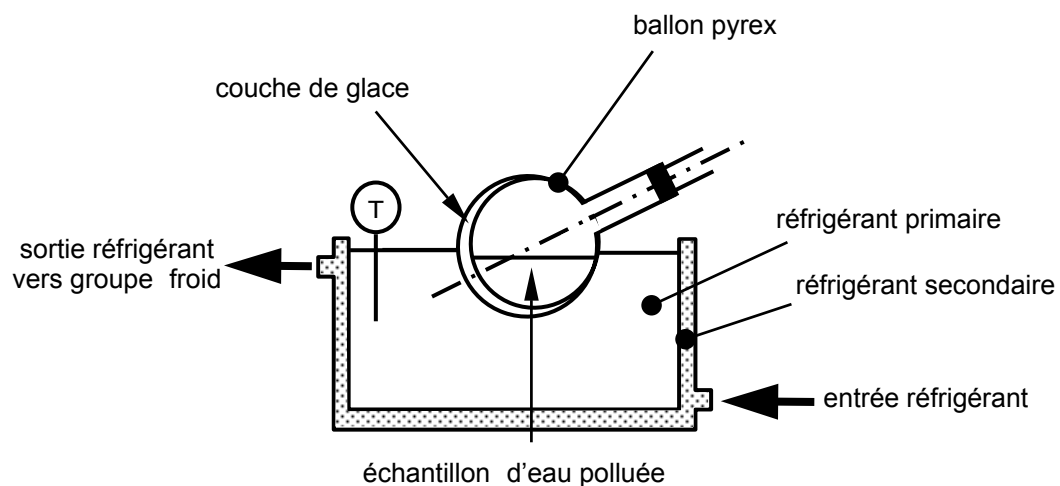


Figure IV.1 Montage expérimental de cristallisation en couche sur paroi froide, ballon en pyrex de 500 ml, échantillon de 250 ml.

IV.2.2 Protocole expérimental et mise au point du dispositif

Le ballon vide est fixé à l'évaporateur puis immergé dans le bain réfrigérant. La vitesse de rotation est fixée autour 80 tr/min et la température du bain à -7°C . Il est nécessaire d'initier la croissance par ensemencement car la cristallisation ne se fait pas spontanément sur un matériau lisse comme le pyrex. Quelques gouttes d'eau déminéralisée sont introduites dans le ballon vide et leur cristallisation est obtenue en frottant une baguette de verre sur le fond du ballon. Il est important pour la reproductibilité des mesures que la surface du ballon soit parfaitement propre et sèche et exempte d'aspérités ou de rayures afin d'éviter des départs de cristallisation « sauvages » ailleurs qu'au fond du ballon. Un volume de 250 cm^3 d'eau à traiter est ensuite introduit en partie haute de l'évaporateur (5). La température de l'eau doit être proche de 0°C pour éviter la fonte des germes. Dès l'introduction de l'eau à traiter, une fine couche de glace recouvre rapidement l'ensemble de la surface interne du ballon. Elle se développe ensuite progressivement à partir de cette première couche en direction du centre du ballon. La durée de la manipulation est fonction du taux de congélation recherché. D'après Baker (1967a) il existe une limitation expérimentale dans ce type de montage. Selon cet auteur, les résultats de séparation ne sont plus représentatifs pour des taux de congélation supérieurs à 80%. A la fin de la manipulation, le ballon est relevé du bain réfrigérant. La séparation des deux phases eau liquide et glace est simple car la glace adhère à la surface interne du ballon. L'eau liquide résiduelle est récupérée dans un bécher. La surface du glaçon est ensuite rincée successivement avec 2 volumes de 20 cm^3 d'eau froide déminéralisée. La phase glace est ensuite fondue et récupérée dans un second bécher.

La phase eau correspondant à la glace fondue et la phase eau liquide résiduelle sont analysées et les volumes mesurés. La méthode d'analyse dépend du type d'impuretés à détecter. En général pour des pollutions carbonées on utilise la mesure du carbone organique total, COT, qui est un paramètre global de pollution. Pour les pollutions plus spécifiques, des méthodes comme par exemple la turbidité pour les solutions colloïdales ou la conductimétrie pour des composés inorganiques seront utilisées.

Les concentrations de la solution initiale, du liquide résiduel et de la phase épurée sont notées respectivement C_0 , C_L et C_S et les volumes V_0 , V_L et V_S . Une expression de l'efficacité de séparation est proposée par Baker (1969) comme étant le rapport entre la quantité de polluant incluse dans le glaçon et la quantité totale de polluant :

$$E_T = \left(1 - \frac{C_S \cdot V_S}{C_0 \cdot V_0} \right) \times 100 \quad [\text{IV.1}]$$

et en introduisant R_F , le taux de congélation défini par :

$$R_F = \frac{V_S}{V_0} \quad [\text{IV.2}]$$

l'efficacité devient :

$$E_T = \left(1 - R_F \frac{C_S}{C_0} \right) \times 100 \quad [\text{IV.3}]$$

Il est important de noter que cette efficacité de séparation totale ne traduit pas correctement l'efficacité de séparation réelle du procédé. En effet, même dans le cas où la congélation ne réalise aucune séparation, le simple fait d'avoir une quantité de glace formée entraîne une certaine efficacité puisque R_F n'est pas nul. Dans ce cas, la congélation ne joue pas le rôle d'un séparateur mais en fait un simple rôle de diviseur de débit. Afin d'éviter cette influence du taux de congélation sur le rendement de séparation, les résultats concernant les polluants solubles ou insolubles sont basés simplement sur la comparaison entre la concentration finale de ce polluant dans la glace (C_S) par rapport à sa concentration initiale dans l'eau à épurer (C_0). L'efficacité de l'épuration en pourcentage est donc calculée par l'expression suivante :

$$E = \left(\frac{C_0 - C_S}{C_0} \right) \times 100 \quad [\text{IV.4}]$$

Soit
$$E_{\%} = \left(1 - \frac{C_S}{C_0}\right) \times 100 \quad [IV.5]$$

Compte-tenu de la précision des mesures de concentrations, l'efficacité est donnée dans ce mémoire avec une incertitude absolue comprise entre 2% et 3%.

Pour la mise au point de l'appareillage, afin d'obtenir les meilleures conditions opératoires, on a utilisé dans un premier temps une solution synthétique de nitrate d'ammonium de concentration 250 ppm. On a réalisé des essais en faisant varier la vitesse de rotation du ballon (de 70, 80 et 90 tr/min) et le temps de congélation (20, 30 ou 40 min). Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure IV.2.

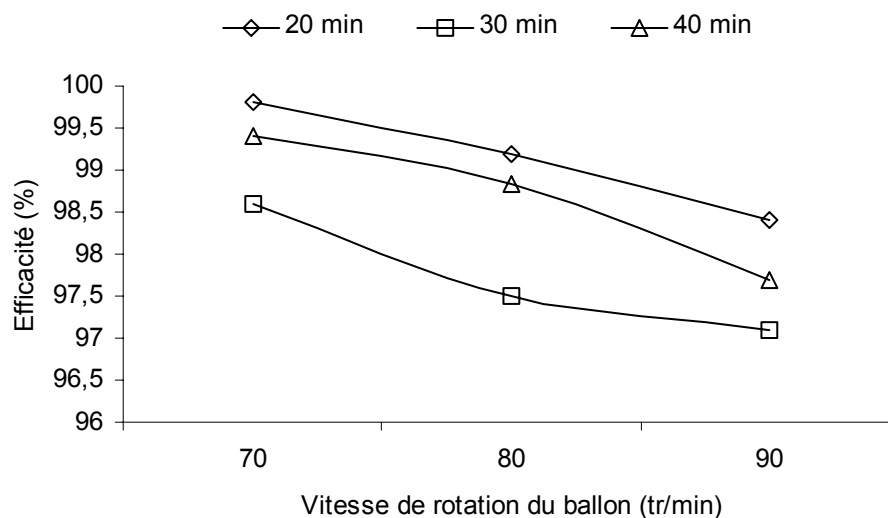


Figure IV.2 Représentation graphique de l'influence de la vitesse de rotation du ballon et du temps de congélation sur l'efficacité d'élimination de nitrate d'ammonium.

A partir de ce graphe on peut conclure que la meilleure efficacité est obtenue en opérant à une vitesse de rotation du ballon de 70 tr/min durant 20 min. Ces valeurs ont été utilisées pour réaliser les essais expérimentaux.

Une fois déterminées les conditions opératoires, on est passé à la détermination du taux de congélation représentatif du phénomène de séparation par congélation sur cet appareillage. Comme mentionné par Lorain (2000), Baker

(1967a) a montré que dans ce type de montage, des volumes de phase liquide trop faibles perturbent le transfert de matière et de chaleur entraînant la pollution du glaçon. Il a obtenu des chutes d'efficacité à partir de taux de congélation de 85% pour des volumes d'échantillons de 200 ml et un volume de ballon de 500 ml.

Nous avons voulu déterminer cette limite pour les conditions opératoires fixées précédemment afin de définir la gamme de taux de congélation représentative. Pour ces expériences on a toujours utilisé une solution synthétique de nitrate d'ammonium dont la concentration était de 250 ppm. La Figure IV.3 représente les résultats obtenus pour cette série d'essais.

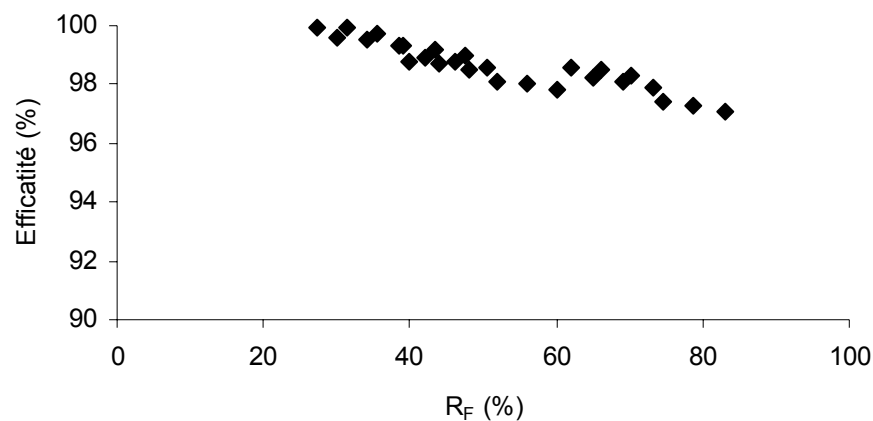


Figure IV.3 Efficacité en fonction du taux de congélation pour une solution de nitrate d'ammonium 250 ppm dans le dispositif type évaporateur rotatif..

La limite pratique de la technique de congélation en ce qui concerne le taux de congélation a été $R_F = 83\%$, c'est-à-dire qu'il était impossible d'obtenir plus de 207 ml d'eau pure à partir de 250 ml de solution initiale. Cependant, sur la Figure IV.3 on peut constater une diminution progressive de l'efficacité au fur et à mesure que le taux de congélation augmente.

Ensuite nous avons congelé des solutions de nitrate et de phosphate d'ammonium à des concentrations différentes (100 à 1000 ppm) afin de déterminer les potentialités et les domaines d'application de la technique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.4.

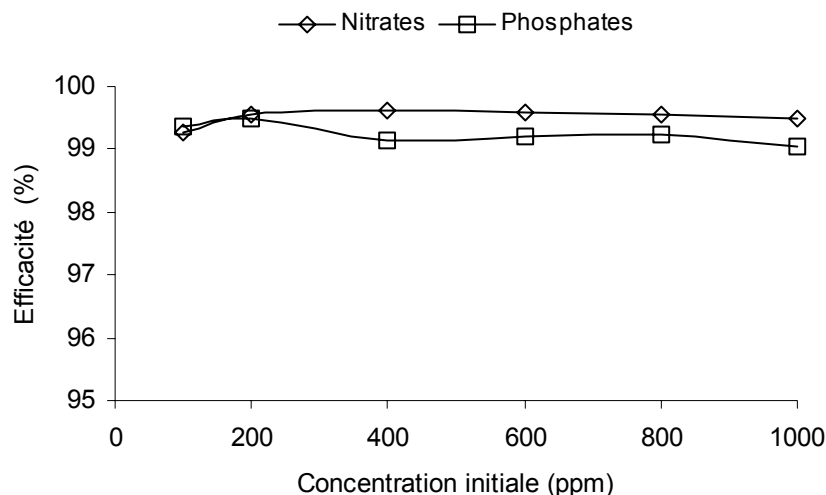


Figure IV.4 Résultats expérimentaux de l'élimination de nitrates et phosphates dans le dispositif d'évaporateur rotatif.

En analysant cette figure, on peut conclure que les conditions opératoires utilisées nous permettent d'obtenir une efficacité d'élimination des nitrates et des phosphates supérieure à 99%, même à des concentrations de 1000 ppm.

IV.3 TAMBOUR DE TYPE COUETTE

IV.3.1 Introduction

Le deuxième appareillage que nous avons mis en place nous a permis d'étudier l'influence de l'hydrodynamique ainsi que l'influence de la concentration en impuretés à traiter sur l'efficacité de séparation.

Lorain (2000) a travaillé sur ce dispositif à écoulement de type Couette, c'est-à-dire que l'eau à traiter est placée entre deux cylindres concentriques verticaux. Le cylindre interne, tambour tournant sur lui-même, est réfrigéré en son sein par une circulation de liquide réfrigérant. Sa surface froide constitue le support de cristallisation de la glace. Le réservoir cylindrique externe est fixe. C'est sur ce dispositif que nous avons réalisé la plupart de nos expériences.

Le montage expérimental que nous décrivons ci-dessous a été entièrement réalisé dans le laboratoire d'ingénierie des procédés et de l'environnement à l'INSA de Toulouse.

IV.3.2 Description

La Figure IV.5 représente une coupe de la partie principale du montage réalisé. Un tambour cylindrique en inox (1) de rayon $r_1 = 3$ cm et d'une hauteur de 10 cm, est placé dans un bac cylindrique concentrique (2) de rayon interne $r_2 = 6$ cm. L'entrefer est de 3 cm. La rotation du tambour est assurée par une courroie crantée (3) reliée à un moteur à vitesse variable (4). Le tambour est fixé à un cadre qui supporte également le moteur électrique. Le liquide frigorigène circule dans le tambour en mouvement grâce à un joint tournant qui résiste aux basses températures.

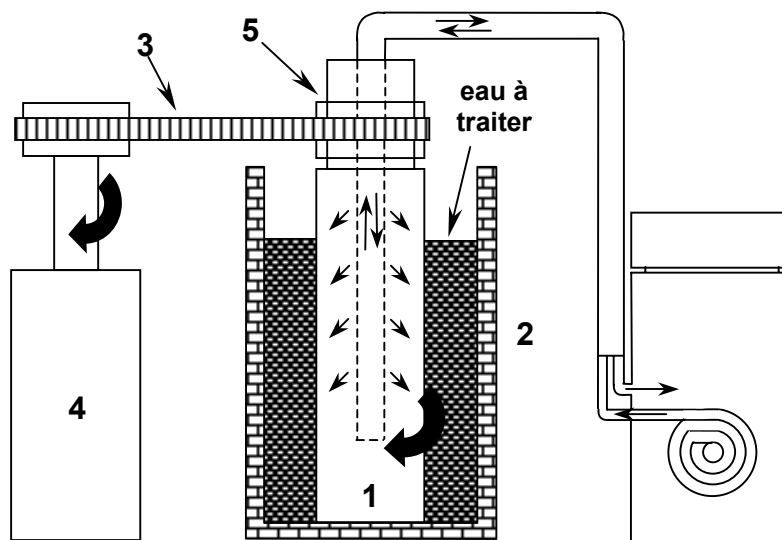


Figure IV.5 Montage expérimental du tambour de Couette réfrigéré (d'après Gay, 2003).

Le liquide frigorigène est fourni par le cryostat de marque Hubert utilisé dans les manipulations sur le ballon. Les flèches indiquent le sens d'entrée et de sortie du liquide frigorigène.

A l'intérieur du tambour, le liquide frigorigène est distribué au moyen d'un diffuseur liquide constitué d'une tige en acier de 1 cm de diamètre dont l'extrémité est

bouchée et qui est percée sur sa longueur, tous les centimètres, de trous de 1 mm de diamètre. La pompe du groupe froid ne permet pas un débit suffisant dans le diffuseur, c'est pourquoi nous avons inséré entre la sortie du groupe froid et l'entrée du joint tournant une pompe à engrenage. Le réservoir cylindrique contenant l'eau à traiter est placée dans un bac isotherme afin de minimiser les échanges thermiques avec l'extérieur. L'ensemble réservoir cylindrique externe et bac isotherme est placé sur un élévateur de laboratoire afin de pouvoir séparer, à l'issue de la manipulation, le tambour et sa couche de glace du réservoir cylindrique contenant l'eau résiduelle concentrée en impuretés. Par un système de vanne 3 voies, l'alimentation du tambour en liquide frigorigène peut être by-passée et remplacée par l'alimentation en eau du robinet dont la température est de 20°C. Ce dispositif de réchauffement du tambour permet de décoller la couche de glace déposée. L'ensemble des éléments principaux du montage est présenté sur la Figure IV.6.

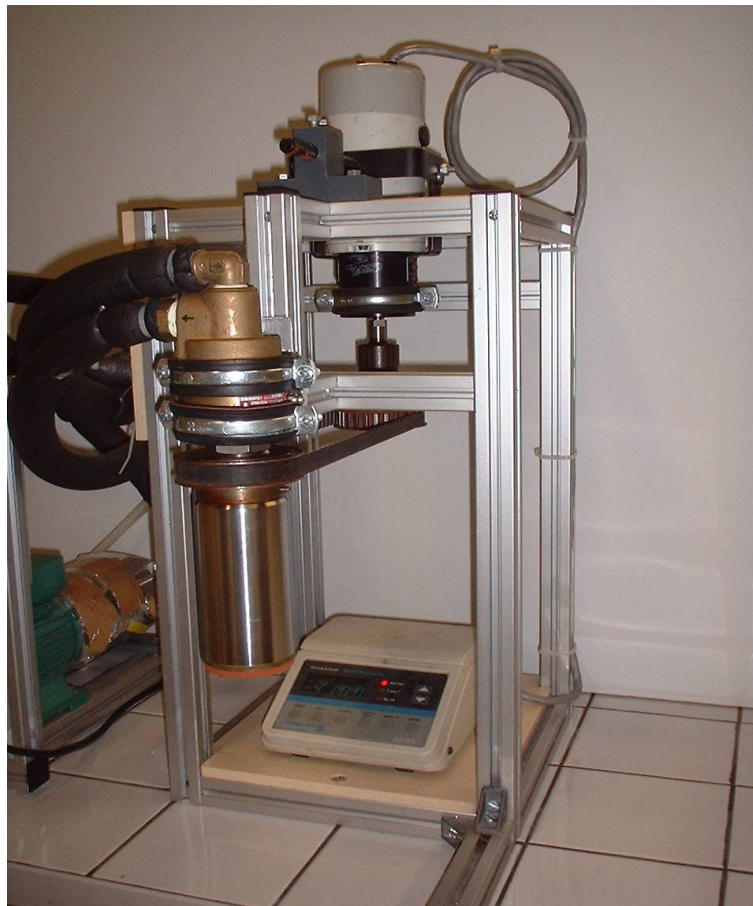


Figure IV.6 Dispositif complet du tambour de type Couette.

IV.3.3 Protocole expérimental et mise au point du dispositif

L'eau à traiter est conditionnée avant l'expérience dans un réfrigérateur à la température de 2°C. Le tambour est isolé, dans un premier temps, par un calorifugeage, ce qui permet de mettre le système à la température du liquide frigorigène et d'éviter la condensation de gouttelettes d'eau sur sa paroi froide. Le système est considéré en équilibre thermique lorsque la température du cryostat est stable. On enlève ensuite la protection thermique du tambour qui est mis aussitôt en mouvement. La condensation de l'eau atmosphérique est alors recherchée car elle permet d'ensemencer l'ensemble de la paroi du tambour par cristallisation de très fines gouttelettes condensées. Ceci constitue la phase de germination. Ensuite, le tambour est rapidement immergé dans la solution à traiter en relevant le réservoir externe concentrique avec l'élévateur. Le tambour est immergé sur une hauteur de 8 cm. Le chronomètre est déclenché à partir de cet instant. La couche de glace se développe perpendiculairement à la surface du tambour de façon très régulière comme le montre la Figure IV.7.



Figure IV.7 Couche de glace régulière, formée sur le tambour du système de type Couette.

En fin de manipulation, le réservoir cylindrique et le bac isotherme sont abaissés rapidement et la circulation du liquide frigorigène arrêtée.

La couche de glace de forme torique peut être ensuite « décollée » de la paroi du tambour par injection d'eau du robinet dans ce dernier.

IV.3.3.1 Détermination des conditions opératoires optimales

Comme dans le cas précédent, pour obtenir les meilleures conditions opératoires on a utilisé dans un premier temps une solution synthétique de nitrate d'ammonium, cette fois avec une concentration de 500 ppm.

Dans son travail, Lorain (2000) propose de travailler à une vitesse de rotation de 90 tr/min. Afin de déterminer la durée optimale de l'expérience, on a fait des essais à 10, 25, 40, 55 et 70 min, et on a mesuré à la fin de chaque expérience la concentration en polluant et le volume obtenu dans la phase solide (C_S et V_S respectivement). La Figure IV.8 montre les résultats obtenus.

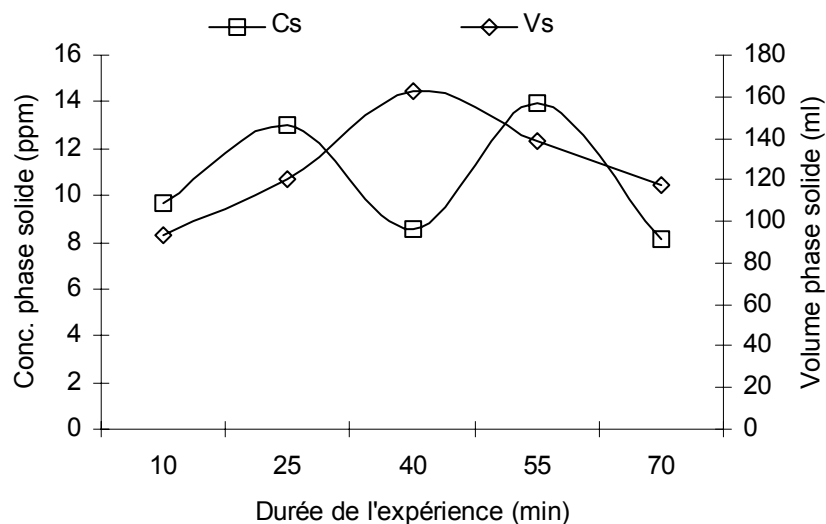


Figure IV.8 Détermination du temps de congélation optimal.

Comme on peut l'observer sur la Figure IV.8, si l'on utilise une durée de congélation de 40 min, on obtient un volume maximal et un minimum de concentration dans la phase solide, ce que représente une efficacité maximale selon l'équation IV.5. On a donc pris ce temps de 40 min pour effectuer nos expériences.

On voulait aussi corroborer l'influence de la vitesse de rotation du tambour sur l'efficacité. Pour cela, on a réalisé des essais à des vitesses de rotation différentes. L'évolution de l'efficacité en fonction de la vitesse est présentée sur la Figure IV.9.

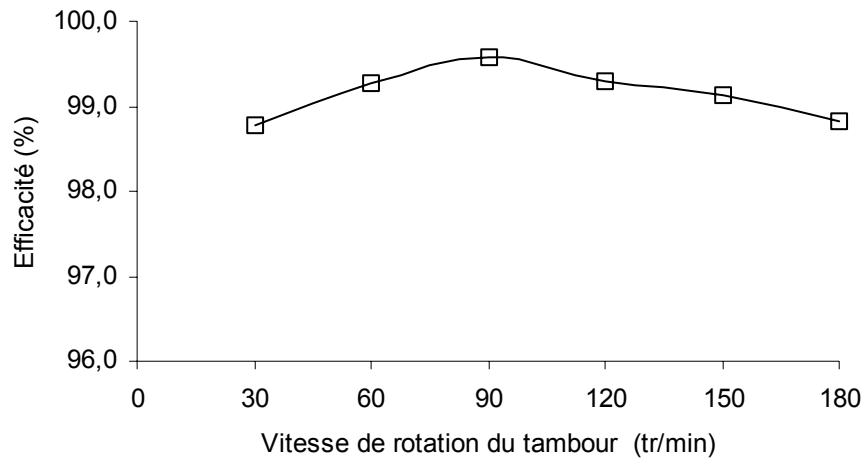


Figure IV.9 Influence de la vitesse de rotation du tambour sur l'efficacité d'épuration.

De ce fait, afin d'assurer une efficacité maximale, on a toujours travaillé à une vitesse de rotation de 90 tr/min pendant 40 min. Pour ce dispositif, on a aussi déterminé le profil d'efficacité en fonction du taux de congélation. Dans ce cas, on a utilisé des solutions de concentration initiale de 500 et 1000 ppm en NaCl. La Figure IV.10 montre l'évolution de l'efficacité de la congélation de ces deux solutions en fonction du taux de congélation R_F .

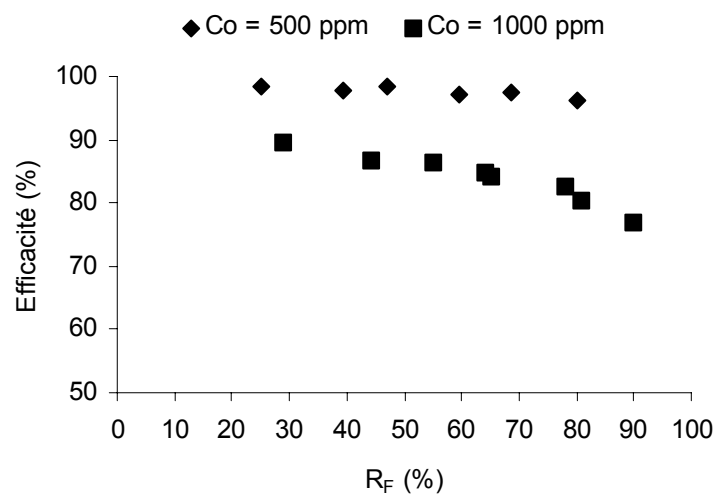


Figure IV.10 Efficacité de traitement en fonction du taux de congélation pour différentes concentrations en NaCl.

Pour chaque solution testée, la courbe d'évolution de l'efficacité du traitement peut être divisée en deux zones : une première zone de $R_F = 0$ à $R_F = 80\%$ où l'efficacité est presque constante et une seconde zone au-delà de $R_F = 80\%$ où l'efficacité chute rapidement. La première zone correspond à un rejet total de l'impureté dans le liquide. L'efficacité de séparation est proche de 100% pour des basses concentrations en accord avec le diagramme de phases.

En ce qui concerne la seconde zone, la phase solide piège du sel et $C_S \neq 0$. La seconde zone est en désaccord avec le diagramme de phase. On a donc choisi la gamme de taux de congélation inférieure à 80% comme représentative du phénomène d'épuration.

IV.3.3.2 Formation de la couche de glace

Afin de connaître la vitesse de formation de la couche de glace, on a fait des essais en utilisant les conditions que l'on avait trouvées comme optimales auparavant. Cette fois-ci, on a utilisé de l'eau pure puisque Lorain (2000) a montré que la cinétique de formation est seulement fonction du temps de congélation et non de la concentration en impuretés de la solution. On l'a fait congeler et on a mesuré l'épaisseur de celle-ci toutes les quatre minutes à l'aide d'un pied à coulisse spécifique. L'évolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps de congélation est montré sur la Figure IV.11.

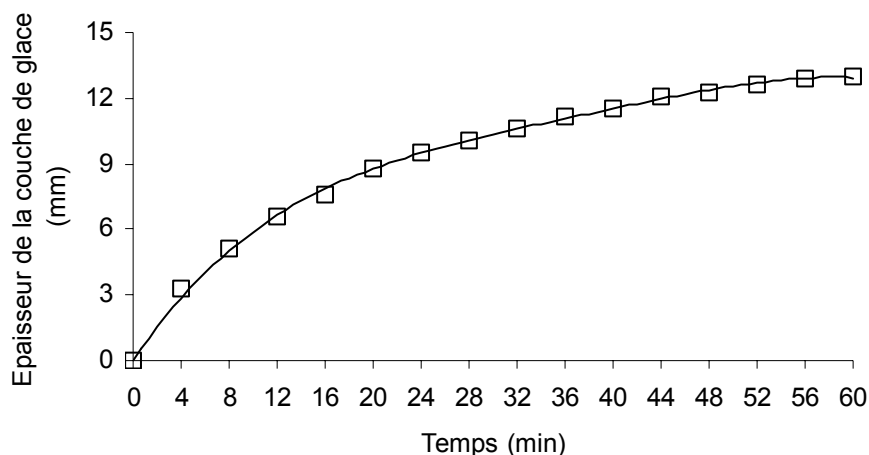


Figure IV.11 Evolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction du temps de congélation : conditions expérimentales.

Afin de modéliser l'évolution de la masse de glace formée en fonction du temps il faut réaliser un bilan énergétique sur un élément de surface. Un élément plan de la surface est présenté sur la Figure IV.12.

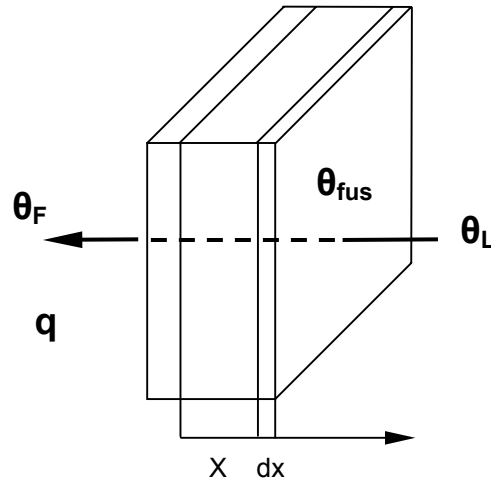


Figure IV.12 Schéma de l'élément de surface considéré pour le calcul de l'évolution de la masse de glace formée.

L'épaisseur de la couche formée sur la surface froide est notée x . La température du liquide frigorigène est notée θ_F , elle est constante pendant toute la manipulation et égale à -7°C . La température de l'eau à traiter, notée θ_L , est constante et égale à 0°C .

La loi de Fourier donne l'expression du flux d'énergie thermique (q) évacué du front froid :

$$q = -K \cdot A \frac{d\theta}{dx} \quad [\text{IV.4}]$$

Avec : K = Conductivité thermique de la couche de glace ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 A = Surface d'échange (m)

Après intégration :

$$q = \frac{K \cdot A (\theta_{fus} - \theta_F)}{x} \quad [\text{IV.5}]$$

q est exprimé en Watt, pour avoir son expression en joule il faut prendre en compte l'intervalle de temps dt pour obtenir dx :

$$q_t = \frac{K \cdot A(\theta_{fus} - \theta_F)}{x} dt \quad [IV.6]$$

q_t correspond à une quantité d'énergie qui sert à abaisser la température de l'élément de volume dV ($dV = Adx$) de la température du liquide θ_L jusqu'à la température θ_{fus} et ensuite à congeler cet élément de volume dV .

$$q_t = [L_{fus} + C_p(\theta_L - \theta_{fus})] \cdot \rho \cdot Adx \quad [IV.7]$$

Avec L_{fus} = Chaleur latente de fusion du liquide $(J \cdot kg^{-1})$

C_p = Chaleur spécifique à pression constante $(J \cdot kg^{-1} K^{-1})$

Dans toutes nos expériences, les eaux à traiter sont conditionnées avant chaque essai entre 1 et 2°C. La dépense énergétique pour abaisser la température du liquide θ_L à la température de congélation θ_{fus} (environ 0°C d'après le diagramme de changement de phase) est négligeable devant la dépense énergétique nécessaire au changement de phase. L'équation IV.7 peut être simplifiée et elle devient :

$$q_t = L_{fus} \cdot \rho \cdot Adx \quad [IV.8]$$

En égalant IV.6 et IV.8 :

$$L_{fus} \cdot \rho \cdot Adx = \frac{K \cdot A(\theta_{fus} - \theta_F)}{x} dt \quad [IV.9]$$

C'est-à-dire :

$$x \cdot dx = \frac{K \cdot A(\theta_{fus} - \theta_F)}{\rho \cdot L_{fus}} dt \quad [IV.10]$$

Après intégration et pour la condition initiale à $t = 0$, $x = 0$:

$$x = \sqrt{\frac{2 \cdot K(\theta_{fus} - \theta_F)}{\rho \cdot L_{fus}} t} \quad [IV.11]$$

Nous pouvons donc constater que l'épaisseur de glace formée est seulement fonction de la racine carrée du temps.

Nous avons appliqué la formule IV.11 aux conditions opératoires utilisées pour obtenir le graphe de la Figure IV.11, à savoir,

$$K = 2,218 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\theta_F = -7^\circ\text{C}$$

$$\rho = 917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$L_{\text{fus}} = 330\,000 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Nous avons calculé l'épaisseur de la couche de glace à des temps de congélation différents, et nous avons comparé les résultats théoriques aux résultats expérimentaux afin de vérifier la validité du modèle obtenu. L'ensemble de résultats est présenté sur la Figure IV.13.

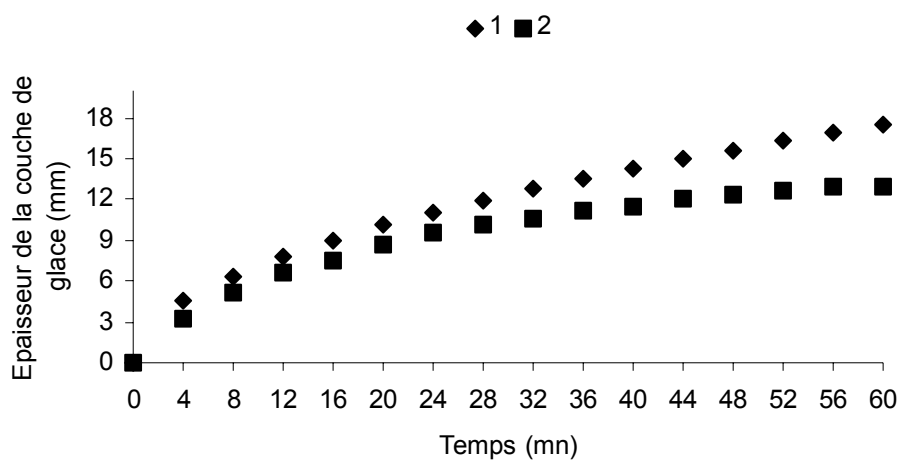


Figure IV.13 Evolution de l'épaisseur de la couche de glace (1) résultats théoriques et (2) résultats expérimentaux.

On peut observer que, même si les résultats théoriques sont assez proches des résultats expérimentaux, il existe une différence qui augmente au fur et à mesure que le temps de congélation augmente. Ceci est dû au fait que le modèle développé suppose une croissance infinie de la couche de glace avec le temps et en réalité celle-ci présente une limite de croissance due à son effet isolant qui augmente avec

l'épaisseur de celle-ci, en limitant le transfert de chaleur entre le cylindre et l'eau à traiter.

A partir de la position du front de glace x , la masse de glace produite peut être exprimée en considérant une masse volumique de la couche constante ρ et la surface d'échange constante, notée A_B :

$$\dot{m} = \rho \cdot A_B \cdot x \quad [IV.12]$$

Avec ρ_{glace} = masse volumique de la couche de glace

A_B = surface d'échange

En combinant l'équation IV.11 et IV.12, on peut exprimer la masse de glace formée en fonction du temps.

$$\dot{m} = \rho_{\text{glace}} \cdot A_B \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot K(\theta_{\text{fus}} - \theta_F)}{\rho \cdot L_{\text{fus}}}} t \quad [IV.13]$$

Cette expression nous permet de calculer la quantité de glace produite en fonction du temps et de la température du liquide frigorigène.

IV.3.3.3 Inclusion d'impuretés

D'après Ulrich (1996) l'inclusion d'impuretés dans la phase solide lors d'une cristallisation en couche sur paroi froide peut intervenir lors des trois étapes de formation de la couche, comme le montre la Figure IV. 14.

1. Pendant la nucléation, en raison d'une surfusion trop importante : la solution est alors de diminuer la température de la surface du tambour.
2. Pendant la croissance de la couche : vitesse de croissance trop forte.
3. Lors de la séparation des deux phases, risque d'entraînement de liquide résiduel à la surface de la couche de glace.

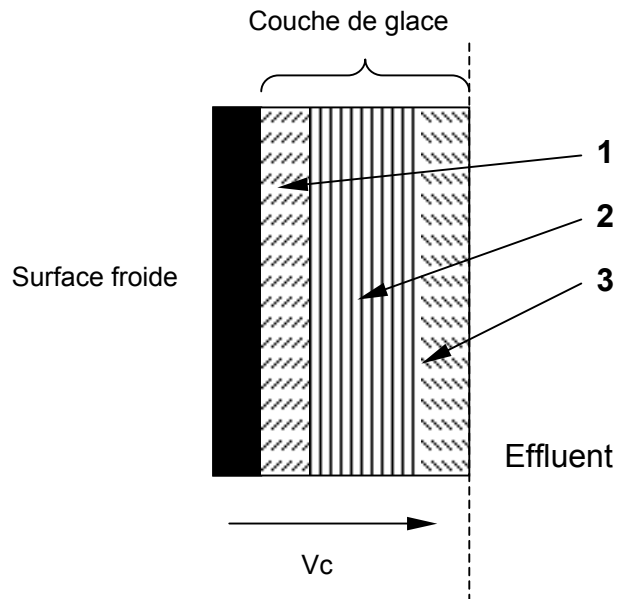


Figure IV.14 Origines de la pollution lors d'une cristallisation en couche sur paroi froide.

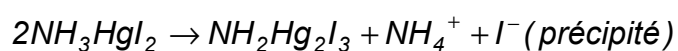
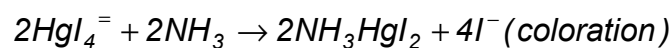
IV.4 MOYENS ANALYTIQUES

IV.4.1 Analyses des nitrates et phosphates

Puisque l'on a utilisé des sels de nitrate d'ammonium et de phosphate d'ammonium dans nos expériences, afin de simplifier le dosage des nitrates et des phosphates, on a analysé plutôt la teneur en ions ammonium dans chaque cas, et on a donc calculé la quantité de nitrate ou de phosphate correspondante par une relation stœchiométrique.

Le dosage des ions ammonium se fait grâce au réactif de Nessler. Cette méthode est une méthode colorimétrique. Le réactif de Nessler (iodo-mercure de potassium alcalin) est décomposé en présence d'ions ammonium en un composé (iodure de dimercuriammonium) de coloration variant du rouge-orange à brun.

Les réactions de principe sont :



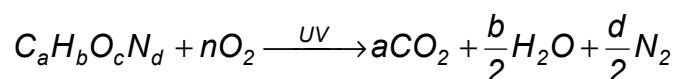
La réaction se fait en milieu basique (réactif de Nessler), et on ajoute du tartrate double de potassium et de sodium pour retarder l'apparition du précipité.

IV.4.2 Analyse des détergents anioniques

Pour le dosage des détergents anioniques on a utilisé la méthode au bleu de méthylène. La méthode utilisée repose sur la formation de complexes extractibles par un solvant organique (chloroforme); elle est basée sur le dosage spectrophotométrique d'un complexe : agents de surface-bleu de méthylène. Elle ne permet de doser que les agents de surface anioniques ayant au moins cinq atomes de carbone et s'adresse particulièrement à ceux de type sulfonate et sulfate. Elle est sensible à de nombreuses interférences (sulfures, sulfates, thiocyanates, substances organiques diverses, protéines, etc).

IV.4.3 Analyse du Carbone Organique Total

La mesure du carbone organique total (NF T 90102) est réalisée par la minéralisation du carbone organique par oxydation chimique sous UV. La réaction de minéralisation est la suivante :



Les mesures ont été faites sur un COT mètre BIORITECH 700. Le principe de la mesure est présenté sur la Figure IV.15.

Les besoins en oxygène sont assurés par une solution de persulfate de potassium (40 g/l), appelée réactant, qui est pompée en continu à partir d'un réservoir extérieur et introduit au fond du réacteur UV. Le réacteur a un volume constant, le liquide excédentaire est pompé dans un réservoir à déchets.

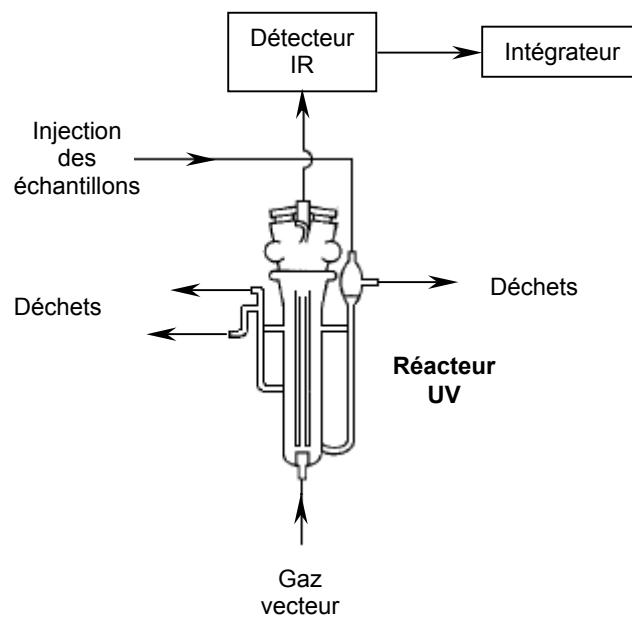


Figure IV.15 Principe de la mesure du COT.

Le réacteur liquide est continuellement alimenté par un flux de gaz vecteur, oxygène pur, qui est ensuite dirigé vers le détecteur Infra Rouge. L'échantillon est injecté dans le port d'injection et transporté par le réactant dans le réacteur UV. L'oxydation des composés organiques s'effectue rapidement et le dioxyde de carbone libéré est dirigé vers le détecteur IR par le gaz vecteur. Le détecteur IR produit un signal électrique qui est intégré. Une procédure d'étalonnage préalable permet de relier l'aire du pic à une concentration en ppm de carbone organique total. On obtient ainsi par lecture directe la valeur de la concentration en carbone organique total de l'eau exprimée en ppm de COT.

IV.4.4 Mesure de la turbidité

Pour le dosage des substances insolubles (bentonite), on a utilisé la turbidité, qui correspond à la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de particules en suspension. Elle se mesure en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon à tester. La turbidité est déterminée en mesurant la lumière qui est diffusée par les particules en suspension.

Les mesures de turbidité ont été faites sur un turbidimètre Hach 2100N. La gamme utilisée est 0-1000 unités NTU.

IV.4.5 Analyse des pesticides

Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire Départemental de L'Eau de Toulouse car nous ne disposons pas des moyens nécessaires pour sa réalisation.

IV.4.6 Analyse du cuivre

Du fait que l'on a utilisé pour ces essais une solution de sulfate de cuivre, laquelle possède une coloration bleue caractéristique, la concentration des solutions de cuivre a été déterminée par dosage colorimétrique.

La spectrophotométrie visible mesure les variations d'intensité d'un faisceau lumineux lors de la traversée d'une substance colorée. La couleur d'une substance (domaine du "visible") correspond à la teinte "complémentaire" de celle des radiations absorbées.

A une λ (longueur d'onde) donnée, le nombre de photons absorbés dépend de l'espèce chimique en solution qui absorbe, de sa concentration (C) et de l'épaisseur (l) de solution traversée par le faisceau incident.

En 1850 Beer, reprenant les travaux de Lambert a proposé le modèle de description suivant de l'absorption lumineuse par une espèce chimique en solution peu concentrée:

$$\log (I_{0\lambda} / I_{\lambda}) = \varepsilon_{\lambda} l C$$

où ε_{λ} est un coefficient caractéristique de la substance, appelé coefficient d'extinction moléculaire et où le log est en base 10.

Le spectrophotomètre est constitué (Figure IV.16) :

- d'une source lumineuse polychromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène)
- d'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche. La sélection se fait à l'aide d'une fente.
- d'une cuve contenant un échantillon de solution de l'espèce colorée que l'on étudie
- d'une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit
- d'un détecteur électronique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

L'affichage est donnée :

- en pourcentage de transmission $T \% = I / I_0 \times 100$
- en absorbance A (ou densité optique DO) $A = \log (I_0 / I)$

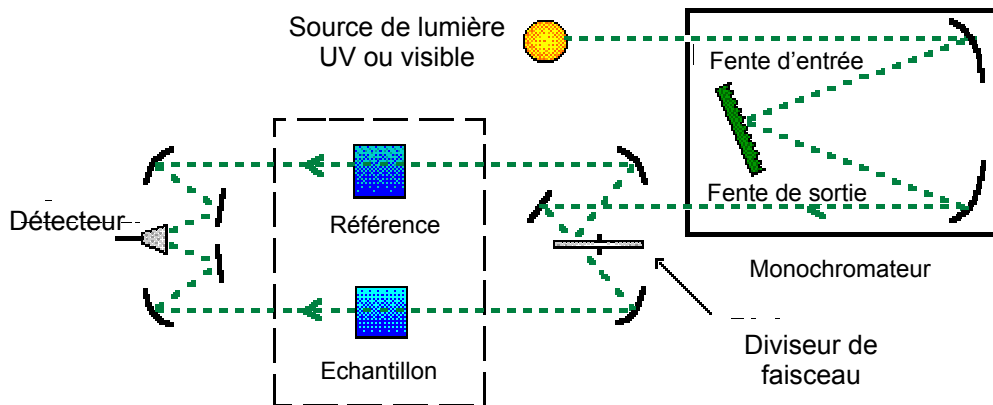


Figure IV.16 Eléments constituant un spectrophotomètre U.V./visible.

Connaissant le spectre d'absorption d'une espèce chimique, on peut mesurer, à l'une de ces longueurs d'onde, les variations d'intensité d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur de solutions de concentrations diverses. Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $A = f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée (à λ et l constantes), en effectuant les mesures de A pour diverses concentrations. Cette courbe est une courbe

d'étalonnage. La courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance et report sur la courbe $A = f(C)$ (analyse quantitative).

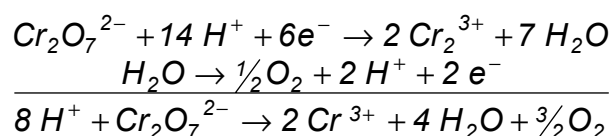
IV.4.7 Mesure de la conductivité électrique

La concentration des solutions salines a été mesurée par conductivité. La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. La mesure est basée sur le principe du pont de Wheastone, en utilisant comme appareil de zéro un galvanomètre. La cellule de conductimétrie (platine + noir de platine) constitue l'une des branches du pont. Après le déséquilibre introduit lors de la mesure, on rééquilibre le pont avec des résistances étalons. L'appareillage est constitué d'une sonde WTW TetraCon® et d'un analyseur LF 538.

IV.4.8 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène, en mg O_2/l , consommée par les matières oxydables dans les conditions de l'essai (fixé par les normes).

Parmi les oxydants chimiques proposés : permanganate de potassium, sulfate cérique, bichromate de potassium, ce dernier conduit à des oxydations plus importantes. La réaction se fait en milieu acide, en présence de catalyseur (Ag_2SO_4) et sous ébullition à reflux total. En milieu acide, les matières organiques sont oxydées par le bichromate de potassium qui dans le même temps est réduit. Le bichromate est mis en excès, et on procède à un dosage en retour par le sel de Mohr. La réaction de réduction du bichromate est la suivante :



Chapitre V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1 INTRODUCTION

Après avoir testé les deux appareillages de congélation dont nous disposons au laboratoire, nous avons souhaité nous placer dans les conditions expérimentales le plus simples possibles pour lesquelles il est aisé d'avoir accès par le calcul aux paramètres hydrodynamiques c'est à dire le champs des vecteurs vitesse, le nombre de Reynolds, etc. Nous avons donc choisi le dispositif de tambour de type Couette pour la réalisation de toutes nos expériences.

Après les chapitres précédents qui présentent le contexte de cette étude, le principe de la technique de traitement des effluents par congélation proposée et les divers éléments de nature expérimentale spécifiques à l'étude, ce chapitre rassemble et commente l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus. Il est structuré en trois parties :

1. La première partie étudie les potentialités d'élimination de divers polluants difficiles à éliminer par congélation. Il s'agit d'expériences qui ont pour but de montrer la faisabilité et l'efficacité de la technique de traitement proposée ainsi que l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration du polluant.
2. La deuxième partie comprend des essais relatifs au dessalement de l'eau de mer. Ils visent à apprécier les potentialités et les limites de la technique pour la comparer avec les méthodes utilisées actuellement.

3. Dans la dernière partie de ce chapitre, on a testé les potentialités d'application de la congélation de traitement développée dans le traitement d'eaux résiduaires complexes, notamment des eaux résiduaires de l'industrie textile et de l'industrie pétrolière. Ces tests préliminaires ayant pour objectif la validation technique et industrielle de la méthodologie de traitement proposée.

V.2 ELIMINATION DE DIFFERENTS POLLUANTS

Afin de tester la technique de congélation pour l'élimination de polluants spécifiques des eaux résiduaires et représentatifs des trois catégories d'eaux usées, à savoir : polluants à l'état soluble, polluants de type MES et polluants non soluble émulsionnés, on a préparé des eaux résiduaires synthétiques en essayant ainsi de couvrir toute la gamme de polluants trouvés dans les eaux résiduaires urbaines et industrielles. Chacune des eaux résiduaires synthétiques a été congelée en utilisant les conditions opératoires mentionnées dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

V.2.1 Eaux synthétiques polluées en nitrates

Dix solutions de nitrate d'ammonium ont été préparées dont les concentrations varient de 100 jusqu'à 5000 ppm. On a suivi le protocole expérimental et la teneur en nitrates a été déterminée dans la phase glace après liquéfaction (cf. IV.4.1). La Figure V.1 traduit le profil de concentration en nitrates de la phase glace, et l'évolution de l'efficacité de la congélation en fonction de la concentration initiale en nitrate de l'eau traitée. Sur cette figure on peut observer que pour les concentrations initiales inférieures à 500 ppm l'élimination est presque totale et qu'à partir de 2000 ppm la glace devient plus polluée. Cette pollution résiduelle varie proportionnellement à la concentration initiale en nitrates. L'efficacité de séparation est proche de 100% pour de faibles concentrations en nitrates puis diminue légèrement lorsque la concentration augmente.

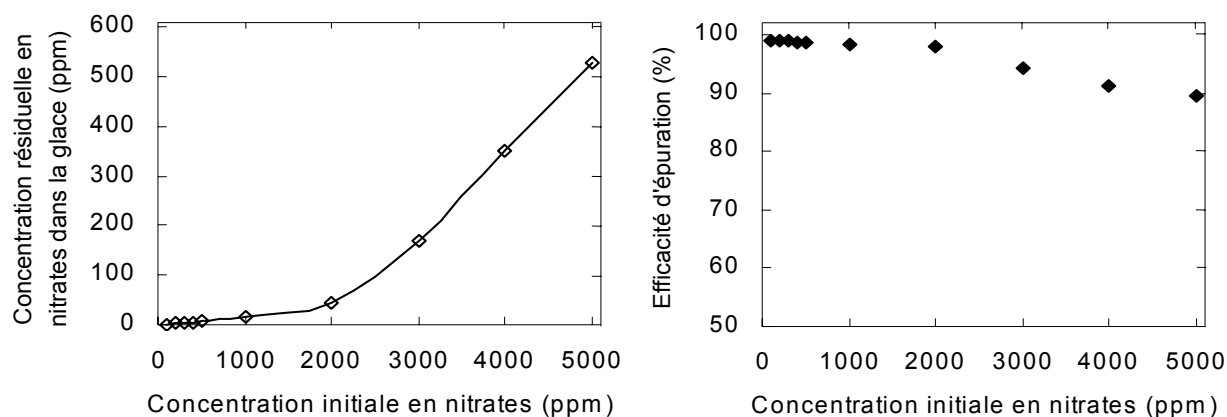


Figure V.1 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des nitrates.

Ces résultats sont tout à fait encourageants, puisque la teneur en nitrates des eaux résiduaires est de seulement quelques centaines de ppm, et nous avons obtenu pour la solution la plus concentrée une efficacité d'élimination supérieure à 89%. Il est important de noter que l'aspect visuel du glaçon est parfaitement transparent dans tous les cas, comme le montre la Figure V.2.



Figure V.2 Aspect visuel du glaçon obtenu lors des essais d'élimination des nitrates.

V.2.2 Eaux synthétiques polluées en phosphates

Pour cette série d'essais, on a aussi préparé des solutions synthétiques de phosphate d'ammonium dont la gamme de concentration testée est aussi 100 à 5000 ppm. La Figure V.3 nous permet de constater qu'à basses concentrations, la teneur résiduelle en phosphates dans la phase glace est de seulement quelques ppm (cf.IV.4.1), et l'efficacité d'épuration est toujours proche de 100%. Cependant, au fur et à mesure que la concentration initiale en phosphate augmente, à partir de 2000 ppm la phase glace « se pollue » de plus en plus et l'efficacité d'épuration diminue sensiblement. On peut observer que même si les deux polluants nitrate et phosphate présentent un comportement similaire (les deux graphes sont identiques), l'échelle de concentration dans la phase glace est très différente. Néanmoins, on peut observer que l'efficacité reste toujours acceptable même à une concentration initiale de 2500 ppm. L'efficacité d'épuration est de 85%, ce qui représente une teneur très élevée, rarement trouvée dans les eaux résiduaires.

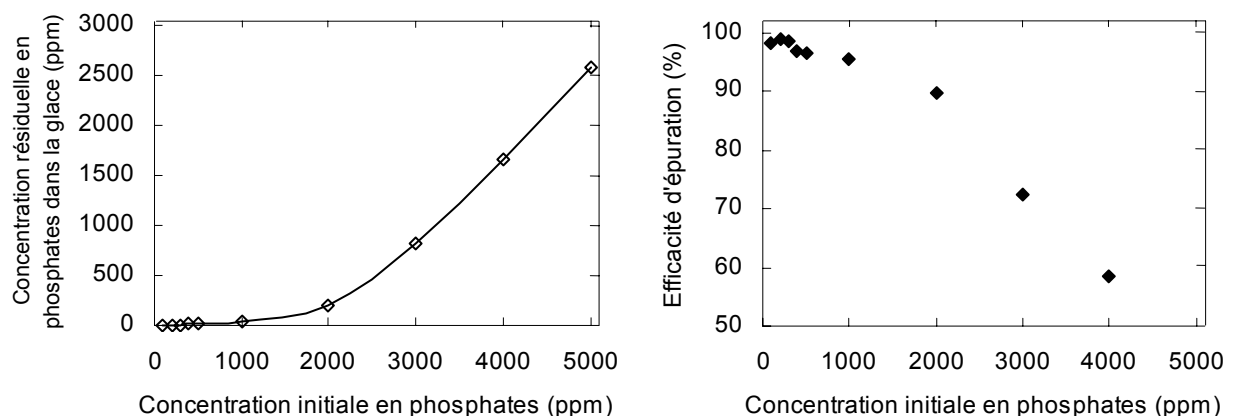


Figure V.3 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des phosphates.

V.2.3 Eaux synthétiques polluées par des détergents

Ces essais ont été réalisés avec une solution de détergent liquide commercial contenant principalement des surfactants de type anionique. De la même façon, on a préparé dix solutions contenant de 100 à 5000 ppm en surfactant anionique. Le dosage a été réalisé avec la méthode au bleu de méthylène (cf. IV.4.2). On peut observer sur la Figure IV.4 l'évolution de la concentration du détergent dans la phase

glace, laquelle est presque négligeable jusqu'à 1000 ppm. De 2000 à 3000 ppm on observe une relation linéaire entre la concentration initiale et la concentration résiduelle de la phase glace. Cette concentration résiduelle atteint son maximum autour de 3000 ppm et reste ensuite constante jusqu'à 5000 ppm. On peut donc constater que même à concentrations élevées comme 5000 ppm, une bonne épuration est obtenue, et l'efficacité d'épuration supérieure à 95% est tout à fait acceptable. Il est intéressant de noter que même pour des polluants à activité interfaciale comme les détergents testés, le rendement d'épuration est vraiment exceptionnel et toujours proche de 100%.

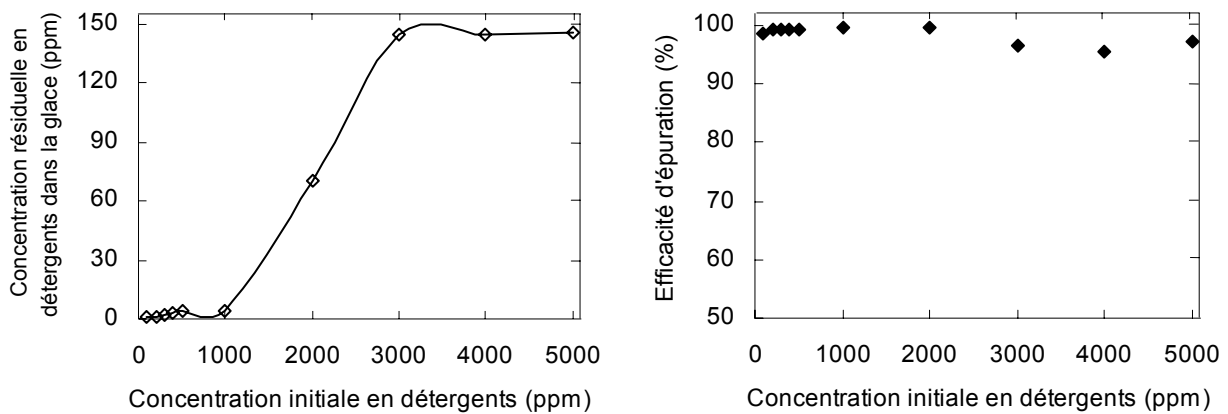


Figure V.4 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des détergents.

V.2.4 Eaux synthétiques polluées par des phénols

Ces essais ont démontré que la congélation peut être utilisée aussi pour l'élimination de composés organiques de type phénolique présents notamment dans les eaux résiduaires de l'industrie pétrolière. En effet, après avoir testé la technique de congélation sur des solutions synthétiques de phénol dont la teneur variait toujours de 100 à 5000 ppm, on peut constater que l'épuration est presque totale même pour des concentrations initiales en phénol très élevées (cf. IV.4.3). La Figure V.5 caractérise les performances d'épuration remarquables observées au cours de ces essais. En effet, même pour des concentrations initiales en phénol très élevées de 5000 ppm la concentration résiduelle dans le glaçon obtenue est inférieure à 60 ppm. Ceci se traduit par une efficacité d'épuration proche de 99%.

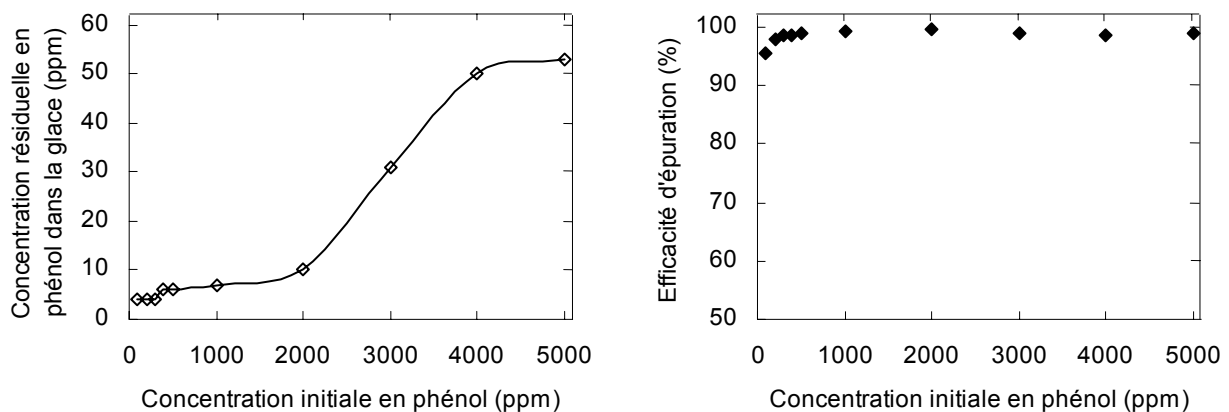


Figure V.5 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des phénols.

V.2.5 Eaux synthétiques polluées par des alcools

Les essais pour l'élimination d'alcools ont été effectués en utilisant des solutions synthétiques d'éthanol, dont le dosage a été réalisé par la méthode du COT (cf. IV.4.3). La gamme de concentrations initiales étant toujours la même, la Figure V.6 montre les résultats obtenus dans cette série d'expériences. On peut noter sur cette figure que de 100 à 1000 ppm l'élimination est presque totale, surtout entre 100 et 500 ppm où la phase glace contient seulement quelques ppm d'éthanol. A partir de 1000 et jusqu'à la limite testée (5000 ppm) l'évolution de la concentration résiduelle dans le glaçon s'avère linéaire (cf. Figure V.6). Quant à l'efficacité, les valeurs sont comprises entre 97,9% pour la solution la moins concentrée et 84,2% pour la plus concentrée.

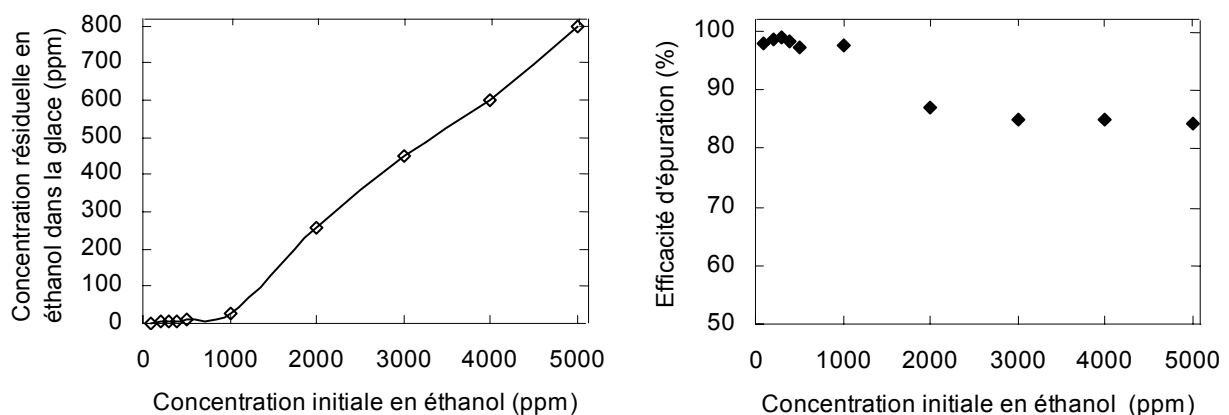


Figure V.6 Evolution de la concentration de la glace solide et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de l'éthanol.

On observe donc que la polarité de la molécule d'éthanol affecte sensiblement l'efficacité d'élimination au fur et à mesure que la concentration initiale augmente.

V.2.6 Eaux synthétiques polluées par des substances humiques

En vue de trouver une solution à la problématique que ces substances représentent dans des pays comme le Canada, où l'eau du robinet est parfois jaune à cause des substances humiques, des essais avec des acides humiques ont été effectués en utilisant toujours la même gamme de concentrations initiales. Nous avons été surpris des résultats obtenus puisque ceux-ci représentent l'application la plus efficace de la technique quant aux composés testés. L'élimination est totale pour les concentrations les plus basses, et pour celles plus élevées on n'a trouvé que quelques traces (cf. IV.4.3). La Figure V.7 montre que dans tous les essais l'efficacité est proche de 100%. Ceci représente une application potentielle très intéressante.

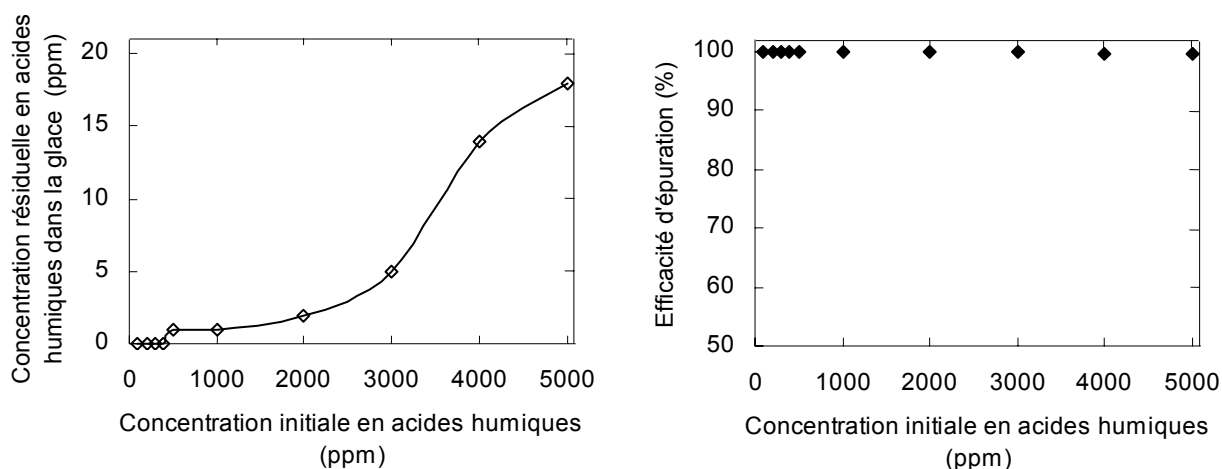


Figure V.7 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination des acides humiques.

V.2.7 Eaux synthétiques polluées par des substances insolubles

Afin de comparer notre technique avec la coagulation-floculation, procédé physico-chimique de base pour l'élimination des particules en suspension responsables de la turbidité de l'eau dans les filières d'eaux potables, on a réalisé des essais en utilisant la bentonite comme polluant modèle de suspension solide

colloïdale. Comme précédemment, on a préparé des solutions de bentonite dans la gamme de concentration de 100 à 5000 ppm. Après avoir effectué les expériences, on a constaté que même si la bentonite n'est pas intégrée dans le réseau cristallin, elle adhère à la surface externe de la glace. Cette remarque permet de bien illustrer les phénomènes mis en jeu dans la formation de la couche de glace et le rejet des polluants. En effet, Casses et Azouni (1995) ont montré que le rejet de ces particules ou plutôt leur non-incorporation au glaçon nécessite un renouvellement de liquide dans l'espace situé entre la particule et le front de glace avançant, évitant ainsi l'adhésion de celle-ci. Ils ont mesuré expérimentalement les vitesses critiques et ont conclu que les paramètres qui influencent essentiellement cette vitesse pour un type de particule donnée sont : le rayon de la particule, r et la distance de la particule à la paroi, h . La Figure V.8 illustre la couche de glace obtenue lors de ces essais. On peut observer à gauche la couche de glace initiale et à droite la couche de glace rincée sur la moitié de la surface. On constate donc bien ce phénomène d'adhésion de la bentonite à la surface de la couche de glace.



Figure V.8 Couche de glace obtenue lors des essais avec la bentonite. A gauche : couche de glace initiale, et à droite : couche de glace rincée sur la moitié droite de la surface.

L'évolution de la concentration résiduelle de bentonite dans la glace (cf. IV.4.4), ainsi que de l'efficacité d'épuration sont rassemblées sur la Figure V.9.

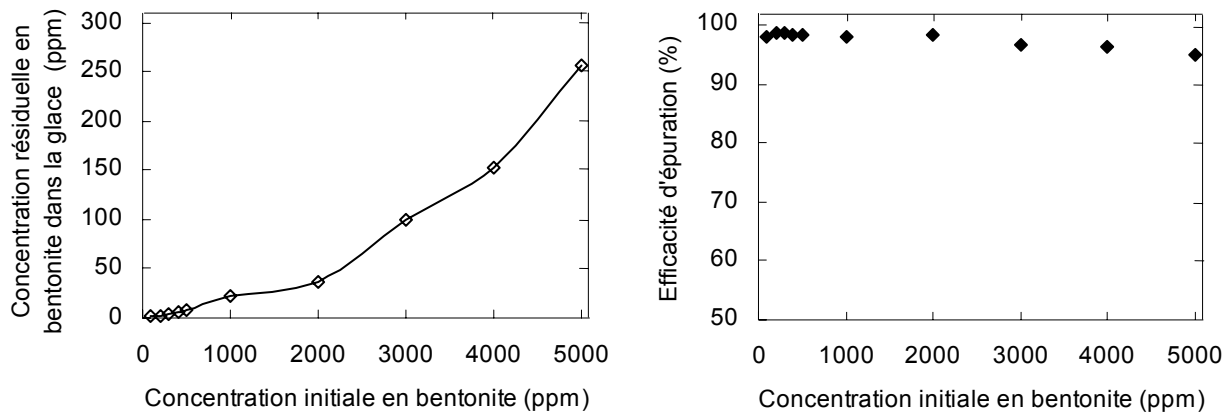


Figure V.9 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de bentonite.

On peut observer que la distribution de la bentonite dans la glace présente un comportement relativement constant. La pollution de la glace augmente linéairement au fur et à mesure que la solution initiale est plus concentrée. Toutefois, les valeurs sont très acceptables tant pour les basses que pour les hautes concentrations. Ces essais montrent que les efficacités d'élimination de bentonite sont toujours supérieures à 94%.

V.2.8 Eaux synthétiques polluées par de l'huile de coupe

L'émulsion utilisée est obtenue par dilution de l'huile de coupe Sarelf ABS ELF à une teneur de 3,6%. L'émulsion présente un aspect laiteux caractéristique. Elle est constituée de très fines gouttelettes d'huile dont le diamètre est inférieur à 5 microns. Dans ce cas également, on a préparé des émulsions dont la teneur varie de 100 à 5000 ppm. On peut noter sur la Figure V.10 que la technique de congélation est très performante entre 100 et 1000 ppm, la teneur en huile de coupe de la glace formée ne dépasse pas les 100 ppm (cf. IV.4.3). Pour des concentrations plus élevées, la phase glace présente un niveau de pollution plus important, qui augmente proportionnellement en fonction de la concentration initiale, et l'efficacité d'épuration diminue sensiblement. Il est à remarquer que pour les fortes concentrations, la glace

obtenue présente un aspect laiteux, et qu'une pellicule blanchâtre apparaît à la surface du glaçon.

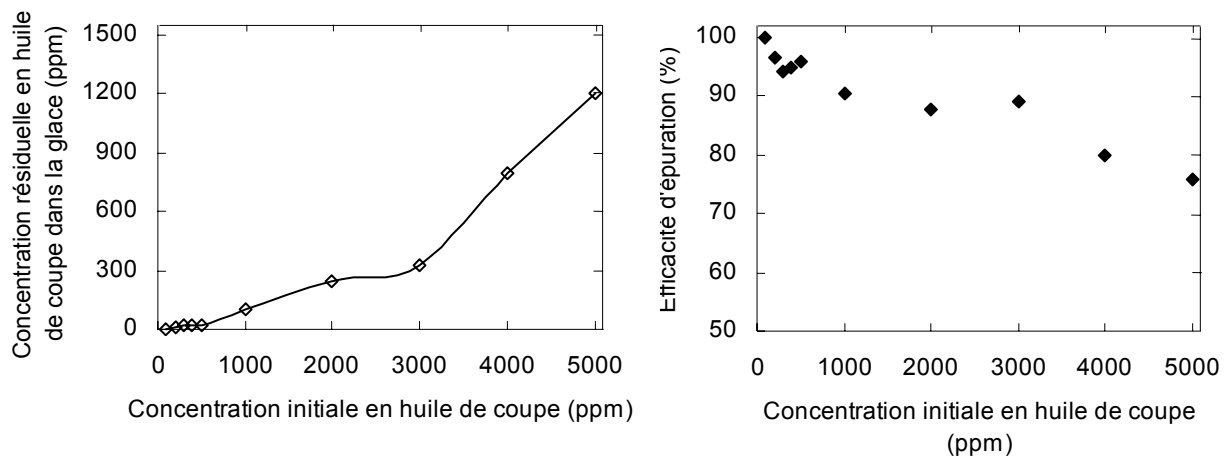


Figure V.10 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de l'huile de coupe.

V.2.9 Eaux synthétiques polluées par des métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants particulièrement toxiques qui sont susceptibles de s'incorporer à la biomasse dont ils perturbent le système enzymatique. L'importance de la pollution des fleuves par les métaux lourds est bien connue pour certains d'entre eux, comme l'Amazone polluée notamment par le mercure. Nous avons donc voulu dans le cadre de ce travail étudier les potentialités de la congélation pour l'élimination de ces composés particulièrement toxiques. Au niveau de la toxicité, tous les métaux lourds étant sensiblement voisins, on a choisi le cuivre comme polluant modèle pour réaliser nos essais du fait de sa facilité de dosage (cf. IV.4.6). Des solutions de sulfate de cuivre ont été préparées, toujours dans la gamme de concentration utilisée, c'est-à-dire, de 100 à 5000 ppm.

En observant la Figure V.11, on peut constater que l'élimination de cuivre présente des résultats très spécifiques. A partir de 1000 ppm la concentration en cuivre de la phase glace présente des niveaux de concentration très élevés et l'efficacité d'épuration chute au-dessous de 50%. Cependant, pour les faibles concentrations on obtient des rendements d'épuration très acceptables. On peut

penser que l'effet de solvatation du cation cuivre est la cause de la faible séparation observée pour les solutions concentrées.

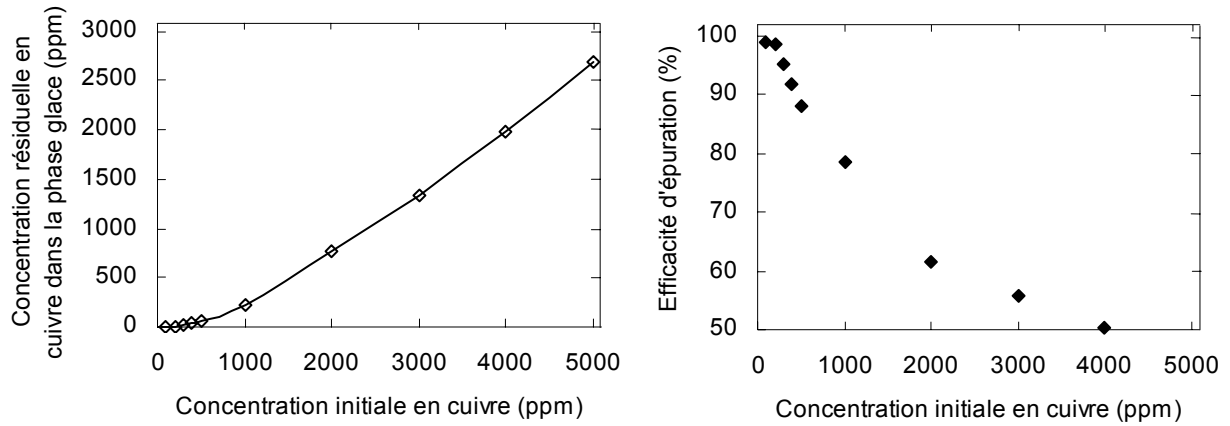


Figure V.11 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination de cuivre.

V.3 RESUME DES RESULTATS OBTENUS

Afin de faire une étude comparative de l'ensemble de résultats obtenus lors de nos expériences avec les différents polluants, la Figure V.12 montre l'évolution de la concentration de chacun d'eux dans la glace en fonction de la concentration initiale dans l'eau traitée.

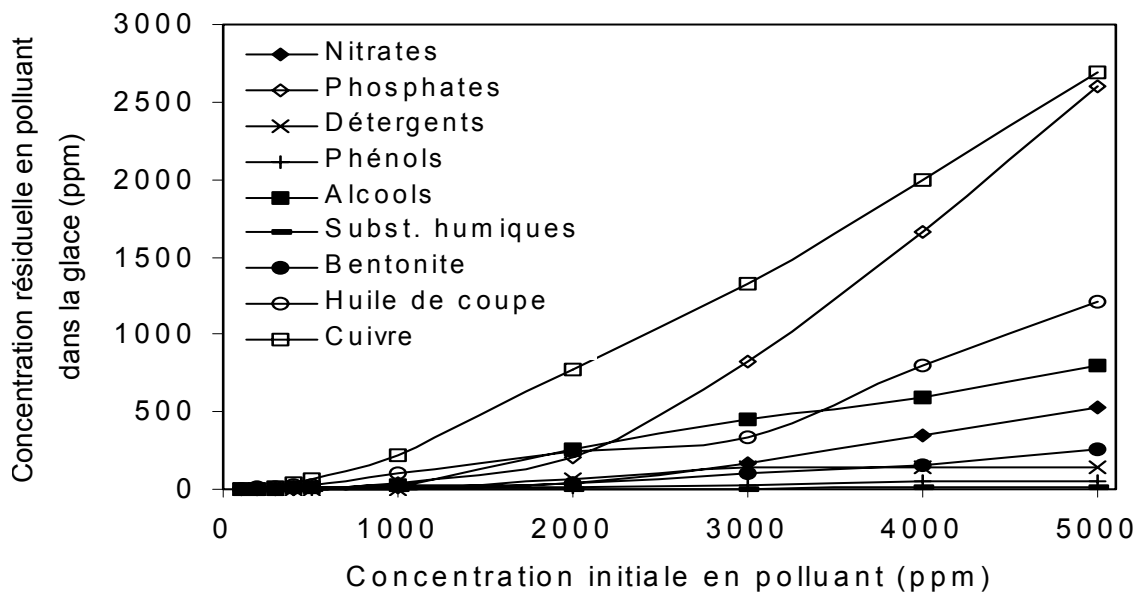


Figure V.12 Evolution de la concentration de la phase glace en fonction de la concentration initiale pour l'ensemble des polluants testés.

Le Tableau V.1 quant à lui résume les rendements de séparation obtenus pour chacun des types de polluants potentiels choisis.

Tableau V.1 Evolution de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'ensemble des polluants testés.

Polluant	Concentration initiale (ppm)									
	100	200	300	400	500	1000	2000	3000	4000	5000
Nitrates	98,8	98,8	98,8	98,8	98,7	98,2	97,8	94,3	91,2	89,4
Phosphates	98,4	99,0	98,7	96,9	96,7	95,7	89,8	72,5	58,6	48,0
Détergents	98,5	99,3	99,4	99,2	99,3	99,6	99,6	96,5	95,4	97,0
Phénols	95,5	97,8	98,7	98,4	98,8	99,3	99,5	98,9	98,7	98,9
Ethanol	97,9	98,7	98,9	98,1	97,3	97,5	87,1	85,0	85,0	84,2
Acides humiques	100	100	100	100	99,8	99,9	99,9	99,8	99,6	99,6
Bentonite	98,0	98,5	98,7	98,2	98,2	97,8	98,1	96,7	96,2	94,9
Huile de coupe	100	96,7	94,0	94,7	95,8	90,3	87,8	88,9	80,0	75,9
Cuivre	99,0	98,5	95,3	91,7	88,2	78,4	61,6	55,6	50,2	46,2

Les résultats obtenus lors de ces essais nous ont permis de déduire que, bien que la congélation semble être adaptée à toutes les pollutions solubles et non solubles (même non biodégradables et toxiques), elle se comporte de manière différente selon le type de polluant pour les mêmes conditions opératoires, surtout à des concentrations supérieures à 1000 ppm. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les polluants testés présentent des polarités différentes. En effet, comme on l'a vu précédemment, la glace ne co-cristallise avec aucune autre substance sauf l'acide fluorhydrique et l'ammoniaque (Lorain, 2000). Cette pollution résiduelle observée avec certains polluants polaires est lié au fait que toute molécule polaire peut interagir avec une autre molécule polaire, ce qui est le cas de l'eau. Lorsque deux molécules polaires sont proches, elles ont d'abord tendance à s'orienter l'une par rapport à l'autre en plaçant leurs moments dipolaires en opposition (comme lorsqu'on approche des aimants à deux pôles). Il s'ensuit une interaction électrostatique entre dipôles opposés, qui attire les molécules l'une vers l'autre. Dans des conditions favorables d'orientation peuvent ensuite se former des liaisons hydrogène (cf. II.4). De telles liaisons hydrogène interviennent chaque fois qu'un atome d'hydrogène est lié à un atome électronégatif et se trouve à proximité d'un autre atome électronégatif d'une autre molécule (en biologie il s'agit essentiellement

de l'oxygène et de l'azote). De ce fait, il se trouve que plus le polluant testé est polaire, plus la phase glace cristallisée sera polluée. Ainsi, on constate sur la Figure V.12 que l'épuration la plus faible est obtenue avec la solution de sulfate de cuivre, ce qui est normal étant donné la nature polaire de la molécule. Pour le cas des phosphates et de l'éthanol il en est de même.

Afin de vérifier cette hypothèse, on a réalisé une série d'essais en utilisant un composé très polaire : le diméthyl sulfoxyde (DMSO) qui est un solvant universel industriel appliqué en biologie comme cryo-protecteur dans la dénaturation des protéines et comme porteur de principes actifs à travers les membranes des cellules. Incontestablement sa large gamme de propriétés est étroitement liée à ses propriétés en solutions aqueuses. La charge négative partielle sur l'atome d'oxygène de la molécule de DMSO favorise la formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, provoquant le comportement fortement non-idéal du mélange. Une solution de 1 mole de DMSO pour 3 moles d'eau a un point de congélation de -70°C comparé à $+18.6^{\circ}\text{C}$ et 0°C pour les constituants purs, respectivement (Rasmussen, 1968).

Le DMSO peut interagir avec d'autres atomes de molécules voisines de deux manières possibles : par l'atome d'oxygène ou par l'atome de soufre (Figure V.13).

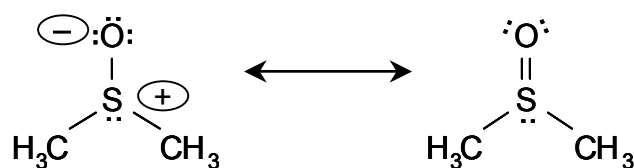


Figure V.13 Structures en résonance du DMSO.

Comme lors des essais précédents, dix solutions aqueuses de DMSO ont été préparées (100 à 5000 ppm) puis congelées. Pour calculer la teneur en DMSO on a mesuré le COT (cf. IV.4.3). L'ensemble de résultats obtenus sont résumés dans le Tableau V.2, et sont présentés graphiquement sur la Figure V.14.

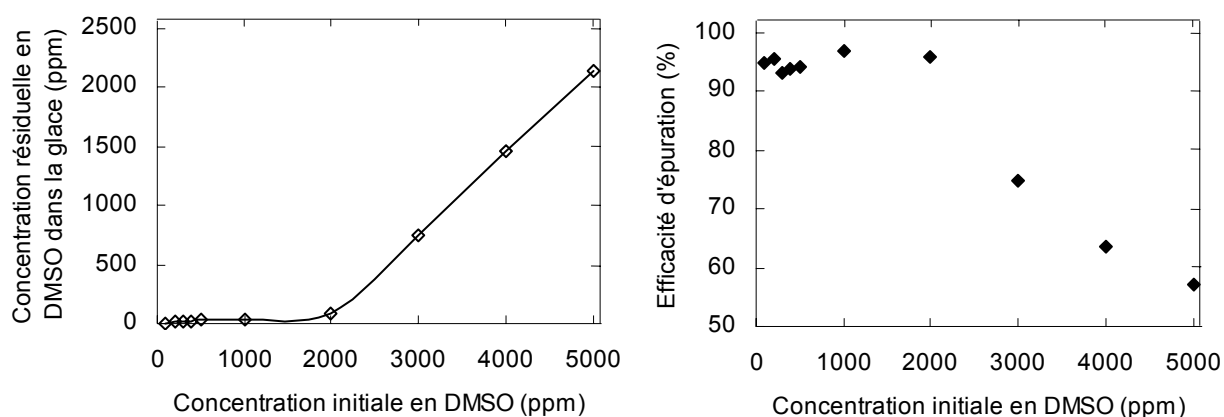


Figure V.14 Evolution de la concentration de la glace et de l'efficacité d'épuration en fonction de la concentration initiale pour l'élimination du DMSO.

Tableau V.2 Ensemble de résultats obtenus dans la congélation des solutions de DMSO.

Concentration initiale en DMSO (ppm)	Concentration en DMSO dans la glace (ppm)	Efficacité (%)
100	5	95,0
200	9	95,5
300	20	93,3
400	24	94,0
500	29	94,2
1000	32	96,8
2000	84	95,8
3000	757	74,8
4000	1457	63,6
5000	2139	57,2

Sur ce tableau on observe que les résultats obtenus sont similaires à ceux observés pour les polluants polaires. Plus la concentration initiale augmente, plus la phase glace est polluée par le DMSO. On peut constater qu'à une teneur en DMSO de 5000 ppm, l'eau « épurée » par congélation contient encore plus de 2000 ppm, ce qui correspond à un taux d'épuration de seulement 57%. Cet essai complémentaire réalisé avec un polluant très polaire confirme les constatations expérimentales précédemment observées.

V.4 CAS DES PESTICIDES

Depuis plus d'un quart de siècle, on sait que l'utilisation de certains pesticides provoque de profondes modifications de l'écosystème dans lequel on les introduit. Parmi les substances les plus fréquemment identifiées, on retrouve, d'année en année, les herbicides de la famille des triazines (y compris les produits de dégradation), aussi bien dans les cours d'eau que dans les eaux souterraines. Ce sont également en majorité des triazines (environ 10 tonnes par an) véhiculées par les grands fleuves français vers les estuaires et les zones côtières littorales (Univers-nature du 16 juillet 2002). Les possibilités d'élimination des pesticides des eaux sont limitées car même les procédés d'oxydation par l'ozone ou l'eau oxygénée conduisent à la formation de dérivés pouvant présenter également une certaine toxicité. La méthode d'élimination la plus fiable et la plus performante est l'utilisation du charbon actif en grains (CAG). Celle-ci requiert toutefois une filière complète de traitement pour éliminer les traces de matières organiques qui sont en compétition avec les pesticides sur les sites d'adsorption du charbon actif. Le CAG n'est, en outre, pas très performant vis-à-vis des molécules polaires, donc de beaucoup de pesticides relativement récents, voire de l'atrazine. C'est pour cela que nous avons voulu dans le cadre de notre travail tester le procédé de congélation en vue d'évaluer son efficacité pour l'élimination de ce type de polluants.

Deux types de composés de la famille des triazines ont été testés : l'atrazine (2-chloro-4-ethyl-amino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine) et la simazine (2-chloro-4, 6-bis (éthylamino)-1,3,5-triazine). Du fait de la toxicité des deux composés, on a utilisé de très faibles concentrations pour les essais réalisés, juste pour évaluer les potentialités de la congélation. Les concentrations testées dépassent toutefois celles couramment trouvées dans les eaux brutes.

Les résultats des essais pour les deux types de pesticides sont présentés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 Efficacité d'élimination des pesticides.

Polluant	Concentration initiale* (µg/l)	Concentration phase glace* (µg/l)	Efficacité (%)
Atrazine	5000	127	97,5
Simazine	5000	43	99,1

*(cf. IV.4.5)

On peut observer que l'élimination est presque totale pour les deux pesticides, notamment pour l'élimination de la simazine. La congélation semble donc être une alternative intéressante pour le traitement des eaux polluées par les pesticides.

Conclusion

Les essais réalisés ont montré que la congélation est un procédé de traitement qui permet l'élimination rapide et efficace d'un vaste éventail de polluants solubles et non solubles communément trouvés dans les eaux résiduaires. De même, ils ont mis en évidence que, même si dans la plupart des cas la technique donne de bons résultats pour des concentrations élevées, les meilleurs taux d'épuration sont obtenus pour les basses concentrations. Cependant, sachant que la teneur en polluant dans les eaux résiduaires communément trouvée est d'à peine quelques centaines de mg/l, l'application de la technique de congélation semble particulièrement prometteuse. De plus, on a constaté que dans le cas de molécules complexes et peu biodégradables telles que celles des pesticides, les taux d'épuration sont très acceptables. Du fait que la concentration de ces composés dans les eaux brutes est très faible (inférieure à 20 µg/l), la technique de congélation est particulièrement intéressante et entraîne l'épuration parfaite de ces eaux.

Les essais avec le DMSO nous ont permis de confirmer la théorie concernant l'efficacité de la technique de congélation par rapport au type de polluant à éliminer. On a constaté que plus la molécule est polaire et hydrophile, plus l'épuration sera difficile à fortes concentrations du fait de la capacité de ces polluants à former des liaisons hydrogène avec l'eau et d'être de ce fait intégrés au réseau cristallin de la glace.

V.5 LE DESSALEMENT DE L'EAU DE MER

Dans le cadre de nos essais, nous avons souhaité évaluer l'efficacité de la technique de congélation dans le cas de traitement de saumures concentrées ou d'eau de mer.

Des solutions synthétiques de chlorure de sodium NaCl ont été préparées. Etant donné que la concentration en sel pour l'eau de mer est proche de 35 g/l, la gamme de concentration testée est de 100 à 50.000 ppm (0,1 à 50 g/l). Les essais de congélation ont été toujours réalisés dans les conditions opératoires déterminées précédemment. Les résultats de ces essais sont résumés dans le Tableau V.4. On peut observer que l'efficacité de séparation est proche de 95% pour de faibles concentrations, mais elle diminue progressivement au fur et à mesure que la concentration initiale en sel augmente. D'autre part, malgré la valeur acceptable du rendement d'épuration pour une solution synthétique d'eau de mer (35 g/l en NaCl), la solution « épurée » contient encore 10 g/l de sel. On peut donc envisager un second cycle de congélation afin d'améliorer l'efficacité du procédé de dessalement par congélation, tout en envisageant un couplage de procédés afin d'obtenir de l'eau pure. Cependant, du fait de l'intérêt économique de la congélation par rapport à d'autres techniques de dessalement (notamment par distillation flash), il apparaît donc que la congélation peut s'avérer intéressante. Afin de visualiser les résultats du Tableau V.4 avec ceux des précédents essais, la Figure V.15 caractérise le profil de concentration de la phase glace fondue en fonction de la concentration initiale de l'eau traité en chlorure de sodium. On peut noter que pour la solution initiale à 50 g/l, aucune couche de glace ne s'est formée, la congélation se fait en phase homogène et la séparation de la glace et de la phase liquide devient impossible, comme illustré par la Figure V.16.

Tableau V.4 Congélation de solutions aqueuses de NaCl.

Concentration en NaCl, solution initiale (g/l)	R _F (%)	Concentration en NaCl de la glace (g/l)	Efficacité (%)
0,1	31,3	0,004	96,0
1	30,7	0,1	90,0
2	28,7	0,2	90,0
3	27,3	0,8	73,3
4	23,1	0,9	77,5
5	22,7	1,5	70,0
10	27,7	3,3	67,0
20	27,6	5,3	73,5
35	23,1	10,4	70,3
50	-	-	-

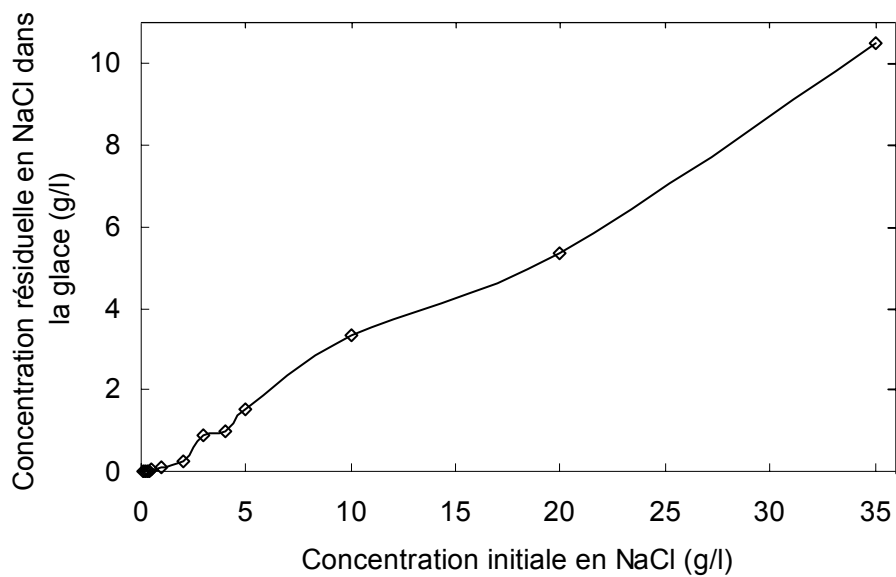
**Figure V.15** Profil de concentration de la phase glace en fonction de la concentration initiale en NaCl.



Figure V.16 Aspect visuel de la glace formée lors de la congélation d'une solution à 50 g/l en NaCl.

On remarque que l'aspect visuel du glaçon est différent selon la concentration initiale de l'eau salée traitée. Ainsi, pour de faibles concentrations il est parfaitement transparent et devient opaque et irrégulier pour de fortes concentrations. De plus, il devient très peu compact à partir de 20 g/l. La Figure V.17 illustre l'aspect du cylindre de glace formé à la surface du tambour ainsi que ce dernier après avoir été « décollé » du tambour pour les expériences réalisées avec les solutions à 3, 20 et 35 g/l. On peut observer que, plus la solution initiale est concentrée, plus le glaçon obtenu devient poreux et fragile. On peut donc conclure que la limite de la technique se situe à la concentration de 35 g/l, puisque à 50 g/l aucun glaçon n'a été obtenu.

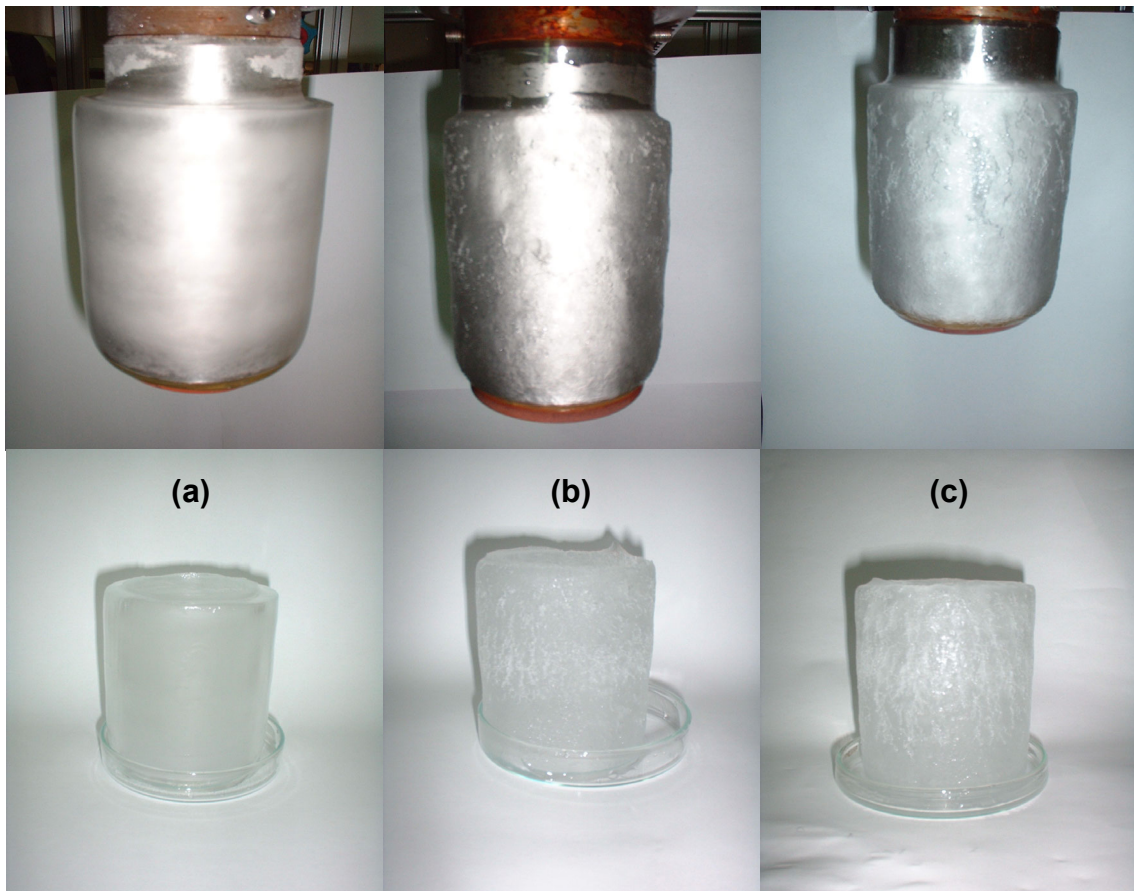


Figure V.17 Aspect visuel de la couche de glace de forme torique obtenue à partir des solutions de NaCl à (a) 3 g/l, (b) 20 g/l et (c) 35 g/l.

Conclusion

La congélation de l'eau salée, si elle est suffisamment lente pour éviter les inclusions de sel dans la glace, donne de la glace pure.

Ces essais ont démontré que la congélation en phase hétérogène peut être une alternative au dessalement de l'eau de mer, tout en bénéficiant des avantages des procédés de congélation dans ce domaine, mais elle reste insuffisante en tant que méthode d'obtention d'eau pure à partir de l'eau de mer. En effet, l'efficacité de séparation est proche de 90% pour de faibles concentrations puis diminue lorsque la concentration en sel augmente. Les résultats et les problèmes mis en évidence lors de ces essais rejoignent ceux présentés par Brian (1971), à savoir la difficulté pour obtenir des cristaux d'eau pure.

Les résultats obtenus montrent que, même si l'efficacité de séparation pour la teneur en sel de l'eau de mer (35 g/l) est acceptable, la phase épurée contient toujours une quantité de sel très élevée. On peut, dans ce cas, envisager plusieurs cycles de congélation successifs en valorisant la chaleur latente de fusion de la glace produite pour refroidir la solution saline traitée.

De plus, étant donné que la plupart des procédés de dessalement sont des couplages de plusieurs procédés, la congélation en phase hétérogène s'avère intéressante si on la couple à d'autres procédés et si on utilise le froid naturel comme source d'énergie.

V.6 APPLICATION DE LA TECHNIQUE DANS LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE TEXTILE

Les effluents produits par l'industrie textile représentent une source potentielle polluante des eaux superficielles et s'avèrent à l'origine de problèmes écologiques graves. Dans les différents procédés de fabrication du secteur industriel textile, d'importants volumes d'eaux résiduares sont produits avec une importante concentration de polluants. Parmi eux, les colorants et des composés organiques divers, sont les plus significatifs. Dans l'ensemble, ces eaux résiduares présentent d'importantes charges polluantes en DCO, DBO et MES. De plus, les effluents de l'industrie textile sont toxiques et la plupart du temps non biodégradables et aussi résistants à l'oxydation chimique. La non-biodégradabilité des eaux résiduares de l'industrie textile est due à une teneur élevée en colorants, agents tensioactifs et additifs qui sont généralement des composés organiques de structures complexes.

Tests de congélation

D'après l'étude bibliographique, la congélation n'a été jamais utilisée dans le traitement des eaux résiduares de l'industrie textile. L'objectif de cette partie de l'étude plus appliquée est d'évaluer les potentialités de la congélation vis à vis de ces eaux résiduares particulièrement difficiles à traiter par les procédés conventionnels.

Pour notre étude, nous avons utilisé des échantillons provenant de plusieurs industries textiles situées près de Lavelanet en Ariège. Ces effluents sont traités par voie physique puis physico-chimique et finalement par voie biologique. Il existe dans la région onze industries textiles représentant 85% du flux volumique polluant, et leurs effluents sont traités dans une station d'épuration en les mélangeant avec les eaux résiduaires urbaines des 8 collectivités locales représentant 15% du flux volumique polluant. Les opérations qui sont à l'origine de ces rejets sont les opérations de blanchiment, teinture, impression et apprêt sur fibre naturelle, artificielle ou synthétique. Les effluents textiles sont de classe III, c'est à dire, faiblement biodégradables, carencés en azote et en phosphore, colorés, peu chargés en matières en suspension et renfermant des composés toxiques.

La Figure V.18 représente le schéma de traitement actuel de ces eaux résiduaires.

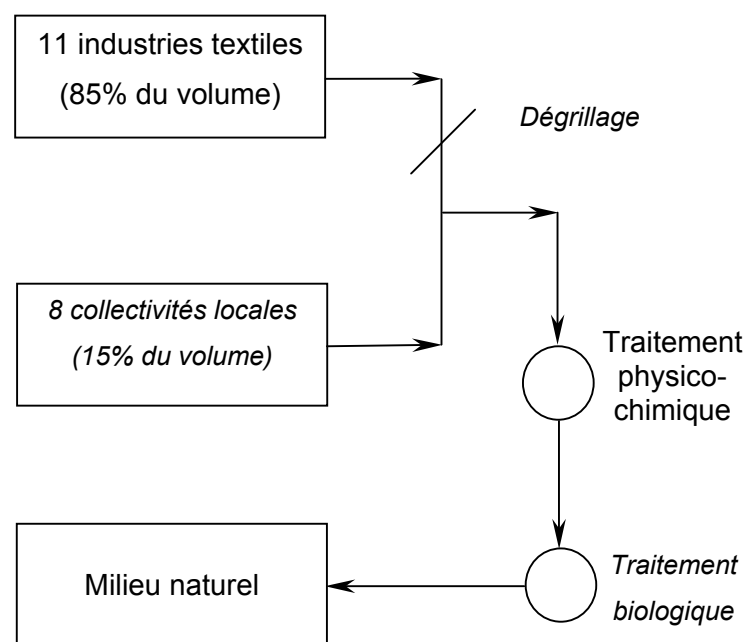


Figure V.18 Schéma actuel de traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile du site de Lavelanet.

Nous avons prélevé quatre échantillons différents : deux prélèvements en sortie de deux industries textiles différentes (échantillons 1 et 2, respectivement), un prélèvement en entrée du traitement physico-chimique (échantillon 3) et un prélèvement en sortie de la station d'épuration physico-chimique (échantillon 4).

Le but de ces essais était de voir si les effluents traités pouvaient être conformes aux spécifications des articles 31 et 32 de l'arrêté du 1^{er} Mars 1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection, soumises à autorisation (ENVP 9320I25A), et notamment :

- $6 < \text{pH} < 8,5$
- Température $< 30 \text{ }^\circ\text{C}$
- DCO $< 125 \text{ mg/l}$
- MES $< 35 \text{ mg/l}$
- DBO₅ $< 30 \text{ mg/l}$
- NGL $< 30 \text{ mg/l}$
- Pt $< 10 \text{ mg/l}$
- Couleur $< 100 \text{ mg/l de Pt}$

Remarque :

La méthode de mesure de la coloration repose sur une comparaison (après centrifugation) avec une gamme de dilution d'une solution étalon de platine cobalt à 500 mg/l de Pt.

Puisque les paramètres les plus significatifs dans ces types d'eaux résiduaires sont la DCO (Demande Chimique en Oxygène) et la couleur, on a choisi ces deux variables comme paramètres de comparaison pour évaluer l'efficacité de la technique de congélation dans le traitement de ces effluents.

La DCO représente la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables chimiquement contenues dans un effluent. La détermination de la teneur en carbone peut être considérée comme une très bonne approximation de la quantité de matières organiques, dans la mesure où cet élément est le constituant majeur de ces composés. Lorsqu'il est difficile de réaliser une DCO (interférences, précision insuffisante), le dosage du carbone est alors choisi (p. ex. les effluents industriels riches en sels et les eaux faiblement concentrées). C'est pour cela que, vu la

complexité des eaux à traiter, on a décidé de mesurer aussi le carbone organique total (COT).

Echantillon No. 1: prélevé en sortie d'une usine textile

Il s'agit d'un échantillon d'aspect blanchâtre avec une charge considérable en matières oxydables. On a mesuré une DCO de 1268 mg/l, et une valeur de COT de 289 mg/l. Cet échantillon présente de plus une turbidité élevée.

Après congélation, la couleur de l'effluent épuré varie très peu par rapport à la solution initiale. Le Tableau V.5 présente les résultats des analyses réalisées sur la solution initiale et sur la phase glace fondue et la Figure V.19 illustre l'aspect visuel de ces effluents.

Tableau V.5 Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 1 de l'industrie textile.

	Couleur	Conductivité électrique (µS/cm)	Turbidité (NTU)	DCO (mg/l)	COT (mg/l)
Effluent initial	Blanc	180	196	1268	289
Phase glace fondue	Blanc clair	8,05	54	453	94
Efficacité (%)		95,5	72,4	64,3	67,5

On peut observer une diminution importante de la DCO. Cependant, cette valeur n'est pas suffisante pour respecter les normes de rejet, l'efficacité d'épuration est de seulement 64,3%. Même cas pour le COT, vis à vis de ce paramètre l'efficacité d'épuration est de seulement 67,5%. Quant à la turbidité, l'efficacité est de seulement 72%, ce qui est normal vu l'aspect visuel de la solution épurée.

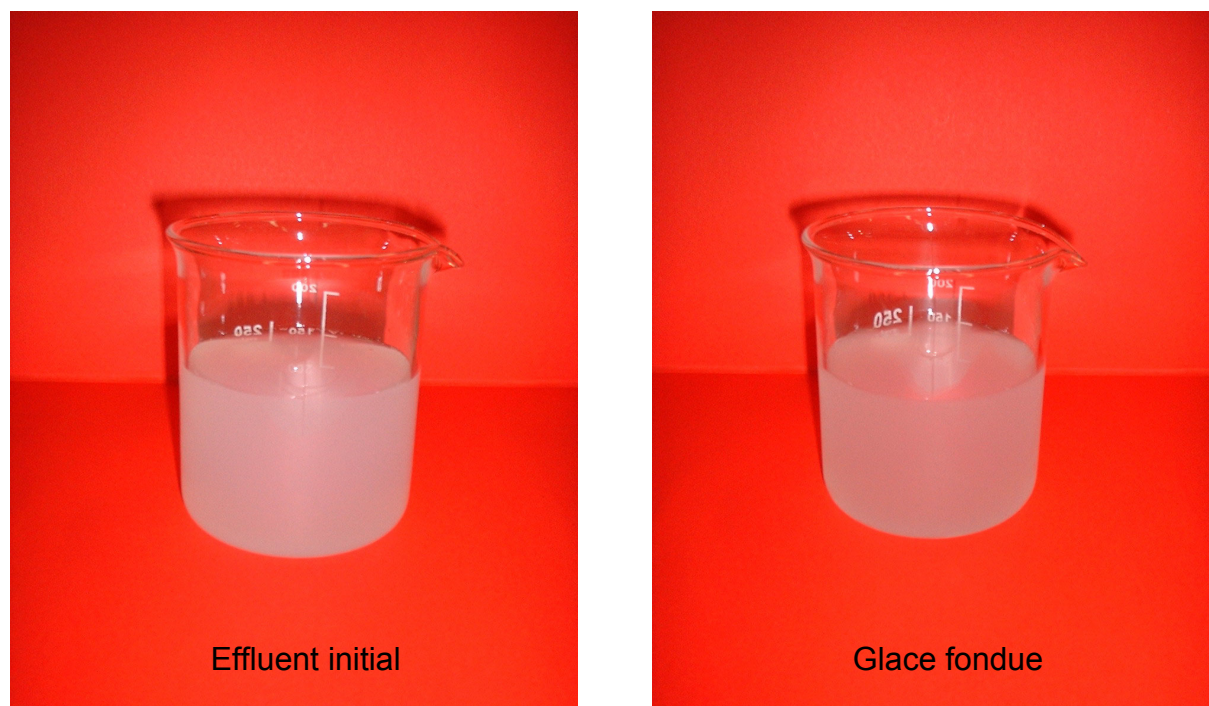


Figure V.19 Aspect visuel de l'effluent initial et de la glace fondue pour l'échantillon 1 relatif à une industrie textile du site de Lavelanet.

Echantillon No. 2: prélevé en sortie d'une autre industrie textile

Bien qu'il provienne aussi d'une industrie textile, l'échantillon 2 est moins pollué que l'échantillon 1. De ce fait la congélation s'avère plus efficace. Cependant, comme le montre la Figure V.20, l'aspect de l'effluent épuré n'est toujours pas limpide, ce qui pose un problème de rejet dans le milieu naturel. Le Tableau V.6 montre que les caractéristiques physiques de l'effluent avant et après la congélation changent de manière plus importante que dans le cas précédent.

Tableau V.6 Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 2 de l'industrie textile.

	Couleur	Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidité (NTU)	DCO (mg/l)	COT (mg/l)
Effluent Initial	Noire	355	116	416	152
Phase glace fondue	Gris translucide	185,8	45	129	39
Efficacité (%)		47,7	61,2	69,0	74,3

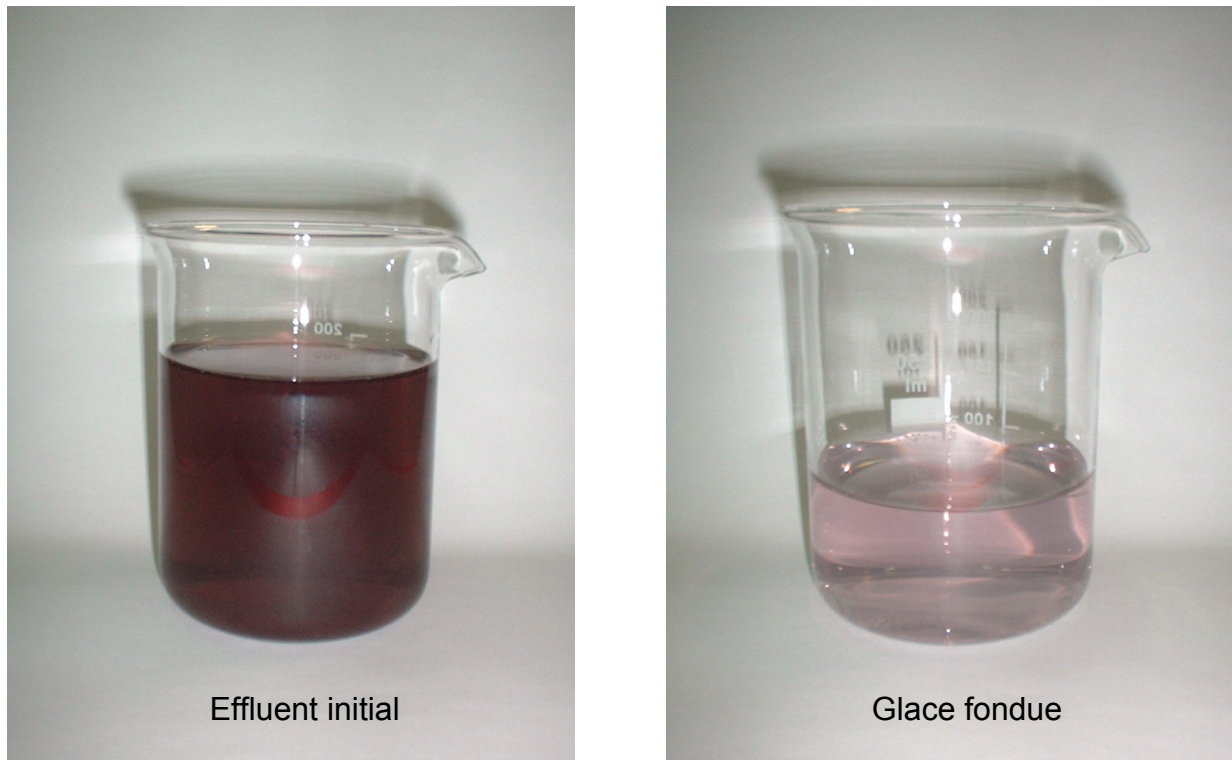


Figure V.20 Aspect visuel de l'effluent initial et de la glace fondue pour l'échantillon 2 prélevé à la sortie d'une autre industrie textile du site de Lavelanet.

La valeur de la DCO étant très proche de la norme cette épuration par congélation permet d'envisager le rejet de cet effluent dans le milieu naturel après un traitement complémentaire, soit d'adsorption sur charbon actif, soit d'ozonation pour l'élimination de la couleur.

Echantillon No. 3: prélevé en entrée du traitement physico-chimique de la Station d'Épuration centralisée du site de Lavelanet

Cet échantillon est constitué de 85% en volume d'effluents textiles et les 15% restants d'effluents urbains, ceci explique que la valeur de la DCO est plus faible que celle des échantillons 1 et 2 sortant directement des industries textiles. Sur la Figure V.21, on peut observer que l'aspect de l'effluent épuré est très satisfaisant puisqu'il est parfaitement limpide. La congélation dans ce cas s'est avérée très efficace vis à vis de la pollution insoluble, l'effluent épuré étant exempt de MES.

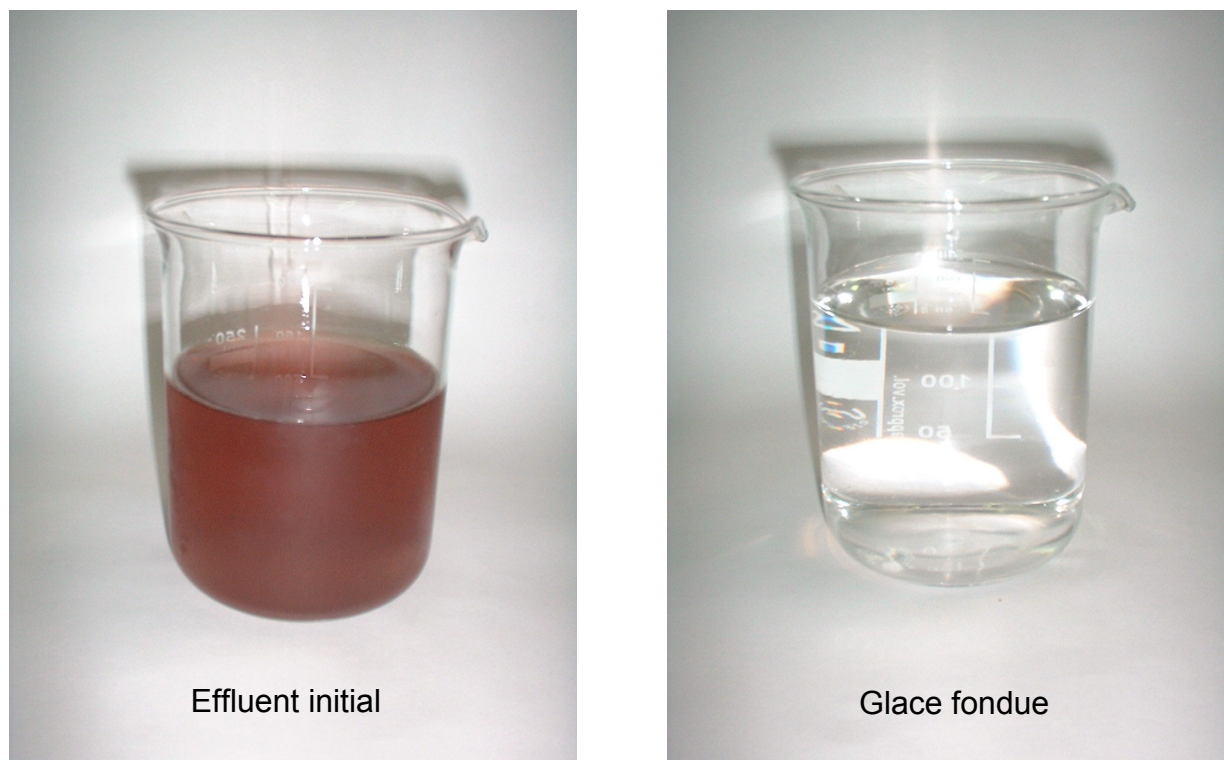


Figure V.21 Aspect visuel de l'effluent initial et de la glace fondue pour l'échantillon 3 prélevé à l'entrée du traitement physico-chimique de la Station d'Épuration centralisée de Lavelanet.

Le Tableau V.7 confirme l'efficacité d'épuration de cet échantillon par rapport aux deux échantillons précédents. En effet, la DCO de la phase glace étant très inférieure aux normes de rejet. Il est de ce fait envisageable de considérer la congélation comme un procédé de traitement adapté à ce type d'effluent.

Tableau V.7 Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 3 de l'industrie textile.

	Couleur	Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidité (NTU)	DCO (mg/l)	COT (mg/l)
Effluent initial	Noire + MES	797	58	337	126
Phase glace fondue	Transparente	20,22	23	86	19
Efficacité (%)		97,5	60,3	74,5	84,3

Echantillon No. 4: prélevé en sortie du traitement physico-chimique de la Station d'Épuration centralisée de Lavelanet

Pour cet échantillon, la forte valeur de DCO observée dans le Tableau V.8 par rapport à l'échantillon 3 (prélevé en entrée du traitement physico-chimique) peut s'expliquer par l'ajout d'agents chimiques (floculants) lors du traitement physico-chimique.

Tableau V.8 Valeurs des paramètres mesurés sur l'échantillon 4 de l'industrie textile.

	Aspect	Conductivité électrique ($\mu\text{S/cm}$)	Turbidité (NTU)	DCO (mg/l)	COT (mg/l)
Effluent initial	Transparent + particules	785	26	1259	45
Phase glace fondue	Transparent	7,93	3	15	8
Efficacité (%)		99	88,5	98,8	82,2

Les photos de la Figure V.22 nous permettent de caractériser l'efficacité de la congélation. L'effluent épuré présente un aspect translucide exempt de MES.



Figure V.22 Aspect visuel de l'effluent initial et de la phase glace fondue pour l'échantillon 4 prélevé à la sortie du traitement physico-chimique de la Station d'Épuration centralisée de Lavelanet.

D'autre part, malgré la forte DCO de l'effluent initial, l'effluent épuré contient seulement quelques mg/l de DCO résiduelle, de même que pour le COT. La technique de congélation s'avère donc très performante dans ce cas et tout à fait applicable, étant donné que l'effluent répond parfaitement aux exigences des normes de rejet.

Conclusion

Les essais réalisés ont montré que la congélation est un procédé de traitement qui permet simultanément l'élimination des polluants solubles et insolubles contenues dans les eaux résiduaires de l'industrie textile. De même, ils ont mis en évidence que de meilleurs résultats sont obtenus sur les effluents les moins concentrés en polluants. Même si l'épuration des échantillons 1 et 2 n'est pas parfaite, les résultats obtenus montrent cependant que la congélation est une alternative pour le traitement de ces effluents. Dans ce cas elle ne peut être utilisée comme procédé unique de traitement, étant donné la complexité de ce type d'effluents. Cependant, ce procédé de congélation pourrait bien être mis en œuvre après un traitement physico-chimique de coagulation-floculation, remplaçant donc le traitement biologique et un traitement tertiaire. Toutefois, l'ensemble de résultats obtenus sur les échantillons 3 et 4 nous permet d'envisager l'application de la congélation pour le traitement direct de mélange d'effluents de l'industrie textile et d'effluents urbains. En effet, dans ce cas, les valeurs de DCO et COT sont réduits considérablement. On peut donc conclure que, par rapport aux essais réalisés auparavant sur des échantillons synthétiques les eaux résiduaires provenant d'industries textiles s'avèrent plus difficiles à traiter du fait de leur complexité.

V.7 APPLICATION DE LA CONGELATION DANS LE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES DE L'INDUSTRIE PETROLIERE EN EXPLOITATION-PRODUCTION

Les causes de contamination de l'eau pour le pétrole sont multiples et réparties tout au long de la chaîne de production pétrolière. La production dite primaire du pétrole brut a un rendement limité, dans le meilleur des cas elle permet d'extraire

seulement 25% du pétrole stocké dans la roche réservoir. De ce fait afin de prolonger l'exploitation, la récupération secondaire ou assistée est nécessaire. A cette fin, l'industrie pétrolière fournit de l'énergie au gisement pour réaliser cette récupération secondaire en utilisant divers systèmes. Actuellement, les plus répandus sont :

- l'injection d'eau (liquide), particulièrement efficace pour des pétroles de faibles viscosités,
- l'injection de vapeur d'eau, privilégiée pour l'exploitation de pétroles lourds afin de diminuer leur viscosité. Cette technique est employée avec succès au Canada et au Venezuela pour fluidiser des grands gisements de bruts à faibles degrés API.

Ces méthodes présentent l'avantage d'augmenter l'extraction du pétrole jusqu'à 40% de la capacité du réservoir (en moyenne), mais elles ont l'inconvénient d'entraîner la pollution de l'eau avec du pétrole brut du fait de la mise en contact de ce dernier avec l'eau de récupération assistée.

De plus, il faut remarquer que lorsque l'extraction secondaire n'est plus efficace, d'autres procédés encore plus polluants peuvent être mis en place. Il s'agit de la récupération assistée tertiaire qui est basée sur l'injection de vapeur d'eau associée à des produits chimiques tels que des agents tensioactifs (surfactants), polymères et solvants. Il est à noter, dans ce cas, l'effet très nocif des agents tensioactifs qui favorisent l'émulsification de l'eau avec le pétrole brut extrait, ce qui entraîne la formation d'émulsions pétrole/eau particulièrement stables, donc une pollution aqueuse importante.

Tests de congélation

En vue de tester les potentialités d'application de la technique de congélation dans ce domaine, nous avons souhaité évaluer plus précisément ce procédé et avoir une bonne vision des étapes nécessaires à une application industrielle. Nous avons effectué des essais sur des échantillons d'eaux résiduelles fournis par la Société

Pétrolière TOTAL, obtenues lors d'opérations de récupération assistée par injection de vapeur d'eau.

La congélation a été appliquée sur deux échantillons d'eaux de production différents, l'un provenant du Venezuela et l'autre du Canada. En effet, le groupe TOTAL (Exploitation production) sera amené à traiter de grandes quantités d'eau de ce type dans des régions froides (Sibérie, Canada), et il envisage l'utilisation du froid en vue de l'épuration de ces eaux.

Le traitement s'est avéré difficile, du fait que les échantillons contenaient une forte charge polluante. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

Echantillon No. 1 : provenant d'un gisement pétrolier Vénézuélien

Il s'agit d'un échantillon présentant une turbidité élevée avec une charge très importante en matières en suspension ainsi qu'une grande quantité de pétrole. Nous avons congelé cet effluent, la Figure V.23 montre l'aspect visuel du glaçon obtenu lors de la congélation.



Figure V.23. Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la congélation pour l'échantillon No.1 de l'industrie pétrolière.

On observe que ce glaçon n'est pas transparent, mais qu'il contient encore quelques traces de polluant piégé dans le réseau cristallin.

Après la congélation, la variation d'aspect et de teneur en MES de l'effluent épuré (voir Figure V.24 (b)) par rapport à l'effluent initial (a) n'est pas très marqué. D'un point de vue qualitatif, on constate que l'épuration n'est pas très efficace.

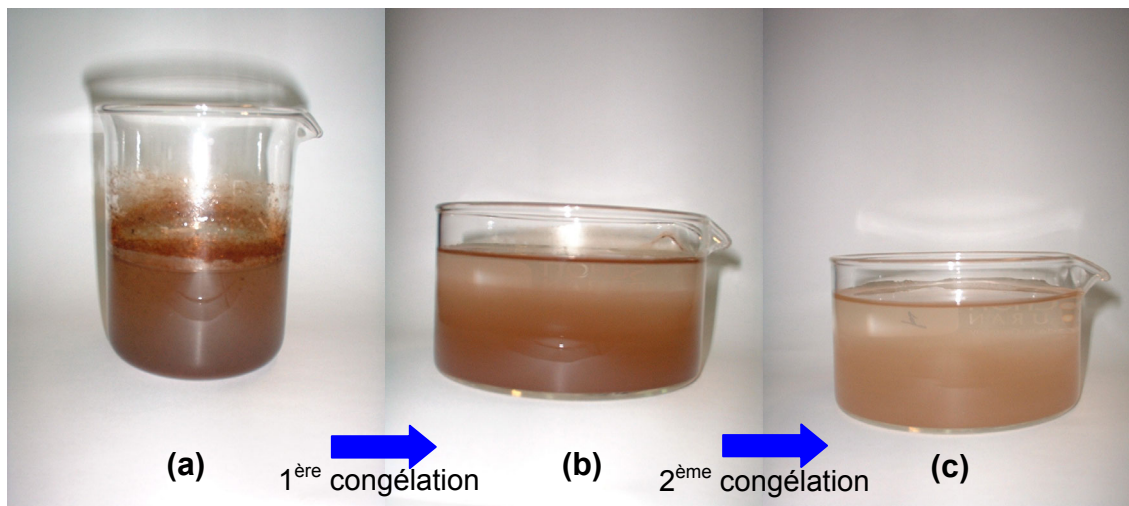


Figure V.24 Visualisation de l'effluent initial (a), de la glace fondue lors de la première congélation (b) et de la deuxième congélation (c) pour l'échantillon No. 1 de l'industrie pétrolière.

En considérant le COT soluble comme le paramètre clé pour la détermination de l'efficacité d'épuration, nous avons filtré les deux effluents et nous avons déterminé leur teneur en COT. La valeur du COT soluble de l'effluent épuré (effluent b) est sensiblement la moitié de la valeur initiale (effluent a). L'efficacité est donc de l'ordre de 50%, ce qui confirme notre observation qualitative. Par conséquent, une deuxième congélation sur l'effluent épuré (b) est nécessaire pour améliorer l'efficacité d'épuration. L'aspect visuel du glaçon obtenu lors de cette deuxième congélation de l'effluent (b) est présenté dans la Figure V.25. On observe une diminution de la concentration en polluants dans ce glaçon par rapport au glaçon obtenu lors de la première congélation.



Figure V.25 Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la deuxième congélation pour l'échantillon No.1 de l'industrie pétrolière.

La Figure V.24 caractérise visuellement les épurations obtenues lors de la première et de la deuxième congélation (c) par rapport à l'effluent initial. Qualitativement, on observe une diminution de l'épaisseur de la pellicule d'hydrocarbure en surface et de la quantité de particules en suspension dans l'effluent traité après deux congélations (c) par rapport à l'effluent (b) obtenu lors de la première congélation.

De la même manière, nous avons mesuré le COT soluble de l'effluent traité (c) et nous avons calculé l'efficacité d'épuration. On constate une diminution du COT soluble par rapport à l'effluent traité après la première congélation (b). Les résultats des essais pour les deux étapes de congélation pour cet échantillon sont présentés dans le Tableau V.9.

Comme on peut le constater, si l'on veut obtenir une efficacité d'épuration élevée, il sera indispensable d'envisager plusieurs étages en cascade de congélation.

Tableau V.9 Valeurs du COT soluble et de l'efficacité d'épuration pour chaque étape de la congélation pour l'échantillon 1.

	Aspect visuel	COT soluble (mg/l)	Efficacité partielle (%)	Efficacité globale (%)*
Effluent initial	Brunâtre+ MES	226	-	-
Glacé fondue après 1^{ère} congélation	Brun translucide + MES	116	48,7	48,7
Glacé fondue après 2^{ème} congélation	Brun translucide + MES	43	62,9	81

*Déterminée à partir de la teneur en COT par rapport à celui de l'effluent initial.

Il est dommage de ne pas avoir pu déterminer l'efficacité d'épuration tant vis à vis des MES que vis à vis des hydrocarbures libres.

Echantillon No. 2 : provenant d'un gisement pétrolier Canadien

Cet échantillon présente une teneur en hydrocarbures très élevée. On peut penser qu'il s'agit d'une émulsion eau/pétrole brut.

Qualitativement, après la congélation cet échantillon présente le même aspect, aucune amélioration sensible n'est observable. La Figure V.26 montre l'aspect visuel du glaçon obtenu lors de la congélation. On peut observer sur ces photos l'importante pollution piégée dans le réseau cristallin de la glace formée.



Figure V.26. Aspect visuel du glaçon obtenu lors de la congélation pour l'échantillon No. 2 de l'industrie pétrolière.

Les photos de la Figure V.27 caractérisent cette première congélation (effluent initial (a), effluent traité (b)). Le traitement s'avère donc inefficace. Cependant, comme dans le cas précédent, nous avons filtré les deux effluents (a) et (b) et nous avons déterminé leur teneur en COT soluble.

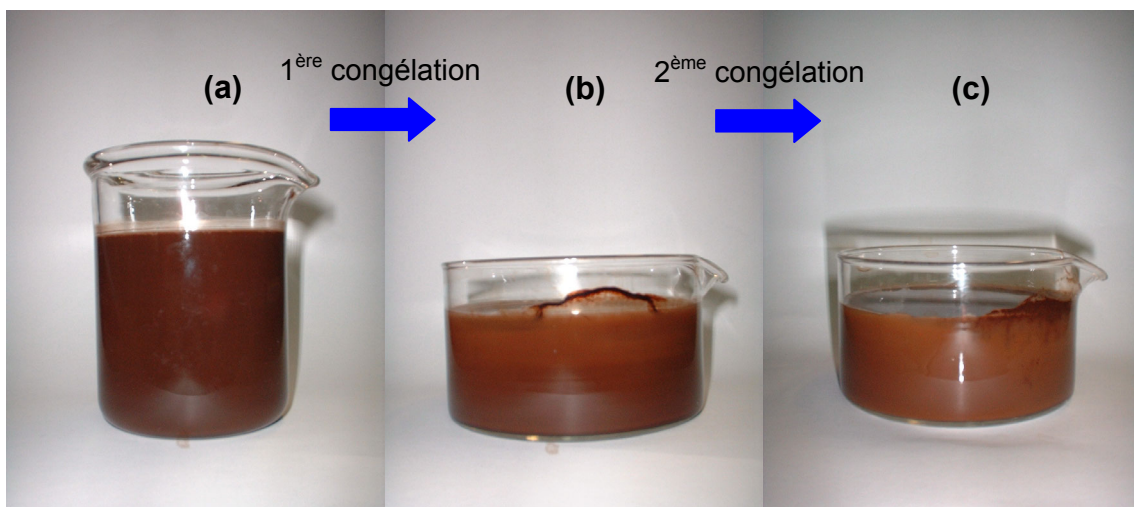


Figure V.27 Visualisation de l'effluent initial (a), de la glace fondue lors de la première congélation (b) et de la glace fondue lors de la deuxième congélation (c) pour l'échantillon No. 2 de l'industrie pétrolière.

La filtration de ces solutions étant très difficile du fait de la grande quantité de pétrole, nous avons réussi malgré tout à obtenir la quantité d'eau nécessaire pour l'analyse et nous avons constaté que la teneur en COT soluble de l'effluent épuré (b) est sensiblement la même que celle de l'effluent initial (a). Ceci se traduit par une efficacité d'épuration de l'ordre de 7%. De ce fait nous avons décidé comme dans le cas précédent, de réaliser une deuxième congélation sur l'effluent (b) partiellement épuré. L'aspect visuel du glaçon obtenu lors de cette deuxième congélation de l'effluent (b) est présenté sur la Figure V.28. Apparemment, aucune amélioration n'est observée.



Figure V.28 Aspect du glaçon obtenu lors de la deuxième congélation pour l'échantillon No. 2 de l'industrie pétrolière.

Après avoir fondu la glace, l'aspect qualitatif de l'effluent obtenu lors de cette deuxième congélation est le même qu'avant (cf. photos (b) et (c) de la Figure V.27). On observe sur ces photos que l'effluent traité obtenu contient toujours une grande quantité d'hydrocarbures. Nous avons donc filtré cet effluent avec beaucoup de difficulté et nous avons mesuré la teneur en COT soluble. Le Tableau V.10 montre les valeurs du COT obtenues pour la glace fondue lors de chaque congélation. Sur

ce tableau on observe que même après avoir subi deux congélations consécutives, l'échantillon No. 2 contient encore une quantité considérable de matière organique soluble, étant donné que la valeur de COT pour l'effluent épuré final reste toujours élevée. Par conséquent, l'efficacité de cette deuxième étape reste également faible, l'efficacité globale des deux congélations successives étant donc de seulement 44% sur le COT soluble.

Tableau V.10 Valeurs du COT soluble et de l'efficacité d'épuration pour chaque étape de la congélation pour l'échantillon 2.

	Aspect visuel	COT soluble (mg/l)	Efficacité partielle (%)	Efficacité globale (%)*
Effluent initial	Noirâtre	238	-	-
Glace fondue après 1^{ère} congélation	Noirâtre	221	7,1	7,1
Glace fondue après 2^{ème} congélation	Noirâtre	133	39,8	44,1

*Déterminée à partir de la teneur en COT par rapport à celui de l'effluent initial.

Le traitement de cet effluent brut par congélation n'est pas satisfaisant. On constate cependant que la congélation déstabilise l'émulsion puisqu'une pellicule de pétrole est apparue à la surface de l'eau obtenue après la fonte du glaçon.

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur des tests sur l'échantillon No. 1, nous permettent de proposer la congélation comme une alternative au traitement des pollutions solubles des eaux résiduaires de l'industrie pétrolière dans des régions climatiques froides où les traitements classiques sont perturbés par les basses températures (traitements biologiques, coagulation-floculation). La congélation successive de cet effluent a permis de récupérer de l'eau purifiée sous forme de glace à des concentrations de l'ordre de 43 ppm en COT soluble. Ce résultat intéressant nous amène à penser qu'un traitement par congélation en deux étapes est envisageable. Par contre, pour l'échantillon No. 2 le traitement par congélation s'avère infructueux, même après la deuxième congélation étant donné la nature de

l'effluent initial. Nous avons constaté, encore une fois, les limitations de la technique de congélation pour les effluents très pollués. Toutefois, comme mentionné précédemment, il s'agit de tests préliminaires, et il est nécessaire de poursuivre cette étude sur la congélation du fait de l'importance économique du recyclage des eaux de production pour l'industrie pétrolière.

Des prétraitements faciles à mettre en œuvre seraient à tester avant de mettre en œuvre le procédé de congélation. Ces prétraitements permettraient d'abaisser considérablement la charge polluante insoluble ce qui favoriserait la mise en œuvre de la congélation en traitement final.

V.8 ESSAIS TERRAIN SUR DES EAUX RESIDUAIRES URBAINES EN VALORISANT LE FROID NATUREL

Les essais en laboratoire ont permis de montrer que le procédé de traitement par congélation permet d'obtenir une élimination acceptable pour un large éventail de polluants solubles et insolubles communément trouvés dans les eaux résiduaires industrielles et urbaines. Les certitudes sur la faisabilité scientifique du procédé ayant été acquises, il est apparu indispensable de la valider d'un point de vue économique et technologique en utilisant le froid naturel comme source d'énergie. L'étude effectuée, bien qu'elle ait été relativement simple, a permis de démontrer la faisabilité technique de l'utilisation du froid naturel.

Ces essais terrain ont été réalisés dans une station de sports d'hiver située dans les Hautes Pyrénées pour traiter les eaux usées en entrée et en sortie de la station d'épuration existante de type physico-chimique.

V.8.1 Etats des lieux

La station de sports d'hiver où ont été réalisés ces essais dispose d'une station d'épuration physico-chimique, laquelle est constituée essentiellement d'un décanteur-déshuileur suivi d'un système de coagulation-floculation réalisée par addition de lait de chaux, d'une solution de chlorure ferrique (coagulant) ainsi que de

polyélectrolytes (floculant). Bien que dans des conditions normales pour ce type d'eau résiduaire, le procédé le plus performant et plus économique soit un système biologique, les conditions climatiques extrêmes atteignant parfois les -18°C obligent à utiliser un système physico-chimique, dont l'efficacité est relativement faible comme le montre la Figure V.29. En effet, nous avons effectué des prélèvements en entrée et en sortie de la station d'épuration, afin de déterminer l'efficacité globale de celle-ci. Nous avons mesuré le COT soluble pour les deux échantillons et sur cette figure on observe qu'il n'est que faiblement diminué. L'efficacité de la station est donc de seulement 3% sur le COT soluble. De plus, l'aspect visuel de l'eau « épurée » ne montre aucune amélioration sensible.

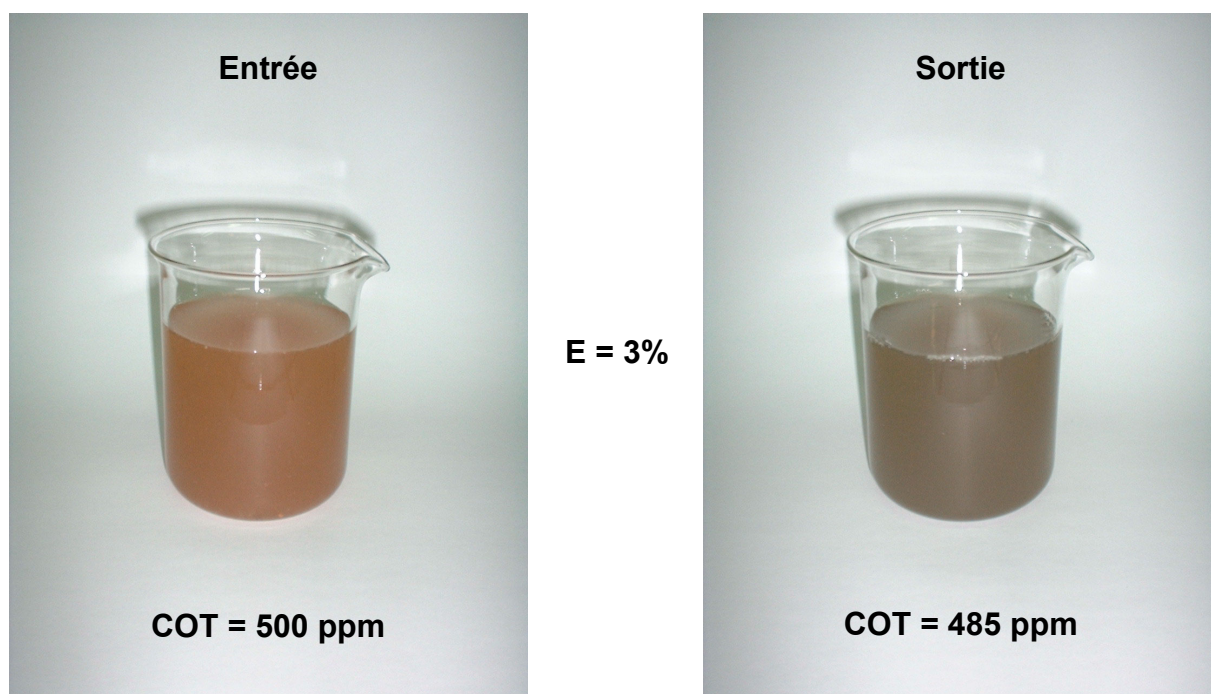


Figure V.29 Aspect visuel et teneur en matière organique soluble (COT) de l'eau résiduaire en entrée et en sortie de la station d'épuration.

V.8.2 Protocole expérimental et résultats

Comme mentionné auparavant, le protocole expérimental a été très simple. Nous nous sommes rendus dans cette station de sports d'hiver située dans les Hautes Pyrénées et les essais ont été réalisés sur le site de la station d'épuration, en plein air. Nous avons calorifugé trois bacs en polyéthylène de 50 l chacun, et nous

les avons remplis de différents volumes (10 l, 20 l et 30 l) d'eau résiduaire prélevée à l'entrée de la station d'épuration, comme illustré sur la Figure V.30.



Figure V.30 Arrangement des bacs utilisés pour la congélation en plein air.

Nous avons laissé les bacs toute la nuit afin de faire congeler partiellement l'eau de manière naturelle. La température ambiante étant de l'ordre de -3°C . Le lendemain, nous avons récupéré les couches de glace formées d'aspect tout à fait translucide et présentant des épaisseurs de l'ordre de 1 cm, comme le montre la Figure V.31.



Figure V.31 Aspect translucide et épaisseur de la plaque de glace obtenue.

Ensuite, nous avons fait fondre les plaques de glace et nous avons mesuré le volume d'eau et la teneur de cette dernière en matière organique (COT). Nous avons calculé l'efficacité du procédé pour chacun des cas et on peut observer sur la Figure V.32 que l'effluent traité obtenu par fonte de la couche de glace présente un aspect limpide, associé à une diminution significative du COT. Les efficacités d'épuration varient de 80 à 86%, ce qui est remarquable dans le domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU). Les rendements d'épuration obtenus s'avèrent pratiquement indépendants du taux de congélation qui était de 8% pour le bac de 30 l, de 18% pour celui de 20 l et de 37,5% pour celui de 10 l.

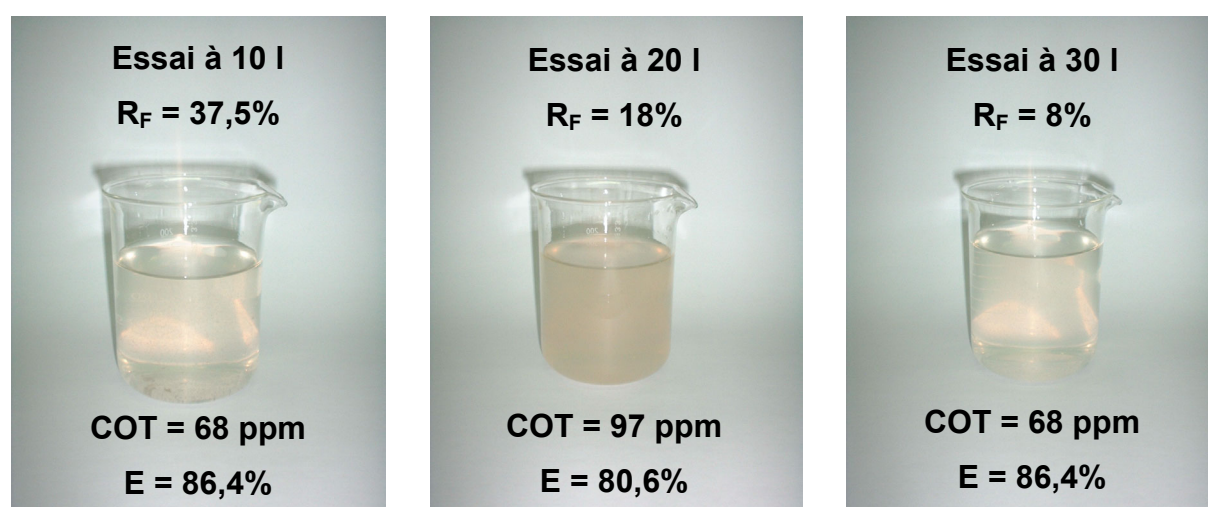


Figure V.32 Comparaison des résultats obtenus lors des essais terrain pour différents taux de congélation.

En conclusion, on a tout intérêt à travailler avec des taux de congélation élevés correspondant à de faibles épaisseurs d'eaux à traiter.

Nous avons essayé ensuite de réaliser les mêmes tests en utilisant l'eau « épurée » prélevée en sortie de la station d'épuration. Du fait de mauvaises conditions climatiques, température de l'air supérieure à 0°C, ces essais n'ont pu être réalisés. De ce fait, on a effectué ces essais au laboratoire en reproduisant les conditions terrain. Nous avons utilisé un petit bac en polyéthylène, et nous avons réalisé l'essai dans un freezer de réfrigérateur à -3°C. Le Tableau V.11 montre que les résultats sont assez reproductibles, pour le cas d'un taux de congélation de 38,5%, la glace fondue contient seulement 60 ppm de COT, ce qui donne une

efficacité d'élimination de 87,6%, valeur assez proche de celle obtenue auparavant pour l'effluent d'entrée de la station d'épuration.

Tableau V.11 Résultats des essais réalisés à l'échelle laboratoire en reproduisant les conditions climatiques de la station de sports d'hiver.

COT initial (ppm)	COT final (ppm)	Taux de congélation (%)	Efficacité (%)
485	54	20	88,9
485	60	38,5	87,6

Vis à vis des résultats encourageants obtenus dans ces différents tests, nous avons voulu dans le cadre de notre travail, tester la reproductibilité de la technique en réalisant les expériences de congélation en phase hétérogène à l'aide du dispositif de tambour de type Couette que nous avons utilisé dans la plupart de nos expériences. En effet, nous avons pris les mêmes échantillons (entrée et sortie de la station d'épuration) et nous avons suivi le protocole expérimental utilisé avec cet appareillage (cf. IV.3.3). La Figure V.33 caractérise l'aspect final de l'effluent traité dans chacun des cas, et le Tableau V.12 présente les résultats obtenus.

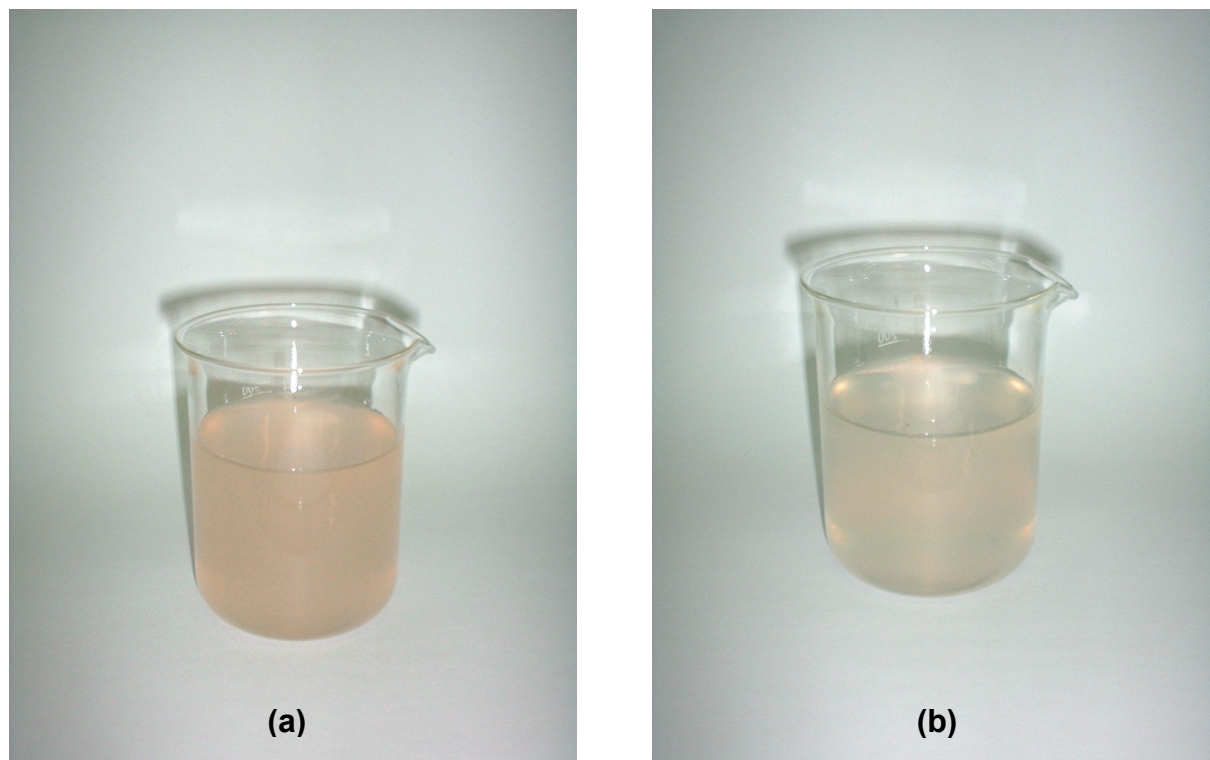


Figure V.33 Effluents prélevés (a) en entrée et (b) en sortie de la station d'épuration après le traitement par congélation sur le dispositif de tambour de type Couette.

On peut observer que les effluents traités présentent un aspect très similaire à celui obtenu dans le cas de la congélation terrain en phase homogène.

Quant à la teneur en matière organique, on observe une élimination très importante pour l'échantillon d'entrée : 81% et encore plus importante pour l'échantillon de sortie : 88,9%.

Tableau V.12 COT et efficacité d'épuration de la congélation en phase hétérogène.

Echantillon	COT initial (ppm)	COT final (ppm)	Taux de congélation (%)	Efficacité (%)
<i>Entrée station</i>	500	95	28	81,0
<i>Sortie station</i>	485	54	25	88,9

Conclusions

Les essais terrain réalisés confirment l'intérêt de la congélation en utilisant le froid naturel comme technique de traitement efficace pour le traitement d'eaux résiduaires urbaines. La technique s'avère parfaitement adaptée aux conditions climatiques rigoureuses, ce qui permet d'obtenir des efficacités d'épuration supérieures à 80% vis à vis du COT. Les résultats obtenus sur site étant très voisins de ceux obtenus au laboratoire valident ces derniers et montrent que le passage à un niveau semi-industriel ou encore industriel semble prometteur.

Chapitre VI

TRANSPOSITION INDUSTRIELLE

VI

TRANSPOSITION INDUSTRIELLE

L'ensemble de résultats obtenus sur le dispositif de tambour type Couette permettent de définir clairement un éventail d'applications potentielles plus spécifiques du phénomène de congélation dans le domaine du traitement de l'eau en utilisant le froid induit au moyen d'un liquide frigorigène.

Les essais terrain, bien qu'ils soient très simples, nous ont montré que la congélation peut être appliquée dans le domaine du traitement d'eaux résiduaires urbaines en utilisant le froid naturel comme source d'énergie. En raison des résultats obtenus lors de ces essais, nous avons décidé dans le cadre de ce mémoire, d'envisager le dimensionnement d'un procédé industriel de traitement en utilisant les conditions climatiques rigoureuses de certaines régions.

Afin de choisir le type d'installation la plus adéquate en vue de cette application, une recherche sur les principaux procédés industriels existants a été réalisée et présentée dans l'étude bibliographique. Nous avons opté par un procédé continu et une étude approfondie de ces procédés a été réalisée, pour déterminer les paramètres de conduite à prendre en compte, ainsi que pour faire un choix parmi les différents procédés existants. Nous avons choisi le procédé Bremband schématisé sur la Figure VI.1, en raison de sa relative simplicité et de sa parfaite adéquation avec nos objectifs, puisqu'il s'agit d'un procédé de congélation en couche sur paroi froide. Le dispositif est composé d'une bande en acier refroidie par le froid naturel comme support de cristallisation. Comme mentionné dans le Chapitre II, ce

procédé intègre sur un même support l'étape de cristallisation et l'étape de lavage de la couche de glace formée.

VI.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF

La pièce principale de l'appareillage est une bande en acier inoxydable sans fin inclinée selon un angle variable avec l'horizontale. La bande est refroidie naturellement en fonction de la température ambiante de l'air environnant. L'eau résiduaire stockée dans un réservoir agité (T_1) est pompée par l'intermédiaire d'une pompe (P_1) au point d'alimentation (F_1) située en partie haute de la bande d'acier.

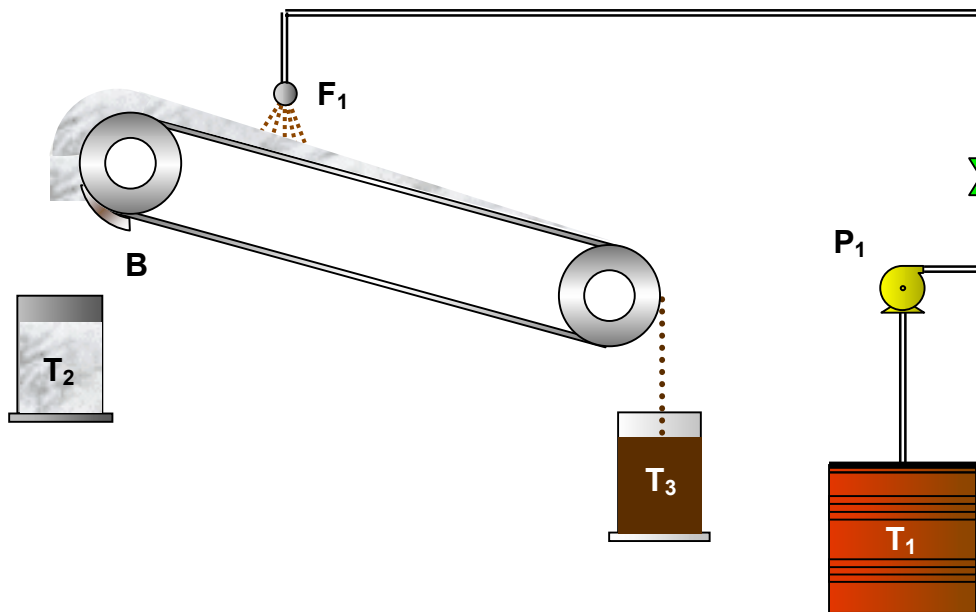


Figure VI.1 Dispositif proposé pour le traitement d'eaux résiduaires urbaines en utilisant le froid naturel comme source d'énergie frigorigène.

La position du point d'alimentation est ajustable. Un film d'eau résiduaire se forme et s'écoule sur la surface refroidie de la bande ou sur la couche de glace déjà formée. L'eau résiduaire restante, fortement concentrée, est récupérée dans le récipient collecteur (T_3). Un moteur à vitesse variable actionne la bande du convoyeur, dont la vitesse sera fonction de la température de l'air ambiant et du taux de congélation recherché. La bande se déplace en sens inverse par rapport à l'écoulement du film d'eau résiduaire. A la partie supérieure, la couche de glace

formée est décollée de la surface de la bande par un racleur (B) et récupérée dans le bac d'eau épurée (T_2). L'épaisseur de la couche de glace formée augmente régulièrement le long de la bande en acier (Figure VI.1) .

VI.2 DEVELOPPEMENT D'UN MODELE MATHEMATIQUE DE SIMULATION

Tout d'abord, nous avons développé une expression qui nous permettra de calculer l'épaisseur du film (δ) d'eau résiduaire s'écoulant sur la bande en fonction du débit d'alimentation. A cette fin, nous avons considéré le modèle d'écoulement d'un liquide sur une surface inclinée de longueur (L) et de largeur (W), comme montré sur la Figure VI.2. Nous supposons que la viscosité et la densité du film d'eau formé sont constantes.

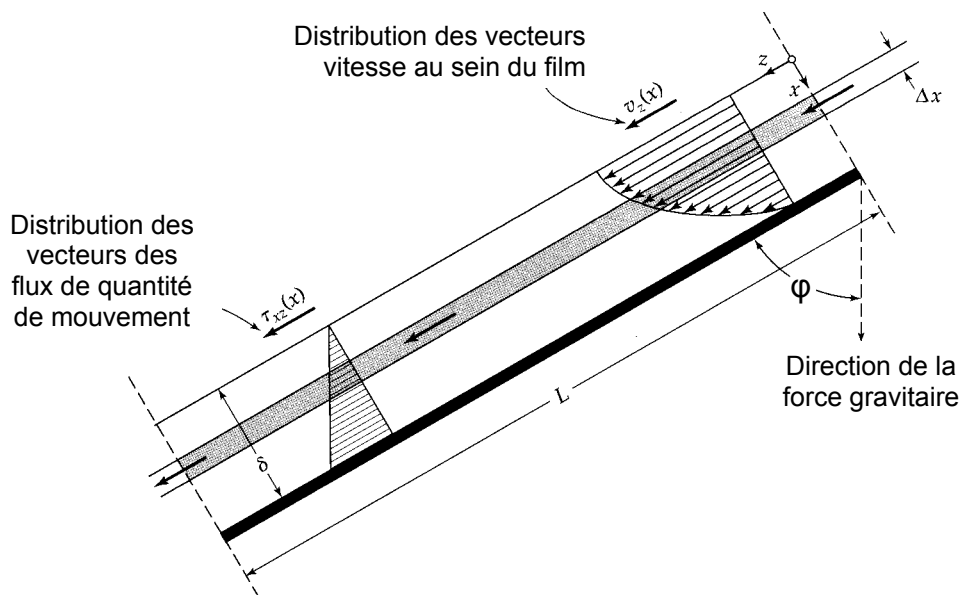


Figure VI.2 Représentation du film liquide qui s'écoule sur une surface inclinée. On peut observer la distribution de flux de quantité de mouvement et la distribution des vecteurs vitesse, ainsi que l'épaisseur de l'élément de film Δx sur lequel le bilan des vecteurs a été fait.

Une description complète de l'écoulement du liquide est difficile en raison des perturbations liées aux effets d'extrémité du système ($z = 0$, $z = L$, $y = 0$ et $y = W$). Une description acceptable peut souvent être obtenue en négligeant ces

perturbations, en particulier si W et L sont grands comparés à l'épaisseur de film δ , ce qui est notre cas. Pour de faibles débits, nous considérons que les forces visqueuses s'opposent à l'accélération continue du liquide vers le bas, et v_z deviendra indépendant de z sur une distance courte le long du tapis. Par conséquent, il semble raisonnable d'écrire que $v_z = v_z(x)$, la vitesse est fonction de l'épaisseur du film et que $v_x = 0$ et $v_y = 0$, c'est-à-dire que le film liquide se déplace seulement dans direction z , vers le bas et que la pression est fonction de l'épaisseur du film, $p = p(x)$.

Remarque : Fournir une explication complète des différentes équations utilisées n'est pas le but de ce chapitre. Nous exposerons simplement les conditions aux limites utilisées et les suppositions faites dans le développement de ces équations.

Le modèle a été obtenu à partir d'un bilan de quantité de mouvement de la phase liquide. En supposant un régime stationnaire, on a appliqué l'équation de continuité pour un flux laminaire, et on a obtenu l'expression suivante :

$$\frac{d\tau_{xz}}{dx} = \rho g \cos \varphi \quad [\text{VI.1}]$$

Cette équation différentielle relative au flux des quantités de mouvement τ_{xz} peut être intégrée, ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\tau_{xz} = (\rho g \cos \varphi)x + C_1 \quad [\text{VI.2}]$$

La constante d'intégration peut être évaluée en utilisant la condition aux limites (C. L) à l'interface gaz-liquide :

$$\text{C. L. 1} \quad \tau_{xz} = 0 \quad \text{pour } x = 0$$

Si l'on substitue cette condition aux limites dans l'équation VI.2, on obtient $C_1 = 0$, et la distribution du flux des quantités de mouvement est :

$$\tau_{xz} = (\rho g \cos \varphi)x \quad [\text{VI.3}]$$

comme le montre la Figure VI.2.

Si l'on substitue à τ_{xz} la loi de Newton relative à la viscosité :

$$\tau_{xz} = -\mu \frac{dv_z}{dx} \quad [\text{VI.4}]$$

dans l'équation VI.3 on obtient :

$$\frac{dv_z}{dx} = -\left(\frac{\rho g \cos \varphi}{\mu}\right)x \quad [\text{VI.5}]$$

qui est l'équation différentielle relative à la distribution des vecteurs vitesses. En intégrant cette expression on obtient :

$$v_z = -\left(\frac{\rho g \cos \varphi}{2\mu}\right)x^2 + C_2 \quad [\text{VI.6}]$$

La constante d'intégration est déterminée en utilisant la condition aux limites de la vitesse sur la paroi du tapis :

$$\text{C. L. 2} \quad v_z = -V_{\text{tapis}} \quad \text{pour } x = \delta$$

La substitution de cette condition dans l'équation VI.6 donne comme résultat $C_2 = (\rho g \cos \varphi / 2\mu) \delta^2 - V_{\text{tapis}}$.

On peut donc déduire le profil des vitesses :

$$v_z = \frac{\rho g \delta^2 \cos \varphi}{2\mu} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta}\right)^2 \right] - V_{\text{tapis}} \quad [\text{VI.7}]$$

Ce profil de type parabolique des vecteurs vitesses est montré sur la Figure VI.2.

Ensuite, nous avons obtenu le débit massique d'eau \dot{m} à partir de cette distribution des vecteurs vitesses :

$$\dot{m} = \int_0^W \int_0^\delta \rho v_z dx dy = \frac{\rho^2 g W \delta^3 \cos \varphi}{3\mu} - \rho V_{\text{tapis}} W \delta \quad [\text{VI.8}]$$

c'est-à-dire

$$\frac{\rho^2 g \delta^3 \cos \varphi W}{3\mu} - \rho V_{\text{tapis}} W \delta - \dot{m} = 0 \quad [\text{VI.9}]$$

Dans la section IV.3.3 nous avons modélisé l'évolution de la masse de glace formée au moyen d'un bilan énergétique sur un élément de surface. Nous avons obtenu une expression qui nous donne le rapport entre l'épaisseur de la couche de glace formée et le temps de congélation. Il s'agit de l'équation IV.11

$$x = \sqrt{\frac{2 \cdot K(\theta_{\text{fus}} - \theta_F) t}{\rho_{\text{glace}} \cdot L_{\text{fus}}}}$$

Comme première approximation, nous avons pris le cas le plus simple, c'est-à-dire que le coefficient global de transfert thermique ne dépend que de la conductivité dans la glace et que la température de la bande en acier est très proche de celle de l'air ambiant. Dans nos expériences à l'échelle de laboratoire ainsi que dans les essais terrain, nous avons trouvé que la meilleure efficacité de séparation est obtenue pour des taux de congélation de 40%. Si dans notre système, nous considérons cette valeur du taux de congélation $R_F = 40\%$, c'est-à-dire que 40% de l'eau résiduaire alimentant le tapis roulant est congelée, nous pouvons dire que

$$x = 0,4 \delta$$

$$\text{donc } \delta = 2,5 x$$

Et nous pouvons mettre en relation l'équation VI.9 avec l'équation IV.11 de la manière suivante,

$$(2,5)^6 A^2 C^3 t^4 - 2(2,5)^4 ABC^2 t^2 - \dot{m}^2 t + (2,5)^2 B^2 C = 0 \quad [\text{VI.10}]$$

Avec :

$$A = \frac{\rho^2 g W \cos \varphi}{3 \mu}$$

$$B = \rho L W$$

$$C = \frac{2K(\theta_{fus} - \theta_F)}{\rho_{glace} L_{fus}}$$

Cependant, puisque nous avons défini les dimensions de l'appareillage (largueur et longueur, W et L respectivement), ainsi que le débit massique d'eau résiduaire à traiter (\dot{m}), les seules variables dans l'équation VI.10 sont le temps de congélation (t) et la température de l'air ambiant (θ_F). Nous avons donc une expression qui permet de calculer le temps de congélation en fonction de la température ambiante de l'air pour traiter un débit massique donné d'eau résiduaire. Cette équation peut être résolue à l'aide de méthodes numériques. Nous avons utilisé le logiciel MATLAB pour sa résolution afin d'obtenir la valeur du temps nécessaire à la congélation de l'eau traitée.

D'après la définition de la vitesse nous savons que

$$V_{tapis} = \frac{L}{t} \quad [\text{VI.11}]$$

V_{tapis} étant la vitesse du tapis roulant et L sa longueur.

Une fois le temps de congélation calculé, l'équation VI.11 nous permet donc de calculer la vitesse à laquelle le tapis roulant devra se déplacer en fonction de la température de l'air ambiant, ce qui était l'objectif de cette simulation.

VI.3 EXEMPLE DE DIMENSIONNEMENT DE CE SYSTEME DE TRAITEMENT D'EAUX RESIDUAIRES URBAINES

Nous avons voulu réaliser une simulation de fonctionnement de l'appareillage proposé appliqué au traitement des eaux industrielles urbaines.

Les propriétés physiques de l'eau résiduaire prises en compte sont les suivantes :

μ = viscosité dynamique de l'eau résiduaire	0,001302	Kg/m sec
ρ = masse volumique de l'eau résiduaire	1001,14	Kg/m ³
ρ_{glace} = masse volumique de la glace	916	Kg/m ³
K = Conductivité thermique	2,218	W/m °K
L_{fus} = Chaleur latente de fusion	330 000	J/Kg
θ_{fus} = Température de fusion	273	°K
θ_F = Température de l'air ambiant	Variable	°K

On considère que l'eau résiduaire alimentant le tapis roulant été prérefroidie jusqu'à une température très proche de 0°C.

Hünken et coll. (1991) ont présenté des résultats théoriques de congélation du dichlorobenzène sur un appareillage de 4 m de longueur pour 0,28 m de largeur. Afin d'avoir un point de comparaison, nous avons pris ces dimensions pour effectuer nos calculs.

Nous avons d'abord utilisé les équations VI.10 et VI.11 pour déterminer la vitesse de fonctionnement de notre appareillage en fonction de la température de l'air ambiant. Les résultats sont présentés sur la Figure VI.3.

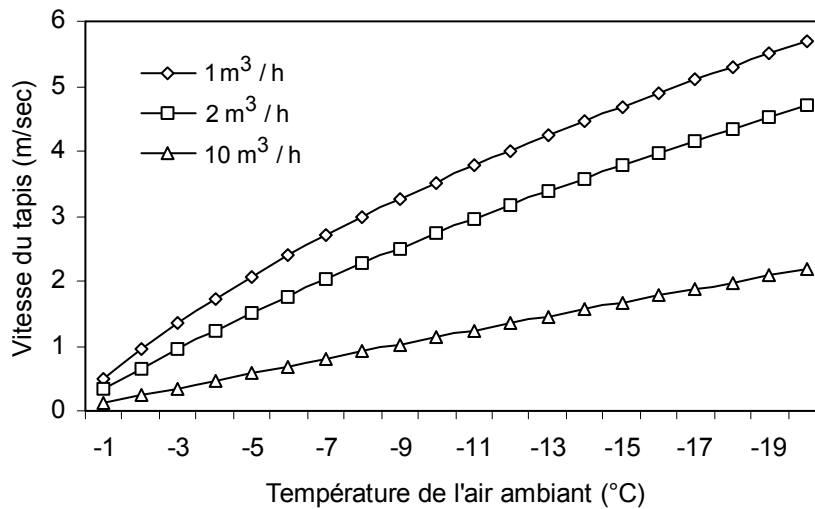


Figure VI.3 Vitesse de déplacement du tapis roulant en fonction de la température de l'air ambiant pour un débit d'eau résiduaire de 1 m³/h, 2 m³/h et 10 m³/h.

Nous avons fait varier le débit d'eau résiduaire à traiter de 1 à 10 m³/h et la Figure VI.3 montre que l'écart entre les vitesses du tapis à -1°C et à -20°C est d'autant plus important que le débit d'eau à traiter est faible. On remarque que pour les débits importants le profil des vitesses devient linéaire.

L'épaisseur maximale de la couche de glace dépend du taux de croissance du cristal et du temps de cristallisation. Pour ce procédé, le temps de congélation est une fonction de la vitesse du tapis roulant. L'épaisseur maximale théorique de la couche de glace est calculée par l'équation IV.11. Pour une température de l'air ambiante de -3, -5, -7 et -9°C, la Figure VI.4 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche de glace en fonction de la vitesse du tapis roulant.

On peut observer l'influence importante de la vitesse du tapis roulant donc du temps de congélation sur l'épaisseur maximale de la couche de glace. Une augmentation de la vitesse du tapis entraîne une diminution sensible de l'épaisseur de la couche de glace.

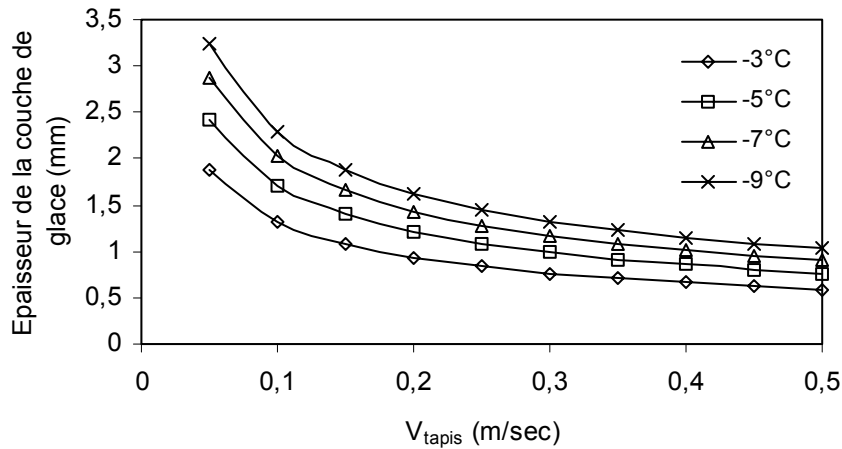


Figure VI.4 Épaisseur maximale de la couche de glace en fonction de la vitesse du tapis roulant pour différentes valeurs de température de l'air ambiant.

Afin de déterminer la productivité du dispositif proposé, à l'aide de l'équation VI.10 nous avons calculé le débit maximum d'eau résiduaire à traiter pour des conditions opératoires définies, à savoir :

- vitesse de déplacement du tapis, $V_{\text{tapis}} = 0,5 \text{ m/sec}$
- largeur du tapis, $W = 0,28 \text{ m}$
- angle d'inclinaison, $\varphi = 45^\circ$

avec les propriétés physiques de l'eau résiduaire mentionnées auparavant, et sachant que $t = L/V_{\text{tapis}}$. Nous avons fait varier la longueur du tapis de 0,5 m jusqu'à 5 m et les calculs ont été réalisés pour quatre valeurs différentes de température de l'air ambiant (-3, -5, -7 et -9 °C). La Figure VI.5 montre l'influence très importante de la longueur du tapis sur la productivité, notamment lorsque la température de l'air ambiant est plus basse.

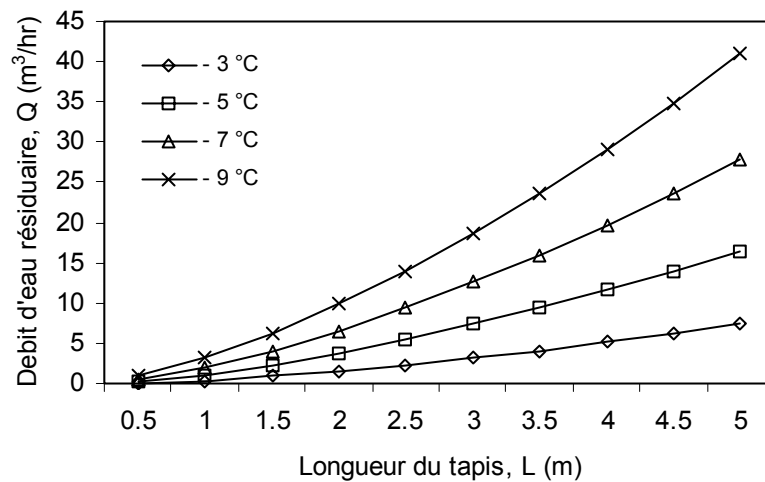


Figure VI.5 Influence théorique de la longueur du tapis sur le débit d'eau résiduaire traitée pour différentes valeurs de température de l'air ambiant.

Sur cette figure on constate par exemple que pour une longueur de tapis de 4 m, on peut arriver à traiter un débit d'eau résiduaire de 10 m³/h si la température de l'air ambiant est de -5 °C. Cette valeur coïncide tout à fait avec la valeur déterminée sur la Figure VI.3 pour les mêmes conditions opératoires.

Ces résultats s'avèrent très importants pour déterminer les débits d'eaux résiduaires que l'on pourrait traiter dans des régions où les conditions climatiques sont vraiment sévères, tel est le cas en Sibérie ou bien dans le Nord du Canada. En Russie, par exemple, pendant la période des dix premiers jours de janvier, de très basses températures persistent en Sibérie occidentale de -40 à -45°C, dans le territoire de Krasnoyarsk ces températures varient de -30 à -57°C, et dans la région d'Irkoutsk de -30 à -55°C. Quant au Canada, la température maximale moyenne en janvier dans le nord de l'île d'Ellesmere est de -28°C. Les territoires du Nord-Ouest canadien ont une température moyenne de -10°C pendant 6 mois et plus par an. L'Etat canadien de Colombie britannique a une température moyenne quotidienne en janvier de -10°C à -15°C tandis que les plaines du Nord-Est sont à -20°C ou plus. A partir de ces données météorologiques, nous pouvons envisager les potentialités de traitement d'eaux résiduaires polluées dans ces régions.

Conclusions

La simulation d'une transposition industrielle réalisée dans ce chapitre nous a permis de montrer les potentialités de la technique de congélation dans le traitement continu des eaux résiduaires en utilisant le froid naturel comme source d'énergie frigorigène. Il faut remarquer qu'il s'agit d'une première approximation et que les paramètres importants que nous avons pris en compte pour réaliser ce type de transposition sont les suivants :

- $R_F = 40\%$, c'est-à-dire que 40% de l'eau résiduaire alimentant le tapis roulant est congelée.
- le coefficient global de transfert thermique ne dépend que de la conductivité de la glace,
- la température de la surface de la bande d'acier est très proche de celle de l'air ambiant.

Le modèle ainsi développé permet donc de déterminer la vitesse de déplacement du tapis pour obtenir une épuration efficace de l'eau résiduaire en fonction de la température de l'air ambiant pour un débit d'eau déterminé à traiter.

Un dispositif très simple de régulation asservissant la vitesse du tapis roulant à la température de l'air ambiant est facilement envisageable. On peut dire que le coût énergétique serait dans ce cas particulièrement faible. Seule l'énergie mécanique nécessaire au fonctionnement du dispositif serait à prendre en compte, le froid naturel assurant le taux de congélation recherché.

Chapitre VII

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

D'une manière générale, les objectifs initiaux assignés à cette étude ont été atteints. Dans cette conclusion finale, il apparaît souhaitable de reprendre l'ensemble des observations effectuées et des résultats obtenus afin de faire un bilan de cette contribution au traitement des eaux résiduaires par congélation.

L'objectif principal de cette étude, qui était de caractériser les potentialités de cette nouvelle technique de traitement, a été atteint dans la première partie de ce travail. On a ainsi envisagé la possibilité d'utiliser la congélation comme procédé de traitement d'eaux résiduaires, du fait que cette technique innovante permet l'élimination simultanée des polluants solubles et insolubles par changement de phase indépendamment de la nature de l'effluent traité.

L'idée était d'éliminer les polluants solubles et insolubles de l'eau résiduaire par congélation. En effet, lorsque l'on congèle une solution aqueuse, les cristaux de glace formés sont constitués d'eau pure et le soluté ou polluant reste dans la phase liquide. Les « produits » de la séparation obtenus par congélation sont donc d'un part une phase solide de glace pure, recyclable suivant sa pureté et d'autre part une phase liquide concentrée qui peut être soit incinérée soit réutilisée selon sa composition.

L'étude théorique du procédé de congélation a permis de déterminer ses potentialités de séparation ainsi que d'envisager une faisabilité industrielle vis-à-vis de réalisations industrielles actuelles dans le domaine de la cristallisation. On a ainsi

considéré le développement de cette technique pour l'épuration des eaux résiduaires urbaines et industrielles dans des régions très froides en utilisant le froid atmosphérique pour réaliser l'épuration.

Les tests de congélation réalisés au stade laboratoire ont montré la faisabilité du traitement proposé et ils ont permis d'évaluer la capacité d'élimination des polluants solubles et insolubles. Les essais de congélation avec des eaux synthétiques polluées par des composés spécifiques difficiles à éliminer ont montré qu'il est possible d'éliminer ces polluants, mais que l'efficacité d'épuration est différente selon le type de polluant pour les mêmes conditions opératoires, surtout à des concentrations élevées. En effet, nous avons obtenu des efficacités de séparation supérieures à 90% pour la plupart de ces composés à des concentrations initiales de 1000 ppm. Dans le cas du cuivre, étant donnée la nature ionique de la molécule de sulfate de cuivre, l'efficacité d'épuration obtenue pour les mêmes conditions ne dépasse pas les 80%. Ces tests ont donc mis en évidence que les meilleurs taux d'épuration sont obtenus pour les basses concentrations même si dans la plupart des cas la technique donne de bons résultats pour des concentrations élevées. Toutefois, l'application de la technique de congélation semble particulièrement prometteuse du fait que la teneur en polluant dans les eaux résiduaires communément trouvée est à peine de quelques centaines de ppm. La technique de congélation s'avère donc particulièrement intéressante pour l'élimination des pesticides car leur concentration est très faible dans les eaux résiduaires.

Les essais effectués en vue du dessalement de l'eau de mer ont montré que l'efficacité de séparation est supérieure à 90% pour de faibles concentrations puis diminue lorsque la concentration en sel augmente. La phase glace devient alors polluée par le sel et la séparation théorique attendue d'après le diagramme de phase n'est pas obtenue. Ceci est la conséquence du phénomène de surfusion de la solution et de la croissance dendritique de la couche de glace. Dans ce cas, plusieurs cycles de congélation successifs sont donc à envisager, en valorisant la chaleur latente de fusion de la glace produite pour refroidir la solution saline entrant dans le procédé.

Quant à l'épuration des eaux résiduaires de l'industrie textile par congélation, les résultats obtenus lors des essais laboratoire sur différents échantillons ont montré que la congélation est un procédé de traitement adapté qui permet simultanément l'élimination des polluants solubles et insolubles contenus dans ces effluents. Cependant, pour des effluents complexes et particulièrement pollués, la congélation ne peut être utilisée comme procédé unique de traitement. Dans ce cas la congélation peut être mise en œuvre après un traitement physico-chimique de coagulation-floculation, remplaçant ainsi le traitement biologique et éventuellement un traitement tertiaire. Cependant, si l'on réalise un mélange d'effluents de l'industrie textile et d'effluents urbains, les résultats obtenus en laboratoire permettent d'envisager l'application de la congélation comme procédé unique de traitement.

Pour le traitement d'eaux résiduaires particulièrement polluées de l'industrie pétrolière l'application directe de la technique de congélation sur ces effluents s'avère plus difficile, du fait de la grande quantité de polluants contenus dans ces effluents. L'ensemble des résultats obtenus lors de ces essais nous amène à envisager des prétraitements permettant d'abaisser la charge polluante insoluble tant en hydrocarbures qu'en MES de manière à favoriser la mise en œuvre de la congélation en traitement final. De même, pour ces effluents, un traitement par congélation en plusieurs étapes est envisageable.

Les essais terrain réalisés dans une Station de Sports d'Hiver pour traiter les eaux usées de cette dernière nous ont permis de valider d'un point de vue économique et technologique le procédé de congélation en utilisant le froid naturel comme source d'énergie. Ces essais terrain réalisés ont confirmé l'efficacité de la technique de congélation en utilisant le froid naturel comme source d'énergie pour le traitement d'eaux résiduaires urbaines. En effet, des efficacités d'épuration supérieures à 80% vis à vis du COT ont été obtenues. La congélation s'avère donc parfaitement adaptée aux conditions climatiques rigoureuses. La validation des résultats obtenus lors des essais terrain avec ceux obtenus lors des essais effectués au laboratoire permet d'envisager le passage à un niveau pilote et ensuite industriel du procédé de congélation.

Une simulation en vue d'une transposition industrielle a donc été proposée du fait de l'ensemble des résultats obtenus sur les différents effluents et notamment lors des essais terrain du qui ont bien montré la faisabilité d'application du procédé de congélation dans le domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines en utilisant le froid naturel comme source d'énergie. Pour envisager la transposition industrielle, en raison de sa relative simplicité et de sa parfaite adéquation avec nos objectifs le procédé de cristallisation Bremband a été choisi. Ce dispositif de type « tapis roulant » est composé d'une simple bande en acier refroidie par le froid naturel comme support de cristallisation. Le modèle mathématique développé à partir d'un bilan de quantité de mouvement de la phase liquide permet de déterminer la vitesse de déplacement de la bande pour obtenir une épuration efficace de l'eau résiduaire en fonction de la température de l'air ambiant pour un débit d'eau déterminé à traiter. A l'aide de ce modèle, on peut également calculer le débit maximum d'eau résiduaire à traiter pour des conditions opératoires définies. Bien que la transposition industrielle réalisée dans ce travail nous ait permis de montrer les potentialités de la technique de congélation dans le traitement continu des eaux résiduaires en utilisant le froid naturel comme source d'énergie frigorigène, il est à remarquer qu'il s'agit d'une première approche et que cette transposition est proposée en vue de la poursuite de cette étude sur une unité pilote.

En conclusion, on peut dire que la technique de traitement des eaux résiduaires par congélation présente de nombreux avantages par rapport à d'autres procédés existants. C'est un procédé simple et capable de s'adapter aux différents types d'effluents à traiter et susceptible d'éliminer simultanément les polluants solubles et insolubles. En fait c'est un procédé susceptible de remplacer dans certains cas à lui seul, une filière de traitement.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

B

Baker R. A. (1967a). *Trace organic contaminant concentration by freezing-I. Low inorganic aqueous solutions.* Water Research, Pergamon Press 1967. Vol 1, pp 61-77.

Baker R. A. (1969). *Trace organic contaminant concentration by freezing III. Ice washing.* Water Research Vol. 3, No. 9, pp. 717-730.

Brian, P. L. T. (1971). *Potential advantages and development problems in water desalination by freezing.* The chemical Engineer, may 1971 pp. 191-197.

C

Casses P. et Azouni M. A. (1995). *Determination de la vitesse critique d'une particule en interaction avec un front de solidification.* International Communications in Heat and Mass Transfer, Volume 22, Issue 4, July-August 1995, Pages 605-615.

Chowdhury, J. (1988). *CPI warm up to freeze concentration.* Chem. Eng. 95, pp 24-31.

D

Davis, H. E. (1974) *Freeze crystallization for water reuse*. AIChE Symposium Series, Vol. 71, No. 145, pp 378-380.

F

Feroual B. (1999). *Solidification d'un matériel binaire sur une paroi horizontale en présence de convection forcée*. Thèse, FAST Orsay.

Fraser, J. H. et Johnson, W. E. (1972) *The role of freezing processes in wastewater treatment*. AVCO System Division, Willington Massachusetts. Applications of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment, sept. 18-22.

G

Gao, W., Smith D. W. et Seago D. C. (2004). *Treatment of pulp mill and oil sands industrial wastewaters by the partial spray freezing process*. Water Research, Volume 38, Issue 3, February 2004, Pages 579-584.

Gay G., Lorain O., Azouni A. et Aurelle Y. (2003). *Wastewater treatment by radial freezing with stirring effects*. Water Research, Volume 37, Issue 10, May 2003, Pages 2520-2524.

Gulyas H. (1997). *Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters*. Water Sci. Technol. 36, 9-16.

H

Heist, J. A. (1980) *Freeze crystallization applications for wastewater recycle and reuse*. AIChE Symposium Series, Vol 77, No. 209 pp 259-272.

Holt, Steve (1999). *The Role of freeze concentration in waste water disposal.* Filtration and Separation, v36, n10, 1999, p 34-35

Hünken I., Özoguz Y. et Ulrich J. (1991). *A new apparatus for a continuous directed crystallisation process in* J. Ulrich (ed.) BIWIC 1991, Verlag Mainz, Aachen, Germany, 42-49.

Hünken I., Ulrich J., Fischer O. et Köing A. (1992). Chem.–Ing.–Tech. 64 (1992) 9, 842-844.

I

Islam S. et Hemond, H. F. (1991) *Evaluation of a freeze-concentration technique for enrichment of natural organic substances in water.* AVCO System Division, Willington Massachusetts. Applications of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment, pp 1035-1045.

J

Johnson D. W., Lott J. L et Sliepcevich C. M. (1976). *The exchange crystallization freeze desalination process.* Desalination, 18 (1976) 231-240.

K

Kemmer, F. N. (1988) *The Nalco Water Handbook (2nd edition).* Nalco Chemical Company Staff, Mc. Graw-Hill Professional Publishing, pp 18.12.

L

Lorain, O. (2000). *Contribution à l'étude du traitement des eaux par congélation. Potentialités et applications.* Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, pp 26-36.

M

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

Metcalf et Eddy (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse.* 3rd ed. McGraw-Hill, c1991.

Moritoki M, Kitagawa K., Onoe K. et Kaneko K. (1984). *A pilot study of p-cresol crystallization by adiabatic application of high pressure.* Industrial crystallisation 84. Symposium de cristallisation industrielle, La Haye (NL), p. 377-380, 8 fig., bibl. (2 réf.) sept. 1984.

Mullins W. W. et Sekerka R. F. (1963). *Stability planar interface during solidification dilute binary alloy.* Journal of Applied Physics, vol. 35, 99 444-451.

P

Papon P., Leblond J. et Meijer P. H. E. (1999). *Physique des transitions de phases.* Dunos editor, p. 2.

R

Rasmussen D. H. et Mackenzie A. P. (1968). Nature (London) 220, 1315 (1968).

Ruemerkoef, R. (1994). *Freeze concentration: its application in hazardous wastewater treatment.* Environmental Science and Pollution Control Series. Dekker, New York, pp 513-524.

Rutters J. W., et Chalmers B. (1953). *A prismatic structure formed during solidification of metals.* Canadian Journal of Physics, vol. 31, pp 15-39.

S

Shirai, Y., Wakisaka, M et Miyawaky, O. (1998). *Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze wastewater treatment.* Journal of Food Engineering 38 (1998) Pages 297-308.

Smith J. S. et Satchell R. L. H. (1971). *Recent progress in the Development of the Freezing Process for Desalination.* The Chemical Engineer, December 1971 pp. 417-418.

Stepakoff, G. L., Siegelman, D., Johnson, R., Gibson, W. (1974). *Development of an eutectic freezing process for brine disposal.* Desalination 14 pp 25-38.

Svalov G. V. (1970). *Estimating drum crystallizers.* British Chem. Eng. 15, 9, 1153.

T

Tagekami K., Nakamaru N. et Morita M. (1984). *Industrial molten fractional crystallization.* Industrial crystallisation 84. Symposium de cristallisation industrielle, La Haye (NL), p. 143-146, 5 fig., bibl. (4 réf.), sept. 1984.

U

Uhlmann D. R. et Chalmers B. (1964). *Interaction between particles and a solid-liquid interface.* Journal of Applied Physics, vol 35, no. 10, pp 2986-2993.

Ulrich J. 1996. *Solid layer melt crystallization.* Separation and purification methods. 25(1), pp 1-45.

Ulrich J., Özoguz Y. et Wangnick K. (1991). *Melt crystallization : apparatus, developments and problem fields.* Récents progrès en Génie des Procédés 5 (18), p. III-1 à III-6, 5 (1991).

Ulrich J., Stepansky M., Özoguz Y. (1990). Swiss Patent no. 03750/90-0, 1990.

W

Wakisaka, M., Shirai, Y., et Sakashita, S. (2000). *Ice crystallization in a pilot-scale freeze wastewater treatment system.* Chemical Engineering and Processing, Volume 40, Issue 3, May 2001, Pages 201-208.

Wiegandt, R. L., von Berg (1980). *Myths about freeze desalting.* Desalination 33 (1980) pp 287-297.

Wikipédia, Encyclopédie Libre (2004). <http://fr.wikipedia.org/wiki/Eau>

Z

Ziering, Marvin B. Emmermann, Dieter K et Johnson, Wallace E. (1973). *Concentration of industrial wastes by freeze crystallization.* AIChE Symposium Series, No. 136, Vol. 70, Water, 1973.