

Etude paramétrique du dessalement de l'eau de mer par congélation sur parois froides.

Youssef MANDRI¹, Anouar RICH¹, Denis MANGIN^{1*}, Claudia COGNE¹, Alain RIVOIRE², Tijani BOUNAHMIDI³, Ahmed BOUHAOUSS⁴

¹Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP - UMR CNRS 5007), Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne

²CPE Lyon, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne

³Laboratoire d'Analyse et de Synthèse des Procédés Industriels, Ecole Mohammadia d'Ingénieurs (EMI), Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Maroc

⁴Laboratoire de Chimie Physique Générale I des Matériaux, Nanomatériaux et Environnement, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat - Maroc

*(auteur correspondant : denis.mangin@univ-lyon1.fr)

Résumé - Un procédé innovant de dessalement par congélation a été développé pour remédier aux inconvénients des technologies couramment utilisées telles que l'osmose inverse ou la distillation. Le montage expérimental mis au point se compose d'un doigt de gant plongé dans une cuve double enveloppée contenant l'eau à traiter. Le procédé complet de dessalement est conduit en deux étapes : l'étape de congélation produisant un dépôt de glace sur le doigt de gant et l'étape de ressuage, effectuée après vidange de la saumure, qui consiste à purifier en profondeur la glace en opérant une fusion des zones impures. La congélation a été effectuée dans une solution stagnante ou dans une solution agitée par injection d'air. L'étude systématique de l'influence des paramètres opératoires a mis en évidence les rôles importants de vitesse de croissance de la glace et de la salinité de la solution initiale sur la pureté de la glace produite. Dans le cas dynamique, la solution semble être à chaque instant en équilibre avec la glace. Une même salinité finale de la glace peut être obtenue avec des rampes de refroidissement beaucoup plus rapides qu'en statique. Quelles que soient les performances de la congélation, le ressuage est ensuite indispensable pour atteindre la norme de potabilité. Enfin, l'évaluation économique du procédé complet de dessalement, basées sur des points de fonctionnement expérimentaux, indique que la consommation énergétique d'une petite installation pourrait être très faible en utilisant une machine frigorifique idéale fonctionnant entre l'unité de ressuage et l'unité de congélation.

Nomenclature (11 points, 2 colonnes)

C_I	salinité de la solution initiale, $g.kg^{-1}$	T_{re}	température du ressuage, $^{\circ}C$
C_{gl}^1	salinité de la glace avant égouttage prolongé ou avant ressuage, $g.kg^{-1}$	V_{CR}	vitesse de croissance de la glace, $mm.h^{-1}$
C_{gl}^2	salinité de la glace après égouttage prolongé ou après ressuage, $g.kg^{-1}$	V_r	vitesse de refroidissement, $^{\circ}C.mm^{-1}$
T_I	température initiale du premier bain alimentant le tube, $^{\circ}C$	Δt	durée de la rampe de refroidissement du premier bain, h
T_F	température finale du premier bain alimentant le tube, $^{\circ}C$	Δt_{cris}	durée de la cristallisation, h
		Δt_{re}	durée du ressuage, h

1. Introduction

La technologie de dessalement par congélation a été proposée comme alternative de la distillation et de l'osmose inverse pour le dessalement à plusieurs reprises [1-4]. Le procédé de dessalement par congélation présente certains avantages. L'osmose inverse utilise en effet

des membranes onéreuses et très sensibles au problème de colmatage, qui exigent un prétraitement poussé de l'eau de mer et une maintenance importante. Le prétraitement requis par la technologie de congélation est beaucoup moins contraignant et la maintenance de l'ensemble du procédé est simple. Le procédé par congélation pose également moins de problèmes de corrosion et d'entartrage que la distillation, compte tenu des niveaux bas des températures de travail. On distingue deux types de procédés par congélation, cette dernière pouvant être «directe» ou «indirecte». Le principe de la congélation directe repose sur la formation de cristaux de glace par contact direct entre un réfrigérant et l'eau de mer. Ce réfrigérant peut être l'eau de mer elle-même : la chaleur est soustraite à la saumure par une évaporation flash sous pression réduite. Ce procédé est appelé VFVC (Vacuum Freezing Vapour Compression) dans la littérature anglo-saxonne. La congélation directe peut également être assurée par un réfrigérant secondaire: le refroidissement est obtenu par la détente d'un gaz comprimé et froid injecté directement dans la saumure. Le procédé est alors appelé SRF (Secondary Refrigerant Freeze). Dans le cas de la congélation indirecte, le refroidissement est assuré par un échangeur de chaleur et une couche de glace est déposée sur les parois froides de l'échangeur. Cette couche peut être raclée, pour donner une suspension. Les cristaux sont ensuite séparés de la saumure au moyen d'une colonne spéciale. La couche peut également être conservée sur la paroi froide. La séparation s'obtient alors par simple vidange de la saumure.

Quelques petites unités de dessalement par congélation ont été développées au cours des quarante dernières années, mais la technologie n'a jamais été utilisée commercialement pour produire de l'eau potable. Les unités pilote de Wrightsville beach en Caroline du Nord (USA) et d'Eilat (Israël) utilisaient la technologie VFVC ; une unité construite en Floride (USA) était basée sur le procédé SRF [5]; l'usine pilote de Yanbu (Arabie Saoudite) utilisait la technologie de congélation indirecte [6].

Nous avons choisi de travailler par congélation indirecte avec formation et conservation de la couche de glace sur une paroi froide. Le procédé s'apparente à la cristallisation en milieu fondu [7-8]. L'opération se déroule en deux étapes: l'étape de congélation produisant un dépôt de glace sur le tube initialementensemencé et l'étape de ressuage, effectuée après vidange de la saumure, qui consiste à purifier en profondeur la glace en opérant une fusion des zones impures. Nous verrons que le procédé requière une conduite très précise et un ressuage efficace pour produire de l'eau potable.

2. Dispositif expérimental

La figure 1 présente le montage expérimental. Il se compose d'un tube en acier inoxydable (1) immergé à l'intérieur d'un cristalliseur double enveloppé en verre (2). Une caméra équipée d'un vidéo zoom permet de filmer la couche de glace et fournit ainsi la cinétique de croissance de la couche. Les images de la croissance de la glace sont enregistrées en continu toutes les deux minutes et sont analysées à l'aide du logiciel Digimizer. Deux bains thermostatés sont utilisés pour ajuster la température des fluides frigoporteurs circulant respectivement dans le tube et dans la double enveloppe de la cuve. Les températures au niveau des points principaux du dispositif sont mesurées et enregistrées en continu à l'aide d'un système d'acquisition de données (Compact Field-Point avec logiciel LabVIEW de National Instrument). Après étalonnage, une précision de 0,05°C est obtenue sur la mesure des températures dans le domaine [-10°C ; 5°C]. Les essais en dynamique sont menés en injectant un flux d'air à travers une spirale en polyéthylène, placée en bas de la cuve dans l'espace annulaire. Le tuyau de 5 mm de diamètre extérieur est percé de 4 trous de 0,5 mm. Avant son entrée dans la cuve, l'air est refroidi à travers un serpentin plongé dans un bain thermostaté.

Des solutions synthétiques eau - NaCl de différentes concentrations sont préparées et introduites dans la cuve en verre puis refroidies jusqu'à la température initiale. La masse introduite est de 300g pour le mode statique et de 280g pour le mode dynamique.

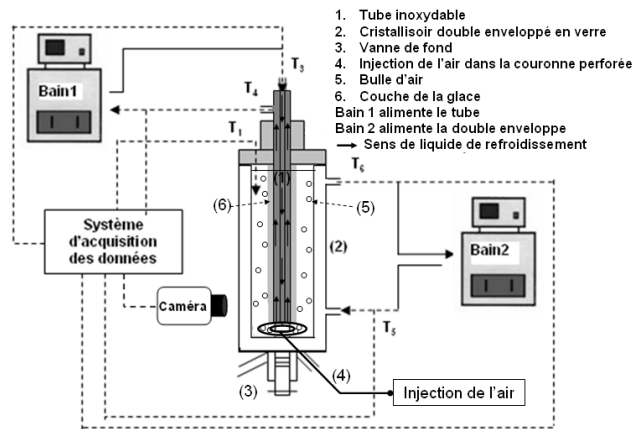


Figure 1 : Schéma du pilote de dessalement par congélation

L'ensemencement de la surface du tube cylindrique par une fine couche de glace est nécessaire pour que la croissance démarre dès le début de la rampe de refroidissement. La couche d'ensemencement a une masse d'environ 3g. On règle ensuite la température du tube cylindrique à la température d'équilibre de la solution puis on l'introduit dans la cuve. On lance alors la rampe de refroidissement. Pour le mode dynamique, le circuit d'air est ouvert avant le remplissage de la cuve par la solution initiale.

Lorsque la température finale est atteinte, l'étape de congélation est achevée et la solution concentrée en sel est évacuée par la vanne de fond. Le tube est rapidement amené à la température de ressuage T_{re} qui est maintenue constante pendant toute la durée de l'étape de ressuage. La température choisie entraîne une fusion partielle de la couche, permettant de purifier les zones impures. Finalement, la couche de glace restante est fondue. Les solutions issues de la cristallisation, du ressuage et de la fusion sont analysées par extrait sec à partir d'échantillons d'environ 1ml placés dans une étuve pendant 12h à 90°C.

Les paramètres de conduite de l'étape de congélation sont donc : les températures initiales et finales dans les bains thermostatés 1 et 2 qui alimentent respectivement le tube et la double enveloppe de la cuve, le temps de refroidissement (Δt), la salinité initiale de l'eau (C_i). Les paramètres opératoires de l'étape de ressuage sont : la température de ressuage (T_{re}) appliquée dans le doigt de gant et dans la double enveloppe de la cuve vide et le temps de ressuage (Δt_{re}).

3. Résultats expérimentaux

3.1. Mode statique

3.1.1 La congélation

L'étape de congélation conduite en mode statique est principalement influencée par trois paramètres : la concentration initiale de la solution, la vitesse de croissance, et le gradient thermique appliqué éventuellement entre le doigt de gant et la double enveloppe de la cuve [9].

La Figure 1 montre l'effet de la concentration initiale sur la pureté de la couche de glace pour des essais conduits en l'absence de gradient thermique, en appliquant des rampes de refroidissement identiques dans le tube et dans la double enveloppe de la cuve. Toutes les congélations ont été effectuées avec des vitesses de croissance moyennes voisines (correspondant à environ 40g de glace cristallisée en 20 heures, soit $V_{CR} \approx 0,12 \text{ mm/h}$). Après la cristallisation et la vidange de la saumure, on a poursuivi l'égouttage pendant une heure, en fixant la double enveloppe à la température de 5°C . Cela permettait aussi de refondre la surface de la glace contaminée par la solution. Les salinités reportées sur la Figure 1 sont les salinités finales obtenues.

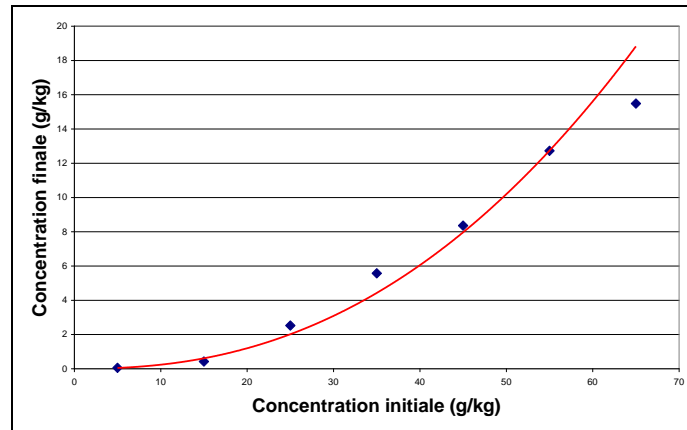


Figure 1. Effet de la concentration initiale de la solution sur la pureté de la glace ($V_{CR} \approx 0,12 \text{ mm/h}$).

La Figure 1 montre également que les salinités de la glace sont globalement élevées pour la vitesse de croissance très faible choisie. Ces valeurs élevées sont probablement dues à l'aspect dendritique de la couche qui favorise le piégeage de la solution mère. Des essais antérieurs, également effectués en mode statique, mais en imposant un gradient thermique entre la double enveloppe et le doigt de gant, donnaient une glace plus lisse et moins salée [9].

3.1.2. Le ressuage

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de l'étape du ressuage sur la salinité de la glace. Le ressuage a été étudié pour trois couches de glace de salinités initiales avant ressuage (C_{gl}^1) différentes comprises entre $5,33 \text{ g.kg}^{-1}$ et $14,68 \text{ g.kg}^{-1}$. Ces couches, d'environ 100g, ont été obtenues en modifiant le temps et la vitesse de refroidissement lors de la congélation tout en appliquant un gradient thermique initial ΔT de 2°C (la température de la double enveloppe de la cuve est maintenue constante pour ces essais).

Pour chaque expérience de ressuage, une nouvelle couche initiale de glace est formée en appliquant les conditions opératoires adéquates. La figure 2 compare la concentration de la glace avant et après ressuage pour deux températures ($T_{re} = -0,8^\circ\text{C}$ et $T_{re} = 0^\circ\text{C}$) et deux durées ($\Delta t_{re} = 2\text{h}$ et $\Delta t_{re} = 8\text{h}$) de ressuage.

A 0°C , et pour une concentration initiale de la glace de $14,68 \text{ g.kg}^{-1}$, le ressuage s'est avéré impossible durant 8 h, car la glace se détachait du doigt de gant. Globalement, le ressuage améliore de façon importante la pureté, et plus la glace est pure au départ, meilleure est sa pureté finale. A 0°C et pour une durée de 8h, la concentration initiale ne semble plus avoir d'effet ; il semble qu'on atteigne un seuil. Toutefois, dans ces conditions, la salinité de la glace après ressuage est systématiquement nettement inférieure aux normes de l'eau potable qui correspondent à une salinité d'environ $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$.

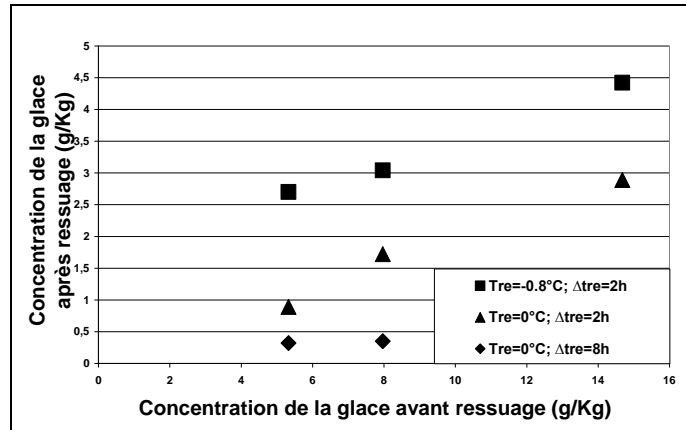


Figure 2. Effet des paramètres de ressuage sur la pureté de glace.

Le ressuage s'accompagne bien évidemment d'une perte de masse, qui peut devenir importante si l'écart entre la pureté initiale et finale de la glace est grand. Cette perte de masse est préjudiciable en termes de consommation d'énergie. On réduira cette perte de masse en améliorant la pureté initiale de la glace et donc en augmentant la durée de l'étape de cristallisation. Un compromis entre la durée totale du procédé et le rendement doit donc être trouvé.

3.2. Mode dynamique

La Figure 3 montre l'évolution de la salinité des couches de glace obtenues en mode dynamique en fonction de la vitesse de croissance, pour des salinités de la solution initiale égale à 35 g.kg^{-1} . Pour pouvoir comparer avec le mode statique, nous avons présenté sur la même figure les résultats obtenus en mode statique (glaces initiales utilisées pour l'étude du ressuage). On constate alors que l'efficacité de la séparation est meilleure pour le mode dynamique.

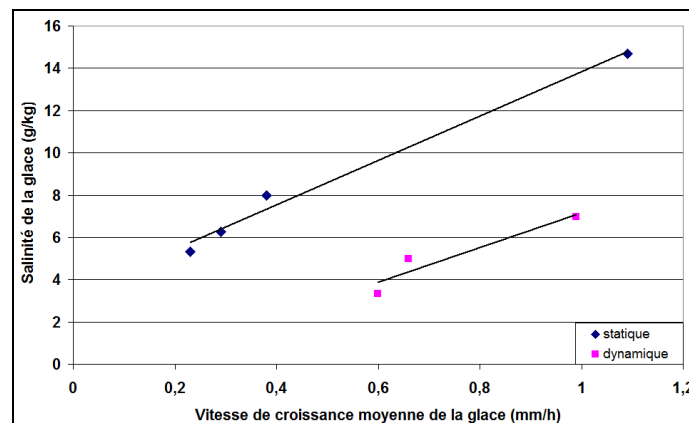


Figure 3. Comparaison des salinités des glaces obtenues en modes statique ($\Delta T = 2^\circ\text{C}$) et dynamique (pas de gradient thermique imposé), $C_0 = 35 \text{ g.kg}^{-1}$.

Globalement, par comparaison avec l'étude de la congélation en statique, on constate que l'agitation permet de travailler avec des vitesses de croissance plus élevées et sans imposer de gradient thermique entre la double enveloppe et le doigt de gant. En dynamique, le sel rejeté à l'interface glace/solution est transporté par l'agitation. La concentration à l'interface et par suite la concentration des poches de solution incorporées dans la couche de glace sont alors

moins marquées. La couche de glace formée en dynamique est également lisse. L'agitation par le bullage semble ainsi permettre de réduire les incorporations de solution en assurant une croissance plus harmonieuse de la couche.

4. Bilan d'énergie

Dans cette partie, nous effectuons un bilan sur la consommation énergétique d'une unité de dessalement en mode statique et en mode agité, à partir de points de fonctionnement expérimentaux. La figure 4 présente le schéma du procédé. L'eau de mer est refroidie par l'échange de chaleur avec l'eau de mer concentrée et l'eau potable produite. Le liquide de ressuage est recyclé dans l'alimentation. L'eau de mer chargée dans le réservoir ainsi que les tubes sont ensuite refroidis jusqu'à la température d'équilibre, grâce à une première machine frigorifique. L'eau de mer est pompée enfin vers un échangeur de chaleur constitué de tubes verticaux pour réaliser les étapes de cristallisation, de ressuage et de fusion.

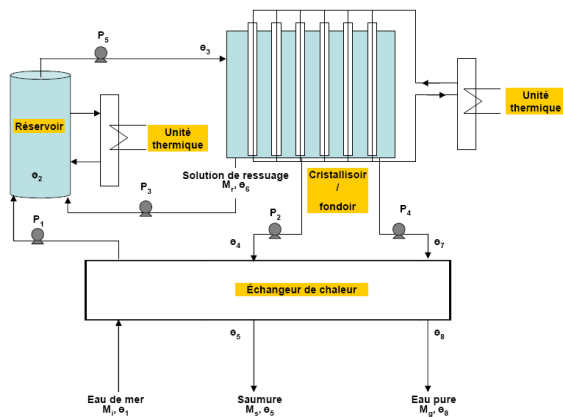


Figure 4 : Schéma du procédé de dessalement par congélation sur parois froides.

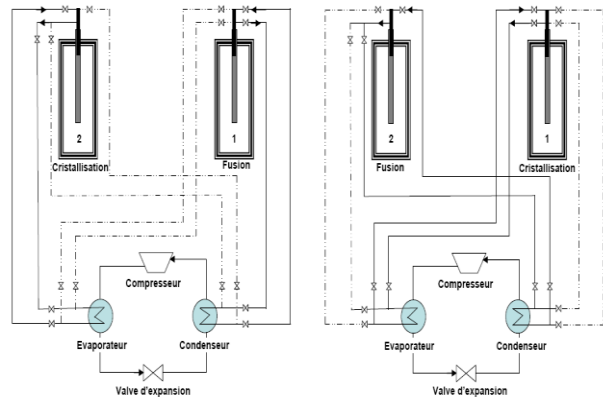


Figure 5 : Cycle de réfrigération alimentant deux unités de dessalement par congélation pendant la cristallisation, le ressuage et la fusion.

Les tubes du cristalliseur sont connectés à une seconde machine thermique qui permet le refroidissement des tubes durant la cristallisation, et le chauffage durant les étapes de ressuage et de fusion. Dans le procédé global, deux cristalliseurs sont donc intégrés dans le cycle de réfrigération de la pompe à chaleur (figure 5). Pendant que le premier cristalliseur opère en mode de cristallisation comme évaporateur, l'autre cristalliseur opère en mode de ressuage ou de fusion comme condenseur. L'évaporateur de la pompe à chaleur absorbe la chaleur de cristallisation pendant la cristallisation et le condenseur fournit la chaleur nécessaire pour le ressuage ou la fusion.

Le bilan d'énergie d'une unité de dessalement est donné dans ce qui suit (Tableau 1), en se basant sur les résultats expérimentaux qui donnent le rendement de la congélation et du ressuage pour les deux modes statique et agité. Ainsi, la capacité de production d'eau douce de l'installation est d'environ 19 m^3 par cycle de 23 heures en mode statique et d'environ $26,5 \text{ m}^3$ par cycle de 17 heures en mode agité. On a supposé un cristalliseur de géométrie carrée contenant 150×150 tubes de 2cm de diamètre chacun, et séparés d'une distance de 2 cm.

Tableau 1 : bilan d'énergie d'une unité de dessalement en mode statique et en mode agité.

	Mode statique	Mode agité
Pré-refroidissement de la solution	700 kWh	709 kWh
Refroidissement des tubes en polypropylène de 0°C à -2°C	7 kWh	7 kWh
Quantité de chaleur totale à évacuer durant l'étape de congélation	4103 kWh	4137 kWh
Quantité de chaleur à fournir pour le ressuage	2347 kWh	1681 kWh
Quantité de chaleur à fournir pour la fusion	1757 kWh	2456 kWh
Energie consommée par les 2 machines frigorifiques	149 kWh	150 kWh
Consommation des pompes P ₁ à P ₅ (figure 4)	7,4 kWh	7,3 kWh
Consommation du ventilateur pour le recyclage de l'air utilisé pour l'agitation	-	40 kWh
Consommation énergétique (machines frigorifiques + pompes + ventilateur) par m³ d'eau douce produite	8,3 kWh.m⁻³	24 kWh.m⁻³

L'énergie consommée par les machines frigorifiques est la somme de 3 termes, relatifs respectivement au refroidissement des tubes, au pré-refroidissement de la solution d'alimentation et aux frigorifiques nécessaires à la congélation en tenant compte du coefficient de performance (COP). Ce coefficient dépend fortement de la différence de température entre le condenseur et l'évaporateur. La machine thermique utilisée pour le refroidissement de la solution et des tubes est supposée fonctionner entre -6 et 20°C (le condenseur est à la température de l'eau de mer). Dans ces conditions, le coefficient de performance est estimé à 14.

Si l'on considère que la machine thermique utilisée pour la cristallisation et le ressuage/fusion de la couche opère entre -6 et 0°C, (-6°C étant la température de fonctionnement de l'évaporateur et 0°C est celle du condenseur), le COP est estimé à 59. Ce COP est très élevé grâce à la faible différence de température entre l'évaporateur et le condenseur. Les pincements dans les échangeurs sont très faibles, car la congélation est très lente.

Du point de vue de la consommation énergétique, la congélation en mode statique se positionne entre l'osmose inverse, moins gourmande, et la distillation. Le dessalement de l'eau de mer par congélation peut toutefois devenir une technique particulièrement intéressante à mettre en œuvre lorsqu'on dispose de froid (couplage avec un appareil de climatisation, déstockage de gaz liquéfié...)[10].

En mode dynamique, la consommation énergétique du système d'aération est énorme, comparée aux deux autres postes énergétiques. L'avantage apporté par le bullage sur la pureté de la glace et la durée du procédé est donc loin de compenser le surcoût énergétique. Il est clair que pour développer un tel procédé, il est essentiel d'optimiser cette agitation.

5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la congélation comme méthode de dessalement de l'eau de mer. La maîtrise des conditions opératoires est essentielle pour obtenir une qualité et un rendement élevés. Le mode statique est a priori intéressant de par sa simplicité. L'agitation de la solution par les bulles d'air a permis d'augmenter la vitesse de croissance et de diminuer la salinité finale de la glace. Cela a pour conséquence la diminution du temps et l'amélioration du rendement.

La consommation énergétique a été estimée à environ 8 kWh/m³ pour le mode statique et environ 24 kWh.m⁻³ pour le mode agité. En mode agité, le bullage entraîne une surconsommation élevée, qui n'est pas compensée par l'amélioration du rendement observée par rapport au mode statique. Le développement de ce procédé nécessite une poursuite des travaux engagés en optimisant les conditions de fonctionnement en mode statique. Sa mise en œuvre paraît surtout intéressante dans le cadre de revalorisation de frigories.

Références

- [1] D. W. Johnson, J. L. Lott and C. M. Sliepcevich, 1976, The exchange crystallization freeze desalination process, *Desalination*, 18(3), 231-240.
- [2] E. Wallace Johnson, 1979, Indirect freezing, *Desalination*, 31(1-3), 417-425.
- [3] H. M. Curran, 1970, Water desalination by indirect freezing, *Desalination*, 7(3), 273-284.
- [4] G. Nebbia, G.N. Menozzi, 1968, Early experiments on water desalination by freezing, *Desalination*, 5(1), 49-54.
- [5] J. J. McKetta, W. A. Cunningham, 1982, *Encyclopedia of chemical processing and design*, ISBN 082472464X9780824724641, 1982.
- [6] W. Luft, 1982, Five solar energy desalination systems, *International Journal of Solar Energy*, 1(1), 21-32.
- [7] G.J. Arkenbout, 1995, Melt crystallisation technology. *Technomic publishing company*, USA, 128-129.
- [8] J. Ulrich., H.C. Bülow, 2002, Melt Crystallization, *Handbook of Industrial Crystallization*, 2nd, Myerson. A. S. Butterworth-Heinemann. Woburn, 161-179.
- [9] A. Rich, Y. Mandri, N. Bendaoud, D. Mangin, S. Aabderafi, C. Bebon, N. Semlali, J.P.Klein, T. Bounahmidi, A. Bouhaouss et S. Veessler, , freezing desalination of sea water in a static layer crystallizer, desalination and water treatment, 13 (2010) 120-127.
- [10] Peng Wang, Tai-Shung Chung, 2012, A conceptual demonstration of freeze desalination–membrane distillation (FD–MD) hybrid desalination process utilizing liquefied natural gas (LNG) cold energy, *Water Research*, 46(13), 4037-4052.

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre de l'Action Intégrée n° MA/06/150, programme Volubilis, les auteurs tiennent à remercier le Comité Mixte Franco-Marocain.