



HAL
open science

Congélation d'eau à partir d'une solution saline : modélisation thermodynamiquement consistante par la méthode du champ de phase

Aurélie Galfré, Xiaoqian Huang, Françoise Couenne, Claudia Cogné

► **To cite this version:**

Aurélie Galfré, Xiaoqian Huang, Françoise Couenne, Claudia Cogné. Congélation d'eau à partir d'une solution saline : modélisation thermodynamiquement consistante par la méthode du champ de phase. SFGP 2024, Oct 2024, Deauville, France. hal-04928940

HAL Id: hal-04928940

<https://hal.science/hal-04928940v1>

Submitted on 4 Feb 2025

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Congélation d'eau à partir d'une solution saline : modélisation thermodynamiquement consistante par la méthode du champ de phase

Xiaoqian HUANG¹, Aurélie GALFRE¹, Françoise COUENNE¹ et Claudia COGNE¹

¹ Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP), UMR CNRS 5007, Université de Lyon

aurelie.galfre@univ-lyon1.fr

RESUME

La congélation est une technique de séparation physique utilisée dans les industries alimentaire, pharmaceutique et pour le traitement de l'eau polluée connue pour son aptitude à séparer des molécules thermosensibles et son efficacité énergétique (par Htira et al en 2016). Elle consiste à solidifier l'eau présente dans une solution pour séparer le composé solubilisé de son solvant. La solution polluée est sur-refroidie jusqu'à former de la glace, majoritairement constituée d'eau pure et de quelques impuretés. Dans le cas de la congélation sur paroi froide, la glace se forme uniquement sur un doigt de gant refroidi pour faciliter la séparation de la phase solide et de la phase liquide résiduelle. Le soluté se concentre principalement dans la phase aqueuse résiduelle. Le projet ANR WATERSAFE (ANR-20-CE04-0002) a pour objectif d'améliorer les performances du procédé de congélation sur paroi froide, procédé peu développé à l'échelle industrielle en raison d'un faible rendement et de la présence d'impuretés dans la phase solide. Pour cela, une étude d'intensification de procédés est réalisée, mêlant à la fois : i) des aspects expérimentaux avec la mise au point d'un nouveau pilote expérimental équipé d'une caméra optique off line permettant d'observer finement le faciès du front de glace formée sur le doigt de gant ; ii) une nouvelle façon de simuler la croissance dynamique de la glace prenant en compte la morphologie dendritique caractéristique de la glace (par Galfré et al en 2023). C'est sur ce dernier élément que se focalisera cette communication.

Notre étude vise à développer un modèle dynamique innovant et consistant thermodynamiquement basé sur la méthode de champ de phase (PFM) pour simuler la solidification non isotherme axisymétrique en 2D de l'eau à partir d'une solution d'électrolyte synthétique (mélange eau/NaCl). Elle se distingue des méthodes traditionnelles de modélisation du Génie des Procédés car la méthode PFM excelle pour résoudre les problèmes de suivi d'interfaces lors des transitions de phase, telles que la solidification (par Galfré et al. en 2023). Dans le cas d'une solution saline, peu d'études sont présentes dans la littérature. Les travaux de Guardi et al. en 2003, puis de Yuan et al. en 2020, ont réussi à appliquer le modèle PFM en introduisant de manière simplifiée la thermodynamique du mélange eau/NaCl (solution idéale). Les résultats montrent cependant une glace qui contient du sel ce qui n'est pas thermodynamiquement cohérent. Pour éviter la présence de soluté dans la phase solide et avoir une consistance thermodynamique, le modèle proposé ici utilise un pseudo constituant et la méthode de CALPHAD (par Chen et al. en 2021) pour introduire les propriétés thermodynamiques du mélange dans le modèle. Les variables (paramètre d'ordre φ , fraction molaire x_B en sel, température T) sont définies sur tout l'espace et varient de manière continue au travers d'interfaces diffuses. Le paramètre d'ordre, φ , égal à 1 dans la phase solide et 0 dans la phase liquide, permet de suivre l'évolution de l'interface par l'intermédiaire de l'équation d'Allen Cahn (Eq. 1) :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -M_\varphi \frac{\delta G}{\delta \varphi} \quad \text{Eq. 1}$$

M_φ (J.s)⁻¹ est un coefficient de mobilité d'interface, G (J) est la fonction d'énergie de Gibbs du système hétérogène selon l'équation 2 :

$$G = \int \left[g(T, \varphi, x_B) - \frac{\epsilon_\varphi^2}{2} |\nabla \varphi|^2 \right] dV \quad \text{Eq. 2}$$

$g(T, \varphi, x_B)$ est la densité d'énergie (J/m³) selon l'Eq. 3.

$$g(T, \varphi, x_B) = g^S(T, x_B^S) + h(\varphi) \left(g^L(T, x_B^L) - g^S(T, x_B^S) \right) + w p(\varphi) \quad \text{Eq. 3}$$

$g(T, \varphi, x_B)$ comprend la densité d'énergie de chaque phase (g^S and g^L) ; w (J/m³) est la barrière d'énergie entre les deux phases; $h(\varphi)$ et $p(\varphi)$ sont des fonctions polynomiales qui permettent d'assurer des minimums locaux pour chaque phase. g^S et g^L sont construites avec la méthode de CALPHAD pour représenter correctement les propriétés thermodynamiques de chaque phase et en utilisant un pseudo constituant pour le

sel. Le second terme de l'équation 2 représente le gradient d'énergie à l'interface au travers du paramètre ϵ_{φ}^2 , fonction de la tension interfaciale glace/eau saline. Les équations de conservation d'énergie (Eq 4) et de matière (Eq 5) complètent le modèle.

$$\frac{\partial x_B}{v_m \partial t} = -\nabla \cdot J_B = \nabla \cdot M_B \nabla \frac{\delta G}{\delta x_B} \quad \text{Eq.4} ; \quad \frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot J_e = \nabla \cdot \lambda \nabla T \quad \text{Eq.5}$$

$e(T, \varphi, x_B)$ (J/m^3) est la densité d'énergie interne, construite comme la fonction g , J_B ($\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$) and J_e (W.m^2) sont des densités de flux de matière et d'énergie respectivement. M_B ($\text{mol}^2.(\text{J.s.m})^{-1}$) est le coefficient de mobilité de B. Les résultats de la simulation montrent avec succès une glace sans sel avec une structure hexagonal comprenant des dendrites caractéristiques du faciès de la glace (Fig 2.a, b, c). Le sel s'accumule entre les dendrites primaires et secondaires (Fig 2.d) et limite la vitesse de croissance de la glace. Sur une paroi (Fig 1. e,f,g), les mêmes tendances sont observées et montrent l'intérêt de la méthode pour simuler un front de glace en croissance sur une paroi. Ces résultats sont cohérents avec la littérature et les observations expérimentales.

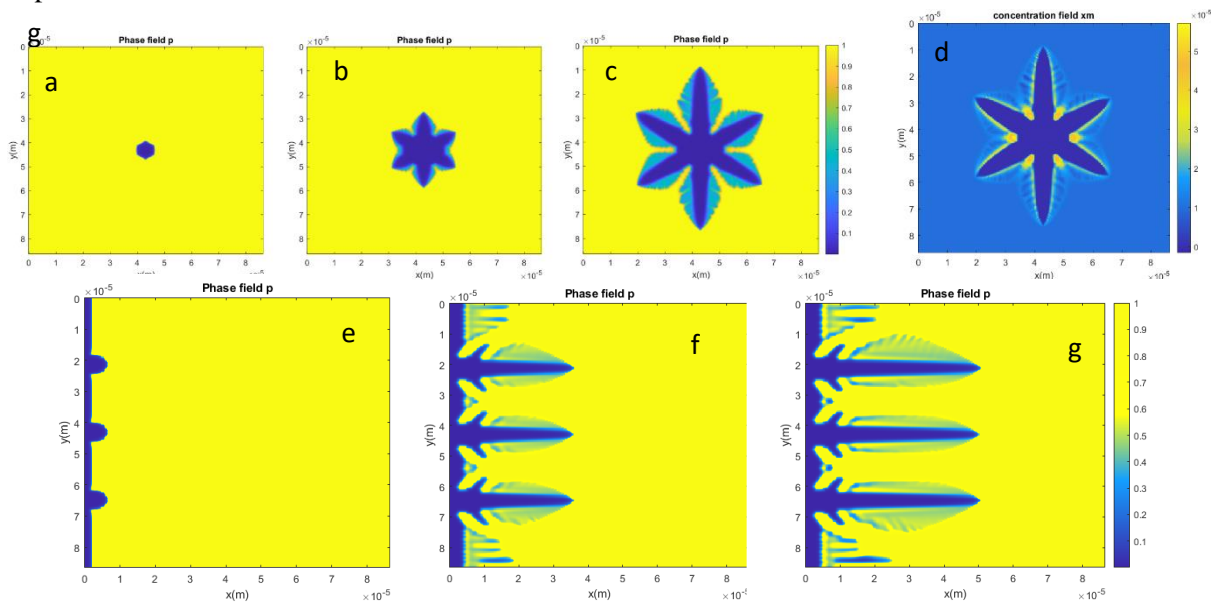


Fig. 1. Résultats de simulation : clichés φ (a, b, c, e, f, g), x_B (d) à plusieurs instants t de croissance pour un cristal au centre (a,b,c) et au bord (e,f,g)

MOTS-CLES DU THEME

Traitement – potabilisation – procédés économes en eau

MOTS-CLES LIBRES

Solidification, « phase field », mélange binaire, méthode CALPHAD

RÉFÉRENCES

- Galfré, A., Huang X., Couenne F., and Cogné C., 2023, The phase field method-From fundamentals to practical applications in crystal growth, *Journal of Crystal Growth*, 620, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2023.127334>
- Htira T., Cogné C., Gagnière E., and Mangin D., 2016, Determination of the Solid–Liquid Phase Diagram of the Binary System Propionic Acid/Water, *J. Chem. Eng. Data*, 61(2):806–812, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00632>
- Grandi, D., 2013. A phase field approach to solidification and solute separation in water solutions. *Z. Angew. Math. Phys.* 64 :1611–1624. <https://doi.org/10.1007/s00033-013-0301-9>
- Yuan, H., Sun, K., Wang, K., Zhang, J., Zhang, Z., Zhang, L., Li, S., Li, Y., 2020. Ice crystal growth in the freezing desalination process of binary water-NaCl system. *Desalination* 496 : 114-737. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114737>
- Chen, Q., Zhang, L., Tang, S., Liang, C., Ma, Y. and Liu, W., 2021. Examination of dendritic growth and microsegregation during solidification of Al–Li binary alloy using the phase-field simulation coupling CALPHAD data. *Calphad*, 74:102-271. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102271>