



HAL
open science

Maîtrise de l'entartrage dans des échangeurs de chaleur via l'utilisation de traitements physiques

Nihad Kamar

► **To cite this version:**

Nihad Kamar. Maîtrise de l'entartrage dans des échangeurs de chaleur via l'utilisation de traitements physiques. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT: 2022LORR0209 . tel-04129233

HAL Id: tel-04129233

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04129233>

Submitted on 15 Jun 2023

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole Doctorale Sciences et Ingénieries des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Energie
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Génie des procédés, des produits et des molécules

Par **Nihad KAMAR**

Sous la direction de **Dr. Hervé MUHR** et **Dr. Marie LE PAGE MOSTEFA**

**Maîtrise de l'entartrage dans des échangeurs de chaleur
via l'utilisation de traitements physiques**

12 Décembre 2022

Membres du jury :

Alexandre CHAGNES	Professeur, Géo-ressource, Nancy	Président du jury
Eric SERRIS	Ingénieur de recherche, PMMG, Saint Etienne	Rapporteurs
Denis MANGIN	Directeur de recherche, LAGEPP, Lyon	Rapporteurs
Marie LE PAGE MOSTEFA	Maitre de conférences, LRGP, Nancy	Co-Directrice de thèse
Monique POUILLE-FAVRE	Ingénieure de recherche, JUNIA-ISEN, Lille	Examinatrice
Hervé MUHR	Directeur de recherche, LRGP, Nancy	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé conjointement au sien du laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-CNRS 7274), à l'université de Lorraine, et aux partenaires industrielles du projet ExUS dans le cadre d'un projet de recherche et développements.

Je souhaite remercier tout d'abord les financeurs de mon projet de thèse, FEDER, Région Grand EST et Banque BPI. Et tous les partenaires industriels du projet ExUS.

Je tiens à remercier très particulièrement Monsieur **Hervé Muhr**, qui a assuré la direction de cette thèse, pour ses nombreux et précieux conseils ainsi pour ses constants encouragements.

J'adresse ma profonde reconnaissance à ma co-directrice de thèse Madame **Marie Le Page Mostefa**, Ce fut un plaisir de travailler à vos côtés.

J'exprime mes respectueux remerciement Monsieur **Alexandre Chagnes** et Madame **Laetitia Cesari** sur le suivi avec constance et rigueur mes recherches, et sur les nombreuses discussions enrichissantes lors des réunions de Comité de Suivi Individuelles de thèse.

Je tiens à adresser aussi mes vifs remerciements à Monsieur **Mangin Denis**, Monsieur **Eric Serris**, et à Madame **Monique Pouille** pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Un remerciement particulier à Monsieur **Thomas Chatain**, Ingénieur Commercial Thermicien chez Barriquand, sur tous les échanges techniques, et sur la fabrication de l'échangeur platulaires sur mesure.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Laurent Fordoxcel**, membre de la direction de la vie universitaire et de la culture, sur l'accueille aux coulisses d'Aquarium de Nancy, et d'avoir accepté de travailler ensemble dans ce projet de thèse.

Je remercie vivement Monsieur **Leo Portebois**, Chercheur Responsable Hall des Matériaux, pour m'avoir accueilli au sein de laboratoire et d'avoir me former au microscope numérique 3D.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Charles-Henri Faure**, Directeur technique de l'entreprise Aqua-4D en Suisse, pour l'accueil dans vos bureaux à Sierre, et pour le temp qu'il m'a souvent consacré lors des discussions très riches qu'on à pu avoir au cours de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes profonds respects à Monsieur **David Brunello**, responsable service instrumentation électronique, pour la construction du boîtier ultrasonique mode alternance, et pour toutes les applications du pilotage quel que soit pour suivi les ultrasons, ou bien pour le suivi de température, qu'il développé pour moi.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'équipe SERM qui ont contribué et qui m'ont aidée lors de la construction des deux pilotes. Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance au **Christian Blanchard**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui m'ont beaucoup aidée dans la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Gerard Verdier**, responsable du service informatique, pour la création d'une application pour transformer les données nuage de point en coordonnées X, Y, Z. Et à Monsieur **Loïc Marquet**, Responsable commercial PolyWorks Europa, pour la création du maillage et pour la réalisation des essais sur la rétroconception pour récupérer le format CAO de la géométrie des plaques de l'échangeur.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à Monsieur **Emilien Girot**, assistant ingénieur, pour les essais de la spectroscopie RAMAN et Infrarouge, et pour toutes les explications techniques abondantes et les conseils salutaires, qu'il m'a prodigués durant le montage du pilote échangeur de chaleur. A Monsieur **Steve Pontvianne**, assistant ingénieur, pour l'ensemble des formations, et la déclaration autonome à l'utilisation de la spectroscopie ICP-OES et l'analyseur COT. A Madame **Maud Lebrun**, assistante-ingénieure, pour la formation du microscope électronique à balayage, et la formation et déclaration autonome à l'utilisation du granulomètre laser. A Madame **Céline Jobard**, Ingénieur en sciences des matériaux pour l'accueil à l'École européenne d'ingénieurs en génie des matériaux, et pour la formation et la déclaration autonome à l'utilisation du microscope numérique 3D. Et à Madame **Florimonde Lebel** pour l'accueil à l'institut Jean Lamour, et pour les analyses au microscope confocal.

Je remercie également tous **les personnelles techniques des laboratoires** LRGP, EEGIM et IJL pour les nombreux échanges d'informations. Dans le même temps, j'exprime toute mon amitié à l'ensemble des collègues **doctorants et stagiaires** côtoyés pendant ces quelques années pour les bons moments partagés.

Un grand merci à ma petite sœur **Imane** et mon frère **Simohamed** pour leurs soutiens, et leurs encouragements quotidiens. Je vous aime.

Si je garde à la fin mes très chers parents, **Hassen et Naima**, c'est par manque de vocabulaire pour exprimer en cette occasion, au nom de leur enfants, notre profonde gratitude et notre reconnaissance envers eux. Ils ont réussi à nous inculquer les meilleures des valeurs et surtout l'amour de savoir qui représente le plus noble. Mon doctorat n'est qu'un résultat parmi tant d'autres. Merci chers parents !

Table des matières

Table des matières.....	5
Table des figures.....	12
Table des tableaux.....	20
Nomenclature.....	22
Introduction générale.....	27
<i>Chapitre I : Etat de l'art sur l'entartrage minéral dans les circuits de refroidissement</i>	
1 Problématique d'encrassement dans les circuits de refroidissement.....	32
1.1 Définition de l'encrassement.....	32
1.2 Type d'encrassement.....	32
2 Mécanisme de formation du carbonate de calcium dans l'eau et sur une surface.....	32
2.1 Système calco-carbonique.....	32
2.2 Différentes formes du carbonate de calcium.....	34
2.3 Facteur influençant la précipitation du carbonate de calcium.....	35
3 Coûts liés à l'encrassement.....	36
4 Traitements antitartres.....	37
4.1 Traitement chimique.....	37
4.1.1 Inhibiteurs naturels.....	37
4.1.2 Inhibiteurs organiques.....	37
4.1.3 Inhibiteurs minéraux.....	38
4.2 Traitement mécanique.....	39
4.3 Traitement physique.....	39
4.3.1 Ultrasons.....	39
4.3.1.1 Les ondes ultrasoniques.....	39
4.3.1.2 Historique des ultrasons.....	40
4.3.1.3 Générateur d'ultrasons.....	41
4.3.1.4 Phénomènes acoustiques : Cavitation.....	41
4.3.1.5 Influence des ultrasons pour inhiber la formation de tartre.....	44
4.3.1.6 Influence des ultrasons sur le transfert thermique.....	46
4.3.2 Champ électromagnétique.....	49
4.3.2.1 Les ondes électromagnétiques.....	49
4.3.2.2 Influence du champ électromagnétique pour inhiber la formation tartre.....	50
4.3.2.3 Influence du champ électromagnétique sur le transfert thermique.....	51
4.3.3 Effet hétérodyne : Présentation de la technologie.....	52
4.3.3.1 Ondes guidées ultrasoniques.....	52

4.3.3.2	Effet hétérodyne des fréquences multiples	53
	Conclusion du chapitre I.....	56
	Référence du chapitre I.....	57

Chapitre II : Matériels et Méthodes

1	Description du pilote échangeur de chaleur à plaques et joints.....	66
1.1	Description du pilote	66
1.2	Les paramètres de marche	70
1.3	Protocole d'études	71
1.4	Calcul des pertes de charge	72
2	Description du pilote échangeur de chaleur platulaire	74
2.1	Description du pilote	74
2.2	Calcul des pertes de charge	76
3	L'eau d'alimentation du circuit froid	77
3.1	Une eau avec un léger pouvoir entartrant.....	77
3.1.1	Caractérisation de l'eau	77
3.2	L'eau de mer : L'eau de l'Aquarium de la ville de Nancy	77
3.2.1	Caractérisation des eaux	79
4	Dispositif ultrasonique	80
5	Système de résonance électromagnétique à basse fréquence	82
6	Couplage ultrason-champ de résonance électromagnétique.....	83
7	Effet hétérodyne	84
8	Méthodes analytiques	86
8.1	Méthodes spectroscopiques	86
8.1.1	Spectroscopie ICP-OES	86
8.1.2	Spectroscopie RAMAN.....	86
8.2	Imageries	86
8.2.1	Microscope électronique à balayage	86
8.2.2	Microscope numérique 3D	86
8.2.3	Microscope confocal	87
8.3	Granulomètre laser	87
8.4	Analyseur TOC.....	87
9	Méthode thermique d'évaluation de l'impact de l'entartrage	87
9.1	Coefficient global de transfert de chaleur	88
9.2	Profils de température	92
10	Essais industriels	95
10.1	Site industriel en région lyonnaise	95
10.1.1	Caractérisation de l'eau du circuit de refroidissement	96

10.2	Site industriel lorrain	97
10.2.1	Caractérisation de l'eau du circuit de refroidissement	98
	Conclusion du chapitre II.....	99
	Référence du chapitre II.....	100

Chapitre III : Simulation Phreeqc et Modélisation Comsol Multiphysique

1	Modélisation géochimique Phreeqc	104
1.1	Généralités.....	104
1.2	Modélisation géochimique : A l'échelle laboratoire	104
1.2.1	Une eau de réseau légèrement entartrante	105
1.2.1.1	Composition initiale de l'eau.....	106
1.2.1.2	Base de données	106
1.2.1.3	Résultats et discussions	106
1.2.2	L'eau de mer issue du Muséum-Aquarium de la ville de Nancy	107
1.2.2.1	Composition initiale de l'eau.....	108
1.2.2.2	Base de données	108
1.2.2.3	Résultats et discussions	108
1.3	Modélisation géochimique : pour les essais industriels.....	110
1.3.1	L'eau d'un site industriel de la région lyonnaise.....	110
1.3.1.1	Caractérisation de l'eau	110
1.3.1.2	Base de données	111
1.3.1.3	Résultats et discussions	111
1.3.1.4	Concentrations initiales doublées	113
1.3.2	L'eau d'un site industriel de la région lorraine.....	114
2	Modélisation COMSOL Multiphysique.....	115
2.1	Identification des zones sensibles à la formation du tartre minéral.....	115
2.1.1	Création des modèles.....	115
2.1.1.1	Modèle 1.....	118
2.1.1.2	Modèle 2.....	118
2.1.2	Résultats et discussion.....	119
2.1.3	Positionnement du système ultrasonique.....	121
2.2	Analyse de la répartition des ondes ultrasoniques dans l'échangeur.....	121
2.2.1	Création des modèles.....	122
2.2.2	Résultats et discussions	122
2.2.2.1	Mode mono-fréquence.....	123
2.2.2.1.1	Fréquence 27 kHz - Puissance fixe	123
2.2.2.1.2	Fréquence 45 kHz - Puissance fixe	124
2.2.2.1.3	Fréquence 27 kHz - Puissance variable.....	126

2.2.2.1.4	Fréquence 45 kHz - Puissance variable.....	128
2.2.2.2	Mode multifréquence	130
2.2.2.2.1	Deux fréquences identiques.....	130
2.2.2.2.2	Deux fréquences différentes : « l'effet hétérodyne »	130
Conclusion du chapitre III.....		132
Référence du chapitre III.....		133
 <i>Chapitre IV : Etude expérimentale de l'encrassement par l'utilisation d'eau traité avec des champs de résonance de très basse fréquence</i>		
1	Traitement électromagnétique.....	136
1.1	Influence du traitement électromagnétique sur la formation de tartre minéral	137
1.1.1	Analyse quantitative: La quantité déposée	137
1.1.1.1	Sans traitement électromagnétique.....	138
1.1.1.2	Avec traitement électromagnétique.....	138
1.1.2	Analyse qualitative: La nature de dépôt	141
1.1.2.1	Démontage de l'échangeur.....	141
1.1.2.2	Epaisseur du dépôt.....	143
1.1.2.3	Caractérisation du dépôt sans traitement.....	148
1.1.2.3.1	Analyse Raman	148
1.1.2.3.2	Imagerie MEB.....	149
1.1.2.4	Caractérisation du dépôt avec traitement électromagnétique.....	151
1.1.2.4.1	Analyse Raman	151
1.1.2.4.2	Imagerie MEB.....	151
1.1.2.5	La taille des cristaux.....	154
1.2	Influence du traitement électromagnétique sur le transfert thermique.....	155
1.2.1	Sans traitement électromagnétique.....	155
1.2.2	Avec traitement électromagnétique.....	156
1.3	Applications industrielles	157
1.3.1	Effet préventif.....	157
1.3.2	Effet curatif.....	157
2	Couplage du traitement ultrasonique et électromagnétique	159
2.1	L'influence du couplage ultrason-champ électromagnétique sur la quantité déposée	159
2.2	L'influence du couplage Ultrason-électromagnétique sur la nature de dépôt	162
2.2.1	Couplage électromagnétique avec des ondes ultrasoniques haute fréquence.....	163
2.2.2	Couplage électromagnétique avec des ondes ultrasoniques basse fréquence.....	165
2.3	Effet thermique du couplage électromagnétique avec des ondes ultrasoniques.....	166
Conclusion du chapitre IV.....		168
Référence du chapitre IV.....		169

Chapitre V : Etude expérimentale de l'encrassement avec un traitement ultrasonique

1	Influence du traitement ultrasonique sur la quantité déposée.....	174
1.1	L'effet du transducteur haute fréquence : 45 kHz.....	174
1.1.1	L'impact d'une puissance ultrasonique fixe sur la quantité déposée	174
1.1.1.1	L'eau d'un réseau domestique : L'eau de la ville de Champigneulle.....	174
1.1.1.1.1	Sans traitement physique.....	175
1.1.1.1.2	Avec traitement ultrasonique 45 kHz à 15 VA	175
1.1.1.2	L'eau des Aquariums : L'eau de mer	176
1.1.2	L'impact de la puissance ultrasonique sur la quantité déposée	177
1.1.2.1	Haute fréquence : 45 kHz.....	177
1.1.2.2	Basse fréquence : 27 kHz	180
2	Influence du traitement ultrasonique sur la nature du dépôt	182
2.1	Démontage de l'échangeur : cas de l'eau d'un réseau domestique	182
2.1.1	L'effet des ultrasons sur l'épaisseur du dépôt	182
2.1.2	L'effet des ultrasons sur la répartition du dépôt.....	184
2.1.2.1	Sans traitement physique.....	184
2.1.2.2	Avec traitement ultrasonique.....	185
2.1.3	L'effet des ultrasons sur la nature du dépôt.....	186
2.1.4	L'effet des ultrasons sur la taille des agglomérats.....	189
2.2	Démontage de l'échangeur : cas de l'eau de mer	190
2.2.1	Identification de la nature de dépôt	191
3	L'influence des ultrasons sur le transfert thermique	193
3.1	Profil de température	193
3.1.1	Sans traitement ultrasonique.....	193
3.1.2	Avec traitement ultrasonique.....	194
3.1.2.1	Puissance 15 VA :	194
3.1.2.2	Puissance 30 VA :	195
3.2	Influence des ultrasons sur la variation du coefficient global d'échange : Effet de la puissance ultrasonore	196
3.2.1	Variation du coefficient global d'échange: Application du traitement ultrasonique avec l'eau de mer.....	201
4	Actions d'améliorations	202
4.1	Application d'un gel couplant	202
4.2	Transducteur monobloc	203
4.3	Effet de positionnement du transducteur : dispersion des ondes ultrasoniques dans le sens de l'écoulement de fluide.....	204
4.4	Système de fixation	205
	Conclusion du chapitre V.....	206

Référence du chapitre V.....	208
Chapitre VI : Etude expérimentale de l'encrassement avec des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples	
1 Application de l'effet hétérodyne sur l'échangeur à plaques et joints.....	212
1.1 Analyse quantitative : La quantité déposée.....	212
1.1.1 Bilan de matière à puissance fixe: 15 VA	212
1.1.1.1 Sans traitement physique.....	212
1.1.1.2 Avec effet hétérodyne des fréquences multiples	213
1.1.2 Variation de la puissance ultrasonique	216
1.1.3 Effet du positionnement des transducteurs ultrasoniques.....	217
1.1.4 Couplage uni-fréquentiel.....	219
1.1.5 Mode alternance	220
1.1.5.1 Alternance de deux ondes guidées ultrasoniques	220
1.1.5.2 Alternance avec recouvrement partiel	224
1.1.6 Gel couplant	226
1.2 Analyse qualitative : Influence de l'effet hétérodyne sur la nature de dépôt	227
1.2.1 Démontage de l'échangeur.....	228
1.2.2 Identification de la nature du dépôt.....	230
1.2.2.1 Analyse de l'imagerie MEB	230
1.2.2.1.1 L'effet de la variation de puissance ultrasonique sur la nature de dépôt.....	230
1.2.2.1.1.1 Puissance ultrasonique : 15 VA	230
1.2.2.1.1.2 Puissance ultrasonique : 20 VA	232
1.2.2.1.1.3 Puissance ultrasonique : 30 VA	233
1.2.2.2 Analyse du spectre RAMAN.....	235
1.2.2.3 Analyse granulométrique.....	235
1.3 Analyse thermique.....	236
1.3.1 Effet thermique: Variation de la puissance.....	236
1.3.2 Effet thermique: Variation du positionnement	238
2 Application de l'effet hétérodyne sur l'échangeur platulaire	238
3 Développement de la technologie à l'échelle industrielle	241
3.1 Site lyonnais	242
3.2 Site Lorrain.....	242
Conclusion du chapitre VI.....	244
Référence du chapitre VI.....	245
Conclusion générale.....	247
Perspectives.....	250

Table des figures

Chapitre I : Etat de l'art sur l'entartrage minéral dans les circuits de refroidissement

Figure I. 1. Diagramme de spéciation des carbonates en fonction du pH (Elfil and Roques 2001).....	33
Figure I. 2. Courbe d'équilibre solide/liquide de trois polymorphes du carbonate du calcium.....	34
Figure I. 3. Structures cristallines de quelques variétés du carbonate de calcium (L. Bayarjargal et al., 2018).....	35
Figure I. 4. Effets induits par les ultrasons (Mathieu Legay et al. 2011)	41
Figure I. 5. Croissance et implosion de bulles de cavitation (Pétrier, Gondrexon, and Boldo 2008) ...	42
Figure I. 6. Photographies des effets convectifs produits par les ultrasons, en fonction du temps et de la fréquence ultrasonore. PUS = 110 W (Poncet and Poncet 2021).....	43
Figure I. 7. Photographie de l'implosion d'une bulle de cavitation et du micro-jet de fluide se formant en son centre (Poncet and Poncet 2021).....	46
Figure I. 8. Bulle de cavitation interagissant avec une particule solide (Chahine et al. 2016b).....	46
Figure I. 9. Effets responsables d'une amélioration du transfert thermique en présence des ultrasons (Mathieu Legay et al. 2011)	47
Figure I. 10. Evolution du coefficient global d'échange thermique en fonction du débit d'eau froide pour un débit de fluide chaud fixé à 1,6 L/min dans un échangeur coaxial (M. Legay et al. 2012)	49
Figure I. 11. Système à ultrasons classiques versus système à ondes guidées	53
Figure I. 12. Transducteur conventionnel, sans effet hétérodyne.....	54
Figure I. 13. Deux transducteurs, « effet hétérodyne »	54

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II. 1. Photographie de l'échangeur plaques et joints, et la géométrie de la plaque de l'échangeur.	67
Figure II. 2. Schéma du pilote échangeur de chaleur à plaques et joints.....	67
Figure II. 3. Conception et photographie de la housse isolante.....	69
Figure II. 4. Variation de la fraction de la masse déposée en fonction du débit.....	70
Figure II. 5. Variation de la fraction de la masse déposée en fonction du temps	71
Figure II. 6. Echangeur platulaire équipée avec des transducteurs ultrasoniques en format COA, et en réalité le 21-02-2022 à 15h00.....	75
Figure II. 7. Le design interne des plaques de l'échangeur platulaire	75
Figure II. 8. Schéma du pilote échangeur de chaleur platulaire	76
Figure II. 9. Cuve de préparation d'eau de mer.....	78
Figure II. 10. Les quatre différents points de collecte d'eau de mer au Muséum-Aquarium de Nancy	79
Figure II. 11. Montage de céramiques piézo-électriques sur l'ensemble des plaques de l'échangeur ..	80
Figure II. 12. Le transducteur en contact avec les plaques de l'échangeur	81
Figure II. 13. Pilote échangeur de chaleur à plaques et joints en présence du système ultrasonique avec un seul transducteur.....	82
Figure II. 14. Pilote échangeur de chaleur en présence du transducteur électromagnétique.....	83
Figure II. 15. Schéma du pilote échangeur de chaleur en présence du traitement ultrasonique et électromagnétique	84
Figure II. 16. Pilote échangeur plaques et joints en présence de l'effet hétérodyne	84
Figure II. 17. Pilote échangeur platulaire en présence de l'effet hétérodyne	85
Figure II. 18. Système de fixation des transducteurs.....	85
Figure II. 19. Le transfert thermique entre les deux fluides froid et chaud dans l'ensemble des plaques	93
Figure II. 20. Représentation graphique d'un profil de température à contre-courant	94
Figure II. 21. Photographie d'un échangeur de chaleur à plaques et joints type <i>BAS*300*2120*B*P*431 5L</i> de la société Barriquand	96

Figure II. 22. Photographie d'un échangeur de chaleur à plaques et joints type BAS*150*1292*G*P*138 6 ML57 de la société Barriquand.....	97
---	----

Chapitre III : Simulation Phreeqc et Modélisation Comsol Multiphysique

Figure III. 1. Les phases minérales susceptibles de se former à partir des données initiales de l'eau de Champigneulle pour une température de 26 °C.....	107
Figure III. 2. La variation de l'indice de saturation des phases minérales susceptibles de précipiter en fonction de la température à partir des données initiales de l'eau de Champigneulle	107
Figure III. 3. Représentation de log (SI) des constituants solides potentiels pour une température de 26 °C.....	109
Figure III. 4. Variation de log (SI) des phases minérales susceptibles de précipiter en fonction de la température à partir des données initiales de l'eau de mer.....	109
Figure III. 5. Détails de la figure 4 – résultats présentés pour $0 < \log (SI) < 20$	110
Figure III. 6. Représentation de log (SI) des constituants solides potentiels pour une température de 20 °C.....	112
Figure III. 7. La variation du logarithme de l'indice de saturation des phases minérales susceptible de précipiter pour un intervalle de température de 19 à 35 °C.....	112
Figure III. 8. Détails de la figure III. 7 – résultats présentés pour $0 < \log (SI) < 7$	113
Figure III. 9. Les phases minérales susceptibles de se former à partir des concentrations initiales doublées d'eau de nappe du site lyonnais pour une température 20 °C	114
Figure III. 10. Les phases minérales susceptibles de se former à partir des concentrations initiales doublées d'eau de nappe du site lyonnais pour une température de 20 °C	114
Figure III. 11. Les principales étapes suivies pour la récupération de la géométrie de la plaque en format CAO.....	117
Figure III. 12. Scan de la plaque de l'échangeur	117
Figure III. 13. Géométrie simplifiée 3D de la plaque.....	118
Figure III. 14. Géométrie 2D de l'empilement de deux plaques	119
Figure III. 15. Répartition de température au long de la plaque.....	119
Figure III. 16. Cartographie et profil de température le long de l'empilement des deux plaques	120
Figure III. 17. Profils de température à l'entrée (9a) et à la sortie (9b) du compartiment froid (zoom de la figure 16)	120
Figure III. 18. Champ de vitesses du fluide dans l'espace entre deux plaques	121
Figure III. 19. Emplacement du transducteur ultrasonique après l'analyse des zones sensibles à la formation du calcaire.....	121
Figure III. 20. Variation de la pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 27 kHz-15 W	123
Figure III. 21. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 27kHz-15 W	123
Figure III. 22. Déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 27 kHz-15 W	124
Figure III. 23. Variation de pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 45 kHz-15W	124
Figure III. 24. Iso-surfaces de la pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 45 kHz-15 W	125
Figure III. 25. Déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 45 kHz-15 W	125
Figure III. 26. à gauche : iso-surfaces de pression acoustique (Pa) ; à droite : déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 45 kHz, puissance 500 W.....	126
Figure III. 27. à gauche : iso-surfaces de pression acoustique (Pa) ; à droite : déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 28 kHz, puissance 500 W.....	126
Figure III. 28. Distribution de pression acoustique du fluide (Pa) en fonction de la puissance pour le transducteur 27 kHz.....	128
Figure III. 29. Distribution de la pression acoustique du fluide (Pa) en fonction de la puissance pour le transducteur 45 kHz.....	129
Figure III. 30. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa) en mode multifréquence, fréquence d'étude 27 kHz à gauche et 45 kHz à droite, puissance 15 W	130
Figure III. 31. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa), deux transducteurs de fréquences différentes, puissance 15 W, en étude temporelle	131

Figure III. 32. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa) deux transducteurs de fréquences différentes, puissance 15 W, en étude fréquentielle 131

Chapitre IV : Etude expérimentale de l'encrassement par l'utilisation d'eau traitée avec des champs de résonance de très basse fréquence

Figure IV. 1. Effet du champ électromagnétique sur les molécules polaires et apolaires 140

Figure IV. 2. Variation de la concentration du calcium en absence et en présence du traitement électromagnétique 141

Figure IV. 3. Variation de la conductivité en absence et en présence du traitement électromagnétique 141

Figure IV. 4. Les cristaux de carbonate de calcium déposés sur la plaque de l'échangeur acier 316L à l'entrée (a) et la sortie (b) du 3^{ème} compartiment froid scannés par le microscope numérique 3D après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h⁻¹ [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹ 142

Figure IV. 5. Imageries du dépôt à l'entrée du premier compartiment, sans traitement physique, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹ 143

Figure IV. 6. Imagerie du dépôt à la sortie du premier compartiment froid sans traitement physique, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹ 143

Figure IV. 7. Epaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid sans traitement après 72 heures du chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,55 ; χ = 1171 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 124,95 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 71,52 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 34,9 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 23,73 mg.L⁻¹ 144

Figure IV. 8. Epaisseur du dépôt à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur sans traitement après 72 heures du chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,55; χ = 1171 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 124,95 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 71,52 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 34,9 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 23,73 mg.L⁻¹ 145

Figure IV. 9. Epaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid de l'échangeur en présence du traitement après 72 heures du chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,87 ; χ = 1134 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 25,23 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 24,12 mg.L⁻¹ 146

Figure IV. 10. Epaisseur du dépôt à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur en présence du traitement après 72 heures du chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,87 ; χ = 1134 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 25,23 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 24,12 mg.L⁻¹ 146

Figure IV. 11. Surface d'une plaque d'échangeur observée au microscope numérique 3D et rugosité analysée au microscope confocal à laser 147

Figure IV. 12. Diagramme de rugosité de surface d'une plaque neuve généré au microscope numérique 3D 148

Figure IV. 13. Spectre RAMAN du tartre formé sur la surface interne du tube à la sortie de l'échangeur coté froid, après 78 h ([Ca²⁺]_{initial} = 143,52 mg.L⁻¹ ; [CO₃²⁻]_{initial} = 46,46 mg.L⁻¹ ; pH = 7,5 ; [Ca²⁺]_{final} = 66,54 mg.L⁻¹ ; [CO₃²⁻]_{final} = 21,09 mg.L⁻¹ ; température = 49 °C) 149

Figure IV. 14. Image MEB des dépôts obtenus après 72h du chauffage à température 50°C, sans traitement. pH= 7,55; χ = 1171 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 143,52 mg.L⁻¹ ; [CO₃²⁻]_{initial} = 46,46 mg.L⁻¹ ; [Ca²⁺]_{final} = 66,54 mg.L⁻¹ ; [CO₃²⁻]_{final} = 21,09 mg.L⁻¹ ; température = 49 °C 150

Figure IV. 15 Analyse EDX des cristaux formés, sans traitement. pH= 7,55; χ = 1171 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 143,52 mg.L⁻¹ ; [CO₃²⁻]_{initial} = 46,46 mg.L⁻¹ ; [Ca²⁺]_{final} = 66,54 mg.L⁻¹ ; [CO₃²⁻]_{final} = 21,09 mg.L⁻¹ ; température = 49 °C 150

Figure IV. 16. Spectre RAMAN du tartre formé avec et sans traitement électromagnétique 151

Figure IV. 17. Image MEB des dépôts formés en présence du champ électromagnétique. pH= 7,87 ; χ = 1134 μ S.cm⁻¹ ; [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 25,23 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 24,12 mg.L⁻¹ 152

Figure IV. 18. Spectre de l'analyse EDX du tartre obtenu en présence tu cham électromagnétique. pH= 7,87 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg.L}^{-1}$	152
Figure IV. 19. Distribution de taille des particules en absence du traitement physique. pH= 7,55 ; $\chi = 1171 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 143,52 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{initial}} = 46,46 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 66,54 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{final}} = 21,09 \text{ mg.L}^{-1}$; température = 49 °C.....	154
Figure IV. 20. Distribution de taille des particules en absence et en présence du champ électromagnétique. pH= 7,87 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg.L}^{-1}$	155
Figure IV. 21. Plaques d'un échangeur de chaleur avec et sans traitement électromagnétique	157
Figure IV. 22. Tube de contrôle de l'effet curatif du traitement électromagnétique	158
Figure IV. 23. Des conduites avant et après l'application du traitement électromagnétique	159
Figure IV. 24. La quantité déposée pour chaque traitement physique appliqué sur l'échangeur, après 72h, 100 L.h ⁻¹ , T 50°C.....	160
Figure IV. 25. Le rapport de cristallisation en % pour chaque traitement physique appliqué sur l'échangeur, après 72h, 100 L.h ⁻¹ , T 50°C.	161
Figure IV. 26. L'efficacité des différents traitements physiques appliqués sur l'échangeur (exprimée en % de réduction du dépôt).....	162
Figure IV. 27. Spectres RAMAN des dépôts formés lors des différents traitements physiques.....	163
Figure IV. 28. Imageries MEB en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique, Fréquence ultrasonique 41150/41200 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,42 ; $\chi = 1067 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 186,96 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,08 \text{ mg.L}^{-1}$	164
Figure IV. 29. Spectre EDX en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique grossissement 1800, Fréquence ultrasonique 41150/41200 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,42 ; $\chi = 1067 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 186,96 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,08 \text{ mg.L}^{-1}$	164
Figure IV. 30. Imageries MEB en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique, Fréquence ultrasonique 29300/29400 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,58 ; $\chi = 671 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 66,48 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 24,73 \text{ mg.L}^{-1}$	165
Figure IV. 31. Spectre EDX en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique grossissement 1800, Fréquence ultrasonique 29300/29400 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,58 ; $\chi = 671 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 66,48 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 24,73 \text{ mg.L}^{-1}$	166
Figure IV. 32. Variation du coefficient global d'échange avec et sans couplage électromagnétique-ultrasons	167

Chapitre V : Etude expérimentale de l'encrassement avec un traitement ultrasonique

Figure V. 1. Positionnement du système ultrasonique sur l'échangeur à plaques et joints	174
Figure V. 2. La quantité totale déposée en gramme en présence du transducteur haute fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 41150-41200 Hz	178
Figure V. 3. Le rapport de cristallisation des essais en présence du transducteur haute fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 41150-41200 Hz	178
Figure V. 4. Pourcentage de réduction du dépôt en fonction de la puissance ultrasonique pour une fréquence de résonance entre 41150-41200 Hz.....	179
Figure V. 5. La quantité déposée en gramme en présence du transducteur ultrasonique basse fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 28000-28100 Hz	181
Figure V. 6. Evolution du rapport de cristallisation en présence du transducteur basse fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 28000-28100 Hz	181
Figure V. 7. Pourcentage de réduction du dépôt en fonction de la puissance ultrasonique pour une fréquence de résonance entre 28000-28100 Hz.....	181
Figure V. 8. Image au microscope numérique 3D des précipités obtenus après 72h de chauffage à température 50°C, sans traitement physique, à la sortie du dernier compartiment froid. pH= 7,8 ; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 124,95 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 71,52 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 34,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 23,73 \text{ mg.L}^{-1}$	182

Figure V. 9. Epaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid en présence du transducteur 45 kHz après 72 heures de chauffage, T 50°C, 100 L.h ⁻¹ . pH= 7,54 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 92,11 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 66,11 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 60,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 40,77 mg.L ⁻¹	183
Figure V. 10. Epaisseur du dépôt à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur avec traitement ultrasonique après 72 heures du chauffage, T 50 °C, 100 L.h ⁻¹ . pH= 7,54 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 92,11 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 66,11 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 60,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 40,77 mg.L ⁻¹ ..	184
Figure V. 11. Fraction de surface à l'entrée du 1 ^{er} compartiment froid de l'échangeur après 3 jours de fonctionnement, sans traitement physique. pH= 7,8 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 124,95 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 71,52 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 34,9 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 23,73 mg.L ⁻¹	185
Figure V. 12. Analyse des plaques à l'entrée du premier compartiment entartré en absence du traitement ultrasonique au microscope numérique 3D. pH= 7,8 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 124,95 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 71,52 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 34,9 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 23,73 mg.L ⁻¹	185
Figure V. 13. Fraction de surface à l'entrée du 1 ^{er} compartiment froid de l'échangeur après 3 jours de fonctionnement en présence du traitement ultrasonique haute fréquence 42110-42120 Hz à une puissance ultrasonique de 15 VA. pH= 7,54 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 92,11 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 66,11 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 60,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 40,77 mg.L ⁻¹	186
Figure V. 14. Analyse des plaques à l'entrée du premier compartiment entartré en présence du traitement ultrasonique 42110-42120 Hz à une puissance ultrasonique de 15 VA au microscope numérique 3D. pH= 7,54 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 92,11 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 66,11 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 60,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 40,77 mg.L ⁻¹	186
Figure V. 15. Imageries MEB des cristaux formés en présence du traitement ultrasonique haute fréquence 42110-42120 Hz, et à une puissance ultrasonique de 15 VA. pH= 7,54 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 92,11 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 66,11 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 60,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 40,77 mg.L ⁻¹ ..	187
Figure V. 16. Spectre de l'analyse EDX du tartre formé en présence du traitement ultrasonique haute fréquence 42110-42120 Hz, et à une puissance ultrasonique de 15 VA. pH= 7,54 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 92,11 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 66,11 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 60,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 40,77 mg.L ⁻¹ ..	187
Figure V. 17. Imageries MEB des cristaux formés en présence du traitement ultrasonique basse fréquence 28000-28100 Hz et à une puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,45 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 94,56 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 39,88 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 74,21 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 23,30 mg.L ⁻¹ ..	188
Figure V. 18. Spectre de l'analyse EDX du tartre formé en présence du traitement ultrasonique basse fréquence 28000-28100 Hz, et à une puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,45 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 94,56 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 39,88 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 74,21 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 23,30 mg.L ⁻¹ ..	188
Figure V. 19. Spectre RAMAN du tartre formé, après 72 heures, sans traitement physique et en présence des deux transducteurs 45 kHz et 27 kHz, programmés à 15 VA	189
Figure V. 20. Distribution de taille des particules constituant le dépôt en absence et en présence du traitement ultrasonique 27 kHz et 45 kHz, puissance ultrasonique 15 VA	190
Figure V. 21. Imageries au microscope numérique 3D sous lumière polarisée du dépôt en sortie du premier compartiment froid en utilisant l'eau de mer. pH= 7,91 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 515,9 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 659,8 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 41,45 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 43,27 mg.L ⁻¹	190
Figure V. 22. Imageries MEB du dépôt cristallisé sans traitement ultrasonique obtenu avec de l'eau de mer des aquariums de Nancy. pH= 7,91 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 515,9 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 659,8 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 41,45 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 43,27 mg.L ⁻¹	191
Figure V. 23. Cartographie des rayons X du dépôt cristallisé sans traitement obtenu avec l'eau de mer des aquariums de Nancy. pH= 7,91 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 515,9 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 659,8 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 41,45 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 43,27 mg.L ⁻¹	192
Figure V. 24. Imageries MEB du dépôt cristallisé en présence du traitement ultrasonique 41150-41200 Hz à 25 VA, obtenu avec l'eau de mer des aquariums de Nancy. pH= 7,19 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 362,28 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 379,30 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 35,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 19,59 mg.L ⁻¹	192
Figure V. 25. Cartographie des rayons X du dépôt cristallisé en présence du traitement ultrasonique 41150-41200 Hz, 25 VA, obtenu avec l'eau de mer des aquariums de Nancy. pH= 7,19 ; [Ca ²⁺] _{initial} = 362,28 mg.L ⁻¹ ; [Ca ²⁺] _{final} = 379,30 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{initial} = 35,25 mg.L ⁻¹ ; [Carbonate] _{final} = 19,59 mg.L ⁻¹	193
Figure V. 26. Profils de température sans traitement ultrasonique	194

Figure V. 27. Profil de température en présence du transducteur ultrasonique programmé sur une puissance 15 VA (Kamar et al. 2022)	194
Figure V. 28. Profil de température en présence du transducteur ultrasonique programmé sur une puissance 30VA (Kamar et al. 2022)	195
Figure V. 29. Variation du flux échangé entre les deux fluides en absence et en présence des ultrasons. $\chi_{\text{initial}} = 975,8 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\chi_{\text{final}} = 580,9 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\text{pH} = 7,47$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 88,31 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 36,13 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 59,7 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 42,18 \text{ mg.L}^{-1}$	198
Figure V. 30. Variation du coefficient global d'échange pour le transducteur haute fréquence 45 kHz en fonction de la puissance ultrasonore.....	198
Figure V. 31. Variation du coefficient global d'échange pour le transducteur basse fréquence 27 kHz en fonction de la puissance ultrasonore.....	199
Figure V. 32. Variation du coefficient global d'échange en fonction de la fréquence et de la puissance ultrasonore.....	200
Figure V. 33. Variation du coefficient global d'échange en absence et en présence du traitement ultrasonique 41150-41200 Hz à 25 VA, appliquée sur l'eau de mer de l'Aquarium de Nancy. $\text{pH}_{\text{sans traitement}} = 7,87$; $\chi_{\text{sans traitement}} = 86,9 \text{ mS.cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{ultrason}} = 7,19$; $\chi_{\text{ultrason}} = 938 \mu\text{S.cm}^{-1}$	202
Figure V. 34. L'application du gel couplant entre l'ensemble des plaques et la pièce intermédiaire en acier, et entre cette pièce et le transducteur 45 kHz	203
Figure V. 35. Effet du gel couplant à base de silice sur la quantité déposée.....	203
Figure V. 36. Transducteur monobloc, fréquence de résonance 38700-38800 Hz, puissance ultrasonique 25 VA. $\chi_{\text{initial}} = 824 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\chi_{\text{final}} = 1224 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,50$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 69,57 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,99 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 17,12 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 22,21 \text{ mg.L}^{-1}$	204
Figure V. 37. Système de fixation dans le sens de l'écoulement du fluide, fréquence de résonance 40000-40100 Hz, puissance ultrasonique 25 VA. $\chi_{\text{initial}} = 747 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\chi_{\text{final}} = 481,3 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,52$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,14 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,19 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 16,56 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 16,26 \text{ mg.L}^{-1}$	205
Figure V. 38. Dégradation d'un transducteur 45 kHz	205

Chapitre VI : Etude expérimentale de l'encrassement avec des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples

Figure VI. 1. Variation de la fréquence de résonance et de la puissance d'entrée et de sortie des deux transducteurs au cours de l'essai	214
Figure VI. 2. Pilote échangeur de chaleur à plaques et joints en présence de l'effet hétérodyne des fréquences multiples.....	214
Figure VI. 3. Taux de réduction du dépôt en présence du traitement ultrasonique et hétérodyne, à puissance 15VA et 25VA.....	215
Figure VI. 4. La quantité déposée en gramme en présence de l'effet hétérodyne à différentes puissances.....	216
Figure VI. 5. Le rapport de cristallisation des essais en présence de l'effet hétérodyne.....	217
Figure VI. 6. Taux de réduction du dépôt en présence de l'effet hétérodyne en mode uni-fréquence et multifréquences	219
Figure VI. 7. Boîtier générateur des ondes ultrasoniques en mode simultané	220
Figure VI. 8. Boîtier de pilotage en mode alternance.....	221
Figure VI. 9. Variation de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode simultané, Fréquence 41150-41200Hz et 28000-28100Hz, Consigne de puissance 25 VA	221
Figure VI. 10. Variation de la fréquence de résonance et de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode alternance, Fréquence 42400-42500/29900-30000 Hz, Consigne de puissance 25 VA, temps d'alternance de 10 minutes.....	222
Figure VI. 11. Variation de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode alternance, Fréquence 42400-42500/29900-30000 Hz, Consigne de puissance 25 VA, temps d'alternance de 20 minutes	223
Figure VI. 12. Pourcentage de réduction du dépôt en mode alternance.....	224

Figure VI. 13. Boitier générateur du mode alternance ultrasonique et interface du logiciel de pilotage	225
Figure VI. 14. Variation de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode alternance avec recouvrement partiel, Fréquence 42400-42500/29900-30000 Hz, Consigne de puissance 25 VA, temps de recouvrement 13 minutes, temps hors recouvrement 30 minutes.....	225
Figure VI. 15. Pourcentage de réduction en présence de l'effet hétérodyne à différents modes de fonctionnement.....	226
Figure VI. 16. La quantité déposée en gramme, et le taux de cristallisation en présence de l'effet hétérodyne à différentes puissances, et par application du gel couplant	227
Figure VI. 17. Echangeur à plaques et joints avec deux systèmes ultrasoniques.....	227
Figure VI. 18. Imageries du dépôt à la sortie du premier compartiment, sans traitement, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. $[Ca^{2+}]_{initial} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$	228
Figure VI. 19. Imageries du dépôt à la sortie du dernier compartiment, en présence de l'effet hétérodyne, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$	228
Figure VI. 20. Entrée du premier compartiment froid en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h ⁻¹ . Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz ; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$	229
Figure VI. 21 Sortie du dernier compartiment froid en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h ⁻¹ . Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$	230
Figure VI. 22. Imageries MEB du dépôt obtenu en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h ⁻¹ . Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$	231
Figure VI. 23. Spectre de l'analyse EDX, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$	231
Figure VI. 24. Imageries MEB du dépôt obtenu en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h ⁻¹ . Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 20 VA ; pH= 7,38 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 87,62 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,92 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 43,49 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 20,72 \text{ mg.L}^{-1}$	232
Figure VI. 25. Spectre de l'analyse EDX de l'imagerie MEB de la figure 23, grossissement 1800, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 20 VA ; pH= 7,38 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 87,62 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,92 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 43,49 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 20,72 \text{ mg.L}^{-1}$	233
Figure VI. 26. Imageries MEB du dépôt obtenu en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures du chauffage. Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 30 VA ; pH= 7,40 ; $\chi = 1164 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 94,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 34,05 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 58,46 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 20,05 \text{ mg.L}^{-1}$	234
Figure VI. 27. Spectre de l'analyse EDX du tartre en présence l'imagerie MEB de la figure 25, grossissement 1400, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz ; Puissance ultrasonique 30 VA ; pH= 7,40 ; $\chi = 1164 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 94,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 34,05 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 58,46 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 20,05 \text{ mg.L}^{-1}$	234
Figure VI. 28. Spectre RAMAN du tartre formé en présence de l'effet hétérodyne après 72 de fonctionnement, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{initial} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{final} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$	235
Figure VI. 29. Distribution de taille des particules en présence du champ électromagnétique en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, Fréquence ultrasonique	

41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} =$ $30,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	236
Figure VI. 30. Variation du coefficient global d'échange en présence de l'effet hétérodyne à différentes puissances ultrasonores	237
Figure VI. 31. Variation du coefficient global d'échange en présence de l'effet hétérodyne, et en présence du traitement ultrasonique haute fréquence et basse fréquence, à deux puissances, 15 VA et 25 VA	237
Figure VI. 32. Suivi de la variation du coefficient global d'échange en présence de l'effet hétérodyne pour différents positionnements des transducteurs.....	238
Figure VI. 33. Pilote échangeur platulaire avec deux transducteurs de fréquence différente	239
Figure VI. 34. Comparaison de la quantité déposée et du rapport de cristallisation en présence du traitement ultrasonique 45 kHz et de la technologie hétérodyne.....	240
Figure VI. 35. Comparaison du rapport de cristallisation et du pourcentage de réduction du dépôt pour l'échangeur à plaques et joints et l'échangeur platulaire.....	240
Figure VI. 36. Géométrie d'une plaque de l'échangeur à plaques et joints (gauche), et géométrie d'une plaque de l'échangeur platulaire (à droite).....	241
Figure VI. 37. Echangeur à plaques et joints sur un site lorrain.....	243
Figure VI. 38. Plaques entartrées de l'échangeur témoin du site lorrain.....	243

Table des tableaux

Chapitre I : Etat de l'art sur l'entartrage minéral dans les circuits de refroidissement

Tableau I. 1. L'impact des ions étrangers sur la cristallisation du carbonate de calcium	36
Tableau I. 2. Comparaison de valeurs caractérisant l'onde ultrasonore 20 kHz et 500 kHz.....	43
Tableau I. 3. Activité internationale en matière de brevets.....	45

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II. 1. Composition de l'eau entartrante (origine commune de Champigneulle)	68
Tableau II. 2. Caractéristiques de fonctionnement de la tête de pompe et débits associés	69
Tableau II. 3. Vérification du débit délivré par la pompe engrenage	70
Tableau II. 4. Le taux de salinité et la température des différents aquariums avant le contact avec les êtres vivants.....	78
Tableau II. 5. Variation des coefficients a et b en fonction de l'angle de corrugation α (Echangeurs de chaleur, France Chemical Engineering Network, ENSIC-Nancy, 2002).....	90
Tableau II. 6. Paramètres pour le calcul de la conductivité thermique avec l'équation précédente (Pátek et al., 2009).....	91
Tableau II. 7. Les coefficients et exposants a_i et b_i (Pátek et al., 2009)	92
Tableau II. 8. Les coefficients A, B, C et D pour calculer la masse volumique (Rode S., 2019)	92
Tableau II. 9. Les caractéristiques thermiques et dimensionnelles de l'échangeur à plaques et joints du 1 ^{er} site industriel	95
Tableau II. 10. Les caractéristiques thermiques et dimensionnelles de l'échangeur plaques et joints du site ArcelorMittal	98

Chapitre III : Simulation Phreeqc et Modélisation Comsol Multiphysique

Tableau III. 1. L'analyse initiale de l'eau de Champigneulle.....	106
Tableau III. 2. L'analyse initiale de l'eau de mer.....	108
Tableau III. 3. Paramètres physico-chimiques de l'eau de nappe (site lyonnais).....	111
Tableau III. 4. Paramètres physico-chimiques de l'eau – concentrations doublées	113
Tableau III. 5. Les caractéristiques dimensionnelles de la plaque	116

Chapitre IV : Etude expérimentale de l'encrassement par l'utilisation d'eau traité avec des champs de résonance de très basse fréquence

Tableau IV. 1. Analyse quantitative élémentaire de la figure IV. 15.....	150
Tableau IV. 2. Analyse quantitative élémentaire de la figure IV. 18.....	153
Tableau IV. 3. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en absence de champ électromagnétique	156
Tableau IV. 4. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en présence du champ électromagnétique	156
Tableau IV. 5. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de l'essai couplage ultrason 45 kHz- champ électromagnétique.....	165
Tableau IV. 6. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de l'essai couplage ultrason 27 kHz- champ électromagnétique.....	166

Chapitre V : Etude expérimentale de l'encrassement avec un traitement ultrasonique

Tableau V. 1. Bilan matière des formes du calcium (solide, dissous) – $T_f = 20\text{ °C}$; $T_c = 50\text{ °C}$, débit 100 L.h ⁻¹	175
Tableau V. 2. Analyse quantitative élémentaire de la figure V.16.....	187
Tableau V. 3. Analyse quantitative élémentaire de la figure V.18.....	189

Tableau V. 4. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en absence de traitement ultrasonique	196
Tableau V. 5. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en présence du traitement ultrasonique	196

Chapitre VI : Etude expérimentale de l'encrassement avec des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples

Tableau VI. 1. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de la figure 23	232
Tableau VI. 2. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de la figure VI.25	233
Tableau VI. 3. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de la figure VI.27	234

Nomenclature

I. Abréviations

BAS, Série des échangeurs, type des plaques standard
ExUS, Echangeur×Ultrasons
EDX, Rayon X dispersif en énergie
CAO, Conception Assistée par Ordinateur
COT, Carbone organique total
ICP-OES, Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
ISL, Indice de Saturation de Langelier
ISR, Indice de Stabilité de Ryznar
MEB, Microscope électronique à balayage
Nu, Nombre de Nusselt
PEEK, Polyétheréthercétone
PFA, Perfluoroalkoxy
pH, Potentiel hydrogène
ppm, Partie par million
Pr, Nombre de Prandtl
Phreeqc, Ph-Redox-Equilibrium-Calculations
Re, Nombre de Reynolds
rpm, Rotations par minute
STL, Fichier de stéréolithographie

II. Élément chimique

Acide nitrique: HNO_3	L'antigorite : $((\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$
Akermanite : $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Lansfordite : $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Anthophyllite : $(\text{MgFe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Leonite : $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Artinite : $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Leonhardite : $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Borax : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Lime : $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Brucite : $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Magnésite : MgCO_3
Calcite, Aragonite, Vaterite : CaCO_3	Mirabilite : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Chrysotile : $(\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Misenite : $\text{K}_8\text{H}_8(\text{SO}_4)_7$
Dioxyde de carbone : CO_2	Monohydrocalcite : $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Diopside : $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Nahcolite : NaHCO_3
Dolomite : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Natron : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Eau: H_2O	Nesquehonite : $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Enstatite : $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Nitrate de calcium : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Epsomite : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Pentahydrate : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Forsterite : Mg_2SiO_4

Gaylussite : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Glauberite : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$

Glaserite : $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$

Gypsum : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hexahydrate : $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Huntite : $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$

Hydromagnésite : $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ion carbonate : CO_3^{2-}

Ion bicarbonate : HCO_3^-

Kieserite : $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Périclase : MgO

Pirssonite : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Polyhalite : $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Portlandite : $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Schoenite : $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$

Sepiolite : $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Syngenite : $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Talc : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Thenardite : Na_2SO_4

Trona : $\text{Na}_2(\text{CO}_3)\text{NaH}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Quartz : SiO_2

III. Dimensions géométriques, quantités, concentrations

α , angle d'ondulation ;

a, Epaisseur de la double enveloppe (m) ;

b, Espacement entre les spires (m)

C_i , la concentration molaire de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

d, diamètre de la conduite (m) ;

D_H , le diamètre hydraulique (m) ;

e_{CaCO_3} , l'épaisseur du calcaire (μm) ;

e_p , l'épaisseur de la plaque (m) ;

L, longueur de la plaque (m) ;

m_i , masse de l'espèce i (g) ;

n_i , nombre de moles de l'espèce (mol) ;

P, périmètre (m) ;

S, la surface d'échange de l'échangeur (m^2) ;

SI, indice de saturation ;

V, volume (m^3) ;

Z_i , charge ionique.

IV. Propriétés physiques

C_{pc} , la capacité calorifique massique du fluide chaud ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

f , coefficient de frottement, dont la valeur est dépendante de l'angle de corrugation α ;

$\frac{v^2}{2g}$, pression dynamique (m) ;

g, l'accélération de la pesanteur en $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$;

H, le coefficient global de transfert de chaleur ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

h_f , le coefficient du film côté froid ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

h_c , le coefficient du film côté chaud ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

i , coefficient d'activité de l'espèce i ;
 J , perte de charge au mètre linéaire de tuyauterie (m) ;
 K_S , produit de solubilité ;
 M_i , masse molaire de l'espèce i (mol.L⁻¹) ;
 Nu , le nombre de Nusselt ;
 Pe , Potentiel redox ;
 ΔP , Perte de charge ;
 $\Delta P_{Acoustique}$, Différence de pression acoustique ;
 P_{us} , la quantité de chaleur générée par la puissance ultrasonore (W) ;
 Pr , le nombre de Prandtl ;
 Pr_p , le nombre de Prandtl à la paroi ;
 q_{ch} , la quantité de chaleur libérée par le circuit chaud ;
 q_{fr} , la quantité de chaleur acquise par le circuit froid ;
 q_{env} , la quantité de chaleur perdue dans l'environnement ;
 Re , le nombre de Reynolds ;
 T_{ce} , la température d'entrée du fluide chaud ;
 T_{cs} , la température de sortie du fluide chaud ;
 ΔT_{ml} , l'écart moyen logarithmique de température entre les fluides (K) ;
 Φ , flux de chaleur acquis (W) ;
 χ , Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$) ;
 λ_p , la conductivité thermique du matériau de construction de la plaque (W.m⁻¹.K⁻¹) ;
 λ_{CaCO_3} , la conductivité thermique du carbonate de calcium (W.m⁻¹.K⁻¹) ;
 λ , coefficient de perte de charge, il dépend du type d'écoulement et de la qualité du tube ;
 ζ , coefficient dzêta, il dépend de la forme de l'incident du parcours ;
 Z , perte de charge singulière ;
 Z , perte de charge singulière de chaque incident de l'installation ;
 z_i , la charge ionique.

V. Temps, vitesses et débits

\dot{m}_c , débit massique du fluide chaud (kg.s⁻¹) ;
 ρ , la masse volumique du fluide (kg.m⁻³) ;
 ρ_L , masse volumique de l'eau (kg.m⁻³) ;
 V , la vitesse de circulation de fluide (m.s⁻¹) ;
 ϑ , Viscosité cinématique de l'eau ;
 μ , la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) ;
 P , la masse volumique de l'eau (kg.m⁻³).

VI. Indice

f , froid ;

c , chaud ;

i , initial ;

f , final ;

fe , entrée du liquide froid ;

fs , sortie du liquide froid ;

ce , entrée du liquide chaud ;

cs , sortie du liquide chaud ;

v , volumique ;

m , massique.

Introduction Générale

L'encrassement est un problème fréquemment rencontré dans les échangeurs de chaleur industriels, qui résulte généralement de la formation et de l'accumulation de matériaux indésirables sur la surface d'échange. Il en résulte une diminution des performances des échangeurs de chaleur, en termes de transfert de chaleur, de pertes de charges et de risque d'endommagement de l'appareil.

D'après une étude réalisée par HYDREOS, il y a environ 2 200 000 sociétés en Europe, 300 000 en France, qui utilisent des échangeurs de chaleur. Le nombre de tours de refroidissement est estimé en France à 13 500, avec une fréquence de nettoyage de 1 à 2 fois par an, qui varie en fonction de la taille de la tour, de la qualité d'eau de refroidissement et de la fréquence de fonctionnement. Le coût lié au nettoyage peut représenter de quelques centaines à quelques milliers d'euros/an, et s'ajoute à cela le coût indirect lié à un arrêt partiel ou complet des installations.

La plupart des processus de nettoyage des échangeurs de chaleur, qu'ils soient chimiques ou mécaniques, sont coûteux, polluants et nécessitent l'arrêt de l'installation, ce qui entraîne des pertes d'exploitation. De plus, les produits de nettoyage sont riches en substances actives et en produits à base de biocides. En Europe, ces substances sont soumises au Règlement sur les Produits Biocides (RPB, règlement (UE) n° 528/2012), applicable depuis le 1^{er} septembre 2013, abrogeant la directive relative aux produits biocides (DPB, directive 98/8/CE).

L'utilisation de ces méthodes est actuellement limitée en raison des risques liés au stockage, à la manipulation des produits chimiques, aux modifications de la composition chimique de l'eau, à la pollution de l'eau et aux dégradations environnementales, à la difficulté d'élimination des résidus chimiques et au coût élevé des produits chimiques. En réponse à ces inconvénients, les méthodes physiques, avec des ultrasons et un champ électromagnétique, apparaissent particulièrement prometteuses. Ces techniques non chimiques présentent l'avantage de ne pas libérer dans l'environnement des substances qui pourraient s'avérer délétères pour l'environnement. De plus l'action se fait sur la surface qui s'encrasse, et non sur la solution en contact avec la surface.

Notre projet de recherche fait partie du projet ExUS, qui vise à développer des produits pour inhiber la formation du biofouling au niveau des coques des navires, et inhiber la formation de tartre au niveau des échangeurs de chaleur par l'utilisation d'ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples. Ce projet de recherche est un projet collaboratif entre trois partenaires industriels en France, deux bureaux d'études et deux laboratoires de recherche et développement, financé par BPI France, le fond européen de développement régional FEDER, et la région grand EST.

Le rôle majeur de notre laboratoire dans ce projet est d'évaluer l'impact de la technologie hétérodyne sur la formation du tartre minéral, notamment les dépôts de carbonate de calcium, au sein d'un échangeur de chaleur à plaques et joints. Le positionnement des transducteurs ultrasoniques, ainsi que la caractérisation des doses effectives de la puissance ultrasonore seront aussi des éléments clés.

Avant d'analyser l'efficacité de cette technologie hétérodyne, l'entartrage de l'échangeur est étudié dans des conditions standards de fonctionnement, sans aucun traitement physique. Ce sera la référence pour réaliser ensuite des comparaisons. Ensuite, l'effet de plusieurs traitements physiques est testé avec les mêmes conditions opératoires que pour le cas de base : un traitement ultrasonique à différentes fréquences et à différentes puissances, un champ électromagnétique de faible fréquence et de faible intensité, le couplage ultrason-champ électromagnétique, et finalement le traitement ultrasonique multi-fréquentielle (effet hétérodyne). La comparaison entre tous les traitements physiques testés est basée sur des enjeux scientifiques qui se déclinent en plusieurs critères :

- Comparaison de la quantité déposée de tartre minéral au sein de l'échangeur.
- Etude de l'impact du traitement testé sur le polymorphisme du carbonate de calcium.
- Etude de l'impact du traitement testé sur le transfert thermique.

Ce manuscrit se structure en 6 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des notions sur l'équilibre thermodynamique du carbonate de calcium. Il s'attache ensuite à dresser un état des connaissances sur tous les traitements physiques à partir de la bibliographie existante, et à évaluer leurs impacts que ce soit sur la formation du dépôt ou bien sur le transfert thermique. Ce chapitre permet ainsi de dégager nettement les problématiques qui ont guidé ces travaux de thèse.

Le deuxième chapitre décrit les pilotes expérimentaux ainsi que les dispositifs permettant de générer des ultrasons et un champ électromagnétique. Ce chapitre présente également en détail les techniques de mesures expérimentales utilisées dans ces travaux et la méthodologie mise en place pour analyser ces mesures. Enfin, la méthode permettant de quantifier l'évolution du transfert thermique en présence d'ultrasons est développée.

Le troisième chapitre s'attache à décrire la nature du dépôt qui peut se former sur la surface d'échange à partir des différentes qualités d'eau utilisée dans ce travail en se basant sur des simulations avec le logiciel Phreeqc. Il décrit également les modélisations numériques réalisées avec Comsol Multiphysique, qui visent à positionner au mieux le transducteur ultrasonique sur l'échangeur, et aussi à comprendre l'interaction des ondes guidées ultrasoniques avec l'eau et avec le métal.

Le chapitre IV présente le banc d'essais utilisé pour cette étude, et les résultats obtenus en présence du traitement électromagnétique de basse fréquence et de faible intensité. Par la suite, l'étude est menée en combinant l'influence d'un traitement ultrasonique et d'un champ électromagnétique sur la formation du dépôt minéral et sur le transfert thermique convectif.

Le chapitre V porte ensuite sur l'impact du traitement ultrasonique à deux fréquences différentes 27 kHz et 45 kHz, et à différentes puissances sur la formation du tartre minéral. Deux qualités d'eau sont utilisées : une eau de réseau domestique avec un léger pouvoir entartrant et une eau de mer. Ce chapitre présente aussi l'influence des ultrasons sur le transfert thermique convectif.

Enfin, le chapitre VI traite de l'impact des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples sur la formation du tartre minéral à différentes puissances ultrasonores, et appliquées en différents points de l'échangeur. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus avec une autre technologie thermique : un échangeur platulaire. Dans ce chapitre, une approche plus globale du phénomène d'intensification du transfert thermique par ultrasons a été traité. De plus, dans le cadre d'une démarche applicative et de changement d'échelle, deux essais de très longue durée ont été lancés sur un site industriel afin d'approuver le concept de la technologie hétérodyne.

Chapitre I

*Étude bibliographique : état de l'art sur
l'entartrage minéral dans les circuits de
refroidissement*

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui met l'accent en premier lieu sur des généralités des équilibres calco-carboniques du carbonate de calcium, et sur le phénomène d'entartrage. L'étude est orientée par la suite sur les différents types de traitements, qu'ils soient chimiques ou physiques, utilisés pour empêcher la formation de dépôts minéraux au sein des échangeurs de chaleur.

1 Problématique d'encrassement dans les circuits de refroidissement

1.1 Définition de l'encrassement

L'encrassement des échangeurs de chaleur est défini comme étant le dépôt et l'accumulation de substances indésirables sur les surfaces métalliques au sein d'un échangeur de chaleur. Il affecte un grand nombre d'opérations industrielles. Il est très important de suivre l'évolution du dépôt, car il peut réduire considérablement les capacités de transfert de chaleur, et augmenter aussi les pertes de charges (Ch 2010).

1.2 Type d'encrassement

Selon la classification établie par Epstein en 1978 (Epstein 1978), il existe cinq types d'encrassement :

La corrosion : c'est le résultat d'une réaction chimique ou électrochimique entre une surface d'échange et le fluide en écoulement (Laque and Copson 1963).

L'encrassement biologique « Biofouling » : il est dû généralement au développement des micro-organismes « Bactéries ; algues ; champignons » qui créent un film sur la surface d'échange (Duffau et al. 1991).

L'encrassement par réaction chimique : il est dû à des réactions chimiques près de la surface d'échange. Ce sont souvent des réactions de polymérisation (Lund and Sandu 1981).

L'encrassement particulaire : il est dû généralement au dépôt et à l'accumulation de particules transportées par l'écoulement de fluide sur la surface d'échange (Ch 2010).

L'entartrage : il est généralement associé à la production d'un solide cristallin, formé lors de la précipitation de sels inorganiques dans un fluide en écoulement, avec une sursaturation issue d'un chauffage ou d'un refroidissement du fluide (Rodier 1971). C'est le cas particulier qui sera traité dans ce travail de thèse

2 Mécanisme de formation du carbonate de calcium dans l'eau et sur une surface

2.1 Système calco-carbonique

Le carbonate de calcium est le minéral le plus répandu dans les précipités minéraux. C'est le responsable principal de l'entartrage. Il se forme selon la réaction suivante :



avec,
$$K_s = [Ca_{(aq)}^{2+}]_{(eq)} [CO_{3(aq)}^{2-}]_{(eq)} \quad (I.2)$$

Pour des solutions diluées, il est correct d'estimer que le coefficient d'activité vaut 1.

Le carbonate de calcium est un composé insoluble avec un produit de solubilité minimal K_s de $3,36 \times 10^{-9}$ relatif à la calcite, forme polymorphique la plus stable d'un point de vue thermodynamique, donc la plus insoluble et aussi la plus entartrante.

La formation de $CaCO_3$ est fortement impactée par le pH du milieu en raison du caractère di-basique des carbonates, comme le montre les deux équations suivantes et la figure I.1 :

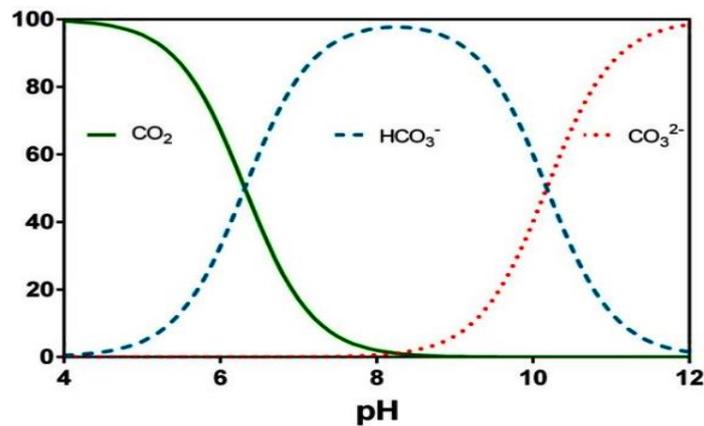
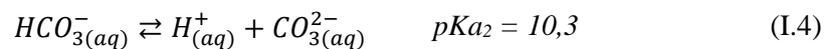


Figure I. 1. Diagramme de spéciation des carbonates en fonction du pH (Elfil and Roques 2001)

La teneur en calcium, en carbonate ainsi que le pH impactent donc la formation de tartre, tout comme la température qui constitue un paramètre majeur. En effet, la solubilité du carbonate de calcium décroît avec la température (solubilité inverse), et les cinétiques de nucléation et de croissance augmentent. Le carbonate de calcium est donc propice à se former dans une eau de refroidissement qui passe au sein d'un échangeur, ou dans une eau froide que l'on souhaite chauffer.

Le degré β de sursaturation traduit l'écart à l'équilibre thermodynamique, et se quantifie de la manière suivante :

$$\beta = \frac{C}{C_{eq}} \quad (I.5)$$

Avec,

β : degré de sursaturation

C : concentration initiale du soluté dans la solution

C_{eq} : solubilité

Ainsi, si le degré de sursaturation est supérieur à 1, le solide se formera. S'il est inférieur à 1, une dissolution du solide sera favorisée thermodynamiquement.

La précipitation de CaCO_3 dans l'eau est liée à son équilibre calco-carbonique, en particulier aux ions calcium et aux espèces carboniques. La cristallisation s'effectue en deux étapes successives (Kannan, Choudhury, and Dutta 2007) :

- Nucléation ou germination qui correspond à la naissance des cristaux.
- Croissance cristalline qui correspond à la croissance des cristaux.

2.2 Différentes formes du carbonate de calcium

Pour les sels qui présentent une solubilité inverse, c'est au contact de la paroi chauffante, où la température sera maximale, que la solubilité sera minimale, comme le montre la courbe de solubilité de trois polymorphes du carbonate de calcium dans la figure I.2. Il en résulte une précipitation du carbonate du calcium sur la paroi d'échange, ainsi que dans l'eau qui est chauffée.

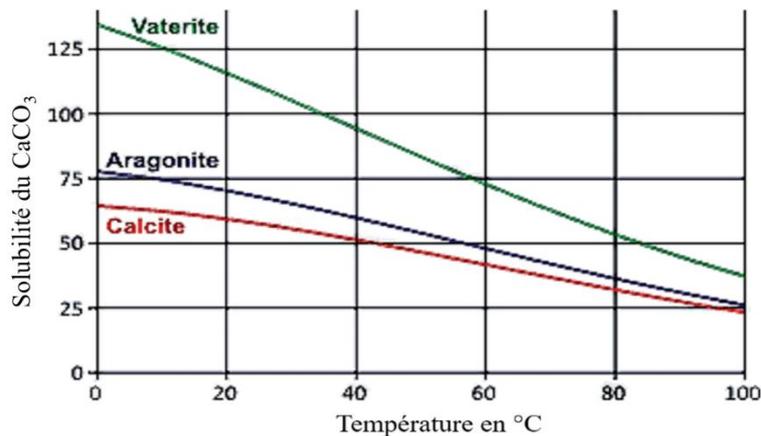


Figure I. 2. Courbe d'équilibre solide/liquide de trois polymorphes du carbonate du calcium

La précipitation du carbonate de calcium peut s'effectuer sous trois formes polymorphiques différentes. La composition chimique est la même, mais la stabilité thermodynamique et la structure cristalline sont différentes. La figure I.3 représente quelques structures cristallines du carbonate de calcium :

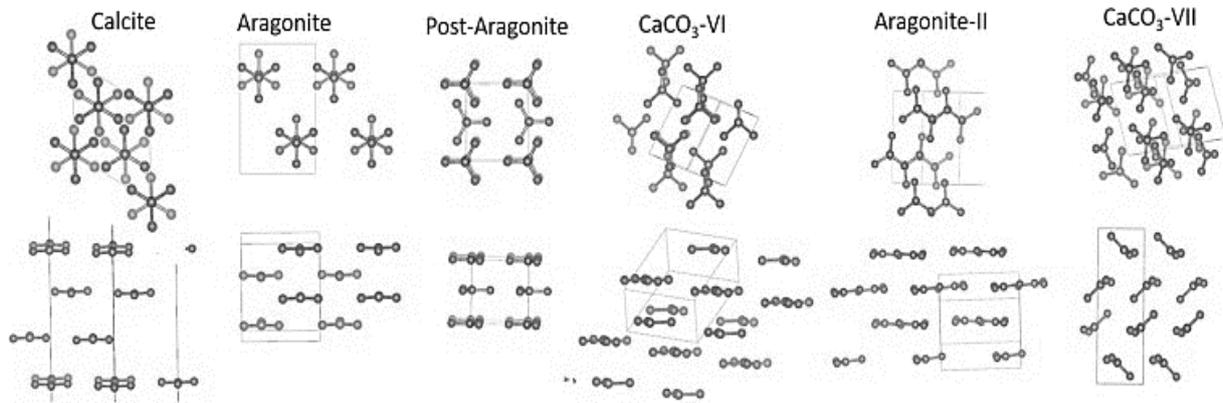


Figure I. 3. Structures cristallines de quelques variétés du carbonate de calcium (L. Bayarjargal et al., 2018)

La calcite est la forme polymorphique la plus stable thermodynamiquement. Toutefois, une autre forme peut être obtenue pour des raisons cinétiques. Ces dernières devraient se transformer en calcite avec une cinétique plus ou moins rapide.

2.3 Facteur influençant la précipitation du carbonate de calcium

Il existe une multitude de facteurs pouvant influencer la cristallisation du carbonate de calcium. En effet certains paramètres physiques ou chimiques influencent l'équilibre calco-carbonique. La précipitation du carbonate de calcium peut être influencée par :

- **pH**

Lorsque le pH augmente, l'équilibre calco-carbonique se déplace vers la forme CO_3^{2-} , et la précipitation est favorisée lorsque le pH augmente de 8 à 12, (voir figure I.1). Au-delà de pH 12, la forme dominante est CO_3^{2-} , et la précipitation est maximale.

- **Température**

L'augmentation de la température favorise la précipitation du carbonate de calcium, et donc le caractère entartrant d'une solution. Comme le montre la figure I.2, l'augmentation de la température diminue la solubilité du carbonate de calcium, et favorise sa précipitation.

- **Les impuretés**

La présence de certains minéraux peut favoriser ou inhiber la précipitation du carbonate de calcium. Le tableau ci-dessous rassemble l'impact de quelques ions (qui sont parfois aussi présents dans l'eau), sur la cristallisation du carbonate de calcium :

Tableau I. 1. L'impact des ions étrangers sur la cristallisation du carbonate de calcium

<i>Ions étrangers</i>	<i>Cristallisation de CaCO₃</i>
Ca^{2+}	Favorise la précipitation du CaCO ₃
Cu^{2+}	Ralentit la précipitation de CaCO ₃
Zn^{2+}	Ralentit la précipitation de CaCO ₃
SO_4^{2-}	Orienté la cristallisation vers la forme calcite
Fe^{2+}	Favorise la précipitation de CaCO ₃
Cl^-	Augmente le pouvoir entartrant très légèrement
Mg^{2+}	Inhibe spécifiquement la formation de la calcite, et favorise l'aragonite
CO_2	Inhibe la formation de CaCO ₃

3 Coûts liés à l'encrassement

Les conséquences de l'entartrage pour les échangeurs de chaleur sont en général la perte d'efficacité des échanges thermiques entre les deux fluides (Müller-Steinhagen 2011). En effet, le solide formé se comporte comme un isolant résistant au transfert de chaleur (Reitzer 1964). Il en résulte une diminution de la quantité d'énergie transmise d'un fluide à un autre. Cette diminution des transferts de chaleur, ainsi que la nécessité de programmer des opérations de maintenance supplémentaires impactent directement le rendement du procédé dans lequel l'équipement est installé (Adloor et al. 2018). D'autres effets néfastes de l'encrassement sont également le blocage des lignes de traitement, la corrosion sous dépôt, la pollution provoquée par l'utilisation de produits chimiques de nettoyage (Al-HajIbrahim 2012), ainsi que la charge de travail plus importante pour les pompes amont, et donc une consommation électrique accrue (Bott 1995).

L'augmentation des coûts des produits de nettoyage, les coûts énergétiques supplémentaires, et les arrêts de production ont contribué à un intérêt croissant pour le contrôle de l'encrassement (Müller-Steinhagen 2011). Les coûts totaux associés à l'encrassement pour les principaux pays industrialisés sont estimés à plus de 4,4 milliards de dollars par an (Al-HajIbrahim 2012). En 1980, Thackey a estimé que pour chaque produit brut, il y a un coût supplémentaire d'environ 0,3% lié à l'encrassement (Thackery and PA 1980). Dans l'industrie maritime, l'encrassement des échangeurs de chaleur en particulier coûte 6 milliards d'euros par an à ces industries auxquelles on doit ajouter 8 Mds€ d'extra fuel dépensé émettant 70 millions de tonnes de CO₂. Pour ces raisons, les considérations économiques devraient être parmi les paramètres les plus influents dans la détermination de types de traitements d'encrassement appropriés.

De plus les opérations de nettoyage et de maintenance telles qu'un traitement chimique ou mécanique peuvent endommager l'équipement, notamment lorsqu'elles sont effectuées mécaniquement (Pau et al. 2019). Les opérations de nettoyage sont considérées comme coûteuses, et ont un impact

environnemental élevé. Cependant, il existe d'autres alternatives, basées sur l'utilisation d'ondes ultrasoniques, de champ magnétique ou électromagnétique. Ces derniers permettent de réduire les coûts énergétiques en limitant les dépôts, et l'impact sur l'environnement est faible.

4 Traitements antitartres

Le CaCO_3 cristallisé sur la surface d'échange ne peut être éliminé sans une action conséquente sur l'installation. C'est un phénomène qui concerne un grand nombre d'équipements industriels, notamment ceux impliquant des surfaces d'échange thermique (Pau et al. 2019). Les traitements envisagés sont les suivants :

4.1 Traitement chimique

Le traitement chimique est couramment utilisé pour inhiber la formation du tartre. Il bloque la germination et/ou il empêche la croissance du tartre déjà formé. Généralement, les inhibiteurs de base chimique sont classés en fonction de leur formulation en trois catégories :

4.1.1 Inhibiteurs naturels

Plusieurs groupes de recherche ont testé le pouvoir inhibiteur de produits naturels à base de plantes ou encore de produits de synthèse. L'avantage de ces produits est qu'ils sont biodégradables, écologiques et peu onéreux (M. et al. 2015)(D., Shemer H., and A. 2011). Les arbres qui poussent dans des conditions de sols calcaires ont par exemple une forte capacité à accumuler le calcium. De plus, ces plantes sont riches en polyphénols et en polysaccharides. Les groupement hydroxyles et carboxyles de ces molécules peuvent complexer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , ce qui leur confèrent un rôle antitartre relativement intéressant. (Abdel-Gaber A.M. et al. 2008) (Abdel-Gaber A.M. et al. 2011) (Escudier J.L. and Moutounet M. 2017).

4.1.2 Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont des inhibiteurs à base de phosphore, généralement utilisés dans les installations industrielles et dans les stations de dessalement d'eau de mer. Ces inhibiteurs tel que les polyacrylates, polysulfonates, polyacrylamides et polyacrylonitriles peuvent être appliqués en cours de fonctionnement, et agissent au sein de l'eau soit par réaction chimique à travers une complexation des cations précurseurs du tartre, soit par inhibition des étapes de germination et de croissance cristalline. Dans le même temps, la surface du métal ne subit aucun traitement (Xiaoxian G. et al. 2013) (Wang H. et al. 2014) (Trabelsi W. et al. 2006).

De très faibles concentrations de polycarboxylate ou d'acide polyaspartique peuvent inhiber la formation du tartre. Ils sont largement connus dans le domaine industriel pour leur action antitartre. Une concentration de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de polycarboxylate est suffisante pour empêcher la précipitation de carbonate de calcium (Rosset R. et al. 1999).

4.1.3 Inhibiteurs minéraux

L'utilisation des inhibiteurs minéraux consiste à injecter des substances minérales dans l'eau à traiter. Ces minéraux ont notamment un effet sur le polymorphisme des germes de carbonate de calcium, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de croissance des cristaux. Cette technique a donc un effet direct sur le type de germination (Ketrane R. et al. 2010).

Wada et al. ont montré que la présence des cations Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Cd^{2+} dans le milieu réactionnel favorise la formation de l'aragonite au lieu de la calcite (Wad N., Yamashita K., and Umegaki T. 1995). Une autre étude a montré que la présence de SO_4^{2-} favorise la précipitation de carbonate de calcium sous forme de vaterite et inhibe partiellement la formation de calcite (Tlili et al. 2003). Quant à Rosset et al. (Rosset R. et al. 1999), ils ont confirmé que la présence du triphosphate de sodium à une concentration de $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ permet d'inhiber la formation du carbonate de calcium.

Plusieurs autres études dans la littérature ont prouvé l'effet antitartre des ions cuivre et zinc. Ghizellaoui et al. ont montré qu'une concentration de $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinc ou de $1,75 \text{ mg.L}^{-1}$ de cuivre est suffisante pour inhiber totalement la formation du tartre dans une eau de dureté de l'ordre de 60°F (Ghizellaoui S., Lédion J., and Chibani A. 2004). Selon MacAdam et Parsons, 5 mg.L^{-1} de Zn^{2+} permet de réduire jusqu'à 35% la précipitation du carbonate de calcium (MacAdam J. and Parsons. A. 2004). Mac Adam et al. ont montré que juste une dose de 5 mg.L^{-1} de Zn^{2+} peut réduire la formation de $CaCO_3$ jusqu'à 74%. En revanche, les auteurs ont observé une efficacité plus faible de l'ion Cu^{2+} pour les mêmes concentrations. Par contre les travaux de Zeppenfeld ont montré l'inverse : les ions Cu^{2+} sont plus efficaces que les ions Zn^{2+} dans la prévention de l'entartrage (Zeppenfeld K. 2010).

Lisitsin et al. ont montré qu'une concentration de l'ordre de 2 mg.L^{-1} en Zn^{2+} est suffisante pour provoquer une inhibition remarquable de la précipitation de $CaCO_3$ dans les systèmes de membrane d'osmose inverse (Lisitsina D. et al. 2005).

De plus, quand la température dépasse 70°C , l'effet des ions Zn^{2+} diminue (Lisitsina D. et al. 2005).

Le mode d'action de ces cations métalliques est lié à la formation de composés comme $CuCO_3$ et $ZnCO_3$, qui s'adsorbent sur les surfaces actives des cristaux de $CaCO_3$. La croissance cristalline des cristaux de $CaCO_3$ est ralentie, voire inhibée.

Le traitement chimique des surfaces métalliques par un revêtement est aussi utilisé dans le domaine industriel. Cette technique est basée sur la formation d'une couche très mince protectrice de la surface contre l'entartrage. Parmi les composés utilisés pour former le sol-gel des revêtements, l'oxyde de zirconium ZrO_2 (Li H. et al. 2001), l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (Masalski M. et al. 1999), l'oxyde de cérium CeO_2 , l'oxyde de titane TiO_2 , et l'oxyde de silicium SiO_2 affichent une bonne résistance

chimique et thermique (Pepe A. et al. 2006; Vasconcelos D.C.L. et al. 2000). Ils sont également utilisés comme des matériaux anticorrosion (Nazeri A., Trzaskoma-Paulette P.P., and Bauer D. 1997).

L'utilisation de l'ensemble de ces inhibiteurs chimiques cités ci-dessus permet d'augmenter le facteur de concentration en repoussant la limite de solubilité des sels entartrants. Ils permettent aussi la précipitation de sels sous une forme non entartrante si la limite de solubilité est localement dépassée (Pétrier, Gondrexon, and Boldo 2008). Tous ces traitements sont coûteux, polluants, et nécessitent un arrêt de l'outil industriel de dix à quinze jours avec le démantèlement des équipements, ce qui entraîne une perte de production importante (Phillion 2019). Les prix du zinc et du cuivre affichés dans le Trading Economics sont négociés sur le London Metal Exchange (LME). Le 15 juillet 2022, le prix du zinc est de l'ordre de 2901,39 euros/T, et du cuivre de 6460 euros/T, ce qui rend ce traitement chimique antitartre très coûteux. L'impact et le risque environnemental sont certains.

4.2 Traitement mécanique

Traitement mécanique des échangeurs de chaleur nécessite une force mécanique pour décoller les dépôts épais est très dure. Il est basé aussi sur un nettoyage avec de l'eau à haute pression, qui peut aller jusqu'à 3 000 bars assurent un nettoyage efficace.

D'autres méthodes ont récemment vu le jour pour l'auto-nettoyage mécanique des échangeurs de chaleur pendant leur fonctionnement. Ces systèmes utilisent les sorties de température dans une simulation et un contrôleur Digital Twin pour identifier le moment où l'encrassement atteint un certain seuil et déclencher une réponse de nettoyage. La décision finale de nettoyage est prise de manière autonome en fonction de l'état de l'équipement. Des systèmes intelligents sont nécessaires pour reconnaître automatiquement le seuil d'encrassement et prendre des mesures pour éliminer l'encrassement mou, sans intervention humaine, par des jets d'eau. Mais ces systèmes sont encore complexes à mettre en œuvre, et avec une forte demande en eau (Brooks and Roy 2022)

Les méthodes actuelles de traitement de l'encrassement des échangeurs de chaleur, qu'elles soient chimiques ou mécaniques, consistent soit à surdimensionner l'échangeur, soit à appliquer des traitements pendant son fonctionnement (De, Grenoble, and Legay 2012).

4.3 Traitement physique

4.3.1 Ultrasons

4.3.1.1 Les ondes ultrasoniques

Les ultrasons font partie des ondes mécaniques sonores qui provoquent des perturbations mécaniques de l'état d'équilibre d'un milieu, produisant une variation des propriétés physiques locales. Elles se propagent dans plusieurs milieux élastiques (gaz, liquide ou solide). Leur gamme de fréquence se situe entre 16 kHz et 1 GHz, et on les classe en deux catégories :

- *Ultrasound de faible puissance (ultrasound de diagnostic)* : Dans cette catégorie, la fréquence est comprise entre quelques MégaHertz et quelques GigaHertz. Les intensités à ces fréquences sont relativement faibles (quelques Watts par cm^2), et n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation.
- *Ultrasound de puissance* : Dans cette catégorie, la fréquence est comprise entre 16 kHz et quelques MHz. Leurs intensités acoustiques sont beaucoup plus importantes que celles des ultrasons de faible puissance (quelques centaines de Watts par cm^2). Leurs interactions avec le milieu provoquent des modifications physico-chimiques irréversibles. Les ultrasons de puissance sont eux-mêmes divisés en deux groupes :
 - Les ultrasons de basse fréquence de 16 à 100 kHz (les plus utilisés dans le domaine du nettoyage avec des ultrasons).
 - Les ultrasons de haute fréquence allant de 100 kHz à quelques MHz.

Les grandeurs physiques caractéristiques principales de l'onde ultrasonore sont la fréquence f , la vitesse de propagation, la longueur d'onde λ , et la puissance P (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons (Pétier, Gondrexon, and Boldo 2008).

4.3.1.2 Historique des ultrasons

En 1880, Pierre et Jacques Curie découvrent l'effet piézo-électrique en polarisant électriquement un échantillon de quartz soumis à une contrainte mécanique.

En 1881, Lippman a testé l'effet inverse : il a réussi à créer une vibration mécanique à partir d'une énergie électrique (Pétier, Gondrexon, and Boldo 2008). Cette découverte conduira Langevin juste après la première guerre mondiale à la mise au point d'un dispositif à base de lamelles de quartz collées entre deux plaques d'acier : c'est la première application connue des ultrasons (Chumeka 2016).

A ce jour, l'utilisation des ultrasons de puissance dans des procédés industriels est très répandue et de nouvelles applications conquièrent chaque jour de nouveaux secteurs de l'industrie. Parmi ces secteurs, on peut citer l'industrie pharmaceutique et cosmétique pour du mélange ou de la pulvérisation par ultrason ou encore l'industrie nucléaire pour des applications de décontamination, de tamisage ou de décolmatage, l'industrie agroalimentaire avec des applications de types découpe par ultrason ou nettoyage (Patel 2019), etc. Parmi les applications les plus connues des ultrasons est celle du milieu médical. En effet, les ultrasons de faible intensité sont largement utilisés pour tout ce qui concerne l'imagerie médicale telle que l'échographie, pour désintégrer des calculs rénaux de manière non invasive ou encore pour un détartrage dentaire.

4.3.1.3 Générateur d'ultrasons

Les ultrasons sont produits par des dispositifs permettant de transformer un signal électrique en ondes ultrasonores, nommés transducteurs. En se basant sur le principe de fonctionnement, on peut classer les transducteurs en deux catégories :

- *Transducteurs magnétostrictifs* : ce genre de transducteur utilise des propriétés de déformation d'un matériau ferromagnétique placé dans un champ magnétique variable.
- *Transducteurs piézoélectriques* : par application d'une tension électrique aux bornes du matériau piézoélectrique, il est amené à se comprimer et se détendre successivement à une fréquence fixe, générant ainsi une onde mécanique.

Ce manuscrit traitera seulement le cas d'un transducteur piézoélectrique, qui a été utilisé pour générer les ultrasons et l'effet hétérodyne. Le descriptif du transducteur piézoélectrique et du système ultrasonique a été détaillé au chapitre II.

4.3.1.4 Phénomènes acoustiques : Cavitation

L'émission d'ultrasons dans un liquide induit plusieurs phénomènes. Tout d'abord, le liquide peut s'échauffer en raison de la dissipation de l'énergie acoustique. Cette dissipation des ultrasons dans le liquide peut aussi créer un gradient de quantité de mouvement, qui provoque un mouvement du fluide, appelé courant acoustique, et qui est responsable d'un mouvement global du fluide et de la formation possible de cellules de convection. Il peut aussi apparaître des microbulles de vapeur dans le liquide, qui créent une agitation au niveau microscopique, ce phénomène est appelé cavitation acoustique. Enfin, un quatrième phénomène peut apparaître, à haute fréquence uniquement, c'est la nébulisation ou encore la fontaine acoustique (Legay Mathieu 2012). La figure I.4 rassemble l'ensemble de ces phénomènes.

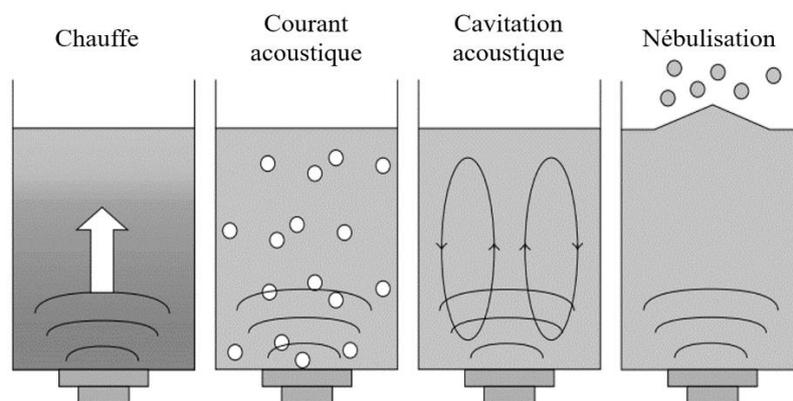


Figure I. 4. Effets induits par les ultrasons (Mathieu Legay et al. 2011)

Lorsque la pression hydrostatique baisse à une valeur inférieure à la tension de vapeur du liquide à la température considérée, le phénomène de cavitation apparaît, et se caractérise par la formation de bulles de vapeur dans un liquide, ce qui donne naissance à une cavité, comme le montre la figure ci-dessous :

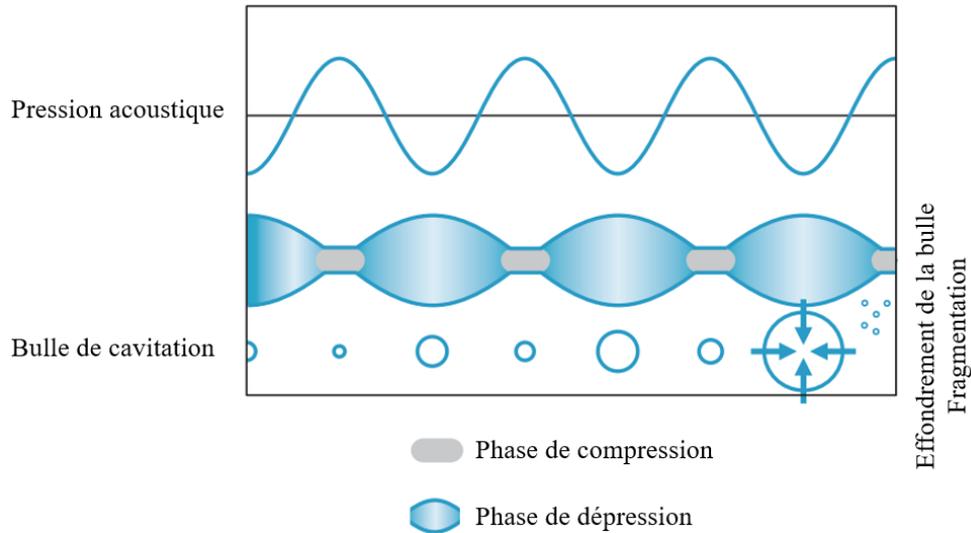


Figure I. 5. Croissance et implosion de bulles de cavitation (Pétrier, Gondrexon, and Boldo 2008)

Il existe deux types de bulles de cavitation :

- *Les bulles de cavitation transitoires* : qui existent seulement durant quelques périodes de champ acoustique. Leur diamètre augmente rapidement pour produire une implosion violente d'un point de vue mécanique.
- *Les bulles de cavitation stables* : qui se développent progressivement autour d'une taille d'équilibre en fonction des variations de la pression acoustique durant plusieurs centaines de périodes de l'onde acoustique, jusqu'à implosion grâce à une quantité bien plus importante de gaz dissous à même de diffuser au sein de la bulle. Leur existence est bien plus longue par rapport au 1^{er} type de cavitation. Ce type de cavitation est moins violent d'un point de vue mécanique.

Le type de cavitation qui va se produire dans un liquide dépend de plusieurs propriétés physico-chimiques du liquide, de la taille initiale de la bulle et de la pression acoustique. La cavitation stable est généralement favorisée par les ultrasons de haute fréquence, et la cavitation transitoire par les ultrasons de basse fréquence. Lorsque les bulles de cavitation collapent asymétriquement, à proximité d'une surface, elles génèrent des vitesses de déplacement instantanées élevées du liquide, jusqu'à 100 $\mu\text{m/s}$ ou plus, et déplacent un dépôt de surface ou creusent le matériau lui-même (Chahine et al. 2016a).

Les zones d'existence des phénomènes de cavitation ou de non-cavitation dépendent de plusieurs paramètres : fréquence et puissance appliquées, géométrie des systèmes, concentration en gaz dissous, viscosité du fluide et présence de particules. Le tableau ci-joint rassemble une comparaison de valeurs caractéristiques comparées de 20 kHz et 500 kHz dans le cas d'une eau saturée par l'air pour une intensité moyenne appliquée de 10 W/cm^2 .

Tableau I. 2. Comparaison de valeurs caractérisant l'onde ultrasonore 20 kHz et 500 kHz

Fréquence (kHz)	Longueur d'onde (cm)	Durée de l'effondrement (μ s)	Amplitude (μ m)	Pression acoustique (atm)	Diamètre moyen de la bulle qui pulse (μ m)
20	7,42	10	2,95	5,4	330
500	0,29	0,4	1,1	5,4	13

La cavitation acoustique induit également des effets chimiques et mécaniques importants au sein du milieu de propagation. Lorsqu'une implosion de la bulle de cavitation se produit, une décomposition chimique des molécules d'eau H₂O en radicaux libres H \cdot et OH \cdot se fait à cause de la température et la pression au sein de la bulle qui peuvent atteindre jusqu'à 6000 K, et 1000 atm, respectivement. Ces radicaux peuvent ensuite réagir avec les autres molécules présentes dans la solution, ce qui permet de caractériser l'activité cavitationnelle. Afin d'évaluer qualitativement l'effet convectif des ultrasons, Poncet a rempli un réacteur calorimétrique par 4 litres d'eau, et il a placé 5 ml de colorant alimentaire bleu au niveau de la surface de deux transducteurs ultrasoniques de fréquences différentes, programmés sur une puissance 110 W. La figure suivante présente les résultats obtenus par une caméra placée devant le réacteur, et qui montre que les ultrasons de 25 kHz induisent un mélange rapide entre le colorant et l'eau, au bout de 30 secondes, la couleur du mélange étant quasiment homogène. Les effets convectifs produits par les ultrasons de 25 kHz sont principalement liés à l'implosion des bulles de cavitation acoustique, produisant des micro-jets de fluide.

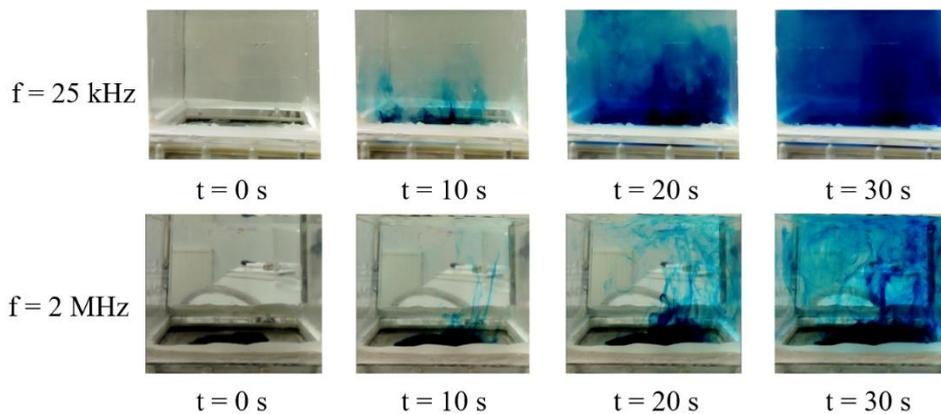


Figure I. 6. Photographies des effets convectifs produits par les ultrasons, en fonction du temps et de la fréquence ultrasonore. $P_{US} = 110$ W ; Volume = 4 litres (Poncet and Poncet 2021)

Florian a confirmé que lors du nettoyage de surface par ultrasons, l'intervalle de fréquence (20 à 100 kHz) est plus efficace puisque les rayons des bulles de cavitation produites sont plus grands (plusieurs dizaines de micromètres) (Florian 2018).

Afin d'observer le comportement de la cavitation et des bulles thermiques à l'aide d'un système d'imagerie vidéo à haute vitesse, Kim et al. ont réalisé des tests qui montrent que les effets des vibrations ultrasonores sur le comportement de l'écoulement sont très différents selon le régime de transfert de chaleur et la quantité de gaz dissous. Dans les régimes de convection naturelle et d'ébullition sous-refroidie, le comportement des bulles de cavitation affecte fortement le degré d'amélioration du transfert de chaleur. Dans l'ébullition saturée, aucune cavitation ne se produit, donc la taille réduite des bulles thermiques au départ et le flux acoustique sont des facteurs majeurs améliorant le taux de transfert de chaleur (Kim, Kim, and Kang 2003).

Une autre étude expérimentale a été menée pour étudier les effets de la cavitation acoustique sur le transfert de chaleur par convection naturelle à partir d'un tube circulaire horizontal. Les résultats expérimentaux indiquent que le taux d'amélioration du transfert de chaleur augmente avec l'intensité de la cavitation. Cette augmentation dépend du positionnement du transducteur et aussi du flux : une faible vitesse de flux donne de meilleurs résultats qu'une vitesse élevée (Nakayama and Kano n.d.). Cette amélioration par cavitation a été expliquée par la conductivité thermique de turbulence des microjets (S. Nomura and Nakagawa 1993). Selon Lee and Loh, le mécanisme responsable de l'augmentation de la vitesse du flux est le courant acoustique. Les auteurs ont réussi à visualiser par vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) le phénomène de streaming acoustique induit par des vibrations longitudinales à 30 kHz (Lee and Loh 2007). Ceci est confirmé par une étude expérimentale réalisée par Nomura et al. : ils ont constaté que le mécanisme d'amélioration du transfert de chaleur par vibration ultrasonore 60,7 kHz et 20 W est le courant acoustique. (Shinfuku Nomura, Yamamoto, and Murakami 2002).

4.3.1.5 Influence des ultrasons pour inhiber la formation de tartre

Les ultrasons sont également à l'étude dans des applications visant à minimiser l'apparition de l'encrassement (Pau et al. 2019). Les premières applications pratiques ont été mises en œuvre en 1920 aux Battelle Pacific Northwest Laboratories, Department of Energy, qui ont examiné l'encrassement industriel dans une étude de recherche (Ibrahim 2012). Le tableau I.3 rassemble l'activité internationale en matière de brevets sur l'encrassement (Ibrahim 2012).

Tableau I. 3. Activité internationale en matière de brevets

<i>Pays</i>	<i>Nombre de brevets</i>	<i>% des brevets</i>
<i>USA</i>	147	63,6
<i>Allemagne</i>	22	9,5
<i>Japon</i>	21	9,1
<i>Suède</i>	9	3,9
<i>Suisse</i>	8	3,5
<i>Autre</i>	24	10,4
<i>Total</i>	231	100,0

De nombreuses études dans la littérature ont montré, expérimentalement et analytiquement, l'impact des ultrasons sur la formation du dépôt, minéral et organique, sur les surfaces des matériaux.

En 2016, H. Habibi et al. ont appliqué des générateurs d'ultrasons avec des fréquences de résonance de 20 à 45 kHz sur des équipements. Les premiers retours d'expérience montrent que cela permet de limiter la formation du biofouling sur des coques de navire (Habibi et al. 2016). D'autres études expérimentales ont été menées par RJ Taylor et LB Richardson (1982), qui montrent l'efficacité du traitement par ultrasons pour inhiber l'encrassement des échangeurs de chaleur et des tuyaux par l'application de quelques impulsions courtes d'ondes ultrasonores de forte puissance (Taylor and Richardson 1982). De même, dans un échangeur à plaques de petites dimensions, Mathieu Legay a démontré la faisabilité d'un traitement ultrasonique à basse fréquence et à faible intensité pour limiter l'encrassement (L Mathieu et al. n.d.).

A l'échelle microscopique, l'effondrement des bulles de cavitation près d'une frontière rigide entraîne des micro-jets de liquide à grande vitesse, qui pénètrent dans les bulles et frappent la frontière voisine, générant des coups de bélier comme des pressions d'impact. Le champ d'écoulement à grande vitesse, les grandes variations de pression et les ondes de choc produisent des contraintes locales élevées sur la surface du matériau adjacent, qui sont responsables du nettoyage de la surface, et parfois même d'une microdéformation, de dommages et de défaillances du matériau, ainsi que des forces élevées qui délogent les particules ou les couches de matériau à proximité (Naudé and Ellis 1961)(Chahine 1982) (Crum 1979).

En 1994, TG Leighton a filmé l'effondrement d'une bulle de cavitation dans un liquide près d'une surface rigide, comme le montre la figure suivante :



Figure I. 7. Photographie de l'implosion d'une bulle de cavitation et du micro-jet de fluide se formant en son centre (Poncet and Poncet 2021)

En 2015, L. Georges et al ont étudié numériquement la dynamique des bulles avec les particules qui s'accrochent sur les surfaces d'échange (Chahine et al. 2016b). La figure I.8 représente le mouvement des particules par effet de cavitation et l'interaction fluide-matériau :

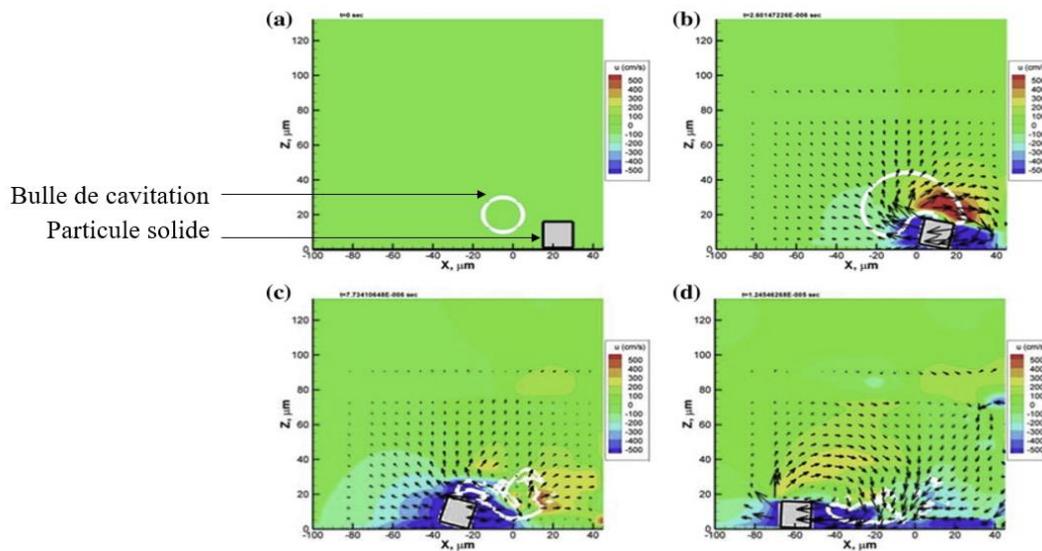


Figure I. 8. Bulle de cavitation interagissant avec une particule solide (Chahine et al. 2016b)

4.3.1.6 Influence des ultrasons sur le transfert thermique

Plusieurs études expérimentales traitent de l'intensification du transfert thermique par les ultrasons (Wu and Ro 2005)(Tajik et al. 2013)(Bulliard-sauret 2016).

Nakayama a testé une énergie ultrasonore de 140 W avec une fréquence de 20 kHz sur une plaque d'échangeur immergée dans l'eau distillée. Il a constaté une augmentation jusqu'à quatre fois du coefficient de transfert de chaleur (Nakayama and Kano n.d.).

Y. Tisseau, P. Boldo, N. Gondexon, A. Bontemps ont testé l'effet des ultrasons sur un échangeur de chaleur de type faisceau de tubes. Les résultats obtenus ont montré que les ultrasons augmentent

systématiquement le coefficient global de transfert de chaleur. Cette amélioration est très sensible à la configuration hydrodynamique, et ne varie pas avec la puissance du champ ultrasonore (Audrey Monnot et al. 2020). En présence des ultrasons, le phénomène de cavitation acoustique est capable de déclencher une transition turbulente. Ce phénomène est responsable de la modification et de la transformation du milieu (Patel 2019), qui rend les ultrasons plus aptes à intensifier les transferts thermiques en régime laminaire (Bulliard-Sauret 2016). La figure I.9 rassemble l'ensemble des phénomènes responsables de l'amélioration du transfert thermique :

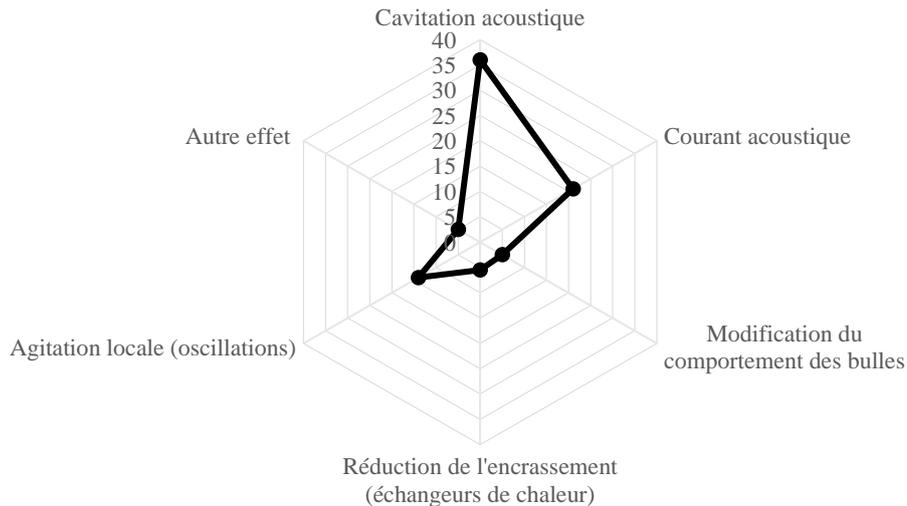


Figure I. 9. Effets responsables d'une amélioration du transfert thermique en présence des ultrasons (Mathieu Legay et al. 2011)

Selon Nomura et al, lorsque des vibrations ultrasonores de 28 et 45 kHz sont appliquées à l'eau, le coefficient de transfert de chaleur augmente considérablement à cause des bulles de cavitation. Par contre, lorsque la vibration ultrasonore est proche de 100 kHz, l'augmentation du coefficient de transfert de chaleur est plus faible comparée à celle de 28 et 45 kHz. (Shinfuku Nomura et al. 1998).

Le même auteur a testé l'application de l'énergie ultrasonore générée par un transducteur 60,7 kHz sur trois types de plaques (acrylique, aluminium et polystyrène) de différentes épaisseurs. Il a constaté que le coefficient de transfert de chaleur diminuait à mesure que l'épaisseur de la plaque augmentait. Le coefficient de transfert de chaleur s'avère le plus élevé pour la plaque acrylique, puis pour la plaque en aluminium, et le plus faible pour la plaque en polystyrène (Shinfuku Nomura et al. 2005).

Une autre étude a été réalisée par le même auteur pour une surface chauffante horizontale orientée vers le bas. Des vibrations ultrasonores ont été appliquées avec une puissance de 20 W et une fréquence de 60,7 kHz. Dans des conditions de convection naturelle, avec de l'eau du réseau et de l'eau dégazée, le coefficient de transfert de chaleur a été multiplié par un facteur 10 (Shinfuku Nomura, Yamamoto, and Murakami 2002).

Les effets des ondes ultrasonores sur le transfert de chaleur ont été étudiés expérimentalement par Bartoli et Baffigi, dans des conditions d'ébullition sous-refroidie d'eau distillée. Les auteurs ont montré que le flux acoustique influence le champ cinématique, et augmente le coefficient de transfert de chaleur (Bartoli and Baffigi 2009).

Monnot et al. ont réalisé des expériences à l'aide d'une configuration expérimentale spécifique impliquant un réacteur à ultrasons à haute fréquence équipé d'un circuit de refroidissement, afin d'étudier l'effet des ultrasons de différentes fréquences sur le transfert de chaleur entre l'eau contenue dans le réacteur et l'eau de refroidissement. Les résultats obtenus montrent que le champ ultrasonique entraîne une augmentation de la vitesse de refroidissement en raison d'une augmentation du coefficient de transfert de chaleur global de la bobine jusqu'à 100% (A Monnot et al. 2007).

Dans le même contexte, Gondrexon et al. ont appliqué le champ ultrasonore à basse fréquence sur un échangeur de chaleur à tubes et calandre. Les résultats montrent que dans des conditions ultrasonores, le coefficient global de transfert de chaleur peut être augmenté de 123 à 257% (Gondrexon et al. 2010).

Des études expérimentales ont été réalisées par Hoshino et Yakawa sur un échangeur de chaleur type sono-échangeur. Le but de cette étude était d'étudier les effets d'une onde stationnaire ultrasonique de 28 kHz sur le transfert de chaleur par convection libre dans un cylindre chauffé ou refroidi de 17,5 mm de diamètre vers de l'eau dégazée. Les résultats montrent une bonne distribution de la température. Les auteurs ont proposé une théorie basée sur la pression de radiation acoustique qui explique le mécanisme de transfert de chaleur dans un champ d'ondes ultrasoniques (Hoshino and Yukawa 1979).

Une étude réalisée par Komarov et Hirasawa avait pour objectif de montrer l'amélioration du transfert de chaleur entre les solides et le gaz ambiant par l'application de puissants champs acoustiques. Les expériences sont réalisées sur une gamme de fréquence de 6,9 à 17,2 kHz. L'examen du nombre de Nusselt avec et sans champ acoustique montre que le taux de transfert de chaleur est amélioré avec l'intensité du champ acoustique. Enfin, plus la vitesse d'écoulement du gaz est grande, plus l'effet de l'onde sonore sur l'amélioration du transfert de chaleur est faible (Komarov and Hirasawa 2003).

Cette amélioration du transfert thermique varie d'un fluide à un autre, et dépend aussi des substances présentes dans le milieu. L'amélioration du transfert de chaleur pour la saumure présente une variation différente de celle de l'eau sucrée. Le ratio d'amélioration du transfert de chaleur augmente toujours avec l'augmentation de la concentration en sucre (Cai et al. 2010).

Ceci est confirmé par Bonekamp and Bier lors d'une étude réalisée pour montrer l'effet des ultrasons 40 kHz sur le transfert de chaleur à l'ébullition libre du mélange de frigorigènes R23 et R134a dans une large gamme de flux thermiques et de pressions de saturation. L'amélioration du coefficient de transfert de chaleur, qui peut être réalisée par ultrasons 40 kHz, est beaucoup plus prononcée pour les mélanges

que pour les corps simples surtout aux pressions de saturation moyennes. Cette amélioration se limite pourtant à des flux thermiques plutôt faibles ($q < 10 \text{ kW/m}^2$) (Bonekamp and Bier 1997).

L'impact des ultrasons sur le transfert thermique est lié aux paramètres de fonctionnement. Selon Bulliard-Sauret, le régime laminaire est caractérisé par un écart remarquable entre les coefficients d'échange globaux obtenus sans et avec l'ultrasons, comme le montre la figure ci-dessous pour une fréquence de 35 kHz (Bulliard-Sauret 2016).

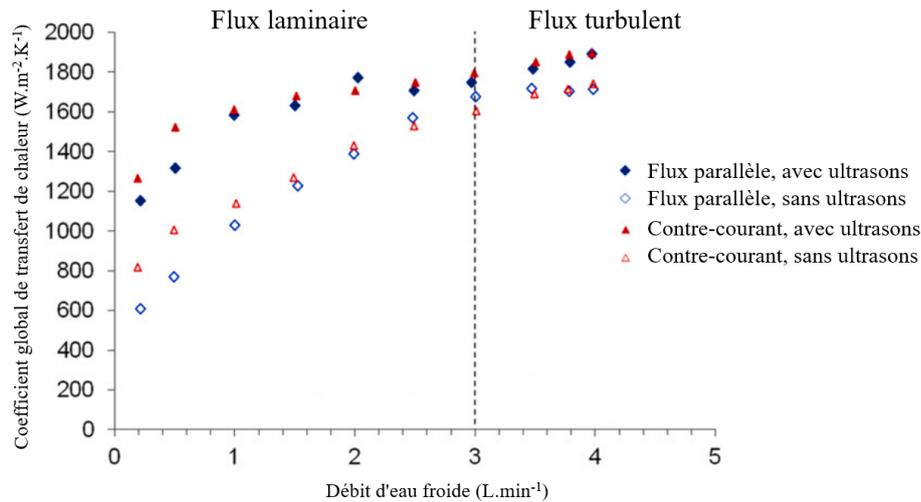


Figure I. 10. Evolution du coefficient global d'échange thermique en fonction du débit d'eau froide pour un débit de fluide chaud fixé à 1,6 L/min dans un échangeur coaxial (M. Legay et al. 2012)

Quand à Markov et al., ils ont réalisé des expériences qui montrent que le coefficient de transfert de chaleur peut être doublé en cas d'un écoulement forcé d'une masse fondue à haute température sous des oscillations élastiques à une fréquence de 20 kHz (Markov, Astashkin, and Sulimtsev 1985)

Enfin, selon Uhlenwinkel et al., le phénomène responsable de l'amélioration du transfert thermique est la pression acoustique. Les auteurs ont réussi à développer une équation empirique pour calculer la pression acoustique effective dans le champ d'ondes stationnaires acoustiques (Uhlenwinkel, Meng, and Bauckhage 2000).

4.3.2 Champ électromagnétique

4.3.2.1 Les ondes électromagnétiques

Une onde électromagnétique est le résultat de la vibration couplée d'un champ électrique et d'un champ magnétique variables dans le temps.

Parmi les méthodes non chimiques qui sont actuellement populaires pour résoudre le problème d'encrassement, le champ électromagnétique a toute sa place, et plus précisément le champ de résonance électromagnétique à très basse fréquence. Cette technologie a été mise en œuvre dans plusieurs projets de recherche pour diverses applications :

En 2012 le laboratoire de recherche sur l'eau et l'environnement de l'Université d'Al-Quds a étudié l'effet de l'utilisation d'eau saumâtre sur les cultures de poivrons irriguées. Les résultats obtenus montrent qu'un traitement électromagnétique augmente la production de poivrons de 20%, avec une économie d'eau de 15% (Dia karajah and Nawaf abu-khalaf 2014).

En 2013, Hachicha M. a étudié l'effet d'un champ électromagnétique de faible fréquence sur la germination des graines de maïs. En présence de cette technologie, le taux de germination devient de 10% jusqu'à 25% plus élevé que sans champ (Mohamed Hachicha 2016).

En 2016, l'Université Federal Uberlandia au Brésil a montré qu'en présence d'un champ électromagnétique de faible fréquence, les plants de café ont une croissance plus élevée de branches productives, ce qui entraîne une augmentation de la production de café, grâce à la réduction du taux de stress surtout dans les périodes de canicule et de fortes demandes en eau.

En 2009, une étude a été réalisée avec le même dispositif au département d'ingénierie énergétique et environnementale sur l'effet des ondes électromagnétiques sur l'efficacité de la décantation des boues activées. Les résultats obtenus montrent que ce traitement permet une réduction significative du potentiel zêta jusqu'à 50%, ce qui induit une amélioration de la vitesse de sédimentation jusqu'à 43% (Biang, Chazarenc, and Valette 2009).

Dans même contexte, l'office fédéral de l'environnement approuver que le traitement électromagnétique permettre une amélioration jusqu'à 40% de la dépurabilité biologique des boues dans les stations d'épuration des eaux usées.

4.3.2.2 Influence du champ électromagnétique pour inhiber la formation de tartre

L'utilisation d'une onde électromagnétique dans un liquide comme l'eau est connue pour prévenir l'entartrage. On connaît par exemple des systèmes qui utilisent des bobines pour protéger des conduites d'eau domestique ou industrielle pour éviter leur entartrage, ces bobines sont enroulées autour des conduites afin de transmettre un champ électromagnétique à l'eau qu'elles contiennent, pour but de changer les propriétés chimiques et physiques des ions de calcium et magnésium dissous dans l'eau de façon à ce qu'ils restent dans la solution même si l'eau traitée est chauffée. De nombreuses études ont été menées sur les effets de ce traitement physique sur la formation de biofilm et sur la formation de dépôt minéral telles que les suivantes.

En 2012, le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés a participé à un projet européen Eurostar qui visait à étudier l'application du champ électromagnétique à la prévention du biofilm et du tartre dans les systèmes de distribution d'eau. Les résultats obtenus montrent que ce traitement permet une réduction de 50% du biofilm, et un changement de structure cristalline du carbonate de calcium (passage de la forme calcite à la forme aragonite. Ceci a été confirmé par Xiaokai et Chongfang et al. qui ont observé que le traitement électromagnétique de l'eau affecte la précipitation du carbonate de calcium, entraînant

la formation d'un polymorphe moins stable comme l'aragonite (Xiaokai, Chongfang, and Yongchang 2005).

De manière similaire, F. Gosselin et al. ont observé la formation d'aragonite en présence d'un champ électromagnétique. Cependant aucun effet remarquable sur la quantité déposée en présence du champ électromagnétique n'a été constaté (Gosselin et al. 2018).

Le traitement d'eau de mer avec le même système électromagnétique a permis l'élimination partielle de 60% d'un biofilm mature adhérent aux surfaces internes des tubes d'un échangeur de chaleur-condenseur. L'efficacité réduite du processus de transfert de chaleur a été partiellement récupérée et les conditions thermiques de l'échangeur de chaleur tubulaire ont été stabilisées (Trueba, García, and Otero 2014).

La même équipe de recherche a évalué quantitativement l'action antifouling du traitement physique continu avec des champs électromagnétiques sur l'eau de mer, qui est utilisée comme fluide dans un échangeur de chaleur d'une usine pilote. Le biofilm adhérent aux tubes à nervures a été réduit de 33% en épaisseur.

Cependant, Gérard et al. ont remarqué que sur une eau exposée à des ondes électromagnétiques, le biofilm est limité de 50% en raison d'une perturbation génétique des cellules planctoniques si une continuité hydraulique est assurée entre le générateur électromagnétique et le biofilm. De plus, les auteurs ont réussi à modéliser l'interaction entre les ondes électromagnétiques de basse fréquence et de faible intensité et la matière biologique à l'échelle microscopique (Gérard et al. 2015).

Plusieurs études dans la littérature traitent de l'application des ondes électromagnétiques à basse fréquence sur les micro-organismes dans les biofilms. Ces ondes particulières génèrent une « action de stress » chez les bactéries, qui provoque une perturbation phénotypique et génétique des cellules, ce qui entraîne par la suite une réduction de la formation du biofilm.

Par contre, Piyadasa et al. n'ont pas observé d'efficacité de traitement électromagnétique sur toutes leurs eaux testées, dont les caractéristiques chimiques étaient différentes (Piyadasa et al. 2017).

Le dispositif utilisé dans mes travaux est de la marque Aqua-4D de chez Planet Horizons Technologies SA. Il comprend un générateur de signaux électromagnétiques et un tube avec deux bobines sinusoïdales. La puissance consommée est de l'ordre de 40 W. C'est le même équipement qui a été utilisé dans la plupart des études décrites ci-dessus.

4.3.2.3 Influence du champ électromagnétique sur le transfert thermique

Des expériences ont été réalisées par Yoandont et al. sur le potentiel d'inhibition de l'encrassement (dépôt de CaCO_3) d'une surface de transfert de chaleur en utilisant un champ électromagnétique à fréquence variable. Les auteurs ont montré une amélioration du transfert de chaleur en contrôlant la

résistance au transfert de chaleur liée à l'épaisseur du dépôt (Liang et al. 2022). L'augmentation du coefficient global d'échange en présence du champ électromagnétique est due principalement à la réduction du dépôt.

4.3.3 Effet hétérodyne : Présentation de la technologie

4.3.3.1 Ondes guidées ultrasoniques

Les ondes ultrasonores guidées (UGW) sont des ondes se propageant à travers des structures délimitées dans une gamme de fréquences au-delà de la gamme audible par l'homme (normalement > 20 kHz) et sont largement utilisées dans les contrôles non destructifs (CND). La propagation des ondes induit des déplacements et des contraintes à l'intérieur d'une structure, ce qui entraîne l'apparition d'un grand nombre de modes d'oscillation (Rose 1999). Les propriétés des ondes dépendent du mode de l'onde qui se propage. Par conséquent, la sélection du mode d'oscillation approprié et de la bonne fréquence peut générer des déplacements appropriés sur la surface de la structure, ce qui la protège contre l'accrétion défavorable de matériaux tels que les salissures biologiques, la glace ou des dépôts minéraux. La sélection des modes appropriés permet non seulement de guider l'onde vers une cible à des fins spécifiques, mais aussi, contrairement aux ondes ultrasonores non guidées classiques, de couvrir les structures sur une longue distance avec une faible atténuation (Habibi et al. 2016).

Dans les techniques ultrasonores classiques, les ondes se propagent sous forme d'ondes de masse. Les ondes de masse peuvent se présenter sous la forme d'un mouvement de compression ou de cisaillement dans le milieu. Elles se déplacent généralement à vitesse constante et les impulsions sont lancées avec un large spectre de fréquences. À l'inverse, une onde acoustique diffuse peut-être définie comme une onde guidée acoustique transmise par un processus qui limite la dispersion physique le long de la direction de propagation. Les impulsions sont lancées avec un spectre de fréquence étroit. La vitesse des ondes guidées varie en fonction de la fréquence, de l'épaisseur de la structure et du mode d'onde. Les modes d'onde sont asymétriques et symétriques : longitudinal, flexion et torsion (Carellan et al. 2014).

L'une des étapes importantes de cette étude a été de déterminer les modes d'onde appropriés et de sélectionner le réseau de transducteurs le plus efficace pour une épaisseur de coque de navire particulière, comme expliqué en détail plus loin. Il vise à propager les ondes de manière appropriée, à distribuer l'énergie de manière uniforme et à générer des déplacements d'interface. La différence la plus importante entre les ultrasons conventionnels et les ondes guidées est la variation de vitesse avec le changement de la fréquence.

Les transducteurs de nettoyage à ultrasons ont été étudiés et analysés pour fournir des vibrations optimales avec une amplitude normale au plan la plus élevée. L'objectif de cette approche n'est pas de générer des niveaux élevés de pressions acoustiques, conduisant à la cavitation, mais plutôt de maximiser le déplacement au niveau de la surface d'échange (figure I.11).

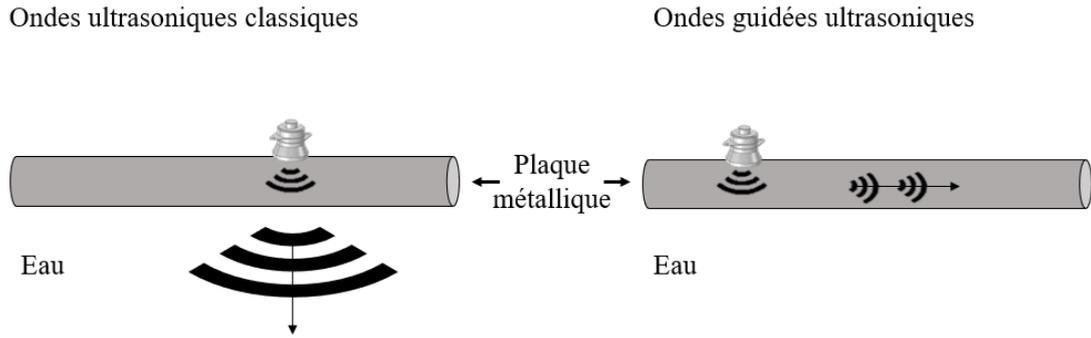


Figure I. 11. Système à ultrasons classiques versus système à ondes guidées

Ces transducteurs présentent des fréquences de résonance avec un gain maximal. Le générateur de ces ondes comporte un analyseur d'impédance qui est capable de trouver les fréquences de résonance d'un système mécanique où le déplacement du transducteur doit être élevé. À ces fréquences de résonance, une grande partie de l'énergie électrique est convertie en énergie mécanique. A ce moment, les niveaux de tension et de courant peuvent devenir importants et potentiellement endommager le générateur. Un système de protection est intégré dans le générateur d'ondes guidées qui peut envoyer un signal d'arrêt au système de pilotage dans ce cas.

4.3.3.2 Effet hétérodyne des fréquences multiples

L'effet hétérodyne est la combinaison des ondes passantes ultrasoniques de fréquences différentes, ce qui induit une amplification des fréquences responsables d'un balayage de spectres, car les ondes se superposent. Par exemple, avec une fréquence de 25 kHz et 40 kHz, on peut avoir par combinaison des ondes entre 15 kHz ($40 - 25$) et 65 kHz ($40 + 25$), ce qui permet de travailler dans une multi-gamme de fréquences. La possibilité de générer un balayage de fréquences est une fonction utile, car elle empêche potentiellement la formation de points nuls dus à des effets tels que l'interférence des ondes transmises et réfléchies. Le balayage de fréquences réduit également la possibilité de surcharger le système en raison de la faible impédance des transducteurs à leur fréquence de résonance. Le concept de la technologie a été confirmé et validé sur site réel par des études universitaires au Brunel Innovation Centre Granta Park, Great Abington Cambridge, CB21 6AL, UK (Carellan et al. 2014).

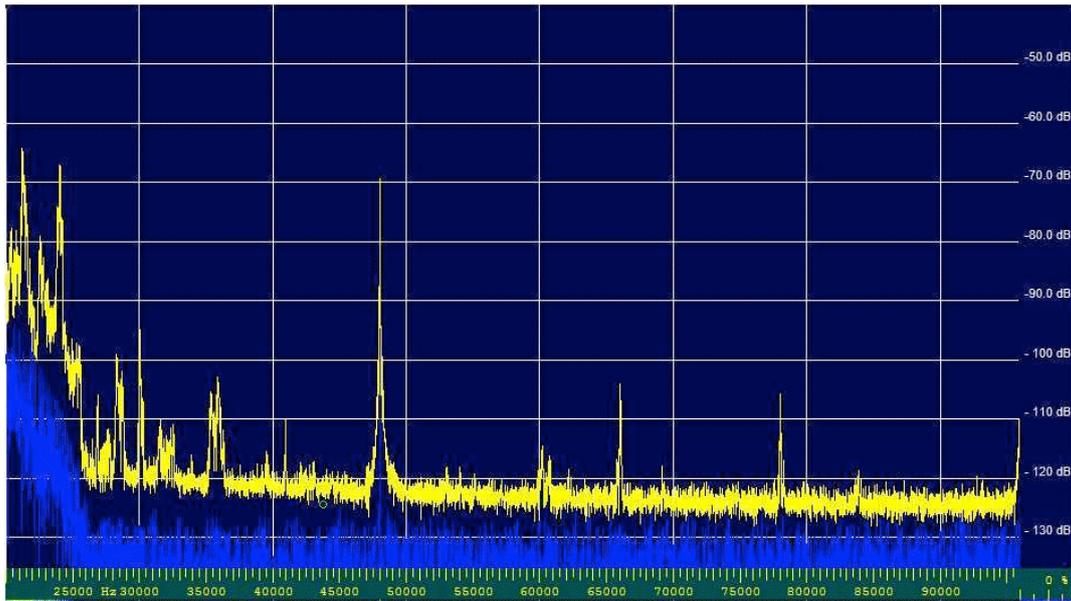


Figure I. 12. Transducteur conventionnel, sans effet hétérodyne

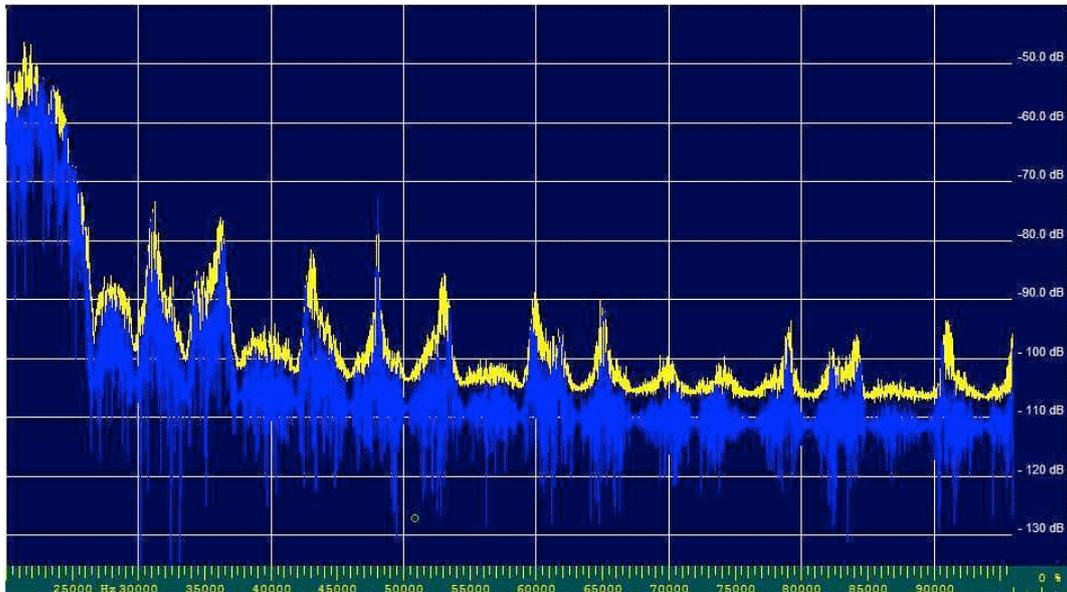


Figure I. 13. Deux transducteurs, « effet hétérodyne »

En présence d'un seul transducteur conventionnel (figure I.12), donc sans effet hétérodyne, uniquement quelques pics de fréquence sont présents, peu de couverture ultrasonore est observée entre les pics. Par contre en présence de deux transducteurs (figure I.13) qui fonctionnent en même temps avec des fréquences différentes (« effet hétérodyne »), un gain ultrasonore est obtenu, jusqu'à 20-25 dB (perte de seulement 10 dB sur la bande 25-100 kHz et minimum de pression acoustique de 20 dB supérieure au bruit de fond). Selon le Brunel Innovation Centre, l'utilisation d'ondes classiques entraîne une forte dispersion d'énergie dans l'eau et ainsi une efficacité limitée, alors que les ondes guidées permettent une meilleure efficacité avec des ultrasons qui se déplacent dans la matière et peu de zones mortes.

Plusieurs projets de recherche en France ont montré l'efficacité du mode multifréquence sur l'encrassement :

En 2013, cette technologie a été testée la première fois dans le projet européen CleanShip EU-FP7 n°312706, qui est une collaboration entre la France, les Pays-Bas, l'Espagne, la Grèce et la Turquie, coordonnée par le Brunel Innovation Centre de l'Université Brunel en Angleterre. Ce projet vise à développer des solutions non invasives à base d'ultrasons. Les résultats obtenus montrent que la combinaison de deux ondes guidées ultrasoniques de même fréquence et de forte puissance peut améliorer la maintenance et protéger les coques des navires contre l'encrassement. Cette combinaison optimise le gain global (Carellan et al. 2014).

En 2015, l'unité de recherche « Animal et fonctionnalités des produits animaux » de l'Université de Lorraine a testé les ondes guidées ultrasoniques avec des fréquences multiples sur le développement de la faune aquatique. Les résultats obtenus montrent un effet remarquable de lutte contre la prolifération récurrente des cyanobactéries (Techer D., Milla S., and Banas D. 2016)(Cauchie H.M, Perridy L., and Jost 2016).

En 2017, le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement de l'Université de Lorraine a réalisé une étude sur la formation de tartre et de biofilm sur les parois des canalisations des réseaux de distribution d'eau potable via l'utilisation des ondes guidées ultrasoniques à fréquence unique de l'ordre de 60 kHz. Les résultats obtenus montrent que les ondes guidées symétriques et asymétriques qui se propagent dans le matériau parallèlement à l'interface eau-matériau permettent de réduire de 44% le tartre minéral, et de 75% la biomasse bactérienne. Dans le cadre du même projet de recherche, ce laboratoire a réalisé un autre test à grand échelle sur le site Ascometal de Hagondange (57). Ce test a confirmé la faisabilité de la limitation des dépôts organo-minéraux par l'application d'ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples sur des échangeurs de chaleur de type « plaques et joints ». L'échangeur était composé de 170 plaques et équipé latéralement avec deux transducteurs générateurs d'ultrasons de 27 kHz et 38 kHz programmés sur une puissance de sortie de 16 VA. Toutefois l'analyse n'était que qualitative. L'impact sur les quantités déposées, le polymorphisme du carbonate de calcium et les doses effectives (dose/effet-performance) n'ont pas été évalués. Ces travaux n'ont malheureusement pas été publiés dans la littérature.

L'application des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples semble présenter un intérêt de premier plan pour maîtriser l'entartrage minéral et mérite tout l'intérêt d'un programme de recherche. L'innovation réside notamment dans le traitement de la surface des matériaux (et non de l'eau), avec une distribution optimale des ondes à la surface du matériau et avec de multiples gammes de fréquences.

Conclusion du chapitre I

Cette synthèse bibliographique permet de rappeler les principales connaissances sur la formation de dépôts de carbonate de calcium dans les circuits de refroidissement. Différents types de traitement sont présentés, qu'ils soient chimiques, mécaniques ou bien physiques, ainsi que l'impact de ces traitements sur le transfert thermique. Toutefois, la majorité des cas qui traitent de l'entartrage sont des cas particuliers, ce qui rend les comparaisons difficiles. Ainsi, l'enjeu de ce travail sera d'étudier différents traitements physiques décrits précédemment et de les mettre en œuvre sur un pilote expérimental dédié, et de comparer leur effet sur la limitation de l'entartrage. Au vu de premiers résultats très prometteurs, une attention toute particulière sera consacrée à l'impact des ondes guidées ultrasoniques en mode multifréquence.

Références du chapitre I

- Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Khamis E., and Abd-El-Khaled D.E. 2008. "Investigation of Fig Leaf Extract as a Novel Environmentally Friendly Antiscalent for CaCO₃ Calcereous Deposits." *Desalination* 230: 314–328.
- Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Khamis E., and Abd-El-Khaled D.E. 2011. "A Natural Extract as Scale and Corrosion Inhibitor for Steel Surface in Brine Solution." *Desalination* 278: 337–342.
- Adloor, S. et al. 2018. "Errata : Planification Du Nettoyage Du Réseau d'échangeurs de Chaleur : Du Contrôle Optimal à La Prise de Décision En Nombres Entiers Mixtes." *Informatique et génie chimique* (February): 1–8.
- Al-HajjIbrahim, V Hassan. 2012. "Fouling in Heat Exchangers." *MATLAB—A Fundamental Tool for Scientific Computing and Engineering Applications* 3.
- Bartoli, C., and F. Baffigi. 2009. "Heat Transfer Enhancement from a Circular Cylinder to Distilled Water by Ultrasonic Waves in Subcooled Boiling Conditions." *Proceedings of the ITP2009 Interdisciplinary Transport Phenomena VI: Fluid, Thermal, Biological, Materials and Space Sciences*.
- Biang, A-L., F. Chazarenc, and E.* Valette. 2009. "Effect of Electromagnetic Waves on Activated Sludge Settling Efficiency."
- Bonekamp, Stefan, and Konrad Bier. 1997. "Influence of Ultrasound on Pool Boiling Heat Transfer to Mixtures of the Refrigerants R23 and R134A." *International Journal of Refrigeration* 20(8): 606–15.
- Bott, Theodore Reginald. 1995. *Fouling of Heat Exchangers*. Elsevier.
- Brooks, Sam, and Rajkumar Roy. 2022. "International Journal of Heat and Mass Transfer Design and Complexity Evaluation of a Self-Cleaning Heat Exchanger." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 191: 122725. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122725>.
- Bulliard-sauret, Odin. 2016. "Thermiques Par Les Ultrasons En Convection Forc ' Ee Odin BULLIARD-SAURET Étude Expérimentale de l ' Intensification Des Transferts Thermiques Par Les Ultrasons En Convection Forcée."
- Cai, Jun, Xiulan Huai, Shiqiang Liang, and Xunfeng Li. 2010. "Augmentation of Natural Convective Heat Transfer by Acoustic Cavitation." *Frontiers of Energy and Power Engineering in China* 4(3): 313–18.
- Carellan, Ignacio Garcia De et al. 2014. "Characterization of Ultrasonic Wave Propagation in the Application of Prevention of Fouling on a Ship's Hull." *Icmt2014* (July): 10.

Cauchie H.M, Perridy L., and P O Jost. 2016. “Synopsis Des Résultats Du Projet CYASONIC: Validation Opérationnelle de l'application Des Ultrasons à La Gestion Des Efflorescences in Situ de Cyanobactéries.”

Ch, Hamza. 2010. “Modélisation de l' Encrassement En Régime Turbulent Dans Un Échangeur de Chaleur à Plaques Avec Un Revêtement Fibreux Sur Les Parois Hamza Chérif Sadouk To Cite This Version : HAL Id : Tel-00499251 Modélisation de l' Encrassement En Régime Turbulent Dan.”

Chahine, Georges L., Anil Kapahi, Jin Keun Choi, and Chao Tsung Hsiao. 2016a. “Modeling of Surface Cleaning by Cavitation Bubble Dynamics and Collapse.” *Ultrasonics Sonochemistry* 29: 528–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.04.026>.

———. 2016b. “Modeling of Surface Cleaning by Cavitation Bubble Dynamics and Collapse.” *Ultrasonics Sonochemistry* 29: 528–49.

Chahine, Georges L. 1982. “Experimental and Asymptotic Study of Nonspherical Bubble Collapse.” In *Mechanics and Physics of Bubbles in Liquids*, Springer, 187–97.

Chumeka, Wannapa. 2016. “To Cite This Version :” *Revue Teledetection* 8(1): 17–34. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_0.8\text{Zr}_0.2\text{O}_3-x\text{Ba}_0.7\text{Ca}_0.3\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés Feres Benabdallah%0A.

Crum, L A. 1979. “Surface Oscillations and Jet Development in Pulsating Bubbles.” *Le Journal de Physique Colloques* 40(C8): C8-285.

D., Hasson, Shemer H., and Sher A. 2011. “State of the Art of Friendly ‘Green’ Scale Control Inhibitors.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50: 7601–7607.

De, Docteur, D E Grenoble, and Mathieu Legay. 2012. “Intensification Des Processus de Transfert de Chaleur Par Ultrasons , Vers Un Nouveau Type d' Échangeur de Chaleur : L' Échangeur Vibrant.”

Dia karajah, and Nawaf abu-khalaf. 2014. “Effet de l'utilisation de l'eau de Saumâtre Électromagnétique Sur Les Cultures de Poivrons Irriguées.” *Journal des sciences et technologies agricoles* A4: 830–38.

Duffau, C., J. M. Grillot, J. M. Navarro, and R. Vidil. 1991. “L'encrassement Dans Les Échangeurs : Description, Prévention, Remèdes, GRETh.” *Technique et Documentation, Diffusion Lavoisier*.

Elfil, H., and H. Roques. 2001. “Desalination.” *Desalination* 137(1): 177–86.

Epstein, N. 1978. “Fouling in Heat Exchangers, Heat Transfer.” *6th International Heat Transfer Conference*, 6: p 235-253.

Escudier J.L., and Moutounet M. 2017. “Analyse Des Approches Opératoire Actuelles de La Stabilisation Tartrique Des Vins.” *Revue des œnologues*: 44–46.

Florian, M R O Y. 2018. "PREPAREE A UFR Sciences et Techniques."

Gérard, Merlin et al. 2015. "Hydraulic Continuity and Biological Effects of Low Strength Very Low Frequency Electromagnetic Waves: Case of Microbial Biofilm Growth in Water Treatment." *Water Research* 83: 184–94.

Ghizellaoui S., Lédion J., and Chibani A. 2004. "Etude de l'inhibition Du Pouvoir Entartrant Des Eaux Du Hamma Par Précipitation Contrôlée Rapide et Par Un Essai d'entartrage Accéléré." *Desalination* 166: 315–327.

Gondrexon, N. et al. 2010. "Intensification of Heat Transfer Process: Improvement of Shell-and-Tube Heat Exchanger Performances by Means of Ultrasound." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49(9): 936–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2010.06.007>.

Gosselin, F. et al. 2018. "Assessment of an Anti-Scale Low-Frequency Electromagnetic Field Device on Drinking Water Biofilms." *Biofouling* 34(9): 1020–31. <https://doi.org/10.1080/08927014.2018.1532998>.

Habibi, Hossein et al. 2016. "An Acoustic Antifouling Study in Sea Environment for Ship Hulls Using Ultrasonic Guided Waves." *International Journal of Engineering Technologies and Management Research* 3(4): 14–30.

Hart, Edwin J., and Arnim Henglein. 1985. "Free Radical and Free Atom Reactions in the Sonolysis of Aqueous Iodide and Formate Solutions." *Journal of Physical Chemistry* 89(20): 4342–47.

Hoshino, Teruhiko, and Hiroshi Yukawa. 1979. "Physical Mechanism of Heat Transfer from Heated and Cooled Cylinder to Water in Ultrasonic Standing Wave Field." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 12(5): 347–52.

Ibrahim, Hassan Al-Haj. 2012. "Fouling in Heat Exchangers." In *Intech*.

Kannan, Aravindaraj G., Namita Roy Choudhury, and Naba K. Dutta. 2007. "Synthesis and Characterization of Methacrylate Phospho-Silicatehybrid for Thin Film Applications." *polymer*.

Ketrane R. et al. 2010. "Characterization of Natural Scale Deposits Formed in Southern Algeria Groundwater. Effect of Its Major Ions on Calcium Carbonate Precipitation." *Desalination* 262: 21–30.

Kim, Ho-Young, Yi Gu Kim, and Byung Ha Kang. 2003. "Enhancement of Natural Convection and Pool Boiling Heat Transfer via Ultrasonic Vibration." *ASME 2003 Heat Transfer Summer Conference*: 295–302. <https://doi.org/10.1115/HT2003-47131>.

Komarov, Sergey, and Masahiro Hirasawa. 2003. "Enhancement of Gas Phase Heat Transfer by Acoustic Field Application." *Ultrasonics* 41(4): 289–93.

- Laque, F. L., and H. R. Copson. 1963. "Corrosion Resistance of Metals and Alloys." *Reinhold Publishing Corporation*.
- Lee, Dong-Ryul, and Byoung-Gook Loh. 2007. "Smart Cooling Technology Utilizing Acoustic Streaming." *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 30(4): 691–99.
- Legay, M. et al. 2012. "Improvement of Heat Transfer by Means of Ultrasound: Application to a Double-Tube Heat Exchanger." *Ultrasonics Sonochemistry* 19(6): 1194–1200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.001>.
- Legay, Mathieu et al. 2011. "Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances." *International Journal of Chemical Engineering* 2011.
- Li H. et al. 2001. "Corrosion Protection of Mild Steel by Zirconia Sol–Gel Coating." *Journal of materials science lettres* 20: 1081–1083.
- Liang, Yandong, Yuan Xu, Jing Guan, and Jianguo Wang. 2022. "Experimental Study on Fouling Inhibition Characteristics of a Variable Frequency Electromagnetic Field on the CaCO₃ Fouling of a Heat Transfer Surface." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 190: 122756. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122756>.
- Lisitsina D., Yangb Q., Hassona D., and Semiat R. 2005. "Inhibition of CaCO₃ Scaling on RO Membranes by Trace Amounts of Zinc Ions." *Desalination* 183: 289–300.
- Lund, D. B., and C. Sandu. 1981. "State-of-the-Art of Fouling: Heat Transfert Surfaces." *Fundamentals and applications of surface phenomena associated with fouling and cleaning in food prooessing. Proceedings Tylôsand*: 27–56.
- M., Chaussemier et al. 2015. "State of Art of Natural Inhibitors of Calcium Carbonate Scaling." *Desalination* 356: 47–55.
- MacAdam J., and Parsons. A. 2004. "Calcium Carbonate Scale Formation and Control." *Environmental Science and Bio/Technology* 3: 159–169.
- Markov, A. V., Yu. S. Astashkin, and I. I. Sulimtsev. 1985. "Influence of Ultrasound on Heat Transfer under the Conditions of Forced Flow of a High-Temperature Melt." *Journal of engineering physics* 48(3): 242–44. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/secondaddendum20081119.pdf.
- Masalski M. et al. 1999. "., Improvement in Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel by Means of Al₂O₃ Coatings Deposited by the Sol-Gel Method." *Thin Solid Films* 349: 186–90.

Mathieu, L et al. *Assessment of Low-Power Ultrasound Device on Biofilm Formation and Carbonate Deposition in Heat Exchanger: A Lab Study CleanUS-EU / FEDER-FSE Lorraine et Massif Des Vosges, et Région Grand Est.*

Mathieu, Legay. 2012. “Intensification Des Processus de Transfert de Chaleur Par Ultrasons , Vers Un Nouveau Type d ' Échangeur de Chaleur : L ' Échangeur Vibrant.”

Mohamed Hachicha. 2016. “Effet de l'eau Traité Par AQUA4D Sur La Germination Des Grain de Mais.” *Journal de la société saoudienne des sciences agricoles.*

Monnot, A, P Boldo, N Gondrexon, and A Bontemps. 2007. “Enhancement of Cooling Rate by Means of High Frequency Ultrasound.” *Heat Transfer Engineering* 28(1): 3–8. <https://doi.org/10.1080/01457630600985485>.

Monnot, Audrey et al. 2020. “Conception et Étude Préliminaire d ' Un Échangeur de Chaleur Tubes et Calandres Assisté Par Ultrasons To Cite This Version : HAL Id : Hal-00271213.” : 0–6.

Müller-Steinhagen, Hans. 2011. “Heat Transfer Fouling: 50 Years After the Kern and Seaton Model.” *Heat Transfer Engineering* 32(1): 1–13.

Nakayama, A, and M Kano. “Enhancement of Saturated Nucleate Pool Boiling Heat Transfer by Ultrasonic Vibrations.” *Heat Transfer - Japanese Research; (United States) Journal* Vo.

Naudé, Charl F., and Albert T. Ellis. 1961. “On the Mechanism of Cavitation Damage by Nonhemispherical Cavities Collapsing in Contact with a Solid Boundary.” *Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME* 83(4): 648–56.

Nazeri A., Trzaskoma-Paulette P.P., and Bauer D. 1997. “Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coating for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10: 317–331.

Nomura, S., and M. Nakagawa. 1993. “Ultrasonic Enhancement of Heat Transfer on Narrow Surface.” *Heat Transfer* 22:6: 546–558. <https://www.osti.gov/biblio/7255621>.

Nomura, Shinfuku et al. 2005. “Ultrasonic Heat Transfer Enhancement with Obstacle in Front of Heating Surface.” *Japanese Journal of Applied Physics* 44(6B): 4674–77. <https://doi.org/10.1143/jjap.44.4674>.

Nomura, Shinfuku, Koichi Murakami, Yoshiyuki Aoyama, and Junji Ochi. 1998. “Effects of Change in Frequency of Ultrasonic Vibrations on Heat Transfer.” *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, B Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B* 64(622): 1832–38.

- Nomura, Shinfuku, Akira Yamamoto, and Koichi Murakami. 2002. "Ultrasonic Heat Transfer Enhancement Using a Horn-Type Transducer." *Japanese Journal of Applied Physics* 41(Part 1, No. 5B): 3217–22. <https://doi.org/10.1143/jjap.41.3217>.
- Patel. 2019. "濟無No Title No Title No Title." : 9–25.
- Pau, Universite D E, E T Des, Pays D E L Adour, and Florian Cazenave. 2019. "Modélisation et Simulation de l'encrassement Des Échangeurs de Chaleur Pour Eaux Géothermales." (November).
- Pepe A., Aparicio M., Duran A., and Cere S. 2006. "Cerium Hybrid Silica Coatings on Stainless Steel AISI 304 Substrate." *Journal of Sol–Gel Science and Technology* 39: 131–138.
- Pétrier, Christian, Nicolas Gondrexon, and Primius Boldo. 2008. "Ultrasons et Sonochimie." *Techniques de L'Ingénieur* AF6310(0): 14.
- Philion, R G. 2019. "On-Line Fouling Mitigation for Preheat Trains Using Ultrasonic Scale Prevention."
- Piyadasa, Chathuri et al. 2017. "The Application of Electromagnetic Fields to the Control of the Scaling and Biofouling of Reverse Osmosis Membranes - A Review." *Desalination* 418(November 2016): 19–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.017>.
- Poncet, Christophe, and Christophe Poncet. 2021. "Étude de l'Influence Des Paramètres Opératoires Sur l'Intensification Du Transfert de Chaleur En Présence d'Ultrasons To Cite This Version : HAL Id : Tel-03364065 Etude de l'Influence Des Paramètres Opératoires Sur l'Intensification Du Transfert."
- Reitzer, B J. 1964. "Rate of Scale Formation in Tubular Heat Exchangers. Mathematical Analysis of Factors Influencing Rate of Decline of Over-All Heat Transfer Coefficients." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 3(4): 345–48. <https://doi.org/10.1021/i260012a013>.
- Rodier, J. 1971. "L'analyse Chimique et Physicochimique de l'eau." *Editions Dunod*.
- Rose, J.L. 1999. "Ultrasonic Waves in Solid Media." *Cambridge University Press*.
- Rosset R., Douville S., Ben Amor M., and Walha K. 1999. "Inhibition of Scale Formation by Southern Tunisia Geothermal Waters Field Experiments." *Revue des Sciences de l'Eau*: 753–764.
- Tajik, B. et al. 2013. "Heat Transfer Enhancement by Acoustic Streaming in a Closed Cylindrical Enclosure Filled with Water." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 60(1): 230–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.066>.
- Taylor, Robert J, and Leonard B Richardson. 1982. "Ultrasonics As an Alternative To Chlorine." 3(3): 295–97.

- Techer D., Milla S., and Banas D. 2016. "Sublethal Effect Assessment of a Low-Power and Dual-Frequency Anti-Cyanobacterial Ultrasound Device on the Common Carp (*Cyprinus Carpio*): A Field Study." *Environmental Science and Pollution Research*.
- Thackery, P A, and THACKERY PA. 1980. "The Cost of Fouling in Heat Exchange Plant."
- Tlili, M. M. et al. 2003. "Study of Electrochemical Deposition of CaCO₃ by in Situ Raman Spectroscopy." *Journal of the Electrochemical Society* 150: C485–C493.
- Trabelsi W. et al. 2006. "The Use of the Pre-Treatments Based on Doped Silane Solutions for Improved Corrosion Resistance of Galvanized Steel Substrates." *Surface and coating technology* 200: 4240–4250.
- Trueba, Alfredo, Sergio García, and Félix M. Otero. 2014. "Mitigation of Biofouling Using Electromagnetic Fields in Tubular Heat Exchangers-Condensers Cooled by Seawater." *Biofouling* 30(1): 95–103. <http://dx.doi.org/10.1080/08927014.2013.847926>.
- Uhlenwinkel, Volker, Rongxiang Meng, and Klaus Bauckhage. 2000. "Investigation of Heat Transfer from Circular Cylinders in High Power 10 KHz and 20 KHz Acoustic Resonant Fields." *International Journal of Thermal Sciences* 39(8): 771–79.
- Vasconcelos D.C.L., Carvalho J.A.N., Mantel M., and Vasconcelos W.L. 2000. "Corrosion Resistance of Stainless Steel Coated with Sol–Gel Silica." *Journal of Non-Crystalline Solids* 273: 135–39.
- Wad N., Yamashita K., and Umegaki T. 1995. "Effects of Divalent Cations upon Nucleation, Growth and Transformation of Calcium Carbonate Polymorphs under Conditions of Double Diffusion." *Journal of Crystal Growth* 148: 297–304.
- Wang H. et al. 2014. "Study of Calcium Scales Inhibition Performance in the Presence of Double Hydrophilic Copolymer." *International J. of Polymeric. Mat.* 64: 205–213.
- Wu, Tao, and Paul I. Ro. 2005. "Heat Transfer Performance of a Cooling System Using Vibrating Piezoelectric Beams." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15(1): 213–20.
- Xiaokai, By Xing, Ma Chongfang, and Chen Yongchang. 2005. "Investigation on the Electromagnetic Anti-Fouling Technology for Scale Prevention." (12): 1540–45.
- Xiaoxian G. et al. 2013. "Preparation and Application of Polymers as Inhibitors for Calcium Carbonate and Calcium Phosphate Scales." *International J. of Polymeric. Mat.* 62: 323–329.
- Zeppenfeld K. 2010. "Prevention of CaCO₃ Scale Formation by Trace Amounts of Copper (II) in Comparison to Zinc (II)." *Desalination* 252: 60–65.

Chapitre II

*Matériels et Méthodes d'étude de
l'entartrage*

Ce deuxième chapitre met l'accent sur une description détaillée du comportement technique des deux pilotes expérimentaux, l'échangeur à plaques et joints et l'échangeur platulaire. Les traitements physiques testés sont le traitement ultrasonique, le traitement électromagnétique, le couplage ultrason-champ électromagnétique, et finalement l'effet hétérodyne des fréquences multiples qui fait l'objet initial de cette thèse. Enfin, une présentation du protocole opératoire suivi est détaillée, ainsi que les méthodes analytiques qui permettent l'évaluation de l'entartrage.

1 Description du pilote échangeur de chaleur à plaques et joints

1.1 Description du pilote

L'objectif du travail mené est d'étudier la formation de CaCO_3 par élévation de la température d'une eau entartrante, au sein d'un échangeur à plaques et joint. Pour cela, un pilote expérimental a été conçu. Il est constitué :

D'un échangeur de chaleur à plaques et joints, propriété Barriquand, partenaire du projet ExUS, constitué de 11 plaques en inox 316 L développant une surface d'échange de $0,38 \text{ m}^2$. Cet échangeur thermique de la gamme BAS de Barriquand est constitué d'un ensemble de plaques corruguées et embouties suivant des profils différents. Pour ce type d'échangeur, la quantité et la taille des plaques dépendent de la puissance d'échange thermique. Chaque plaque est équipée d'un joint. L'échangeur est composé d'un plateau fixe, d'un pied arrière, de deux guides inférieurs et supérieurs sur lesquels sont accrochées les plaques. Un plateau mobile permet, au moyen de tirants, de serrer les plaques entre elles. Les plaques présentent des ouvertures circulaires à leurs angles, communément appelées "trous d'angle" formant, après assemblage, des canaux de circulation pour les fluides. Grâce à leur forme, les joints assurent l'étanchéité périphérique de chaque plaque et autorisent ou interdisent l'écoulement des fluides entre celles-ci. Une plaque sur deux est pivotée de 180° lors de l'empilage, de manière à créer deux circuits parallèles. Les fluides circulent dans toutes les expériences présentées dans ce rapport à contre-courant. Les plaques de cet échangeur sont des plaques d'acier 316L avec un joint de nitrile. La plaque se caractérise par une longueur de 460 mm, une largeur de 200 mm et un angle de cannelure environ 60° , comme le montre la figure II.1. L'espace entre les plaques varie selon la force d'assemblage des plaques. Dans notre cas, l'épaisseur de la plaque est 0,5 mm et l'espace entre les plaques varie entre 5 et 6 mm.

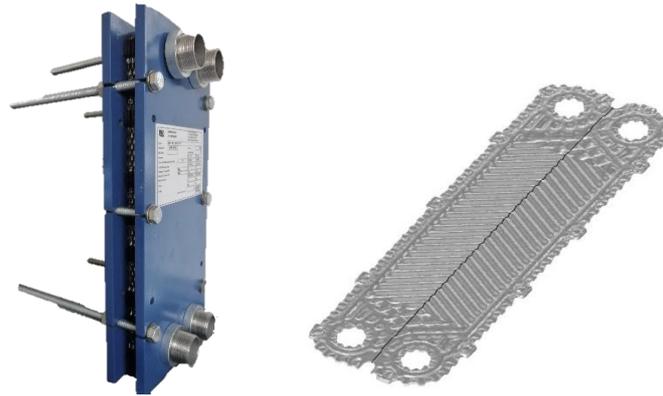


Figure II. 1. Photographie de l'échangeur plaques et joints, et la géométrie de la plaque de l'échangeur.

A titre d'information, l'intervalle de débit pour cet échangeur est compris entre 1 et 10 m³.h⁻¹, avec un volume interne de 1,1 litres pour les deux circuits, et une température maximum de fonctionnement de 110 °C. Le pilote échangeur à plaques et joints est représenté à la figure II.2. On peut clairement y distinguer :

Le circuit « froid » (en bleu),

Le circuit « chaud » (en rouge).

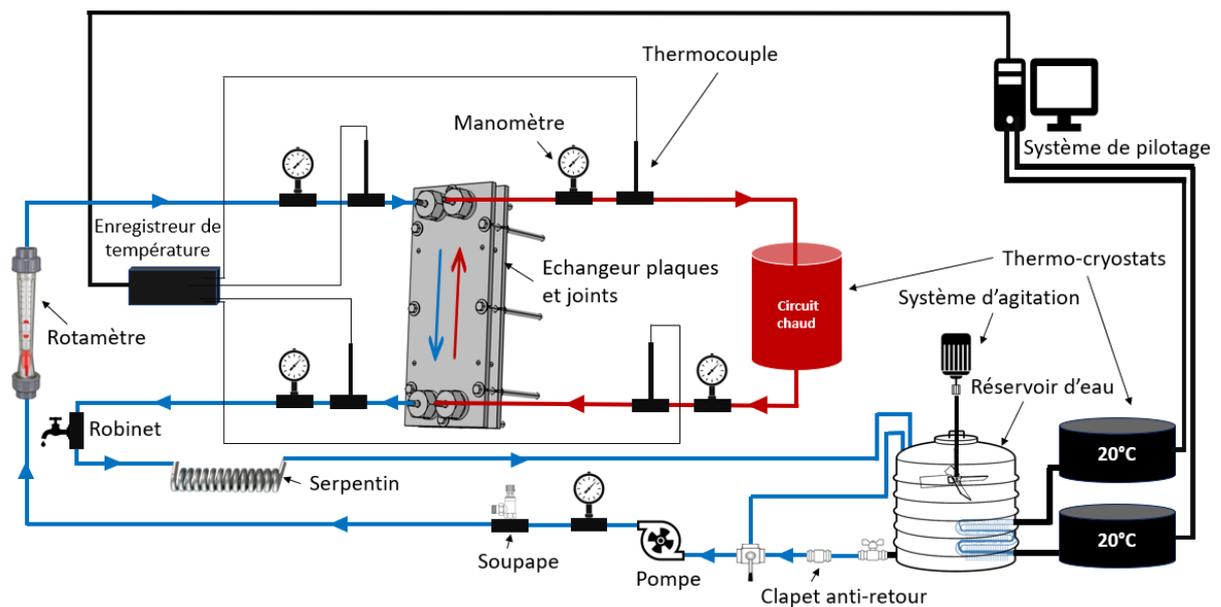


Figure II. 2. Schéma du pilote échangeur de chaleur à plaques et joints.

Le circuit « froid » (en bleu) est constitué d'un réservoir d'une capacité maximale de 300 L rempli par 100 L d'eau entartrante (provenance de la commune de Champigneulle) dans laquelle les concentrations en ions sont présentées au tableau II.1.

Tableau II. 1. Composition de l'eau entartrante (origine commune de Champigneulles)

$[Ca^{2+}]$ (mg.L ⁻¹)	$[Mg^{2+}]$ (mg.L ⁻¹)	$[CO_3^{2-}]$ (mg.L ⁻¹)
60 - 160	8 - 12	30 - 60

Notons que les concentrations indiquées au tableau II.1 sont déterminées par analyses ICP-OES et analyseur COT, réalisées dans notre laboratoire.

Une pompe à engrenages permet la mise en circulation de l'eau froide avec un débit proche de 0,1 m³.h⁻¹. Un manomètre et une soupape de sécurité sont placés à la sortie de la pompe afin de contrôler la pression au niveau de la pompe. Un clapet anti-retour est installé à l'entrée de la pompe pour empêcher un retour d'eau dans le bac de stockage lors de l'arrêt de la pompe. Notons qu'en sortie d'échangeur, l'eau « froide » présentant une température relativement élevée, un serpentín métallique placé à la sortie d'eau du circuit froid, permet un premier refroidissement à l'air afin de maintenir plus facilement la température de 20 °C dans le réservoir. Deux serpentins de 4.5 mètres sont placés dans le réservoir pour refroidir la solution via la circulation d'un thermo fluide à l'aide de deux thermo-cryostats, un de la marque Julabo et l'autre de la marque Thermoscientific. Les deux appareils possèdent une puissance frigorifique de 1,6 kW.

Le circuit chaud (en rouge) est constitué d'eau ultrapure dont la température d'entrée est fixée à 50 °C par l'utilisation d'un thermo-cryostat (Thermocrystat cryo CD) dont le volume interne est de 20 L.

En entrée et en sortie d'échangeur, des thermocouples sont disposés afin de permettre un suivi de la température et de la qualité de l'échange thermique. Des manomètres sont installés à chaque entrée afin de suivre les pertes de charge à l'intérieur des plaques. Afin de limiter les pertes thermiques de l'échangeur de chaleur, et de s'affranchir de l'impact des variations de la température ambiante, une housse isolante a été fabriquée sur mesure à partir de laine de verre et de tissu de verre chez la société Floxor, comme le montre la figure II.3.

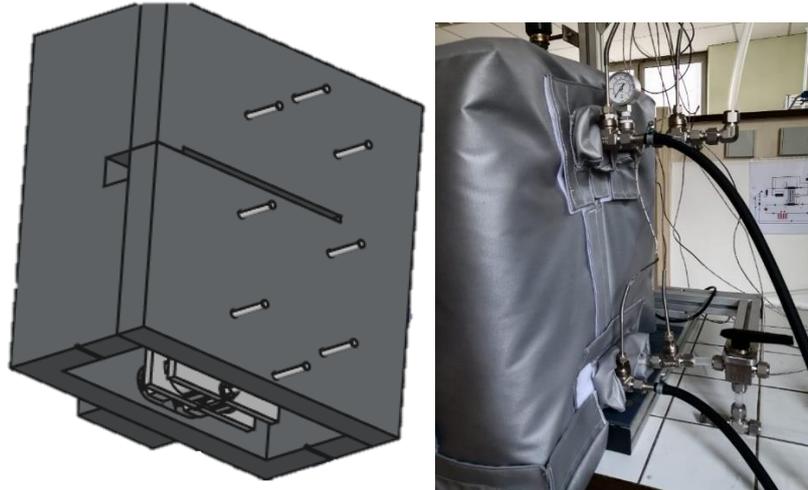


Figure II. 3. Conception et photographie de la housse isolante

Afin de déterminer les conditions exactes dans lesquelles les résultats de ce projet sont obtenus, une vérification par empotage des débits délivrés par la pompe est réalisée entre chaque type de traitement. La pompe utilisée dans cette étude est une pompe à engrenages ISMATIC, constituée d'un moteur BVP-Z avec un potentiomètre lié à une carte électronique interne, ce qui ouvre la possibilité de la contrôler à distance. La tête de pompe utilisée dans cette étude est MI0378 (joint PEEK compatible avec l'acide nitrique 10 %, dont la température de fonctionnement doit être comprise entre -29°C et $+177^{\circ}\text{C}$ et une pression max de 3,5 bars (50psi)). Les premiers essais sont effectués avec une vitesse de rotation de 116 rpm. Le tableau II.2 présente les caractéristiques du modèle utilisé.

Tableau II. 2. Caractéristiques de fonctionnement de la tête de pompe et débits associés

	<i>Débit théorique (L.h^{-1})</i>	<i>Valeur indiquée sur potentiomètre (-)</i>	<i>Vitesse de rotation affichée (rpm)</i>	<i>Vitesse de rotation de la tête de pompe (rpm)</i>
<i>Min</i>	4,4	1	60	10
<i>Max</i>	434	999	6000	1000

La méthode retenue pour vérifier le débit délivré par la pompe est par empotage. Le volume fixé pour cette vérification est 1 L prélevé à la sortie de l'échangeur. En faisant varier la vitesse de rotation de la tête de pompe, il est possible de déduire l'évolution du débit expérimental en fonction de la valeur affichée au rotamètre.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau II. 3. Vérification du débit délivré par la pompe engrenage

<i>Essai</i>	<i>Débit théorique (L.h⁻¹)</i>	<i>Vitesse (rpm)</i>	<i>Affichage du rotamètre (L.h⁻¹)</i>	<i>Durée (s)</i>	<i>Volume (L)</i>	<i>Débit mesuré (L.h⁻¹)</i>
1	50	115	70	85	1	42
2	70	166	70	59	1	61
3	100	230	80	42	1	86
4	150	345	100	28	1	129
5	200	461	160	20	1	180

1.2 Les paramètres de marche

Les données initiales sont insuffisantes pour déterminer les paramètres opératoires tout en utilisant les plans d'expériences. De ce fait, les paramètres de marche tels que le débit et le temps d'expérience ont été identifiés expérimentalement. Deux séries d'analyses ont été effectuées, par variation de débit et par variation temporelle, dont les impacts sont mesurés sur les teneurs de CaCO₃ déposées.

Dans la première série, trois expériences ont été réalisées. La durée de l'expérience a été fixée à 72 heures, et le débit d'eau a été varié. La teneur initiale en Ca²⁺, Mg²⁺ et en carbonate dissout dans l'eau varie en fonction des saisons, et même d'un jour à l'autre. Généralement, les précipitations influencent sur la concentration des éléments chimiques dans le milieu naturel (dilueur). La durée, l'intensité et la variation saisonnière des pluies en un endroit donné varient considérablement. De ce fait, le calcul de la fraction de la masse déposée permettra d'assurer la fiabilité de la comparaison des résultats obtenus pour chaque essai. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure II.4.

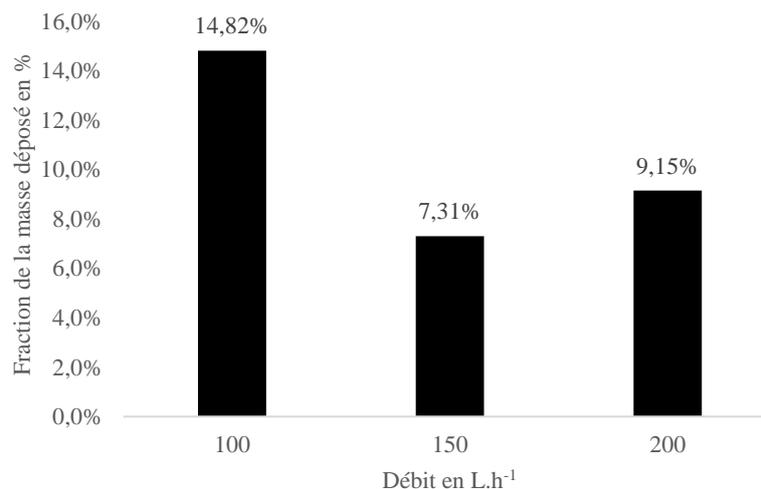


Figure II. 4. Variation de la fraction de la masse déposée en fonction du débit

A faible débit, le taux de circulation du fluide est faible, ce qui donne plus de temps de contact entre l'eau froide et la surface d'échange, ce qui explique un dépôt plus important. D'après les résultats obtenus, le débit qui nous permettra d'entartre significativement l'échangeur est 100 L.h^{-1} .

Dans la deuxième série, le débit a été fixé autour de 100 L.h^{-1} , et nous avons varié la durée de l'expérience. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II.5.

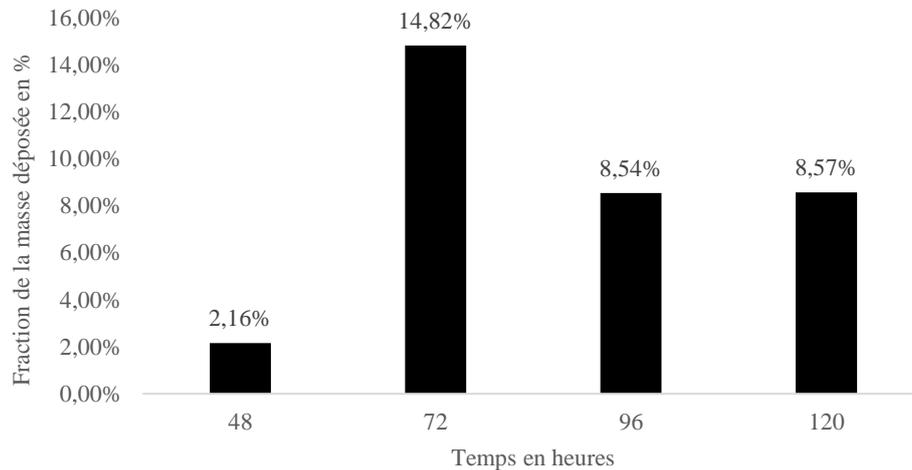


Figure II. 5. Variation de la fraction de la masse déposée en fonction du temps

Les résultats obtenus montrent que plus on augmente la durée de l'expérience, plus on dépose de carbonate de calcium sur les plaques de l'échangeur, ces résultats sont des résultats reproductibles. Afin de pouvoir envisager deux expériences par semaine, nous avons choisi 100 L.h^{-1} pour le débit, et 72 heures pour la durée de chaque expérience.

1.3 Protocole d'études

Chaque semaine, deux essais sont réalisés, au cours desquels sont suivis la température, la conductivité, le pH ainsi que les concentrations en ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-}).

Afin de suivre l'évolution du processus de formation de CaCO_3 (nucléation et croissance), le suivi de pH, conductivité et de concentration du calcium en temps réel est nécessaire. L'analyse de ces valeurs sert à comprendre le mécanisme de réaction et identifier les différentes étapes de cette réaction (Kannan et al., 2007). Par ailleurs, ce suivi des concentrations en ions au cours du temps permet de déterminer la répartition du carbonate de calcium au sein du dispositif (dissous ou précipité, dans l'échangeur ou dans le réservoir ou dans le reste du pilote).

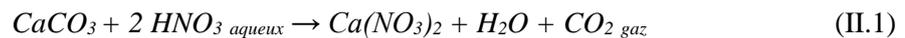
Dans cette étape, nous traitons les principaux mécanismes impliqués dans le processus de cristallisation et les conditions de formation du tartre dans l'eau indépendamment de la surface des plaques d'échange ou dans l'eau du circuit pilote par une étude thermique et cinétique à la fois. Cela permet d'évaluer l'efficacité du traitement appliqué dans le temps.

A la fin de l'expérience, afin de déterminer la quantité de solide précipité au sein de l'échangeur, un protocole de dissolution/analyse du dépôt a été mis en place.

Avant toute chose, une vidange du circuit froid est nécessaire afin d'enlever l'eau qui reste à l'intérieur de l'échangeur. Cette opération a été faite par gravité et à l'aide d'azote sous pression qui a été introduit à l'entrée du circuit froid, c'est une opération de quelques secondes.

La préparation de la solution de lixiviation se fait à partir d'acide nitrique 67-69% (massique) Trace Metal™, de la marque Fisher Chemical, spécifique pour l'analyse des métaux à l'état de traces, et qui est recommandé pour la spectroscopie ICP-OES série 6000 utilisé dans cette étude. 5L de solution aqueuse d'acide nitrique (Trace Metal™) à 5% (volumique) est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans l'échangeur et mis en circulation pendant une durée minimale de 2 heures et 15 minutes, afin de dissoudre les cristaux déposés sur les plaques de l'échangeur. Le circuit de lavage comporte juste la pompe péristaltique et l'échangeur.

L'acide nitrique dissout le carbonate de calcium déposé sur les plaques pour former des ions Ca^{2+} et du CO_2 .



L'apparition de bulles de $\text{CO}_2 \text{ gaz}$ commence après 4 à 6 minutes du début de l'opération de lixiviation. La dissolution de la calcite se traduit par une génération de gaz carbonique (- Abdallah Al-Droubi et al., 1978), et la libération en solution des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , réparti entre les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} , dont l'importance relative dépend du pH et de la pression partielle de gaz carbonique (- Abdallah Al-Droubi et al., 1978).

A la fin de chaque opération de lavage, le pH de la solution aqueuse devient $0,7 \pm 0,3$. Dans cette étape, une filtration de tous les échantillons est nécessaire avec un filtre de porosité $0,45 \mu\text{m}$ avant analyse à l'ICP-OES. Ensuite, un lavage de l'échangeur avec l'eau du réseau jusqu'à $\text{pH} = 7$ est nécessaire, afin d'assurer la disparition de toute trace d'acide, qui va attaquer les joints de nitrile sur le long terme d'une part et qui va influencer le prochain essai d'autre part.

1.4 Calcul des pertes de charge

Les pertes de charge ont été estimées, à l'intérieur de l'échangeur et aussi pour l'ensemble du circuit froid, de manière théorique et expérimentale. Les mesures ont montré qu'elles étaient négligeables. Le calcul des pertes de charge ΔP au sein de l'échangeur est effectué par la corrélation suivante :

$$\Delta P = 4f \frac{\rho U^2 L}{2 DH} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

L : longueur de plaque (m) ;

DH : Diamètre hydraulique (m) ;

U : la viscosité dynamique (Pa.s) ;

f : le coefficient de frottement, dont la valeur est dépendante de l'angle de corrugation α et la gamme de Reynolds.

Et pour le reste de l'installation,

chutes de pression dues aux longueurs de tuyauteries droites (pertes de charge linéaires),

chutes de pression dues à tous les incidents (pertes de charge singulières),

les pertes de charges ont été estimées par la relation suivante :

$$\Delta P = \sum \Delta P \text{ (linéaires)} + \sum \Delta P \text{ (singulières)} \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta P = \sum (L \times J) + \sum Z \quad (\text{II.4})$$

Avec,

ΔP : Perte de charge totale ;

L : Longueur droite de tuyauterie (m) ;

J : Perte de charge au mètre linéaire de tuyauterie (m) ;

Z : Perte de charge singulière de chaque incident de l'installation.

Les pertes de charge au mètre linéaire de tuyauterie ont été calculées par la relation suivante :

$$J = \frac{\lambda \cdot \frac{v^2}{2g}}{d} \quad (\text{II.5})$$

Avec,

J : perte de charge linéaire, exprimée en mètre de colonne de fluide par mètre de conduite. Pour obtenir la valeur en kg/m² par mètre, nous avons multiplié J par la masse volumique de l'eau.

λ : Coefficient de perte de charge, il dépend du type d'écoulement et de la qualité du tube ;

d : Diamètre de la conduite (m) ;

$\frac{v^2}{2g}$: Pression dynamique (m).

Le type de l'écoulement dépend du calcul du nombre de Reynolds au niveau des tuyaux, il a été calculé par la relation suivante :

$$Re = \frac{v \cdot d}{\vartheta} \quad (\text{II.6})$$

Avec,

Re : Nombre de Reynolds ;

v : Vitesse d'écoulement ;

ϑ : Viscosité cinématique de l'eau.

Puisque la vitesse du fluide varie en fonction de la température du fluide, le nombre de Reynolds varie aussi. Pour une température entre 25 °C et 30 °C, le Re ne dépasse pas 3000.

$$2000 < Re_{f=30^{\circ}\text{C}} = 2943,7 < 3000$$

En ce qui concerne les pertes de charge singulière, elles ont été calculées par la relation suivante :

$$Z = \zeta \times \frac{\rho \cdot v^2}{2g} \quad (\text{II.7})$$

Z : Perte de charge singulière ;

ζ : Coefficient dzêta, il dépend de la forme de l'incident du parcours ;

V : la vitesse de circulation de fluide en m.s^{-1} ;

ρ : la masse volumique de l'eau en kg.m^{-3} ;

g : l'accélération de la pesanteur en m.s^{-2} .

Pour l'ensemble de l'installation, les pertes de charge ont été calculées théoriquement et confirmées expérimentalement à l'aide des manomètres. Les deux méthodes montrent que les pertes de charge totales de l'installation ne dépassent pas 1 bar. Les régimes hydrodynamiques sont variables, turbulents dans les tubes, et laminaires dans les deux compartiments de l'échangeur.

2 Description du pilote échangeur de chaleur platulaire

2.1 Description du pilote

Le second échangeur étudié dans cette thèse est un échangeur platulaire. Ce modèle varie principalement du précédent en raison du mode d'étanchéité et des plaques qui sont soudées. Ce modèle d'échangeur de chaleur soudé se caractérise par une plus grande résistance et peut atteindre des pressions allant jusqu'à 170 bars, tandis que les échangeurs de chaleur à plaques et joints atteignent un maximum de 30 bars (Martins et al., 2022).

L'échangeur platulaire qui a été utilisé dans cette étude, il est fabriqué sur mesure, avec une surface d'échange de 1 m^2 . Il comporte deux compartiments : un compartiment chaud de volume 11 litres et un

autre froid de volume 4 litres, avec un nombre de passe quatre fois plus important que du côté chaud. Deux portes latérales permettent d'ouvrir l'échangeur et de le nettoyer ou de collecter le dépôt cristallisé. Les figures II.6 et II.7 ci-dessous présentent l'échangeur platulaire avec la géométrie interne des plaques.

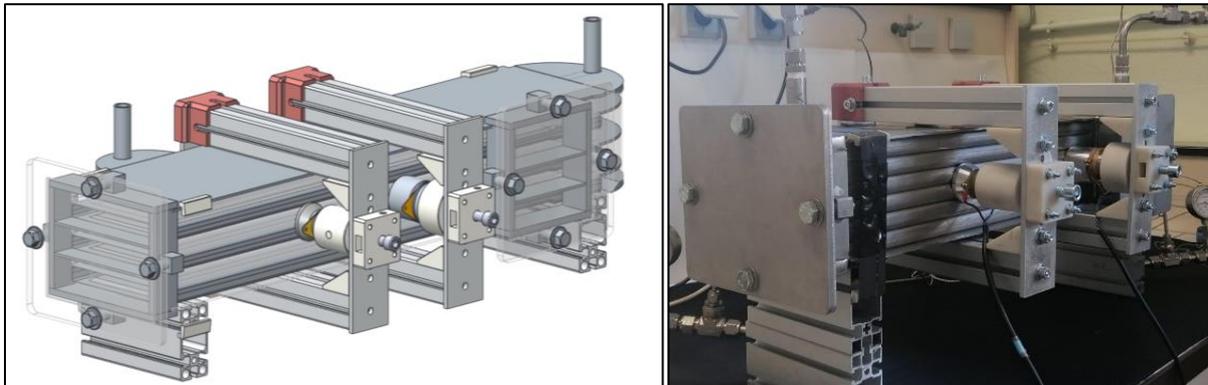


Figure II. 6. Echangeur platulaire équipée avec des transducteurs ultrasoniques en format COA, et en réalité le 21-02-2022 à 15h00

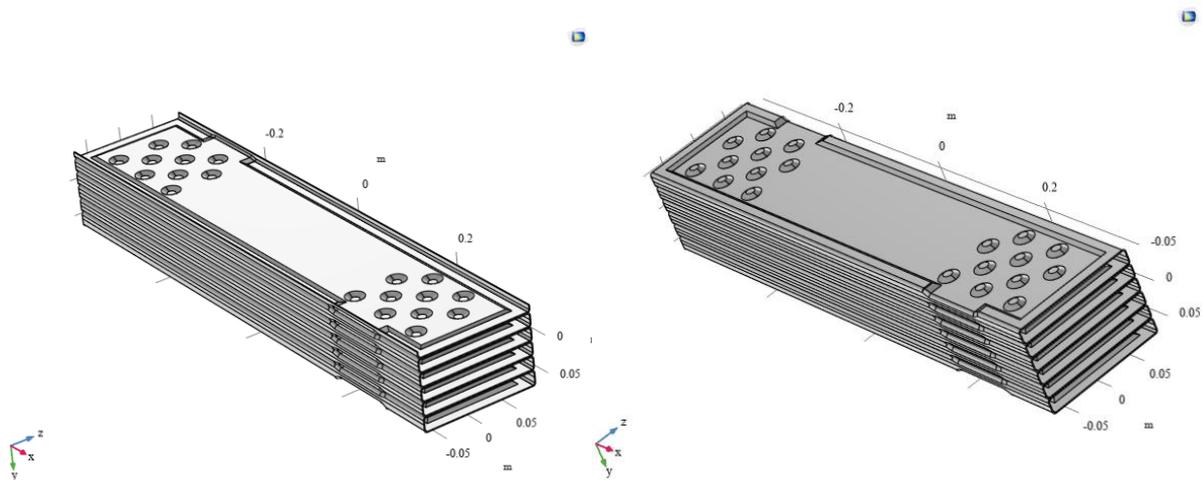


Figure II. 7. Le design interne des plaques de l'échangeur platulaire

Le même montage expérimental que le précédent est utilisé, dans lequel l'échangeur à plaques et joints est remplacé par l'échangeur platulaire. L'échangeur est placé horizontalement sur la paillasse à l'aide de pieds qui sont implantés sur la plaque de l'interface de l'échangeur, la figure II.8 illustre le pilote platulaire. La surface d'échange est modifiée, ainsi que l'orientation des plaques : verticales pour l'échangeur à plaques et joints, horizontales pour l'échangeur platulaire.

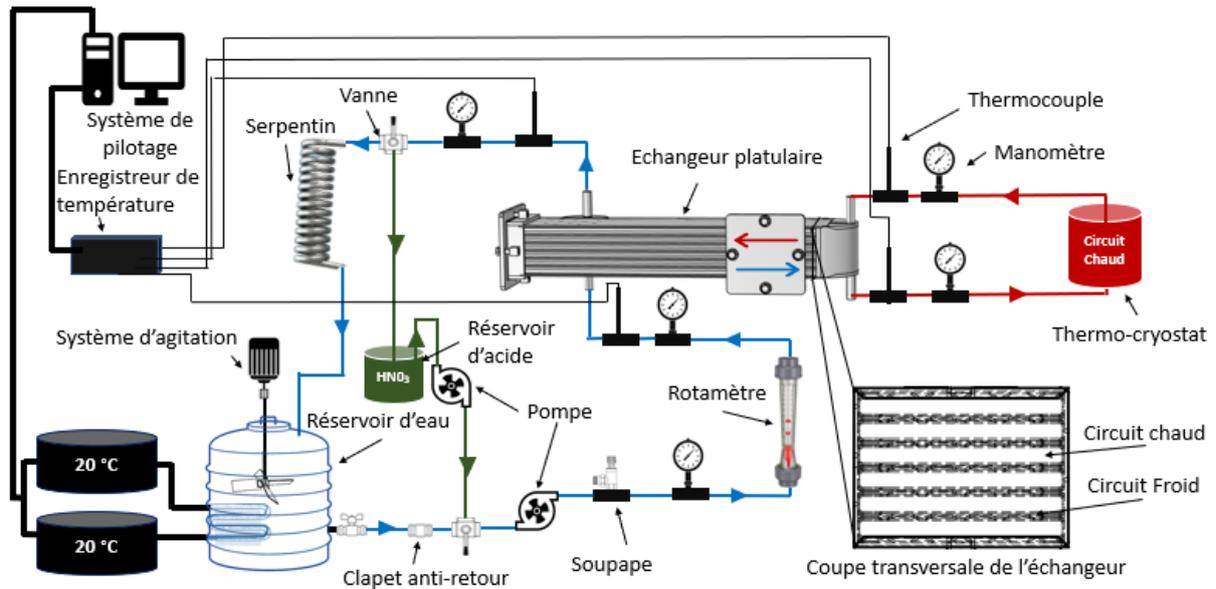


Figure II. 8. Schéma du pilote échangeur de chaleur platulaire

Le carbonate de calcium a une solubilité inverse, c'est à dire que plus on chauffe, plus le sel précipite (Manel, 2019). Pour déterminer la quantité de solide précipité au sein de l'échangeur, un protocole de dissolution du dépôt a été programmé après 72 heures de fonctionnement. Pour cela, les opérations suivantes sont mises en œuvre :

1. Vidange du circuit froid ;
2. Circulation de 10 litres d'une solution aqueuse d'acide nitrique 5% dans le compartiment froid de l'échangeur pendant une durée minimale de 2 heures et 15 minutes, avec une surveillance de la saturation de la solution par le contrôle régulier du pH ;
3. Dosage du Ca^{2+} et Mg^{2+} à la spectroscopie ICP-OES, puis quantification du tartre déposé sur les plaques de l'échangeur par gramme/jour/unité de surface ;
4. Lavage de l'installation avec l'eau du réseau jusqu'à un pH = 7.

Pour l'échangeur platulaire, nos travaux de recherche se concentrent uniquement sur la quantification du tartre déposé sur les plaques de l'échangeur en gramme/jour/unité de surface via le dosage du Ca^{2+} et Mg^{2+} par la spectroscopie optique ICP-OES après dissolution des dépôts dans l'acide. Les résultats avec et sans traitement ultrasonique sont ensuite comparés. Trois types de tests ont été réalisés sur l'échangeur platulaire, un test témoin sans traitement, un test avec traitement ultrasonique 45 kHz à 15 VA, et un test avec l'effet hétérodyne à 15 VA.

2.2 Calcul des pertes de charge

Pour le pilote échangeur platulaire, les pertes de charge ont été estimées uniquement expérimentalement à l'aide des manomètres. Les pertes de charge pour l'ensemble de l'installation ne dépassent pas 1 Bar.

3 L'eau d'alimentation du circuit froid

3.1 Une eau avec un léger pouvoir entartrant

L'eau du réseau de ville de Nancy est relativement douce (dureté totale de 10 degrés français environ), elle n'est donc pas propice à l'entartrage, même pas chauffage. Aussi, l'eau qui sera retenue pour cette étude provient d'une commune proche de Nancy : Champigneulle, qui présente une dureté totale de l'ordre de 30 degrés français ; et qui est donc une eau plutôt dure, avec un bon pouvoir entartrant. Toutefois, la teneur en Ca^{2+} , Mg^{2+} et en carbonate de cette eau varie au cours des saisons, et est fonction aussi des conditions climatiques. De ce fait, le calcul de la fraction massique déposée permettra de fiabiliser la comparaison des résultats obtenus pour tous les essais.

$$\text{Rapport de cristallisation} = \left(\frac{\text{quantité déposée}}{\text{quantité initiale}} \right) \times 100 \quad (\text{II.8})$$

111 essais ont été réalisés avec l'eau de Champigneulle. Vue l'impossibilité de présenter les caractéristiques de l'eau froide de l'ensemble des essais, nous avons choisi de présenter juste l'essai témoin sans aucun traitement, que nous avons ensuite comparé avec l'ensemble des traitements testés.

3.1.1 Caractérisation de l'eau

- Indice de Saturation de Langelier (ISL) = 2,1

Tendance à faire le tartre si l'ISL est supérieur à 0. Toutefois, les experts recommandent des valeurs entre 1,5 et 2,5, 5 avant de lancer un avertissement de formation du tartre, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

- Indice de Stabilité de Ryznar (ISR) = 3,5

Tendance à faire le tartre si l'ISR est inférieur à 6,2, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

A partir des valeurs indiquées pour l'indice de Langelier et l'indice de Ryznar, la qualité d'eau choisie confirme une tendance à former du tartre.

3.2 L'eau de mer : L'eau de l'Aquarium de la ville de Nancy

Des expériences avec et sans traitement ultrasonique ont été réalisées avec l'eau de mer qui a été récupérée au Muséum-Aquarium de Nancy sur une période d'un mois environ (eau de débordement des aquariums).

Cette eau est reconstituée dans les coulisses de l'aquarium de Nancy, par le mélange de quatre à cinq sacs de sel de la marque Aquaforest Reef Salt avec 3000 litres à 4500 litres d'eau ultrapure dans deux cuves de préparation liées à un système d'agitation, et qui donne par la suite une eau de mer de très bonne qualité. Ces deux cuves servent à alimenter les aquariums soit par goutte à goutte, soit par remplissage complet.



Figure II. 9. Cuve de préparation d'eau de mer

Puisque le fonctionnement des aquariums est en circuit fermé et loin de la mer, des paramètres sont suivis sur chaque réservoir : Le taux de salinité, la température, la conductivité, le taux de nitrate, le taux de nitrite pour assurer la respectabilité des normes de vie des êtres vivants, que ce soient les animaux ou bien les plantes aquatiques.

L'écosystème des êtres vivants aquatiques oblige le respect des conditions de confort de chaque faune. De ce fait, quatre types de qualité d'eau de mer sont reproduits, comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau II. 4. Le taux de salinité et la température des différents aquariums avant le contact avec les êtres vivants

<i>Aquarium</i>	<i>Taux de salinité</i>	<i>Température (°C)</i>
<i>Atlantique</i>	36,6 %	19
<i>Méditerranée</i>	35,9 %	20,2
<i>Housses changées</i>	1,7 %	18
<i>Estuaire</i>	34,8 %	18,6

La collecte de 100 litres d'eau de mer pour chaque expérience a été faite à la sortie des différents aquariums mentionnés au-dessous (figure II.10), 25 litres de chaque aquarium, après la filtration d'eau avec des poches filtrantes d'une porosité entre 200 et 350 μm .

La composition moyenne de l'eau de mer utilisée est mentionnée dans la section modélisation géochimique Phreeqc (chapitre III). Elle a été déterminée après une analyse physico-chimique de la totalité de l'eau mélangée au LRGP.

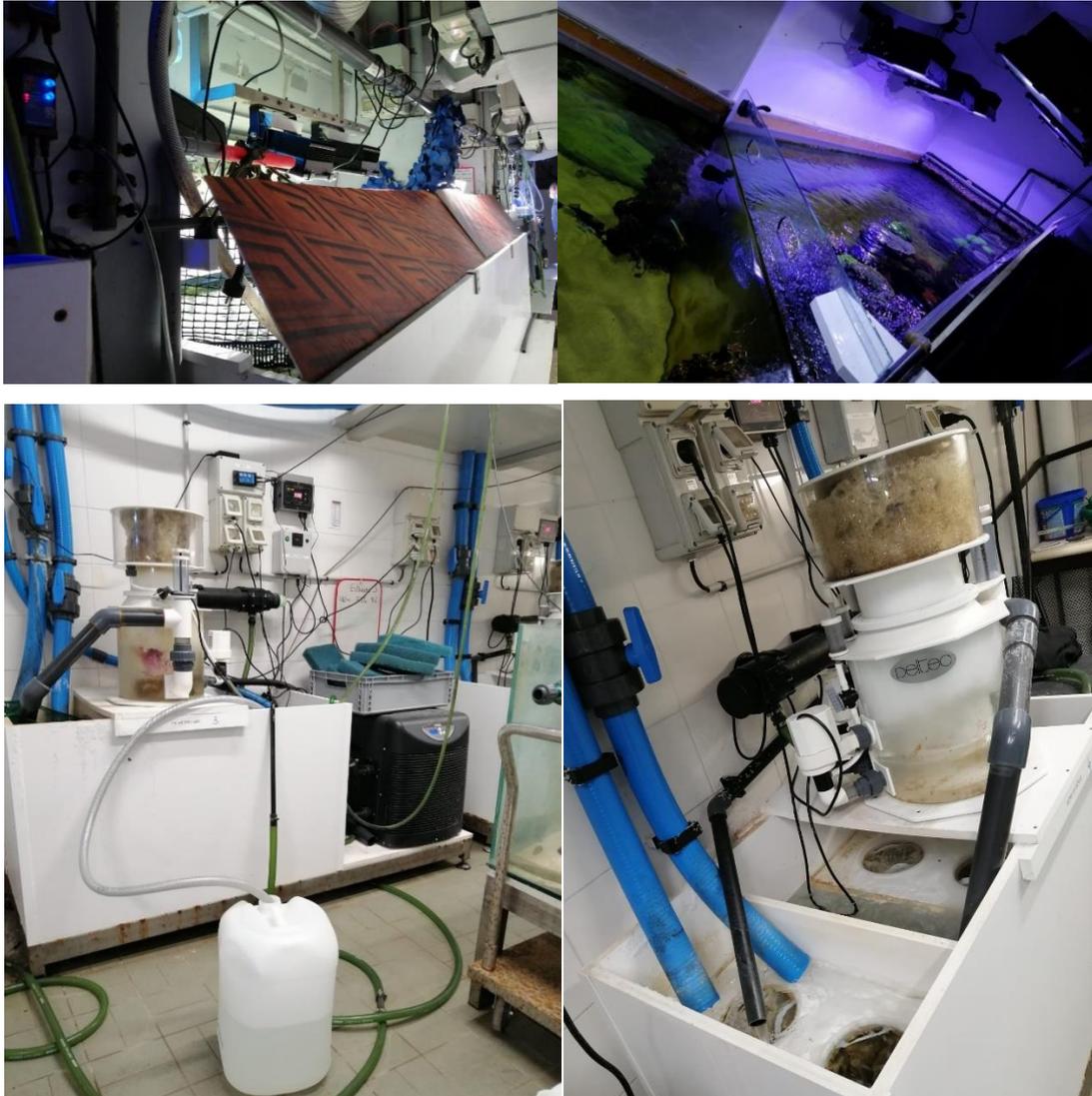


Figure II. 10. Les quatre différents points de collecte d'eau de mer au Muséum-Aquarium de Nancy

3.2.1 Caractérisation des eaux

- Indice de saturation de Langelier (ISL) = 5,6

Tendance à faire le tartre si l'ISL est supérieur à 0. Toutefois, les experts recommandent des valeurs entre 1,5 et 2,5 avant de lancer un avertissement de formation du tartre, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

- Indice de stabilité de Ryznar (ISR) = 4,0

Tendance à faire le tartre si l'ISR est inférieur à 6,2, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

A partir des valeurs de l'indice de Langelier et de l'indice de Ryznar, la qualité d'eau mer d'Aquarium de Nancy révèle un fort pouvoir entartrant.

4 Dispositif ultrasonique

Les ultrasons sont générés par un transducteur piézoélectrique de type Langevin, un de 45 kHz (haute fréquence) et l'autre de 27 kHz (basse fréquence). Dans ce type de transducteurs, deux céramiques ferroélectriques polarisées transforment l'énergie électrique en énergie cinétique, c'est-à-dire en mouvement/déplacement qui sont comprimées entre deux masses métalliques dont la structure est maintenue par une vis qui traverse le composant. La partie haute de la céramique est la contre-masse, et de l'autre côté, c'est le pavillon "tête du transducteur" (Pétrier et al., 2008), comme le montre la figure suivante.

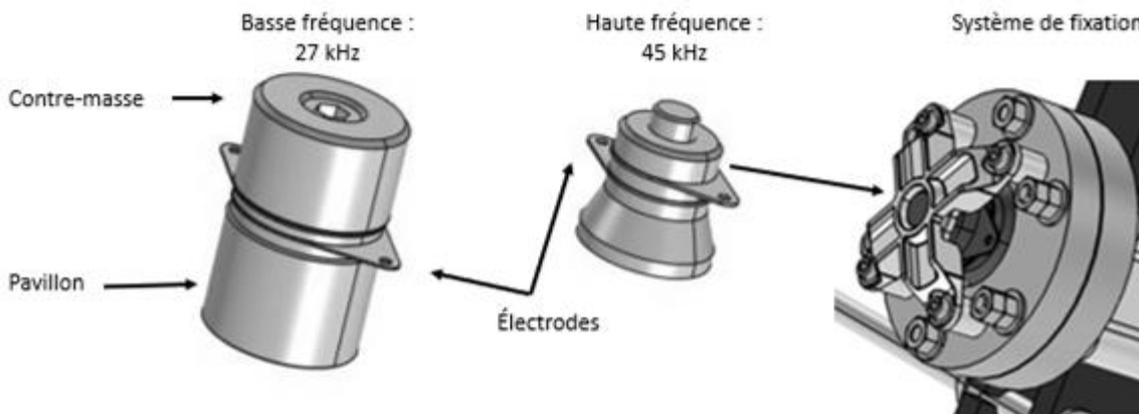


Figure II. 11. Montage de céramiques piézo-électriques sur l'ensemble des plaques de l'échangeur

Lorsque les deux électrodes du transducteur reçoivent l'énergie électrique, les deux disques piézos absorbent cette énergie et la transforment en énergie cinétique, ce qui engendre une déformation/dilatation du matériau piézoélectrique. Cette dilatation/déplacement transverse est transmise jusqu'à la tête radiante du transducteur (vibration transverse). Plus la tension est haute, plus l'amplitude de déplacement de la tête radiante est importante (Bulliard-Sauret, 2016).

Le dispositif ultrasonique utilisé dans cette étude comporte deux transducteurs conventionnels 45 kHz et 27 kHz propriété Sofchem, et un boîtier de commande avec une gamme de fonctionnement de fréquence comprise entre 20 et 50 kHz, et une puissance de sortie de 0 à 30 VA. La limitation de la puissance d'entrée est de 2 à 50W, et la tension d'alimentation est de 12V DC. Le boîtier de commande est constitué d'un à plusieurs jeux de cartes électroniques dédiées par transducteur. La carte permet de réguler la puissance de sortie sur la consigne de puissance de sortie en VA et sur la consigne de limitation de la puissance d'entrée en W.

La puissance fournie dépend de l'impédance du transducteur à sa fréquence de résonance. Le modèle, l'emplacement du transducteur et le serrage du système de fixation peuvent avoir une influence sur la puissance de sortie fournie. Dans le cas présent, le système de fixation du transducteur est serré à l'aide d'une clé dynamométrique à 0,137 N.m.

Le positionnement d'un transducteur sur les plaques de l'échangeur nécessite la mise en place d'une pièce intermédiaire, qui assure la transmission des ondes ultrasonores sur toutes les plaques, sans nécessairement toucher le bâti de l'échangeur, comme la montre la figure ci-dessous.

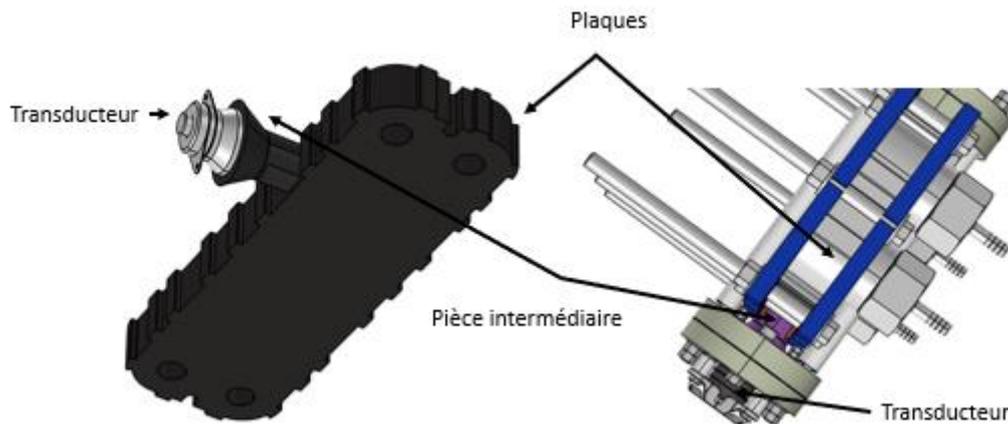


Figure II. 12. Le transducteur en contact avec les plaques de l'échangeur

Pour apporter une preuve de concept, une approche expérimentale sur un échangeur de chaleur à plaques et joints a été envisagée et complétée par une approche de modélisation. Il est important d'identifier les zones les plus sensibles au dépôt de carbonate de calcium afin de choisir la meilleure position pour le système ultrasonique. Une fois entartrée, la surface mise à l'échelle a été analysée avec un microscope numérique 3D. Les zones de dépôt préférentielles ont été identifiées et la fraction de la surface occupée par le carbonate de calcium a été déterminée. En outre, une modélisation avec le module de transfert de chaleur de Comsol Multiphysics a été effectuée pour détecter les zones sensibles à la température et au flux de fluide. La modélisation est validée à l'aide de données expérimentales provenant d'une plaque à l'échelle et analysée avec un microscope 3D. Ce faisant, il est observé qu'il y avait une supposition entre les endroits les plus entartrés de la plaque et les zones les plus sensibles à la température. La partie modélisation est détaillée au chapitre III.

En se basant sur les résultats de cette étude, le système ultrasonique est placé dans la partie basse de l'échangeur. La figure suivante indique le positionnement du système ultrasonique.

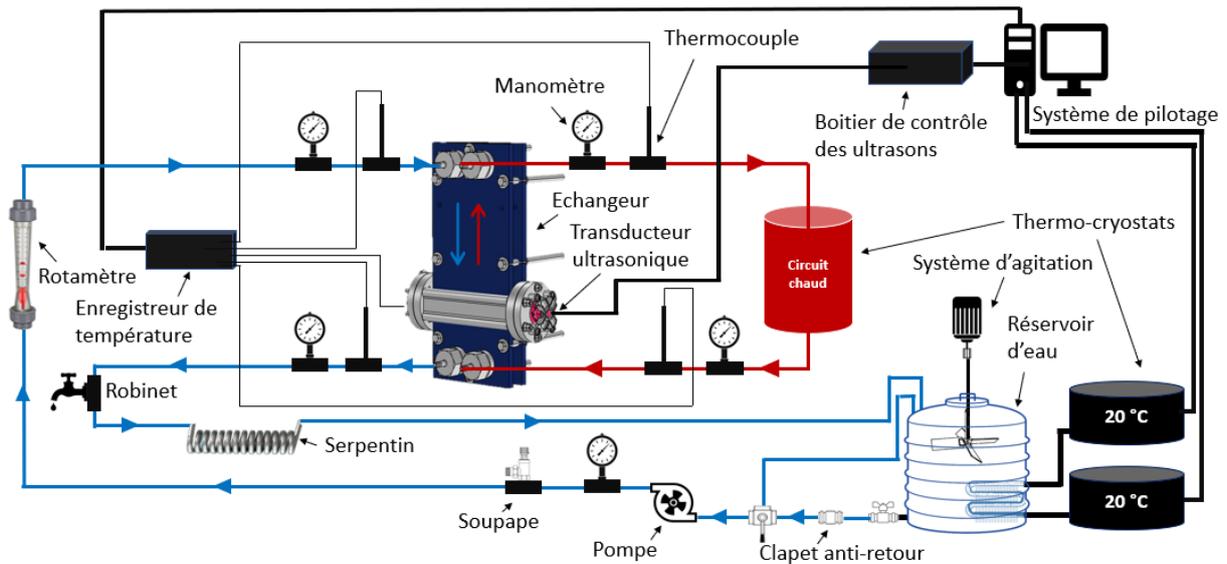


Figure II. 13. Pilote échangeur de chaleur à plaques et joints en présence du système ultrasonique avec un seul transducteur.

Plusieurs types d'essais ont été réalisés avec ce montage expérimental : différentes fréquences ultrasoniques, différentes puissances, l'impact d'un gel couplant sur la dispersion des ondes ultrasoniques, différents positionnements du transducteur et différents matériaux de fixation ont été testés.

5 Système de résonance électromagnétique à basse fréquence

L'appareil utilisé pour créer un champ de résonance électromagnétique à très basse fréquence est un dispositif commercial AQUA4D 60F Pro[®] de Planet Technologie Horizons (Suisse). Ce dispositif est utilisé pour le traitement physique de l'eau comme procédé limitant la formation de tartre dans les réseaux d'eau. Il est composé de deux parties :

Un générateur de tension pulsée AQUA4D 60F Pro[®] v2 ;

Un tube AQUA4D Tube 60F, monté directement sur l'entrée du circuit froid de l'échangeur. Il sert à diffuser les signaux électromagnétiques dans l'eau grâce à deux bobines solénoïdes indépendantes enroulées à l'intérieur de tube.

Cet appareil permet la création d'un champ électromagnétique induit dont l'intensité correspond à 3,5 milli-Tesla (mT), une tension de quelques dizaines de volts, et deux ondes de fréquences entre 1-10 kHz (données confidentielles protégées par le Brevet : EP2364954A1 de Thut et al. 2011).

Le système de traitement comporte deux bobines. Ce système n'agit pas comme une seule bobine mais comme un ensemble de deux bobines couplées avec un champ global entraîné par la bobine 1 et la bobine 2. Chaque bobine est commandée par un générateur de tension à une fréquence spécifique. Les signaux d'excitation ont permis de mettre en évidence les différences (amplitude et phase) entre les deux

signaux de commande, et ainsi de visualiser les formes des signaux d'excitation du champ électromagnétique (Gérard et al., 2015).

La figure II.14 illustre le pilote échangeur de chaleur plaques et joints en présence du système électromagnétique.

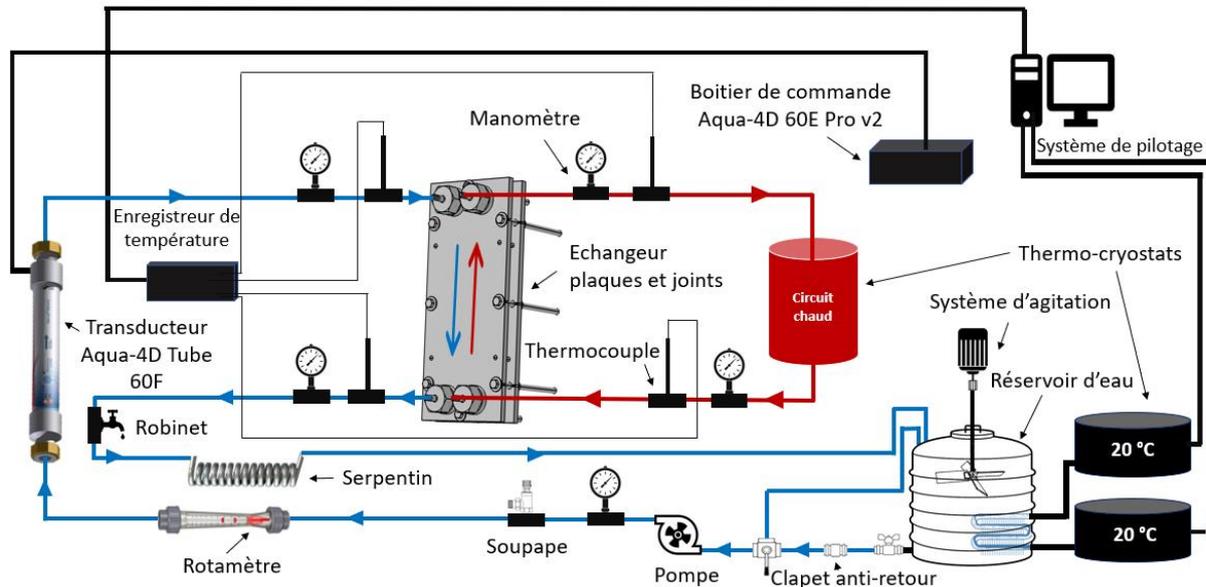


Figure II. 14. Pilote échangeur de chaleur en présence du transducteur électromagnétique

6 Couplage ultrason-champ de résonance électromagnétique

La combinaison des systèmes ultrasoniques et de résonance électromagnétique à très basse fréquence a été faite sur l'échangeur à plaques et joints. Les conditions de débit, température, et temporelle ont été conservées pour ces essais.

Le dispositif électromagnétique AQUA4D est placé à l'entrée côté froid de l'échangeur. Ce dispositif permet de créer un champ électromagnétique grâce à ses bobines. Ce système agit sur la fréquence de vibration des molécules d'eau et leurs longueurs d'ondes en émettant des signaux de basses fréquences et basses intensités.

Les ultrasons sont générés par deux transducteurs piézoélectriques de type Langevin de deux fréquences différentes, haute fréquence 45 kHz et basse fréquence 27 kHz. Les deux transducteurs sont fixés sur leur fréquence de résonance et programmés sur une puissance de fonctionnement de 15 VA. Deux couplages ont été testés, ultrason 45 kHz-champ électromagnétique, et ultrason 27 kHz-champ électromagnétique. Le transducteur ultrasonique est placé dans l'endroit le plus sensible à la formation du tartre, à l'entrée du circuit chaud, comme le montre la figure II.15.

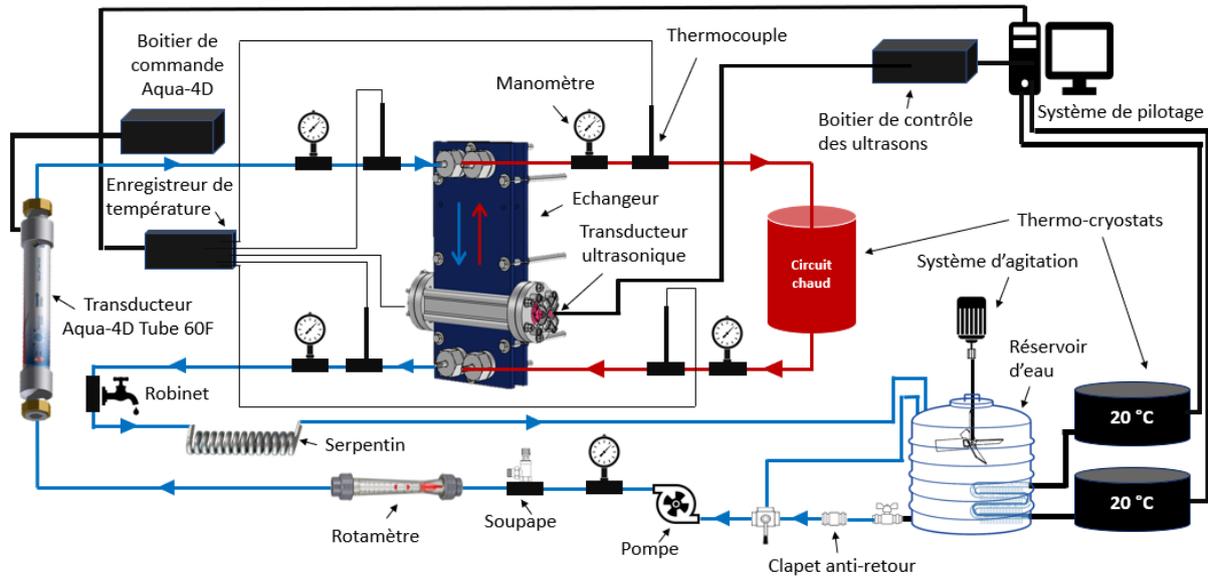


Figure II. 15. Schéma du pilote échangeur de chaleur en présence du traitement ultrasonique et électromagnétique

7 Effet hétérodyne

Le principe de la technologie hétérodyne est de faire fonctionner deux transducteurs ultrasoniques de fréquence différente en même temps, et avec la même puissance d'entrée.

La technologie ultrasonique multifréquence a été appliquée sur les deux technologies d'échangeur, échangeur à plaques et joints, et échangeur platulaire, comme le montre les figures II.16 et II.17. Les conditions de débit, température, et temporelle ont été conservées pour ces essais.

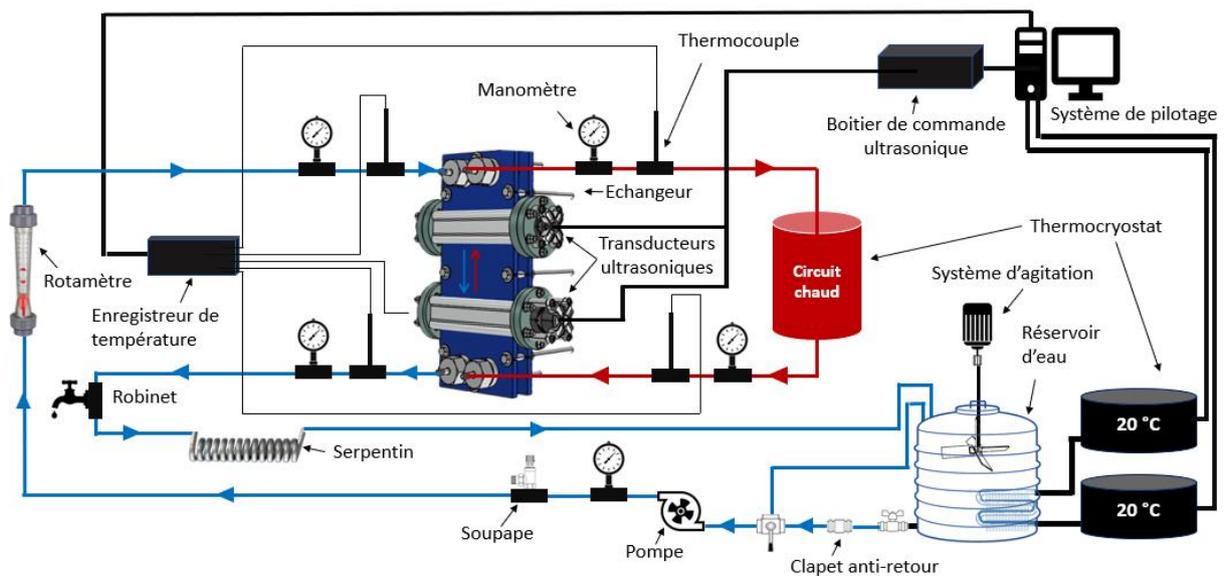


Figure II. 16. Pilote échangeur plaques et joints en présence de l'effet hétérodyne

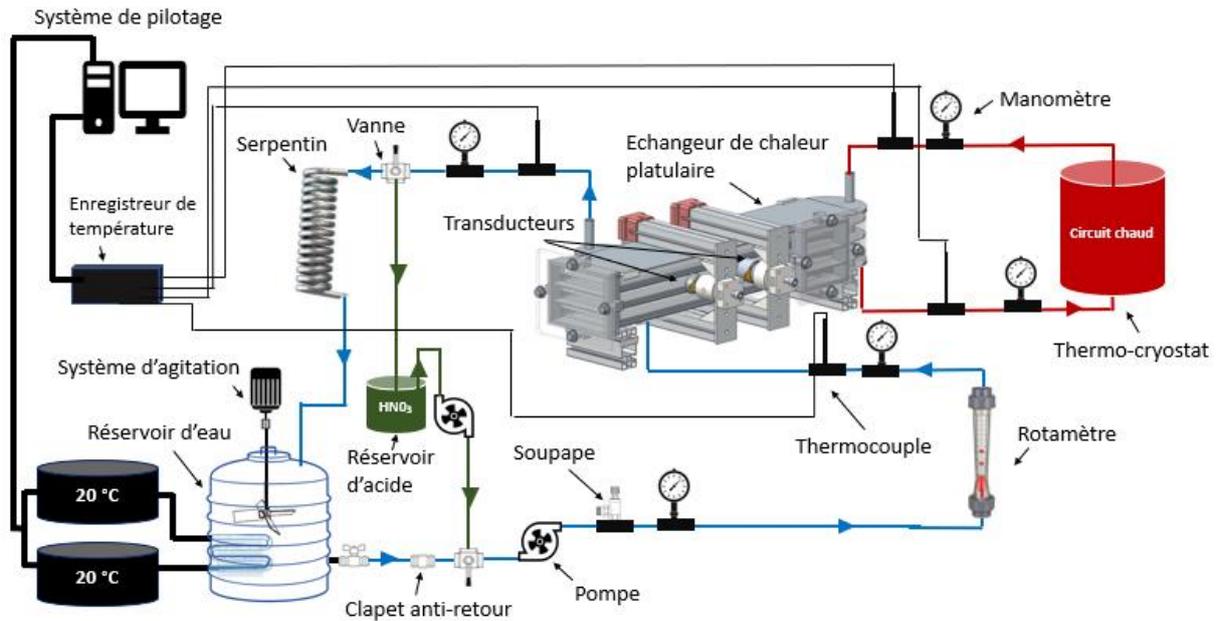


Figure II. 17. Pilote échangeur platulaire en présence de l'effet hétérodyne

La majorité des tests ont été réalisés avec l'échangeur plaques et joints, notamment avec différentes puissances ultrasoniques. L'impact du gel couplant (à base de silice) sur la dispersion des ondes ultrasoniques a également été testé. Par contre, seuls quelques essais ont été réalisés sur l'échangeur platulaire, juste pour confirmer l'efficacité de la technologie hétérodyne par rapport à un traitement ultrasonique simple.

La différence entre les deux applications se situe non seulement au niveau de la technologie d'échangeur et de la composition métallique des plaques, mais aussi du système de fixation ultrasonique qui est différent. Les transducteurs piézoélectriques sont placés directement sur la surface externe de l'échangeur, avec un système de fixation basé sur des pièces à lame d'air, comme le montre la figure II.18 :

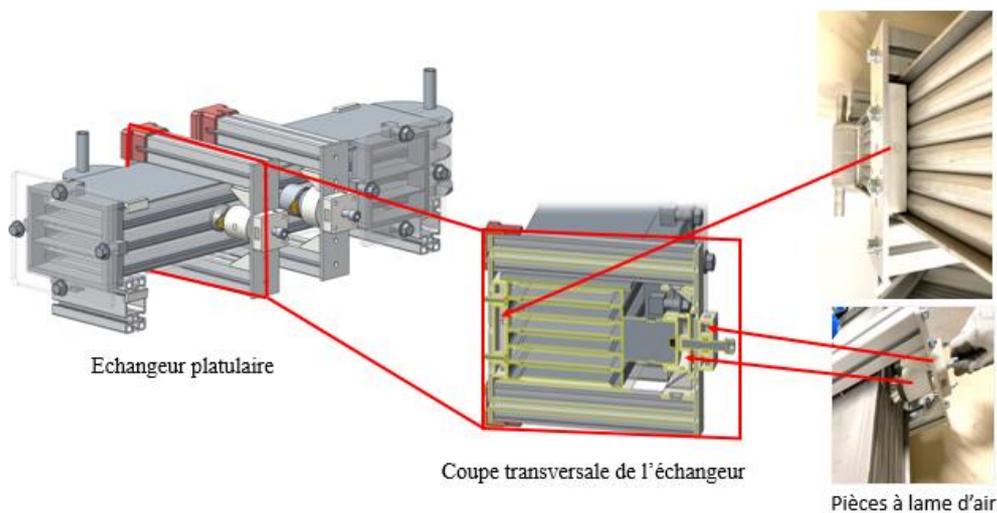


Figure II. 18. Système de fixation des transducteurs

8 Méthodes analytiques

8.1 Méthodes spectroscopiques

8.1.1 Spectroscopie ICP-OES

Afin de quantifier la quantité du tartre déposé, le dépôt est dissout dans une solution d'acide nitrique à 2% en poids, et les concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont mesurées par un instrument de spectrométrie d'émission optique à plasma inductif ThermoScientific ICP-OES ICAP 6300 DUO.

Pour les ions Mg^{2+} , trois longueurs d'onde ont été choisies, 285,2 nm, 279,5 nm et 280,2 nm, et pour les ions Ca^{2+} , 393,3 nm, 317,9 nm et 317,9 nm. Toutes les longueurs d'onde ont été fixées en mode radial.

8.1.2 Spectroscopie RAMAN

L'identification de la forme polymorphique du carbonate de calcium se fait par spectroscopie RAMAN (marque HORIBA Jobin Yvon XPLORA 020781490NE). Les spectres RAMAN permettent de caractériser la composition chimique du matériau (Deeley et al., 1991), le polymorphisme (Deeley et al., 1991), ainsi que les propriétés électroniques (Lepot 2011). Ils permettent aussi de caractériser les différentes formes de carbonate de calcium, notamment le carbonate de calcium amorphe (Chao et al., 2014). Ils fournissent également des informations supplémentaires sur les modes de fréquence inférieur et sur les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins et des structures moléculaires. Cette technique est non destructive, ne nécessite pas de préparation préalable des échantillons et peut s'appliquer à des solides, liquides ou même des gaz (Lepot 2011). Dans le cas présent, le dépôt résultant est une solide qui peut être simplement déposé sur une lame et ensuite analysé par la technique mentionnée.

8.2 Imageries

8.2.1 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage JEOL JSM-6490-LV a été utilisé pour faire des observations à fort grossissement des cristaux. C'est une technique particulièrement performante pour la caractérisation physico-chimique des matériaux (Deeley et al., 1991) et des polymorphes (Deeley et al., 1991).

La préparation des échantillons est contraignante. Ils sont déshydratés puis subissent une métallisation. Cette étape se fait à l'aide d'un évaporateur d'or à plasma sous pulvérisation cathodique qui permet d'obtenir une couche d'or de 8 nm déposée sur la surface, ce qui rend l'échantillon conducteur et permet d'obtenir une meilleure résolution d'image par la suite. Après la métallisation, l'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet. L'identification et le dosage chimique des éléments présents sont réalisés à l'aide de la sonde EDXS (Energy dispersive X-ray Spectroscopy).

8.2.2 Microscope numérique 3D

Le microscope numérique 3D Keyence VHX a été utilisé de deux manières :

- Pour localiser les zones où se situent la plus forte accumulation de tartre à travers un scan de la plaque à faible grossissement (Camera VHX-702, objectif VH-Z00).
- Dans un 2^{ème} temps pour évaluer l'épaisseur du tartre expérimentalement grâce à la fonction Opt-SEM (Optical Shadow Effect Mode). Cette option permet de visualiser facilement les variations de hauteur. Ce grossissement est disponible avec l'objectif VH-Z100 qui peut grossir jusqu'à 1000 fois.

8.2.3 Microscope confocal

Le microscope confocal à balayage laser Zeiss LSM 700 a été utilisé pour déterminer les caractéristiques de la rugosité de surface 3D Ra et RSa d'une plaque de l'échangeur plaques et joints. C'est un microscope confocal à balayage ponctuel, qui est basé sur le balayage du champ de vision à l'aide d'un seul faisceau laser. Son mouvement dans les directions x et y est contrôlé par des miroirs galvaniques. Par contre la haute précision de la microscopie confocale à balayage ponctuel s'accompagne d'un long temps d'acquisition des données (Bezák et al., 2013). Ce microscope est installé dans le laboratoire d'analyse structurale de l'Institut Jean Lamour de la Faculté des Sciences et Technologie de l'Université de Lorraine, Nancy. L'éclairage de ce microscope est fourni par un laser à semi-conducteurs de 0.5 mW générant une lumière monochromatique de longueurs d'onde 405 nm et 639 nm (Bezák et al., 2013). Dans ces analyses, une seule la source lumineuse de 405 nm a été utilisée.

8.3 Granulomètre laser

La mesure de la distribution de taille des cristaux se fait à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Instruments Mastersizer S. Son principe est basé sur l'analyse d'un faisceau laser qui traverse la cellule de mesure dans laquelle circule une suspension de particules. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille, les petites particules diffractant aux grands angles et les grosses particules déviant peu le faisceau laser. Une image de diffraction est recueillie et transformée en distribution de taille de particules via la théorie de Mie ou de Fraunhofer.

8.4 Analyseur TOC

La mesure du carbone total se fait par l'analyseur portable TOC (*Total Organic Carbon*) METTLER TOLEDO 450TOC. La répétabilité est de ± 0.05 ppbC, ± 1.0 % > 5 ppb. La résolution est de 0.001 ppbC ($\mu\text{gC/L}$) et la gamme de mesure s'étend de 0.05 à 1 000 $\mu\text{gC/L}$ (ppbC). Le carbone minéral est aussi dosé par cette méthode. Avec une mesure de pH (Mettler Toledo), on peut déterminer la forme prédominante CO_2 , HCO_3^- ou CO_3^{2-} .

9 Méthode thermique d'évaluation de l'impact de l'entartrage

Deux méthodes sont envisagées pour estimer l'influence de l'entartrage sur les performances de l'échange thermique :

La première méthode consiste à prendre en compte le comportement hydrodynamique de l'échangeur. A débit égal, la réduction du diamètre hydraulique de l'échangeur résultant de la formation d'un dépôt crée une augmentation des pertes de charge (Corrieu et al., 1986). Dans notre cas, aucune augmentation des pertes de charge n'est détectée. Le mode de fonctionnement (circuit fermé), et la durée de l'expérience ne permettent pas la formation d'une épaisseur de tartre suffisante.

La seconde méthode est basée sur le suivi de la variation de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur.

9.1 Coefficient global de transfert de chaleur

La seconde méthode est basée aussi sur le calcul du coefficient global de transfert de chaleur à partir d'un bilan de chaleur :

$$\phi = HS\Delta T_{m_l} \quad (\text{II.9})$$

Avec,

ϕ : le flux échangé entre les deux fluides (W) ;

H : le coefficient global de transfert de chaleur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) ;

S : la surface d'échange de l'échangeur (m^2) ;

ΔT_{m_l} : l'écart moyen logarithmique de température entre les fluides (K).

Le flux de chaleur perdu par le fluide chaud s'écrit :

$$\phi = \dot{m}_c C_{pc} [T_{ce} - T_{cs}] \quad (\text{II.10})$$

Avec,

\dot{m}_c : débit massique du fluide chaud (kg.s^{-1}) ;

C_{pc} : la capacité calorifique massique du fluide chaud ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T_{ce} : la température d'entrée du fluide chaud ;

T_{cs} : la température de sortie du fluide chaud.

Le système étant isolé, il peut être considéré comme adiabatique. Ainsi, le flux de chaleur perdu par le fluide chaud est récupéré par le fluide froid selon l'équation suivante.

$$\phi = \dot{m}_f C_{pf} [T_{fs} - T_{fe}] \quad (\text{II.11})$$

Avec,

\dot{m}_f : débit massique du fluide froid (kg.s^{-1}) ;

C_{pf} : la capacité calorifique massique du fluide froid ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) ;

T_{fe} : la température d'entrée du fluide froid ;

T_{fs} : la température de sortie du fluide froid.

Le coefficient global thermique d'échange, H ($W.m^{-2}.K^{-1}$), traduit la capacité de l'échangeur à transférer de la chaleur du fluide chaud vers le fluide froid, comme le montre l'équation ci-dessous :

$$\phi = HS\Delta T_{ml} \Leftrightarrow H = \frac{\phi}{S\Delta T_{ml}} \quad (II.12)$$

Notons que l'échangeur fonctionne à contre-courant et ainsi, ΔT_{ml} se calcule à partir des températures de sortie et d'entrée des fluides chaud et froid selon l'équation suivante :

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{ce}-T_{fs})-(T_{cs}-T_{fe})}{\ln\left(\frac{T_{ce}-T_{fs}}{T_{cs}-T_{fe}}\right)} \quad (II.13)$$

Le coefficient global d'échange H peut aussi se calculer, pour des échangeurs à plaques, grâce à la formule suivante :

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{h_f} + \frac{e_{CaCO_3}}{\lambda_{CaCO_3}} + \frac{e_p}{\lambda_p} + \frac{1}{h_c} \quad (II.14)$$

Avec,

H : le coefficient global de transfert de chaleur ($W.m^{-2}.K^{-1}$) ;

h_f : le coefficient du film côté froid ($W.m^{-2}.K^{-1}$) ;

h_c : le coefficient du film côté chaud ($W.m^{-2}.K^{-1}$) ;

e_p : l'épaisseur de la plaque (m) ;

λ_p : la conductivité thermique du matériau de construction de la plaque ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ;

λ_{CaCO_3} : la conductivité thermique du carbonate de calcium ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ;

e_{CaCO_3} : l'épaisseur du dépôt de carbonate de calcium (m).

Les corrélations proposées pour calculer les coefficients du film côté chaud et côté froid dépendent principalement de la géométrie des plaques et notamment de l'angle de corrugation. La surface des plaques est non linéaire, la forme des cannelures est en chevrons (obtus) avec un angle de corrugation α de 60° . La surface globale d'échange est de $0,38 m^2$.

Le régime d'écoulement est déterminé à partir du nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho u D_H}{\mu} \quad (\text{II.15})$$

Avec,

ρ : la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}) ;

μ : la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) ;

D_H : le diamètre hydraulique (m) ;

u : la vitesse du fluide (m.s^{-1}).

La température à la paroi est supposée uniforme. Le nombre de Nusselt Nu est calculé par la relation suivante (Echangeurs de chaleur, France Chemical Engineering Network, ENSIC-Nancy, 2002) :

$$\text{Nu} = a Re^b Pr^{0,33} \left(\frac{Pr}{Pr_p} \right)^{0,33} \quad (\text{II.16})$$

Avec,

Re : le nombre de Reynolds ;

Pr : le nombre de Prandtl.

Pr_p : le nombre de Prandtl à la paroi.

Le nombre de Prandtl Pr est défini par :

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (\text{II.17})$$

Avec,

C_p : la capacité calorifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

μ : la viscosité dynamique (Pa.s) ;

λ : la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Dans le cas présent, l'angle de corrugation α de la plaque est d'environ 60° , de ce fait, les valeurs de a et b suivantes sont adoptées :

Tableau II. 5. Variation des coefficients a et b en fonction de l'angle de corrugation α (Echangeurs de chaleur, France Chemical Engineering Network, ENSIC-Nancy, 2002)

α	a	b	Re
60°	0,287	0,705	45 - 13200

Ainsi, il sera possible, en mesurant les températures d'entrée et de sortie des fluides, et connaissant les débits, de calculer le coefficient global d'échange H, ainsi qu'une estimation de l'épaisseur moyenne du tartre formé.

En effet, en reprenant la formule du coefficient global d'échange, nous avons :

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{h_f} + \frac{e_{CaCO_3}}{\lambda_{CaCO_3}} + \frac{e_p}{\lambda_p} + \frac{1}{h_c} = \frac{S\Delta T_{ml}}{\phi} \quad (\text{II.18})$$

$$\Leftrightarrow e_{CaCO_3} = \lambda_{CaCO_3} \left(\frac{S\Delta T_{ml}}{\phi} - \frac{e_p}{\lambda_p} - \frac{1}{h_c} - \frac{1}{h_f} \right) \quad (\text{II.19})$$

La conductivité thermique a été calculée par la relation suivante :

$$\lambda / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) = \sum_{i=0}^4 C_i (T^*)^{d_i} \quad (\text{II.20})$$

Où $T^* = T/(300K)$, les coefficients C_i et d_i sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II. 6. Paramètres pour le calcul de la conductivité thermique avec l'équation précédente (Pátek et al., 2009)

i	C_i	d_i
1	0,80201	-0,32
2	-025992	-5,7
3	0,10024	-12,0
4	-0,032005	-15,0

Avec,

$$\mu / (10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{s}) = \sum_{i=0}^4 a_i (T^*)^{b_i} \quad (\text{II.21})$$

Où $T^* = T/(300 K)$ et les coefficients et exposants a_i et b_i sont donnés dans le tableau II.7 (Pátek et al., 2009) :

Tableau II. 7. Les coefficients et exposants a_i et b_i (Pátek et al., 2009)

i	a_i	b_i
1	280,68	-1,9
2	511,45	-7,7
3	61,131	-19,6
4	0,45903	-40,0

La corrélation utilisée pour la capacité calorifique molaire de l'eau liquide (Rode S., 2019) est la suivante :

$$C_{PL-mol} = 72,43 + 0,0104 T \quad (\text{II.22})$$

Avec,

T en K pour $278 \text{ K} < T < 418 \text{ K}$;

C_{PL-mol} en $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La masse volumique de l'eau a été calculée par la relation suivante (Rode S., 2019) :

$$\rho_L = \frac{A}{B^{1+(1-T/C)^D}} \quad (\text{II.23})$$

Avec,

ρ_L en kg.m^{-3} ;

T en K pour $273 \text{ K} < T < 648 \text{ K}$.

Les coefficients A, B, C et D sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 8. Les coefficients A, B, C et D pour calculer la masse volumique (Rode S., 2019)

A	B	C	D
0,14395	0,0112	649,727	0,05107

9.2 Profils de température

Pour connaître la température T_c et T_f dans un intervalle dx à l'intérieur de l'échangeur et à un instant t , une équation a été développée pour le traçage des profils de température.

La figure II.19 représente l'écoulement des deux fluides chaud et froid dans l'ensemble des plaques :

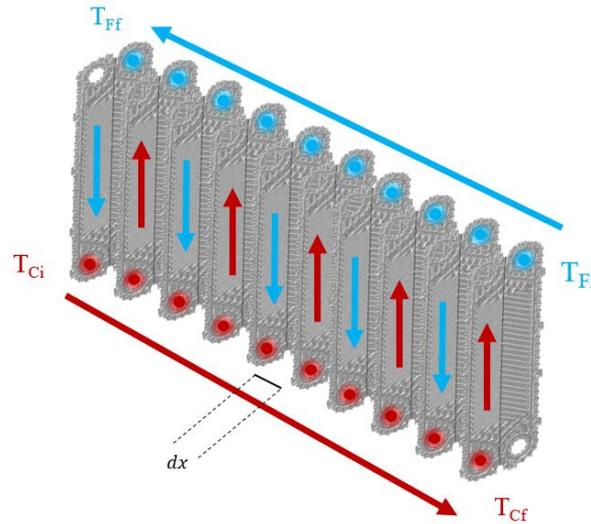


Figure II. 19. Le transfert thermique entre les deux fluides froid et chaud dans l'ensemble des plaques

Le bilan différentiel de chaleur est exprimé par la relation suivante :

$$d\phi(x) = HdS [T_c(x) - T_f(x)] \quad (\text{II.24})$$

Avec,

$d\phi(x)$: le flux de chaleur infinitésimal transféré au point d'abscisse x (W) ;

dS : la surface infinitésimale (m^2) ;

$$d\phi(x) = \dot{m}_c C_{pc} dT_c \quad (\text{II.25})$$

$$d\phi(x) = \dot{m}_f C_{pf} dT_f \quad (\text{II.26})$$

$$\Leftrightarrow -\frac{HS}{L} [T_c(x) - T_f(x)] dx = \dot{m}_c C_{pc} dT_c \quad (\text{II.27})$$

$$\Leftrightarrow \frac{HS}{L} [T_c(x) - T_f(x)] dx = \dot{m}_f C_{pf} dT_f \quad (\text{II.28})$$

La surface globale d'échange est $0,38 \text{ m}^2$, répartie sur 10 plaques. La distance entre la 1^{ère} plaque et la dernière plaque est représentée par un rapport de distance entre 0 et L, comme le montre la figure ci-dessous :

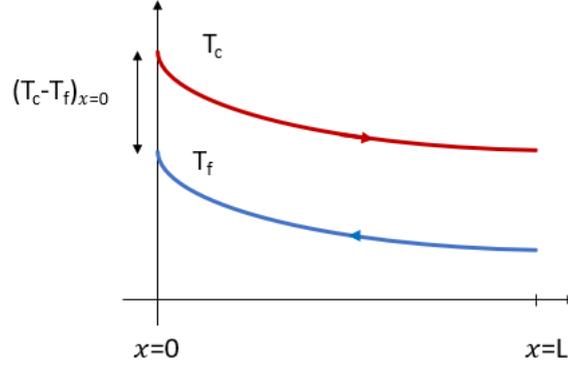


Figure II. 20. Représentation graphique d'un profil de température à contre-courant

L'équation devient :

$$\Leftrightarrow dT_c(x) = -\left(\frac{HS}{L\dot{m}_c c_{pc}}\right)[T_c(x) - T_f(x)]dx \quad (\text{II.29})$$

$$\frac{dT_c}{dx}(x) = -\frac{HS[T_c(x) - T_f(x)]}{L(\dot{m}_f c_{pf})} < 0 \quad (\text{II.30})$$

$$\frac{dT_f}{dx}(x) = \frac{HS[T_c(x) - T_f(x)]}{L(\dot{m}_c c_{pc})} > 0 \quad (\text{II.31})$$

$$\Leftrightarrow dT_c(x) - dT_f(x) = \frac{HS(T_c - T_f)}{L} \left(\frac{1}{\dot{m}_f c_{pf}} - \frac{1}{\dot{m}_c c_{pc}} \right) dx \quad (\text{II.32})$$

$$\int_{(T_c - T_f)_{x=0}}^{(T_c - T_f)_x} \frac{d(T_c - T_f)}{(T_c - T_f)} = \int_{x=0}^x \frac{HS}{L} \left(\frac{1}{\dot{m}_f c_{pf}} - \frac{1}{\dot{m}_c c_{pc}} \right) dx \quad (\text{II.33})$$

$$\Leftrightarrow (\ln(T_c - T_f))_{(T_c - T_f)_{x=0}}^{T_c - T_f} = \frac{HS}{L} \left(\frac{1}{\dot{m}_f c_{pf}} - \frac{1}{\dot{m}_c c_{pc}} \right) x \quad (\text{II.34})$$

De ce fait, l'équation de la courbe de profil de température à partir de $(T_c \text{ et } T_f)_0$ devient :

$$\Leftrightarrow (T_c - T_f)_x = (T_c - T_f)_{x=0} e^{\frac{HS}{L} \left(\frac{1}{\dot{m}_f c_{pf}} - \frac{1}{\dot{m}_c c_{pc}} \right) x} \quad (\text{II.35})$$

Pour un rapport de distance de : $0 < x < L$.

Afin de mieux suivre l'échange thermique entre les deux compartiments de l'échangeur, un profil de température a été réalisé pour les deux fluides selon l'équation suivante :

$$\ln \frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{HS}{L\dot{m}c_p} x \quad (\text{II.36})$$

L'équation suivante a été tracée en se basant sur l'enregistrement des températures à chaque entrée et sortie de l'échangeur pendant 72 heures (Kamar et al., 2022):

$$T_c - T_f = (T_{c0} - T_{f0}) e^{\left(\frac{1}{\dot{m}_c c_{pc}} - \frac{1}{\dot{m}_f c_{pf}} \right) \frac{HS}{L} x} \quad (\text{II.37})$$

Les profils de température sont tracés uniquement pour le traitement ultrasonique appliqué sur l'échangeur à plaques et joints. L'ensemble des résultats sont présentés au chapitre V.

Afin d'évaluer l'impact des traitements physiques sur les performances thermiques de l'échangeur, nous nous sommes basés directement sur la comparaison de la variation du coefficient global d'échange au bout de trois de jours.

10 Essais industriels

Afin d'apporter une preuve de concept pour un environnement industriel, et estimé le gain financier du traitement ultrasonique, des essais sont prévus sur des échangeurs de grande dimension. A l'heure actuelle, deux sites ont été contractualisés dans le cadre du projet ExUS, un premier site en région lyonnaise et un second site en région lorraine pour la phase de pilote industriel.

10.1 Site industriel en région lyonnaise

Les tests pour ce premier site industriel seront réalisés sur deux échangeurs de chaleur à plaques et joints identiques, de type BAS*300*2120*B*P*431 5L de la société Barriquand, raccordés en parallèle et alimentés par la même source d'eau. Il y aura un échangeur témoin et l'autre équipé avec des transducteurs ultrasoniques, ce qui présente l'avantage de pouvoir comparer un fonctionnement sans traitement et l'autre avec traitement ultrasonique. Ce sont des échangeurs qui se caractérisent par une hauteur de 2,9 m, une longueur de 3,3 m et une largeur de 1 m. La surface totale d'échange est de 813,7 m², répartis sur 431 plaques d'acier 304, séparées par des joints en nitrile. Ces deux échangeurs ont une puissance de 8500 kW, avec un coefficient d'échange de 6797 kcal/m².h.°C en conditions propres, et de 6069 kcal/m².h.°C si encrassés. Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques thermique et dimensionnelle de cet échangeur.

Tableau II. 9. Les caractéristiques thermiques et dimensionnelles de l'échangeur à plaques et joints du 1^{er} site industriel

<i>Données thermiques</i>	<i>Fluide chaud</i>	<i>Fluide froid</i>
<i>Nature du fluide</i>	Eau	Eau de nappe
<i>Pression de service (bar)</i>	6	6
<i>Débits (m³.h⁻¹)</i>	918	734
<i>Perte de charge (bar)</i>	1	0,7
<i>Température d'entrée (°C)</i>	31	20,3
<i>Température de sortie (°C)</i>	23	30,3
<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	996,05	996,51

<i>Capacité calorifique (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)</i>	4,18	4,19
<i>Conductivité thermique</i>	0,61	0,61
<i>Viscosité dynamique du produit</i>	0,85	0,89
<i>Viscosité dynamique de la paroi</i>	0,89	0,85
<i>Volume (L)</i>	1569,7	1562,4

Dans cette étude on s'intéressera uniquement au circuit de refroidissement (fluide froid). Il est à noter que l'analyse préliminaire de l'eau de nappe montre que le fluide froid n'est pas très entartrant. De plus, les températures de fonctionnement ne sont pas très élevées, ce qui nécessitera des durées d'essai assez importantes.

Vu les dimensions de l'échangeur (figure II.21), le principe des essais sera basé sur le démontage de l'échangeur, la récupération d'une même plaque pour chaque échangeur, et une estimation de la quantité de tartre déposé sur une surface donnée et identique. On pourra ainsi estimer la quantité déposée en g.cm⁻², qui permettra de statuer sur l'efficacité du traitement, sans toutefois être représentative de l'ensemble de la plaque et de l'échangeur.



Figure II. 21. Photographie d'un échangeur de chaleur à plaques et joints type BAS*300*2120*B*P*431 5L de la société Barriquand

10.1.1 Caractérisation de l'eau du circuit de refroidissement

- Indice de saturation Langelier (ISL) = 0,5

Tendance à faire du tartre si l'ISL est supérieur à 0. Toutefois, les experts recommandent des valeurs entre 1,5 et 2,5 avant de lancer un avertissement de formation du tartre, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

- Indice de stabilité Ryznar (ISR) = 6,8

Tendance à faire du tartre si l'ISR est inférieur à 6,2, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

A partir des valeurs de l'indice de Langelier et de l'indice de Ryznar, la qualité de l'eau de refroidissement révèle un caractère faiblement entartrant.

10.2 Site industriel lorrain

En ce qui concerne le site lorrain, une analyse comparative sera réalisée entre un échangeur actuellement en fonctionnement et un nouvel échangeur à plaques et joints qui sera installé par Barriquand (figure II.22). Il s'agit d'un échangeur de chaleur de type *BAS*150*1292*G*P*138 6 ML57*, équipé avec des transducteurs ultrasoniques 45 kHz et 27 kHz. Cet échangeur se caractérise par une hauteur de 1,852 m, une longueur de 1,395 m et une largeur 0,608 m. La surface d'échange est de 88,2 m², réparti sur 139 plaques de titane d'une épaisseur de 0,6 mm, séparées par des joints en nitrile. Ces deux échangeurs ont une puissance de 2771 kW, avec un coefficient d'échange de 5055 kcal/m².h.°C en conditions propres, et de 3889 kcal/m².h.°C si encrassés.



Figure II. 22. Photographie d'un échangeur de chaleur à plaques et joints type *BAS*150*1292*G*P*138 6 ML57* de la société Barriquand

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques thermique et dimensionnelle de cet échangeur :

Tableau II. 10. Les caractéristiques thermiques et dimensionnelles de l'échangeur plaques et joints du site ArcelorMittal

<i>Données thermiques</i>	<i>Fluide chaud</i>	<i>Fluide froid</i>
<i>Nature du fluide</i>	Eau de process	Eau de Moselle
<i>Pression de service (bar)</i>	12	3,5
<i>Débits (m³/h)</i>	200	171
<i>Perte de charge (bar)</i>	0,5	0,37
<i>Température d'entrée (°C)</i>	39	19
<i>Température de sortie (°C)</i>	27	33
<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	994,34	996,31
<i>Capacité calorifique (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)</i>	4,18	4,18
<i>Conductivité thermique</i>	0,62	0,61
<i>Viscosité dynamique du produit</i>	0,75	0,87
<i>Viscosité dynamique de la paroi</i>	0,87	0,75
<i>Volume (L)</i>	214,1	210,9

Vu les dimensions de l'échangeur, et la non compatibilité du titane avec l'acide nitrique, le principe des essais sera basé sur le démontage de l'échangeur, la récupération d'une plaque et des observations qualitatives. Des photographies permettront de visualiser la répartition du dépôt, et sur une surface donnée, de dissoudre le dépôt pour estimer la quantité de tartre déposé. Cette dernière technique risque d'être destructive, dans la mesure où l'acide nitrique risque d'endommager la plaque localement. La comparaison sera aussi plus difficile, car les deux échangeurs sont très différents, et le premier est assez ancien. L'efficacité du traitement ultrasonique ne sera ici que qualitative.

10.2.1 Caractérisation de l'eau du circuit de refroidissement

- Indice de saturation Langelier (ISL) = 1,6

Tendance à faire du tartre si l'ISL est supérieur à 0. Toutefois, les experts recommandent des valeurs entre 1,5 et 2,5 avant de lancer un avertissement de formation du tartre, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

- Indice de stabilité Ryznar (ISR) = 4,3

Tendance à faire du tartre si l'ISR est inférieur à 6,2, selon le ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.

A partir des valeurs de l'indice de Langelier et de l'indice de Ryznar, la qualité de l'eau de refroidissement révèle ici un pouvoir entartrant.

Conclusion du chapitre II

Deux pilotes expérimentaux ont été construits, un pilote avec un échangeur de chaleur à plaques et joints, et un pilote avec un échangeur platulaire, pour but d'évaluer l'impact d'un traitement ultrasonique, d'un traitement électromagnétique, du couplage ultrason-champ électromagnétique, et la technologie hétérodyne qui est l'objet initial de cette thèse.

Une série d'essais a été réalisée pour but de déterminer les conditions opératoires, qui sont fixées à 72 heures de fonctionnement avec un débit de 100 L.h⁻¹, une eau chaude à 50 °C, et une eau froide « entartrante » à 20 °C. Ces conditions sont propices à un dépôt significatif dans l'échangeur, du fait du chauffage de l'eau froide « entartrante » et de la solubilité inverse du carbonate de calcium. En fin d'expérience, le dépôt dans l'échangeur est dissous avec de l'acide nitrique dilué à 5 % (vol.). Le lixiviat est analysé par spectroscopie ICP-AES pour déterminer sa teneur en calcium, puis calculer la quantité de tartre déposé. La concentration en calcium dissous dans l'eau en fin d'expérience est également mesurée, afin d'estimer la quantité totale de carbonate de calcium précipité dans l'installation. Des analyses du solide formé sont effectuées par spectroscopie RAMAN, microscopie électronique à balayage, microscopie numérique 3D, microscopie confocale et granulométrie laser, dans le but de déterminer le polymorphisme et la distribution de taille des particules précipitées, ainsi que la topographie de surface du dépôt.

D'autres méthodes sont envisagées pour évaluer l'impact d'un traitement physique sur la formation du dépôt minéral, notamment le suivi de la variation du coefficient global d'échange, et l'évolution des profils de température.

Références du chapitre II :

Abdallah Al-Droubi, Jean-Lou Grondin, Bertrand Fritz, Yves Tardy, 1978. Calcul des équilibres dans le système $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, Rappel des conditions de dissolution et de précipitation de la calcite. *Sci. Géologiques* 31–4 pp, 195–202.

Bezák, T., Kusý, M., Eliáš, M., Kopček, M., 2013. Surface roughness determination using laser scanning confocal microscope zeiss LSM 700. *Met. 2013 - 22nd Int. Conf. Metall. Mater. Conf. Proc.* 947–952.

Bulliard-sauret, O., 2016. thermiques par les ultrasons en convection forcée Odin BULLIARD-SAURET Étude expérimentale de l'intensification des transferts thermiques par les ultrasons en convection forcée.

Chao, Y., Horner, O., Hui, F., Lédion, J., Perrot, H., Chao, Y., Horner, O., Hui, F., Lédion, J., Perrot, H., 2014. Direct detection of calcium carbonate scaling via a pre-calcified sensitive area of a quartz crystal microbalance To cite this version: HAL Id: hal-01079703 Direct detection of Calcium Carbonate Scaling via a Pre-Calcified Sensitive Area of a Quartz Cry.

Corrieu, G., Lalande, M., Ferret, R., 1986. Mesure en ligne de l'encrassement et du nettoyage d'un stérilisateur UHT industriel. *J. Food Eng.* 5, 231–248. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(86\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0260-8774(86)90027-0)

Deeley, C.M., Spragg, R.A., Threlfall, T.L., 1991. A comparison of Fourier transform infrared and near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy for quantitative measurements: An application in polymorphism. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 47, 1217–1223. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80208-Z](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80208-Z)

Gérard, M., Noamen, O., Evelyne, G., Eric, V., Gilles, C., Marc, H., 2015. Hydraulic continuity and biological effects of low strength very low frequency electromagnetic waves: Case of microbial biofilm growth in water treatment. *Water Res.* 83, 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.041>

Kamar, N., Le Page Mostefa, M., Muhr, H., Jost, P.-O., 2022. Influence of ultrasonic treatment on heat transfer in the heat exchanger. *J. Phys. Commun.*

Kannan, A.G., Choudhury, N.R., Dutta, N.K., 2007. Synthesis and characterization of methacrylate phospho-silicate hybrid for thin film applications. *Polymer (Guildf)*. <https://doi.org/doi:10.1016/j.polymer.2007.09.050>

Manel, G., 2019. Protection de l'acier au carbone contre l'entartrage par un traitement à base de polymère non toxique et dopage aux cations cuivre et zinc. L'UNIVERSITÉ TUNIS EL MANAR DE SORBONNE UNIVERSITÉ.

Martins, G.S.M., Santiago, R.S., Beckedorff, L.E., Possamai, T.S., Oba, R., Oliveira, J.L.G., Oliveira, A.A.M. De, Paiva, K. V, 2022. *International Journal of Pressure Vessels and Piping Structural analysis*

of gasketed plate heat exchangers American Society of Mechanical Engineers. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 197, 104634. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104634>

Pátek, J., Hrub, J., Klomfar, J., Součková, M., Harvey, A.H., 2009. Reference correlations for thermophysical properties of liquid water at 0.1 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 38, 21–29. <https://doi.org/10.1063/1.3043575>

Pétrier, C., Gondrexon, N., Boldo, P., 2008. Ultrasons et sonochimie. *Tech. L'Ingénieur AF6310*, 14.

Chapitre III

Simulations Phreeqc et Modélisation

COMSOL Multiphysique

Les simulations et les modélisations numériques sont capables de fournir des informations détaillées sur le comportement de l'entartrage à l'intérieur d'un échangeur de chaleur, sur la nature du dépôt qui peut se former sur la surface d'échange, et sur la dispersion des ondes ultrasoniques au sein de l'échangeur, ce qui peut être difficile à appréhender expérimentalement.

Dans ce chapitre, deux logiciels de modélisation sont utilisés, Phreeqc interactive pour identifier la nature des phases cristallisées, et COMSOL Multiphysique 6.0 pour identifier les zones sensibles à la formation du dépôt afin de positionner au mieux le dispositif ultrasonique, et modéliser la dispersion des ondes ultrasoniques à différentes fréquences et à différentes puissances.

1 Modélisation géochimique Phreeqc

1.1 Généralités

Le suivi de la formation du tartre à l'intérieur de l'échangeur nécessite de pouvoir déterminer quelle phase minérale est susceptible de précipiter à travers une modélisation géochimique. Une prédiction a été réalisée avec le logiciel Phreeqc interactive 3.4.0 USGS (Ph-Redox-Equilibrium-Calculations). Ce logiciel informatique basé sur un langage de programmation C (David L Parkhurst 1995) est capable de simuler une variété de réactions géochimiques pour un système comprenant :

- le mélange des eaux ;
- l'ajout de réactions nettes irréversibles en solution ;
- les phases de dissolution et de précipitation pour atteindre l'équilibre thermodynamique ;
- les effets des changements de température.

Phreeqc interactive peut calculer les concentrations d'éléments, les molalités et les activités des espèces aqueuses, le pH, l'indice de saturation, la spéciation, la réaction par lots et des calculs de transport unidimensionnels (1D) impliquant des réactions réversibles, les équilibres de solution solide, de complexation de surface et d'échange d'ions, les réactions irréversibles, les réactions cinétiquement contrôlées, le mélange de solutions, les changements de température et la modélisation inverse (D.L Parkhurst and Appelo 1999). Dans cette étude, en se basant uniquement sur le calcul de l'indice de saturation pour identifier les phases susceptibles de précipiter, deux qualités d'eau sont testées à l'échelle de laboratoire, une eau avec un léger pouvoir entartrant en provenance de la ville de Champigneulle et de l'eau de mer provenant des aquariums de Nancy. Deux qualités d'eau de refroidissement sont également envisagées pour des essais industriels.

1.2 Modélisation géochimique : A l'échelle laboratoire

Dans cette modélisation géochimique, le système est considéré en équilibre thermodynamique, et toutes les considérations cinétiques ne sont pas prises en compte.

La modélisation géochimique nécessite des contraintes de saisie initiale (Tableau III.1). Cela nécessite des analyses de la composition chimique de l'eau telles que la concentration en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et des ions carbonates, des unités de mesure, de la température, de la teneur en gaz dissous, du pH et du potentiel redox (Thyne 2017).

La force ionique I du milieu réactionnel est calculée selon la relation suivante :

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^{NC} C_i z_i^2 \quad (\text{III.1})$$

Avec,

C_i : la concentration molaire de l'espèce i en mol.L^{-1} ;

z_i : la charge ionique.

Soit la réaction de précipitation du solide $A_a B_{b(s)}$ dont la constante d'équilibre est K_s :



L'indice de saturation SI est alors obtenu de la façon suivante :

$$SI = \log \left(\frac{\prod C_i \gamma_i}{K_s} \right) \quad (\text{III.3})$$

Avec,

K_s : la constante d'équilibre en mol.L^{-1} ;

γ_i : coefficient d'activité.

Ainsi, lorsque l'indice de saturation est supérieur à zéro, le solide $A_a B_{b(s)}$ peut thermodynamiquement se former alors que si sa valeur est négative, il n'y aura pas de précipitation. Cette simulation permettra donc de statuer sur la formation ou non de cristaux tels que CaCO_3 , ainsi que sur la forme polymorphique susceptible de se former.

1.2.1 Une eau de réseau légèrement entartrante

Comme annoncé précédemment, pour les essais réalisés à l'échelle du laboratoire, une eau du réseau de distribution avec un léger pouvoir entartrant sera utilisée, celle-ci provient de la commune de Champigneulle.

Nous vous rappelons que le calcul de l'indice de Langelier et de l'indice de Ryznar qui a été réalisé au chapitre II montre que la qualité d'eau de la commune de Champigneulle révèle un fort pouvoir entartrant.

1.2.1.1 Composition initiale de l'eau

La composition de l'eau utilisée pour les essais varie dans le temps, une composition type est présentée dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. L'analyse initiale de l'eau de Champigneulle

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeur</i>
<i>pH</i>	7,5
<i>Pe</i>	4
χ ($\mu\text{m.cm}^{-1}$)	1153
Ca^{2+} (mg. L^{-1})	137,35
Mg^{2+} (mg. L^{-1})	8,86
<i>Carbonate</i> (mg. L^{-1})	55,56

Avec,

pH : Potentiel d'hydrogène

Pe : Potentiel redox

χ : Conductivité en $\mu\text{S.cm}^{-1}$

1.2.1.2 Base de données

Étant donné que cette étude porte sur des essais expérimentaux menés sur des eaux naturelles, la force ionique des milieux ne dépasse pas $7.9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi, une base de données thermodynamiques telle que Thermodem (BRGM, 2017) s'avère bien adaptée à la simulation des différents équilibres s'établissant à une température donnée.

Dans ce cas, la calibration du modèle à partir du calcul des coefficients d'activité est non essentielle, puisque la concentration des minéraux dans l'eau potable est très faible. Selon la base de données Thermodem, la convergence tend bien vers zéro.

1.2.1.3 Résultats et discussions

Les résultats de simulation « bruts » de précipitation à partir de la composition du tableau III.1 sont rassemblés dans les figures ci-dessous :

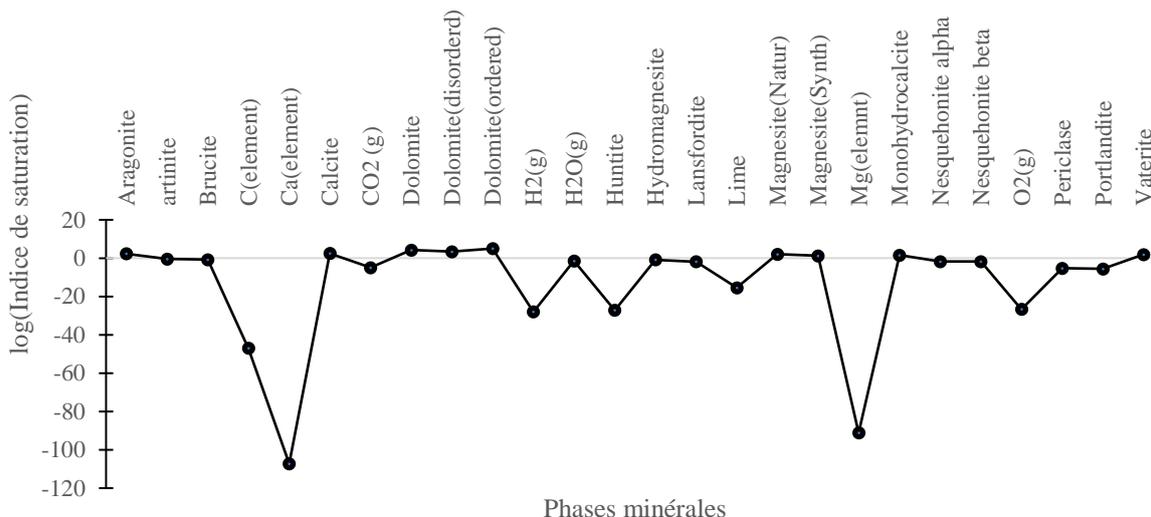


Figure III. 1. Les phases minérales susceptibles de se former à partir des données initiales de l'eau de Champigneulle pour une température de 26 °C

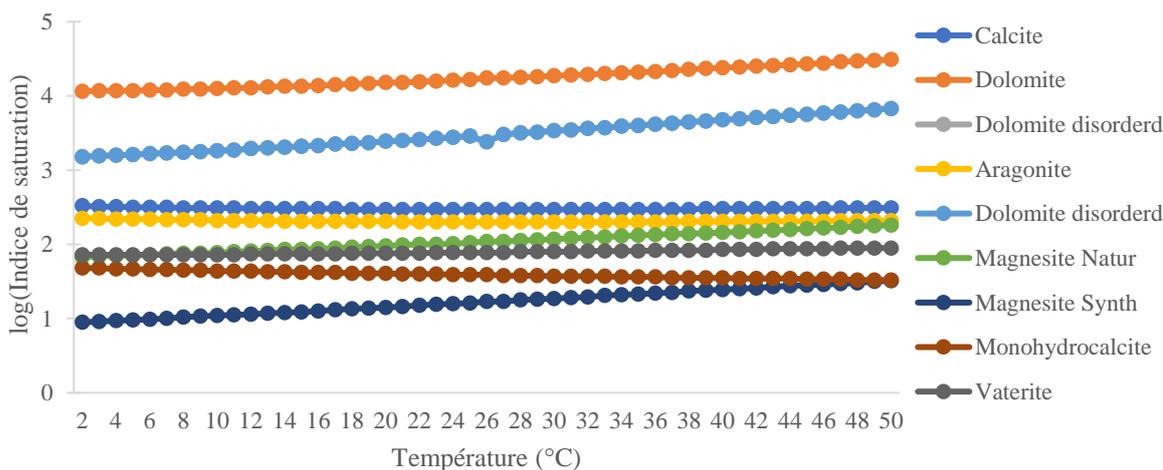


Figure III. 2. La variation de l'indice de saturation des phases minérales susceptibles de précipiter en fonction de la température à partir des données initiales de l'eau de Champigneulle

D'après le calcul de l'indice de saturation réalisé par Phreeqc interactive, 26 composés sont susceptibles de se former, et 9 éléments sont hypothétiquement possibles de précipiter. La dolomite et la calcite sont les éléments les plus probables de précipiter, et donc fortement possibles de se former sur la surface d'échange de l'échangeur.

1.2.2 L'eau de mer issue du Muséum-Aquarium de la ville de Nancy

Une eau de mer sera aussi utilisée pour les essais expérimentaux. Cette eau est en provenance du Muséum-Aquarium de Nancy, prélevé au niveau du débordement des aquariums.

Nous vous rappelons que le calcul de l'indice de Langelier et de l'indice de Ryznar qui a été réalisé au chapitre II montre que la qualité d'eau mer d'Aquarium de Nancy révèle un fort pouvoir entartrant.

1.2.2.1 Composition initiale de l'eau

La composition de l'eau de mer utilisée pour les essais est présentée au tableau III.2.

Tableau III. 2. L'analyse initiale de l'eau de mer

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeur</i>
<i>pH</i>	7,8
<i>B (mg. L⁻¹)</i>	4,38
<i>Br (mg. L⁻¹)</i>	60,1
<i>Carbonate (mg. L⁻¹)</i>	41,45
<i>Ca²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	515,9
<i>K⁺ (mg. L⁻¹)</i>	410,9
<i>Na⁺ (mg. L⁻¹)</i>	9638,8
<i>S (mg. L⁻¹)</i>	850
<i>Mg²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	1560,6
<i>Si (mg. L⁻¹)</i>	0,0958
<i>Sr (mg. L⁻¹)</i>	9
<i>Fe²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	0,62
<i>χ (ms.cm⁻¹)</i>	86,9

1.2.2.2 Base de données

Vue la richesse de l'eau de mer en minéraux, surtout en Na⁺ et Mg²⁺, nous avons choisi la base de données Pitzer pour cette étude, puisqu'il est très fiable même pour les fortes forces ioniques. Le calcul des coefficients d'activité est non essentielle, puisque la convergence tend bien vers zéro.

1.2.2.3 Résultats et discussions

Les résultats de simulation pour l'eau de mer sont rassemblés dans les figures ci-dessous :

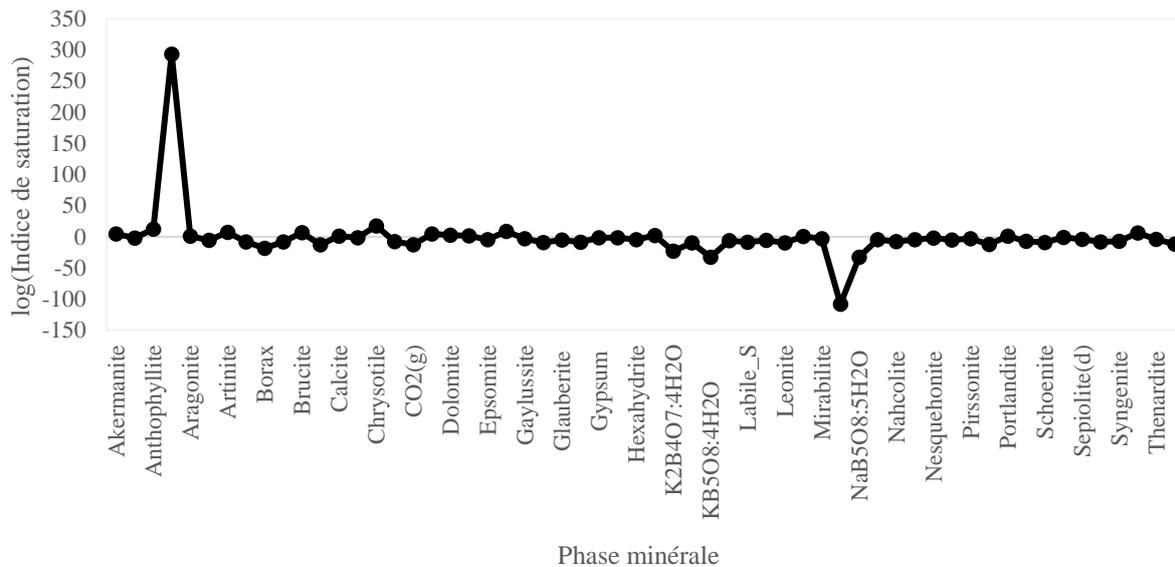


Figure III. 3. Représentation de log (SI) des constituants solides potentiels pour une température de 26 °C

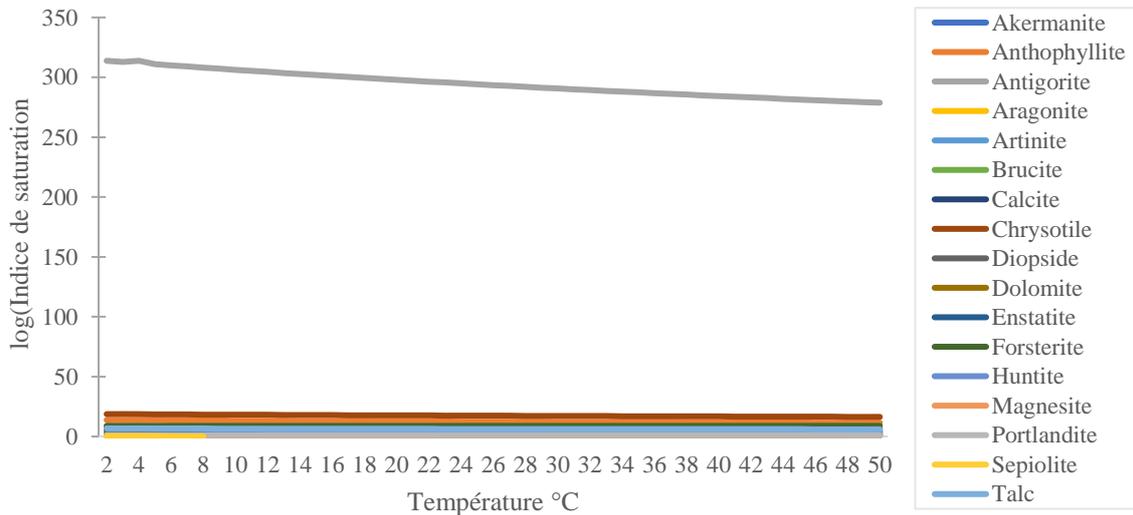


Figure III. 4. Variation de log (SI) des phases minérales susceptibles de précipiter en fonction de la température à partir des données initiales de l'eau de mer

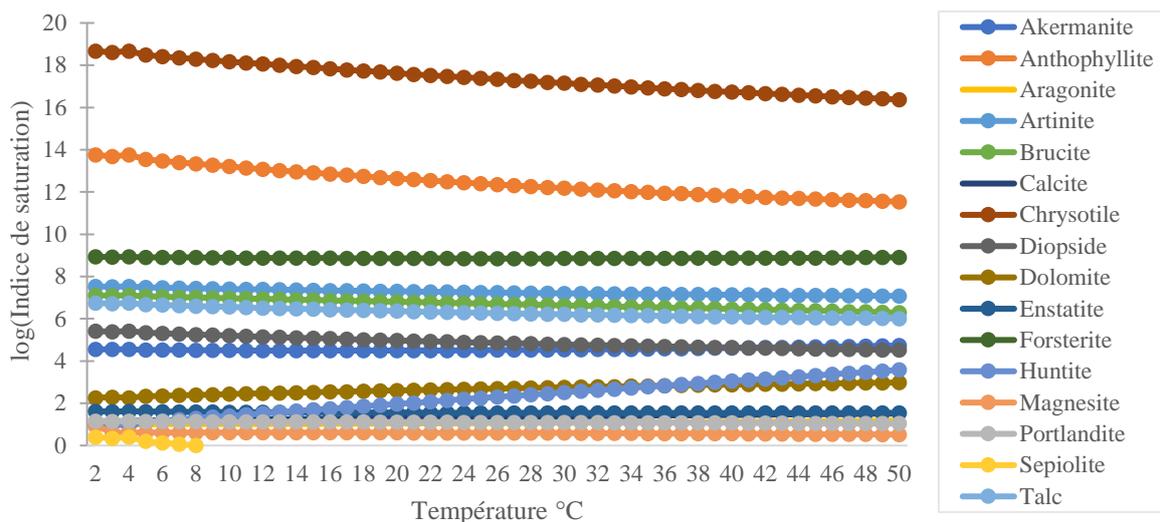


Figure III. 5. Détails de la figure 4 – résultats présentés pour $0 < \log(SI) < 20$

Le calcul de l'indice de saturation montre que 58 sont susceptibles de se former, et que 17 éléments sont hypothétiquement possibles de précipiter. L'antigorite $((Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4)$ sera le solide le plus fortement possible de se former sur les plaques de l'échangeur.

1.3 Modélisation géochimique : pour les essais industriels

1.3.1 L'eau d'un site industriel de la région lyonnaise

Cette modélisation géochimique a été réalisée pour des essais industriels réalisés dans le cadre du projet ExUS, afin d'identifier les phases minérales susceptibles de se former au sein d'un échangeur de grande dimension.

Avant toute simulation, nous vous rappelons que le calcul de l'indice de Langelier et de l'indice de Ryznar qui a été réalisé au chapitre II montre que la qualité d'eau du site industrielle de la région lyonnaise révèle un caractère faiblement entartrant. Les résultats de simulation à partir des données initiales de l'eau utilisée sont rassemblés dans les figures ci-dessous.

1.3.1.1 Caractérisation de l'eau

Les données initiales de l'eau du circuit de refroidissement (eau de nappe non traitée), sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III. 3. Paramètres physico-chimiques de l'eau de nappe (site lyonnais)

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeur</i>
<i>pH</i>	7,76
<i>Carbonate (mg. L⁻¹)</i>	157
<i>K⁺ (mg. L⁻¹)</i>	1,8
<i>Ca²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	57,3
<i>Na⁺ (mg. L⁻¹)</i>	6,6
<i>S (mg. L⁻¹)</i>	35
<i>Si (mg. L⁻¹)</i>	5,1
<i>P (mg. L⁻¹)</i>	0,0046
<i>Mg²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	4,7

1.3.1.2 Base de données

L'eau de refroidissement est non traitée. De ce fait, nous avons choisi le modèle de Pitzer pour cette simulation, qui fonctionne sur une large gamme de force ionique. Dans notre cas, la calibration du modèle à partir du calcul des coefficients d'activité est non essentielle, puisque la concentration des minéraux dans l'eau de nappe est faible, et la convergence tend donc vers zéro.

1.3.1.3 Résultats et discussions

Les résultats de simulation à partir des données initiales de l'eau de nappe sont rassemblés dans les figures III.6, III.7 et III.8. La figure III.6 présente le calcul des indices de saturation *SI* des différents solides contenus dans la base de données, et qui peuvent se former. Si l'indice de saturation d'un composant est supérieur à 1, soit $\log(SI) > 0$, alors ce dernier peut thermodynamiquement précipiter.

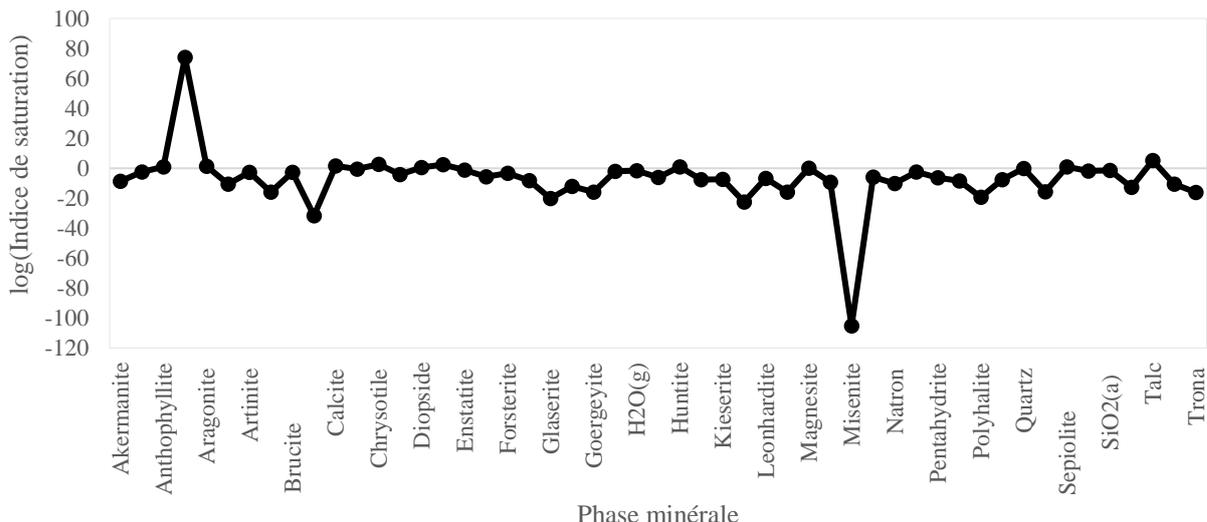


Figure III. 6. Représentation de log (SI) des constituants solides potentiels pour une température de 20 °C

D'après les résultats illustrés dans la figure III.6, il apparaît que 51 éléments sont susceptibles de se former. Une autre simulation a été réalisée uniquement pour les phases minérales ayant un indice de saturation positif dans la gamme de température de fonctionnement de l'échangeur de ce site industriel. Les résultats obtenus sont rassemblés ci -dessous :

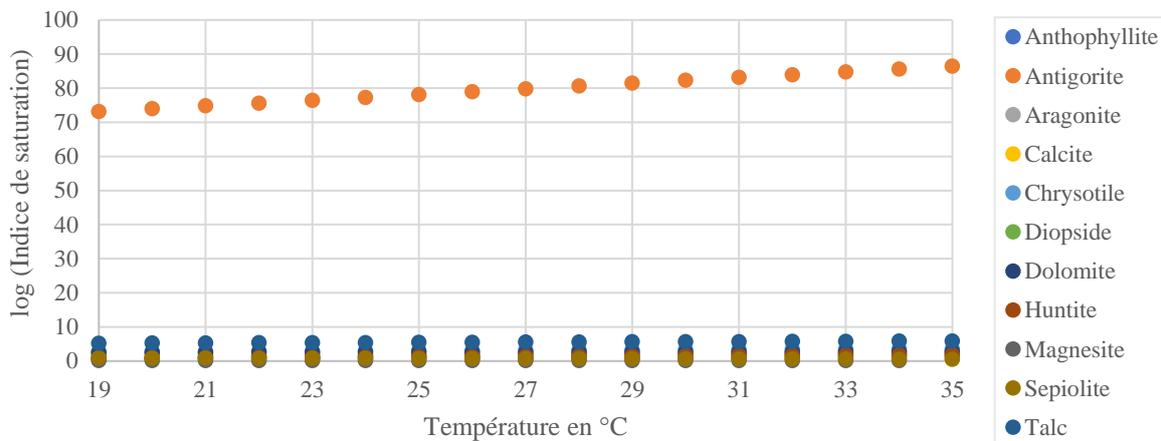


Figure III. 7. La variation du logarithme de l'indice de saturation des phases minérales susceptible de précipiter pour un intervalle de température de 19 à 35 °C

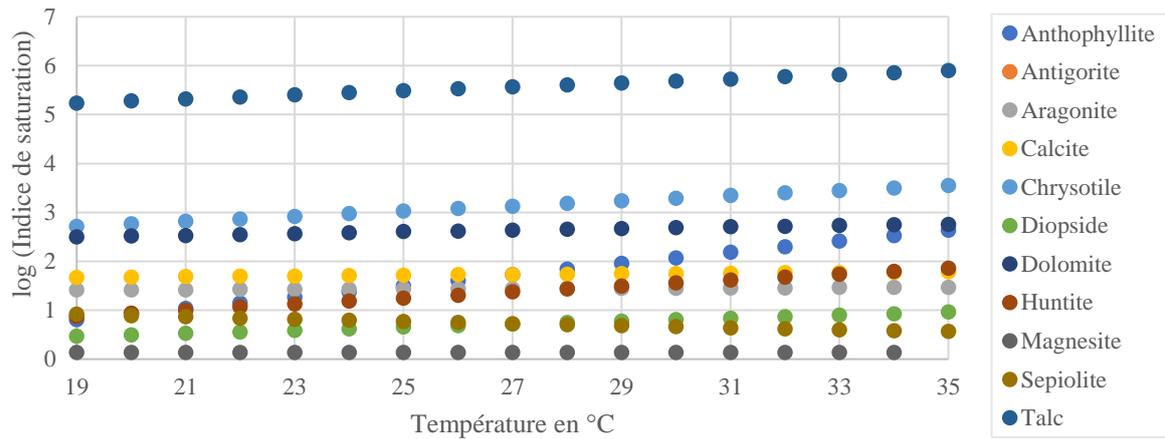


Figure III. 8. Détails de la figure III. 7 – résultats présentés pour $0 < \log(SI) < 7$

D’après l’analyse des figures III.7 et III.8, III.11 éléments sont hypothétiquement possibles de précipiter. L’antigorite présente le potentiel de précipitation le plus fort.

1.3.1.4 Concentrations initiales doublées

Puisque les concentrations en ions peuvent varier en fonction du temps, une nouvelle simulation a été réalisée sur les données du tableau III.3, mais avec des concentrations doublées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure III.9.

Tableau III. 4. Paramètres physico-chimiques de l’eau – concentrations doublées

<i>Grandeurs</i>	<i>Valeur</i>
<i>pH</i>	7,76
<i>Carbonate (mg. L⁻¹)</i>	314,6
<i>K⁺ (mg. L⁻¹)</i>	3,6
<i>Ca²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	114,6
<i>Na⁺ (mg. L⁻¹)</i>	13,2
<i>S (mg. L⁻¹)</i>	70
<i>Si (mg. L⁻¹)</i>	10,2
<i>P (mg. L⁻¹)</i>	0,0092
<i>Mg²⁺ (mg. L⁻¹)</i>	9,4

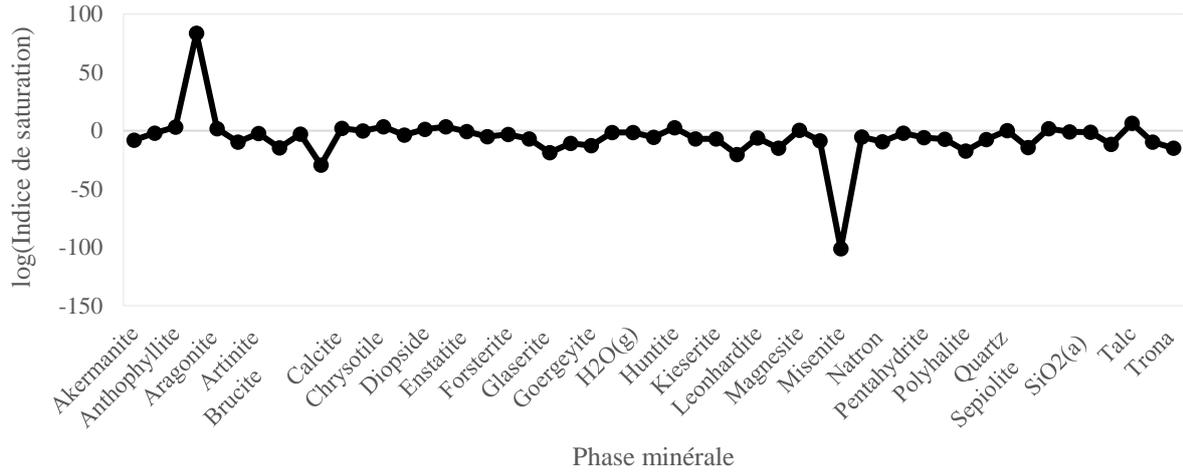


Figure III. 9. Les phases minérales susceptibles de se former à partir des concentrations initiales doublées d'eau de nappe du site lyonnais pour une température 20 °C

D'après le calcul des indices de saturation SI des différents solides, 51 éléments sont hypothétiquement possibles de se former, ce sont les mêmes phases minérales que précédemment.

La figure III.10 détaille les composés dont $\log(SI) > 0$, soit les phases solides pouvant se former à 20 °C. En doublant les concentrations initiales, une seule phase cristalline supplémentaire peut apparaître, l'antigorite reste toujours en premier plan.

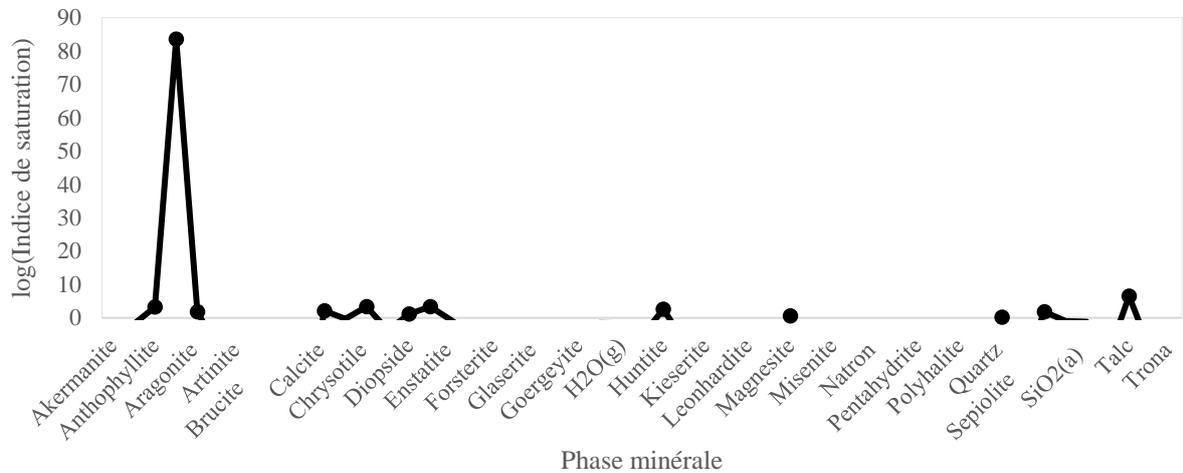


Figure III. 10. Les phases minérales susceptibles de se former à partir des concentrations initiales doublées d'eau de nappe du site lyonnais pour une température de 20 °C

1.3.2 L'eau d'un site industriel de la région lorraine

Les concentrations en ions de l'eau de la rivière utilisé dans le circuit de refroidissement ne sont pas connues pour le moment. De ce fait, nous ne pouvons pas réaliser de prédiction thermodynamique.

2 Modélisation COMSOL Multiphysique

COMSOL Multiphysique est un logiciel de simulation numérique qui peut simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie en même temps. Dans cette étude, nous avons utilisé deux versions de COMSOL, la version 5.6 et 6.0.

2.1 Identification des zones sensibles à la formation du tartre minéral

Il est difficile d'obtenir des informations détaillées sur les caractéristiques de thermo-fluidique interne entre deux plaques d'un échangeur de chaleur pendant son fonctionnement. Dans certains cas, notamment pour les échangeurs de chaleur non démontables, cela semble impossible. La simulation numérique est une méthode qui permet d'accéder à des informations détaillées en tout point du cas étudié (Kaiqiang Zhang et al. 2018). En 2022, GSM Martins et al. ont réalisé une étude sur l'analyse structurelle des échangeurs de chaleur à plaques et joints. Les auteurs ont analysé les plaques de l'échangeur numériquement en utilisant le module Static Structural proposé par ANSYS 18. Expérimentalement, ils ont utilisé des jauges de contrainte triaxiale pour étudier les contraintes mécaniques et les zones de distribution de chaleur. Selon une même approche, Alireza Jafari et al. ont étudié expérimentalement et numériquement des échangeurs de chaleur à plaques brasées pour identifier les caractéristiques de thermo-fluidique de l'échangeur (Jafari, Sadeghianjahromi, and Wang 2022).

En se basant sur cette même approche, le logiciel COMSOL Multiphysique version 6.0 a été utilisé afin de positionner au mieux le transducteur ultrasonique, par une comparaison entre une modélisation numérique et une étude expérimentale.

En effet, pour viser la meilleure position du système ultrasonique, il est important d'identifier les zones les plus sensibles au dépôt de carbonate de calcium. De ce fait, la surface d'une plaque entartrée a été analysée avec un microscope numérique 3D. Les zones de dépôt préférentiel ont été identifiées et la fraction de la surface occupée par le carbonate de calcium a été déterminée. En outre, une modélisation avec le module de transfert de chaleur de COMSOL Multiphysique a été réalisée pour détecter les zones sensibles à la température et au flux de fluide. La modélisation est validée à l'aide de données expérimentales provenant d'une plaque à l'échelle, et analysée avec un microscope 3D. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a encore été publiée décrivant une approche générale utilisant la modélisation numérique et l'analyse au microscope numérique 3D d'une plaque entartrée pour étudier la distribution des dépôts et détecter les zones susceptibles de former préférentiellement des dépôts.

2.1.1 Création des modèles

L'une des premières étapes de la construction d'une étude de modélisation consiste à créer une géométrie 3D. La plaque utilisée dans cette étude, est une plaque d'un échangeur de chaleur à plaques et joints de la gamme BSA de Barriquand Technologies Thermiques. Cette plaque présente des ouvertures circulaires à leurs angles comme le montre la figure III.12. Une fois les plaques assemblées,

ces ouvertures forment des canaux de circulation pour les fluides. Des joints de nitrile, clipsés et non collés entre chaque plaque, assurent l'étanchéité lors de l'assemblage et autorisent ou interdisent l'écoulement des fluides entre celles-ci.

Tableau III. 5. Les caractéristiques dimensionnelles de la plaque

<i>Les dimensions</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Composition</i>	Acier 316
<i>Epaisseur</i>	0,5 mm
<i>Joint</i>	Nitrile
<i>Largeur</i>	139 mm
<i>Hauteur</i>	0,5 mm
<i>Longueur</i>	450 mm
<i>Cannelures</i>	Forme obtuse
<i>L'angle des cannelures</i>	60°

Dans le cas présent, il ne sera pas possible de construire manuellement la géométrie d'une plaque d'un échangeur de chaleur à plaques et à joints, vu la complexité de l'état de surface et la non disponibilité ni de plan 2D, ni de plan 3D.

Un balayage 2D par assemblage d'images avec un microscope numérique 3D permet de récupérer la géométrie avec une précision satisfaisante, après une transformation des données de l'image en un nuage de points au format matriciel, puis une transformation en coordonnées X, Y, Z. L'ensemble des modèles permet de reconstruire une géométrie 3D de la plaque.

Le microscope numérique 3D Keyence VHX7000 a été utilisé dans cette étude, pour capter des images à haute résolution de la surface externe de la plaque à travers un scan de faible grossissement ($\times 20$) par l'utilisation de la camera VHX-702 et l'objectif VH-Z00, en passant par une méthode de composition en profondeur et d'assemblage d'images à faible grossissement. Le choix de l'objectif et du grossissement est basé sur l'obtention des fichiers de sortie le moins lourd possible et la volonté de scanner le maximum possible de surface. Le grossissement $A_{\times 20}$ donne un calibrage du pixel autour de $5,229 \mu\text{m}$.

Le fichier de sortie de l'extension Keyence (fichier .CSV) est non importable par les logiciels de construction de géométrie. De ce fait, une application a été créée spécifiquement pour cette étude, qui nous permet de transformer les données format matrice (Z) en coordonnées X,Y,Z.

Par la suite, le logiciel PolyWorks/Modeler^{MC} a été utilisé. Il s'agit d'un logiciel de rétro-ingénierie qui permet d'extraire des entités CAO optimales/courbes, surfaces, esquisses paramétriques, entités prismatiques à partir des modèles polygonaux de pièces numérisées. Les techniques utilisées pour cette

étude peuvent être généralisées de plusieurs manières et appliquées pour récupérer par la suite la géométrie en format STL ou bien STEP de structures de plus en plus complexes.

La description du processus détaillé de rétro-ingénierie pour obtenir un modèle polygonal a été rédigé sous forme de publication.

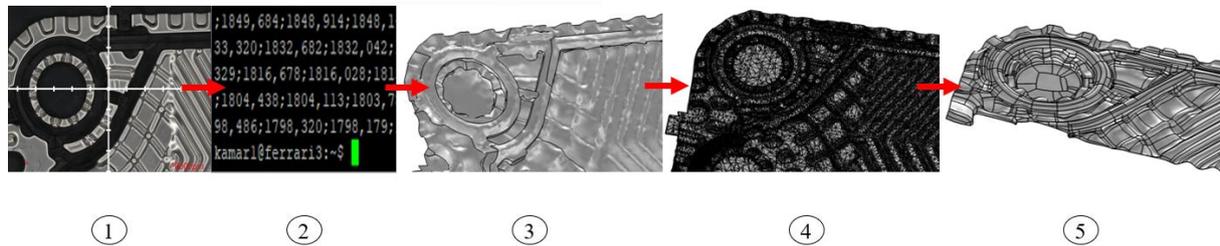


Figure III. 11. Les principales étapes suivies pour la récupération de la géométrie de la plaque en format CAO

La géométrie finale de la plaque et du joint récupérée par le scan au microscope numérique 3D est illustrée dans la figure ci-dessous.

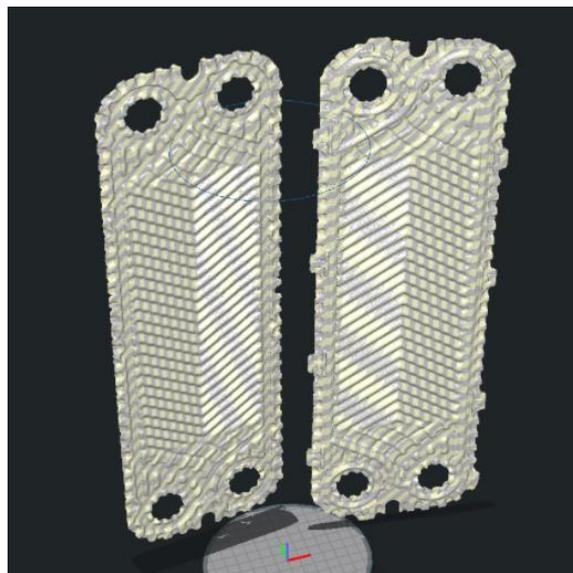


Figure III. 12. Scan de la plaque de l'échangeur

Compte tenu de la précision et de la taille du fichier associé, le logiciel COMSOL ne peut malheureusement pas être exécuté. Afin d'envisager la modélisation, deux géométries simplifiées sont proposées et réparties sur deux modèles dans COMSOL Multiphysique version 5.6. Une géométrie représente la plaque dans un rectangle de même taille que la plaque réelle, avec quatre trous qui correspondent à l'entrée et à la sortie des fluides. L'autre géométrie représente une coupe longitudinale de la plaque.

2.1.1.1 Modèle 1

Ce modèle, qui affiche des fonctionnalités de transfert de chaleur et de fluide, a été utilisé pour déterminer la répartition de température sur l'ensemble de la plaque. Cela permettra d'appréhender la répartition du calcaire à l'intérieur de l'échangeur.

Deux plaques simples ont été modélisées sous COMSOL, avec un espacement de 6 mm entre chaque plaque. Cela représente une chambre de circulation du fluide froid, qui échange de la chaleur à travers les plaques.

Dans le cas présent, nous avons étudié les phénomènes de transfert de chaleur et d'écoulement de fluide entre deux plaques, ce qui correspond au compartiment froid de l'échangeur. Il est aussi possible de modéliser les joints en utilisant l'approche de Nascimento et al. (Martins et al. 2022). Toutefois, pour limiter le temps de calcul, la géométrie de la plaque a été désignée sans joints, comme le montre la figure III.13 :

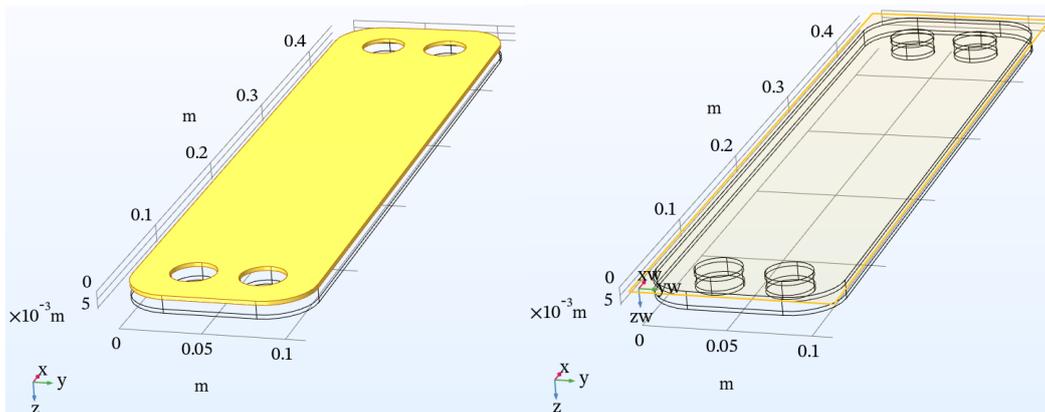


Figure III. 13. Géométrie simplifiée 3D de la plaque

Notons que le maillage appliqué sur la géométrie est un maillage contrôlé par la physique. Ce type de maillage permet de résoudre correctement les équations du modèle et d'éviter les problèmes de convergence. Les conditions de ce modèle sont les mêmes en réalité, l'écoulement est laminaire, avec une température d'entrée pour le fluide froid de 20 °C, et pour fluide chaud de 50 °C.

2.1.1.2 Modèle 2

Ce modèle met l'accent sur le transfert de chaleur dans l'empilement de deux plaques sinusoïdales plissées l'une sur l'autre tout en laissant un espace entre elles où circule l'eau du compartiment froid. Deux physiques sont appliquées sur la géométrie de ce modèle : le transfert de chaleur et le régime laminaire.

La géométrie 2D a été définie sous COMSOL Multiphysique version 5.6. Elle contient l'empilement des cannelures, de hauteur 2 mm et de longueur 260 mm, avec un espace entre les plaques de 6 mm, comme représenté sur la figure III.14 :

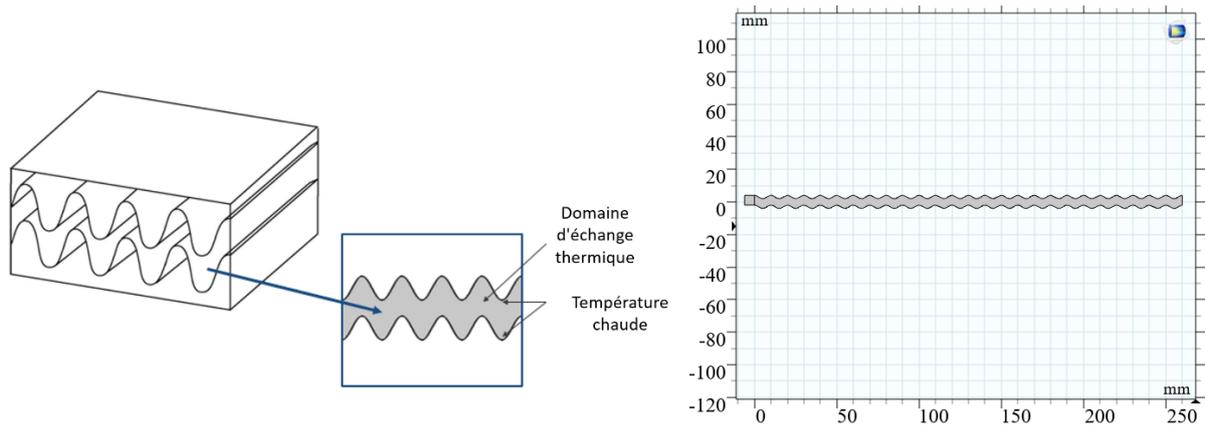


Figure III. 14. Géométrie 2D de l'empilement de deux plaques

2.1.2 Résultats et discussion

La modélisation sous COMSOL révèle que la température interne du fluide est non homogène, comme le montre les figures III.15, III.16 et III.17. À l'entrée côté fluide froid, la température est de 20°C. Elle augmente au fur et à mesure jusqu'à dépasser 40 °C à la sortie.

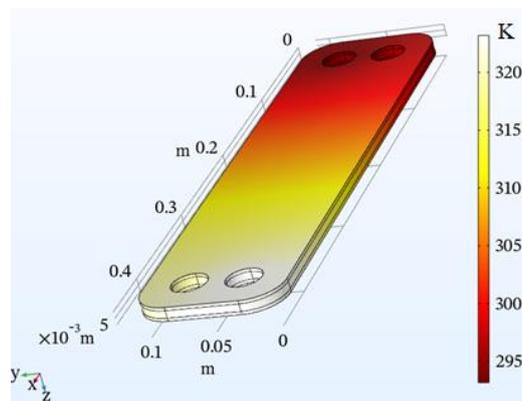


Figure III. 15. Répartition de température au long de la plaque

Parmi les caractéristiques de l'étude intégrée à COMSOL Multiphysique, la température du gobelet mélangeur à la sortie peut être calculée par l'expression suivante :

$$T = \frac{\int_{\text{out}} \rho C_p T(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})}{\int_{\text{out}} \rho C_p (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})} \approx 43 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{III.4})$$

Avec,

C_p : La capacité thermique massique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ρ : La densité en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

T : La température en $^\circ\text{C}$

\mathbf{u} : La vitesse du fluide en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

\mathbf{n} : Le vecteur unitaire.

Les prédictions de température sont représentées dans la figure suivante :

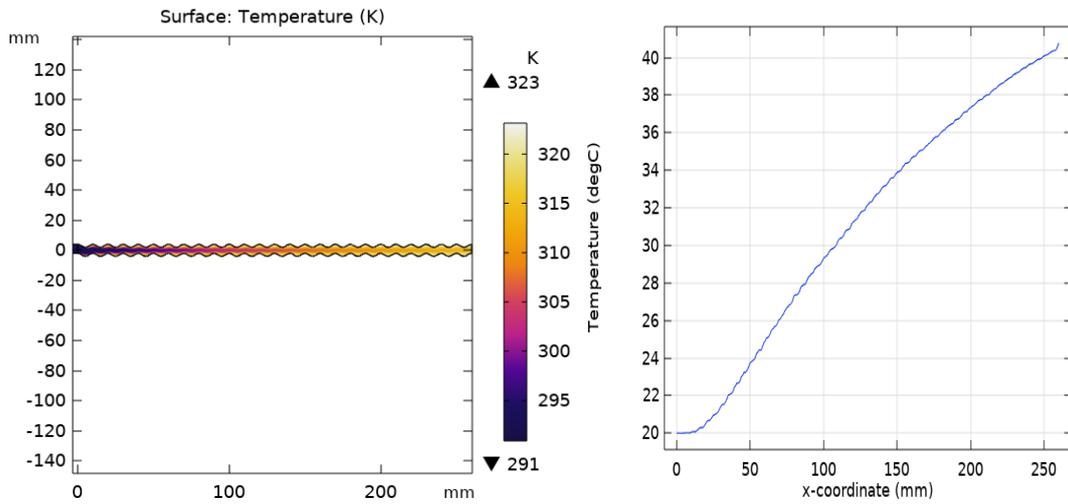


Figure III. 16. Cartographie et profil de température le long de l'empilement des deux plaques

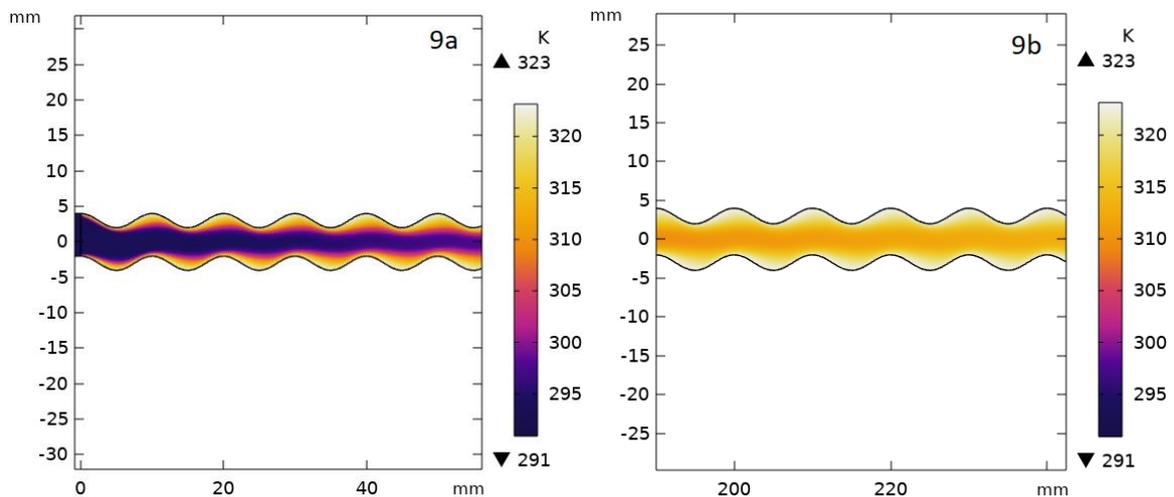


Figure III. 17. Profils de température à l'entrée (9a) et à la sortie (9b) du compartiment froid (zoom de la figure 16)

En étudiant le profil hydrodynamique généré par COMSOL sur le premier modèle, la vitesse du fluide s'avère homogène le long de la plaque. Par contre, à un dx donné, on constate la présence de zones de vitesses très faibles, comme le montre la figure III.18. Les lignes de courant indiquent que les champs de vitesses sont non homogènes, le fluide est quasi-stagnant à l'intérieur des cannelures, et il circule à une vitesse de l'ordre de $14 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ au centre de l'espace entre les deux plaques. Ceci est propice au tartre de se former au contact de la surface chaude à dx donné, et favorise notamment la formation de sels ayant une solubilité inverse.

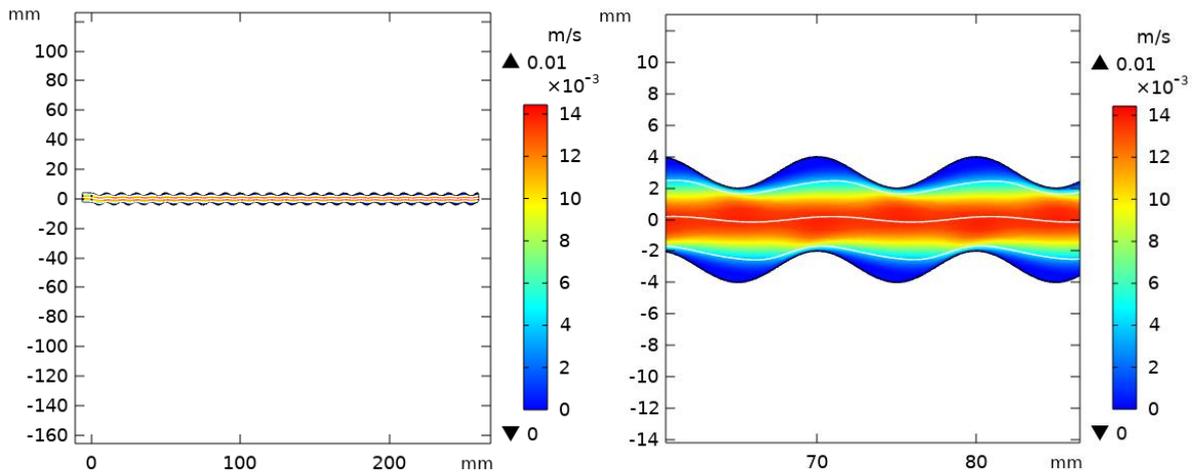


Figure III. 18. Champ de vitesses du fluide dans l'espace entre deux plaques

2.1.3 Positionnement du système ultrasonique

Un examen complet d'une plaque entartrée a été effectué à l'aide d'un microscope numérique 3D. L'analyse des plaques a montré que la hauteur du dépôt à la sortie côté fluide froid était la plus importante. De même, l'analyse de la fraction de surface par ciblage montre que 62% de la surface était recouverte de cristaux à l'entrée côté fluide froid en haut de l'échangeur. A la sortie du même compartiment, 78% de la surface était recouverte de cristaux.

La comparaison entre la modélisation avec COMSOL Multiphysique et le scan des plaques au microscope numérique 3D montre que les résultats sont cohérents. Afin de viser la meilleure inhibition de la formation de carbonate de calcium à l'intérieur de l'échangeur de chaleur, il est nécessaire de placer le système à ultrasons à la sortie du fluide froid, dans notre cas dans la partie basse de l'échangeur, comme indiqué sur la figure ci-dessous :

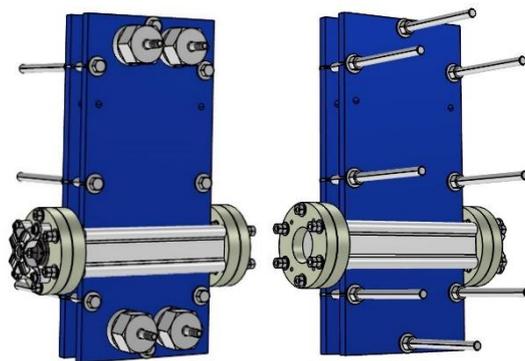


Figure III. 19. Emplacement du transducteur ultrasonique après l'analyse des zones sensibles à la formation du calcaire

2.2 Analyse de la répartition des ondes ultrasoniques dans l'échangeur

Le pack COMSOL Multiphysique et module acoustique ont été utilisés pour étudier la répartition des ondes ultrasoniques dans l'ensemble de l'échangeur, fluides et plaques métalliques, au cours de son fonctionnement.

2.2.1 Création des modèles

La propagation d'ondes ultrasonores dans l'échangeur thermique à plaques et joints est recherchée, en prenant en compte l'interaction bidirectionnelle avec l'écoulement et la température, sur une géométrie globale fournie par la société Barriquand. Cette géométrie comporte l'ensemble des pièces de l'échangeur à l'exception de la géométrie interne des plaques.

Simuler l'ensemble est possible, mais mérite une approche progressive afin de bien identifier les difficultés de chaque étape et les hypothèses mises en jeu. Pour cela, les questions suivantes ont été traitées en particulier :

- Quels éléments peuvent être négligés dans la géométrie ?
- L'écoulement influence-t-il le champ acoustique ?
- Le champ acoustique crée-t-il un mouvement ?
- Le changement de température modifie-t-il l'écoulement et/ou le champ acoustique ?
- Le dispositif piézoélectrique doit-il être représenté ?

Dans cette étude, l'option de « *l'acoustique convectée* » du module acoustique a été utilisée pour analyser l'influence de l'écoulement sur le champ acoustique. L'option « *acoustique non linéaire* » a été retenue pour identifier le mouvement créé par le champ acoustique. L'effet de la température sur la dispersion des ondes ultrasoniques n'a pas été considéré.

En ce qui concerne l'élément piézoélectrique, il est uniquement représenté par son emplacement sur l'échangeur et une tension sur l'interface de la pièce intermédiaire, son emplacement réel.

Afin de répondre à l'ensemble des questions posées, une étude a été programmée avec COMSOL Multiphysique, en modélisant les phénomènes acoustiques, mécanique et thermique. Afin de faciliter l'étude, la même géométrie a été envisagée, avec un assemblage de 10 plaques qui représentent 5 compartiments froids avec une température d'entrée de 20 °C, et 5 compartiments chauds avec une température d'entrée de 50 °C.

2.2.2 Résultats et discussions

Le transducteur piézoélectrique est appliqué directement sur l'interface d'une pièce intermédiaire qui assure le contact avec l'ensemble des plaques. L'effet du transducteur est importé directement des bibliothèques de COMSOL.

La réponse en fréquence est présentée sous forme de trois types de résultats : les effets des ondes acoustiques sur la pression acoustique totale (métal et fluide), sur les iso-surfaces de pression acoustique, et sur le déplacement de la plaque cause de la vibration acoustique.

Pour bien présenter l'ensemble des résultats obtenus, une décomposition de l'étude en fonction de la fréquence pour acoustique et mécanique, aspect vibratoire seul et fonction du couplage

acoustique/mécanique, et pour l'influence de l'acoustique sur l'écoulement a été réalisée. Une autre décomposition de l'étude en fonction de la puissance met en évidence l'influence de l'acoustique sur l'écoulement via les niveaux iso-surfaces de la pression acoustique dans le fluide.

L'ensemble des résultats obtenus sont représentés ci-dessous. Chaque résultat est présenté dans deux figures, afin de présenter les deux faces de l'échangeur.

2.2.2.1 Mode mono-fréquence

2.2.2.1.1 Fréquence 27 kHz - Puissance fixe

Quand des ondes ultrasoniques d'une fréquence 27 kHz à puissance moyenne (15 W) sont appliqués sur l'échangeur, une différence de pression par rapport à la pression atmosphérique est créée dans l'ensemble de l'échangeur. Ce $\Delta P_{\text{Acoustique}}$ est non homogène, de l'ordre de 12×10^5 Pa. Le couplage acoustique-mécanique permet d'observer les niveaux de pression acoustique dans l'ensemble de l'échangeur rempli avec de l'eau, comme le montre la figure suivante :

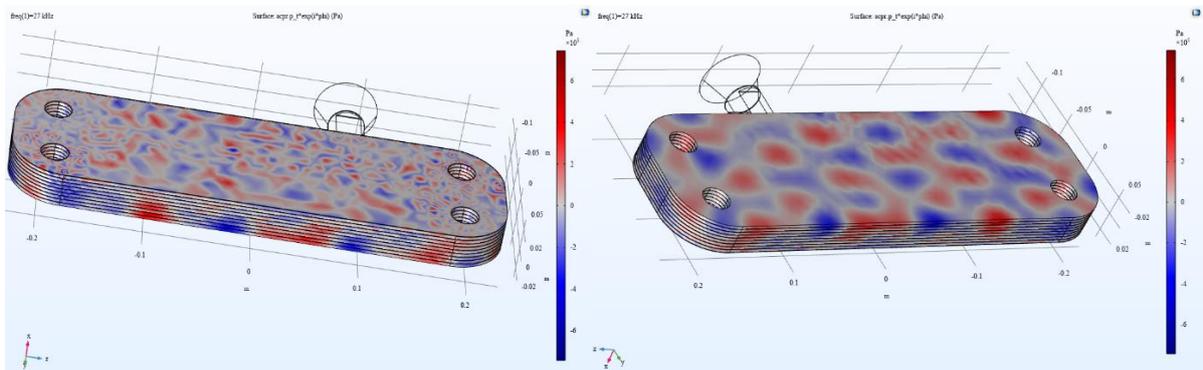


Figure III. 20. Variation de la pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 27 kHz-15 W

La même approche est réalisée pour déterminer la variation de $\Delta P_{\text{Acoustique}}$ dans le liquide. La variation de pression est non homogène dans l'ensemble des compartiments de l'échangeur. L'influence de l'acoustique sur l'écoulement et l'échange de chaleur est observée via les lignes iso-surfaces de pression acoustique, comme illustré dans la figure suivante :

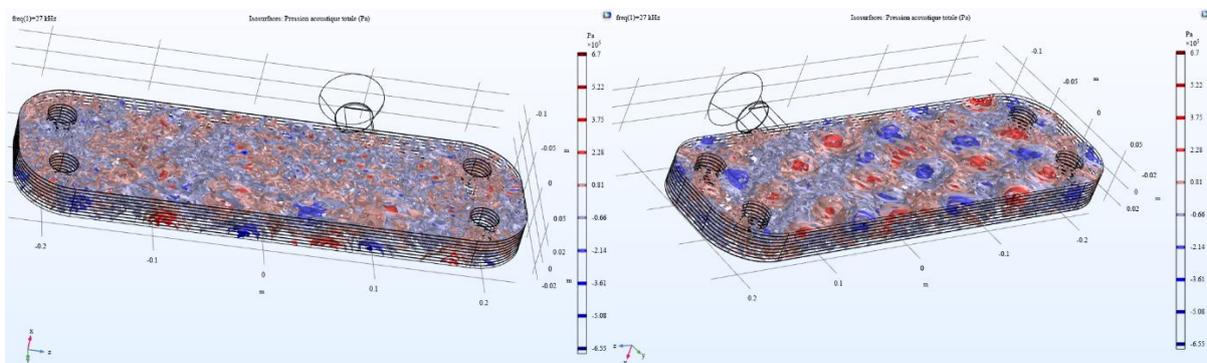


Figure III. 21. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 27kHz-15 W

L'option acoustique et mécanique de COMSOL, avec l'aspect vibratoire seul, permet d'observer le degré de vibration de la plaque. L'application d'une fréquence de 27 kHz avec une puissance de 15 W génère des vibrations de la plaque de l'ordre de 10×10^{-6} m d'une manière plutôt homogène. Le résultat obtenu est illustré dans la figure suivante :

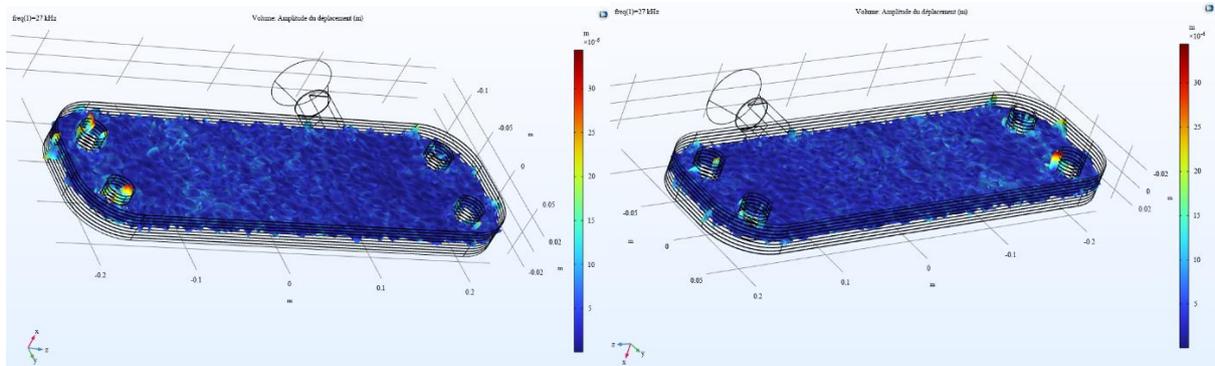


Figure III. 22. Déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 27 kHz-15 W

2.2.2.1.2 Fréquence 45 kHz - Puissance fixe

L'étude précédente a été réévaluée pour une fréquence 27 kHz. En appliquant une fréquence de 45 kHz, la variation de la pression acoustique reste non homogène, mais s'avère plus faible, de l'ordre de 6×10^5 Pa au lieu de 12×10^5 Pa. La figure suivante affiche les niveaux de pression acoustique dans l'ensemble d'échangeur.

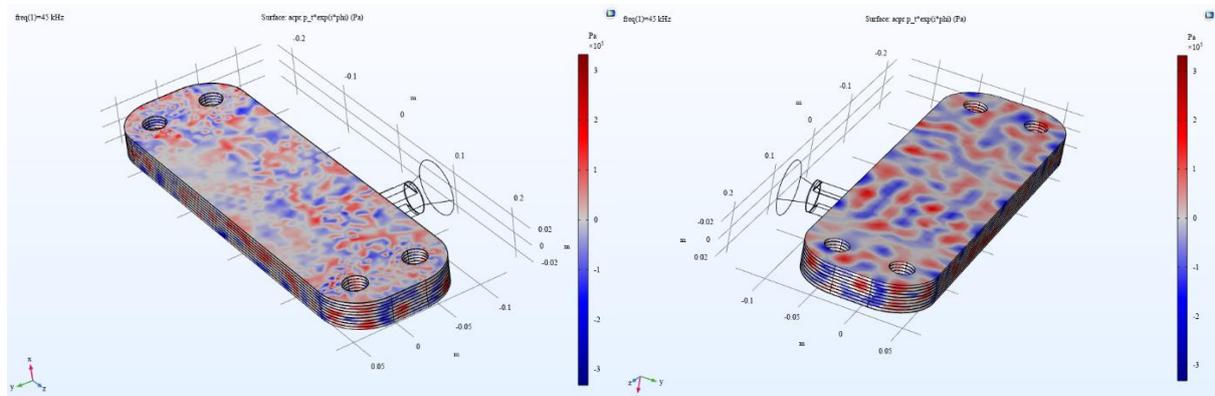


Figure III. 23. Variation de pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 45 kHz-15W

Les mêmes observations sont réalisées pour les lignes iso-surfaces de la pression acoustique dans le fluide comme représentées dans la figure III.24.

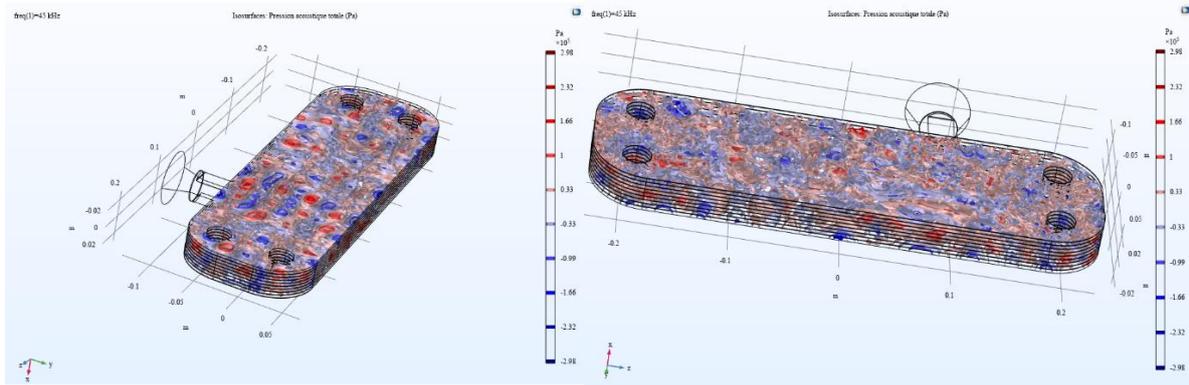


Figure III. 24. Iso-surfaces de la pression acoustique (Pa), fréquence d'étude 45 kHz-15 W

La fréquence 45 kHz provoque une vibration de la plaque de l'ordre 10^{-6} m. Cette vibration est beaucoup plus faible que pour le transducteur 27 kHz, comme le montre la figure III.25.

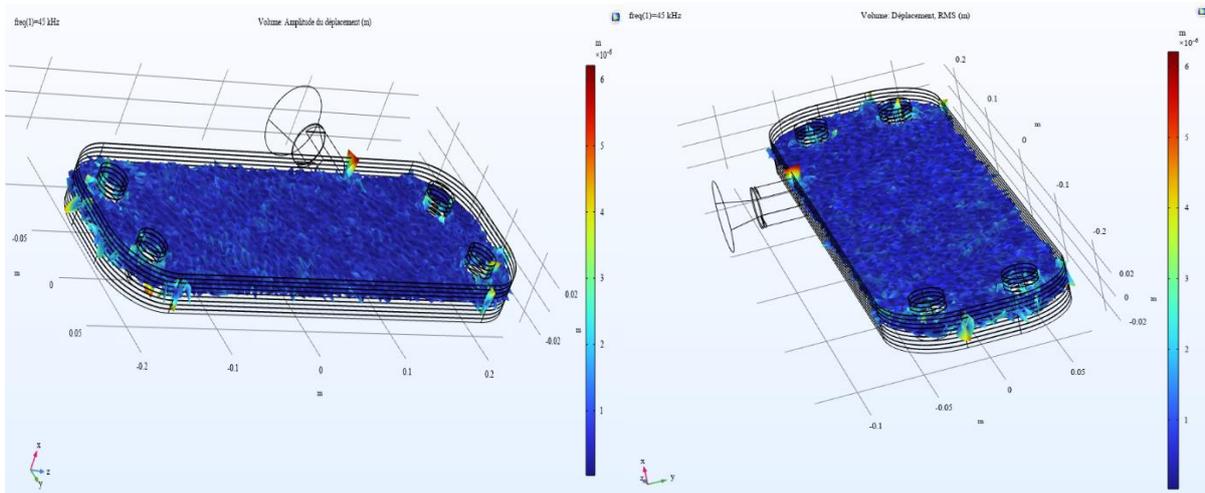


Figure III. 25. Déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 45 kHz-15 W

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une différence remarquable entre la dispersion des ondes ultrasoniques pour les deux fréquences testées, notamment dans les graphes d'iso-surface de la pression acoustique. De plus, la variation de puissance a un effet direct sur le degré de vibration de la plaque et sur la création des domaines de pression au niveau de la plaque. Pour confirmer ces résultats, nous avons testé la puissance de 500 W pour les deux fréquences, les résultats obtenus sont illustrés dans les figures ci-dessous :

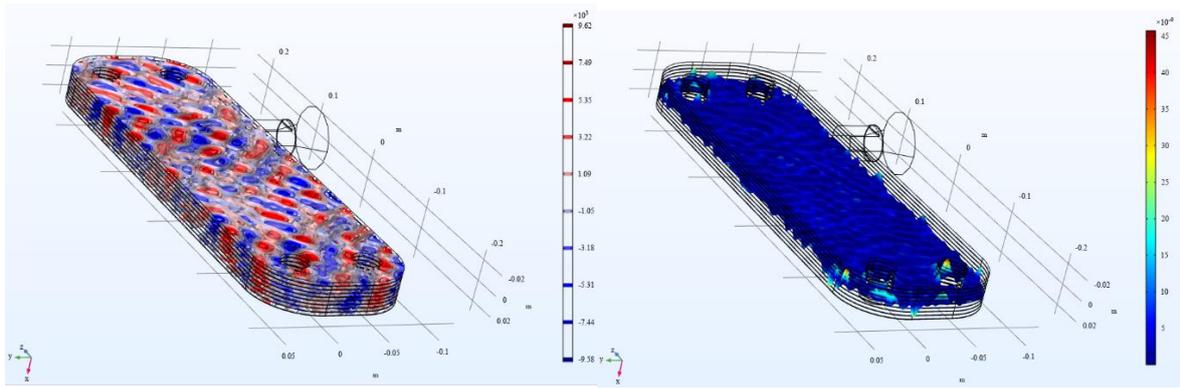


Figure III. 26. à gauche : iso-surfaces de pression acoustique (Pa) ; à droite : déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 45 kHz, puissance 500 W

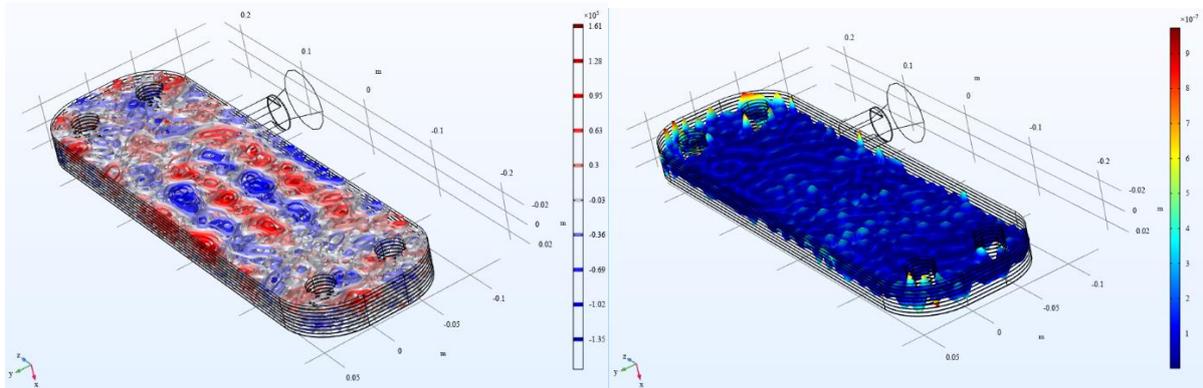


Figure III. 27. à gauche : iso-surfaces de pression acoustique (Pa) ; à droite : déplacement de la plaque (m), fréquence d'étude 28 kHz, puissance 500 W

Les résultats obtenus avec une puissance de 500W montrent une bonne dispersion des ondes ultrasoniques dans l'ensemble des plaques en présence du transducteur 45 kHz. Le degré de déplacement de la plaque est aussi plus homogène pour la fréquence de 45 kHz. Toutefois, il reste plus faible que pour la fréquence de 27 kHz.

2.2.2.1.3 Fréquence 27 kHz - Puissance variable

Comme annoncé précédemment, une autre étude a été réalisée pour identifier les variations des iso-surfaces de la pression acoustique au niveau du fluide en fonction de la puissance imposée au transducteur.

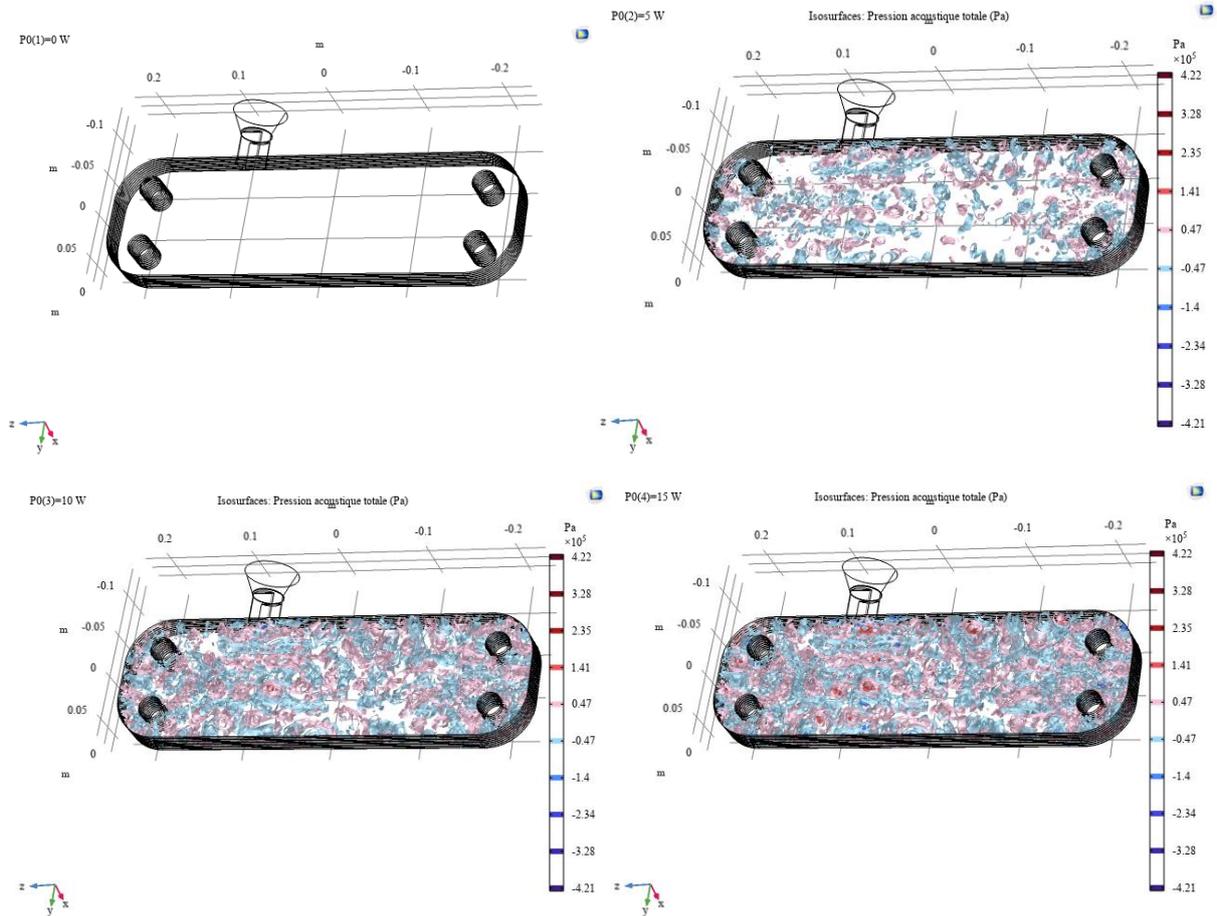
Pour imposer une puissance plutôt qu'une vitesse d'excitation du système, une équation globale a été ajoutée au modèle. La puissance mécanique pourrait s'exprimer comme l'intégrale surfacique de la contrainte normale multipliée par la vitesse. Cela revient donc à ajouter l'équation suivante au modèle, avec σ_{yy} la contrainte normale, v_0 la vitesse d'excitation qui est une inconnue supplémentaire et P_0 la puissance voulue :

$$\iint \sigma_{yy} v_0 dS = P_0 \quad (\text{III.5})$$

Ce qui correspond à :

$$\text{Amplitude de vitesse} \times \text{Contrainte mécanique} = \text{Puissance} \quad (\text{III.6})$$

Sept puissances ont été testées sur les deux transducteurs, l'ensemble des résultats obtenus est représenté sur les figures ci-dessous :



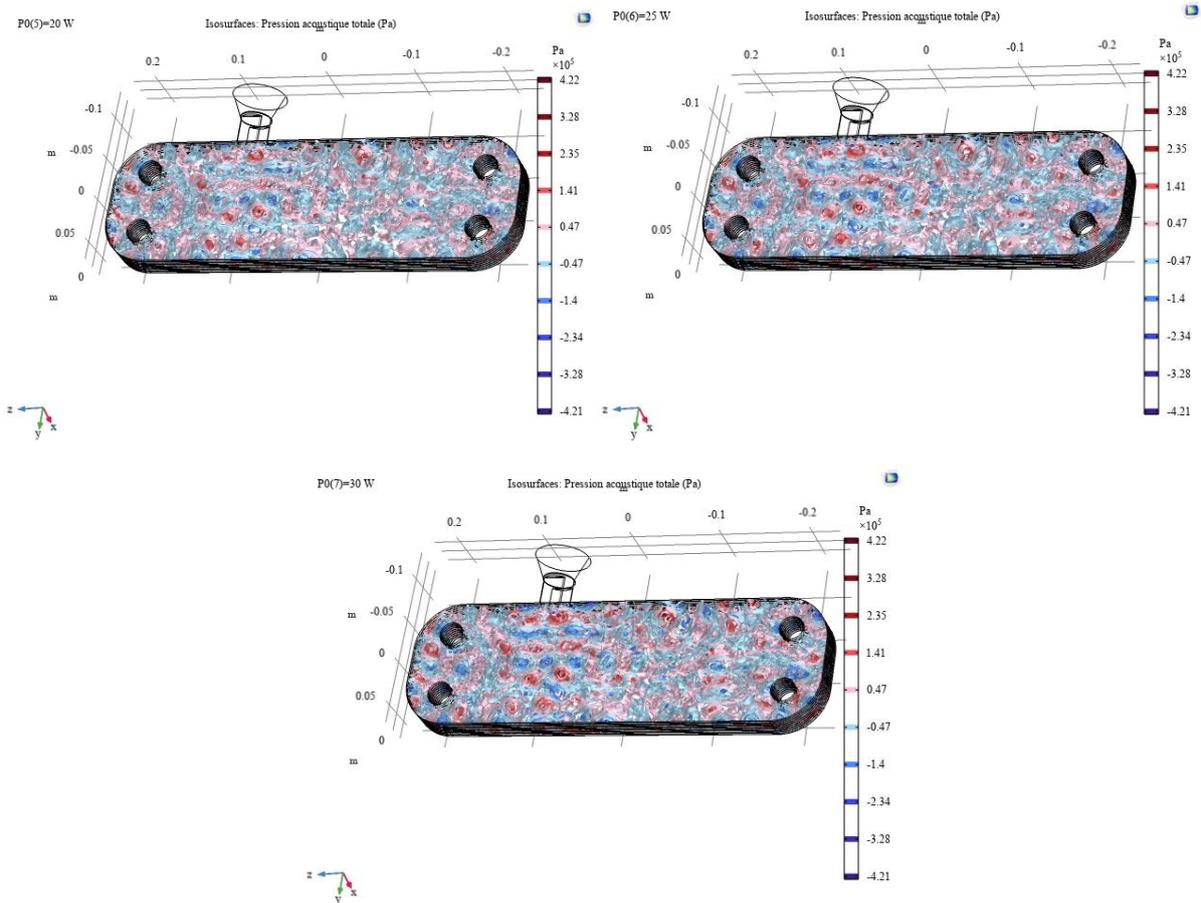


Figure III. 28. Distribution de pression acoustique du fluide (Pa) en fonction de la puissance pour le transducteur 27 kHz
 Les résultats obtenus montrent que plus la puissance ultrasonore augmente, plus la variation de la pression acoustique augmente, et se propage mieux dans le fluide.

2.2.2.1.4 Fréquence 45 kHz - Puissance variable

L'étude précédente de la variation de la puissance ultrasonore a été refaite pour une fréquence 45 kHz. L'ensemble des résultats obtenus sont représentés ci-dessous :

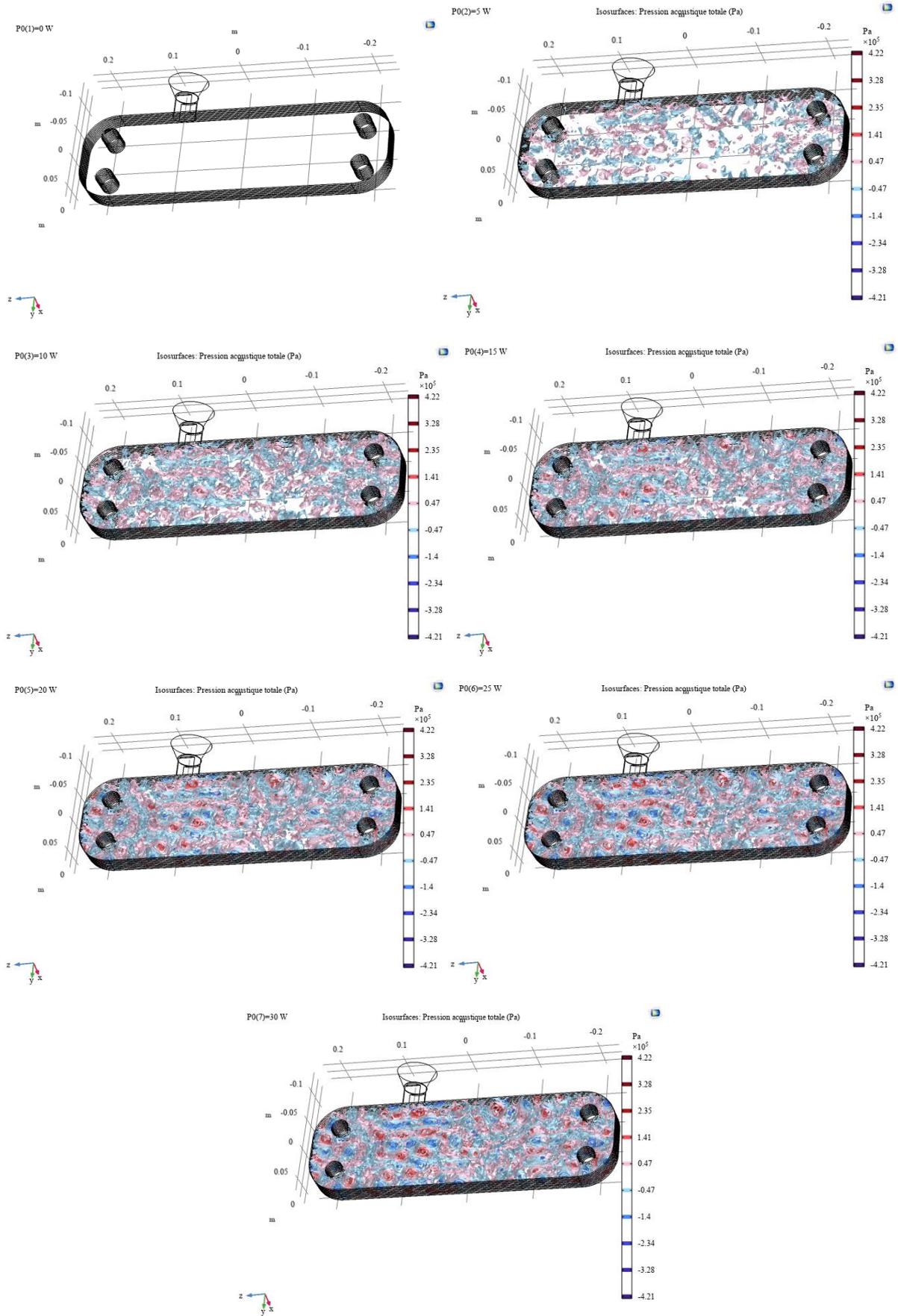


Figure III. 29. Distribution de la pression acoustique du fluide (Pa) en fonction de la puissance pour le transducteur 45 kHz

Les résultats obtenus avec le transducteur 45 kHz lors de la variation de la puissance ultrasonore appliquée sur le fluide sont identiques à ceux obtenus pour la fréquence de 27 kHz. Plus la puissance ultrasonore augmente, plus la variation de la pression acoustique augmente, et se propage mieux dans le fluide. Pour la suite de l'étude, toutes les puissances mentionnées ici ont été mises en œuvre expérimentalement afin d'identifier leur efficacité sur la formation du dépôt minéral. Les résultats obtenus sont discutés au chapitre IV.

2.2.2.2 Mode multifréquence

Afin d'étudier la dispersion des ondes à partir de deux transducteurs ultrasoniques au sein d'un même échangeur, que ce soit pour deux fréquences identiques ou différentes, une autre pièce intermédiaire placée à l'entrée du fluide chaud avec une tension appliquée sur la surface de cette pièce a été ajoutée à la géométrie de l'étude précédente. Les deux transducteurs sont programmés sur une même puissance mécanique d'excitation, et chaque transducteur paramétré sur une fréquence donnée.

2.2.2.2.1 Deux fréquences identiques

Deux modélisations ont été réalisées, chacune en appliquant une même fréquence et une même puissance pour les deux transducteurs. Les résultats obtenus montrent que la pression acoustique est plus faible, et que localement l'effet du traitement ultrasonique s'en retrouve réduit, notamment pour la fréquence de 27 kHz.

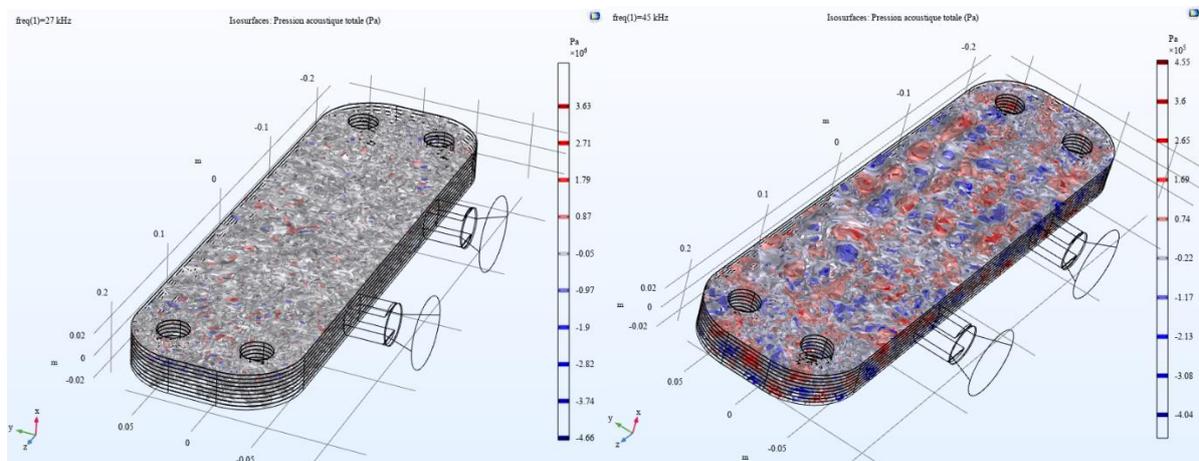


Figure III. 30. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa) en mode multifréquence, fréquence d'étude 27 kHz à gauche et 45 kHz à droite, puissance 15 W

2.2.2.2.2 Deux fréquences différentes : « l'effet hétérodyne »

La première approche suivie dans cette étude est de lier les deux transducteurs à une étude temporelle, et d'analyser ensuite le fonctionnement des deux transducteurs en même temps, avec deux fréquences différentes et une même puissance ultrasonore. Cette méthode nous permettra de voir les interactions que peuvent présenter les deux ondes ultrasonores.

Une simulation a été réalisée sous COMSOL, en programmant chaque transducteur sur une même puissance ultrasonique et sur deux fréquences différentes, un sur 45 kHz et l'autre sur 27 kHz. Les résultats obtenus montrent que les ondes ultrasoniques se distribue d'une façon homogène, avec un écart de $\Delta P_{\text{Acoustique}}$ plus élevé. Toutefois, les deux ondes ultrasoniques peuvent se neutraliser localement.

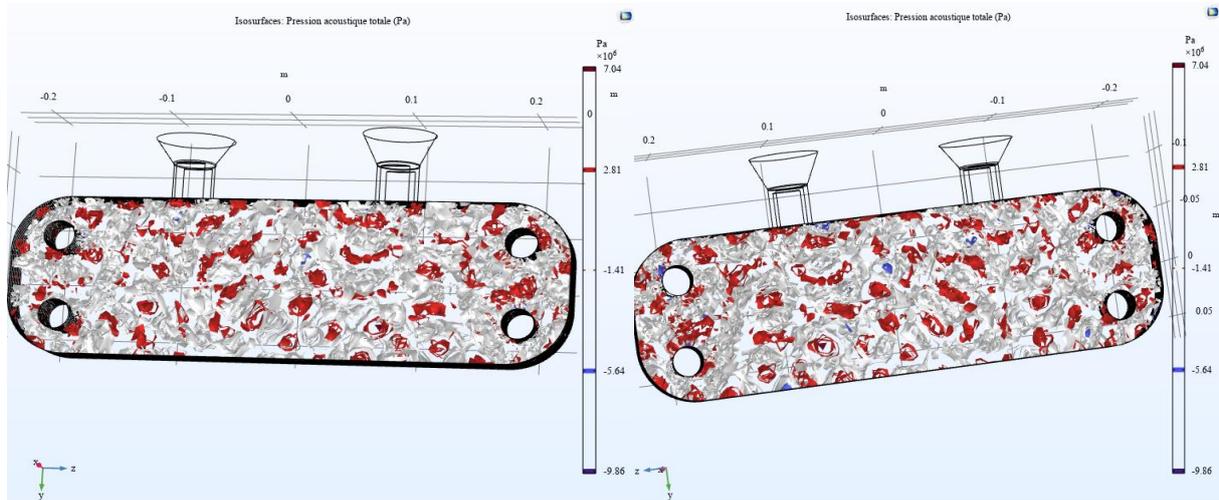


Figure III. 31. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa), deux transducteurs de fréquences différentes, puissance 15 W, en étude temporelle

La 2^{ème} approche suivie dans cette étude est de lier chaque transducteur à une étude fréquentielle, d'étudier le fonctionnement de chaque transducteur à sa fréquence de façon indépendante, puis de sommer les résultats. La superposition des résultats pour chaque fréquence montre une bonne distribution des ondes acoustiques avec un écart plus faible et plus homogène en pression acoustique.

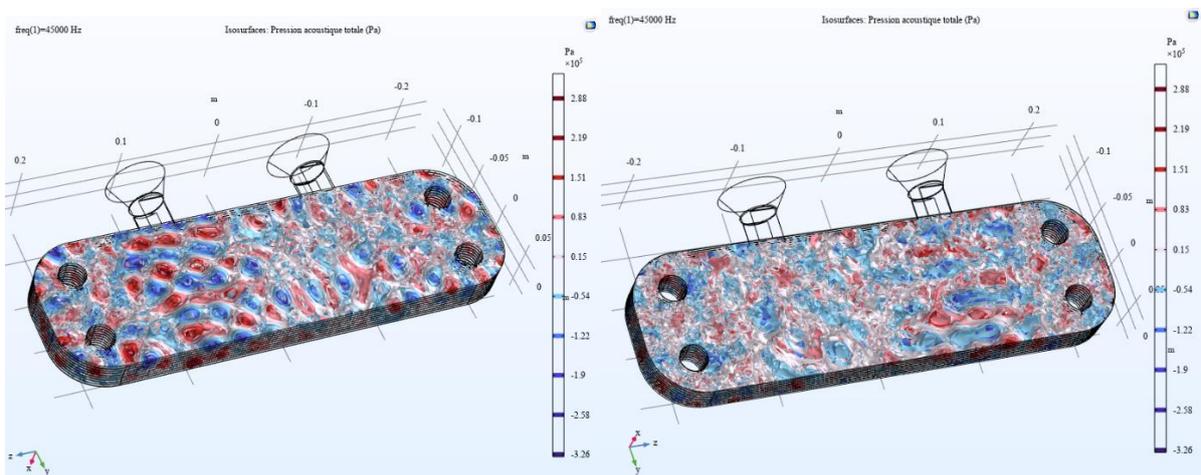


Figure III. 32. Iso-surfaces de pression acoustique (Pa) deux transducteurs de fréquences différentes, puissance 15 W, en étude fréquentielle

Il est ici extrêmement difficile de savoir quel mode de fonctionnement des transducteurs nous permettra d'observer une réduction du dépôt minéral sans la mise en place des essais expérimentaux.

Ces derniers résultats permettent d'engager une réflexion sur la programmation et la gestion du boîtier de commande des ultrasons, afin de passer d'un mode de fonctionnement continu à un mode alternatif. Ces essais et leurs résultats seront présentés dans le chapitre VI.

Conclusion du chapitre III

Les simulations numériques sont capables de fournir des informations précieuses sur le comportement d'entartrage à l'intérieur d'un échangeur de chaleur à plaques et joints.

Le logiciel Phreeqc Interactive a été utilisé pour prédire la nature du dépôt susceptible de se former au sein de l'échangeur, via la qualité de l'eau d'alimentation utilisée et des calculs d'équilibres thermodynamiques.

Le module Heat Transfer de COMSOL Multiphysique a été utilisé pour localiser les sites préférentiels de dépôt au sein de l'échangeur, et ainsi justifier le positionnement optimal du système ultrasonique au contact des plaques de l'échangeur.

Les simulations réalisées avec le module acoustique de COMSOL Multiphysique montrent que la distribution des ondes ultrasonores dans le fluide et dans le métal varie en fonction de la fréquence et de la puissance ultrasonore appliquée. En présence de deux transducteurs, que soit en mode mono-fréquence ou multifréquence, les effets peuvent s'annuler localement. Ces travaux ont permis d'avoir une vision globale sur la propagation du $\Delta P_{\text{Acoustique}}$ dans les plaques, et apportent des éléments précieux de compréhension en prévision des essais expérimentaux qui seront menés sur la formation de dépôts minéraux

Références du chapitre III

COMSOL. “MODULE DE TRANSFERT DE CHALEUR.” *Analysez les effets thermiques avec le module de transfert de chaleur*. <https://www.comsol.fr/heat-transfer-module>.

Jafari, Alireza, Ali Sadeghianjahromi, and Chi Chuan Wang. 2022. “Experimental and Numerical Investigation of Brazed Plate Heat Exchangers – A New Approach.” *Applied Thermal Engineering* 200(October 2021): 117694. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117694>.

Kaiqiang Zhang, Quyet Van Le, Terawat Tosiriwatanapong, and Weerachai Singhatanadgit. 2018. “Journal of Composites and Compounds.” *Bioactive glass coated zirconia for dental implants* 9: 1179061X1876788.

Martins, G S M et al. 2022. “International Journal of Pressure Vessels and Piping Structural Analysis of Gasketed Plate Heat Exchangers American Society of Mechanical Engineers.” *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 197(December 2021): 104634. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104634>.

Parkhurst, D.L, and C.A.J. Appelo. 1999. “User’s Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259 U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 1999.” (Version 2): 4259.

Parkhurst, David L. 1995. “ADVECTIVE-TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS Water-Resources Investigations Report 95-4227.”

Thyne, Geoffrey D. 2017. “PHREEQC 2007 Manual for Short Course.” (October).

Chapitre IV

*Etude expérimentale de l'encrassement
par l'utilisation d'eau traité avec des
champs de résonance de très basse
fréquence*

La première partie de cette étude vise à montrer l'influence des ondes électromagnétiques diffusées par deux bobines de très basse fréquence, de très faible intensité, avec un champ électromagnétique de 3,5 mT, sur la précipitation du carbonate de calcium à l'intérieur d'un échangeur de chaleur à plaques en examinant un ensemble de phénomènes (étude thermique, étude cinétique, équilibre calco-carbonique), et en considérant bien entendu la formation du tartre.

La deuxième partie présentée dans ce chapitre est la combinaison du champ électromagnétique de basse fréquence et de faible intensité avec deux fréquences ultrasoniques à puissance moyenne, 27 kHz et 45 kHz, sur la formation du tartre minéral.

1 Traitement électromagnétique

L'utilisation d'une onde électromagnétique dans un liquide comme l'eau est connue pour prévenir l'entartrage. On connaît par exemple des systèmes qui utilisent des bobines pour protéger des conduites d'eau domestique ou industrielle pour éviter la formation de dépôts. Ces bobines sont enroulées autour des conduites afin de transmettre un champ électromagnétique à l'eau qu'elles contiennent. L'objectif est de modifier les propriétés chimiques et physiques des ions de calcium et magnésium dissous dans l'eau, de façon à ce qu'ils restent dissous dans la solution même si l'eau est chauffée. Le dispositif utilisé dans cette étude est de la marque AQUA4D. Il est composé d'un dispositif électronique permettant de générer des signaux électromagnétiques dédiés préprogrammés et d'une ou plusieurs unités de traitement (en fonction du débit à traiter) spécialement conçues pour transmettre les signaux dans l'eau.

L'unité de traitement (tube 60F) est composée de 2 bobines sinusoïdales séparées, avec un rapport mathématique dédié entre les deux fréquences de quelques kHz appliquées qui génèrent les signaux électromagnétiques dans l'eau : on parle de champ électromagnétique de très basse fréquence (VLF EMF). En générale, la géométrie du dispositif électromagnétique peut varier selon les applications, selon la quantité d'eau à traiter, le débit d'eau à traiter, et les fréquences du signal électromagnétique émis. Le générateur de signaux électromagnétiques utilisé dans cette étude est protégé par le brevet **EP 2 364954 A1**. La fréquence du signal est choisie dans une plage entre 0-10000 Hz. Les fréquences des deux bobines sinusoïdales sont aussi protégées par le brevet **EP 2 364954 A1**. Le choix de ces plages de fréquence est justifié par des tests qui ont été effectués dans le cadre des projets de recherche porté par la société AQUA4D. Le calcul des fréquences se base sur des équations de la physique quantique qui permettent de déterminer les fréquences de résonance de certains éléments de manière précise. Ces fréquences sont ensuite ramenées dans les plages choisies par divisions successives par un facteur 2. Les fréquences ainsi retenues sont aussi choisies pour être dans des rapports harmoniques entre elles. Le fabricant de ces générateurs a constaté expérimentalement que l'utilisation d'un rapport harmonique améliore l'efficacité du traitement.

La description du pilote expérimental en présence du traitement électromagnétique, et en présence du couplage ultrasons-champ électromagnétique a été annoncée au chapitre II. Notre étude est basée sur des grandeurs d'intérêt telles que la température, le pH, la conductivité, le débit, le temps d'induction de la précipitation du carbonate de calcium, la distribution de taille des cristaux sur la surface d'échange ainsi que les formes polymorphiques présentes avec ou sans traitement électromagnétique. Les suivis de la concentration des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , des carbonates, du pH et de la conductivité au cours des essais, que ce soit en présence du champ électromagnétique ou en présence du couplage ultrasons-champ électromagnétique, sont illustrés en annexes.

1.1 Influence du traitement électromagnétique sur la formation de tartre minéral

1.1.1 Analyse quantitative: La quantité déposée

Le bilan de matière a été effectué en se basant sur les résultats de l'analyse des concentrations des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . La lixiviation acide du tartre formé libère en solution les éléments calcium et magnésium, qui sont ensuite analysés par spectroscopie ICP-OES. Ceci permet d'estimer la quantité de tartre déposé dans les compartiments froids de l'échangeur ($n_{CaCO_3\text{échangeur_de_chaleur}}$). Le suivi des concentrations en ions dans la solution entartrante, en début de manipulation $[Ca^{2+}]_0$ et en fin d'expérience $[Ca^{2+}]_f$, permet de déterminer la répartition du calcium au sein du dispositif expérimental, que celui-ci soit sous forme dissoute ou précipitée, dans l'échangeur et dans le réservoir. La masse de calcium précipitée sous forme de carbonate et restant dans le réservoir de stockage, $m_{CaCO_3(s)\text{réservoir}}$, est calculée à partir des équations ci-dessous :

$$n_{Ca^{2+},\text{réservoir},0} = n_{Ca^{2+},\text{réservoir},f} + n_{CaCO_3(s)\text{échangeur_de_chaleur}} + n_{CaCO_3(s)\text{réservoir}}$$

$$\Leftrightarrow n_{CaCO_3(s)\text{réservoir}} = n_{Ca^{2+},\text{réservoir},0} - n_{Ca^{2+},\text{réservoir},f} - n_{CaCO_3(s)\text{échangeur_de_chaleur}} \quad (IV.1)$$

$$\Leftrightarrow m_{CaCO_3(s)\text{réservoir}} = M_{CaCO_3} \left([Ca^{2+}]_{\text{réservoir},0} V_{\text{réservoir}} - [Ca^{2+}]_{\text{réservoir},f} V_{\text{réservoir}} - [Ca^{2+}]_{\text{lixiviation_sol}} V_{\text{lixiviation_sol}} \right) \quad (IV.2)$$

Avec,

$n_{Ca^{2+},\text{réservoir},0}$: nombre de mol du Ca^{2+} initiale (mol) ;

$n_{Ca^{2+},\text{réservoir},f}$: nombre de mol du Ca^{2+} finale (mol) ;

$n_{CaCO_3(s)\text{échangeur_de_chaleur}}$: nombre de mol du $CaCO_3$ au sien de l'échangeur (mol) ;

$n_{CaCO_3(s)\text{réservoir}}$: nombre de mol du $CaCO_3$ au sien du réservoir de stockage (mol) ;

$m_{CaCO_3(s)\text{réservoir}}$: la quantité de $CaCO_3$ au réservoir (g) ;

M_{CaCO_3} : la masse molaire du $CaCO_3$ ($g \cdot mol^{-1}$) ;

$[Ca^{2+}]_{réservoir,0}$: concentration initiale du Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) ;

$[Ca^{2+}]_{réservoir,f}$: concentration finale du Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$) ;

$[Ca^{2+}]_{lixiviation_sol}$: concentration du Ca^{2+} après la dissolution du dépôt dans la solution de lavage ($mg.L^{-1}$) ;

$V_{lixiviation_sol}$: volume de la solution de lavage (L) ;

$V_{réservoir}$: volume du réservoir (L).

1.1.1.1 Sans traitement électromagnétique

Les premiers essais sans traitement électromagnétique donnent les résultats suivants :

Essai 1 : Dissolution du dépôt en absence du traitement électromagnétique :

$[Ca^{2+}]_0 = 137,35 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $34,34 \pm 0,59 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$[Ca^{2+}]_f = 68,44 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $17,11 \pm 0,26 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$4,79 \pm 1,6 \text{ g}$ du calcaire minéral est déposé sur les plaques de l'échangeur.

$12,44 \text{ g}$ de $CaCO_3$ précipite dans l'eau et les tuyaux du circuit.

Essai 2 : Démontage de l'échangeur en absence du champ électromagnétique :

$[Ca^{2+}]_0 = 124,95 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $31,23 \pm 0,82 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$[Ca^{2+}]_f = 71,52 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $17,88 \pm 0,14 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$13,35 \text{ g}$ de $CaCO_3$ précipite dans l'ensemble du circuit froid (les plaques de l'échangeur, les tuyaux du circuit et l'eau).

1.1.1.2 Avec traitement électromagnétique

Les essais avec traitement électromagnétique donnent les résultats suivants :

Essai 3 : Dissolution du dépôt en présence du traitement électromagnétique :

$[Ca^{2+}]_0 = 126,42 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $31,60 \pm 0,65 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$[Ca^{2+}]_f = 72,41 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $18,10 \pm 0,37 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$1,026 \pm 0,41 \text{ g}$ du calcaire minéral est déposé sur les plaques de l'échangeur.

$12,47 \text{ g}$ de $CaCO_3$ précipite dans l'eau et les tuyaux du circuit.

Essai 4 : Démontage de l'échangeur en présence du champ électromagnétique :

$[Ca^{2+}]_0 = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $31,61 \pm 0,53 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

$[Ca^{2+}]_f = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$, soit environ $18,35 \pm 0,28 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$.

13,26 g de $CaCO_3$ précipite dans l'ensemble du circuit froid (les plaques de l'échangeur, les tuyaux du circuit et l'eau).

Après trois jours de fonctionnement, le calcium est présent sous forme dissoute ainsi que sous forme précipitée. Les bilans massiques montrent que l'essentiel du calcium se retrouve sous forme précipitée.

Le traitement électromagnétique permet une réduction significative de la quantité de tartre déposée sur les plaques de l'échangeur, dans le cas présent de 4,2 grammes/jour/m² à 0,89 grammes/jour/m², ce qui représente un rapport de réduction de dépôt de l'ordre de 76,8 %. Dans la majorité des essais en présence du champ électromagnétique, le dépôt se forme dans l'eau en circulation plutôt que sur les parois de l'échangeur.

Dans un même contexte, Yandong Liang et al. réalisent une étude avec l'application d'un champ électromagnétique à fréquence variable sur la formation du dépôt de $CaCO_3$. Ils montrent que pour une fréquence de 1 kHz, le rapport de réduction du dépôt atteint 61 %. Selon les auteurs, le champ électromagnétique à fréquence variable pourrait plus efficacement inhiber le dépôt de $CaCO_3$ (Liang et al. 2022).

Afin d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes anti dépôt du champ électromagnétique, Yunhan Wang et al. ont étudié l'effet d'un champ électrique d'une intensité de 1300 V/m sur l'interaction entre Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans une solution de carbonate de calcium. Les résultats de la simulation ont montré que l'énergie de liaison de Ca^{2+} et CO_3^{2-} à la surface des cristaux de calcite a diminué après l'application d'un champ électrique, et que le champ électrique limite la diffusion et la combinaison des ions, ce qui peut empêcher efficacement la croissance du carbonate de calcium sur la surface de transfert de chaleur (Y. Wang et al. 2022).

Le mécanisme d'inhibition de l'encrassement par un champ électromagnétique à faible fréquence et à faible intensité peut être analysé sous deux aspects, à savoir les effets sur les molécules d'eau et sur les ions responsables de l'encrassement.

Dans la nature, l'eau existe sous forme d'amas de molécules d'eau (forme non individuelle), polymérisées par des liaisons hydrogène. Lorsque les amas de molécules d'eau (dipôles) traversent le champ électromagnétique, ils sont soumis à la force de Lorentz et changent périodiquement la direction, ce qui peut entraîner la déformation et la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et réduire la probabilité de formation de clusters. Les liaisons hydrogène, cependant, sont toujours en équilibre dynamique de rupture et de liaison. Les molécules d'eau individuelles avec un dipôle chargé peuvent être décrites comme un système de deux charges ponctuelles ayant une quantité égale de charges

de signes opposés, avec un fort couple dipolaire (Liang et al. 2022). En 2012, Bono et al., ont émis une hypothèse fondée sur une théorie quantique des champs sur la sensibilité de l'eau liquide aux ondes électromagnétiques. Selon les auteurs, cette sensibilisation peut être due à son organisation en domaines de cohérence (Bono et al. 2012). Selon cette hypothèse, l'eau liquide est organisée en domaines par un empilement de cohérences se recouvrant les unes les autres et retenant des tourbillons froids d'électrons quasi libres, ce qui la rend sensible à des ondes électromagnétiques de l'ordre de quelques kHz (Marchettini et al. 2010).

Ozeki et al. ont essayé d'expliquer le changement observé en présence du champ électromagnétique par le changement du sens de rotation des molécules en présence de ce traitement physique (Ozeki, Wakai, and Ono 1991). Selon Busch et al., la déstabilisation des molécules est due au gradient de pH local causé par le courant électrique généré par la force de Lorentz (Busch et al. 1985). Quant à Lychagin, il avance l'hypothèse que le champ électromagnétique affecte l'énergie cinétique de la molécule, ce qui influence son moment dipolaire et la pousse à former un agrégat (Lychagin 1974). Selon Zaidi et al., les molécules polaires et apolaires s'alignent selon la direction du champ et dans un ordre bien défini (Zaidi et al. 2014), comme le montre la figure IV.1 :

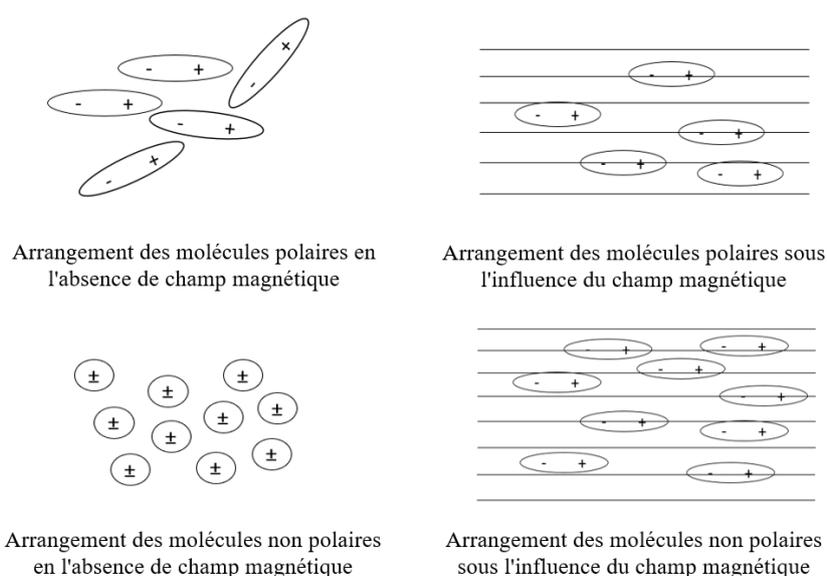


Figure IV. 1. Effet du champ électromagnétique sur les molécules polaires et apolaires

En présence d'un champ électromagnétique, un ion passe perpendiculairement à ce dernier, qui agit sur la charge, déstabilise les molécules et les pousse à s'accrocher entre elles pour former un agrégat (Zaidi et al. 2014). Ceci induirait un échange ionique entre la couche intérieure de Stern stable et la couche externe diffuse, entraînant un état métastable. En modifiant cette répartition des charges, l'énergie d'interaction entre les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} se retrouve modifiée, ce qui explique une plus faible variation de la concentration de Ca^{2+} au cours des essais en présence du champ électromagnétique, comme le montre la figure suivante :

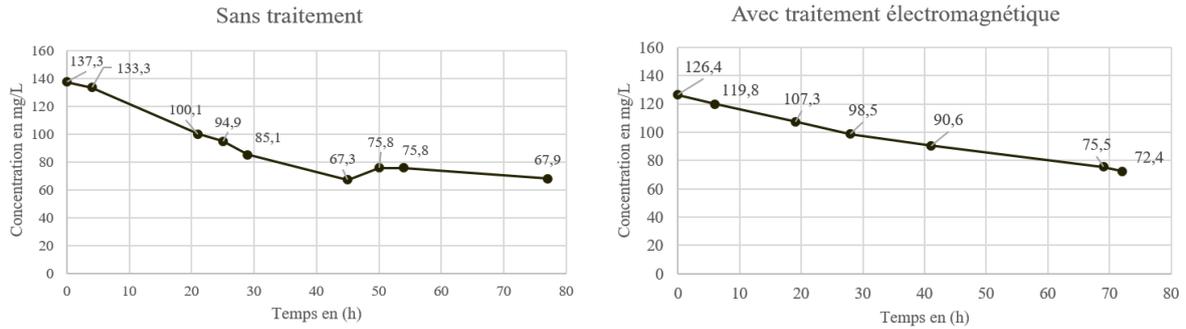


Figure IV. 2. Variation de la concentration du calcium en absence et en présence du traitement électromagnétique

Dans une même expérience, un suivi de la conductivité a été réalisé (voir figure IV.3). La diminution de la conductivité est plus faible en présence du traitement électromagnétique :

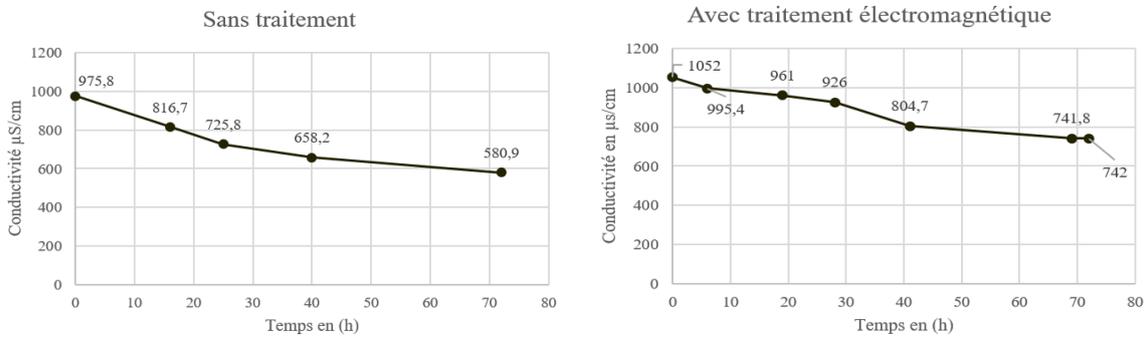


Figure IV. 3. Variation de la conductivité en absence et en présence du traitement électromagnétique

Sur la base des données ci-dessus, la diminution de la conductivité correspond à la diminution des concentrations en ion (majoritairement Ca^{2+} et CO_3^{2-}), ce qui indique clairement la formation du carbonate de calcium. Par contre l'analyse des deux figures indique que la vitesse de cette diminution devient plus faible en présence du traitement électromagnétique, ce qui peut être due à la diffusion des ondes électromagnétiques de faible intensité et de faible fréquence dans l'eau qui réduisent la formation d'encrassement. Ceci est cohérent avec les résultats de Wang et al., qui ont prouvé que la conductivité varie très peu en présence du traitement électromagnétique avec un champ de 20 mT par rapport au blanc (J. Wang and Liang 2017).

1.1.2 Analyse qualitative: La nature de dépôt

Par différentes méthodes analytiques, nous avons essayé d'analyser la qualité des dépôts observés.

1.1.2.1 Démontage de l'échangeur

Le démontage de l'échangeur et l'analyse des plaques entartrées permettra de statuer sur l'homogénéité du dépôt, son épaisseur, et de déterminer l'impact du traitement électromagnétique sur la formation du tartre.

Un démontage de l'échangeur a été réalisé afin d'observer la répartition du tartre sur les plaques côté compartiment froid. Les premières observations montrent un « voile blanc » relativement homogène, traduisant bien un dépôt sur les surfaces métalliques. Le dépôt semble plus significatif sur les premières plaques de l'échangeur. Une différence sensible sur la quantité de tartre déposé est aussi observée entre l'entrée et la sortie de l'échangeur, comme le montre la figure IV.4. Cette différence est due à la non homogénéité de la température sur une même plaque. Des zones sont plus sensibles à la température, et donc plus sensibles à la formation de carbonate de calcium, puisqu'il a une solubilité inverse. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus lors de la modélisation réalisée au chapitre III, qui montre que la température de la plaque n'est pas homogène. En effet, la géométrie des plaques donne des zones de faible circulation de fluide, ce qui explique la non-homogénéité de la température, et donc du dépôt dans une seule plaque.

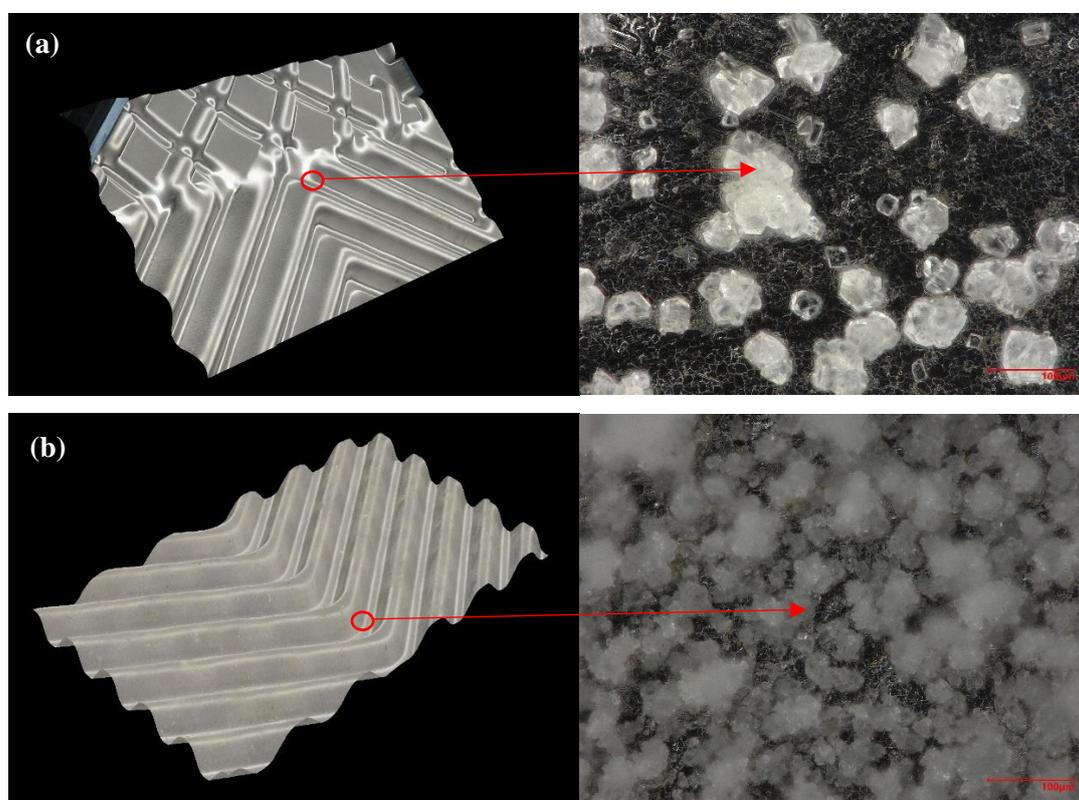


Figure IV. 4. Les cristaux de carbonate de calcium déposés sur la plaque de l'échangeur acier 316L à l'entrée (a) et la sortie (b) du 3^{ème} compartiment froid scannés par le microscope numérique 3D après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h⁻¹ [Ca²⁺]_{initial} = 126,45 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 73,40 mg.L⁻¹

Le dépôt formé sur la surface d'échange a été analysé sous une lumière polarisée au microscope numérique 3D. Les imageries obtenues pour tous les compartiments de l'échangeur montrent que le dépôt est purement minéral. Aucune trace de biofilm n'a été détectée, comme l'illustrent les figures IV.5 et IV.6.



Figure IV. 5. Imageries du dépôt à l'entrée du premier compartiment, sans traitement physique, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. $[Ca^{2+}]_{initial} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$

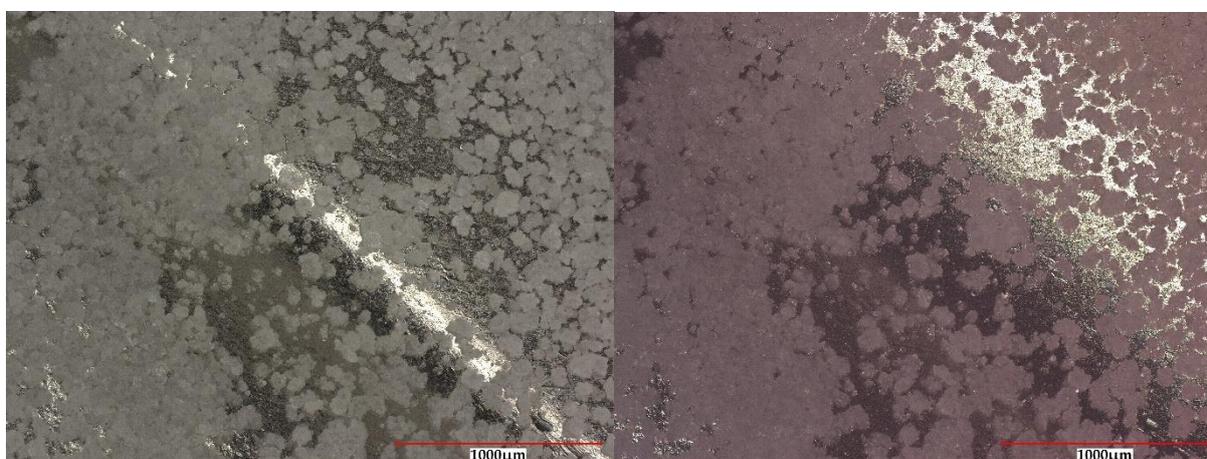


Figure IV. 6. Imagerie du dépôt à la sortie du premier compartiment froid sans traitement physique, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. $[Ca^{2+}]_{initial} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$

1.1.2.2 Epaisseur du dépôt

L'épaisseur du dépôt a été déterminée par le microscope numérique 3D Keyence VHX (Objectif VH-Z100) directement sur les plaques. L'analyse de l'ensemble des plaques montre que la quantité du tartre et la répartition du dépôt dans le premier compartiment est totalement différente de celles des autres compartiments.

La première plaque de l'échangeur est le premier contact entre une surface chaude et l'eau entartrante s'écoulant à faible vitesse (régime laminaire). Ceci explique la formation du dépôt plus importante dans le premier compartiment que dans les suivants. De ce fait, deux plaques seront analysées pour chaque type de traitement physique, avec ou sans champ électromagnétique : l'entrée du premier compartiment et la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur. L'impact du traitement physique sera analysé via la variation de l'épaisseur du dépôt et la fraction de surface entartrée de la plaque.

Les résultats obtenus sans traitement physique (*test de référence*) montrent que l'épaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid est au maximum de 231 μm , alors qu'elle est seulement de $37 \pm 9 \mu\text{m}$ à la sortie du dernier compartiment, comme le montre les figures IV.7 et IV.8 :

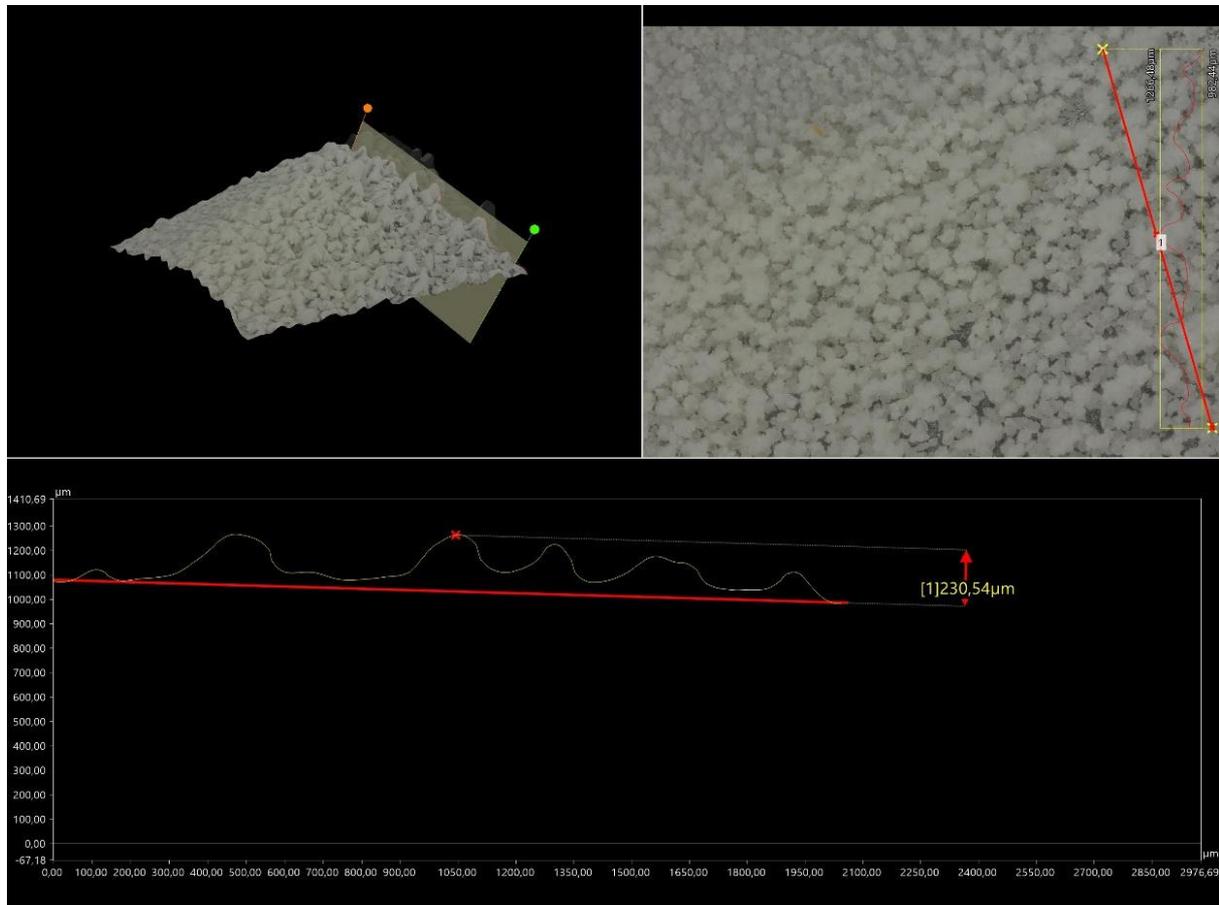


Figure IV. 7. Epaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid sans traitement après 72 heures du chauffage, $T = 50^\circ\text{C}$, $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{pH} = 7,55$; $\chi = 1171 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 124,95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 71,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 34,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 23,73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

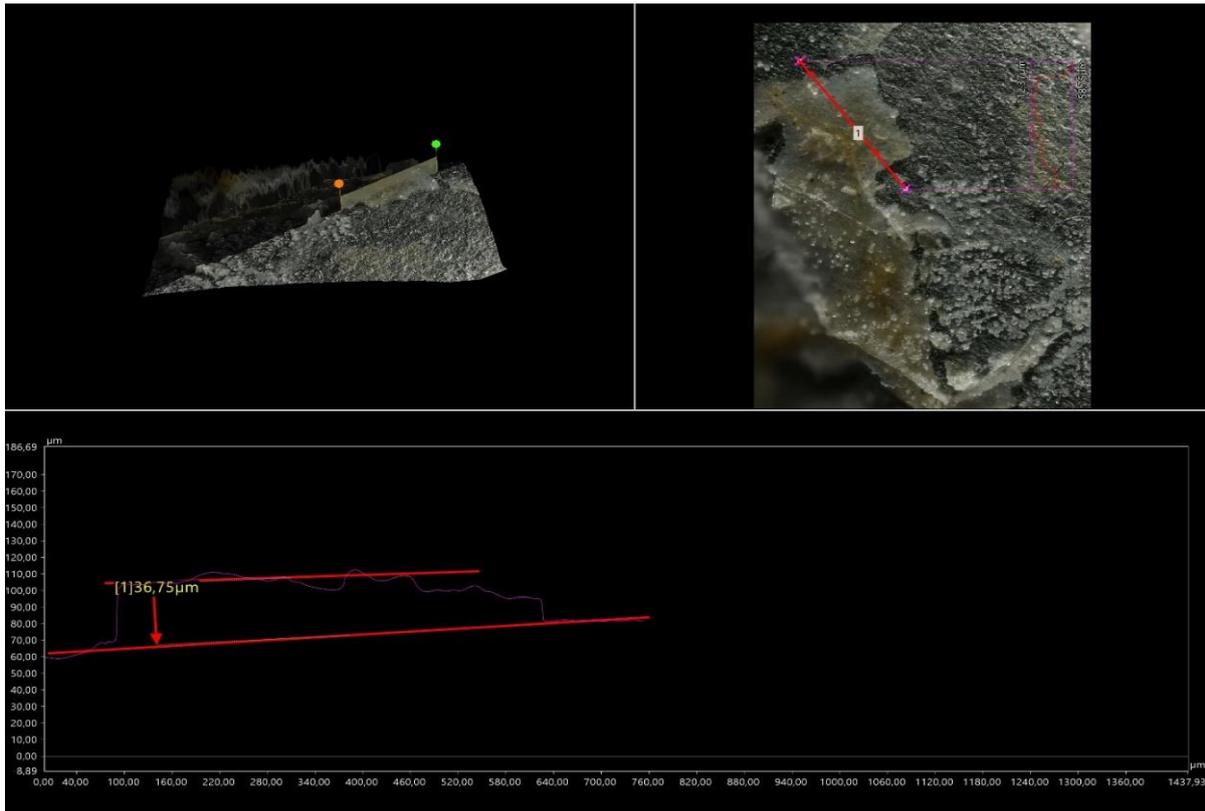


Figure IV. 8. Epaisseur du dépôt à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur sans traitement après 72 heures du chauffage, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{pH} = 7,55$; $\chi = 1171 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 124,95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 71,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 34,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 23,73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

En présence du champ électromagnétique (voir figures IV.9 et IV.10), on constate une réduction du dépôt à l'entrée du premier compartiment de l'échangeur, l'épaisseur maximale passant de $231 \mu\text{m}$ à $44 \mu\text{m}$. Par contre, à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur, l'épaisseur maximale ($84 \mu\text{m}$) est plus importante, et correspond à quelques agglomérats. Toutefois la fréquence d'apparition de ces agglomérats reste très faible :

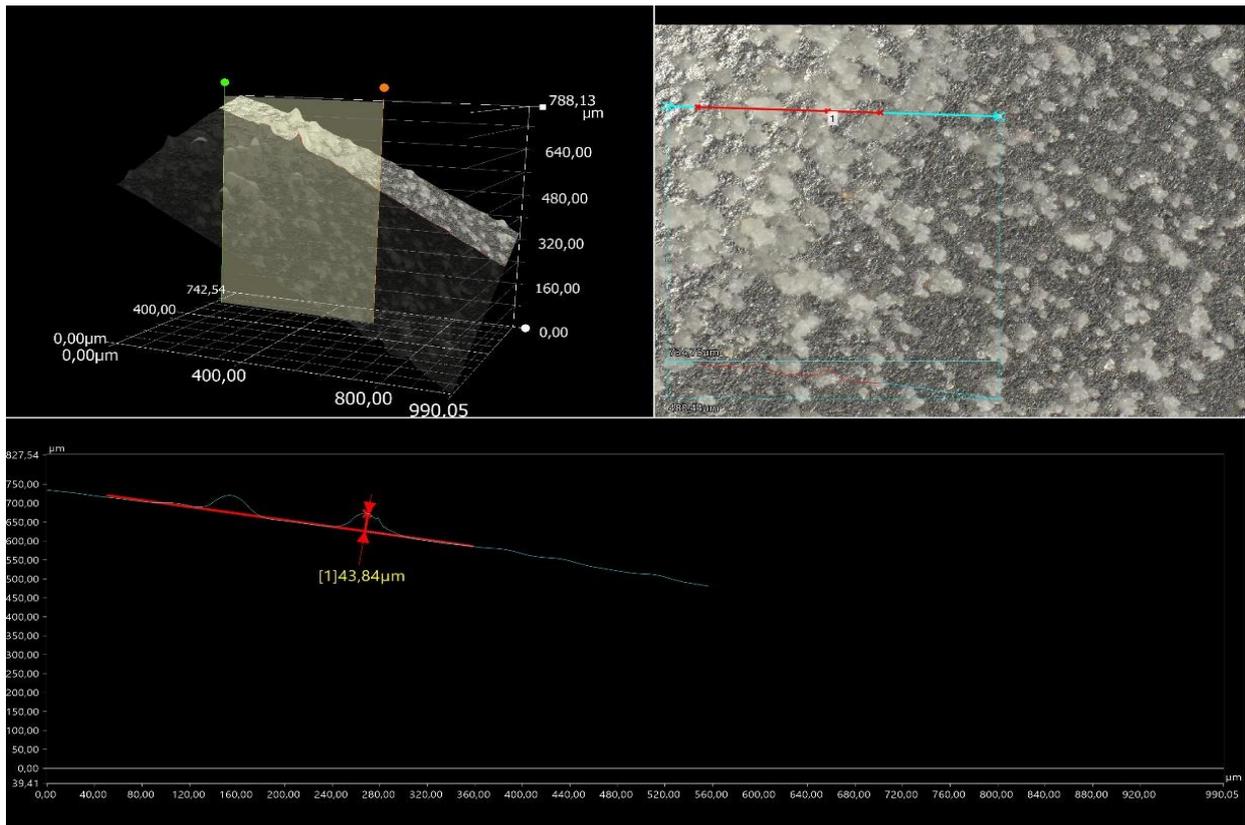


Figure IV. 9. Epaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid de l'échangeur en présence du traitement après 72 heures du chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,87 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg.L}^{-1}$

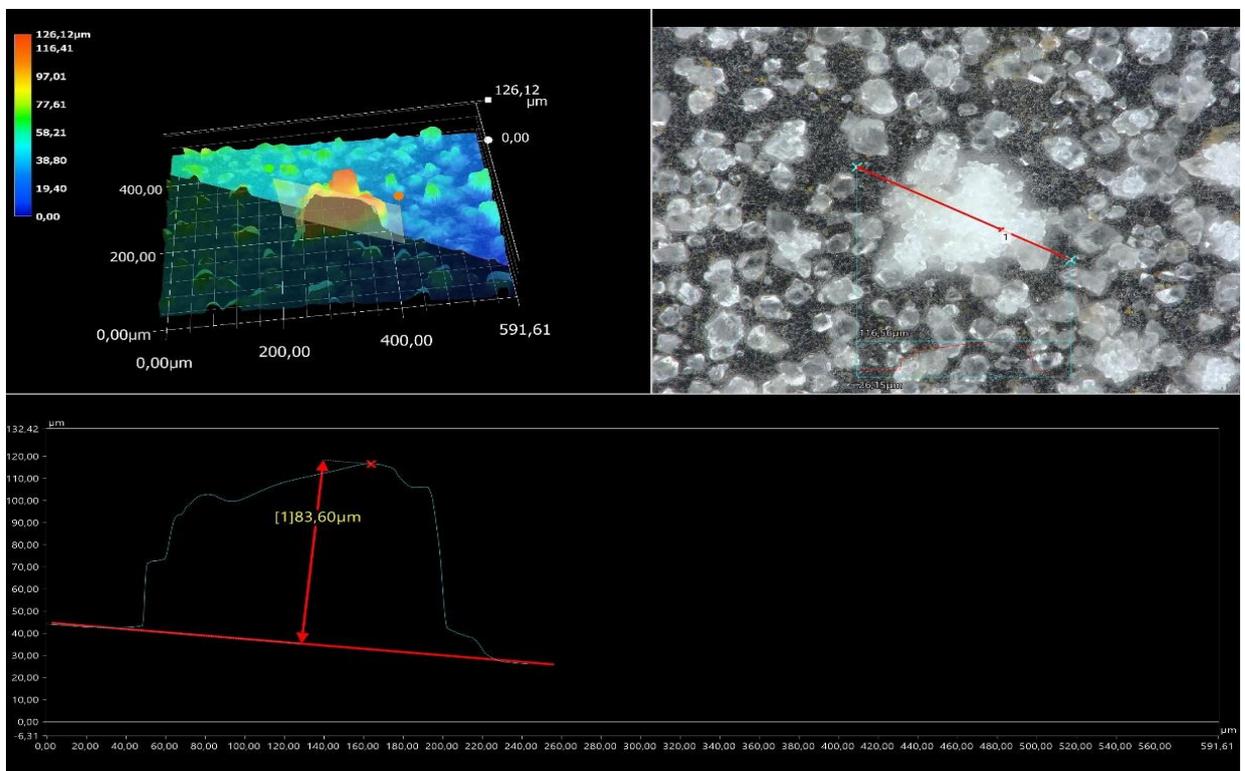


Figure IV. 10. Epaisseur du dépôt à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur en présence du traitement après 72 heures du chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,87 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg.L}^{-1}$

Selon Pečnik et al., le potentiel d'accroche du dépôt diminue avec la rugosité de la surface métallique (Pečnik et al. 2016). L'analyse des plaques au microscope numérique 3D montre que la surface des plaques en acier n'est pas parfaitement lisse, comme la montre la figure IV.11. De ce fait, une analyse a été réalisée avec un microscope confocal à laser afin de déterminer la rugosité de la surface des plaques.

La valeur de la rugosité du profil RSa est de l'ordre de $4,333 \mu\text{m}$, et la valeur de la rugosité de surface Ra est de $5,313 \mu\text{m}$, ce qui indique que la surface peut être considérée comme surface lisse selon le paramétrage du microscope confocal. Le diagramme de rugosité généré par ce microscope montre que les microcristaux ne se cristallisent pas dans les micropores de la plaque, et que l'entartrage des plaques est un phénomène de surface.

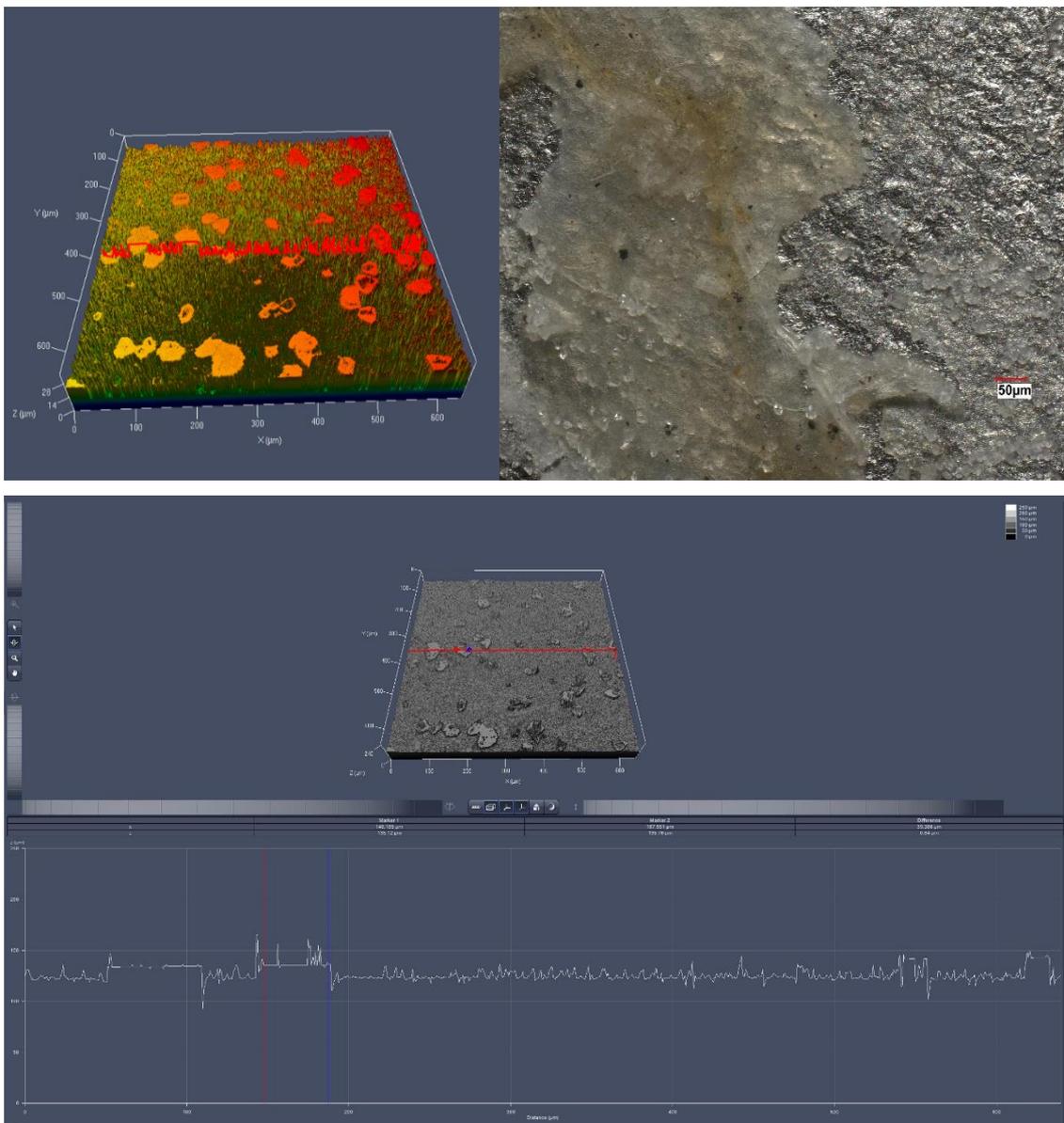


Figure IV. 11. Surface d'une plaque d'échangeur observée au microscope numérique 3D et rugosité analysée au microscope confocal à laser

Afin de confirmer les résultats obtenus au microscope confocal, une autre analyse de rugosité a été réalisée au microscope numérique 3D. Le diagramme de la rugosité de surface d'une plaque propre montre que la surface de la plaque peut être considérée comme relativement lisse. Le diagramme de rugosité obtenu est illustré dans la figure IV.12.

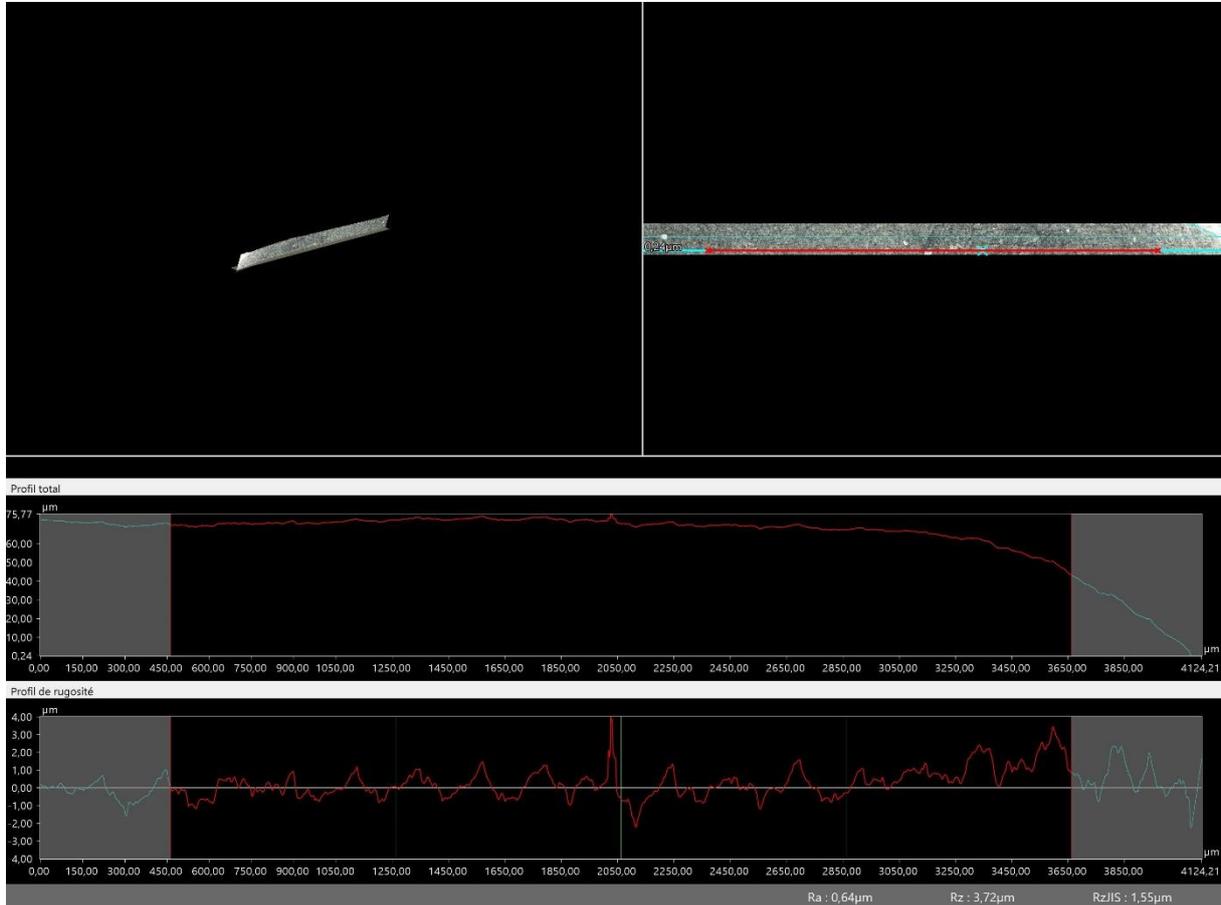


Figure IV. 12. Diagramme de rugosité de surface d'une plaque neuve généré au microscope numérique 3D

1.1.2.3 Caractérisation du dépôt sans traitement

1.1.2.3.1 Analyse Raman

La spectroscopie RAMAN a été appliquée à l'étude du carbonate du calcium (Manel 2019). Cela a permis de caractériser les différentes formes du carbonate de calcium, y compris le carbonate du calcium amorphe (Chao et al. 2014). L'attrait principal de la spectroscopie Raman dans ce cas est qu'aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire. Le dépôt obtenu est généralement un solide, parfois humide, qui peut être simplement déposé sur une lamelle et analysé ensuite par la technique citée.

L'analyse RAMAN a été faite 3 fois pour 3 essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Les spectres obtenus pour les différents essais sont identiques, ce qui indique que la précipitation de la même forme polymorphique est obtenue dans les 3 essais. Le spectre RAMAN du dépôt minéral dans la région 1600 à 70 cm^{-1} est illustré à la figure suivante :

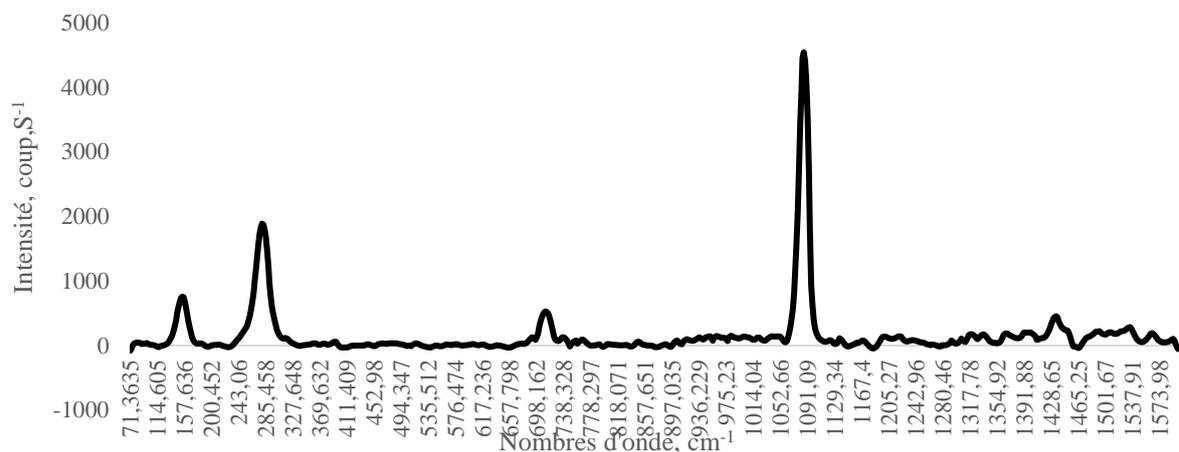


Figure IV. 13. Spectre RAMAN du tartre formé sur la surface interne du tube à la sortie de l'échangeur coté froid, après 78 h ($[Ca^{2+}]_{initial} = 143,52 \text{ mg.L}^{-1}$; $[CO_3^{2-}]_{initial} = 46,46 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 7,5$; $[Ca^{2+}]_{final} = 66,54 \text{ mg.L}^{-1}$; $[CO_3^{2-}]_{final} = 21,09 \text{ mg.L}^{-1}$; température = $49 \text{ }^\circ\text{C}$)

Selon les spectres de référence intégrés dans l'appareil RAMAN, le spectre du dépôt minéral obtenu dans l'intervalle $1600 \text{ à } 70 \text{ cm}^{-1}$ est celui du carbonate de calcium, et plus précisément celui de la calcite.

Dans le dessein d'analyser le spectre de la calcite, la théorie de Junmin Sun et Zeguang Wu est basée sur la subdivision du spectre de calcite en trois sections (Sun et al. 2014) :

- $1700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$: attribuée à l'étirement asymétrique du CO_3^{2-}
- $1200\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$: attribuée à l'étirement symétrique du CO_3^{2-}
- $500\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$: attribuée à la vibration externe du CO_3^{2-}

L'apparition d'une bande à $1085,86 \text{ cm}^{-1}$ de forte intensité est caractéristique de la calcite (Sun et al. 2014). On constate aussi l'apparition d'un pic à $710,96 \text{ cm}^{-1}$ (proche de 715 cm^{-1}), qui est aussi caractéristique de la calcite (El-Mofty et al. 2021). Il est dû à la déformation symétrique du CO_3^{2-} (Sun et al. 2014).

Deux bandes caractéristiques à $153,73 \text{ cm}^{-1}$ et $279,68 \text{ cm}^{-1}$ sont aussi observées dans la région à faible nombre d'onde, ce sont également des ondes caractéristiques de la calcite qui proviennent de la vibration externe du groupe CO_3^{2-} et qui impliquent des oscillations rotatoires et translatoires de ces groupes (Sun et al. 2014).

1.1.2.3.2 Imagerie MEB

Le MEB a été utilisé pour analyser en détail la forme, la taille et le degré d'agglomération des cristaux de carbonate de calcium (Manel 2019), et la nature chimique du cristal par l'utilisation de la sonde EDX.

Nous avons observé au Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM-6490-LV les dépôts de $CaCO_3$ obtenus après 72 heures du chauffage. Dans tous les échantillons analysés au MEB, sans champ électromagnétique, le carbonate de calcium se présente sous la forme de cubes, caractéristiques de

cristaux de calcite. Dans les photographies ci-dessous, on observe de gros agglomérats de calcite homogènes minéralogiquement.

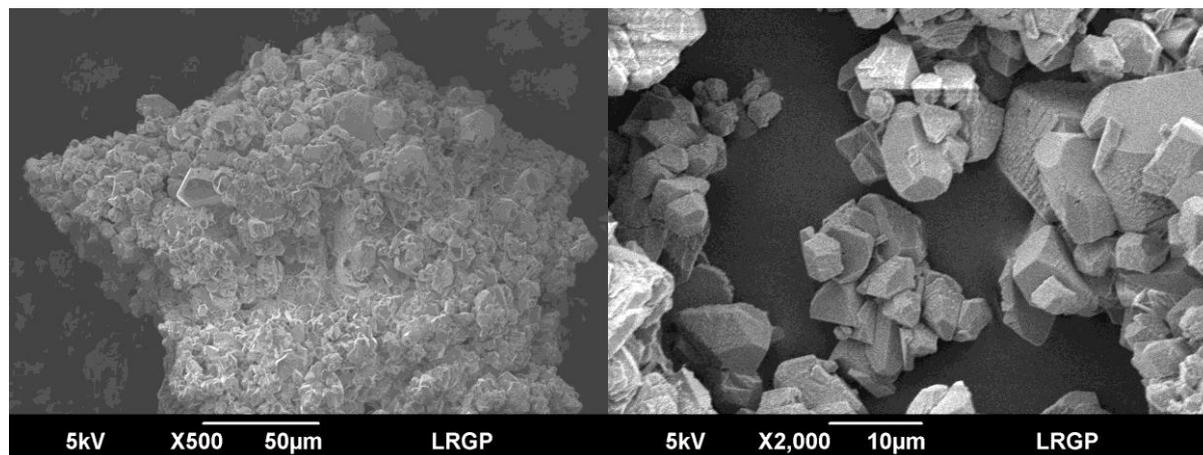


Figure IV. 14. Image MEB des dépôts obtenus après 72h du chauffage à température 50°C, sans traitement. pH= 7,55; $\chi = 1171 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 143,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{initial}} = 46,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 66,54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{final}} = 21,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; température = 49 °C

Pour confirmer ce résultat, une analyse EDX a été faite afin de déterminer le pourcentage atomique de Mg^{2+} et Ca^{2+} :

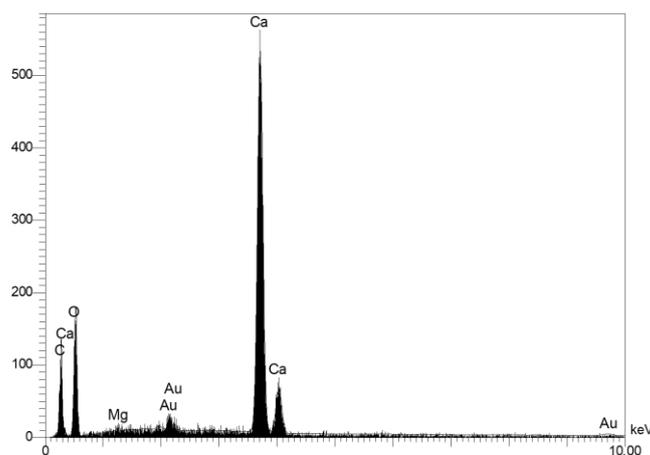


Figure IV. 15 Analyse EDX des cristaux formés, sans traitement. pH= 7,55; $\chi = 1171 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 143,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{initial}} = 46,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 66,54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{final}} = 21,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; température = 49 °C

Tableau IV. 1. Analyse quantitative élémentaire de la figure IV. 15

Éléments	Ligne	Erreur	Poids %	% Atomique
C	Ka	5,1402	10,37	17,83
O	Ka	7,1962	49,57	63,97
Mg	Ka	0,3392	0,15	0,13
Ca	Ka	0,7172	33,83	17,43
Au	La	0,7077	6,07	0,64
			100,00	

L'analyse EDX montre la présence de Ca^{2+} avec un pourcentage atomique de 17,43%, 100 fois plus que pour le Mg^{2+} (pourcentage atomique de 0,13%). Le rapport atomique Ca:C est de 1, et Ca:O est de 1:3, ce qui confirme bien que le dépôt cristallisé est du CaCO_3 . Le pic d'or affiché dans le graphe EDX est dû à la métallisation des échantillons (Pd et Au).

1.1.2.4 Caractérisation du dépôt avec traitement électromagnétique

1.1.2.4.1 Analyse Raman

L'analyse au RAMAN a été faite 3 fois pour 3 essais dans les mêmes conditions opératoires. Les spectres obtenus pour les différents essais sont identiques, ce qui indique la précipitation du même dépôt dans les 3 essais.

Le spectre RAMAN du tartre dans la région 1600 à 70 cm^{-1} est illustré à la figure IV.16.

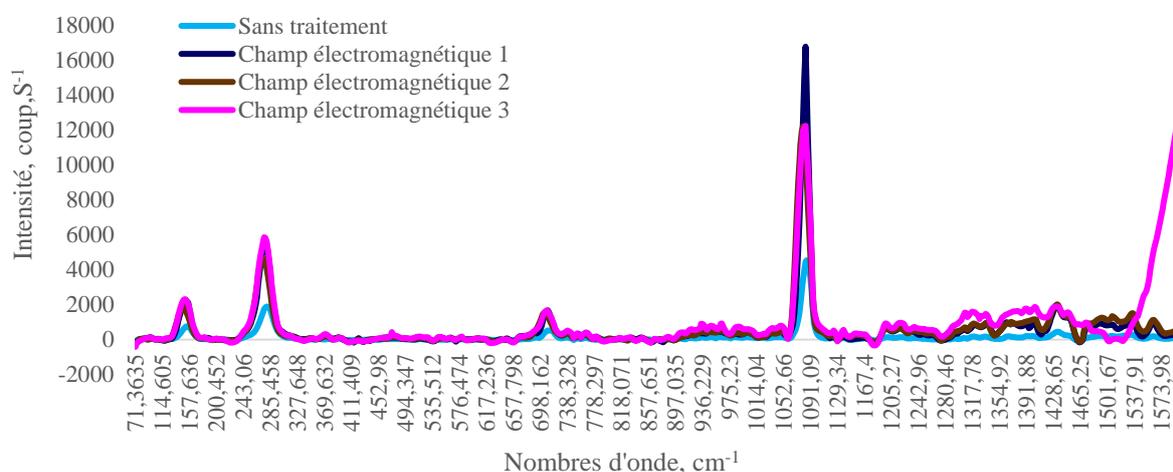


Figure IV. 16. Spectre RAMAN du tartre formé avec et sans traitement électromagnétique

L'apparition d'une bande caractéristique $1085,86\text{ cm}^{-1}$ ($4541,38$) est caractéristique de la calcite (Sun et al. 2014). L'apparition d'un pic à $710,96\text{ cm}^{-1}$ ($529,73$), proche 715 cm^{-1} , est aussi caractéristique de la calcite (El-Mofty et al. 2021), dû à la déformation symétrique du CO_3^{2-} (Sun et al. 2014).

Deux bandes caractéristiques $153,73\text{ cm}^{-1}$ ($755,32$) et $279,68\text{ cm}^{-1}$ ($1889,15$) sont observées dans la région à faible nombre d'onde, ce sont des ondes caractéristiques de la calcite qui proviennent de la vibration externe du groupe CO_3^{2-} (Sun et al. 2014).

1.1.2.4.2 Imagerie MEB

Un examen attentif sur l'imagerie MEB en haute résolution de la surface entartrée en présence du traitement électromagnétique montre la présence de cristaux de différente taille, de même forme et vraisemblablement de même structure cristalline. La forme prédominante semble être la calcite.

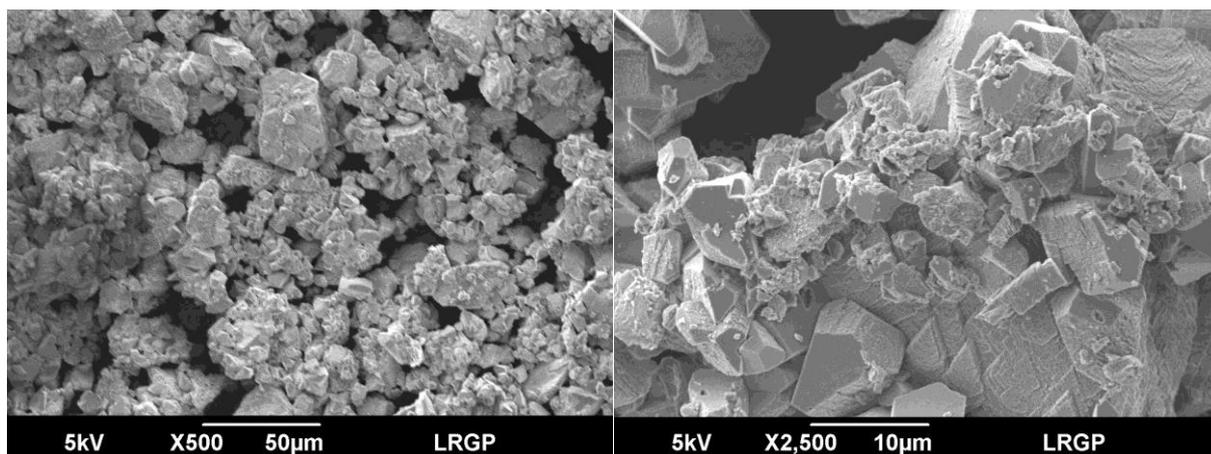


Figure IV. 17. Image MEB des dépôts formés en présence du champ électromagnétique. $\text{pH} = 7,87$; $\chi = 1134 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Le carbonate de calcium se présente cette fois-ci sous forme d'agglomérats de taille différente.

L'EDX a été réalisée aussi pour les dépôts obtenus en présence du champ électromagnétique. Les résultats montrent que le tartre formé est du CaCO_3 . L'apparition de deux pics caractéristiques du Zn et du Cu est liée à la composition métallique du support en laiton sur lequel le tartre a été déposé.

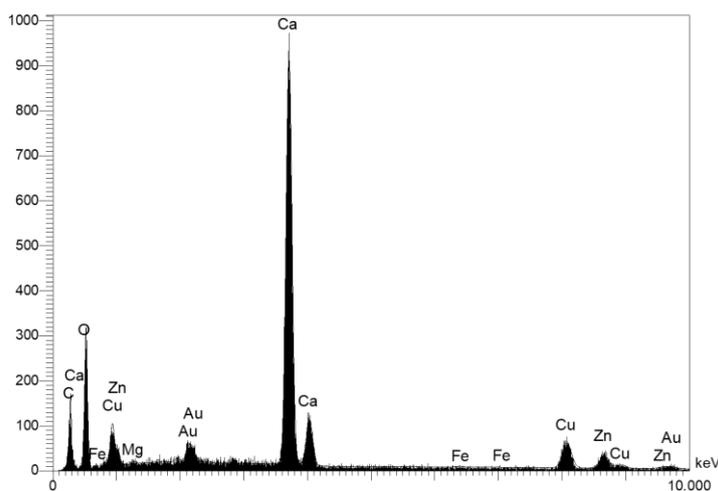


Figure IV.18. Spectre de l'analyse EDX du tartre obtenu en présence du champ électromagnétique. $\text{pH} = 7,87$; $\chi = 1134 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tableau IV. 2. Analyse quantitative élémentaire de la figure IV. 18

<i>Éléments</i>	<i>Ligne</i>	<i>Erreur</i>	<i>Poids %</i>	<i>% Atomique</i>
<i>C</i>	Ka	2,6050	11,47	22,00
<i>O</i>	Ka	3,6470	36,99	53,25
<i>Mg</i>	Ka	4,1680	0,20	0,19
<i>Ca</i>	Ka	0,9814	31,54	18,12
<i>Fe</i>	Ka	0,2388	0,16	0,07
<i>Cu</i>	Ka	0,6408	10,56	3,83
<i>Zn</i>	Ka	0,6408	6,31	2,22
<i>Au</i>	Ma	0,6709	2,77	0,32
			100,00	

Les résultats du MEB et du RAMAN sont cohérents. La structure cristalline de la calcite est similaire sur les différents essais, que ce soit en présence ou en absence du traitement électromagnétique. Ceci est cohérent avec les travaux de Jianguo Wang et al. : pour une fréquence électromagnétique de 1 kHz et quelle que soit l'intensité appliquée, les imageries MEB montrent aussi que le dépôt formé est toujours de la calcite de forme hexagonale (J. Wang and Liang 2017).

Dans un projet européen de R&D porté par la société AQUA4D en 2012-2014, et en partenariat avec des laboratoires français du CNRS, une étude a été réalisée sur l'application du champ électromagnétique à la prévention du biofilm et du calcaire dans les systèmes de distribution d'eau. Les résultats obtenus au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés montrent que l'application d'un champ électromagnétique de basse fréquence et de faible intensité modifie la nature de polymorphisme. De l'aragonite est observée en présence de calcite, avec une élimination progressive des dépôts de calcaire dans le réseau d'eau (Gosselin et al. 2018).

Yandong Liang et al. ont observé que lorsque la fréquence électromagnétique augmentait, la structure cristalline du CaCO_3 devenait progressivement de l'aragonite de forme orthorhombique, et de façon plus significative à 1 kHz. Par contre, à 3 kHz, le carbonate de calcium est resté sous forme calcite. La taille des cristaux de calcite, cependant, a diminué de manière significative par rapport à celle de l'essai à blanc (Liang et al. 2022). Le changement de polymorphisme en présence du champ électromagnétique a été expliqué par Kobe et al.. Les auteurs ont développé un modèle hydrodynamique qui considère un fort couplage et un transfert d'énergie entre l'écoulement turbulent et le champ magnétique, qui peut expliquer la formation d'aragonite (Kobe et al. 2003).

Du point de vue de la thermodynamique, lorsque le système est à l'équilibre, l'énergie libre de Gibbs a atteint sa valeur minimale. La stabilité de la calcite est supérieure à celle de l'aragonite, qui toutefois peut se former en premier pour des raisons cinétiques. Avec la diminution de l'énergie libre du système,

la phase cristalline instable de CaCO_3 se transforme progressivement en phase cristalline stable (Liang et al. 2022). Selon Zhao et al., en présence du champ électromagnétique, l'énergie totale dans l'eau augmente, et inhibe la réduction de l'énergie libre (Zhao, Liu, and Zhao 2014), empêchant ainsi la transformation de l'aragonite en calcite. Le dépôt, moins adhérent à la paroi, est plus facilement éliminé par les forces de cisaillement.

1.1.2.5 La taille des cristaux

Le dépôt de carbonate de calcium est constitué d'un ensemble de particules de tailles différentes et les propriétés du tartre dépendent fortement de la distribution de taille des cristaux. La distribution de taille des particules a été obtenue par granulométrie laser. La figure IV.19 présente la granulométrie des échantillons récupérés après trois jours de fonctionnement, sans traitement physique. La population analysée est quasi-monomodale, avec une taille moyenne de $250 \pm 10 \mu\text{m}$.

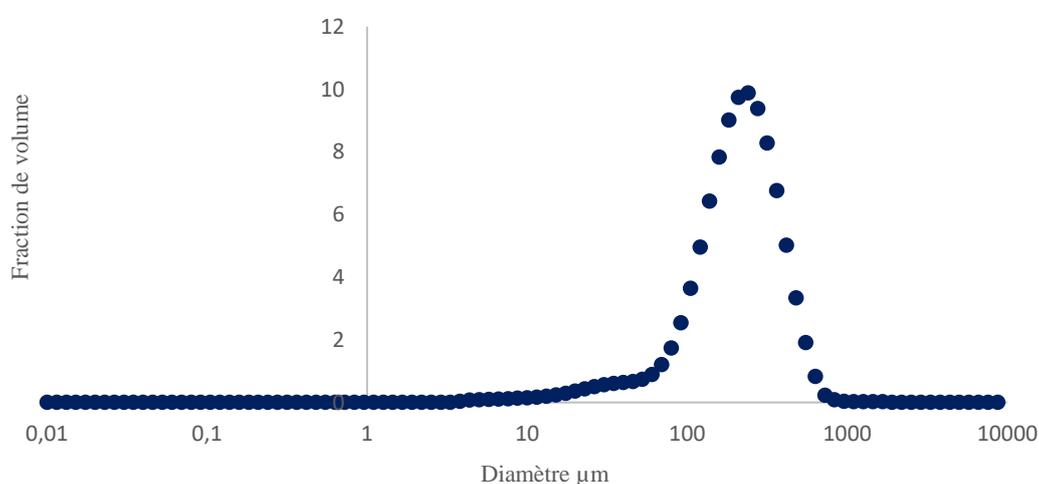


Figure IV. 19. Distribution de taille des particules en absence du traitement physique. $\text{pH} = 7,55$; $\chi = 1171 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 143,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{initial}} = 46,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 66,54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{final}} = 21,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; température = $49 \text{ }^\circ\text{C}$

Après l'installation du traitement électromagnétique à l'entrée de l'échangeur, la quantité déposée est nettement réduite, et la taille des cristaux de calcite aussi, notamment la taille des agglomérats. L'analyse granulométrique indique que le diamètre moyen en volume est de l'ordre $39 \pm 7 \mu\text{m}$. Une réduction d'environ 85 % de la taille des cristaux est constatée. Bien entendu, la quantité déposée est plus faible en présence du champ électromagnétique, et il n'est donc pas surprenant que les cristaux soient plus petits, car moins alimentés par les mécanismes de croissance cristalline et d'agglomération.

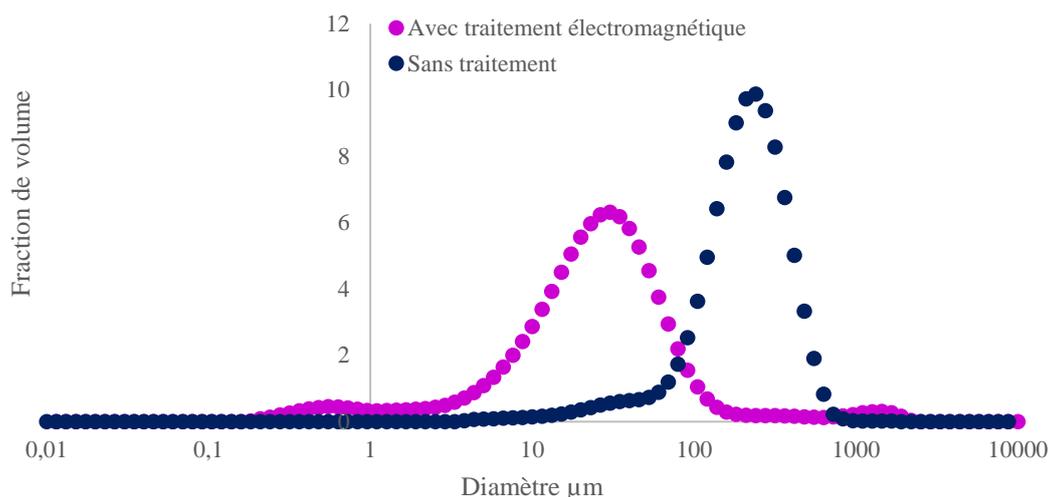


Figure IV. 20. Distribution de taille des particules en absence et en présence du champ électromagnétique. pH= 7,87 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 25,23 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 24,12 \text{ mg.L}^{-1}$

D'après l'analyse de la distribution de taille des particules, les cristaux de carbonate de calcium ont diminué de taille d'une manière significative par rapport à celle de l'essai à blanc, ce qui indique que le champ électromagnétique a inhibé la croissance de la calcite. Ces résultats sont en accord avec les essais de Xuefei et al (Xuefei et al. 2013) et Zhao et al (Zhao, Liu, and Zhao 2014), qui ont observé que la taille des cristaux de CaCO_3 en présence d'un champ électromagnétique est plus faible que sans traitement physique.

Jianguo Wang et al. ont réalisé une étude sur l'effet du champ électromagnétique à différentes valeurs d'intensité (c'est-à-dire 0, 10, 15, 17,5, 20, 22,5 et 25 mT) sur la formation du carbonate de calcium dans un échangeur de chaleur. Selon les auteurs, ce type de traitement permettrait une diminution du diamètre des particules de CaCO_3 jusqu'à 4,04 μm . Ceci est lié à l'intensité de l'induction magnétique à une fréquence électromagnétique fixée. De plus, l'intensité d'induction magnétique de 20 mT a été considérée comme un point d'inflexion (J. Wang and Liang 2017).

1.2 Influence du traitement électromagnétique sur le transfert thermique

1.2.1 Sans traitement électromagnétique

Pour étudier l'impact du champ électromagnétique sur le transfert thermique, un suivi de température de chaque entrée et chaque sortie de l'échangeur a été réalisé. Le tableau IV.3 rassemble les résultats obtenus d'échange au cours d'une expérience en absence de champ électromagnétique :

Tableau IV. 3. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en absence de champ électromagnétique

<i>Compartiments</i>	<i>Côté froid (chaleur acquise)</i>		<i>Côté chaud (chaleur perdue)</i>	
<i>Température (°C)</i>	$T_{fe} = 26 \pm 3$	$T_{fs} = 39 \pm 4$	$T_{ce} = 49 \pm 1$	$T_{cs} = 44 \pm 3$
$Q_m (kg.s^{-1})$	0,03		0,26	
$\Phi (W)$	1508		5527	
$C_p (J/Kg.K)$	4200		4208	
<i>Re (régime laminaire)</i>	41,09		394,52	
$\lambda (W.m^{-1}.K^{-1})$	0,62		0,64	
Pr	6,75		6,58	
Nu	6,81		32,93	
$h (W.m^{-2}.K^{-1})$	826		4122	

La variation logarithmique de température entre les deux fluides est 13,61 K. De ce fait, le coefficient global d'échange calculé est l'ordre de : $1126 W.m^2.K^{-1}$, ce qui donne une épaisseur moyenne calculée de tartre d'environ 9 μm .

1.2.2 Avec traitement électromagnétique

Le tableau IV.4 rassemble les résultats obtenus d'échange au cours d'une expérience en présence du champ électromagnétique.

Tableau IV. 4. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en présence du champ électromagnétique

<i>Compartiments</i>	<i>Cote froid (chaleur acquise)</i>		<i>Cote chaud (chaleur perdue)</i>	
<i>Température (°C)</i>	$T_{fe} = 18 \pm 2$	$T_{fs} = 28 \pm 3$	$T_{ce} = 44 \pm 1$	$T_{cs} = 35 \pm 3$
Q_m	0,03		0,26	
$\Phi (W)$	1165		9986	
$C_p (J/Kg.K)$	4195		4204	
<i>Re (régime laminaire)</i>	36,53		347,06	
$\lambda (W.m^{-1}.K^{-1})$	0,6		0,63	
Pr	6,92		6,67	
Nu	6,87		33	
$h (W.m^{-2}.K^{-1})$	812		4094	

La variation logarithmique de température entre les deux fluides est 16,49 K. De ce fait, le coefficient global d'échange calculé est l'ordre de : $1678 W.m^2.K^{-1}$, ce qui donne une épaisseur moyenne calculée

de tartre d'environ 2 μm . Ainsi, le transfert thermique est légèrement amélioré en présence du traitement électromagnétique. Ce bénéfice est très certainement lié à une épaisseur moyenne de dépôt plus faible.

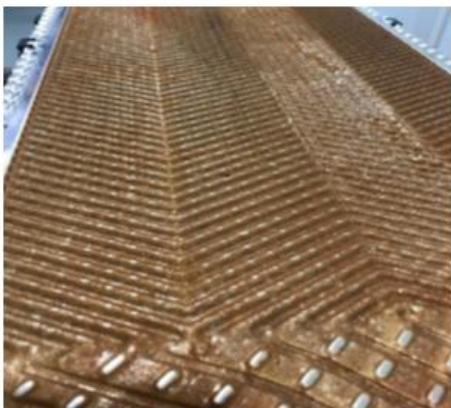
1.3 Applications industrielles

Les résultats présentés dans cette section, ce sont des résultats fournis par la société Planet Horizons Technologies.

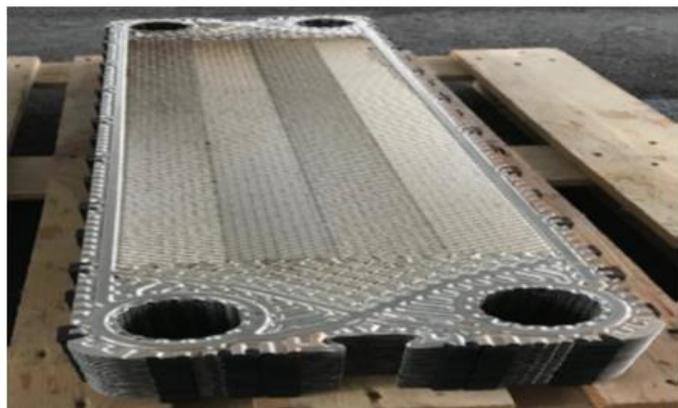
Afin de prouver l'effet préventif et curatif du traitement électromagnétique de basses fréquences et de faible intensité sur la formation de tartre, la société AQUA4D a réalisé des contrôles périodiques à grande échelle :

1.3.1 Effet préventif

La société Fanuc SA-Bienne, entreprise de plomberie et de chauffage en Suisse, qui rencontrait des problèmes de bouchage avec des bactéries de fer au niveau des échangeurs de chaleur ont réalisé un test de 15 mois sur deux échangeurs, un témoin qui nécessite un nettoyage haute pression chaque trois mois, et un autre équipé d'une unité de traitement électromagnétique de basse fréquence et de faible intensité à l'entrée de l'échangeur, les résultats du démontage des deux échangeurs après 15 mois de fonctionnement sont illustrés dans la figure IV.21 :



Plaque après nettoyage avec système haute pression (Nettoyage chaque 3)



La même plaque avec traitement électromagnétique, sans aucun nettoyage

Figure IV. 21. Plaques d'un échangeur de chaleur avec et sans traitement électromagnétique

L'eau traitée avec des ondes électromagnétique à protéger les plaques de l'échangeur contre la formation des dépôts de calcaire et de rouille, les plaques restent brillantes et propres après 15 mois de fonctionnement, sans aucun nettoyage.

1.3.2 Effet curatif

Pour but d'approuver l'effet curatif du traitement électromagnétique sur des anciens dépôts, des tests ont été réalisés par la société Planet Horizon Technologie dans des bâtiments et des installations sanitaires. Le concept de ces tests est d'installer des sections de tuyauterie démontable dans les

canalisations d'eau froid et chaud des bâtiments. Le démontage et l'inspection à un intervalle régulier de temps permettent de suivre directement l'efficacité du traitement sur différents types de dépôts, comme la montre la figure suivante :



- A. Section de tuyauterie témoin.
- B. Section de tuyauterie ancienne. Permet de contrôler l'effet curatif du traitement électromagnétique.
- C. Section de tuyauterie neuve. Permet de contrôler l'effet préventif du traitement électromagnétique.

Figure IV. 22. Tube de contrôle de l'effet curatif du traitement électromagnétique

Des contrôles périodiques ont été réalisés sur des canalisations bouchées avec différents types de dépôts, après le traitement d'eau qui traverse ces canalisations avec des ondes électromagnétiques. La figure suivante montre les résultats obtenus avant et après l'installation du dispositif électromagnétique sur différents types de canalisations dédiées au transport de l'eau :

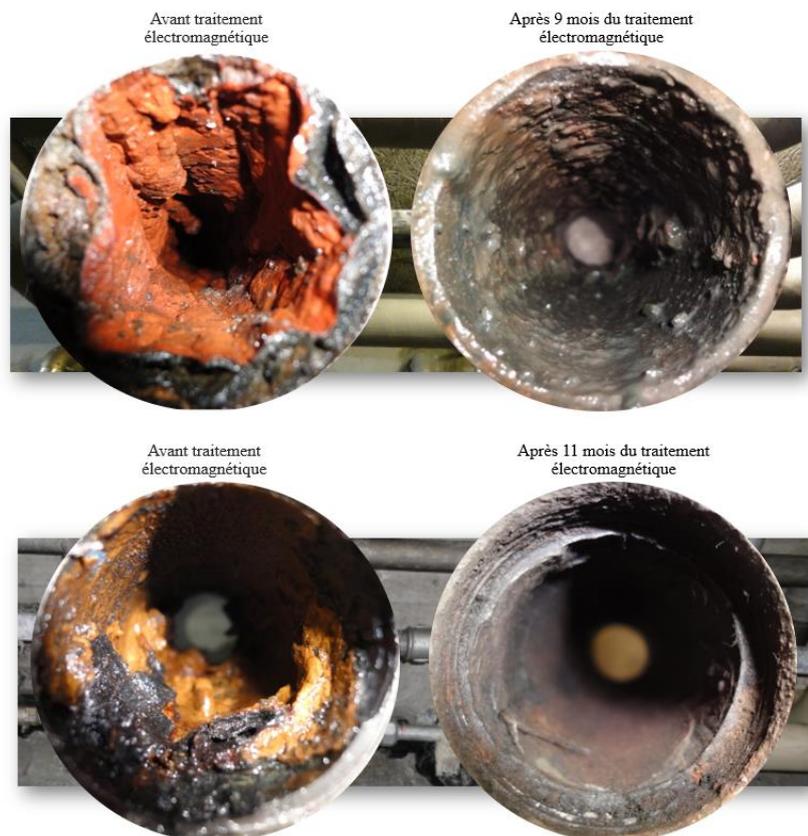




Figure IV. 23. Des conduites avant et après l'application du traitement électromagnétique

Le champ électromagnétique de faible fréquence et de faible intensité permet d'enlever partiellement les dépôts, et protéger les conduites dédiées aux transports de l'eau contre l'entartrage, la corrosion et la formation du biofilm.

2 Couplage du traitement ultrasonique et électromagnétique

2.1 L'influence du couplage ultrason-champ électromagnétique sur la quantité déposée

Le dépôt de carbonate de calcium précipité à l'intérieur de l'échangeur sans traitement physique est de l'ordre de $4,2 \pm 0,9$ gramme/jour/m². Il est constitué d'agglomérats de calcite de taille moyenne 251 ± 10 μm .

En présence d'un seul transducteur ultrasonique de fréquence 45 kHz programmé avec une puissance moyenne de 15 VA, la quantité déposée au sein de l'échangeur est de $0,98 \pm 0,5$ gramme/jour/m², soit une réduction du dépôt de 63,5 % par rapport à un essai sans traitement physique. Ce dépôt est constitué d'agglomérats de calcite de taille moyenne 50 ± 12 μm . Par contre, en présence d'un seul transducteur ultrasonique de fréquence 27 kHz avec une puissance moyenne de 15 VA, la réduction du dépôt de calcite n'est que de 53,5 %, avec une quantité déposée de $1,33 \pm 0,13$ gramme/jour/m². Le diamètre moyen en volume des agglomérats obtenus est de l'ordre 115 ± 3 μm . Les résultats détaillés du traitement ultrasonique sont présentés au chapitre V.

Pour rappel, le traitement électromagnétique, sur l'ensemble des conditions testées, permet au mieux une réduction de 76,8 % du dépôt.

L'objectif maintenant est de voir si le couplage du traitement ultrasonique et du champ électromagnétique permet encore de réduire le tartre formé sur les surfaces d'échange. Pour cela, deux types de tests sont réalisés. Pour chacune des fréquences testées, 45 kHz et 27 kHz, le système ultrasonique est placé en bas de l'échangeur, à l'entrée côté fluide chaud. Le dispositif électromagnétique est placé à l'entrée de l'échangeur côté fluide froid. Chaque transducteur ultrasonique est testé en présence du champ électromagnétique, et les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.24, qui rassemble les cinq types de traitements physiques et l'expérience témoin sans aucun traitement :

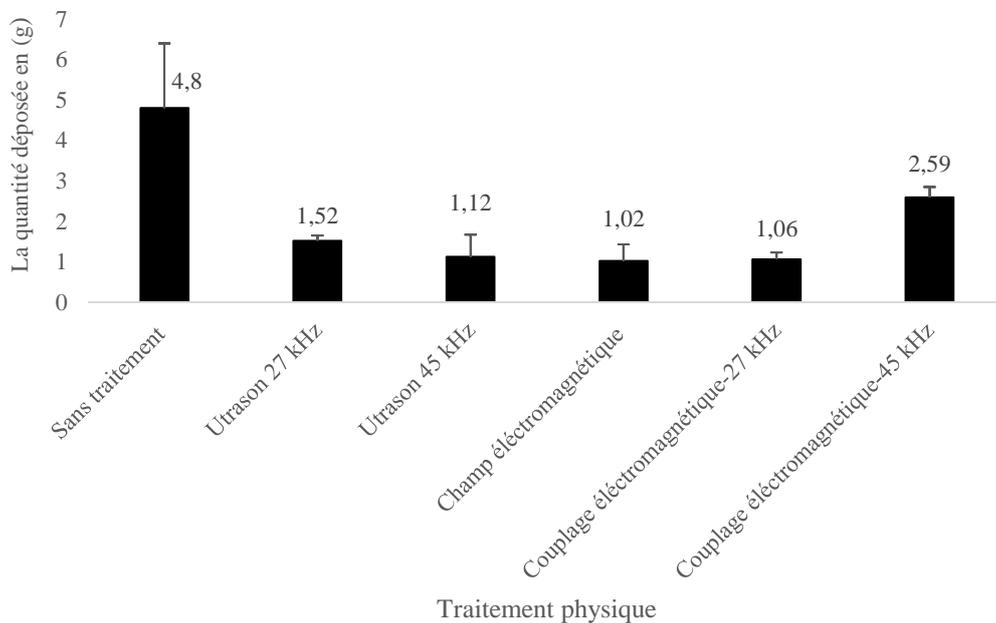


Figure IV. 24. La quantité déposée pour chaque traitement physique appliqué sur l'échangeur, après 72h, 100 L.h⁻¹, T 50°C.

On constate une grande différence entre le témoin et les traitements physiques appliqués. Toutefois, ces résultats sont à nuancer en fonction de la qualité initiale de l'eau (utilisée le jour J), dont la composition varie légèrement, notamment pour sa teneur en calcium et en carbonate. De ce fait, pour une meilleure comparaison entre les différents types de traitement, nous avons calculé un rapport de cristallisation en prenant en compte la quantité initiale de calcium pour chaque essai :

$$\text{Le rapport de cristallisation} = \left(\frac{\text{quantité déposée}}{\text{quantité initiale}} \right) \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le graphe ci-dessous :

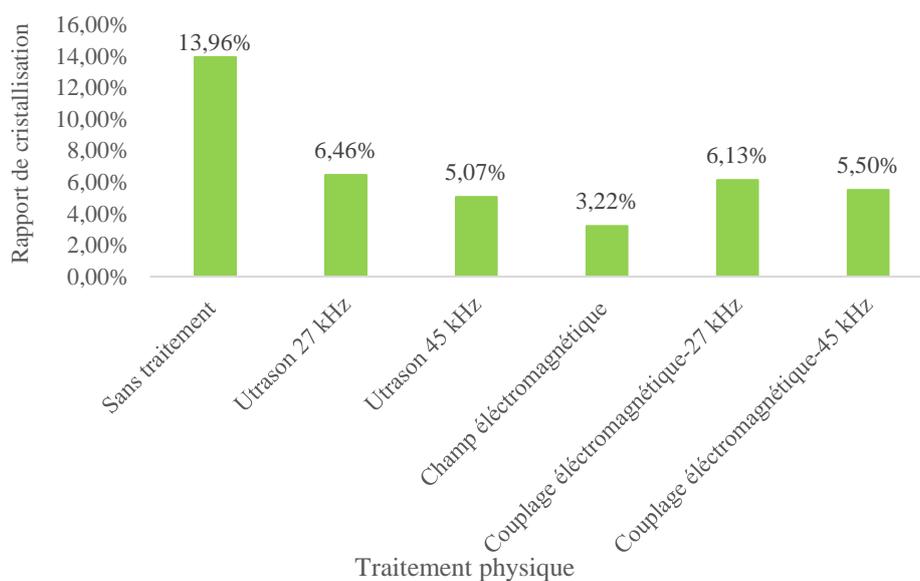


Figure IV. 25. Le rapport de cristallisation en % pour chaque traitement physique appliqué sur l'échangeur, après 72h, 100 L.h⁻¹, T 50°C.

La comparaison entre les rapports de cristallisation montre que la meilleure limitation du dépôt minéral est celle obtenue avec le traitement électromagnétique. Par contre, le couplage du champ électromagnétique et du traitement ultrasonique, que ce soit pour la fréquence 27 ou 45 kHz ne donne pas de meilleurs résultats que le traitement électromagnétique seul.

D'après les résultats obtenus, avec une eau de réseau légèrement entartrante chauffée dans un échangeur de chaleurs à plaques et joints, les traitements physiques testés et le couplage de deux traitements physiques permettent une réduction du dépôt sans changer la nature du polymorphisme du carbonate de calcium. Les résultats obtenus des différents tests réalisés dans des conditions quasi-identiques montrent que le traitement électromagnétique a l'impact le plus élevé sur la formation du dépôt de CaCO₃. La figure IV.26 présente la réduction du dépôt observé en pourcentage massique pour les différents types de traitement :

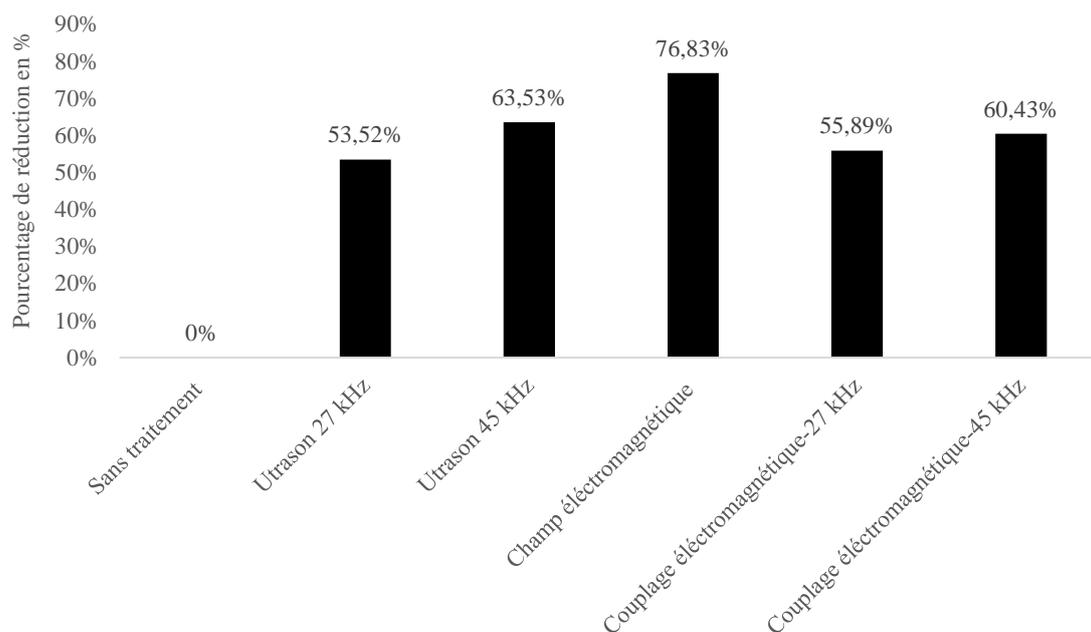


Figure IV. 26. L'efficacité des différents traitements physiques appliqués sur l'échangeur (exprimée en % de réduction du dépôt)

Pour les essais du couplage de traitements physiques, l'effet est encore réduit car l'eau traverse dans un premier temps le tube de champ électromagnétique, qui va modifier la structure physique des molécules d'eau, par la suite l'eau rentre à l'échangeur, et il va soumis à des autres ondes, qui vont soit remodifier la cette structure d'eau, ou bien ils vont créer des interactions parasites ou des interférences, qui limitent l'efficacité des traitements appliqués.

2.2 L'influence du couplage Ultrason-électromagnétique sur la nature de dépôt

Afin d'étudier l'influence du couplage sur la nature du dépôt, les cristaux formés pour chaque type de traitement ont été analysés à la spectroscopie RAMAN (figure IV.27). Les résultats obtenus ont été confirmés par l'analyse des imageries du microscope électronique à balayage et les spectres EDX.

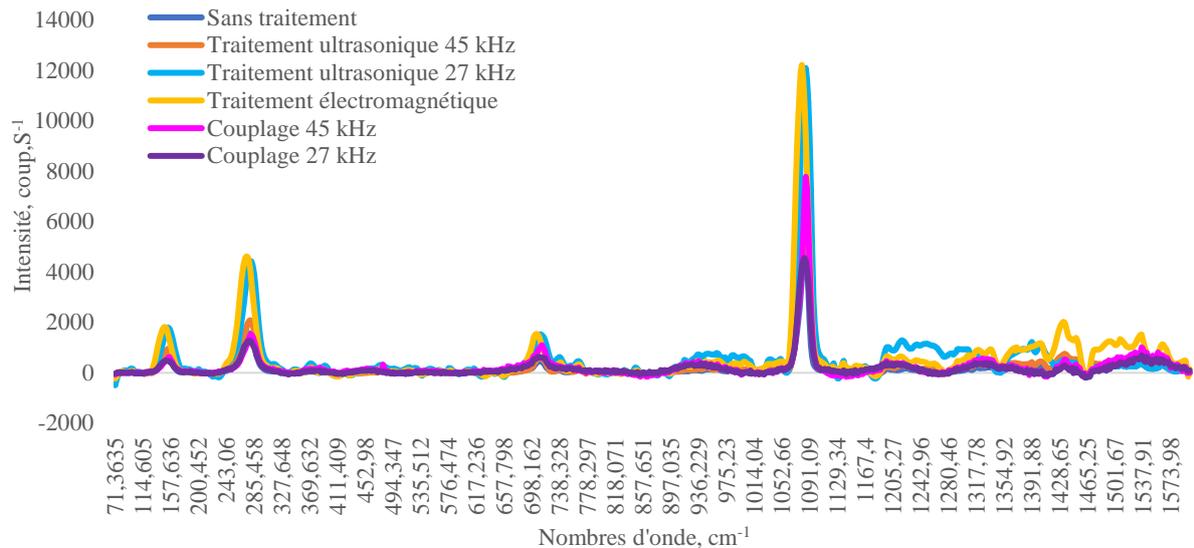


Figure IV. 27. Spectres RAMAN des dépôts formés lors des différents traitements physiques.

L'analyse au RAMAN a été faite 3 fois pour 3 essais réalisés dans les mêmes conditions avec le même traitement. Les spectres obtenus pour les différents essais sont identiques, ce qui indique que la précipitation de la même forme polymorphique est obtenue dans les différents essais quel que soit le traitement. Selon les spectres de référence intégrés dans la base de données de l'appareil, le dépôt formé dans tous les essais est de la calcite.

Comme cité précédemment, il a été décidé de confirmer les résultats obtenus par imageries MEB-EDX (figures IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17, et tableaux IV.1 et IV.2).

2.2.1 Couplage électromagnétique avec des ondes ultrasoniques haute fréquence

En présence du champ électromagnétique couplé avec le transducteur 45 kHz à puissance moyenne, l'imagerie MEB confirme les résultats de la spectroscopie RAMAN. Le cristal formé est le carbonate de calcium sous forme de calcite. Cependant, des effets sont observés puisque la taille des particules formées est non homogène.

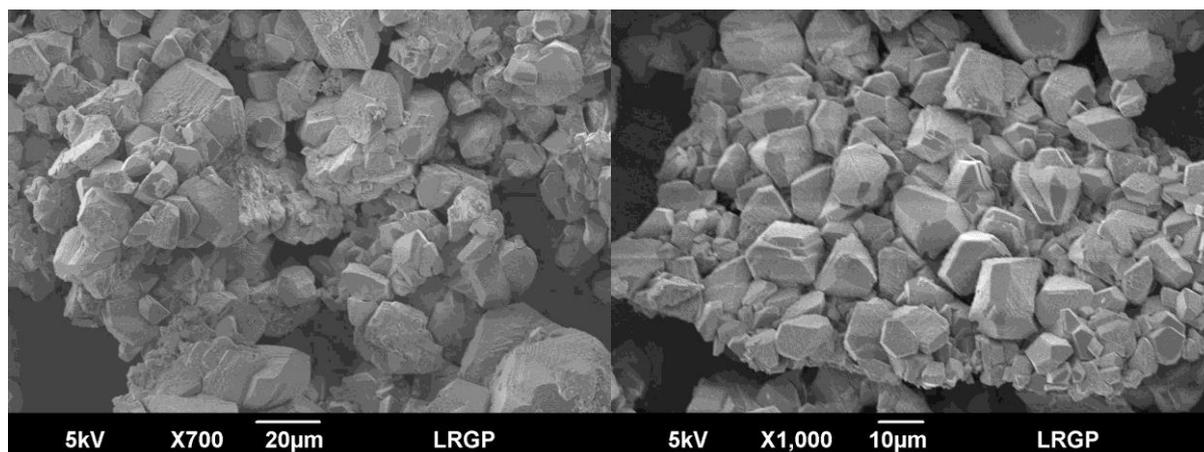


Figure IV. 28. Imageries MEB en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique, Fréquence ultrasonique 41150/41200 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,42 ; $\chi = 1067 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 186,96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

De plus, l'analyse EDX montre que le rapport atomique Ca:C est de 1, et le rapport Ca:O de 1:3, ce qui confirme que le dépôt cristallisé est du CaCO_3 (figure IV.29 et tableau IV.5).

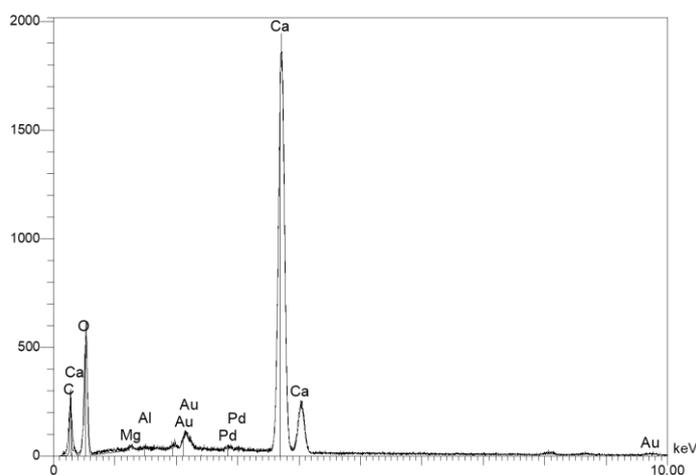


Figure IV. 29. Spectre EDX en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique grossissement 1800, Fréquence ultrasonique 41150/41200 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,42 ; $\chi = 1067 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 186,96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 73,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le pic d'or est dû à la métallisation des échantillons (Au et Pd).

Tableau IV. 5. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de l'essai couplage ultrason 45 kHz-champ électromagnétique

<i>Éléments</i>	<i>Erreur</i>	<i>Poids en %</i>	<i>Atomique %</i>
<i>C</i>	10,4858	9,33	16,65
<i>O</i>	14,6802	45,32	60,69
<i>Mg</i>	0,9913	0,32	0,28
<i>Al</i>	1,1153	0,16	0,13
<i>Ca</i>	1,2392	40,64	21,73
<i>Pd</i>	1,2392	0,68	0,14
<i>Au</i>	0,4729	3,54	0,39
		100,00	100,00

2.2.2 Couplage électromagnétique avec des ondes ultrasoniques basse fréquence

En présence du champ électromagnétique couplé avec le transducteur 27 kHz à puissance moyenne, l'analyse de l'imagerie MEB montre que le dépôt formé est le carbonate de calcium sous forme de calcite. La taille des particules est non homogène. Toutefois aucune conclusion concernant le couplage de différentes fréquences sur la vitesse de croissance des particules ou bien la nature du polymorphisme ne peut vraiment être tirée.

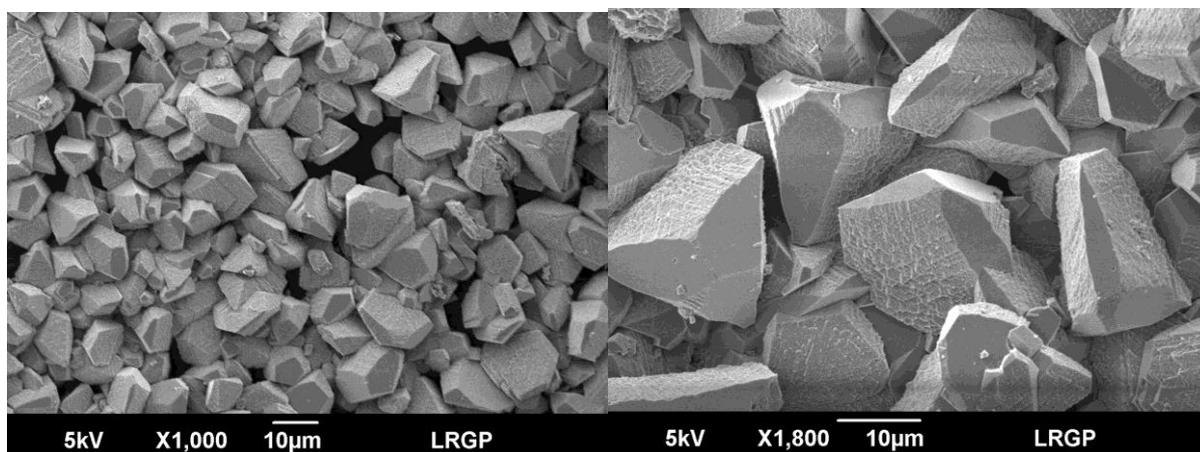


Figure IV. 30. Imageries MEB en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique, Fréquence ultrasonique 29300/29400 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,58 ; $\chi = 671 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 66,48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 24,73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le rapport atomique Ca:C est de 1, et le rapport Ca:O de 1:3, ce qui confirme que le dépôt cristallisé est du CaCO_3 (figure IV.31 et tableau IV.6).

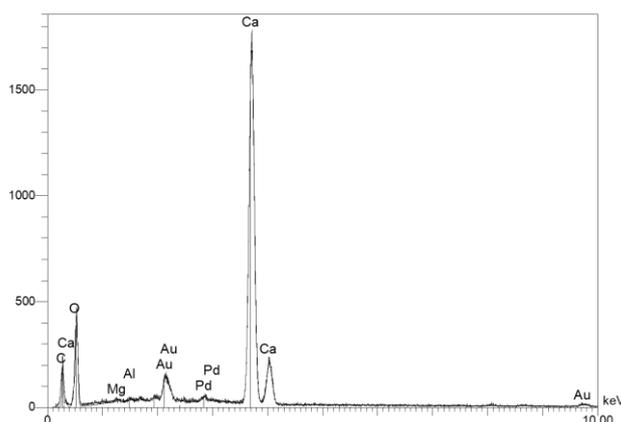


Figure IV. 31. Spectre EDX en présence du couplage ultrason/champ électromagnétique grossissement 1800, Fréquence ultrasonique 29300/29400 Hz, Puissance ultrasonique 15 VA. pH= 7,58 ; $\chi = 671 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 66,48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 24,73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tableau IV. 6. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de l'essai couplage ultrason 27 kHz-champ électromagnétique

<i>Éléments</i>	<i>Erreur</i>	<i>Poids en %</i>	<i>Atomique %</i>
<i>C</i>	7,8127	8,46	16,15
<i>O</i>	10,9377	40,43	57,97
<i>Mg</i>	0,9114	0,23	0,22
<i>Al</i>	1,0253	0,16	0,16
<i>Ca</i>	1,1393	42,70	24,43
<i>Pd</i>	1,1393	1,38	0,30
<i>Au</i>	0,4722	6,61	0,77
		100,00	100,00

L'analyse qualitative des photographies des deux types de couplage ne permet pas d'identifier une différence entre l'application du traitement ou non. La calcite est le polymorphe formé quelle que soit la fréquence du couplage et quel que soit le traitement appliqué sur l'eau.

2.3 Effet thermique du couplage électromagnétique avec des ondes ultrasoniques

Le suivi de la température montre que le couplage électromagnétique-ultrasons permet une amélioration du transfert thermique. La figure IV.32 rassemble la variation du coefficient global d'échange des deux types de traitement, le couplage des deux et le témoin.

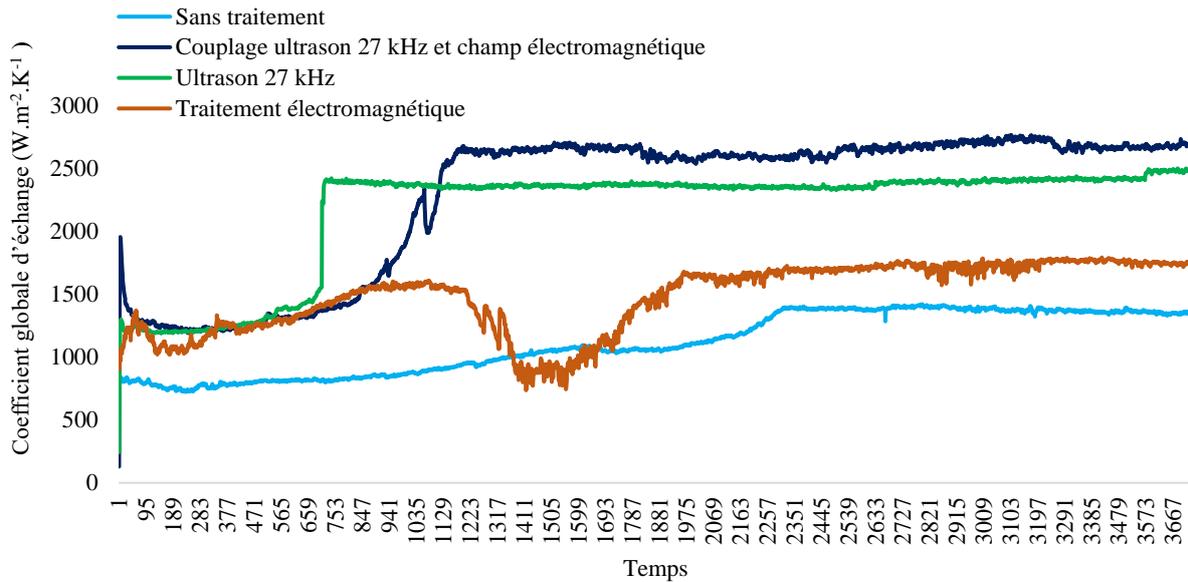


Figure IV. 32. Variation du coefficient global d'échange avec et sans couplage électromagnétique-ultrasons

L'augmentation du coefficient global d'échange en présence du champ électromagnétique par rapport au blanc est due principalement à la réduction du dépôt. Des expériences de transfert de chaleur par convection forcée et de dépôt de CaCO_3 ont été réalisées par Yoandont et al. sur les caractéristiques d'inhibition de l'encrassement par un champ électromagnétique à fréquence variable. Les auteurs ont prouvé l'amélioration du transfert thermique par le suivi de la résistance au transfert thermique liée à l'épaisseur du dépôt (Liang et al. 2022).

Par contre, en présence des ultrasons, l'amélioration du transfert thermique est due aussi à l'effet des ultrasons. Plusieurs articles dans la littérature traitent de l'influence des ultrasons sur le transfert thermique à différentes puissances et à différentes fréquences (Bulliard-sauret 2016; Monnot et al. 2007; Nomura et al. 2005; Tajik et al. 2013; Wu and Ro 2005). En effet, cette amélioration n'est pas seulement liée à la réduction de la couche d'encrassement. Une étude réalisée par Nakayama en utilisant de l'eau distillée montre que le coefficient de transfert de chaleur augmente jusqu'à quatre fois, en présence de l'énergie ultrasonore de 140 W avec une fréquence de 20 kHz sur une plaque de 20 mm d'épaisseur immergée dans l'eau distillée (Nakayama and Kano n.d.).

D'après les résultats obtenus, l'effet des ultrasons sur le transfert thermique devient plus élevé en présence des ondes électromagnétiques de faible fréquence et de faible intensité, même si le rapport harmonique entre les fréquences de champ électromagnétique et des ultrasons est non cohérents, ce qui a été confirmé lors du calcul du rapport de cristallisation des différents types de traitement appliqué sur l'échangeur.

Conclusion du chapitre IV

Pour rappel, sans aucun traitement physique, le dépôt formé au sein de l'échangeur de chaleur est de $4,2 \pm 1,6$ grammes/jour/m². Il s'agit d'agglomérats de calcite de taille moyenne 250 ± 10 µm, répartis sur 10 plaques d'une surface totale d'échange de 0,38 m². Le traitement électromagnétique montre son efficacité en réduisant de 76,8 % la quantité déposée, qui passe de 4,2 grammes/jour/m² à $0,89 \pm 0,41$ grammes/jour/m². La spectroscopie RAMAN et de l'imagerie MEB montrent que le polymorphisme du carbonate de calcium est toujours de la calcite, d'un diamètre moyen de 39 ± 7 µm en présence du champ électromagnétique, soit bien plus faible que sans traitement.

Afin de renforcer les effets de ce traitement physique, une combinaison du champ électromagnétique avec un autre traitement physique, notamment les ultrasons haute fréquence et basse fréquence, a été envisagée. Les résultats obtenus montrent que le couplage des deux traitements physiques ne permet pas de réduire la quantité déposée.

A l'heure actuelle, tous les traitements physiques testés réduisent la quantité de tartre formé, mais n'empêchent pas la formation du dépôt. Ces méthodes visent ainsi à freiner le développement d'une couche cristalline à la paroi et se révèlent donc plutôt préventives. Le champ électromagnétique à basse fréquence et faible intensité permet une réduction significative de la quantité déposée, de l'ordre de 75%. Cela aura un effet direct sur la maintenance, en réduisant la fréquence des arrêts pour entretien et nettoyage, et l'utilisation d'additifs et de produits chimiques.

Référence du chapitre IV

Bono, Ivan, Emilio Del Giudice, Luca Gamberale, and Marc Henry. 2012. "Emergence of the Coherent Structure of Liquid Water." *Water (Switzerland)* 4(3): 510–32.

Bulliard-sauret, Odin. 2016. "Thermiques Par Les Ultrasons En Convection Forcée Odin BULLIARD-SAURET Étude Expérimentale de l'Intensification Des Transferts Thermiques Par Les Ultrasons En Convection Forcée."

Busch, K W et al. 1985. "Evaluation of the Principles of Magnetic Water Treatment." *American Petroleum Institute Publication* 960.

Chao, Yanjia et al. 2014. "Direct Detection of Calcium Carbonate Scaling via a Pre-Calcified Sensitive Area of a Quartz Crystal Microbalance To Cite This Version : HAL Id : Hal-01079703 Direct Detection of Calcium Carbonate Scaling via a Pre-Calcified Sensitive Area of a Quartz Cry."

El-Mofty, S. E., P. Patra, A. A. El-Midany, and P. Somasundaran. 2021. "Dissolved Ca²⁺ Ions Adsorption and Speciation at Calcite-Water Interfaces: Thermodynamics and Spectroscopic Studies." *Separation and Purification Technology* 257(November 2020): 117834. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117834>.

Gosselin, F. et al. 2018. "Assessment of an Anti-Scale Low-Frequency Electromagnetic Field Device on Drinking Water Biofilms." *Biofouling* 34(9): 1020–31. <https://doi.org/10.1080/08927014.2018.1532998>.

Kobe, S. et al. 2003. "Control over Nanocrystalization in Turbulent Flow in the Presence of Magnetic Fields." *Materials Science and Engineering C* 23(6–8): 811–15.

Liang, Yandong, Yuan Xu, Jing Guan, and Jianguo Wang. 2022. "Experimental Study on Fouling Inhibition Characteristics of a Variable Frequency Electromagnetic Field on the CaCO₃ Fouling of a Heat Transfer Surface." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 190: 122756. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122756>.

Lychagin, N. I. 1974. "Changing Properties of Magnetized Water." *Soviet Physics Journal* 17(2): 229–33.

Manel, Gritli. 2019. "Protection de l'acier Au Carbone Contre l'entartrage Par Un Traitement à Base de Polymère Non Toxique et Dopage Aux Cations Cuivre et Zinc." L'UNIVERSITÉ TUNIS EL MANAR DE SORBONNE UNIVERSITÉ.

Marchettini, Nadia, Emilio Del Giudice, Vladimir Voeikov, and Enzo Tiezzi. 2010. "Water: A Medium Where Dissipative Structures Are Produced by a Coherent Dynamics." *Journal of Theoretical Biology* 265(4): 511–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtbi.2010.05.021>.

- Monnot, A, P Boldo, N Gondrexon, and A Bontemps. 2007. "Enhancement of Cooling Rate by Means of High Frequency Ultrasound." *Heat Transfer Engineering* 28(1): 3–8. <https://doi.org/10.1080/01457630600985485>.
- Nakayama, A, and M Kano. "Enhancement of Saturated Nucleate Pool Boiling Heat Transfer by Ultrasonic Vibrations." *Heat Transfer - Japanese Research; (United States) Journal* Vo.
- Nomura, Shinfuku et al. 2005. "Ultrasonic Heat Transfer Enhancement with Obstacle in Front of Heating Surface." *Japanese Journal of Applied Physics* 44(6B): 4674–77. <https://doi.org/10.1143/jjap.44.4674>.
- Ozeki, Sumio, Chihiro Wakai, and Shinji Ono. 1991. "Is a Magnetic Effect on Water Adsorption Possible?" *Journal of Physical Chemistry* 95(26): 10557–59.
- Pečnik, Boštjan, Marko Hočevár, Brane Širok, and Benjamin Bizjan. 2016. "Scale Deposit Removal by Means of Ultrasonic Cavitation." *Wear* 356–357: 45–52.
- Sun, Junmin et al. 2014. "A Raman Spectroscopic Comparison of Calcite and Dolomite." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117: 158–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.014>.
- Tajik, B. et al. 2013. "Heat Transfer Enhancement by Acoustic Streaming in a Closed Cylindrical Enclosure Filled with Water." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 60(1): 230–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.066>.
- Wang, Jianguo, and Yandong Liang. 2017. "Anti-Fouling Effect of Axial Alternating Electromagnetic Field on Calcium Carbonate Fouling in U-Shaped Circulating Cooling Water Heat Exchange Tube." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 115: 774–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.097>.
- Wang, Yunhan et al. 2022. "Scale Inhibition Performance of an Electric Field on a Heat Transfer Surface: Experiments and Molecular Dynamics Simulation." *International Journal of Thermal Sciences* 176(January): 107492. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107492>.
- Wu, Tao, and Paul I. Ro. 2005. "Heat Transfer Performance of a Cooling System Using Vibrating Piezoelectric Beams." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15(1): 213–20.
- Xuefei, Miao et al. 2013. "Experimental Study on Calcium Carbonate Precipitation Using Electromagnetic Field Treatment." *Water Science and Technology* 67(12): 2784–90. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.161>.

Zaidi, Nur Syamimi, Johan Sohaili, Khalida Muda, and Mika Sillanpää. 2014. "Magnetic Field Application and Its Potential in Water and Wastewater Treatment Systems." *Separation & Purification Reviews* 43(3): 206–40. <https://doi.org/10.1080/15422119.2013.794148>.

Zhao, Ju-Dong, Zhi-An Liu, and Er-Jun Zhao. 2014. "Combined Effect of Constant High Voltage Electrostatic Field and Variable Frequency Pulsed Electromagnetic Field on the Morphology of Calcium Carbonate Scale in Circulating Cooling Water Systems." *Water Science and Technology* 70(6): 1074–82. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.337>.

Chapitre V

*Etude expérimentale de l'encrassement
avec un traitement ultrasonique*

Le dispositif expérimental « *Pilote échangeur de chaleur à plaques et joints* » précédemment décrit au chapitre II a été employé pour caractériser successivement l'impact du traitement ultrasonique à deux fréquences différentes 27 kHz et 45 kHz, et à différentes puissances sur la formation du tartre minéral formé à partir de deux qualités de l'eau, l'eau d'un réseau domestique et l'eau de mer. L'influence des ultrasons sur le transfert thermique a aussi été étudié. L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus a pour objectif d'évaluer comparativement l'efficacité de tous les traitements physiques présentés dans ce travail et d'apporter des éléments de compréhension pour expliquer leur différence de comportement.

1 Influence du traitement ultrasonique sur la quantité déposée

1.1 L'effet du transducteur haute fréquence : 45 kHz

1.1.1 L'impact d'une puissance ultrasonique fixe sur la quantité déposée

1.1.1.1 L'eau d'un réseau domestique : L'eau de la ville de Champigneulle

Afin de caractériser les doses/effets des ultrasons sur la formation du carbonate de calcium, plusieurs séries d'essais ont été réalisées avec l'échangeur à plaques et joints, en variant la fréquence et la puissance ultrasonore.

En se basant sur les résultats de l'étude sur l'identification des zones sensibles à la température et à la formation du tartre présentés au chapitre III, le système ultrasonique est placé en position basse de l'échangeur à l'entrée du fluide chaud, comme le montre la figure suivante.

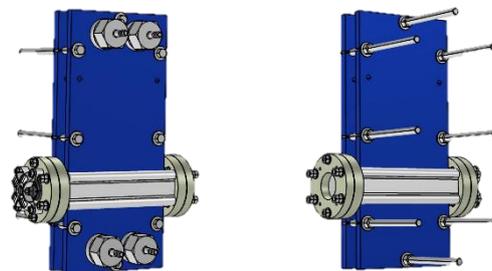


Figure V. 1. Positionnement du système ultrasonique sur l'échangeur à plaques et joints

Ci-dessous sont présentés les résultats des 4 expériences types réalisées dans des conditions identiques du point de vue température (circuit chaud 50 °C, circuit froid 20 °C), débit 100 L.h⁻¹ et durée d'essai 72h. Le système est décrit dans son état de départ pour la concentration en ions Ca²⁺ ainsi que son état final, en présence et en absence des ultrasons.

Afin de prouver l'impact des ultrasons sur la formation de tartre minéral et de le quantifier, l'ICP-OES permettra de décrire le système dans son état de départ en Ca²⁺/CaCO₃ et son état final, et la cinétique du dépôt sera estimée en grammes, par jour et par unité de surface.

Tableau V. 1. Bilan matière des formes du calcium (solide, dissous) – $T_f = 20\text{ °C}$; $T_c = 50\text{ °C}$, débit 100 L.h^{-1}

Référence	A	B
Présence d'ultrason	Non	Oui
$[Ca^{2+}]_{tréservoir,0}$ ($mg.L^{-1}$)	137,35	88,31
$[Ca^{2+}]_{réservoir,0}$ ($mmol.L^{-1}$)	3,433	2,208
$n_{Ca^{2+}réservoir,0}$ (mol)	0,343	0,221
$[Ca^{2+}]_{réservoir,f}$ ($mg.L^{-1}$)	68,44	36,13
$[Ca^{2+}]_{réservoir,f}$ ($mmol.L^{-1}$)	1,711	0,903
$n_{Ca^{2+}réservoir,f}$ (mol)	0,171	0,90
$m_{CaCO_{3(s)}échangeur_de_chaleur}$ (g)	4,79	1,12
$n_{CaCO_{3(s)}échangeur_de_chaleur}$ (mol)	0,048	0,012
$m_{CaCO_{3(s)}réservoir}$ (g)	12,44	11,93
$n_{CaCO_{3(s)}réservoir}$ (mol)	0,124	0,119

Les résultats des 4 essais sont détaillés ci-dessous :

1.1.1.1.1 Sans traitement physique

Essai 5 : Suivi de la formation du tartre en absence du transducteur 45 kHz.

$[Ca^{2+}]_0 = 137,35\text{ mg.L}^{-1}$, soit $34,34 \pm 0,59\text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$

$[Ca^{2+}]_f = 68,44\text{ mg.L}^{-1}$, soit $17,11\text{ g} \pm 0,26\text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$

$CaCO_3$ déposé au sein de l'échangeur = **4,79 ± 1,6 g** de $CaCO_3$

$CaCO_3$ déposé au sein du circuit = 12,44 g de $CaCO_3$

Essai 6 : Démontage de l'échangeur en absence du transducteur 45 kHz.

$[Ca^{2+}]_0 = 124,95\text{ mg.L}^{-1}$ ($31,23 \pm 0,82\text{ g eq. } CaCO_3$)

$[Ca^{2+}]_f = 71,52\text{ mg.L}^{-1}$ ($18,54 \pm 0,14\text{ g eq. } CaCO_3$)

$CaCO_3$ déposé au sein de l'échangeur = **non estimable**

13,35 g de $CaCO_3$ était précipité au total dans le circuit froid (les plaques de l'échangeur et les tuyaux du circuit).

1.1.1.1.2 Avec traitement ultrasonique 45 kHz à 15 VA

Essai 7 : Suivi de la formation du tartre en présence du transducteur 45 kHz.

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 88,31 \text{ mg.L}^{-1} (22,07 \pm 0,41 \text{ g \u00e9q. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = 36,13 \text{ mg.L}^{-1} (9,03 \pm 0,20 \text{ g \u00e9q. CaCO}_3)$$

CaCO₃ d\u00e9pos\u00e9 au sein de l'\u00e9changeur = **1,12 \u00b1 0,55 g**

CaCO₃ d\u00e9pos\u00e9 au sein du circuit = 11,92 g

Essai 8 : D\u00e9montage de l'\u00e9changeur en pr\u00e9sence du transducteur 45 kHz.

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 92,11 \text{ mg.L}^{-1} (23,02 \pm 0,21 \text{ g eq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = 66,11 \text{ mg.L}^{-1} (16,52 \pm 0,18 \text{ g eq. CaCO}_3)$$

CaCO₃ d\u00e9pos\u00e9 au sein de l'\u00e9changeur = **non estimable**

Apr\u00e8s trois jours de fonctionnement de l'\u00e9changeur, le calcium est pr\u00e9sent sous forme dissoute ainsi que sous forme pr\u00e9cipit\u00e9e, que ce soit sans traitement physique ou en appliquant des ondes ultrasonores \u00e0 une fr\u00e9quence haute de 45 kHz et une puissance moyenne de 15 VA. Le traitement ultrasonique permet une r\u00e9duction de la quantit\u00e9 de tartre d\u00e9pos\u00e9e sur les plaques de l'\u00e9changeur de 4,2 grammes/jour/m² \u00e0 0,98 grammes/jour/m².

La r\u00e9duction de la quantit\u00e9 totale d\u00e9pos\u00e9e de 4,8 \u00e0 1,12 g en pr\u00e9sence des ultrasons est en bon accord avec les observations de Nakagawa et al, qui ont test\u00e9 un syst\u00e8me de vibration, compos\u00e9 d'un transducteur de Langevin fix\u00e9 par des boulons et d'un tuyau pour \u00e9tudier exp\u00e9rimentalement la possibilit\u00e9 d'\u00e9liminer l'encrassement min\u00e9ral. Selon les auteurs, les ondes ultrasoniques peuvent \u00eatre utilis\u00e9es pour nettoyer l'encrassement \u00e0 l'int\u00e9rieur des tuyaux sans nettoyer \u00e0 l'eau (Nomura et al. 2005).

Les m\u00e9canismes impliqu\u00e9s dans le processus de cristallisation et les conditions de formation du tartre dans l'eau, soit au niveau de la surface d'\u00e9change des plaques de l'\u00e9changeur, soit dans l'eau du circuit pilote, ont \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9s d'un point de vue analytique et cin\u00e9tique. Ceci permet d'\u00e9valuer l'efficacit\u00e9 de l'\u00e9changeur dans le temps qualitativement et quantitativement, en estimant l'\u00e9paisseur du d\u00e9p\u00f4t form\u00e9 et la surface occup\u00e9e par le d\u00e9p\u00f4t en absence et en pr\u00e9sence d'ultrasons.

L'ensemble des r\u00e9sultats de la variation de fr\u00e9quence et de puissance ultrasonique sont figur\u00e9s sous forme des graphes, et illustr\u00e9s dans les sections ci-dessous :

1.1.1.2 L'eau des Aquariums : L'eau de mer

Essai 9 : Sans traitement physique : dissolution du d\u00e9p\u00f4t

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = 533,80 \text{ mg.L}^{-1} (133,45 \pm 3,16 \text{ g eq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = 521,40 \text{ mg.L}^{-1} (130,35 \pm 2,85 \text{ g eq. CaCO}_3)$$

CaCO₃ d\u00e9pos\u00e9 au sein de l'\u00e9changeur = 1,23 \u00b1 0,02 g

CaCO₃ déposé au sein du circuit = 1,87 g

Essai 10 : Sans traitement physique : démontage de l'échangeur

[Ca²⁺]₀ = 515,9 mg.L⁻¹ (128,9 ± 0,27 g eq. CaCO₃)

[Ca²⁺]_f = 659,8 mg.L⁻¹ (164,9 ± 0,34 g eq. CaCO₃)

CaCO₃ déposé au sein de l'échangeur = non estimable

Essai 11 : En présence du transducteur 45 kHz : dissolution du dépôt

[Ca²⁺]₀ = 362,38 mg.L⁻¹ (90,57 ± 0,5 g eq. CaCO₃)

[Ca²⁺]_f = 379,30 mg.L⁻¹ (94,82 ± 0,61 g eq. CaCO₃)

CaCO₃ déposé au sein de l'échangeur = **0,97 ± 0,06 g**

CaCO₃ déposé au sein du circuit = **non estimable**

Le chauffage d'eau de mer ne permet pas de former un dépôt de tartre significatif à cause de la force ionique très élevée de l'eau. Le rapport de cristallisation sans traitement est d'environ 0,92%, et en présence du traitement ultrasonique 45 kHz, puissance 15 VA, le rapport reste autour de 1,07%. De ce fait, la qualité de l'eau de mer testée ne permet pas de former une quantité de tartre suffisante pour faire une comparaison entre les deux types de tests, même si les indices de saturation Langelier et de stabilité Ryznar mentionnés au chapitre II indiquent une qualité d'eau entartrante.

1.1.2 L'impact de la puissance ultrasonique sur la quantité déposée

1.1.2.1 Haute fréquence : 45 kHz

Plusieurs puissances ultrasoniques ont été testées pour le transducteur haute fréquence qui a été fixé en partie basse de l'échangeur à l'entrée du fluide chaud : 5 VA, 10 VA, 15 VA, 20 VA, 25 VA et 30 VA, avec une incertitude de ± 2 VA. La fréquence de résonance varie dans l'intervalle 35000-50000 Hz selon l'emplacement de l'échangeur et le degré de serrage du système ultrasonique. L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans les figures ci-dessous :

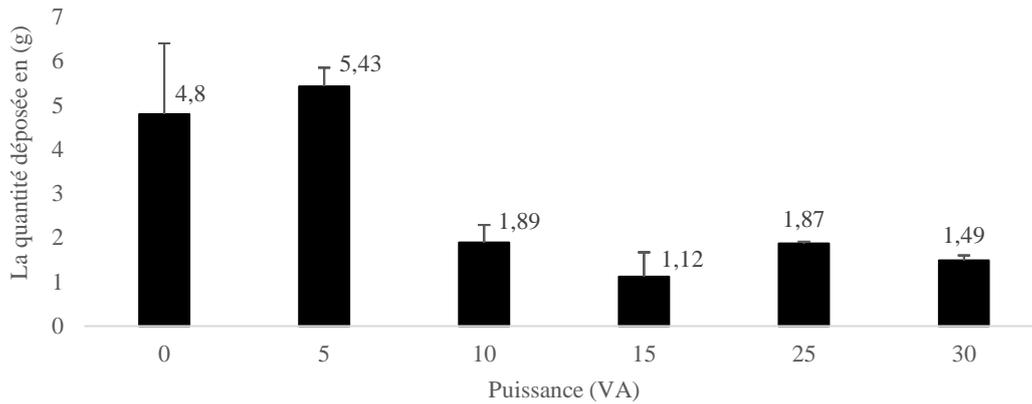


Figure V. 2. La quantité totale déposée en gramme en présence du transducteur haute fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 41150-41200 Hz

Sur la base de la quantité totale déposée dans l'échangeur, la puissance optimale pour un dépôt le plus faible est 15 VA. Par contre, tous ces essais ne peuvent pas être comparés de façon juste sur la base de la quantité totale déposée, car la teneur initiale de l'eau en calcium varie pour chaque essai. Ainsi un rapport de cristallisation est créé pour prendre en compte la quantité initiale de calcium de chaque essai :

$$\text{Le rapport de cristallisation} = \left(\frac{\text{quantité déposée}}{\text{quantité initial}} \right) \times 100 \quad (\text{V.1})$$

Ce rapport permet d'estimer la fraction de ce qui s'est déposé dans l'échangeur par rapport à la quantité totale potentiellement présente dans l'eau. La comparaison est ainsi plus juste. L'ensemble des résultats obtenus pour toutes les puissances testées sont figurés dans le graphe ci-dessous :

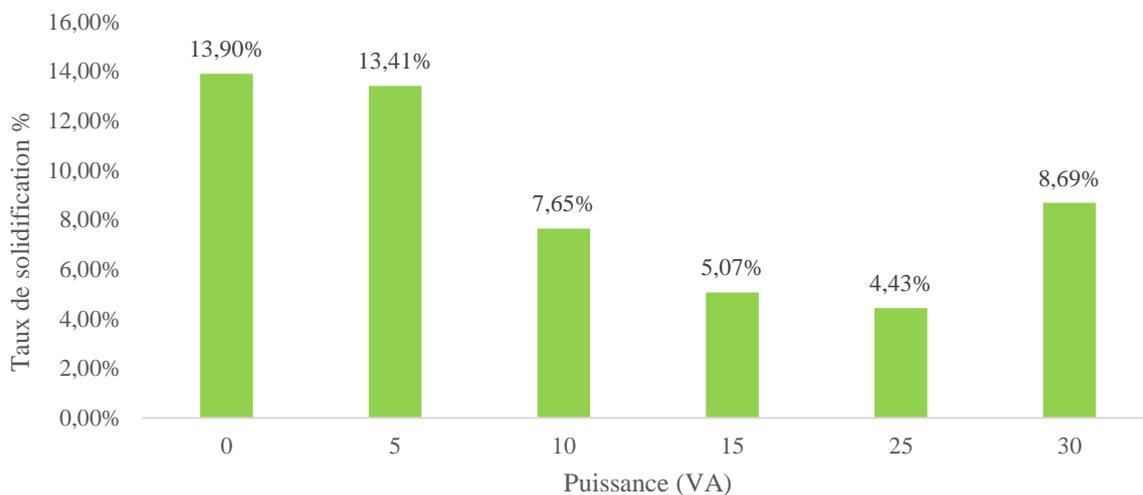


Figure V. 3. Le rapport de cristallisation des essais en présence du transducteur haute fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 41150-41200 Hz

Les valeurs du rapport de cristallisation montrent que la puissance optimale pour limiter le dépôt avec le transducteur haute fréquence est de 25 VA.

Afin de clarifier l'efficacité du traitement ultrasonique à différentes puissances, un pourcentage de réduction de la quantité déposée au sein de l'échangeur a été calculé à partir du taux de solidification. 68,12 % est le taux de réduction le plus élevé obtenu pour le transducteur haute fréquence (à 25VA).

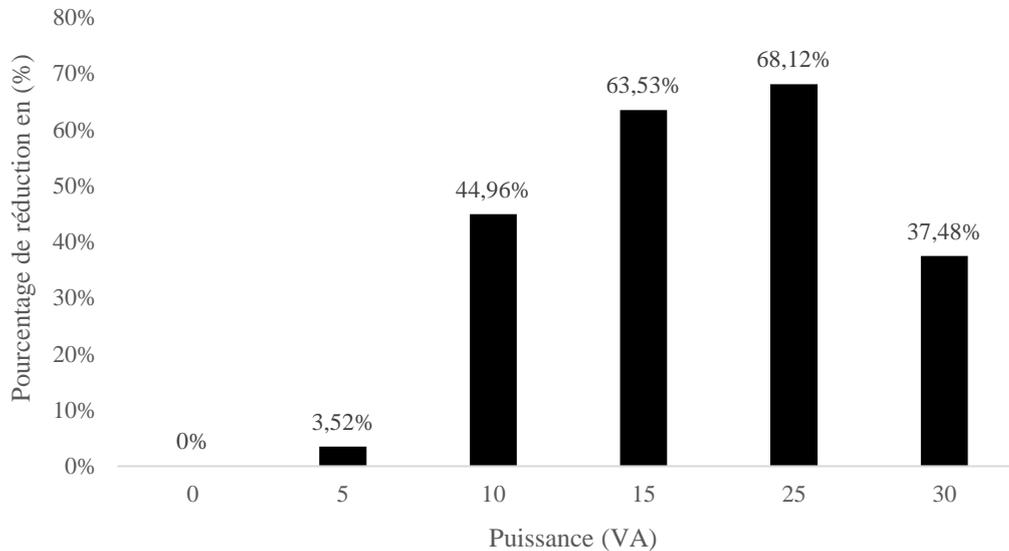


Figure V. 4. Pourcentage de réduction du dépôt en fonction de la puissance ultrasonique pour une fréquence de résonance entre 41150-41200 Hz

La compréhension du mécanisme par lequel les ondes ultrasonores affectent le dépôt de carbonate de calcium n'est pas simple. D'une part, les ultrasons peuvent favoriser la précipitation du carbonate de calcium en solution plutôt que sur la surface solide (Andritsos and Karabelas 2003). D'autre part, la complexité de la précipitation de CaCO_3 à la surface d'un écoulement provient des nombreux composants multiples du système qui incluent le transfert de masse, les espèces ioniques, les réactions chimiques (Thyne 2017), et l'effet synergique des solides en suspension (M. Legay et al. 2012). Malgré les preuves de l'efficacité des ondes ultrasonores de faible puissance sur la formation de carbonate de calcium, peu de tests ont été réalisés et publiés dans la littérature sur le mécanisme responsable de l'inhibition/désactivation de la formation de tartre minéral ou de la croissance bactérienne dans les conditions de chauffage de l'eau potable. Lorsque des ultrasons sont émis dans un liquide, ils ont un impact sur les propriétés physiques du milieu dans lequel ils se propagent. Ils peuvent perturber un fluide en créant une cavitation via la formation de microbulles de vapeur dans le liquide, responsable d'une micro-agitation à la paroi (Barthès et al. 2015), ou un écoulement acoustique dû à la création d'un gradient de quantité de mouvement (Barthès et al. 2015). Ces deux phénomènes ont des effets macroscopiques importants sur l'intensification des processus de transfert de chaleur et de masse (Mathieu et al. 2019).

Le début de la cavitation acoustique est généralement défini comme l'apparition de bulles dans un liquide irradié acoustiquement (Mathieu Legay et al. 2011). La distribution spatiale des bulles n'est généralement pas homogène. La plupart des bulles sont générées par des impuretés. Ces endroits sont

appelés "sites de nucléation". A partir de ces sites, les bulles se déplacent vers un anti nœud de pression, où un amas de bulles se produit. En général, ces bulles créées sur des sites de nucléation sont invisibles. Cependant, en se déplaçant vers l'amas central, elles atteignent une région de plus grande amplitude de pression qui leur permet d'osciller jusqu'à une taille maximale visible. Ces endroits sont appelés "sites émergents". Les flux de bulles se rencontrent et s'unissent finalement dans l'amas. L'ensemble de la structure ressemble à une décharge électrique, appelée "figures de Lichtenberg acoustiques" (Kurbanov and Melkumov 2003). De nombreuses bulles apparaissent l'une après l'autre à peu près à la même position dans l'espace et empruntent ensuite des chemins presque identiques vers un cluster. Les bulles fusionnées forment une bulle plus grande qui quitte le centre après avoir atteint une certaine taille critique. Ce phénomène crée un mouvement à l'échelle microscopique (Mathieu Legay et al. 2011).

Dans notre cas, la réduction de la quantité déposée de 4,80 à 1,12 g est principalement due à l'agitation à micro-échelle due à l'apparition de la cavitation en surface, qui perturbe la précipitation du carbonate de calcium à la surface des plaques chauffées (Thyne 2017). D'autre part, l'agitation à l'échelle macroscopique est due au courant acoustique. Ceci a été confirmé par Bostjan et al, qui ont suivi l'effet de la cavitation ultrasonique sur la formation de carbonate de calcium. Selon les auteurs, la cavitation ultrasonique permet d'éviter un dépôt excessif de tartre et simplifierait le processus de nettoyage (détartrage) (Thyne 2017). Ces résultats sont confirmés par Mathieu et al. Selon les auteurs, le dépôt de carbonate de calcium plus faible sur les plaques de l'échangeur de chaleur en présence d'ultrasons pourrait être expliqué à la fois par l'érosion, par la cavitation, et par des changements dans l'équilibre calco-carbonique. Ashokkumar et al. ont mené une étude pour comprendre le mécanisme de la cavitation. Les auteurs ont réussi à suivre la propagation d'une onde acoustique dans l'eau du robinet et l'évolution temporelle de la distribution des bulles, numériquement et expérimentalement (Al Nasser et al. 2013).

1.1.2.2 Basse fréquence : 27 kHz

Pour le transducteur basse fréquence, seules les puissances de l'intervalle critique ont été testées, 10 VA, 15 VA et 25 VA. La fréquence de résonance pour l'ensemble des tests est de l'ordre 28000-28100 Hz après l'emplacement du système ultrasonique à l'entrée du fluide chaud en bas de l'échangeur, et avec un degré de serrage proche 0,14 N.m. Les résultats obtenus montrent que pour les trois puissances testées, le dépôt formé au sein de l'échangeur ne dépasse pas 1,5 grammes, comme le montre la figure V.5.

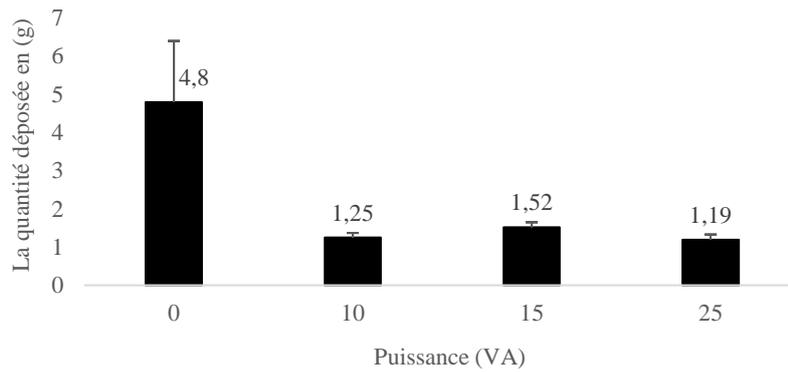


Figure V. 5. La quantité déposée en gramme en présence du transducteur ultrasonique basse fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 28000-28100 Hz

Afin de comparer les essais entre eux, il est nécessaire de prendre en considération la variation de la concentration initiale en ion calcium. De ce fait, un calcul du rapport de cristallisation à partir de la quantité initiale de CaCO_3 a été fait, et montre que la puissance qui permet la meilleure réduction du minéral est à nouveau 25 VA. Toutefois, l'amélioration est en léger retrait par rapport à celle du transducteur 45 kHz (voir figures V.6 et V.7).

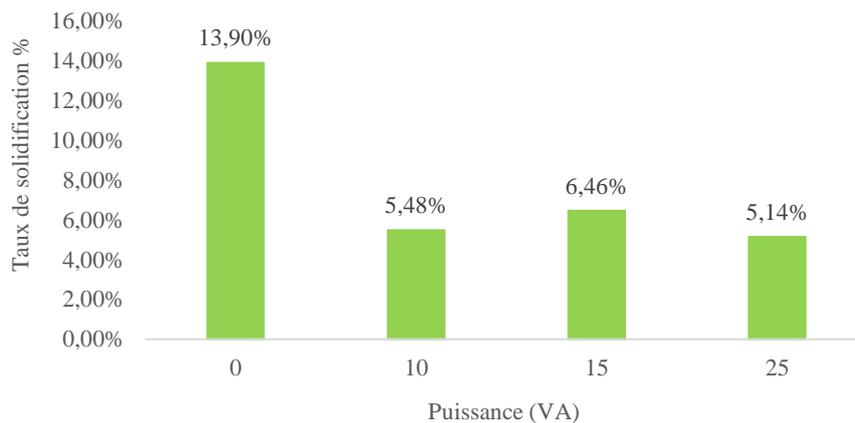


Figure V. 6. Evolution du rapport de cristallisation en présence du transducteur basse fréquence pour différentes puissances ultrasoniques, fréquence de résonance entre 28000-28100 Hz

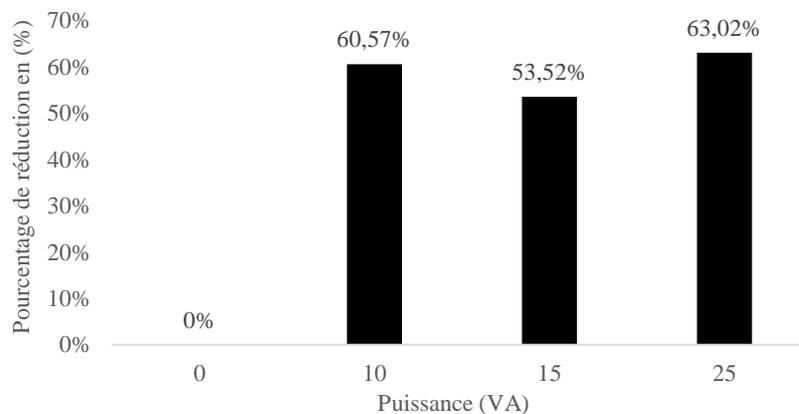


Figure V. 7. Pourcentage de réduction du dépôt en fonction de la puissance ultrasonique pour une fréquence de résonance entre 28000-28100 Hz

Ainsi, pour un traitement ultrasonique simple (basse fréquence ou haute fréquence), la quantité de tartre formé peut être réduite de 60 à 70%, notamment pour une puissance de 25 VA. Ce gain est significatif et présente bien des avantages pour des applications industrielles. En effet, les interventions pour nettoyage et maintenance pourront être plus espacées, et les coûts associés seront réduits. Toutefois, ces traitements ultrasoniques n'empêchent pas totalement la formation des dépôts. Des améliorations seront encore visées dans la suite du travail.

2 Influence du traitement ultrasonique sur la nature du dépôt

2.1 Démontage de l'échangeur : cas de l'eau d'un réseau domestique

Le démontage de l'échangeur dans les essais sans traitement a montré la présence d'un dépôt non homogène, dans l'ensemble des plaques du compartiment froid, précipité à partir d'une eau dure d'un réseau domestique. L'analyse du dépôt sous lumière polarisée montre que le dépôt formé sur la surface d'échange est purement minéral. Aucune trace de biofilm n'est détectée. L'analyse des plaques entartrées au microscope numérique 3D met en évidence de gros agglomérats de calcite, homogène minéralogiquement, comme le montre la figure V.8. Le détail des résultats est mentionné dans le chapitre IV.

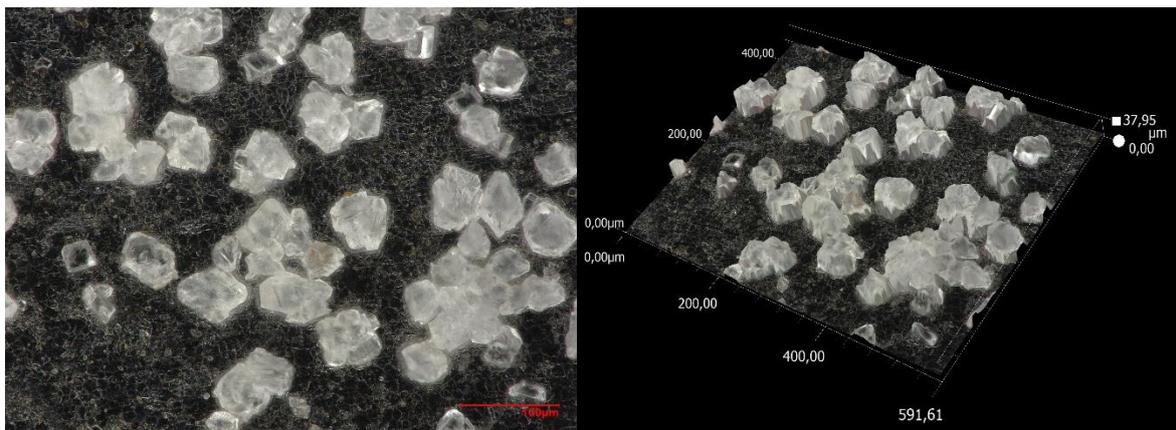


Figure V. 8. Image au microscope numérique 3D des précipités obtenus après 72h de chauffage à température 50°C, sans traitement physique, à la sortie du dernier compartiment froid. pH= 7,8 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 124,95 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 71,52 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 34,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 23,73 \text{ mg.L}^{-1}$

2.1.1 L'effet des ultrasons sur l'épaisseur du dépôt

Dans le cadre des essais sans traitement physique (*test de référence*), les résultats expérimentaux ont montré au chapitre IV que l'épaisseur du tartre dans le premier compartiment peut atteindre environ 230 µm, dans le dernier compartiment environ 32 µm.

Le transducteur ultrasonique haute fréquence 45 kHz avec une puissance de 15 VA permet une réduction de l'épaisseur de tartre dans tous les compartiments côté froid. Dans l'entrée du premier compartiment, l'épaisseur maximale de tartre passe de 230 µm à 8 µm (voir figure V.9). La même tendance est observée

à la sortie pour le dernier compartiment, avec une épaisseur maximale du dépôt qui passe de 32 μm à 20 μm (voir figure V.10).

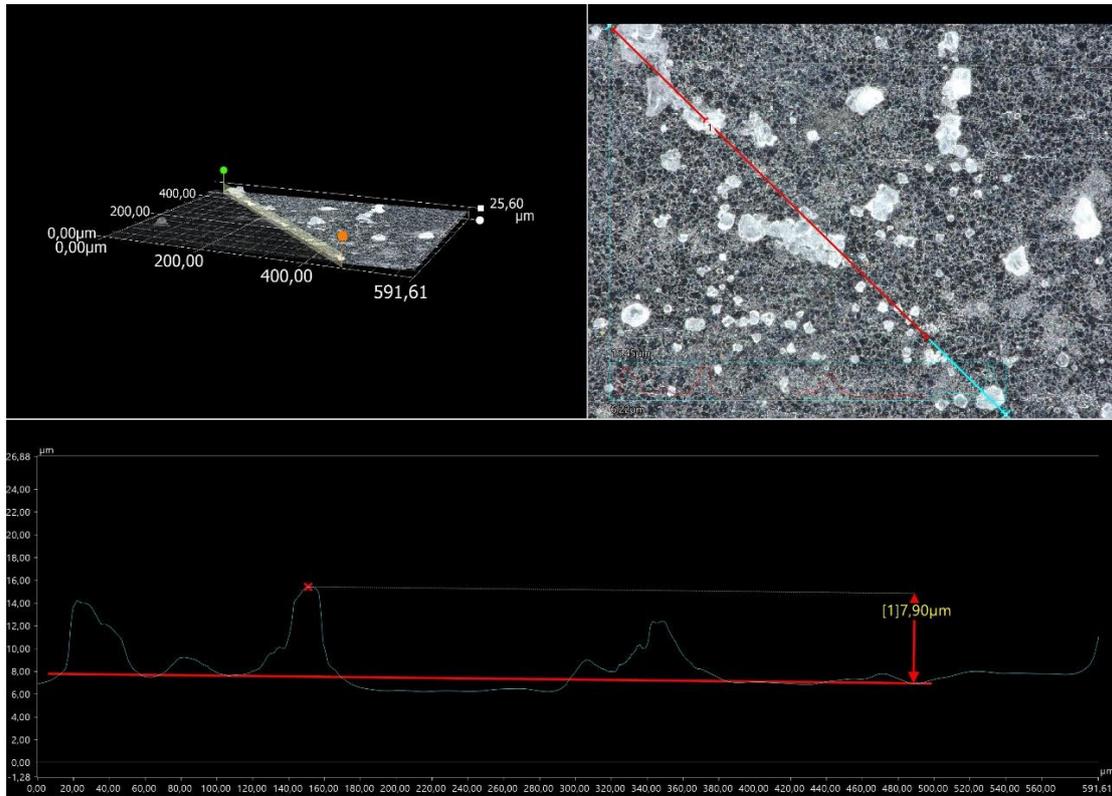


Figure V. 9. Epaisseur du dépôt à l'entrée du premier compartiment froid en présence du transducteur 45 kHz après 72 heures de chauffage, T 50°C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,54 ; [Ca²⁺]_{initial} = 92,11 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 66,11 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 60,25 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 40,77 mg.L⁻¹

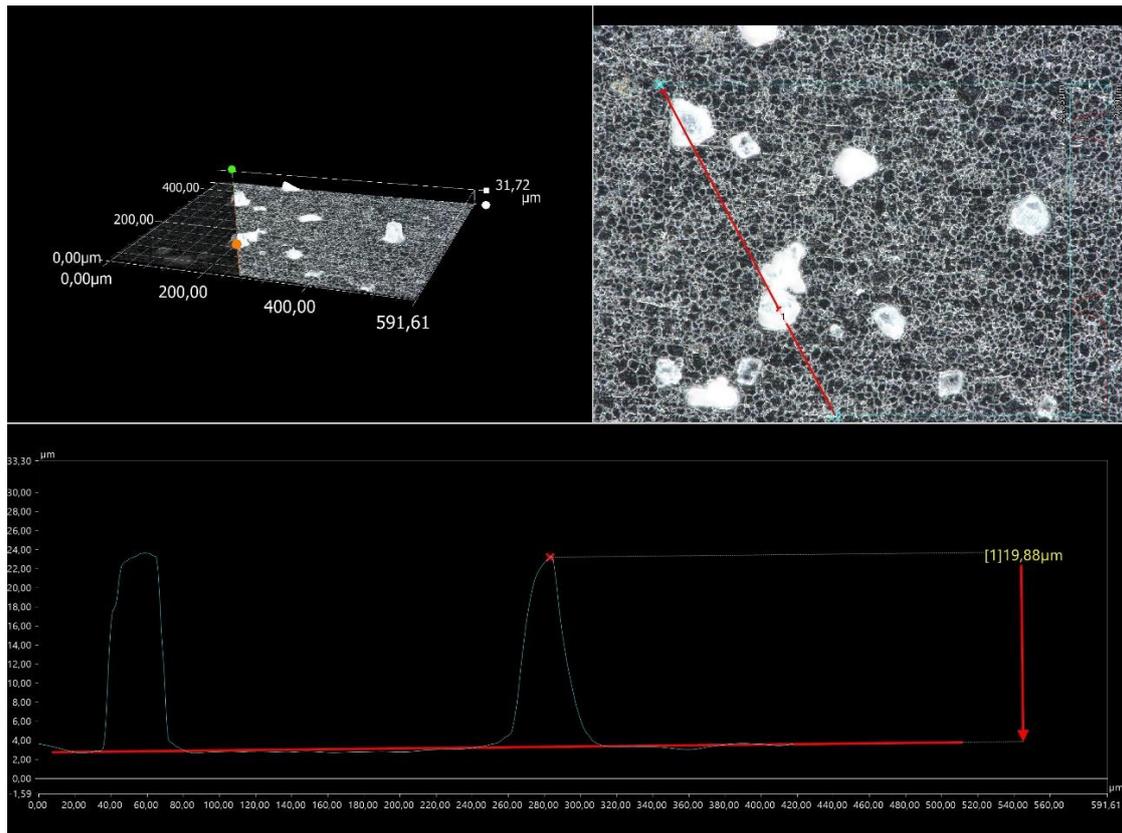


Figure V. 10. Epaisseur du dépôt à la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur avec traitement ultrasonique après 72 heures du chauffage, T 50 °C, 100 L.h⁻¹. pH= 7,54 ; [Ca²⁺]_{initial} = 92,11 mg.L⁻¹; [Ca²⁺]_{final} = 66,11 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{initial} = 60,25 mg.L⁻¹; [Carbonate]_{final} = 40,77 mg.L⁻¹

2.1.2 L'effet des ultrasons sur la répartition du dépôt

L'objectif de cette analyse est de réaliser un diagnostic plus profond à l'échelle microscopique tout en analysant la répartition du tartre sur une surface donnée d'une plaque entartrée sans traitement, et de ré-analyser la même surface en présence du traitement ultrasonique. Cette étude a été réalisée grâce à une option intégrée au microscope numérique 3D Keyence VHX (mesure de fraction de surface par ciblage), et qui permet de mesurer le pourcentage de surface occupée par des cristaux.

2.1.2.1 Sans traitement physique

L'épaisseur du tartre a été estimée avec l'objectif VH-Z100 qui a été placé directement sur une plaque entartrée du premier et du dernier compartiment froid de l'échangeur.

Des images ont été ensuite analysées par ciblage à l'entrée du premier compartiment froid sans traitement physique. Chacune de ces images à une surface qui varie de 3,16 mm² à 4 mm². Le graphique généré par le logiciel Keyence ci-dessous montre que **62,7%** de la surface est couverte avec des cristaux de calcite à la sortie du premier compartiment froid sans traitement physique.

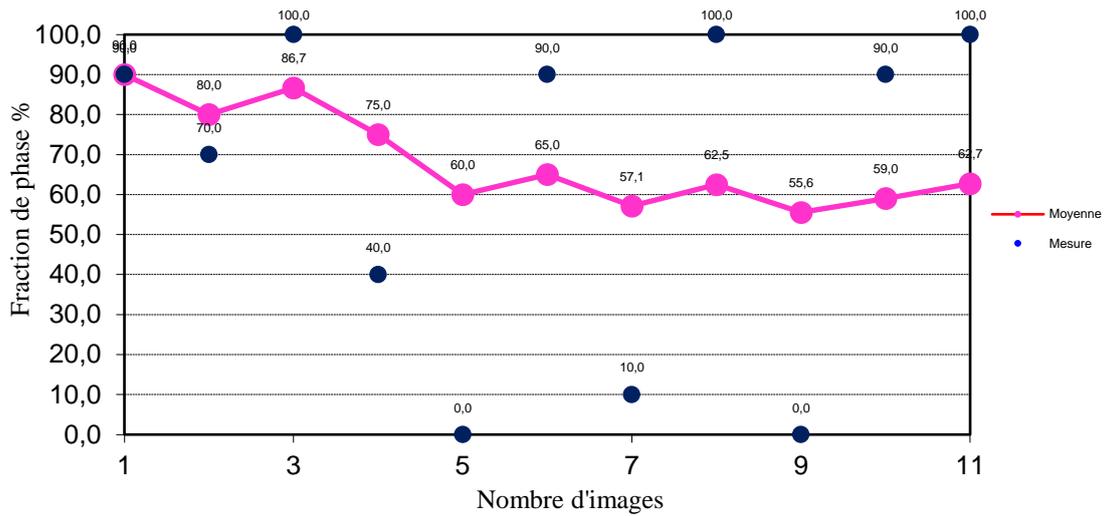


Figure V. 11. Fraction de surface à l'entrée du 1^{er} compartiment froid de l'échangeur après 3 jours de fonctionnement, sans traitement physique. pH= 7,8 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 124,95 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 71,52 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 34,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 23,73 \text{ mg.L}^{-1}$

Parmi toutes les images analysées, la surface la plus entartrée et la surface la moins entartrée détectées par le logiciel Keyence sont présentées sur la figure V.12.

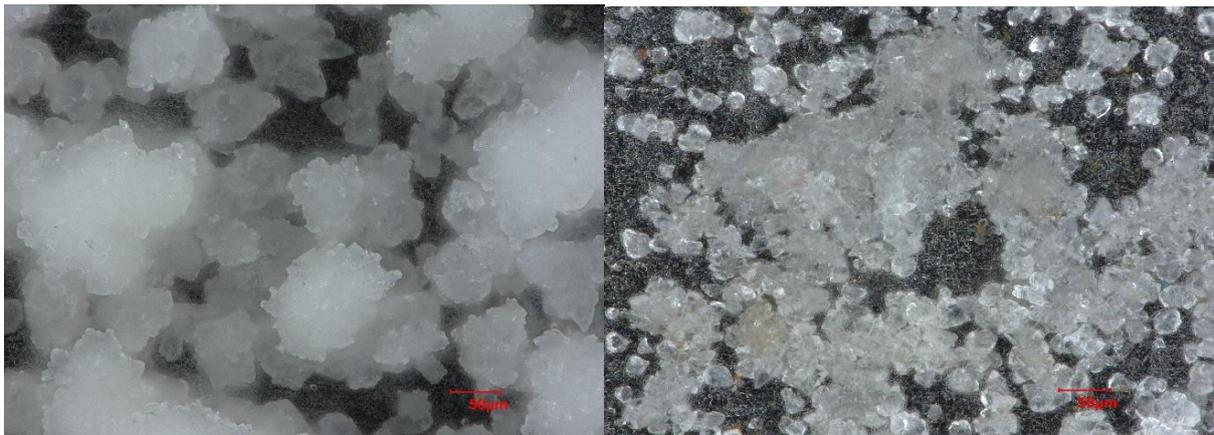


Figure V. 12. Analyse des plaques à l'entrée du premier compartiment entartré en absence du traitement ultrasonique au microscope numérique 3D. pH= 7,8 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 124,95 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 71,52 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 34,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 23,73 \text{ mg.L}^{-1}$

2.1.2.2 Avec traitement ultrasonique

En présence des ondes guidées ultrasoniques avec une puissance de 15 VA, et pour une même surface analysée, seulement 6,8% de la surface est recouverte par des cristaux. Le spectre de l'analyse des fractions de surface par ciblage obtenu au microscope est illustré dans la figure V.13.

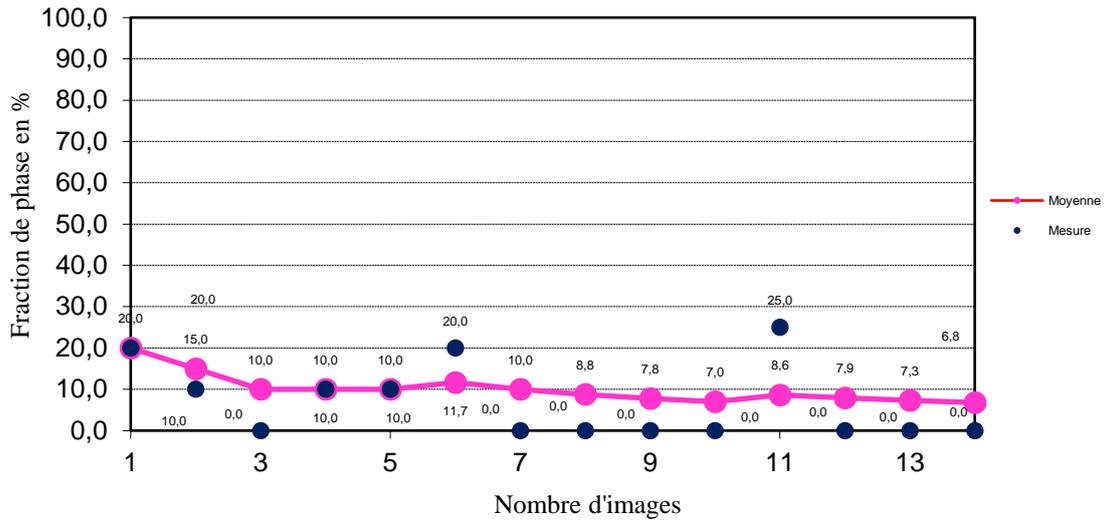


Figure V. 13. Fraction de surface à l'entrée du 1^{er} compartiment froid de l'échangeur après 3 jours de fonctionnement en présence du traitement ultrasonique haute fréquence 42110-42120 Hz à une puissance ultrasonique de 15 VA. pH= 7,54 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 92,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 66,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 60,25 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 40,77 \text{ mg.L}^{-1}$

Parmi toutes les images analysées, la surface la plus entartrée et la surface la moins entartrée détectées par le logiciel Keyence en présence du traitement ultrasonique 45 kHz à 15 VA sont présentés sur la figure V.14.

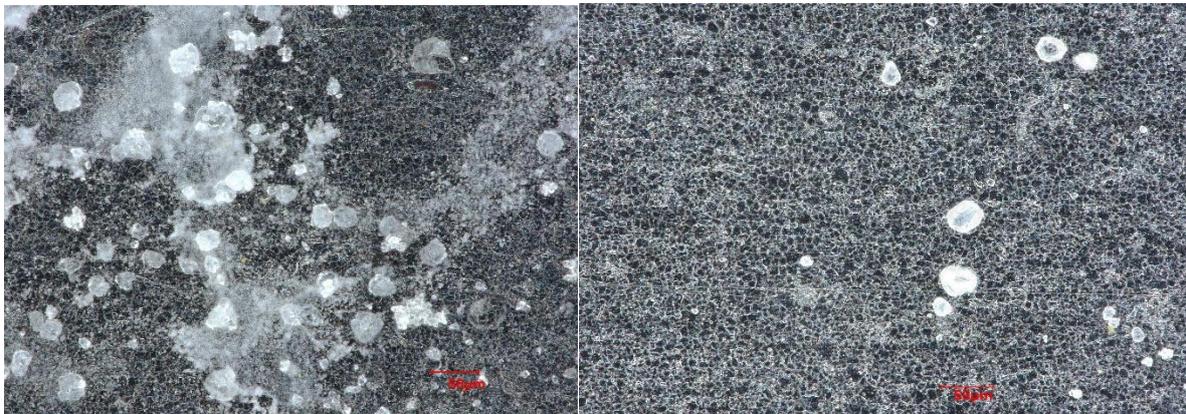


Figure V. 14. Analyse des plaques à l'entrée du premier compartiment entartré en présence du traitement ultrasonique 42110-42120 Hz à une puissance ultrasonique de 15 VA au microscope numérique 3D. pH= 7,54 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 92,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 66,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 60,25 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 40,77 \text{ mg.L}^{-1}$

2.1.3 L'effet des ultrasons sur la nature du dépôt

Un examen attentif sur l'imagerie MEB en haute résolution de la surface entartrée en présence du transducteur haute fréquence 45 kHz montre que le polymorphe prédominant est la calcite sous forme agglomérée (figure V.15).

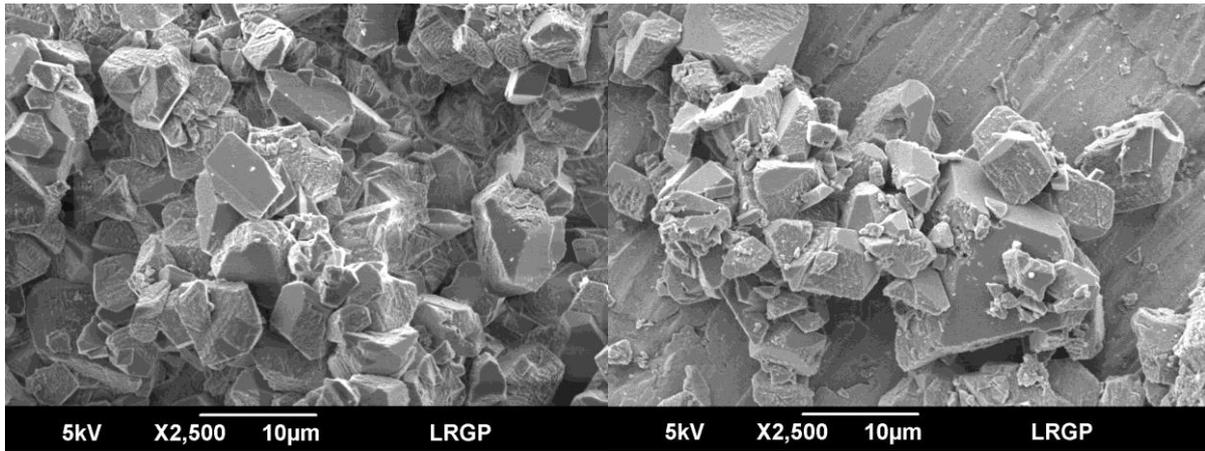


Figure V. 15. Imageries MEB des cristaux formés en présence du traitement ultrasonique haute fréquence 42110-42120 Hz, et à une puissance ultrasonique de 15 VA. pH= 7,54 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 92,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 66,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 60,25 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 40,77 \text{ mg.L}^{-1}$

L'EDX a été réalisée sur l'image de MEB et montre que le tartre formé est du $CaCO_3$ (figure V.16 et tableau V.2).

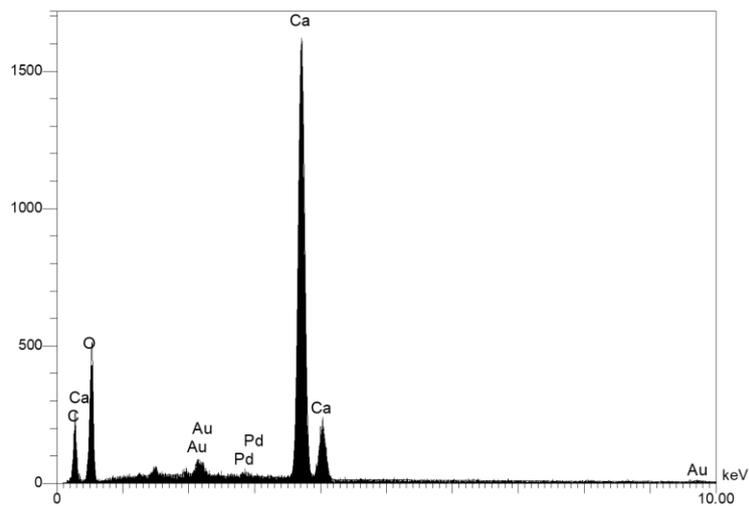


Figure V. 16. Spectre de l'analyse EDX du tartre formé en présence du traitement ultrasonique haute fréquence 42110-42120 Hz, et à une puissance ultrasonique de 15 VA. pH= 7,54 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 92,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 66,11 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 60,25 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 40,77 \text{ mg.L}^{-1}$

Tableau V. 2. Analyse quantitative élémentaire de la figure V.16

Éléments	Ligne	Erreur	Poids %	% Atomique
C	Ka	8,2191	9,34	16,74
O	Ka	11,5067	45,03	60,59
Ca	Ka	1,0629	41,17	22,11
Pd	La	1,0629	0,73	0,15
Au	La	0,4936	3,73	0,41
			100,00	

La structure cristalline de la calcite est similaire sur les différents essais, que ce soit en présence ou en absence du transducteur ultrasonique. L'imagerie MEB montre toujours la présence des formes cubiques de la calcite, et la sonde EDX assure que le dépôt formé est purement du CaCO_3 . Des résultats équivalents sont obtenus avec le transducteur ultrasonique basse fréquence :

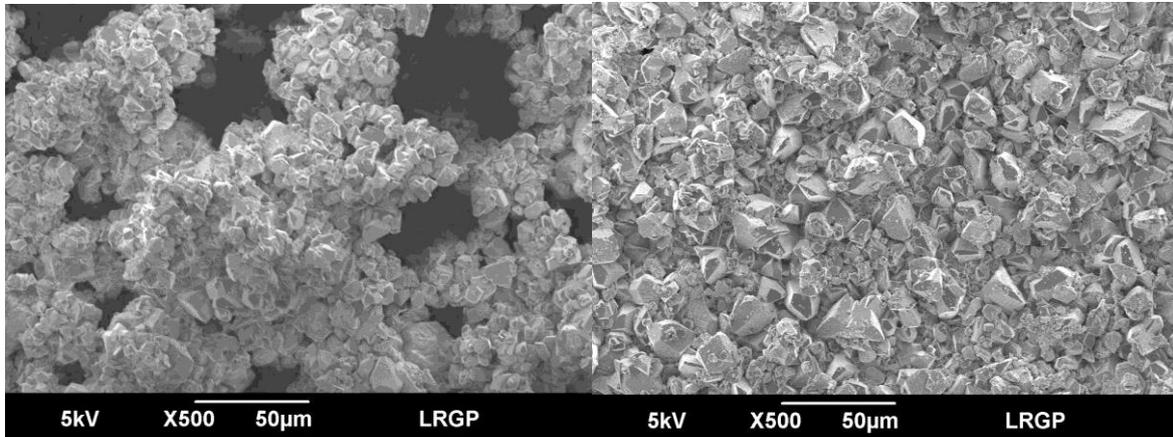


Figure V. 17. Imageries MEB des cristaux formés en présence du traitement ultrasonique basse fréquence 28000-28100 Hz et à une puissance ultrasonique 15 VA. $\text{pH} = 7,45$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 94,56 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 39,88 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 74,21 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 23,30 \text{ mg.L}^{-1}$

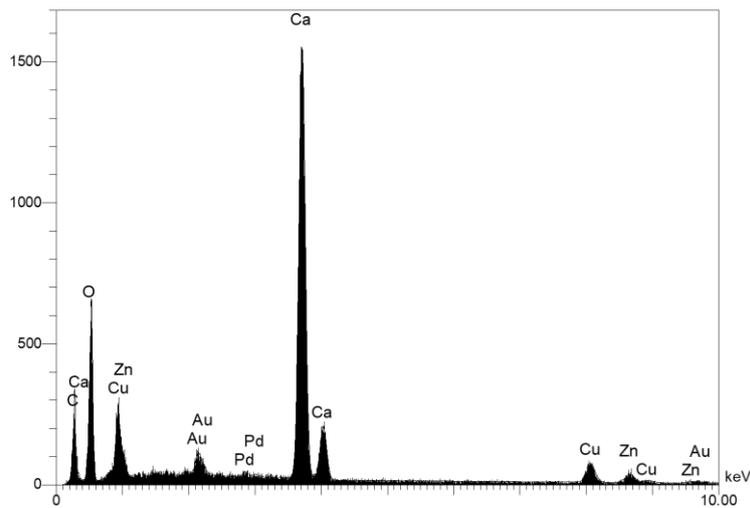


Figure V. 18. Spectre de l'analyse EDX du tartre formé en présence du traitement ultrasonique basse fréquence 28000-28100 Hz, et à une puissance ultrasonique 15 VA. $\text{pH} = 7,45$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 94,56 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 39,88 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 74,21 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 23,30 \text{ mg.L}^{-1}$

Tableau V. 3. Analyse quantitative élémentaire de la figure V.18

Éléments	Ligne	Erreur	Poids %	% Atomique
C	Ka	8,9491	9,68	17,33
O	Ka	12,5288	44,73	60,09
Mg	Ka	0,9091	0,40	0,35
Ca	Ka	1,0462	40,31	21,62
Pd	La	1.0462	0,84	0,17
Au	La	0,4993	4,04	0,44
			100,00	

Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie RAMAN (figure V.19). La comparaison des spectres indique que la nature du dépôt n'a pas été affectée par les ondes ultrasoniques. Le dépôt cristallisé est toujours de la calcite. De ce fait, les résultats obtenus au MEB et au RAMAN sont cohérents.

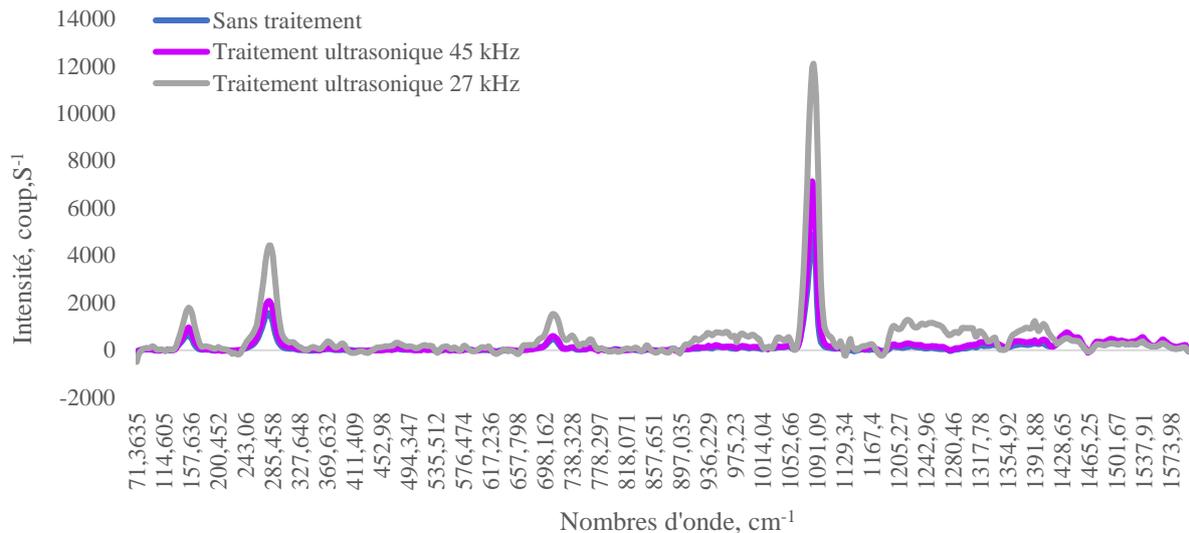


Figure V. 19. Spectre RAMAN du tartre formé, après 72 heures, sans traitement physique et en présence des deux transducteurs 45 kHz et 27 kHz, programmés à 15 VA

2.1.4 L'effet des ultrasons sur la taille des agglomérats

Après l'installation du transducteur ultrasonique haute fréquence 45 kHz à l'entrée du fluide chaud en position basse de l'échangeur, on constate une réduction de la taille des cristaux de calcite. L'analyse granulométrique indique que le diamètre moyen en volume est de l'ordre de $50 \pm 12 \mu\text{m}$. Une réduction de 80 % de la taille moyenne des cristaux est donc obtenue.

Pour la 2^{ème} fréquence testée, 27 kHz, le transducteur est positionné au même endroit avec la même puissance ultrasonique. L'analyse granulométrique indique que le diamètre moyen en volume est de l'ordre $115 \pm 3 \mu\text{m}$.

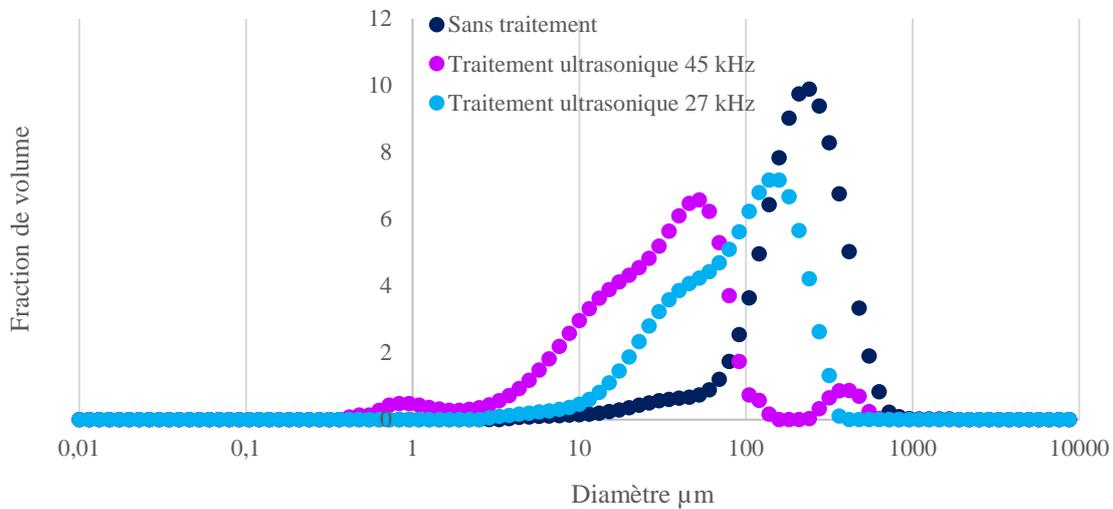


Figure V. 20. Distribution de taille des particules constituant le dépôt en absence et en présence du traitement ultrasonique 27 kHz et 45 kHz, puissance ultrasonique 15 VA

2.2 Démontage de l'échangeur : cas de l'eau de mer

Après 72 heures de fonctionnement de l'échangeur, un démontage a été réalisé afin de déterminer la nature du dépôt. L'analyse des plaques sous la lumière polarisée au microscope numérique 3D montre la présence de deux types du dépôt, minéral et organique. Ce dernier réagit différemment avec la lumière, comme le montre la figure V.21.



Figure V. 21. Imageries au microscope numérique 3D sous lumière polarisée du dépôt en sortie du premier compartiment froid en utilisant l'eau de mer. $\text{pH} = 7,91$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 515,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 659,8 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 41,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 43,27 \text{ mg.L}^{-1}$

Plusieurs analyses documentaires approfondies sur l'inhibition de l'encrassement biologique sur les coques de navires montrent l'efficacité du traitement ultrasonique pour inhiber la formation d'encrassement biologique sur les surfaces en contact avec l'eau. Cependant, la quantification de l'effet a été limitée. La majorité des études utilisent des fréquences de 17 à 30 kHz. Certains rapports indiquent que les fréquences ultrasonores inférieures à 19 kHz peuvent être plus efficaces pour l'inhibition le

développement de quelques espèces crustacés aquatique comme les balanes « *Perforatus perforatus* » que les fréquences ultrasonores ou des fréquences audio plus élevées (Legg et al. 2015).

Dans la cas présent, l'évaluation de l'impact des ultrasons sur la formation du biofilm n'a pas été réalisée. En effet, l'encrassement biologique formé à partir de l'eau de mer est insuffisant pour mener à bien une étude.

2.2.1 Identification de la nature de dépôt

Le dépôt cristallisé à partir de l'eau de mer a été analysé au microscope électronique à balayage. Les imageries MEB montrent des agglomérats de taille relativement importante (voir figure V.22).

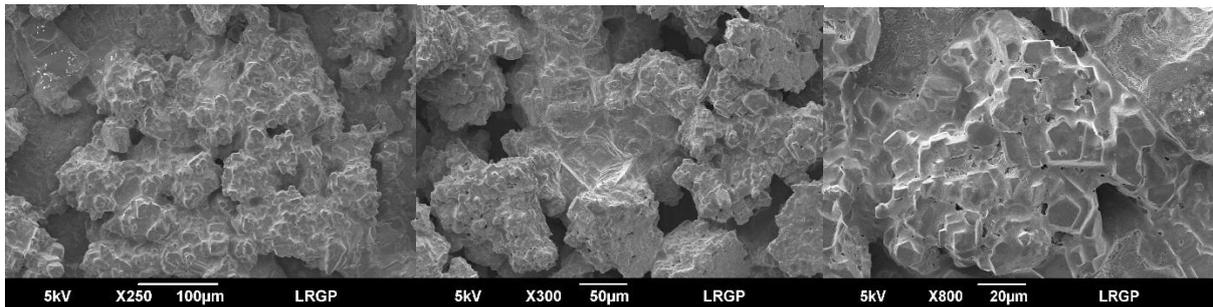


Figure V. 22. Imageries MEB du dépôt cristallisé sans traitement ultrasonique obtenu avec de l'eau de mer des aquariums de Nancy. $\text{pH} = 7,91$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 515,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 659,8 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 41,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 43,27 \text{ mg.L}^{-1}$

Vue la difficulté rencontrée lors de l'identification de la nature de dépôt, une cartographie des rayons X a été réalisée pour chaque image MEB. Les résultats obtenus montrent que le dépôt formé est majoritairement du carbonate de calcium, avec du chlorure de sodium aux joints de grains (voir figure V.23).

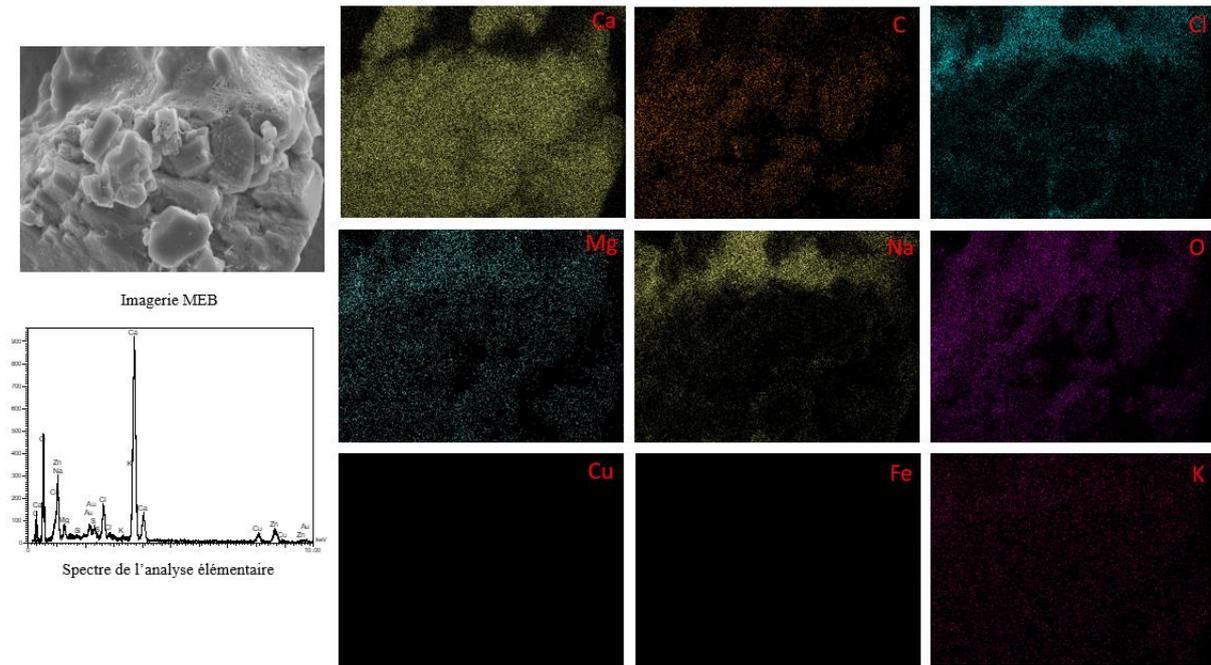


Figure V. 23. Cartographie des rayons X du dépôt cristallisé sans traitement obtenu avec l'eau de mer des aquariums de Nancy. $\text{pH} = 7,91$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 515,9 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 659,8 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 41,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 43,27 \text{ mg.L}^{-1}$

En présence du transducteur 45 kHz fixé en partie basse de l'échangeur à l'entrée du fluide chaud et une puissance ultrasonique de 25 VA, la nature de dépôt reste la même. L'analyse de l'imagerie MEB montre la présence de formes cubiques rassemblées sous forme d'agglomérats, et aussi du chlorure de sodium aux joints de grains. Les agglomérats sont de la calcite.

Les échantillons ont été déposés sur un support en laiton pour l'analyse MEB. Vue la teneur élevée en chlorure dans l'eau de mer, les supports ont été oxydés, ce qui explique l'apparition d'oxyde du zinc dans les imageries MEB, sous forme de fleurs. Dans la cartographie des rayons X, on retrouve des pics caractéristiques du Zn et du Cu.

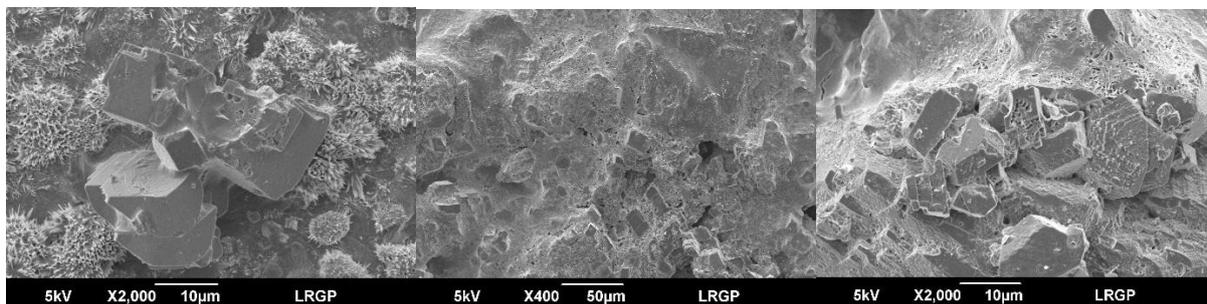


Figure V. 24. Imageries MEB du dépôt cristallisé en présence du traitement ultrasonique 41150-41200 Hz à 25 VA, obtenu avec l'eau de mer des aquariums de Nancy. $\text{pH} = 7,19$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 362,28 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 379,30 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 35,25 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 19,59 \text{ mg.L}^{-1}$

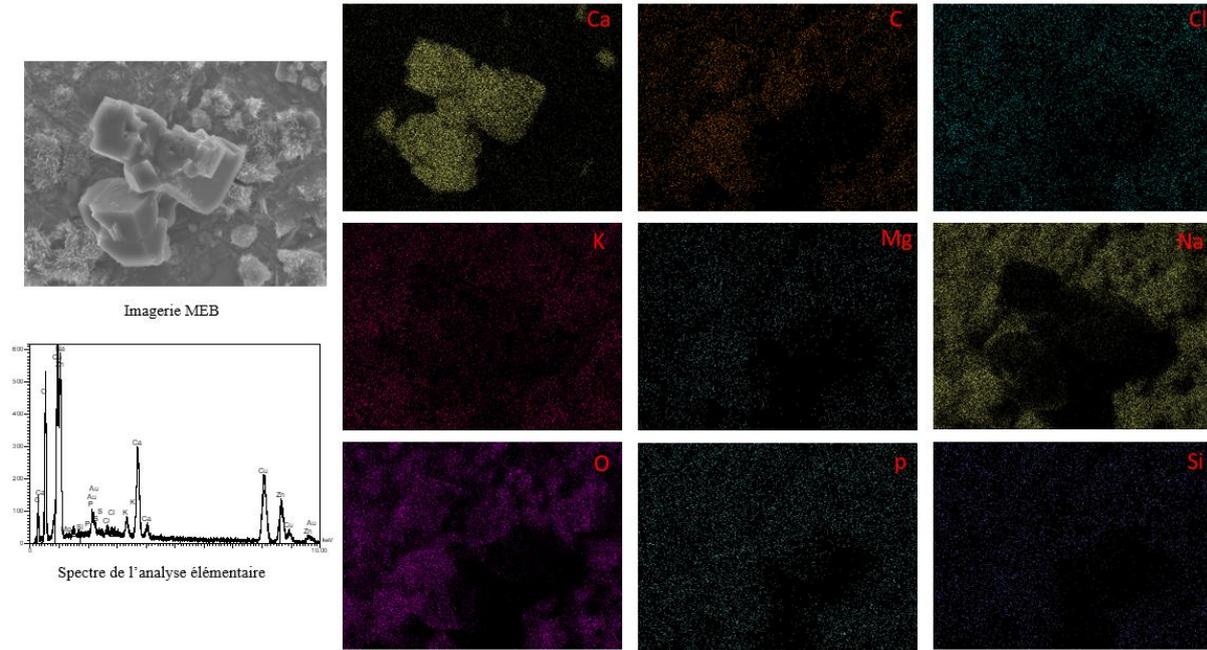


Figure V. 25. Cartographie des rayons X du dépôt cristallisé en présence du traitement ultrasonique 41150-41200 Hz, 25 VA, obtenu avec l'eau de mer des aquariums de Nancy. pH= 7,19 ; $[Ca^{2+}]_{initial} = 362,28 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 379,30 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{initial} = 35,25 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Carbonate]_{final} = 19,59 \text{ mg.L}^{-1}$

3 L'influence des ultrasons sur le transfert thermique

3.1 Profil de température

Afin de mieux suivre l'échange thermique entre les deux compartiments de l'échangeur, un profil de température a été réalisé pour les deux fluides selon l'équation suivante :

$$Ln \frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{HS}{L\dot{m}C_p} x \quad (V.2)$$

L'équation suivante a été tracée en se basant sur l'enregistrement des températures à chaque entrée et sortie de l'échangeur pendant 72 heures (Kamar et al. 2022) :

$$T_c - T_f = (T_{c0} - T_{f0}) e^{\left(\frac{1}{\dot{m}_c c_{pc}} - \frac{1}{\dot{m}_f c_{pf}}\right) \frac{HS}{L} x} \quad (V.3)$$

Avec,

T_c : température du fluide chaud en °C ;

T_f : température du fluide froid en °C.

3.1.1 Sans traitement ultrasonique

Le graphe V.26 représente les profils de température au sein de l'échangeur calculés à partir de l'équation précédente pour une expérience réalisée sans traitement ultrasonique.

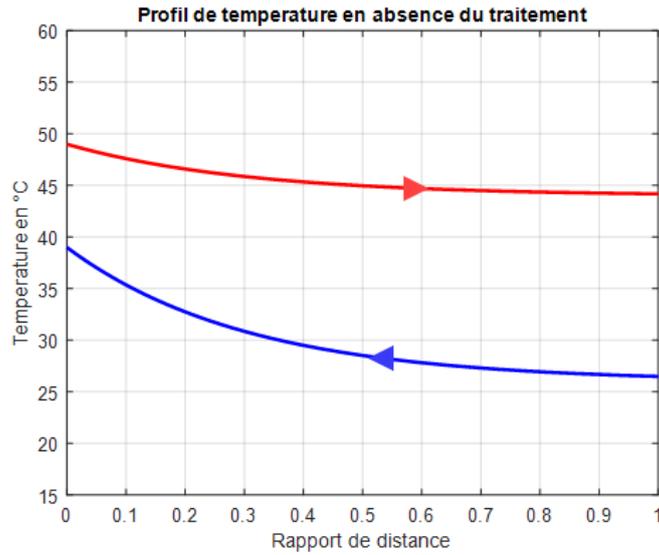


Figure V. 26. Profils de température sans traitement ultrasonique

L'équation de l'évolution de la température finale à la sortie du fluide froid en absence des ultrasons est la suivante (De, Grenoble, and Legay 2012) :

$$T_{final} = \left(\frac{\dot{m}_c C_{pc} T_{ce} + \dot{m}_f C_{pf} T_{fe}}{\dot{m}_c C_{pc} + \dot{m}_f C_{pf}} \right) \quad (V.4)$$

3.1.2 Avec traitement ultrasonique

Les graphes des figures V.27 et V.28 rassemblent les résultats expérimentaux de deux essais réalisés en présence du traitement ultrasonique, et comparés à un essai sans traitement physique :

3.1.2.1 Puissance 15 VA :

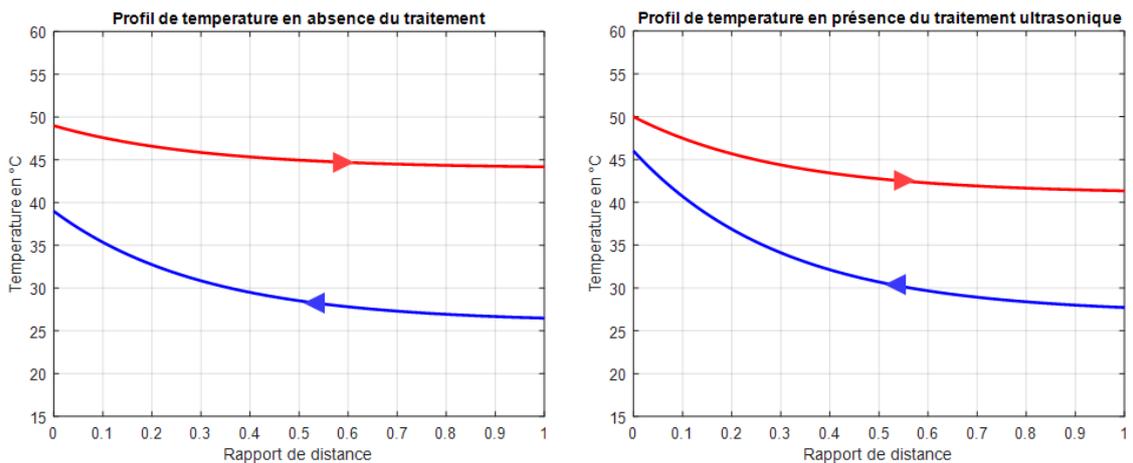


Figure V. 27. Profil de température en présence du transducteur ultrasonique programmé sur une puissance 15 VA (Kamar et al. 2022)

Les résultats obtenus en présence du traitement ultrasonique montrent une réduction de l'écart entre les deux profils de température, ce qui met bien en évidence une augmentation du transfert thermique en présence du transducteur 45 kHz à 15 VA.

3.1.2.2 Puissance 30 VA :

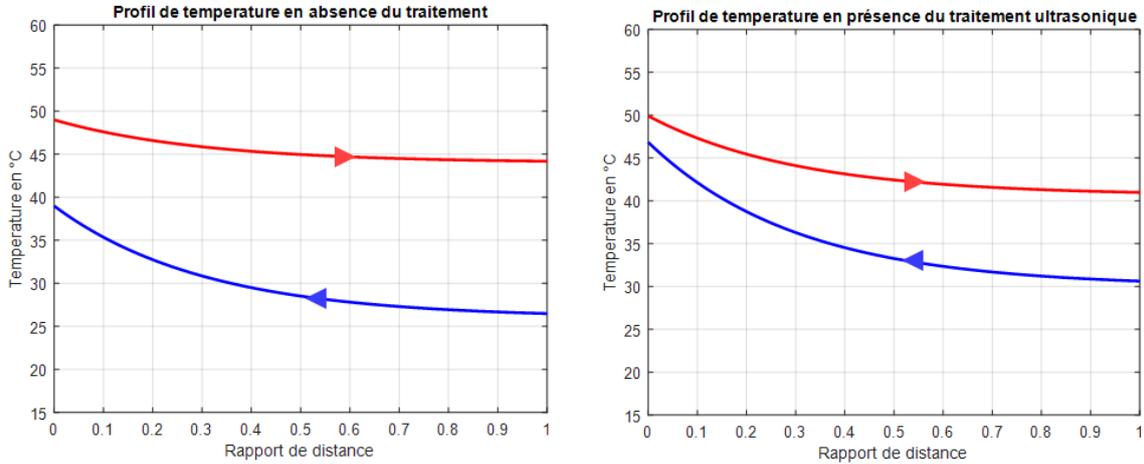


Figure V. 28. Profil de température en présence du transducteur ultrasonique programmé sur une puissance 30VA (Kamar et al. 2022)

En présence des ultrasons, la puissance ultrasonore intervient dans le bilan énergétique. L'équation de la température finale T_{final} s'écrit comme suit (De, Grenoble, and Legay 2012) :

$$T_{final} = \left(\frac{\dot{m}_c c_{pc} T_{ce} + \dot{m}_f c_{pf} T_{fe}}{\dot{m}_c c_{pc} + \dot{m}_f c_{pf}} \right) + \left(\frac{P_{us}}{\dot{m}_c c_{pc} + \dot{m}_f c_{pf}} \right) \quad (V.5)$$

Avec

P_{us} : la quantité de chaleur générée par la puissance ultrasonore (W).

De ce fait, le facteur responsable de l'augmentation de température finale est défini par la relation suivante :

$$\Delta T_{us} = \frac{P_{us}}{\dot{m}_c c_{pc} + \dot{m}_f c_{pf}} \quad (V.6)$$

Les résultats obtenus pour le transducteur 45 kHz montrent que plus la puissance ultrasonique augmente, plus l'intensification du transfert thermique sera forte. L'analyse des profils de température montre qu'en présence des ultrasons à 30VA, la température finale est supérieure à celle sans ultrasons. La puissance ultrasonique contribue à la diminution de l'écart entre les deux courbes T_c et T_f , et contribue ainsi à l'augmentation du transfert thermique. Cette augmentation des performances de l'échangeur de chaleur est due principalement à des vibrations générées par les ultrasons. En 2003, Kurbanov et Melkumov ont montré que les ondes acoustiques homogénéisent les vecteurs de vitesse des flux secondaires dans les tuyaux et diminuent la tension superficielle du fluide près des limites des surfaces de l'échangeur, ce qui contribue à améliorer le transfert thermique (Parlitz et al. 1999).

3.2 Influence des ultrasons sur la variation du coefficient global d'échange : Effet de la puissance ultrasonore

Les résultats des deux compartiments en présence ou non du traitement ultrasonique sont rassemblés dans les tableaux V.4 et V.5 (Kamar et al. 2022).

Tableau V. 4. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en absence de traitement ultrasonique

Compartiments	Côte froid (chaleur acquise)		Côte chaud (chaleur perdue)	
	$T_{fe} = 26 \pm 3$	$T_{fs} = 39 \pm 4$	$T_{ce} = 49 \pm 1$	$T_{cs} = 44 \pm 3$
$T (^{\circ}C)$				
$Q_v (L.min^{-1})$		1,67		16
$Q_m (kg.s^{-1})$		0,03		0,26
$V (m.s^{-1})$		0,01		0,07
$\Phi (W)$		1508		5527
$C_p (J.Kg^{-1}. K^{-1})$		4200,5		4208,6
$\rho (Kg.m^{-3})$		994,17		985,05
$\mu (Pa.s)$		$7,57.10^{-4}$		$5,80.10^{-4}$
Re (régime laminaire)		37		345
$\lambda (W.m^{-1}. K^{-1})$		0,62		0,64
Pr		6,75		6,58
Nu		6,81		32,9
a		0,29		0,29
b		0,71		0,71
$h (W.m^{-2}.K^{-1})$		826		4123

La variation de la moyenne logarithmique entre les deux fluides est de 13,61 K. De ce fait, le flux échangé entre les deux fluides en présence du tartre est de : 3518 W, avec une épaisseur moyenne de tartre d'environ 9 μm

Tableau V. 5. Calcul des coefficients de transfert de chaleur en présence du traitement ultrasonique

Compartiments	Côte froid (chaleur acquise)		Côte chaud (chaleur perdue)	
	$T_{fe} = 27 \pm 2$	$T_{fs} = 46 \pm 3$	$T_{ce} = 50 \pm 0,2$	$T_{cs} = 41 \pm 3$
Température ($^{\circ}C$)				
$Q_v (L.min^{-1})$		1,67		16
$Q_m (kg.s^{-1})$		0,03		0,26
$V (m.s^{-1})$		0,01		0,07
$\Phi (W)$		2199		9954
$C_p (J.Kg^{-1}. K^{-1})$		4202,8		4208
$\rho (kg/m^3)$		991,6		985,7
$\mu (Pa.s)$		$6,98.10^{-4}$		$5,9.10^{-4}$

<i>Re</i> (régime laminaire)	36,53	345,7
λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,63	0,64
<i>Pr</i>	6,68	6,60
<i>Nu</i>	6,79	32,96
<i>a</i>	0,29	0,29
<i>b</i>	0,71	0,71
<i>h</i> ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	832	4119

La variation de la moyenne logarithmique entre les deux fluides est de 7,98 K. De ce fait, le flux échangé entre les deux fluides en présence du tartre est de : 6077 W, avec une épaisseur moyenne de tartre d'environ 2 μm .

Le bilan énergétique des deux essais correspond simplement à l'égalité des flux chaud et froid. Dans cette étude, même si l'échangeur est protégé par une housse isolante, il n'est jamais parfaitement adiabatique. De ce fait le bilan énergétique devient :

$$q_{ch} = q_{fr} + q_{env} \quad (V.7)$$

q_{ch} : la quantité de chaleur libérée par le circuit chaud ;

q_{fr} : la quantité de chaleur acquise par le circuit froid ;

q_{env} : la quantité de chaleur perdue dans l'environnement.

En présence des ultrasons, la puissance ultrasonore est comptée positive dans le sens entrant dans le système, le bilan devient :

$$q_{ch} + P_{us} = q_{fr} + q_{env} \quad (V.8)$$

q_{ch} : la quantité de chaleur libérée par le circuit chaud ;

P_{us} : la quantité de chaleur générée par la puissance ultrasonore ;

q_{fr} : la quantité de chaleur acquise par le circuit froid ;

q_{env} : la quantité de chaleur perdue dans l'environnement.

Les figures V.29, V.30, V.31 et V.32 présentent la variation des flux échangés et du coefficient global d'échange thermique en présence et en absence d'ultrasons (Kamar et al. 2022).

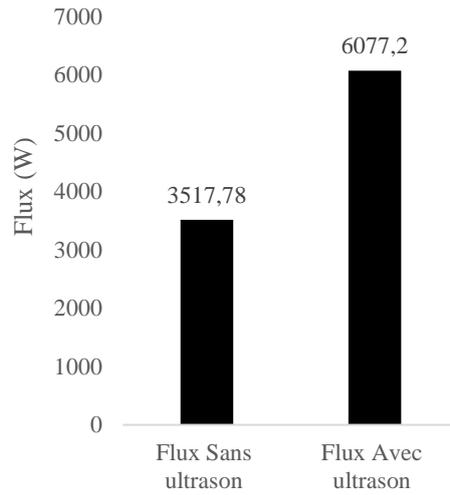


Figure V. 29. Variation du flux échangé entre les deux fluides en absence et en présence des ultrasons. $\chi_{\text{initial}} = 975,8 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\chi_{\text{final}} = 580,9 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\text{pH} = 7,47$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 88,31 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 36,13 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 59,7 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 42,18 \text{ mg.L}^{-1}$

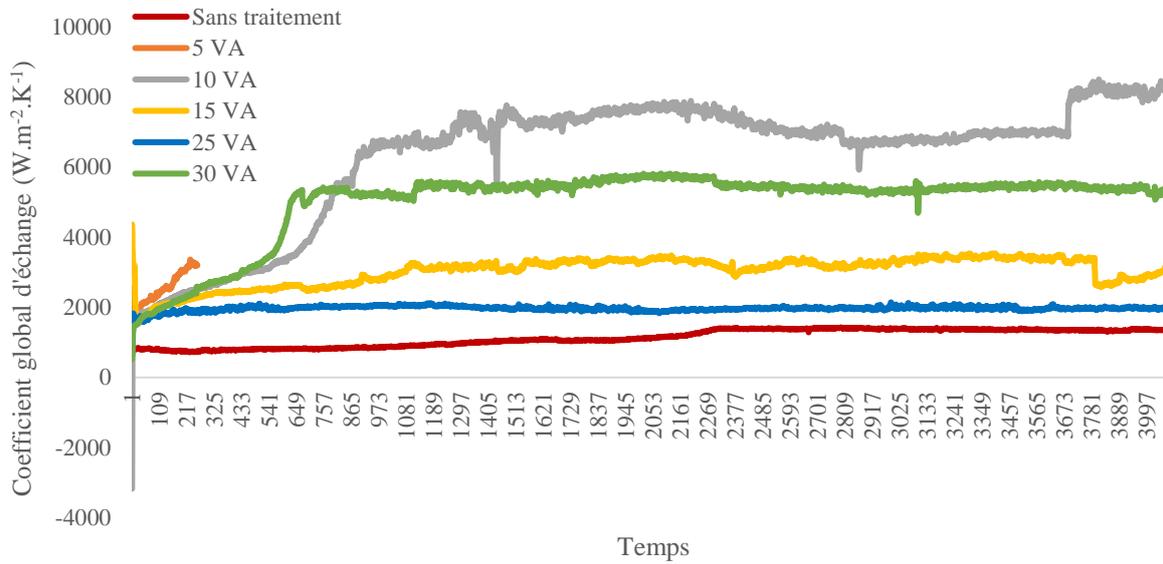


Figure V. 30. Variation du coefficient global d'échange pour le transducteur haute fréquence 45 kHz en fonction de la puissance ultrasonore.

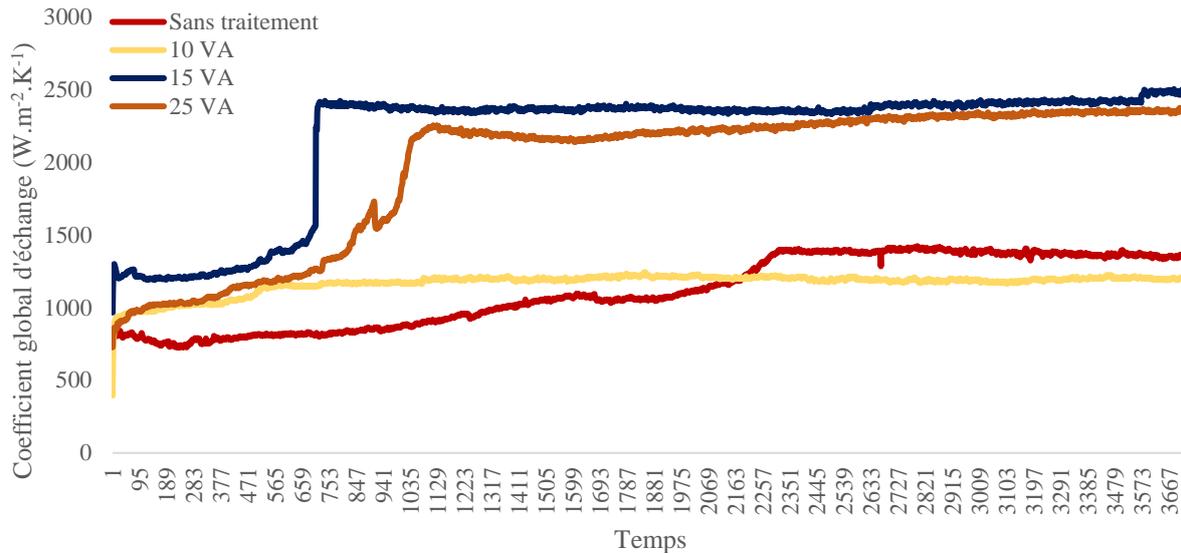


Figure V. 31. Variation du coefficient global d'échange pour le transducteur basse fréquence 27 kHz en fonction de la puissance ultrasonore.

Les résultats présentés montrent qu'en présence des ultrasons, une augmentation du coefficient global d'échange et du flux échangé entre les deux fluides est constatée. Il y a donc intensification du transfert thermique en présence d'ultrasons de faible puissance.

Ceci est confirmé par une autre étude menée par Legay et Gondrexon, qui ont montré que le coefficient d'échange global est plus élevé en présence d'ultrasons en régime laminaire qu'en régime turbulent (Ashokkumar et al. 2010). Ceci est cohérent avec l'étude présente.

Ceci est confirmé par Tisseau et al. qui mettent en évidence une augmentation systématique du coefficient global de transfert de chaleur en présence d'ultrasons, qui peut atteindre 250 % pour un échangeur de chaleur de type faisceau de tubes/calendrier couplé à un champ ultrasonore.

Les résultats présentés montrent qu'en présence d'ultrasons, quelle que soit la fréquence 45 kHz ou 27 kHz, on observe une augmentation du coefficient d'échange global et du flux thermique échangé entre les deux fluides. Cette amélioration est très remarquable à faible puissance autour de 10-15 VA, ce qui est incohérent avec les travaux de Tisseau et al. Selon les auteurs, l'intensification du transfert thermique ne varie pas avec la puissance du champ ultrasonore, mais est très sensible à la configuration hydrodynamique choisie (Tisseau et al. 2007).

Il est clair qu'il y a intensification du transfert thermique en présence d'ultrasons de faible puissance, mais la vraie question se pose sur la fréquence. Le graphique ci-dessous rassemble les résultats de la variation du coefficient global d'échange pour les deux fréquences testées.

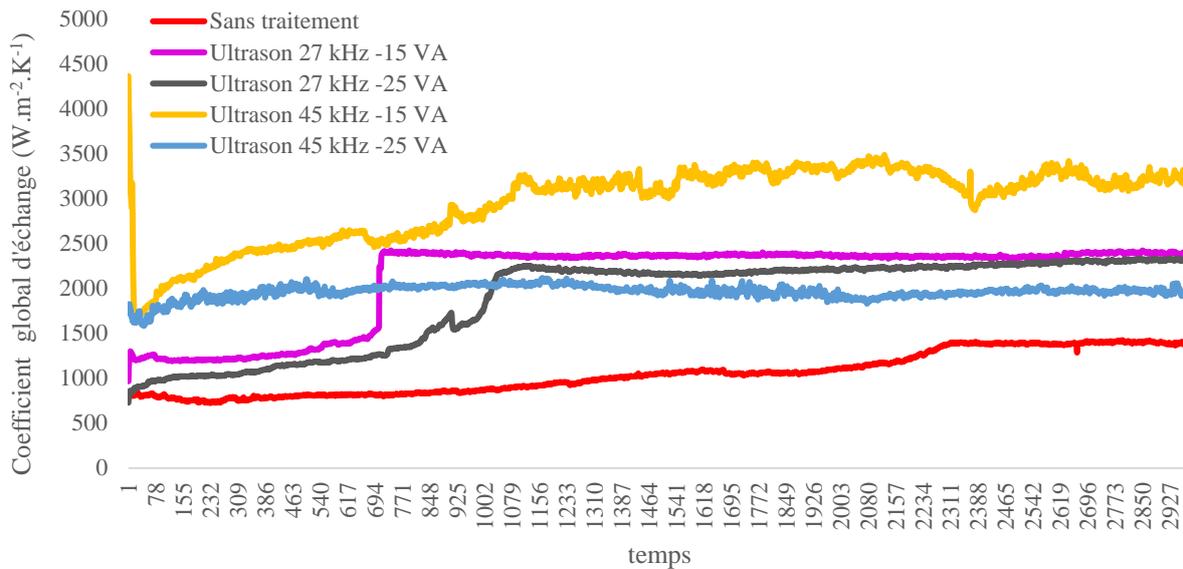


Figure V. 32. Variation du coefficient global d'échange en fonction de la fréquence et de la puissance ultrasonore.

D'après les résultats obtenus expérimentalement, le transducteur 45 kHz programmé sur une puissance ultrasonique autour de 15VA, permet d'obtenir un transfert thermique trois fois supérieur à celui sans traitement. Lors de ce test 1,52 gramme du calcaire a été formé sur l'ensemble des plaques de l'échangeur. Par contre, pour une puissance de 25 VA, seulement 1,12 gramme est reparti sur toutes les compartiments froids de l'échangeur. Ceci confirme que cette amélioration du transfert de chaleur est indépendante de l'épaisseur de l'encrassement, d'autant plus que l'épaisseur moyenne du tartre est ici très faible. En effet, pour les deux fréquences testées, 27 kHz et 45 kHz, et quelle que soit la puissance testée, la quantité de calcaire déposée ne dépasse pas $1,5 \pm 0,2$ grammes répartis sur $0,38 \text{ m}^2$, ce qui est insuffisant pour établir une résistance au transfert thermique (Kamar et al. 2022).

A ce stade, il est établi que le transfert de chaleur d'une surface solide vers un fluide est augmenté en présence d'un champ ultrasonore. Toutefois, le mécanisme d'amélioration du transfert de chaleur par ultrasons n'a pas été totalement élucidé.

Lorsque des ultrasons sont émis dans un liquide, plusieurs phénomènes peuvent être induits. Tout d'abord, le liquide peut être chauffé en raison de l'énergie acoustique. La dissipation des ultrasons dans le liquide peut aussi créer un gradient de quantité de mouvement, qui provoque un mouvement du fluide, appelé courant acoustique. La cavitation acoustique peut aussi apparaître, qui est responsable d'une micro agitation en surface. Enfin, un quatrième phénomène peut se produire, à haute fréquence uniquement : la nébulisation ou la fontaine acoustique (Mathieu 2012). Le phénomène de cavitation acoustique est capable de déclencher une transition turbulente, ce qui rend les ultrasons plus aptes à intensifier le transfert de chaleur en régime laminaire (Bulliard-Sauret 2016).

Afin d'observer le comportement de la cavitation à l'aide d'un système d'imagerie vidéo à haute vitesse, Kim et al. ont réalisé des tests qui montrent que les effets des vibrations ultrasonores sur le

comportement de l'écoulement sont très différents selon le régime de transfert thermique et la quantité de gaz dissous. Dans les régimes de convection naturelle et d'ébullition sous-refroidie, le comportement des bulles de cavitation affecte fortement le degré d'amélioration du transfert de chaleur. Dans l'ébullition saturée, aucune cavitation ne se produit, de sorte que la petite taille des bulles au départ et le flux acoustique sont des facteurs majeurs améliorant le taux de transfert de chaleur (Kim, Kim et Kang 2003).

Une autre étude expérimentale a été menée pour étudier les effets de la cavitation acoustique sur le transfert de chaleur par convection naturelle à partir d'un tube circulaire horizontal. Les résultats expérimentaux indiquent que le taux d'amélioration du transfert de chaleur augmente avec l'intensité de la cavitation (Nakayama et Kano, s.d.). L'amélioration de la cavitation a été expliquée par la conductivité thermique de la turbulence des microjets (S. Nomura et Nakagawa 1993).

Selon Lee et Loh, le mécanisme responsable de l'augmentation de la vitesse d'écoulement est le courant acoustique. Les auteurs ont pu visualiser par vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) le phénomène de streaming acoustique induit par des vibrations longitudinales à 30 kHz (Lee et Loh 2007). Ceci est confirmé dans une étude expérimentale de Nomura et al., dans laquelle ils montrent que le mécanisme d'amélioration du transfert de chaleur par une vibration ultrasonique de 60,7 kHz et 20 W dans l'eau du robinet est le courant acoustique (Shinfuku Nomura, Yamamoto, et Murakami 2002).

3.2.1 Variation du coefficient global d'échange: Application du traitement ultrasonique avec l'eau de mer

Un enregistrement de température a été réalisé lors des essais en appliquant des ondes ultrasonique 45 kHz avec une puissance de 25 VA sur l'eau de mer. Les résultats obtenus montrent que la variation du coefficient global d'échange reste stable. Aucune amélioration du transfert thermique n'a été détectée (voir figure V.33), ce qui ouvre une réflexion sur la sensibilité des ultrasons à la composition chimique de l'eau.

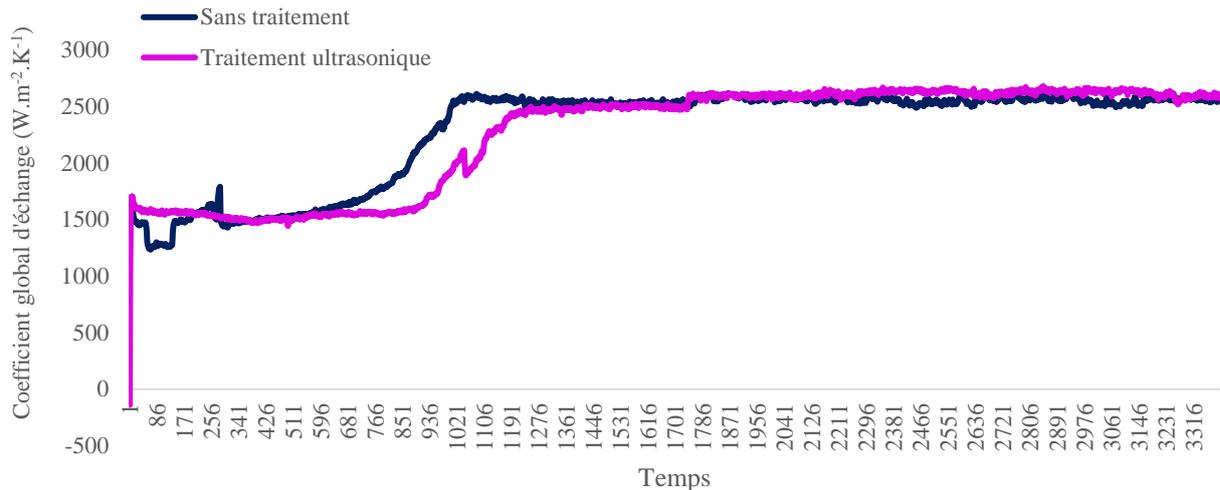


Figure V. 33. Variation du coefficient global d'échange en absence et en présence du traitement ultrasonique 41150-41200 Hz à 25 VA, appliquée sur l'eau de mer de l'Aquarium de Nancy. $\text{pH}_{\text{sans traitement}} = 7,87$; $\chi_{\text{sans traitement}} = 86,9 \text{ mS.cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{ultrason}} = 7,19$; $\chi_{\text{ultrason}} = 938 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$

Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques du fluide utilisé peuvent jouer un rôle clé sur l'effet de cavitation, et donc le transfert thermique entre les deux fluides. Zhou et al. ont analysé l'évolution du transfert thermique d'un tube chauffant soumis à de la cavitation acoustique avec plusieurs fluides (eau, acétone et éthanol) ayant des propriétés physico-chimiques différentes. L'étude montre qu'avec une tension de surface et une température de saturation plus faibles, l'intensification du transfert thermique dans l'acétone est plus importante, suivi par l'éthanol et l'eau (Zhou, Hu, and Liu 2004).

Plusieurs autres paramètres peuvent influencer l'effet de la cavitation sur le transfert thermique. La présence de gaz dissous dans le liquide a une influence notable sur la cavitation acoustique. Les travaux de Kim et al. ont montré que l'intensification du transfert thermique en convection naturelle générée par la cavitation acoustique était bien plus importante lorsque l'eau n'était pas préalablement dégazée (Kim, Kim, and Kang 2004). Ce phénomène a été déjà mentionné par Yukawa et al. qui ont démontré qu'en dégazant l'eau, la cavitation acoustique était largement réduite, et par conséquent l'intensification du transfert thermique par les ultrasons était diminuée de manière considérable (Yukawa, Hoshino, and Saito 1976).

4 Actions d'améliorations

4.1 Application d'un gel couplant

Un espace extrêmement petit entre le transducteur et l'assemblage nid d'abeilles des plaques en contact avec le transducteur peut nuire à la transmission efficace de l'énergie acoustique. De ce fait, l'utilisation d'un gel couplant peut-être s'avérer bénéfique, car l'énergie sonore utilisée pour le contrôle non destructif est émise à des fréquences ultrasonores qui nuisent à son déplacement dans l'air. Afin de faciliter la transmission de l'énergie ultrasonore, un gel couplant de la marque Olympus a été utilisé. Ce gel est non toxique, moyennement visqueux, à base de soufre (10% de dioxyde de soufre), destiné pour

des applications à haute température (jusqu'à 398 °C). Ce gel a été injecté entre le transducteur et la pièce intermédiaire en acier, et entre cette pièce et l'ensemble des plaques qui ont une forme géométrique hexagonale (nid d'abeilles), comme le montre la figure V.34 :

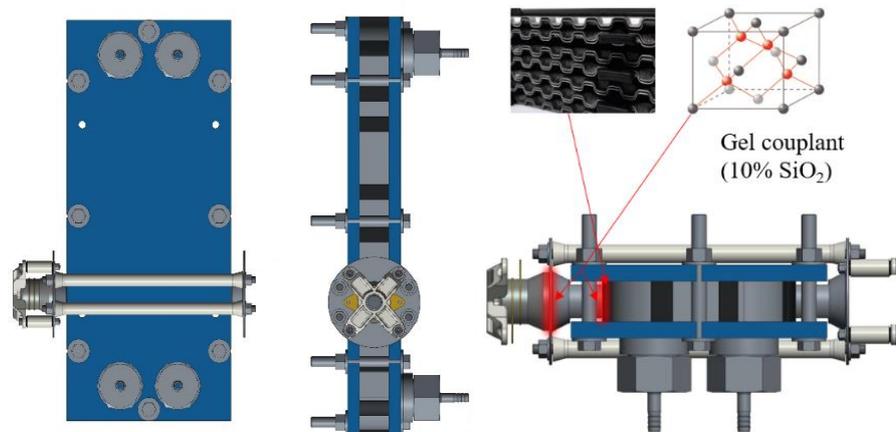


Figure V. 34. L'application du gel couplant entre l'ensemble des plaques et la pièce intermédiaire en acier, et entre cette pièce et le transducteur 45 kHz

Après l'installation du système ultrasonique dans la partie basse de l'échangeur à l'entrée du fluide chaud, la fréquence de résonance détectée se situe toujours dans la gamme 41000-41150 Hz. Le système ultrasonique est programmé sur une puissance de 15 VA.

Les résultats montrent que le gel couplant à base de silice n'améliore pas l'efficacité du traitement ultrasonique, au contraire. La réduction du dépôt décroît de 63,5% à 23,4%.

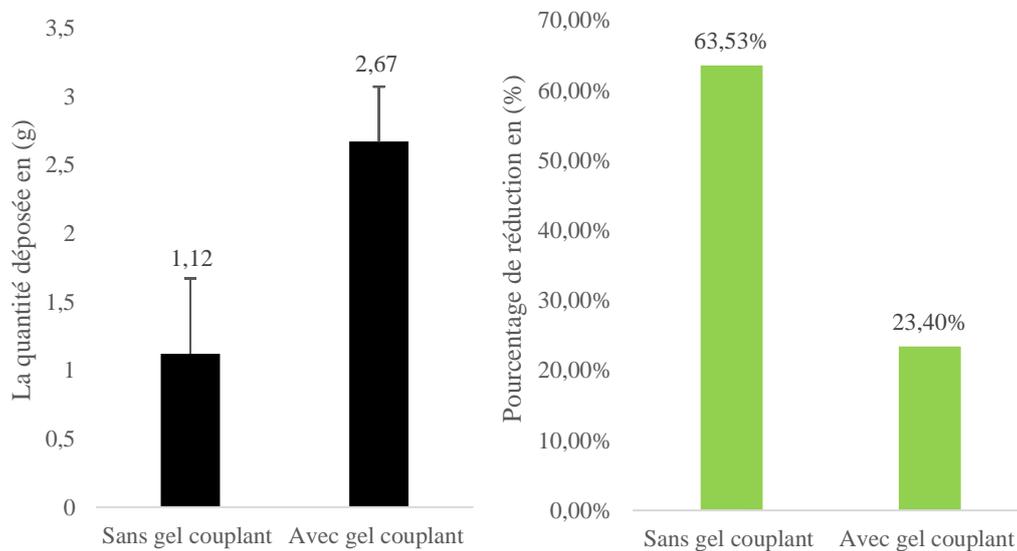


Figure V. 35. Effet du gel couplant à base de silice sur la quantité déposée

4.2 Transducteur monobloc

La dispersion des ondes ultrasoniques uniquement dans les plaques de l'échangeur, sans toucher le bâti de l'échangeur, nécessite la mise en place d'une pièce intermédiaire en acier entre le transducteur et les

plaques. Afin de réduire encore les quantités déposées, des tests ont été réalisés avec un transducteur monobloc, qui fusionne en une seule pièce la partie inférieure du transducteur et la pièce intermédiaire en acier, comme l'illustre la figure V.36. Les résultats sont contraires à nos attentes, avec un rapport de cristallisation nettement moins bon, de 11,53% au lieu de 4,43%. Le transducteur monobloc permet de réduire le dépôt de 17,05% au lieu de 68,12% dans la version initiale.



Figure V. 36. Transducteur monobloc, fréquence de résonance 38700-38800 Hz, puissance ultrasonique 25 VA. $\chi_{\text{initial}} = 824 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\chi_{\text{final}} = 1224 \mu\text{s.cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,50$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 69,57 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,99 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 17,12 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 22,21 \text{ mg.L}^{-1}$

4.3 Effet de positionnement du transducteur : dispersion des ondes ultrasoniques dans le sens de l'écoulement de fluide

Dans toute l'étude présente, le système ultrasonique est placé perpendiculairement à l'écoulement du fluide, ce qui est propice à une agitation à l'échelle macroscopique. Cette agitation ne permet pas seulement d'empêcher la formation du dépôt, elle contribue aussi à homogénéiser la température interne.

Barthès et al. ont montré que la direction et la nature de l'écoulement du fluide ont un impact sur l'efficacité du traitement. Le positionnement du transducteur a aussi un impact direct sur la direction du courant acoustique (Lauterborn and Parlitz 1998). De ce fait, un nouveau système de fixation a été mis en place dans la partie haute de l'échangeur. Le transducteur a été adapté aux contraintes géométriques de l'échangeur et de son bâti, comme le montre la figure V.37. Ainsi, la dispersion des ultrasons se fait dans le sens de l'écoulement du fluide. Un nouveau test est effectué dans ces conditions avec une puissance de 25 VA. La fréquence de résonance détectée se situe dans la gamme 40000-40100 Hz.

Cette nouvelle configuration ne permet pas d'améliorer l'efficacité du traitement ultrasonique, le pourcentage de réduction du dépôt est de 31,36% au lieu de 68,12% pour la configuration initiale.

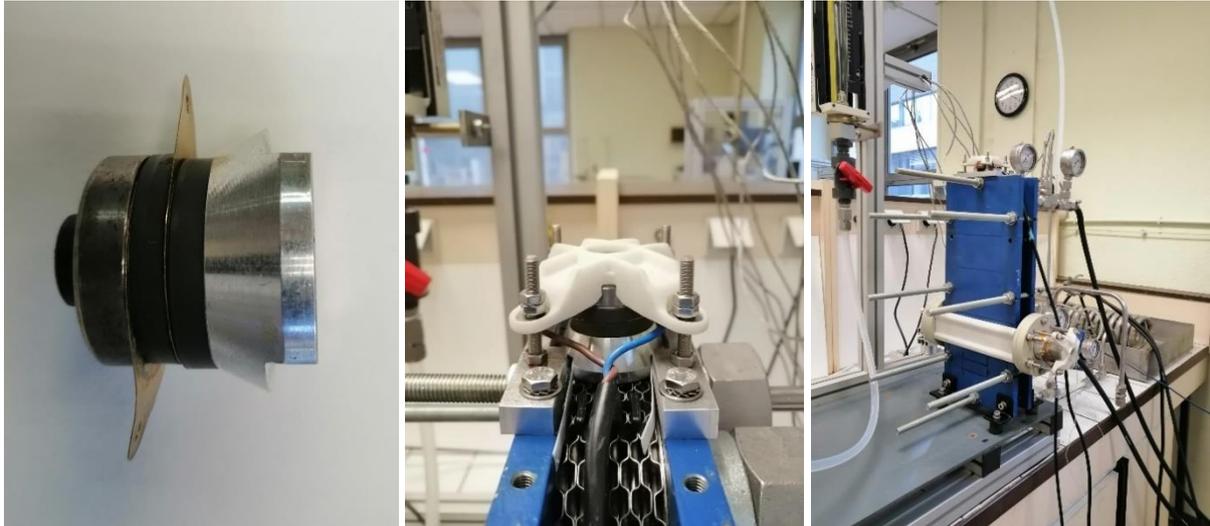


Figure V. 37. Système de fixation dans le sens de l'écoulement du fluide, fréquence de résonance 40000-40100 Hz, puissance ultrasonique 25 VA. $\chi_{\text{initial}} = 747 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\chi_{\text{final}} = 481,3 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,52$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 16,56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 16,26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

4.4 Système de fixation

Le serrage du transducteur peut générer des pertes d'énergie ultrasonore sous forme d'énergie thermique, ce qui induit un échauffement anormal et une dégradation rapide des pièces piézoélectriques (figure V.38), ainsi qu'une perte d'efficacité du transducteur. Pour éviter ces problèmes, il est recommandé de libérer la contre masse du transducteur et de fixer les transducteurs avec des soudures, comme le propose la société Orange Ultrasonic, qui a réalisé des tests à l'échelle industrielle en fixant les transducteurs sur des échangeurs tubulaires par soudage (Philion 2019).



Figure V. 38. Dégradation d'un transducteur 45 kHz

Conclusions du chapitre V

L'objectif de ce chapitre était d'apporter une preuve de concept du traitement ultrasonique pour inhiber la formation de dépôt minéral dans les échangeurs de chaleur. Pour cela, un pilote échangeur de chaleur a été conçu et mis au point pour étudier expérimentalement le phénomène d'entartrage. L'emplacement du transducteur ultrasonique a été justifié au préalable par une étude qui a servi à identifier les endroits les plus sensibles à la formation du dépôt.

Les effets d'un traitement ultrasonique seront analysés par rapport à une expérience de référence sans aucun traitement physique, réalisée dans les mêmes conditions opératoires. Toutefois, l'eau de réseau utilisée voit sa composition initiale varier légèrement dans le temps.

Les premiers essais sont réalisés avec un transducteur ultrasonique de 45 kHz à faible puissance. Les expériences montrent une nette réduction des dépôts, de l'ordre de 68% pour une puissance ultrasonique de 25 VA. Un transducteur ultrasonique de basse fréquence 27 kHz avec une puissance moyenne de 25 VA affiche également des résultats très prometteurs, avec une réduction du dépôt de tartre de 63 %, en léger retrait par rapport au transducteur haute fréquence.

La spectroscopie RAMAN et l'imagerie MEB montrent que dans toutes les expériences, le dépôt est formé de calcite, fortement agglomérée. De ce fait, le traitement ultrasonique n'a aucune influence sur le polymorphisme du carbonate de calcium précipité.

Le suivi de la température de chaque entrée et chaque sortie de l'échangeur montre que les ultrasons contribuent à une augmentation du transfert thermique, quel que soit la fréquence et la puissance ultrasonique testée. Ces résultats sont en accord avec les résultats issus de la littérature.

Il devient ainsi possible d'intensifier le transfert thermique avec des ondes ultrasonores de faible puissance, ceci afin d'augmenter les performances de l'échangeur. Toutefois, l'intégration d'ondes guidées ultrasoniques dans un échangeur ne dépend pas uniquement de considérations thermiques. En effet, la sonochimie des ondes ultrasonores, la configuration hydraulique, le régime d'écoulement, les matériaux constitutifs, les propriétés de mélange, la fréquence du son, le type de liquide, la quantité d'impuretés dissous dans l'eau, et la pression acoustique peuvent aussi influencer la qualité de l'échange thermique.

Les essais réalisés avec de l'eau de mer (de l'aquarium de la ville de Nancy) ne permettent pas de former une quantité suffisante de dépôt minéral pour tester la faisabilité du traitement ultrasonique. La teneur en matière organique et la force ionique de l'eau de mer contribuent à un faible pouvoir entartrant. De même, la variation du coefficient global d'échange est faible.

Enfin, des pistes d'améliorations ont été envisagées, notamment pour réduire encore les quantités de tartre formé, mais malheureusement sans succès. D'autres alternatives seront encore envisagées dans la suite de ce travail, et feront en grande partie l'objet du chapitre suivant.

Référence du chapitre V

- Andritsos, N., and A. J. Karabelas. 2003. "Calcium Carbonate Scaling in a Plate Heat Exchanger in the Presence of Particles." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46(24): 4613–27.
- Ashokkumar, Muthupandian et al. 2010. "The Ultrasonic Processing of Dairy Products — An Overview." *Dairy Science & Technology* 90(2): 147–68.
- Barthès, Magali et al. 2015. "Characterization of the Activity of Ultrasound Emitted in a Perpendicular Liquid Flow Using Particle Image Velocimetry (PIV) and Electrochemical Mass Transfer Measurements." *Ultrasonics* 59: 72–78.
- De, Docteur, D E Grenoble, and Mathieu Legay. 2012. "Intensification Des Processus de Transfert de Chaleur Par Ultrasons , Vers Un Nouveau Type d ' Échangeur de Chaleur : L ' Échangeur Vibrant."
- Kamar, Nihad, Marie Le Page Mostefa, Hervé Muhr, and Pierre-Olivier Jost. 2022. "Influence of Ultrasonic Treatment on Heat Transfer in the Heat Exchanger." *Journal of Physics Communications*. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2399-6528/ac92c2>.
- Kim, Ho Young, Yi Gu Kim, and Byung Ha Kang. 2004. "Enhancement of Natural Convection and Pool Boiling Heat Transfer via Ultrasonic Vibration." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47(12–13): 2831–40.
- Kurbanov, U, and K Melkumov. 2003. "Use of Ultrasound for Intensification of Heat Transfer Process in Heat Exchangers." In *Proceedings of the International Congress of Refrigeration*, , 1–5.
- Lauterborn, W., and U. Parlitz. 1998. "Methods of Chaos Physics and Their Application to Acoustics." *Journal of the Acoustical Society of America* 84.
- Legay, M. et al. 2012. "Improvement of Heat Transfer by Means of Ultrasound: Application to a Double-Tube Heat Exchanger." *Ultrasonics Sonochemistry* 19(6): 1194–1200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.001>.
- Legay, Mathieu et al. 2011. "Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances." *International Journal of Chemical Engineering* 2011.
- Legg, M et al. 2015. "Acoustic Methods for Biofouling Control : A Review." 103: 237–47.
- Mathieu, Laurence, Anaïs Keraval, Nico F. Declercq, and Jean Claude Block. 2019. "Assessment of a Low-Frequency Ultrasound Device on Prevention of Biofilm Formation and Carbonate Deposition in Drinking Water Systems." *Ultrasonics Sonochemistry* 52(July 2018): 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.029>.

- Al Nasser, Waleed N., Kate Pitt, Michael J. Hounslow, and Agba D. Salman. 2013. "Monitoring of Aggregation and Scaling of Calcium Carbonate in the Presence of Ultrasound Irradiation Using Focused Beam Reflectance Measurement." *Powder Technology* 238: 151–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.03.021>.
- Nomura, Shinfuku et al. 2005. "Ultrasonic Heat Transfer Enhancement with Obstacle in Front of Heating Surface." *Japanese Journal of Applied Physics* 44(6B): 4674–77. <https://doi.org/10.1143/jjap.44.4674>.
- Parlitz, U. et al. 1999. "Spatio-Temporal Dynamics of Acoustic Cavitation Bubble Clouds." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 357(1751): 313–34.
- Phillion, R G. 2019. "On-Line Fouling Mitigation for Preheat Trains Using Ultrasonic Scale Prevention."
- Thyne, Geoffrey D. 2017. "PHREEQC 2007 Manual for Short Course." (October).
- Tisseau, Y., P. Boldo, N. Gondrexon, and A. Bontemps. 2007. "Conception et Étude Préliminaire d'un Échangeur de Chaleur Tubes et Calandre Assisté Par Ultrasons." *Proceedings of the 18ème Congrès Français de Mécanique*: 27–31.
- Yukawa, H., T. Hoshino, and H. Saito. 1976. "Effect of Ultrasonic Vibration on Free Convective Heat Transfer from an Inclined Plate in Water." *Heat Transfer* 5: 1–16.
- Zhou, Dingwei, Xuegong Hu, and Dengying Liu. 2004. "Local Convective Heat Transfer from a Horizontal Tube in an Acoustic Cavitation Field." *Journal of Thermal Science* 13(4): 338–43.

Chapitre VI

*Etude expérimentale de l'encrassement
avec des ondes guidées ultrasoniques
associées à l'effet hétérodyne des
fréquences multiples*

Ce chapitre a maintenant pour objectif de présenter les travaux menés au cours de cette thèse sur l'influence de la combinaison de deux ondes guidées ultrasoniques de fréquences différentes sur la formation du tartre minéral au sein d'un échangeur de chaleur. Ce type de fonctionnement sera aussi appelé « effet hétérodyne ». Pour cela, les deux dispositifs expérimentaux, pilote échangeur de chaleur à plaques et joints et pilote échangeur platulaire, présentés au chapitre II ont été utilisés.

La première partie de ce chapitre s'attache à détailler l'impact de l'effet hétérodyne sur la formation d'un dépôt minéral à différentes puissances et à différents positionnements des transducteurs dans un échangeur à plaques et joints. Cette étude est aussi associée à une analyse thermique visant à quantifier l'impact de ce couplage sur l'amélioration du transfert de chaleur. Cette dernière partie est complétée par l'étude de l'influence de la continuité/discontinuité du champ acoustique sur la formation du carbonate de calcium.

La seconde partie présente les résultats obtenus en testant l'effet hétérodyne sur un autre type de technologie, un échangeur platulaire, en fonction de la fréquence et de la direction du champ ultrasonore.

La dernière partie analyse l'impact des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples appliqué sur deux types d'échangeur de chaleur à l'échelle industrielle.

1 Application de l'effet hétérodyne sur l'échangeur à plaques et joints

Les ondes guidées ultrasoniques en mode multifréquence (effet hétérodyne) ont été appliquées dans un premier temps sur l'échangeur à plaques et joints. Afin d'évaluer l'impact de ce couplage de fréquences 27-45 kHz sur la formation d'un dépôt de carbonate de calcium, deux types d'analyses ont été réalisés, analyse quantitative et analyse qualitative.

1.1 Analyse quantitative : La quantité déposée

1.1.1 Bilan de matière à puissance fixe: 15 VA

1.1.1.1 Sans traitement physique

Rappelons que l'expérience « témoin », sans aucun traitement physique, illustre la référence de toutes les expériences, avec la quantité totale déposée au sein de l'échangeur, la nature et l'épaisseur du dépôt, décrite en détail au chapitre IV.

Les bilans massiques de l'essai « témoin » sont rappelés ci-dessous :

Essai 12 : Suivi de la formation du tartre en absence de traitement physique

$[Ca^{2+}]_{initial} = 137,35 \text{ mg.L}^{-1}$, soit $34,34 \pm 0,59 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$

$[Ca^{2+}]_{final} = 68,44 \text{ mg.L}^{-1}$, soit $17,11 \text{ g} \pm 0,26 \text{ g}$ en équivalent $CaCO_3$

$CaCO_3$ déposé au sein de l'échangeur = **$4,79 \pm 1,6 \text{ g}$** de $CaCO_3$

CaCO₃ déposé au sein du circuit = 12,44 g de CaCO₃

Essai 13 : Démontage de l'échangeur en absence de traitement physique

[Ca²⁺]_{initial} = 124,95 mg.L⁻¹ (31,23 ± 0,82 g eq. CaCO₃)

[Ca²⁺]_{final} = 71,52 mg.L⁻¹ (18,54 ± 0,14 g eq. CaCO₃)

CaCO₃ déposé au sein de l'échangeur = **non estimable**

13,35 g du CaCO₃ ont précipité au sein de l'ensemble de l'installation (circuit extérieur + échangeur).

Il est important de noter que tous les résultats obtenus, et présentés dans ce manuscrit sont reproductibles.

1.1.1.2 Avec effet hétérodyne des fréquences multiples

La mise en place de la technologie hétérodyne est basée sur la combinaison des bandes passantes ultrasoniques (balayage de spectre) et nécessite plusieurs transducteurs de fréquences différentes. L'enjeu consiste à guider le maximum des ondes sur la surface des plaques de l'échangeur.

Les transducteurs utilisés dans cette étude sont des transducteurs de compression. De ce fait, une partie de l'énergie s'échappe vers l'eau, qui atténue la propagation des ondes, même si le fonctionnement visé concentre plus la diffusion des ondes dans le matériau (les plaques).

Dans ce travail, la sélection de la fréquence, le mode d'onde et les considérations d'interférence ont été déjà étudiés par l'Université Brunel au Royaume-Uni.

Pour faciliter l'étude, les deux transducteurs ont été positionnés de la façon suivante : le 1^{ère} transducteur « haute fréquence » au niveau de l'entrée côté fluide chaud, et le 2^{ème} transducteur « basse fréquence » au niveau de la sortie du fluide chaud. Les deux transducteurs ont été réglés sur leur fréquence de résonance à puissance moyenne « environ 15 VA ».

- Fréquence de résonance du transducteur haute fréquence : 41150-41200 Hz,
- Fréquence de résonance du transducteur basse fréquence : 28000-28100 Hz.

La figure suivante représente la variation de la fréquence de résonance des deux transducteurs, et la variation de la puissance d'entrée et de sortie (puissance sortie qui doit être comparée avec la consigne) de chaque transducteur au cours de l'essai de suivi de la formation du tartre. L'enregistrement de ces paramètres se fait automatiquement toutes les 10 secondes.

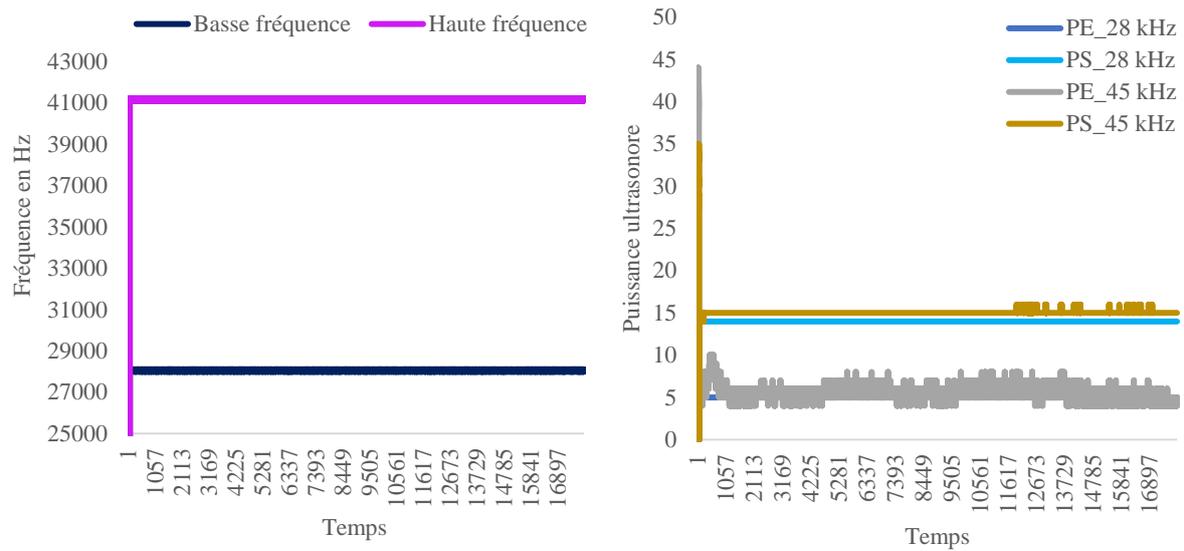


Figure VI. 1. Variation de la fréquence de résonance et de la puissance d'entrée et de sortie des deux transducteurs au cours de l'essai

La description du pilote et du dispositif ultrasonique a été détaillée au chapitre II. La figure ci-dessous montre une photographie du pilote échangeur de chaleur à plaques et joints en présence de l'effet hétérodyne des fréquences multiples au cours de son fonctionnement (donc avec deux transducteurs).



Figure VI. 2. Pilote échangeur de chaleur à plaques et joints en présence de l'effet hétérodyne des fréquences multiples.

Essai 14 : Démontage de l'échangeur en présence de l'effet hétérodyne

Après 72 heures de fonctionnement en présence de l'effet hétérodyne, un démontage de l'échangeur a été réalisé. Le bilan massique de cet essai est le suivant :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1} (17,05 \pm 0,06 \text{ g eq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1} (7,41 \pm 0,03 \text{ g eq. CaCO}_3)$$

CaCO₃ déposé au sein de l'échangeur = **non estimable**

Essai 15 : Suivi de la formation du tartre en présence de l'effet hétérodyne

Après 72 heures de fonctionnement en présence de l'effet hétérodyne, le dosage du lixiviat de lavage à la spectroscopie ICP-AES donne le bilan massique ci-dessous :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 169,88 \text{ mg.L}^{-1} (42,47 \pm 0,1 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 60,08 \text{ mg.L}^{-1} (15,02 \pm 0,06 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

CaCO₃ déposé au sein de l'échangeur = **2,06 ± 0,39 g**

CaCO₃ déposé au sein du circuit = 25,39 g

Le taux de cristallisation en présence de l'effet hétérodyne à 15 VA est de 4,8%, ce qui est équivalent à une réduction du dépôt de 65,61%

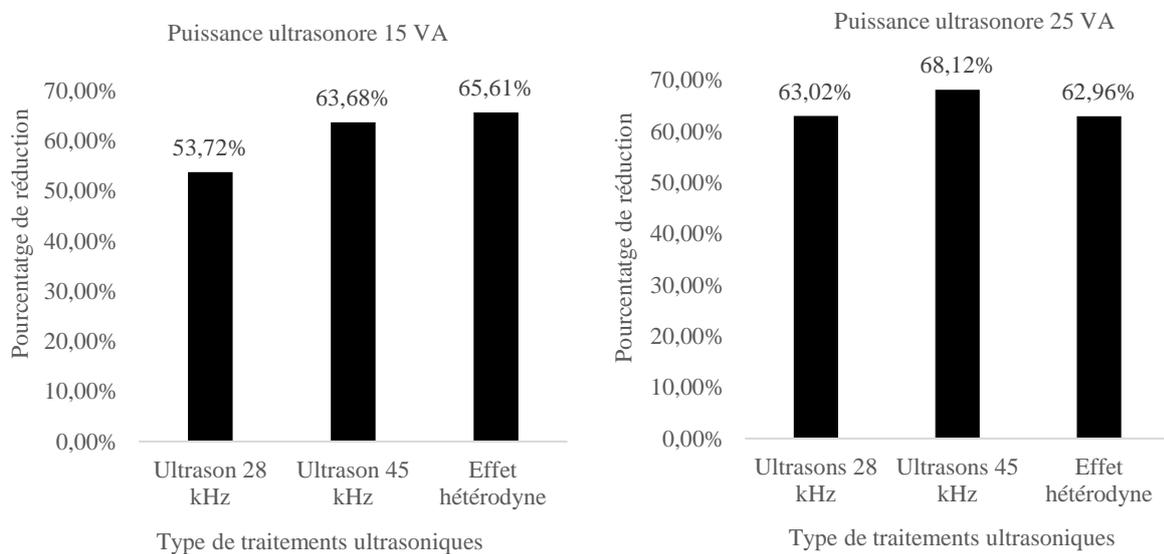


Figure VI. 3. Taux de réduction du dépôt en présence du traitement ultrasonique et hétérodyne, à puissance 15VA et 25VA

D'après le graphique, l'effet hétérodyne apporte une légère amélioration par rapport à un traitement ultrasonique simple. Il faut bien garder à l'esprit que le traitement ultrasonique simple est réalisé à une puissance de 25 VA, et que pour l'effet hétérodyne, la puissance de chaque transducteur est de 15 VA.

1.1.2 Variation de la puissance ultrasonique

Deux séries d'essais ont été réalisées, une pour le transducteur 45 kHz, et l'autre pour le transducteur 28 kHz, afin d'identifier la puissance optimale de chaque transducteur pour réduire au mieux la formation du dépôt minéral dans l'échangeur.

Dans un premier temps, la puissance a été variée de 5 VA jusqu'à 30 VA.

- ✓ La puissance optimale pour le transducteur **28 kHz** est **25 VA**, elle permet de réduire de **75%** le dépôt (fréquence de 28000-28100 Hz, transducteur en position côté entrée fluide chaud).
- ✓ La puissance optimale pour le transducteur **45 kHz** est **25 VA**, elle permet de réduire de **68%** le dépôt (fréquence de 41150-41200 Hz, transducteur en position côté entrée fluide chaud).

Pour l'effet hétérodyne, différentes puissances ont également été testées. Elles sont identiques pour les deux transducteurs. Le graphe ci-dessous présente les quantités déposées en grammes au sein de l'échangeur après 72 heures de fonctionnement.

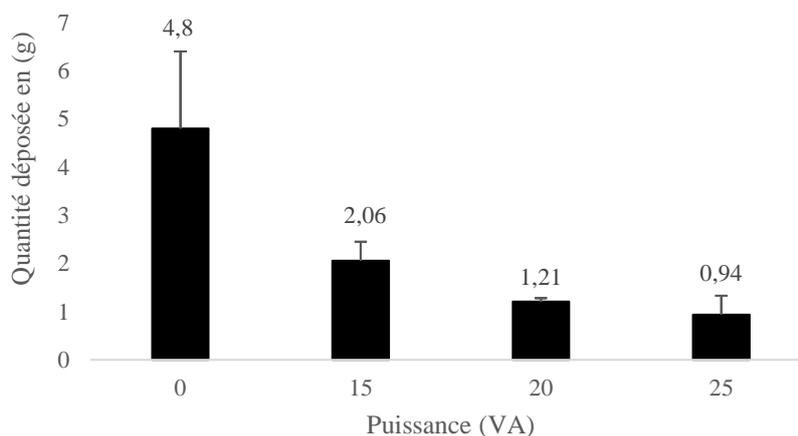


Figure VI. 4. La quantité déposée en gramme en présence de l'effet hétérodyne à différentes puissances

Dans la mesure où la dureté de l'eau du réseau varie en fonction du jour de prélèvement, plus l'eau est dure, plus la teneur initiale en ions calcium est importante. Ainsi, pour être plus juste, il ne faut pas comparer les tests uniquement sur la base de la quantité totale déposée, mais sur le taux de cristallisation qui tient compte de la quantité initiale d'espèces dissoutes :

$$\text{Le rapport de cristallisation} = \left(\frac{\text{quantité déposée}}{\text{quantité initiale}} \right) \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le graphe ci-dessous :



Figure VI. 5. Le rapport de cristallisation des essais en présence de l'effet hétérodyne

D'après le graphique, la puissance optimale pour l'effet hétérodyne est de **15 VA**, elle permet de réduire de **65,61 %** le dépôt.

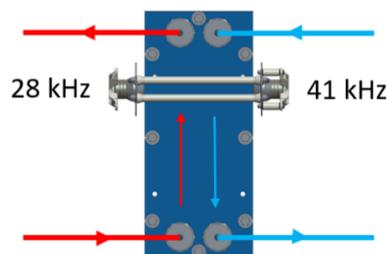
1.1.3 Effet du positionnement des transducteurs ultrasoniques

Le positionnement du transducteur reste un point clé, il l'est aussi pour l'étude de l'effet hétérodyne : où positionner les transducteurs ultrasoniques pour avoir le meilleur effet, et éviter des interactions entre eux ?

Pour répondre à cette question, une série d'essais a été réalisée à différents positionnements des transducteurs par rapport à chaque entrée et sortie des fluides. Tous les paramètres opératoires ont été fixés, la puissance de sortie est de l'ordre de 25 VA. Dans toutes ces positions, la distance entre les deux transducteurs est de l'ordre de $2/\lambda$, avec λ est longueur d'onde de la fréquence 45 kHz. Les résultats des principaux tests sont les suivants :

- **Configuration 1 :**

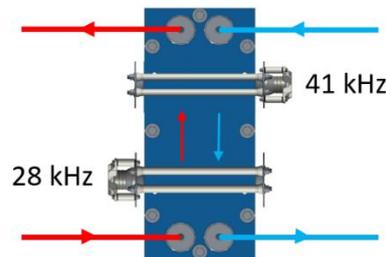
Dans ce test, le transducteur basse fréquence a été placé à la sortie du fluide chaud, avec une fréquence de résonance de l'ordre de 28000/28100Hz. Ce transducteur est lié à la carte principale du système de pilotage. En ce qui concerne le transducteur haute fréquence, il a été placé dans la position opposée, à l'entrée du fluide froid avec une fréquence de résonance de 41150/41200Hz, ce dernier est lié à la carte secondaire du système de pilotage.



L'analyse du lixiviat des plaques de l'échangeur montre que la quantité déposée en grammes est de l'ordre de 1,10 g, avec un rapport de cristallisation de 5,94 %, ce qui est équivalent à **57,44%** de réduction du dépôt.

- **Configuration 2 :**

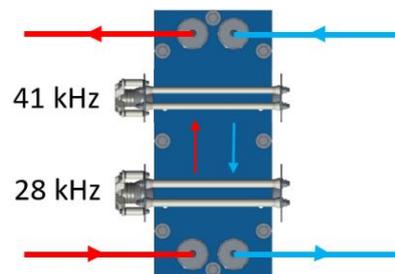
Dans cette configuration, le transducteur basse fréquence a été placé à l'entrée du fluide chaud avec la même fréquence de résonance. Le transducteur haute fréquence a été placé en position croisée, à l'entrée du fluide froid avec la même fréquence de résonance.



L'analyse du lixiviat des plaques de l'échangeur montre que la quantité déposée en grammes est de l'ordre de 0,92 g, avec un rapport de cristallisation de 5,22 %, ce qui est équivalent à **62,60%** de réduction du dépôt.

- **Configuration 3 :**

Dans cette dernière configuration, les transducteurs sont positionnés du même côté. Le transducteur basse fréquence a été placé à l'entrée du fluide chaud avec la même fréquence de résonance que les essais précédents. Le transducteur haute fréquence a été placé à la sortie du fluide chaud avec la même fréquence de résonance que les essais précédents.



L'analyse du lixiviat des plaques de l'échangeur montre que la quantité déposée en grammes est de l'ordre de 0,94 g, avec un rapport de cristallisation de 5,17%, ce qui est équivalent à **62,96%** de réduction du dépôt.

Les configurations 2 et 3 donnent les meilleurs résultats. Il semblerait qu'une position trop proche des deux transducteurs peut voir leurs effets s'annuler en partie, avec une augmentation de la quantité de

tartre formé au sein de l'échangeur. Au vu des faibles dimensions de l'échangeur (avec pourtant une surface totale d'échange de 0,38 m²), il n'est pas possible d'augmenter la distance de positionnement des transducteurs afin de mieux mettre en valeur l'effet hétérodyne attendu. Ce sont des résultats à plus grande échelle qui pourront permettre de trancher de façon claire.

1.1.4 Couplage uni-fréquentiel

Le concept de la technologie hétérodyne est basé sur la combinaison de deux ondes de fréquences différentes afin de viser une efficacité plus large. Les premiers résultats de l'application de cette combinaison sur la formation du tartre minéral montrent que cette technologie permet de réduire le dépôt, mais cette réduction ne dépasse pas le seuil de réduction obtenu lors de l'application d'un seul transducteur 45 kHz. Il sera donc intéressant de tester la combinaison de deux fréquences identiques de 45 kHz.

Les deux transducteurs ont donc été configuré sur une même puissance ultrasonore d'environ 15 VA. Le système de pilotage détecte une même fréquence de résonance pour les deux transducteurs, qui est de l'ordre 41150/41200Hz. Le bilan de matière obtenu après la dissolution du dépôt formé en présence de la combinaison de deux fréquences identiques est le suivant :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 66,32 \text{ mg.L}^{-1} (16,58 \pm 1,7 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 24,05 \text{ mg.L}^{-1} (6,01 \pm 0,5 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein de l'échangeur} = \mathbf{0,89 \pm 0,03 \text{ g}}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein du circuit} = 9,68 \text{ g}$$

Le taux de cristallisation est de 5,36 %.

La comparaison des pourcentages de réduction du dépôt indique que le couplage de deux fréquences différentes affiche un meilleur résultat que deux fréquences identiques, comme le montre la figure suivante :

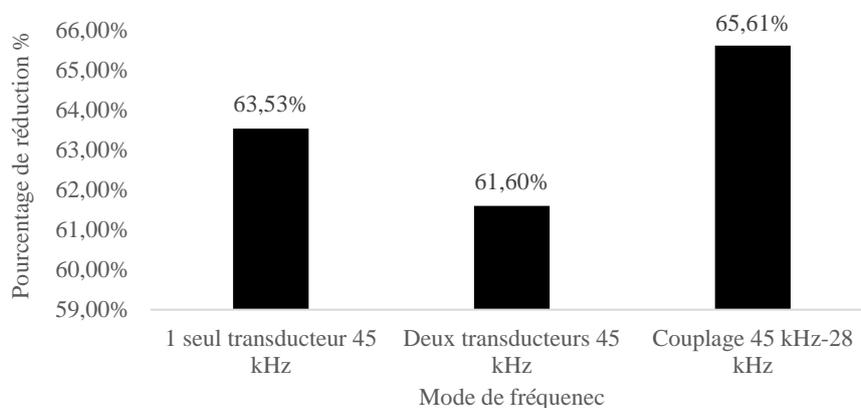


Figure VI. 6. Taux de réduction du dépôt en présence de l'effet hétérodyne en mode uni-fréquence et multifréquences

De plus, le résultat est moins bon pour 2 transducteurs de même fréquence que pour un seul transducteur, ce qui tendrait à confirmer que la proximité de deux transducteurs inhibe partiellement l'effet de chacun.

1.1.5 Mode alternance

1.1.5.1 Alternance de deux ondes guidées ultrasoniques

L'idée initiale du traitement hétérodyne était d'utiliser conjointement plusieurs transducteurs de fréquences différentes pour former un réseau qui optimise les performances antitartres. Les résultats expérimentaux montrent que ce couplage de fréquence ne permet pas de réduire significativement les quantités de tartre déposé par rapport à un traitement ultrasonique simple. De plus, les résultats de modélisation présentés au chapitre III ont montré que le fonctionnement temporel de deux transducteurs, de même fréquence ou bien de fréquences différentes, provoque une intersection des ondes, ce qui rend la pression acoustique de plus en plus faible localement ou neutralise partiellement les fréquences. Par contre, l'étude fréquentielle dans le même chapitre montre que la superposition des effets des deux transducteurs induit une bonne distribution des ondes acoustiques avec un écart plus faible et plus homogène en pression acoustique, ce qui indique que la topologie des réseaux est d'une grande importance en raison des interférences locales.

La fréquence de transmission en mode alternance pourrait être un autre paramètre important, car des changements de fréquence peuvent modifier l'ampleur et la direction dominante des vibrations (sans interférences), ce qui pourrait augmenter l'efficacité du traitement anti-tartre. Pour tester cette approche expérimentalement, un nouveau boîtier a été conçu par le service électronique de notre laboratoire, qui peut activer ou désactiver un transducteur, et donc le faire fonctionner en mode alternance, pendant une durée bien déterminée. Les figures suivantes montrent l'ancien boîtier, et les principaux composants du nouveau boîtier, qui pilotera l'ancien système de diffusion des ondes ultrasoniques.



Figure VI. 7. Boîtier générateur des ondes ultrasoniques en mode simultané

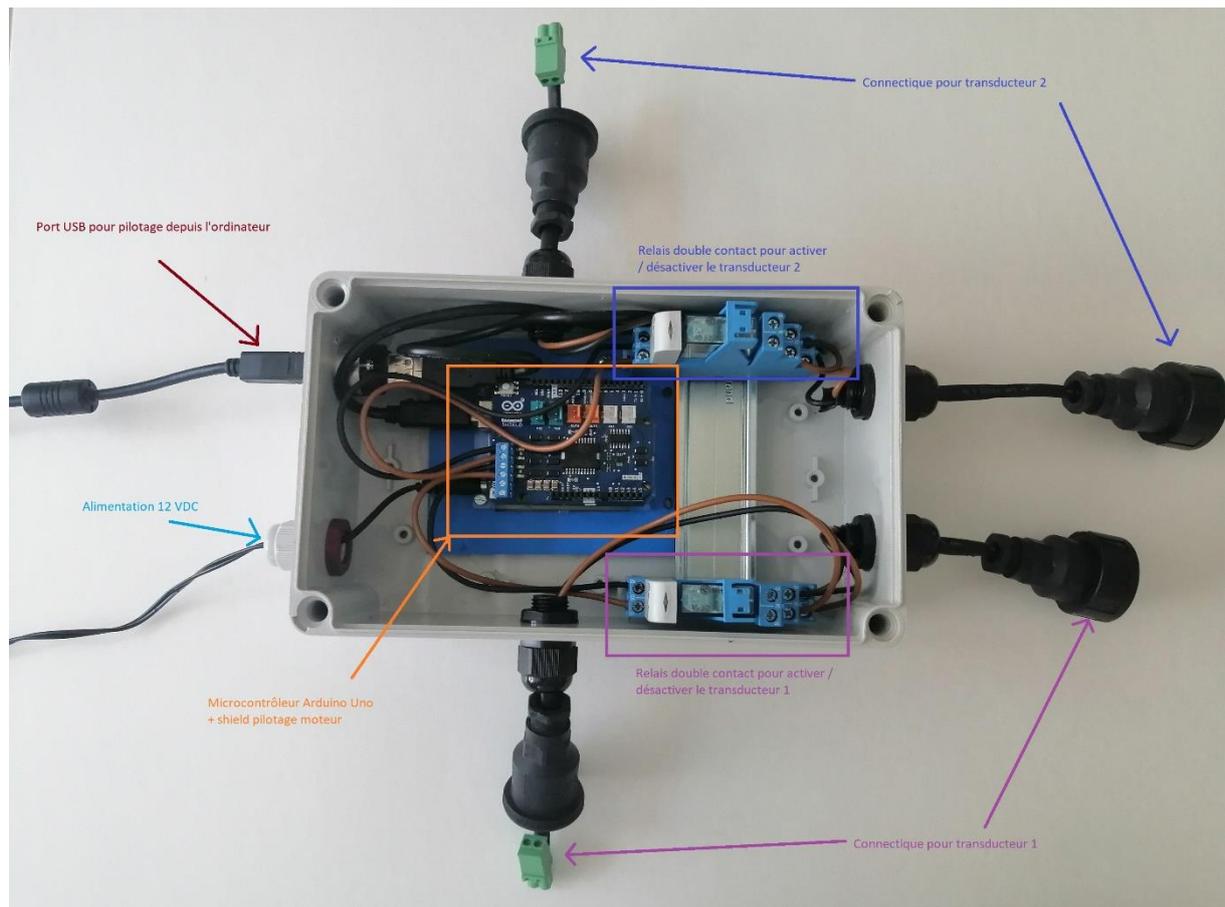


Figure VI. 8. Boîtier de pilotage en mode alternance

Afin de tester l'impact du mode alternance sur la formation du tartre, une comparaison sera réalisée l'essai réalisé en présence de l'effet hétérodyne classique (en mode continué pour les deux transducteurs) avec une même puissance. Nous avons choisi de configurer le système sur une puissance de sortie de 25 VA, puisqu'elle est la puissance optimale dans le cas du fonctionnement d'un seul transducteur. La figure suivante illustre l'enregistrement de la puissance de sortie dans le cas de fonctionnement des deux transducteurs simultanément :

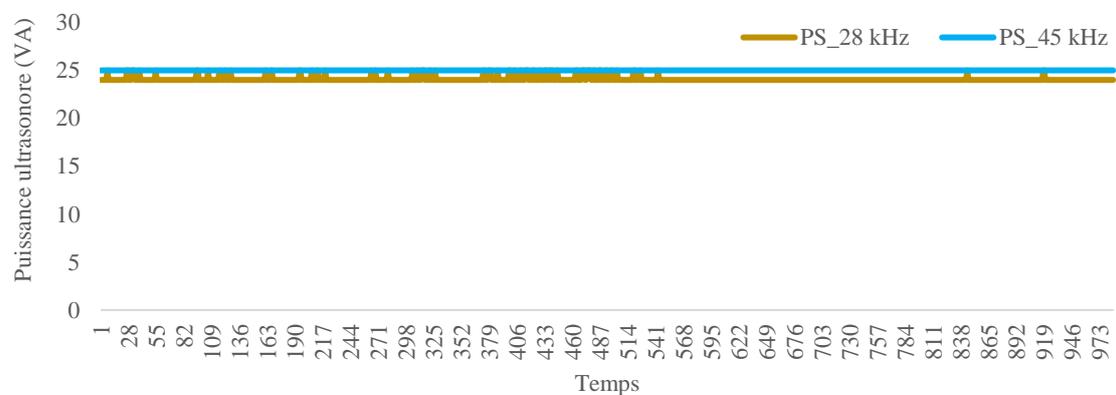


Figure VI. 9. Variation de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode simultané, Fréquence 41150-41200Hz et 28000-28100Hz, Consigne de puissance 25 VA

Le bilan de matière obtenu lors du suivi de la formation du tartre en présence de l'effet hétérodyne en mode continue est le suivant :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 72,98 \text{ mg.L}^{-1} (18,24 \pm 0,28 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,88 \text{ mg.L}^{-1} (7,47 \pm 0,13 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein de l'échangeur} = \mathbf{0,94 \pm 0,38 \text{ g}}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein du circuit} = 9,83 \text{ g}$$

Le taux de cristallisation est de 5,17%, ce qui est équivalent à un taux de réduction du dépôt de 62,80%.

Le mode alternance avec un temps de fonctionnement de 10 minutes pour chaque transducteur donne les enregistrements suivants pour la fréquence et la puissance de sortie :

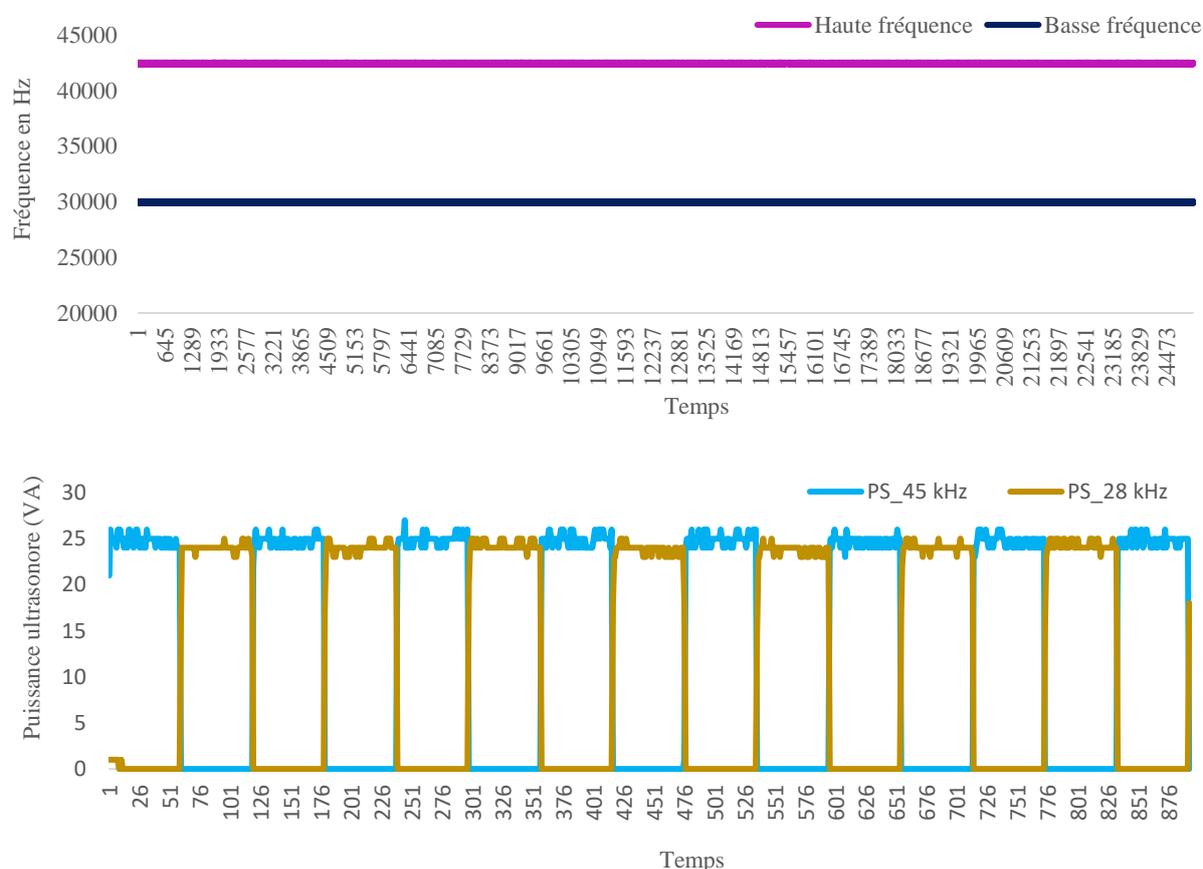


Figure VI. 10. Variation de la fréquence de résonance et de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode alternance, Fréquence 42400-42500/29900-30000 Hz, Consigne de puissance 25 VA, temps d'alternance de 10 minutes

Ainsi, chaque transducteur est mis sous tension pendant 10 minutes, le second transducteur prend ensuite le relais pendant 10 minutes et ainsi de suite. Au final, il y a toujours un transducteur qui est opérationnel. Après 72 heures de fonctionnement, le bilan de matière devient comme suit :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 73,60 \text{ mg.L}^{-1} (18,40 \pm 0,15 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 31,27 \text{ mg.L}^{-1} (7,81 \pm 0,01 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein de l'échangeur} = 4,8 \pm 0,94 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein du circuit} = 5,79 \text{ g}$$

Le taux de cristallisation est de 26,10% à comparer au 13,96% obtenu sans traitement physique. Ce résultat est contraire à ce qui était attendu, ainsi ce mode semblerait favoriser la formation du dépôt au lieu de l'inhiber.

Un autre essai a été réalisé avec le mode alternance, cette fois-ci avec une durée opérationnelle du transducteur de 20 minutes. Une fois mis à l'arrêt, c'est le second transducteur qui prend le relai pour une durée de 20 minutes également. Les opérations s'enchainent ainsi de suite comme l'illustre l'enregistrement suivant :

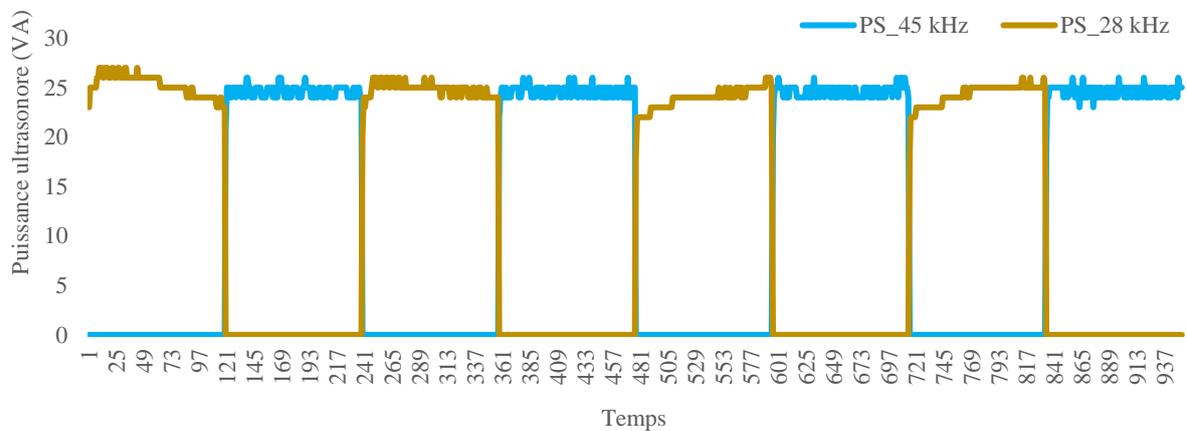


Figure VI. 11. Variation de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode alternance, Fréquence 42400-42500/29900-30000 Hz, Consigne de puissance 25 VA, temps d'alternance de 20 minutes

Le bilan de matière obtenu lors de ce mode opératoire avec un temps d'alternance de 20 minutes est le suivant :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 71,40 \text{ mg.L}^{-1} (17,85 \pm 0,17 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 26,95 \text{ mg.L}^{-1} (6,73 \pm 0,09 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein de l'échangeur} = 3,75 \pm 0,19 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein du circuit} = 7,37 \text{ g}$$

Le taux de cristallisation est de 21,02% à comparer au 13,96% obtenu sans traitement physique. Il est donc confirmé que le mode alternance est une fausse bonne idée, les résultats sont contraires à ceux attendus. L'ensemble des résultats du mode alternance est rassemblé dans la figure ci-dessous :

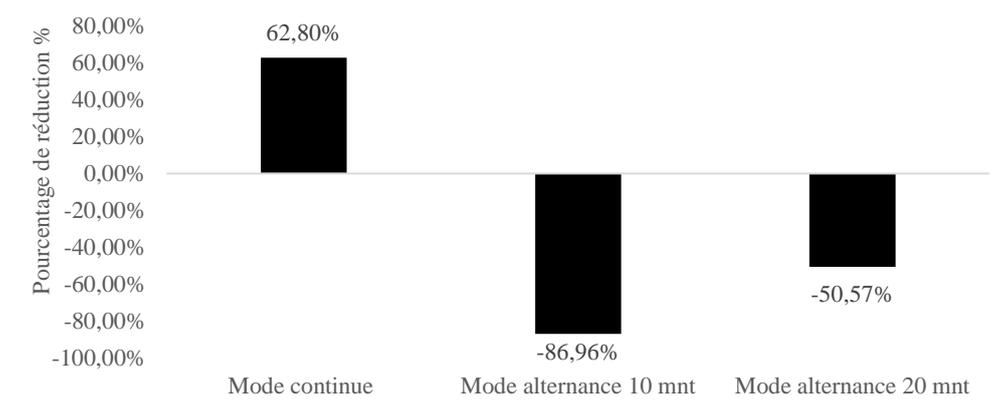


Figure VI. 12. Pourcentage de réduction du dépôt en mode alternance

D'après les résultats obtenus, le mode alternance semble favoriser la formation du dépôt, ce qui est surprenant, notamment si les résultats sont comparés à un fonctionnement sans ultrason. Ceci est non cohérent avec les résultats de modélisation et la littérature. Selon Christian PÉTRIER et Nicolas GONDREXON, les ultrasons, et donc les micro-tourbillons ainsi que les microbulles de cavitation devraient favoriser les opérations de cristallisation en suspension. La formation des germes de nucléation se trouve facilitée, et la croissance s'effectue ainsi à partir de ces germes en suspension (Pétrier, Gondrexon, and Boldo 2008).

Il est probable que l'efficacité du traitement ultrasonique lors du passage d'une fréquence à une autre en mode alternance ne soit pas immédiat en raison d'un régime transitoire qui est peut-être un peu long, ce qui provoque une discontinuité de la vibration de la surface d'échange. Au cours de ce petit intervalle de temps, la formation de cristaux à la paroi devient possible, ainsi que l'adhésion de particules de la suspension, ce qui contribue alors à favoriser le dépôt plutôt que de l'inhiber.

1.1.5.2 Alternance avec recouvrement partiel

Puisque la discontinuité du traitement ultrasonique pendant le mode alternance semble favoriser la formation du dépôt sur les plaques de l'échangeur, un nouveau test a été réalisé en mode alternance modifié. L'objectif de ce test est d'assurer la continuité de la vibration des plaques lors du passage d'une fréquence à une autre.

Pour cela, le même boîtier générateur du mode alternance ultrasonique a été conservé pour cet essai. La programmation du système de pilotage a été modifiée pour générer une alternance des deux transducteurs avec une période de recouvrement, comme le montre la figure 13 :

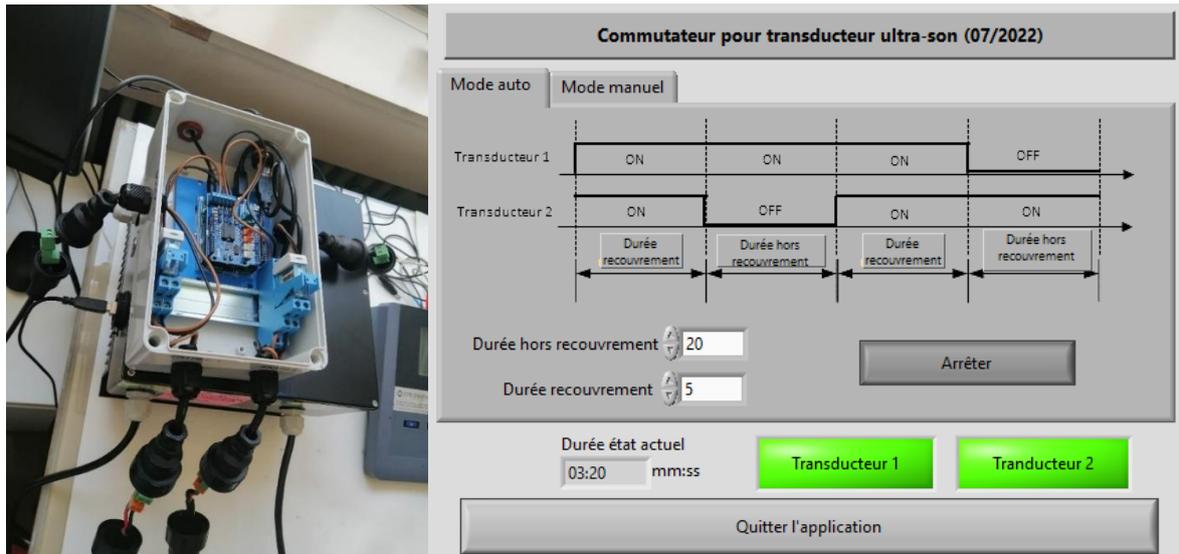


Figure VI. 13. Boîtier générateur du mode alternance ultrasonique et interface du logiciel de pilotage

Le temps fixé pour le fonctionnement d'un seul transducteur (hors recouvrement), basse fréquence ou haute fréquence, est de 30 minutes. Les deux transducteurs fonctionnent ensuite simultanément, la durée de recouvrement des deux transducteurs de 13 minutes. L'enregistrement de la puissance de sortie des deux transducteurs est illustré dans la figure ci-dessous :

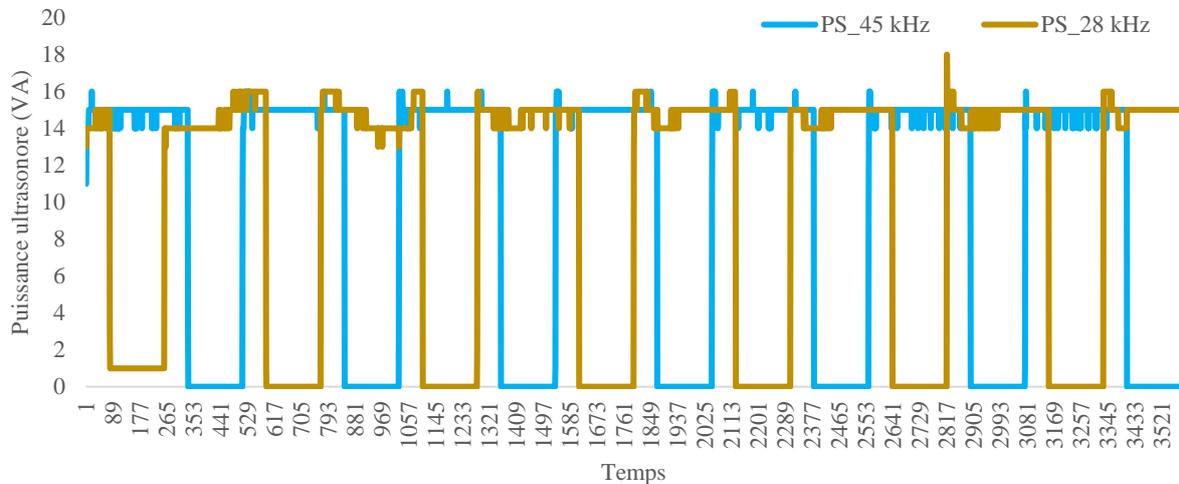


Figure VI. 14. Variation de la puissance de sortie des deux transducteurs en mode alternance avec recouvrement partiel, Fréquence 42400-42500/29900-30000 Hz, Consigne de puissance 25 VA, temps de recouvrement 13 minutes, temps hors recouvrement 30 minutes

Le bilan de matière obtenu après l'application de ce mode alternance modifié est le suivant :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 37,56 \text{ mg.L}^{-1} (9,3 \pm 0,02 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 16,56 \text{ mg.L}^{-1} (4,12 \pm 0,05 \text{ g éq. CaCO}_3)$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein de l'échangeur} = 0,75 \pm 0,02 \text{ g}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ déposé au sein du circuit} = 4,43 \text{ g}$$

Le taux de cristallisation est de 8,16 %, ce qui est équivalent à 41% de réduction du dépôt, comme le montre le graphe ci-dessous :

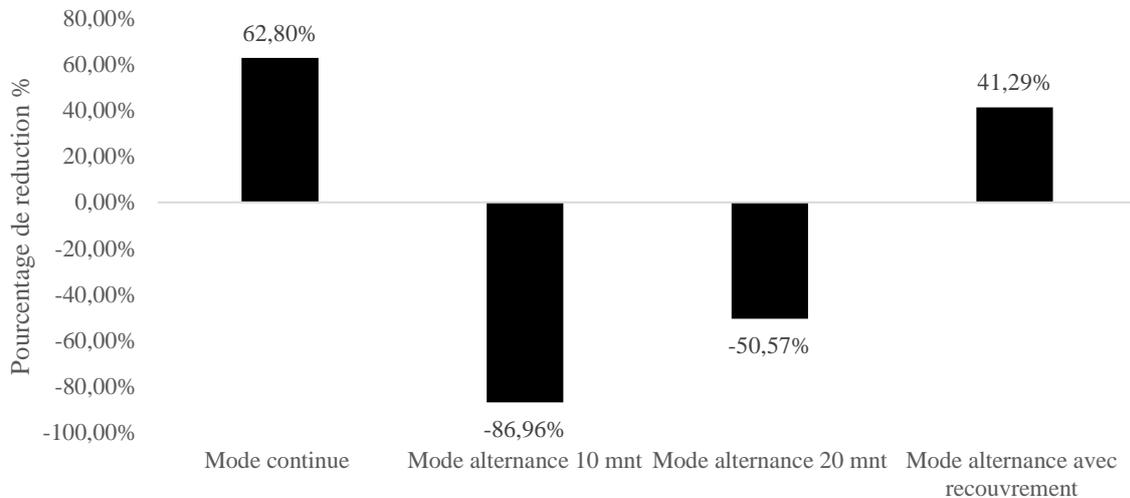


Figure VI. 15. Pourcentage de réduction en présence de l'effet hétérodyne à différents modes de fonctionnement

Le mode alternance avec une durée de recouvrement de 13 minute permet d'améliorer le pourcentage de réduction comparé au mode alternance classique, mais cette amélioration reste plus faible que par rapport à l'effet hétérodyne.

L'ajustement du temps de fonctionnement d'un transducteur et du temps de recouvrement des deux transducteurs mériterait une nouvelle campagne d'expérimentations pour optimiser l'effet anti-tartre. Des mesures de la vibration engendrée par chaque transducteur en différents points de l'échangeur à l'aide d'un capteur de vibration apporterait des éléments précieux de compréhension. Cette mesure nous donnerait notamment une idée du temps nécessaire pour que la transmission des ondes tout au long de la plaque soit homogène et stable.

1.1.6 Gel couplant

Pour améliorer l'efficacité des transducteurs ultrasoniques, il est essentiel de maintenir un bon contact entre les transducteurs et les plaques de l'échangeur. Pour cela, d'autres expériences ont été réalisées dans lesquelles un gel couplant à base de silice a été utilisé pour améliorer la zone de contact entre les transducteurs et les plaques de l'échangeur.

Afin d'assurer un meilleur transfert de l'énergie acoustique, le gel couplant a été appliqué entre chaque transducteur et les pièces intermédiaires, et entre ces pièces et la partie latérale des plaques (cette partie a été détaillée au chapitre IV). Après le serrage du système de fixation, le transducteur basse fréquence a été placé à la sortie du fluide chaud avec une fréquence de résonance de « 28000-28100 Hz », et le transducteur haute fréquence a été placé à l'entrée du fluide chaud avec une fréquence de résonance de « 41000-41150 Hz ». Trois puissances ont été testées, les résultats obtenus après la dissolution du dépôt ont été rassemblés sur la figure 16 :

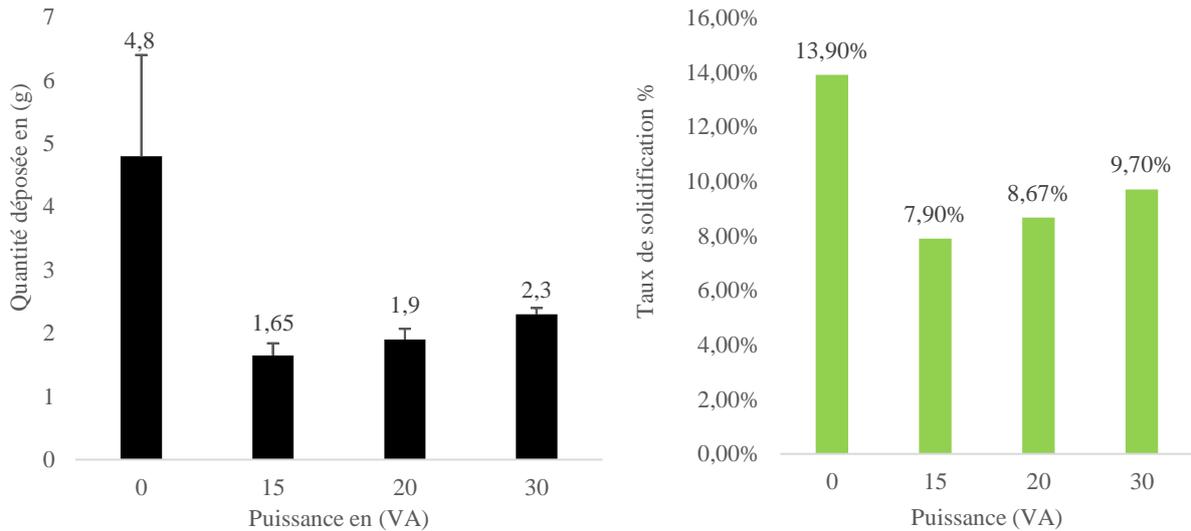


Figure VI. 16. La quantité déposée en gramme, et le taux de cristallisation en présence de l'effet hétérodyne à différentes puissances, et par application du gel couplant

Après l'application du gel couplant, le taux de cristallisation devient plus élevé, ce qui indique que la réduction du dépôt est plus faible. L'effet du gel couplant tester ne permet pas d'améliorer les résultats, le contact métal-métal s'avère meilleur pour la transmission des ondes ultrasonores.

Stuber Geesey et al. ont montré que la non-linéarité d'un gel couplant augmentait pour des contacts avec des matériaux de conductivité thermique élevée comme l'aluminium probablement en raison d'une mauvaise qualité de liaison (Stuber Geesey et al. 2019).

1.2 Analyse qualitative : Influence de l'effet hétérodyne sur la nature de dépôt

Un essai avec démontage de l'échangeur a été réalisé afin d'analyser l'épaisseur du dépôt, et évaluer l'effet de la puissance ultrasonore en mode multifréquence. L'emplacement de chaque transducteur est représenté sur la figure ci-dessous :

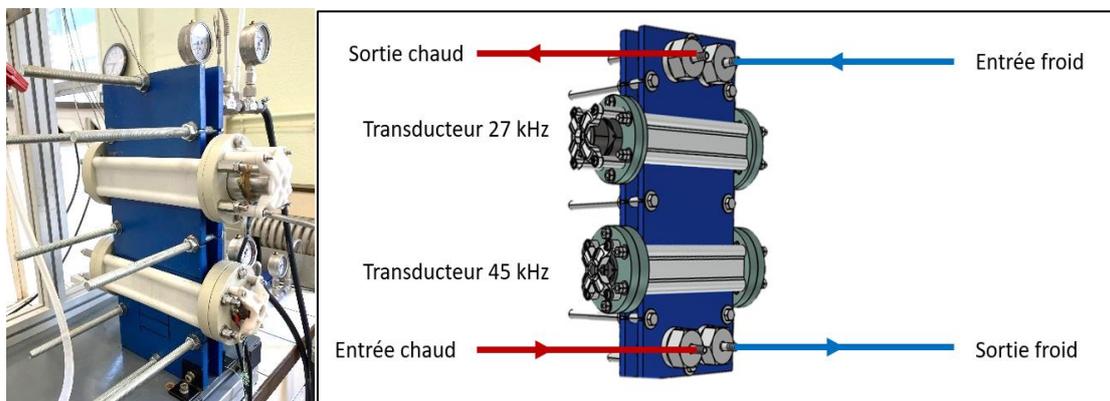


Figure VI. 17. Echangeur à plaques et joints avec deux systèmes ultrasoniques

- ✓ Transducteur basse fréquence 27 kHz (28000/28100Hz), lié à la carte principale « Master » du boîtier générateur des ultrasons.

- ✓ Transducteur haute fréquence 45 kHz (41150/41200 Hz), lié à la carte principale « Slave » du boîtier générateur des ultrasons.

N.B : Ces essais ont été réalisés sans application du gel couplant.

1.2.1 Démontage de l'échangeur

Un démontage de l'échangeur a été réalisé après l'application du traitement hétérodyne des fréquences multiples à 15 VA pour déterminer l'impact de ce traitement sur le polymorphisme du carbonate de calcium. La variation de l'épaisseur du tartre est déterminée expérimentalement, ainsi que la distribution de taille des particules qui composent le dépôt.

Pour cela, le dépôt formé sur la surface d'échange a été analysé sous la lumière polarisée du microscope numérique 3D. Les imageries obtenues dans tous les compartiments de l'échangeur montrent que le dépôt cristallisé est purement minéral. Aucune trace du biofilm n'a été détectée. Les figures 18 et 19 illustrent l'analyse du dépôt formé à la sortie du premier et du dernier compartiment froid.

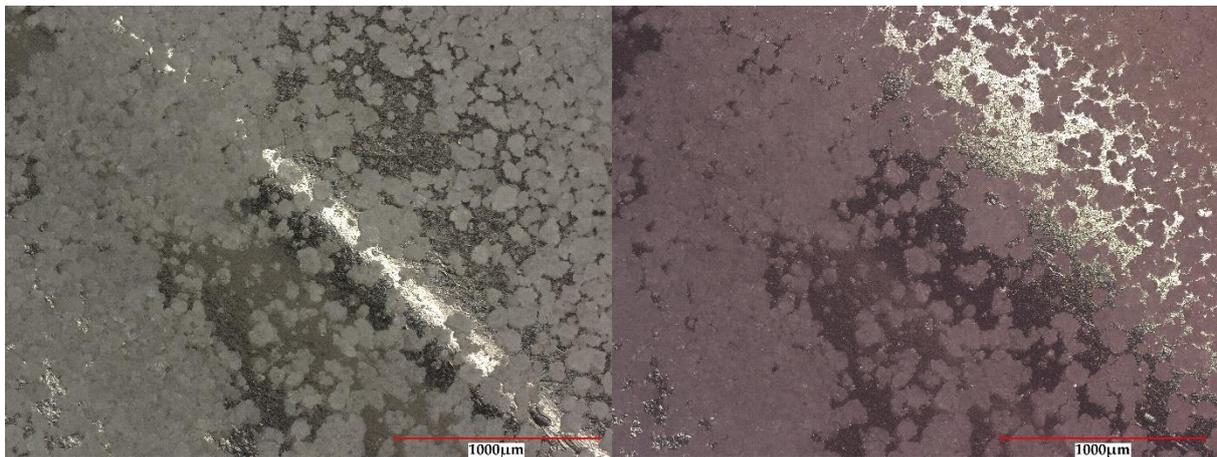


Figure VI. 18. Imageries du dépôt à la sortie du premier compartiment, sans traitement, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. $[Ca^{2+}]_{initial} = 126,45 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 73,40 \text{ mg.L}^{-1}$

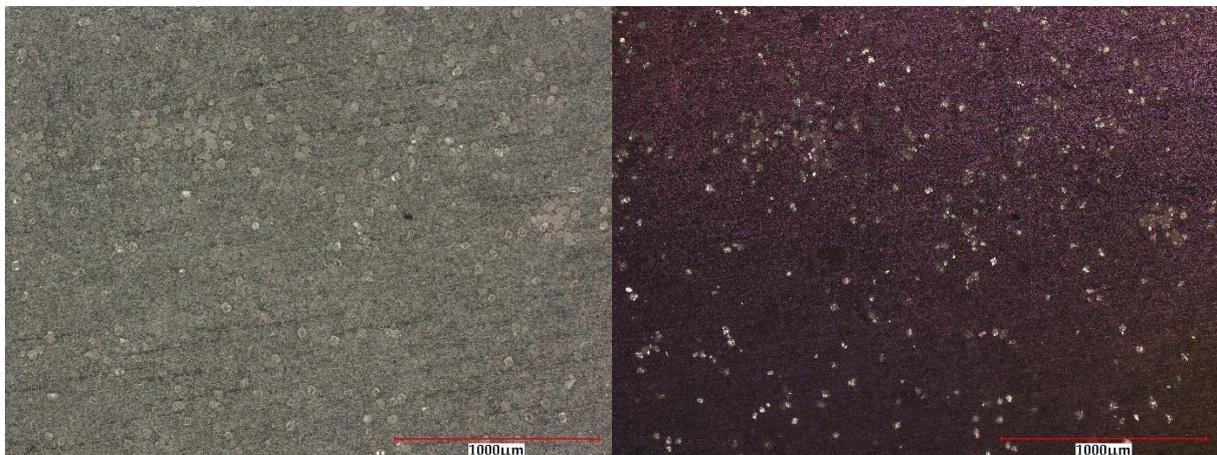


Figure VI. 19. Imageries du dépôt à la sortie du dernier compartiment, en présence de l'effet hétérodyne, analysé au microscope numérique 3D sous lumière polarisée. $[Ca^{2+}]_{initial} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[Ca^{2+}]_{final} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$

En présence de l'effet hétérodyne des fréquences multiples, on constate une réduction du dépôt, surtout à l'entrée du premier compartiment de l'échangeur, avec une épaisseur maximale du dépôt qui passe de 230 μm à 62 μm . A la sortie du dernier compartiment froid de l'échangeur, l'épaisseur du dépôt est aussi réduite et passe de 37 μm à 14 μm , comme le montrent les figures 20 et 21.

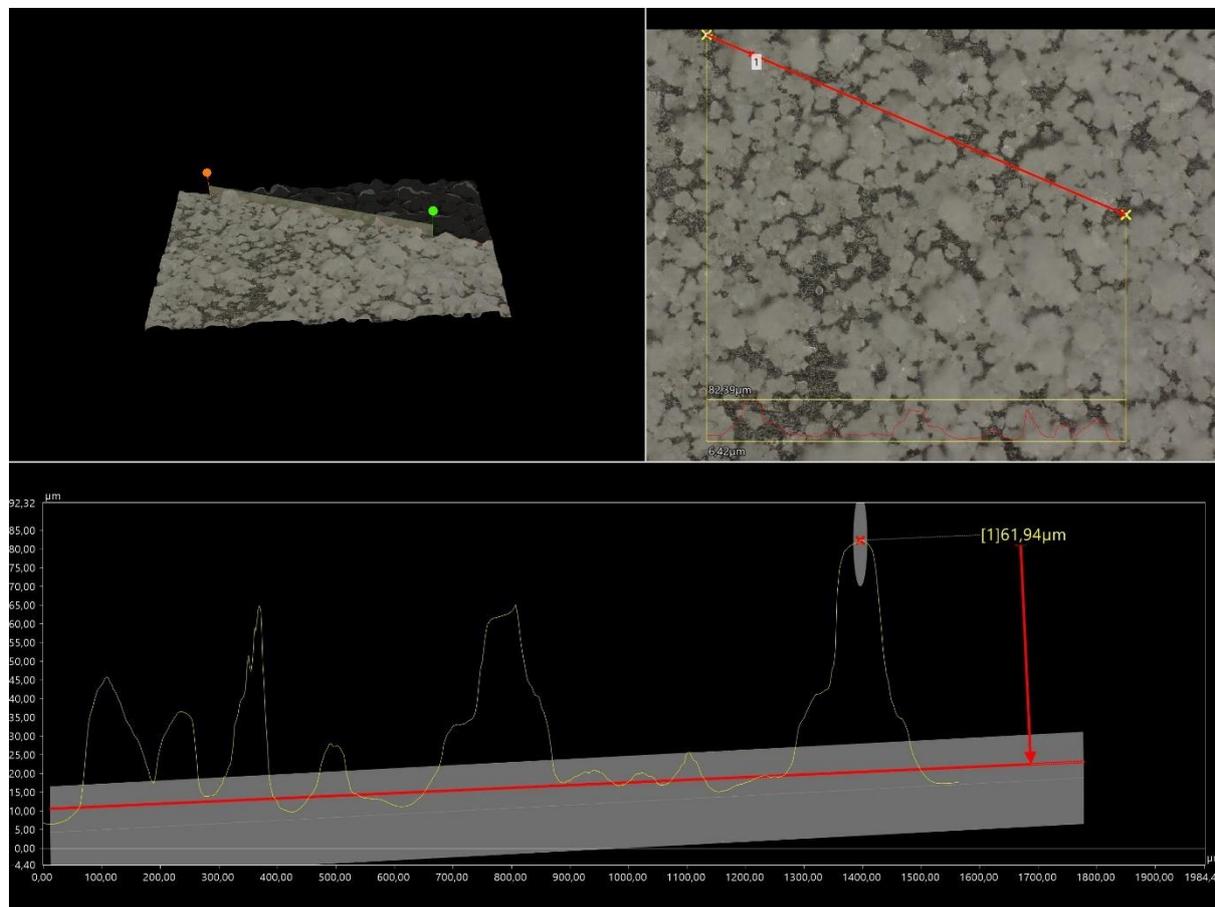


Figure VI. 20. Entrée du premier compartiment froid en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h⁻¹. Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz ; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$

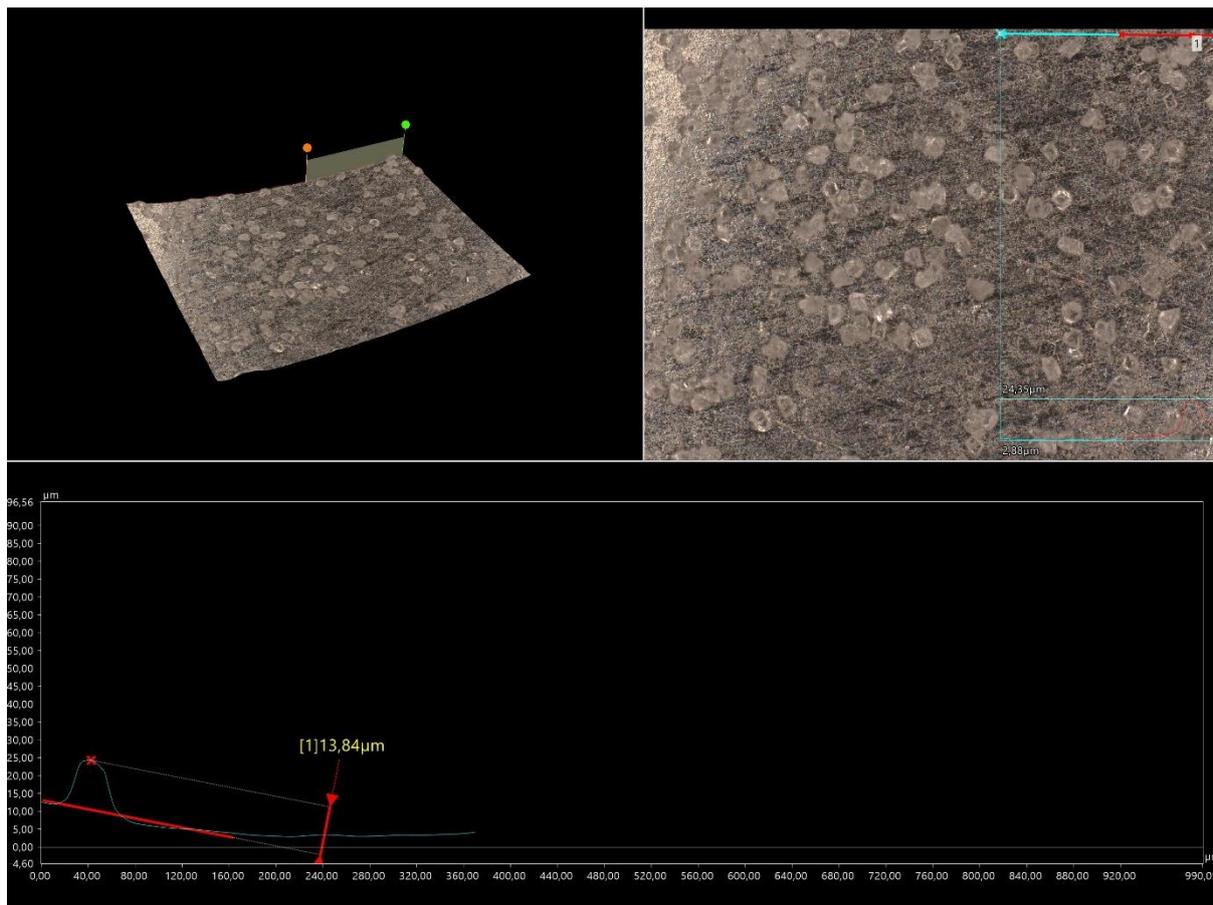


Figure VI. 21 Sortie du dernier compartiment froid en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h⁻¹. Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 30,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

1.2.2 Identification de la nature du dépôt

Les dépôts formés en présence du couplage 41150/28000 Hz sont analysés dans un premier temps par imagerie MEB et analyse élémentaire EDX pour détecter d'éventuelles modifications dans la structure cristalline du carbonate de calcium formé, tout en variant la puissance ultrasonore. Les résultats obtenus seront confirmés par la suite au spectromètre RAMAN.

1.2.2.1 Analyse de l'imagerie MEB

1.2.2.1.1 L'effet de la variation de puissance ultrasonique sur la nature de dépôt

1.1.1.1.1 Puissance ultrasonique : 15 VA

L'analyse des imageries MEB montre qu'une puissance de 15 VA met en évidence des agglomérats déformés du calcite, sur lesquels se sont accumulés de nombreux petits fragments.

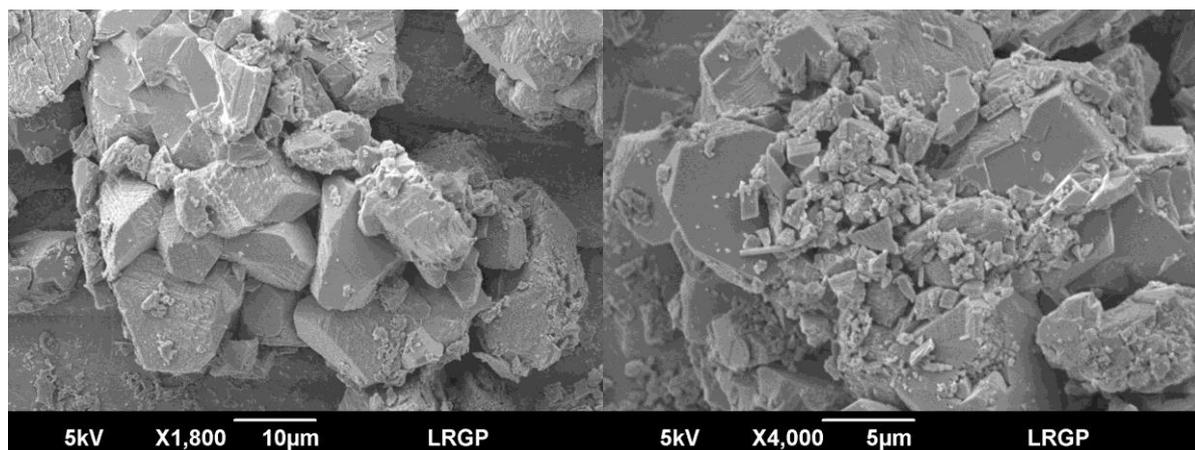


Figure VI. 22. Imageries MEB du dépôt obtenu en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h⁻¹. Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$

L'analyse du spectre EDX montre la présence de Ca^{2+} avec un pourcentage atomique de 18,26 % (300 fois plus que Mg^{2+}). Le rapport atomique Ca:C est égal à 1, et Ca:O égal à 1:3, ce qui confirme que le dépôt cristallisé est CaCO_3 . Les pics de l'or sont dus à la métallisation des échantillons (Pd et Au). Les pics du Zn et du Cu sont dus à la composition du support utilisé (laiton).

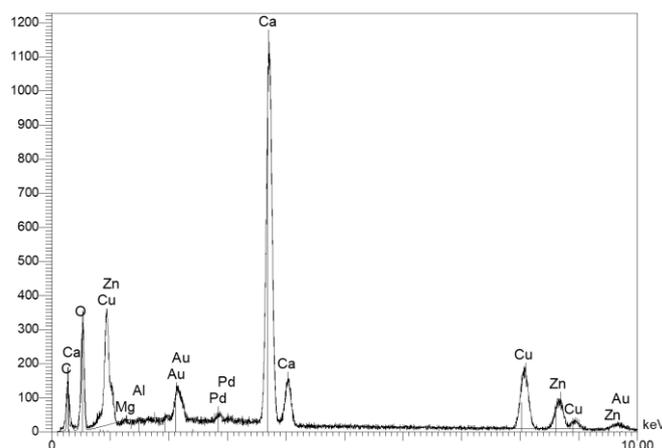


Figure VI. 23. Spectre de l'analyse EDX, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 30,41 \text{ mg.L}^{-1}$

Tableau VI. 1. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de la figure 23

Éléments	Erreur	% Poids	% Atomique
<i>C</i>	6,14	8,89	18,26
<i>O</i>	8,60	36,33	56,01
<i>Mg</i>	0,49	0,06	0,06
<i>Al</i>	0,55	0,04	0,03
<i>Ca</i>	0,61	38,04	23,41
<i>Pd</i>	0,61	1,27	0,30
<i>Au</i>	0,45	15,37	1,92
		100,00	100,00

1.1.1.1.1.2 Puissance ultrasonique : 20 VA

La configuration du système d'émission ultrasonique à une puissance de sortie proche de 20 VA, permet l'obtention d'agglomérats de calcite plutôt uniformes. La figure ci-dessous présente les imageries MEB du dépôt formé en présence de l'effet hétérodyne à 20 VA.

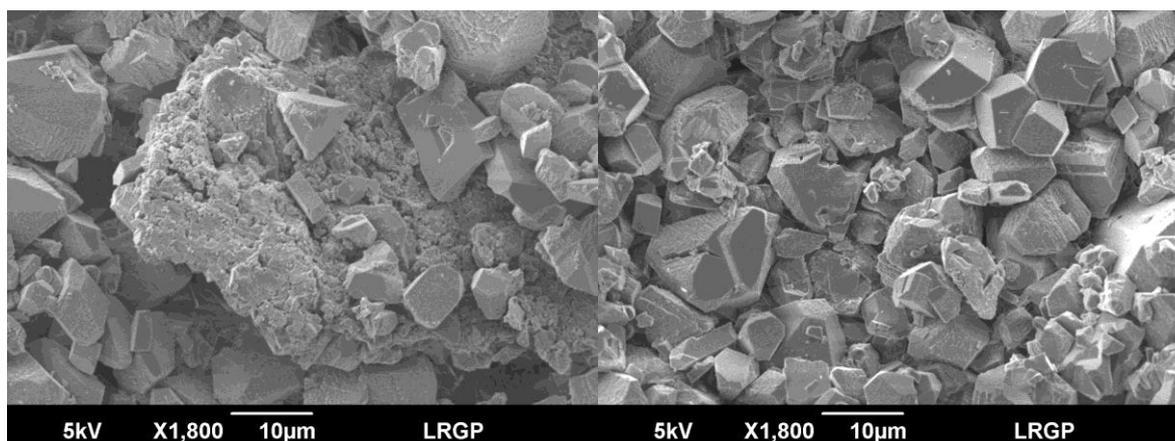


Figure VI. 24. Imageries MEB du dépôt obtenu en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, T 50°C, 100 L.h⁻¹. Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 20 VA ; pH= 7,38 ; $\chi = 1134 \mu\text{S.cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 87,62 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,92 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 43,49 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 20,72 \text{ mg.L}^{-1}$

La composition élémentaire montre que le dépôt formé est du CaCO₃. Le spectre EDX et le pourcentage atomique élémentaire des imageries MEB sont présentés ci-dessous :

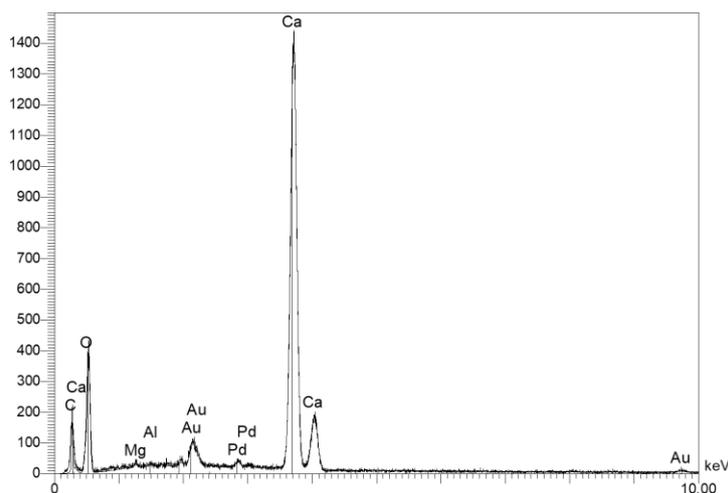


Figure VI. 25. Spectre de l'analyse EDX de l'imagerie MEB de la figure 23, grossissement 1800, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 20 VA ; pH= 7,38 ; $\chi = 1134 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 87,62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 43,49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 20,72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tableau VI. 2. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de la figure VI.25

<i>Éléments</i>	<i>Erreur</i>	<i>% Poids</i>	<i>% Atomique</i>
<i>C</i>	7,17	9,21	16,86
<i>O</i>	10,04	43,16	59,31
<i>Mg</i>	0,80	0,28	0,26
<i>Al</i>	0,90	0,17	0,14
<i>Ca</i>	0,99	41,38	22,70
<i>Pd</i>	0,99	0,98	0,20
<i>Au</i>	0,49	4,81	0,54
		100,00	100,00

1.1.1.1.3 Puissance ultrasonique : 30 VA

La dernière puissance testée est 30 VA. Le polymorphisme du carbonate de calcium reste inchangé par la puissance ultrasonore. Le dépôt formé est toujours constitué d'agglomérats de calcite. Par contre, un effet notable sur la taille des particules peut être noté, le dépôt ne semble pas être homogène. Les imageries MEB montrent la présence de deux ordres de grandeurs de tailles différentes, le tout étant aggloméré. La figure ci-dessous illustre des imageries MEB du dépôt formé avec une puissance de 30 VA.

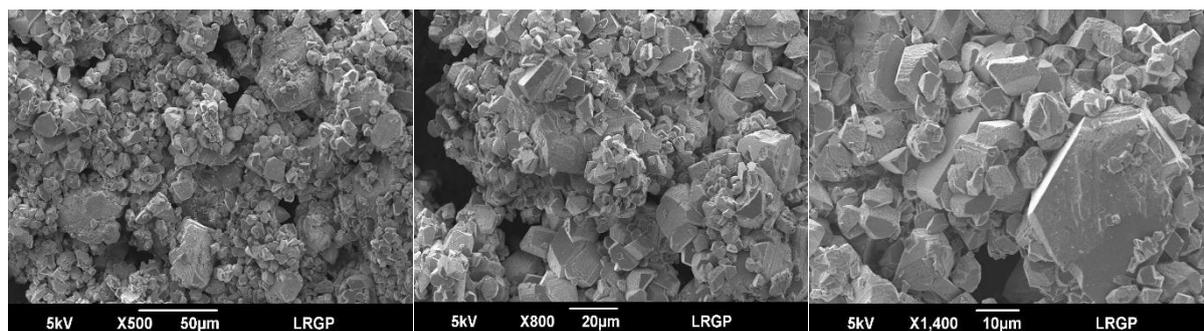


Figure VI. 26. Imageries MEB du dépôt obtenu en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures du chauffage. Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 30 VA ; pH= 7,40 ; $\chi = 1164 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 94,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 34,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 58,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 20,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

La composition élémentaire montre que le dépôt formé est du CaCO_3 . Le spectre EDX et le pourcentage atomique élémentaire sont présentés ci-dessous :

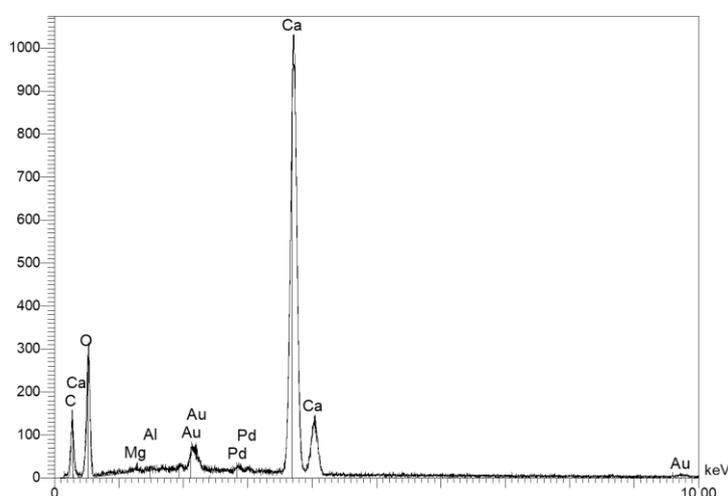


Figure VI. 27. Spectre de l'analyse EDX du tartre en présence l'imagerie MEB de la figure 25, grossissement 1400, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz ; Puissance ultrasonique 30 VA ; pH= 7,40 ; $\chi = 1164 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 94,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 34,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 58,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 20,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tableau VI. 3. Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire de la figure VI.27

Éléments	Erreur	% Poids	%Atomique
C	7,81	8,46	16,15
O	10,94	40,43	57,97
Mg	0,91	0,23	0,22
Al	1,03	0,19	0,16
Ca	1,14	42,70	24,43
Pd	1,14	1,38	0,30
Au	0,47	6,61	0,77
		100,00	100,00

1.2.2.2 Analyse du spectre RAMAN

Après avoir analysé les dépôts au microscope électronique à balayage et à l'EDX, une confirmation des premiers résultats a été apportée par la spectroscopie RAMAN. Tous les spectres obtenus, comme le montre la figure suivante, sont superposés, ce qui indique que le polymorphisme du carbonate de calcium n'est pas sensible, ni à la variation de la puissance, ni au couplage des fréquences.

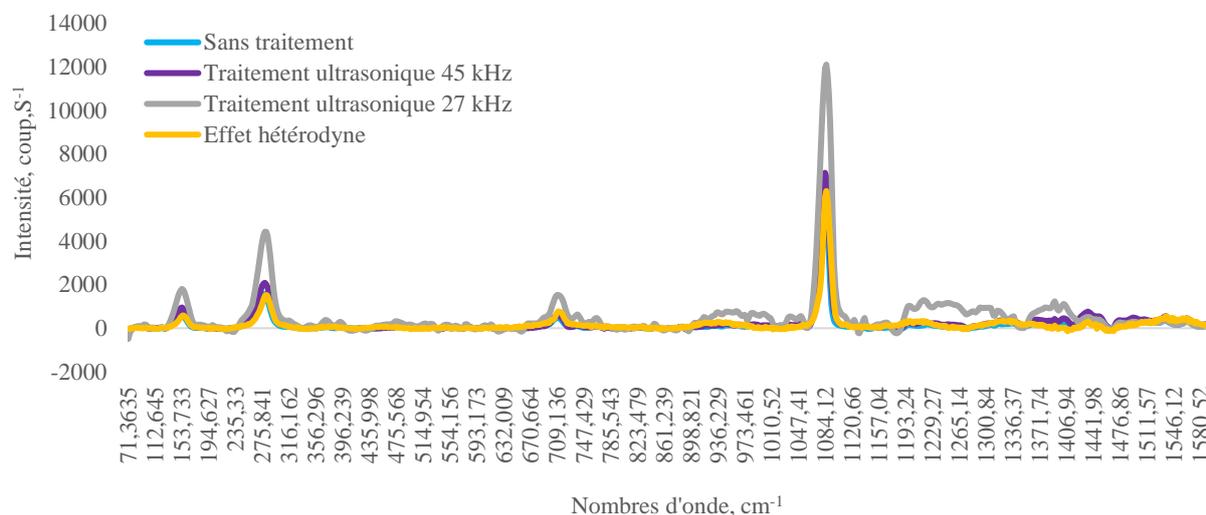


Figure VI. 28. Spectre RAMAN du tartre formé en présence de l'effet hétérodyne après 72 de fonctionnement, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 30,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

1.2.2.3 Analyse granulométrique

En utilisant les transducteurs ultrasoniques, basse fréquence et haute fréquence, on observe une réduction de la taille des cristaux de calcite par rapport au test de référence. Ceci sera confirmé par une analyse granulométrique.

La distribution de taille de particules générée par le granulomètre laser après l'analyse du dépôt formé en présence de l'effet hétérodyne à 15 VA montre que la population analysée est bimodale, avec un pic principal vers $30 \mu\text{m}$ (particules élémentaires et petits agglomérats) et un pic secondaire entre 150 et $800 \mu\text{m}$ (gros agglomérats). La granulométrie indique que le diamètre moyen en volume en présence de l'effet hétérodyne est de l'ordre $160,6 \pm 31 \mu\text{m}$. La réduction de taille est significative comme le montre la figure VI.29.

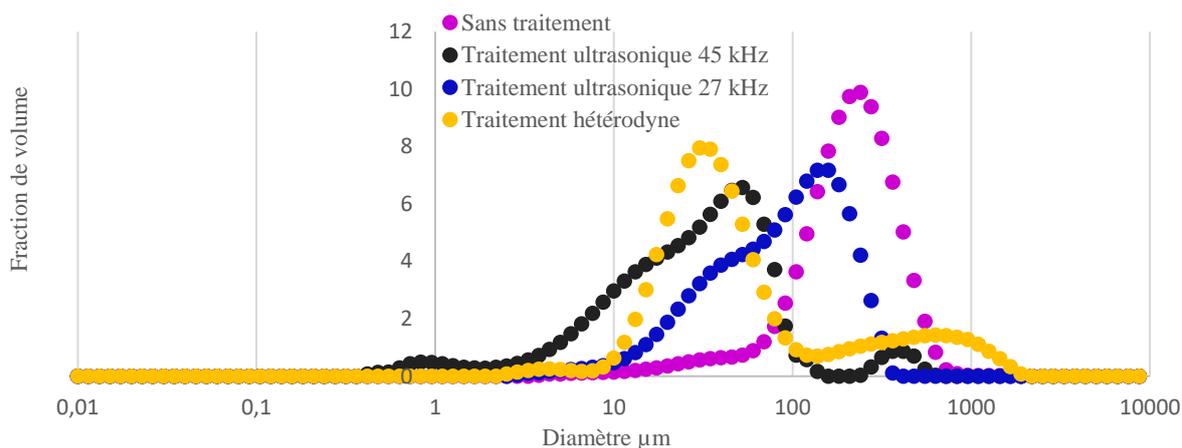


Figure VI. 29. Distribution de taille des particules en présence du champ électromagnétique en présence de l'effet hétérodyne après 72 heures de fonctionnement, Fréquence ultrasonique 41150/41200-28000/28100 Hz; Puissance ultrasonique 15 VA ; pH= 7,34 ; $\chi = 1097 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = 68,22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{final}} = 29,65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{initial}} = 29,44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Carbonate}]_{\text{final}} = 30,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Toutefois, il faut rester prudent sur les conclusions de cette partie, car l'agglomération s'avère être un mécanisme prépondérant, et dans la mesure où l'analyse granulométrique ne se fait qu'en fin d'expérience après démontage de l'échangeur, et de surcroît sur un dépôt récupéré sur les parois, aucune conclusion ne peut être apportée sur les mécanismes de nucléation et de croissance des particules.

1.3 Analyse thermique

Pour calculer les coefficients de transfert de chaleur dans l'échangeur, nous avons pris en compte les différents concepts liés à des considérations thermodynamiques, dynamiques et expérimentales. Ces coefficients sont obtenus à partir de l'enregistrement de température des deux fluides en fonction de la résistance thermique totale, comme présenté au chapitre V. De plus, les résistances de convection et de conduction ont été prises en compte lors de la construction de toutes les graphes illustrés dans cette section.

1.3.1 Effet thermique: Variation de la puissance

Il est clair que les ultrasons permettent d'améliorer le transfert thermique. Ceci est confirmé par de nombreux travaux de la littérature comme indiqué dans le chapitre I. Cependant, cette amélioration n'est pas liée seulement à la réduction du dépôt sur les surfaces d'échange, comme démontré dans le chapitre V. Dans cette partie, l'effet du couplage de deux ondes guidées associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples sur le transfert thermique sera analysé.

Lors des expériences, une amélioration du transfert thermique a été détectée en présence du traitement multi-fréquentiel. Les coefficients de transfert de chaleur globaux ont été évalués en fonction du temps. Les résultats montrent qu'ils augmentent avec le temps, pour atteindre un palier avec des valeurs comprises entre 700 et $2500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. La plus grande stabilité est obtenue sans traitement ultrasonique et avec un traitement ultrasonique pour une puissance de 20 VA. Le graphique ci-dessous

rassemble les suivis du coefficient global d'échange de l'intervalle critique des puissances avec l'expérience témoin.

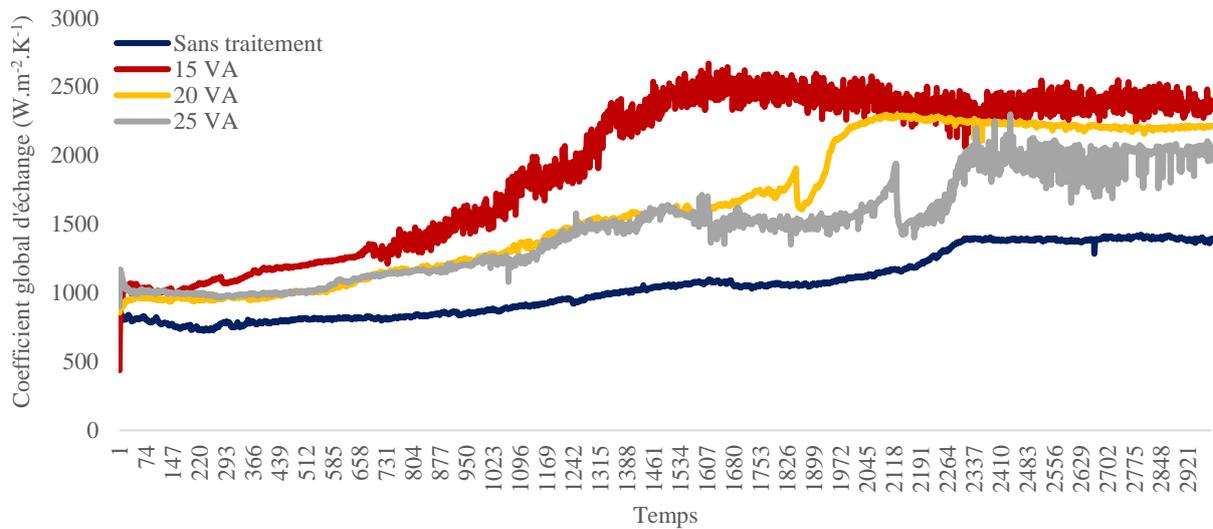


Figure VI. 30. Variation du coefficient global d'échange en présence de l'effet hétérodyne à différentes puissances ultrasonores

Les résultats présentés montrent que l'évolution du coefficient d'échange global varie avec le temps et avec la puissance ultrasonore. Les meilleures valeurs sont obtenues avec une puissance de 15 VA. Il s'avère aussi que c'est la puissance qui permet la meilleure réduction du dépôt en présence de deux transducteurs. Ces deux phénomènes sont en partie liés.

Il est intéressant de comparer maintenant l'effet du traitement ultrasonique simple, avec l'effet hétérodyne sur le transfert thermique. L'évolution des coefficients globaux d'échange est représentée sur la figure suivante :

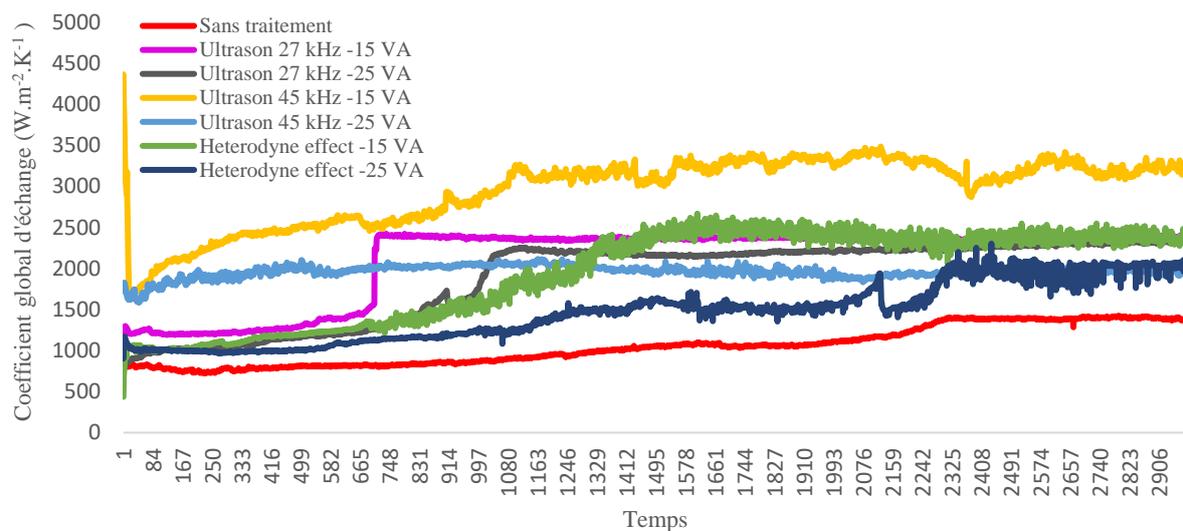


Figure VI. 31. Variation du coefficient global d'échange en présence de l'effet hétérodyne, et en présence du traitement ultrasonique haute fréquence et basse fréquence, à deux puissances, 15 VA et 25 VA

Les résultats expérimentaux de la figure 30 montrent le coefficient global de transfert de chaleur évolue avec le temps et tend vers un pallier, malgré la présence d'écarts pour certains points expérimentaux. Le transfert thermique est meilleur dans tous les cas de figure dès qu'un traitement ultrasonique est appliqué. Toutefois, il est à noter que l'application d'un seul transducteur de 45 kHz à 15 VA est plus efficace sur le transfert thermique que le couplage de deux transducteurs 45 et 28 kHz à 15 VA.

1.3.2 Effet thermique: Variation du positionnement

Afin de montrer l'impact de l'effet hétérodyne sur le transfert thermique, une autre série d'expériences a été réalisée, en présence de deux transducteurs programmés sur deux fréquences différentes et avec la même puissance ultrasonore, mais positionnés en différents endroits de l'échangeur (les configurations 1, 2 et 3 du paragraphe 1.1.3). Le meilleur positionnement qui nous permettra d'obtenir un bon transfert thermique est la configuration 2 comme l'illustre la figure ci-dessous. Pour rappel, c'était la configuration 3 qui permettait d'avoir le meilleur facteur de réduction du dépôt, avec un rapport de réduction de 62,9%. Toutefois, tant pour le dépôt que pour le transfert thermique, la différence entre les configurations 1 et 2 est très faible. Elles sont à peu près équivalentes.

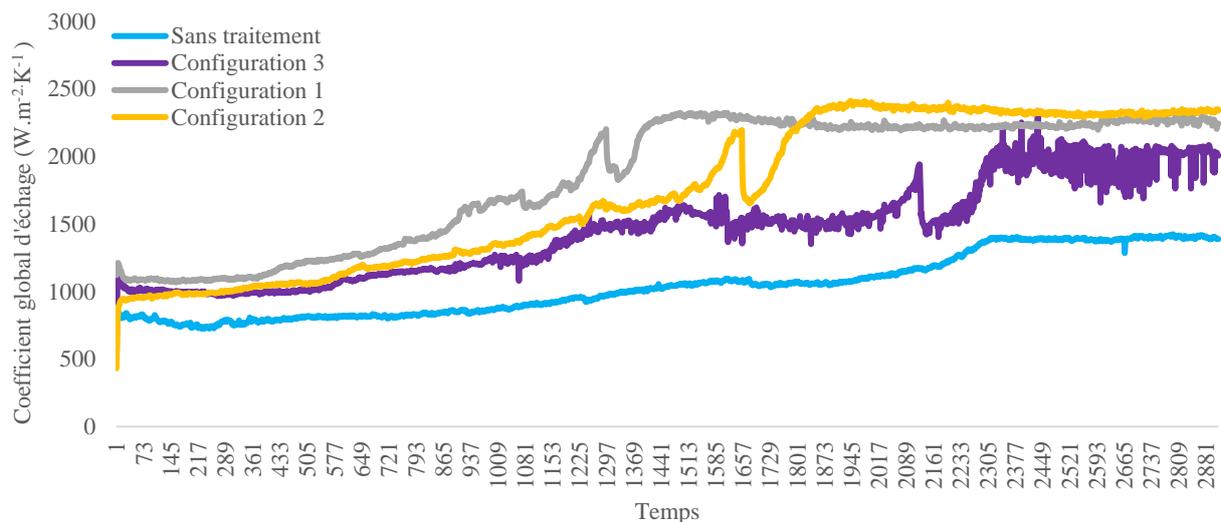


Figure VI. 32. Suivi de la variation du coefficient global d'échange en présence de l'effet hétérodyne pour différents positionnements des transducteurs

2 Application de l'effet hétérodyne sur l'échangeur platulaire

Tous les essais cités précédemment ont été réalisés sur un échangeur de chaleur à plaques et joints. Il est fort probable que les joints interviennent comme amortisseurs de propagation des ondes ultrasoniques, réduisant ainsi l'efficacité du traitement. L'application d'un traitement ultrasonique simple et l'effet hétérodyne donnent des résultats très proches sur ce type d'échangeur, ce qui rend la comparaison entre les deux types de traitement plus difficile. De ce fait, un échangeur à plaque soudée platulaire a été fabriqué sur mesure, avec une capacité thermique à peu près équivalente et un volume de liquide doublé. L'objectif est ici de valider les concepts observés précédemment, et de voir si un des

traitements est plus efficace que les autres. La figure ci-dessous illustre une photographie du pilote avec l'échangeur platulaire :



Figure VI. 33. Pilote échangeur platulaire avec deux transducteurs de fréquence différente

Trois types d'essais ont été réalisés sur ce nouveau pilote :

- Un essai témoin, dans lequel aucun traitement n'a été appliqué.
- Un essai avec un traitement ultrasonique, pour lequel un seul transducteur haute fréquence 45 kHz programmé sur une puissance de 15 VA a été placé perpendiculairement à l'entrée/sortie côté fluide froid.
- Un essai avec deux transducteurs réglés sur des fréquences différentes, pour lequel les transducteurs sont programmés sur une puissance de 15 VA. Le transducteur haute fréquence a été placé perpendiculairement à l'entrée/sortie côté fluide froid, et le transducteur basse fréquence a été placé perpendiculairement à l'entrée/sortie côté fluide chaud

L'ensemble des résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

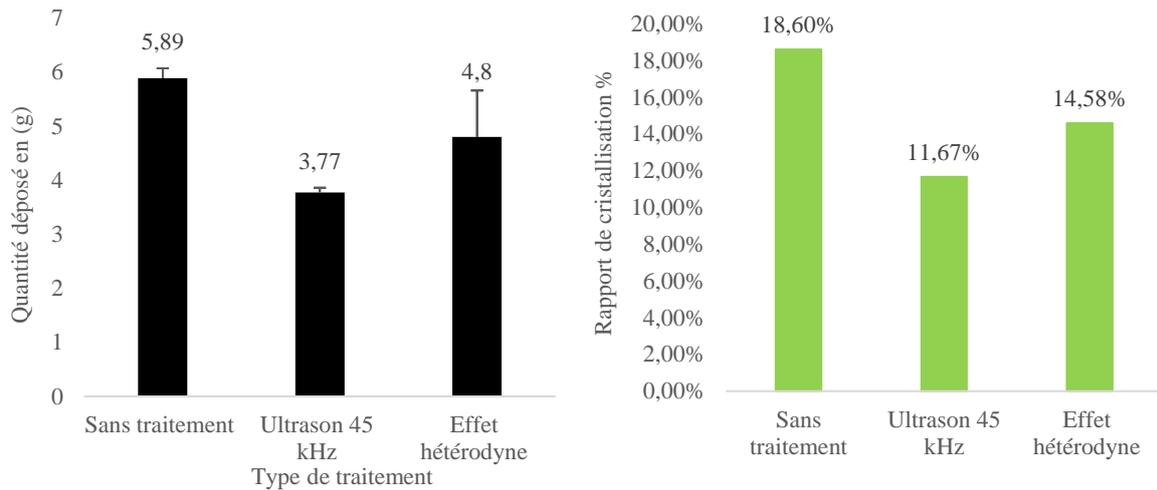


Figure VI. 34. Comparaison de la quantité déposée et du rapport de cristallisation en présence du traitement ultrasonique 45 kHz et de la technologie hétérodyne

L'effet du traitement ultrasonique permet de limiter le dépôt, mais le gain est relativement limité. L'application de l'effet hétérodyne sur l'échangeur platulaire ne permet pas d'améliorer le pourcentage de réduction du dépôt par rapport au traitement ultrasonique avec un seul transducteur.

Avec des conditions opératoires identiques, une autre comparaison a été réalisée, cette fois-ci entre l'échangeur à plaques et joints et l'échangeur platulaire. Le graphique suivant illustre la comparaison avec les différents traitements appliqués :

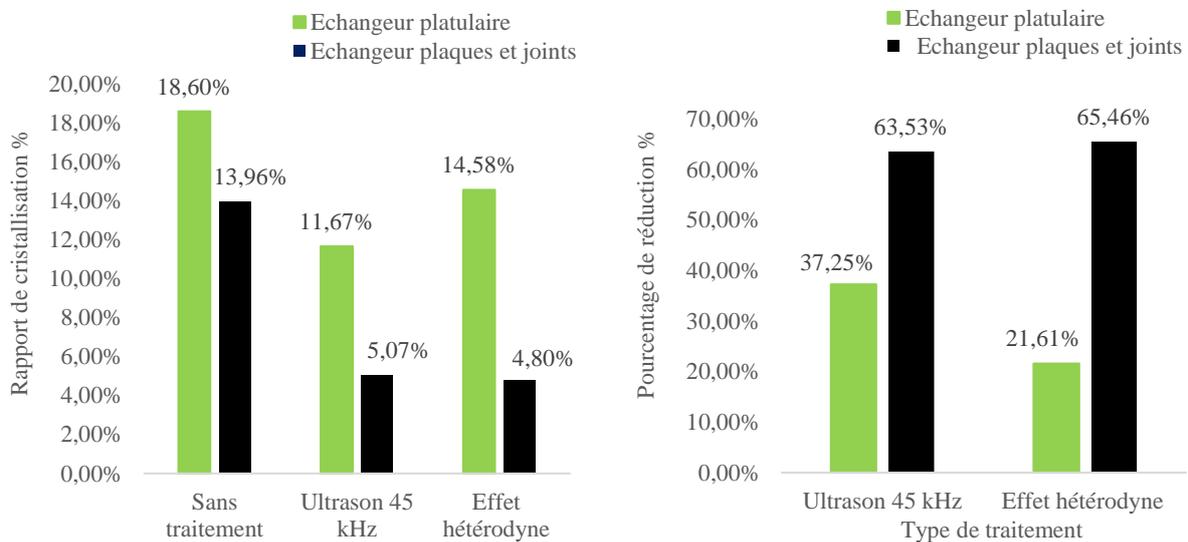


Figure VI. 35. Comparaison du rapport de cristallisation et du pourcentage de réduction du dépôt pour l'échangeur à plaques et joints et l'échangeur platulaire

L'efficacité du traitement ultrasonique est nettement moins bonne pour l'échangeur platulaire que pour l'échangeur à plaques et joints. L'hypothèse énoncée précédemment que les joints peuvent être un frein à la propagation des ondes ultrasonores est remise en question. Il faut toutefois noter que le fonctionnement des deux échangeurs est tout à fait différent : dans l'échangeur à plaques et joints, le

liquide froid entre en partie haute et ressort en partie basse. Ainsi, le précipité qui peut se former au sein de l'échangeur est plus facilement évacué par le fluide. Dans l'échangeur platulaire, le liquide froid entre en partie basse et ressort en partie haute. Ainsi, l'évacuation des particules en suspension est plus difficile, elles risquent de s'accumuler au sein de l'échangeur, contribuant ainsi à la formation de dépôts. Les résultats obtenus avec l'échangeur platulaire confirment les résultats obtenus avec l'échangeur à plaques et joints. La technologie hétérodyne n'améliore pas le pourcentage de réduction par rapport au traitement ultrasonique avec un seul transducteur, c'est même un effet contraire pour l'échangeur platulaire. Ceci peut être dû à la structure interne des plaques de chaque échangeur comme le montre la figure VI.36 :

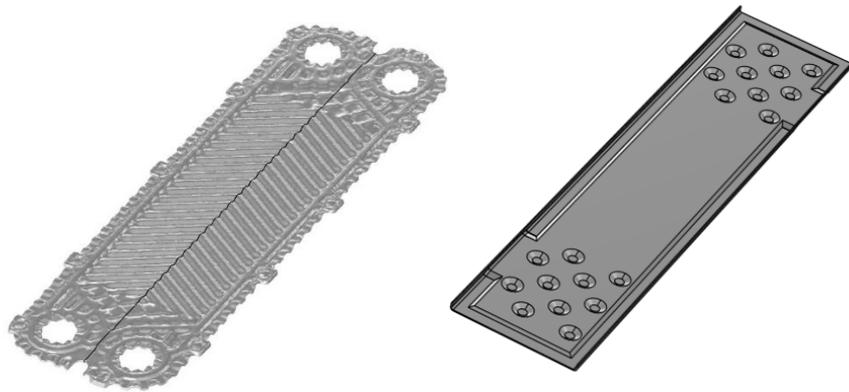


Figure VI. 36. Géométrie d'une plaque de l'échangeur à plaques et joints (gauche), et géométrie d'une plaque de l'échangeur platulaire (à droite)

Cette différence entre les deux technologies thermiques peut aussi être due à la différence de surface d'échange ($0,38 \text{ m}^2$ pour l'échangeur à plaques et joints, 1 m^2 pour l'échangeur platulaire), ainsi qu'au sens d'écoulement des fluides (verticalement pour l'échangeur à plaques et joints, horizontalement pour l'échangeur platulaire). Tout ceci contribue à faire que le dépôt est plus important dans l'échangeur platulaire et que l'efficacité d'un traitement ultrasonique est moins bonne. De plus, le centre *Brunel Innovation (2014)* a montré dans un projet de recherche avec deux transducteurs de fréquences différentes, que deux transducteurs positionnés verticalement dissipent plus d'énergie que deux transducteurs positionnés horizontalement.

3 Développement de la technologie à l'échelle industrielle

L'ensemble des essais menés sur des échangeurs pilotes, ainsi que toutes les études paramétriques associées ont permis d'acquérir une meilleure connaissance du fonctionnement des transducteurs et de leur effet sur l'entartrage. La fréquence, la puissance, le positionnement des transducteurs ultrasoniques et l'effet d'un seul ou de deux transducteurs ont été étudiés en détail. Toutes ces caractéristiques seront maintenant mises à profit pour des applications industrielles.

Sur les deux échangeurs industriels décrits ci-dessous, l'objectif sera de mettre en œuvre un traitement ultrasonique avec des transducteurs de fréquences différentes. L'objectif sera bien entendu de limiter la formation du dépôt et de réduire les fréquences d'intervention pour nettoyage de l'installation. Le traitement visé sera préventif, sur un échangeur neuf. L'efficacité du traitement sera évaluée de façon qualitative, par comparaison avec des résultats observés sur l'échangeur précédent, sans aucun traitement physique préalable.

Ainsi, afin d'apporter une preuve de concept à l'échelle industrielle, deux campagnes de test sont envisagées : pour des raisons de confidentialité, les sites où la mise en œuvre est réalisée seront nommés site « lyonnais » et site « lorrain ».

3.1 Site lyonnais

Le premier site choisi est un site lyonnais, qui s'avère proche du fabricant d'échangeurs qui est Barriquand, un de nos partenaires du projet ExUS, installé lui aussi en région lyonnaise. La proximité des deux sites est propice à des interventions rapides et à un meilleur suivi de l'opération qui se déroulera sur une période de plusieurs mois. Un autre avantage de ce site lyonnais est que deux échangeurs neufs seront mis en service : un échangeur sera équipé de transducteurs ultrasoniques et l'autre fonctionnera sans aucun traitement physique. De plus, les deux échangeurs seront alimentés par le même circuit froid, ce qui permettra une meilleure comparaison entre les deux échangeurs et l'efficacité du traitement ultrasonique sera alors évalué par rapport à un témoin. A l'heure de la rédaction de ce manuscrit, les nouveaux échangeurs n'ont pas encore été mis en service, et au regard du faible potentiel entartrant de l'eau du circuit froid, les essais s'étaleront sur plusieurs mois.

3.2 Site Lorrain

Le second essai industriel aura lieu sur un site lorrain. Un nouvel échangeur à plaques et joints a été livré par Barriquand, partenaire du projet ExUS. Le site a l'avantage d'être relativement proche de notre laboratoire, ce qui permettra un meilleur suivi de la campagne expérimentale.

Le nouvel échangeur a été mis en service le 14 septembre 2022. Il est équipé de transducteurs ultrasoniques avec des fréquences différentes. La durée de fonctionnement est prévue pour 4 mois au minimum, et sera fonction de l'évolution de l'encrassement via le suivi des pertes de charges et du transfert thermique. Lors de la phase d'arrêt, il sera démonté pour nettoyage, et au préalable, la nature et la répartition du dépôt seront étudiées, et comparées à ce qui avait été observé sur les plaques de l'échangeur précédent qui sera en quelque sorte l'échangeur témoin sans traitement physique.

Les figures ci-dessous illustrent le premier démontage de l'échangeur témoin :



Figure VI. 37. Echangeur à plaques et joints sur un site lorrain



Figure VI. 38. Plaques entartrées de l'échangeur témoin du site lorrain

Conclusion du chapitre VI

Dans ce chapitre, l'utilisation des ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne de fréquences multiples a été mise en œuvre expérimentalement. L'objectif est de montrer que ce nouveau procédé de traitement physique vise à inhiber de manière significative la formation du dépôt minéral dans un échangeur de chaleur.

Pour apporter une preuve de concept, une étude paramétrique détaillée a été envisagée, en faisant varier la fréquence, la puissance et le positionnement des transducteurs. Les essais ont été réalisés sur deux échangeurs pilotes de technologie différente.

Sur l'échangeur à plaques et joints, l'effet hétérodyne à 15 VA apporte un léger mieux par rapport à un traitement ultrasonore simple, mais la quantité de tartre déposée au sein de l'échangeur est à peine plus faible. Toutefois, pour l'échangeur platulaire, la technologie hétérodyne ne permet pas de réduire le dépôt comparativement à un traitement ultrasonique avec un seul transducteur. La géométrie et le sens d'écoulement du fluide ne donnent pas dans le cas présent des conditions favorables à la mise en œuvre du traitement ultrasonique.

Il est important de souligner que le traitement ultrasonique 45 kHz à 25 VA s'avère être un excellent moyen pour limiter la formation de tartre au sein des échangeurs de chaleur. Il contribue aussi à améliorer le transfert thermique. Toutefois, il semblerait qu'un seul transducteur suffise pour protéger notre échangeur, vraisemblablement au vu des faibles dimensions de celui-ci. En effet, la modélisation et les essais expérimentaux tendent à montrer que l'effet des deux transducteurs s'annule localement et diminue ainsi leur efficacité en raison de leur positionnement trop proche l'un de l'autre. Des pistes prometteuses ont été proposées, notamment avec des transducteurs de fréquences différentes qui fonctionneraient en mode alternatif, dans des conditions encore à optimiser. Le temps n'a pas permis de finaliser ces essais. D'autres essais sont aussi en cours, à plus grande échelle, sur des échangeurs de grande dimension, installés sur site industriel. Dans ces conditions, l'effet hétérodyne pourra éventuellement être mis à profit, avec des transducteurs moins proches les uns des autres. L'interférence de deux ondes guidées ultrasoniques à différentes fréquences mériterait aussi d'être étudié, afin de viser une meilleure mise en œuvre de l'effet hétérodyne et un meilleur positionnement des transducteurs.

Références du chapitre VI

Pétrier, Christian, Nicolas Gondrexon, and Primius Boldo. 2008. "Ultrasons et Sonochimie." *Techniques de L'Ingénieur* AF6310(0): 14.

Stuber Geesey, Marcie A., Bettina Aristorenas, Timothy J. Ulrich, and Carly M. Donahue. 2019. "Investigation of the Nonlinearity of Transducer Acoustic Couplants for Nonlinear Elastic Measurements." *NDT and E International* 104(February): 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2019.03.004>.

Conclusion générale

L'objectif initial de ce projet de recherche est d'élaborer un produit industriel qui vise à inhiber la formation de tartre au niveau des échangeurs de chaleur par l'utilisation d'ondes guidées ultrasoniques associées à l'effet hétérodyne des fréquences multiples. L'utilisation des ondes guidées a pour but de favoriser la propagation des ondes ultrasoniques dans les structures métalliques et de limiter leur propagation dans l'eau. Ainsi, la technologie aurait un effet sur la surface qui s'encrasse plutôt que sur la qualité de l'eau.

Afin de prouver l'efficacité de cette nouvelle technologie, plusieurs traitements physiques ont été testés et leur effet sur la formation du carbonate de calcium a été étudiée au sein de deux types d'échangeurs de chaleur, et dans des conditions réelles à l'échelle « pilote » ou semi-industrielle :

- Traitement ultrasonique à différentes fréquences, à différentes puissances, et à différents positionnements ;
- Traitement électromagnétique ;
- Couplage ultrason- champ électromagnétique ;
- Traitement hétérodyne à différentes fréquences, à différentes puissances, et à différents positionnements.

La comparaison entre ces traitements est basée sur le suivi de l'évolution des compositions chimiques de l'eau et sur la répartition en masse des dépôts minéraux sur les plaques de l'échangeur. Ces traitements ont été testés sur deux pilotes, un pilote échangeur à plaques et joints et un pilote échangeur à plaques soudées dit « platulaire ». Une estimation de la quantité déposée en grammes/jour/unité de surface a été réalisée par dissolution du dépôt dans une solution d'acide nitrique et dosage du calcium et magnésium de la solution de lixiviation à l'ICP-OES. L'identification de la nature physico-chimique du tartre est réalisée par spectroscopie RAMAN et confirmée par microscopie électronique à balayage (MEB). La composition élémentaire du tartre a été déterminée par la sonde EDX du MEB. L'épaisseur de dépôt a été mesurée expérimentalement au microscope numérique 3D. La distribution de taille des particules a été déterminée par granulométrie laser. En outre, une comparaison des coefficients globaux d'échange a été réalisée à partir de l'enregistrement des températures d'entrée et de sortie de l'échangeur pour chaque type d'expériences. L'ensemble des études et techniques utilisées permettent d'envisager l'impact qualitatif et quantitatif de chaque type de traitement.

Les résultats du traitement ultrasonique, pour une fréquence de 45 kHz ou de 28 kHz, montrent que la puissance qui affiche la meilleure efficacité est 25 VA. La présence d'un seul transducteur avec une fréquence de 45 kHz et une puissance de 25 VA permet une réduction de 68% du dépôt de tartre au sein de l'échangeur de chaleur à plaques et joints sans modifier la nature du dépôt. La taille moyenne des agglomérats qui constituent le dépôt est de l'ordre de 50 μm au lieu de 250 μm sans aucun traitement

physique. Pour le transducteur 28 kHz, la même puissance ultrasonore permet une réduction de 63% du dépôt de tartre avec une réduction de la taille moyenne des agglomérats jusqu'à 115 µm environ, sans changer le polymorphisme du carbonate de calcium.

En présence de deux transducteurs avec chacun une fréquence différente (effet hétérodyne), la puissance optimale est 15 VA pour chaque transducteur, avec un pourcentage de réduction du dépôt de 57%, sans modifier la nature du polymorphisme. Le résultat est moins bon qu'avec un seul transducteur.

Ces résultats ont été confirmés avec le pilote échangeur platulaire. L'application de la technologie hétérodyne à 15 VA sur l'échangeur à plaques soudées permet de réduire de 18 % le dépôt minéral, alors que l'application d'un seul transducteur 45 kHz à 15 VA affiche une réduction du dépôt de 36 %. De ce fait, l'effet hétérodyne, testé dans différentes configurations, n'apporte pas d'amélioration par rapport à un traitement ultrasonique simple. Ceci est vraisemblablement lié à la petite taille de l'échangeur, et à des interactions des ondes entre elles. De plus, le rapport harmonique de ces fréquences avec la molécule de carbonate de calcium reste mal défini.

Le champ électromagnétique de faible fréquence et de faible intensité permet de réduire de 78,8 % le dépôt minéral. Le diamètre moyen des particules qui constituent le dépôt est de l'ordre 39 µm. Le couplage des deux traitements, ultrasonique et champ électromagnétique ne permet pas de réduire la quantité déposée, vraisemblablement en raison de la gamme des fréquences ultrasoniques qui sont non cohérentes avec les fréquences des deux bobines sinusoïdales du dispositif électromagnétique.

En ce qui concerne le transfert thermique, seul le traitement ultrasonique contribue à une augmentation du coefficient global d'échange. Cette amélioration est plus significative en présence du couplage ultrasons-champ électromagnétique.

En outre, une comparaison de la puissance consommée par les différents traitements a été réalisée. L'unité de traitement électromagnétique a consommé 0,65 kWh pour réduire de 76 % le dépôt minéral au sein de l'échangeur à plaques et joints. Un seul transducteur 45 kHz programmé à 25 VA a consommé 0,835 kWh pour réduire de 68% la quantité de tartre formé. Par contre, l'effet hétérodyne à 15 VA à consommer 2,02 kWh pour réduire de 57% du dépôt.

A l'heure de rédaction de ce manuscrit de thèse, l'application de la technologie hétérodyne à l'échelle industrielle est en cours. Les essais viennent de démarrer sur un échangeur de grande dimension, et devraient durer environ 6 mois. Ce retard dans le planning initial est lié à la crise sanitaire en grande partie, et à la difficulté de mettre en œuvre des essais sur un site industriel.

En conclusion, tous les traitements physiques testés permettent de réduire significativement la quantité de tartre formé dans les échangeurs, mais n'empêchent pas la formation totale du dépôt. Ces méthodes visent donc à minimiser l'apparition de l'encrassement et à réduire les fréquences de nettoyage des installations. Il s'agit de méthodes préventives. Pour une meilleure efficacité, un traitement physique

simple s'avère suffisant pour inhiber la formation du dépôt, et le choix du traitement sera fonction de l'application et de sa mise en œuvre.

Les résultats présentés dans ce rapport font l'objet de 6 publications scientifiques. Ils ont également été présentés lors de deux conférences internationales, et trois conférences nationales.

Perspectives

L'effet hétérodyne du traitement ultrasonique n'a pas apporté les améliorations attendues comparées à un traitement ultrasonique simple. Vraisemblablement, l'échangeur utilisé était de trop faible dimension et les effets de chaque transducteur ont été perturbés et se sont retrouvés réduits, voire annulés localement. Des essais sur un échangeur de grande dimension sont en cours actuellement et se révéleront peut-être positifs. En ce qui concerne notre échangeur pilote, des essais en mode alternatif pourraient se révéler bénéfiques : il s'agit de faire fonctionner alternativement chaque transducteur, sur des durées à optimiser et une période de recouvrement à optimiser également. Des premiers essais ont été menés dans ce sens, mais le temps a manqué pour les voir aboutir. Pour cela, il serait judicieux aussi de mesurer le déplacement physique de la tête du transducteur, qui assure l'efficacité du transducteur à convertir une onde de tension en onde mécanique. Cette mesure peut être réalisée à l'aide d'un capteur de vibration, qui pourrait donner une idée du temps nécessaire pour que la vibration atteigne un mode continu tout au long de la plaque. Enfin, le mode de fixation des transducteurs peut jouer aussi un rôle. Le degré de serrage a son influence. Dans l'étude présente, il est parfaitement contrôlé avec un serrage assuré par une clé dynamométrique. D'autres utilisateurs ont choisi de souder directement le transducteur sur la surface à traiter.

L'amélioration du couplage ultrasons-champ électromagnétique est aussi possible. L'utilisation d'un rapport harmonique des fréquences devrait améliorer l'efficacité du traitement. Le calcul des fréquences des bobines sinusoïdales se base sur des équations de la physique quantique qui permettent de déterminer les fréquences de résonance de certains éléments d'une manière précise. Dans le cas présent, c'est la fréquence de l'oxygène et du carbone. La recherche de fréquences ultrasoniques ayant un rapport harmonique avec les fréquences des bobines pourrait améliorer l'efficacité du traitement.

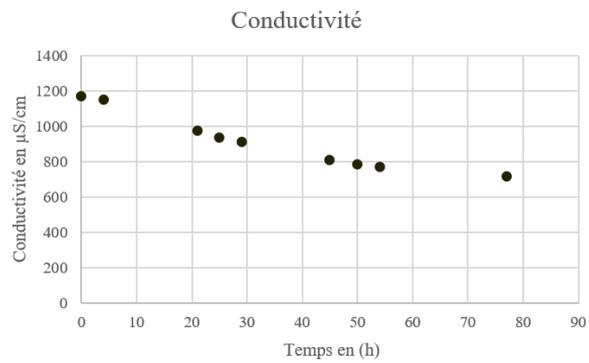
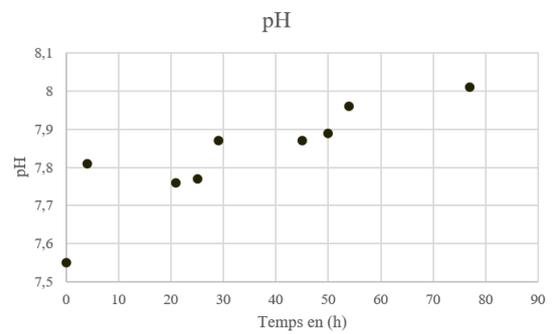
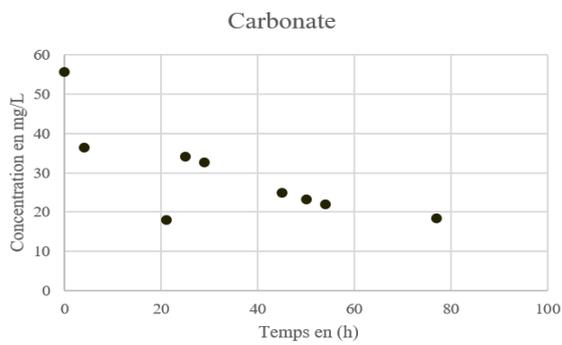
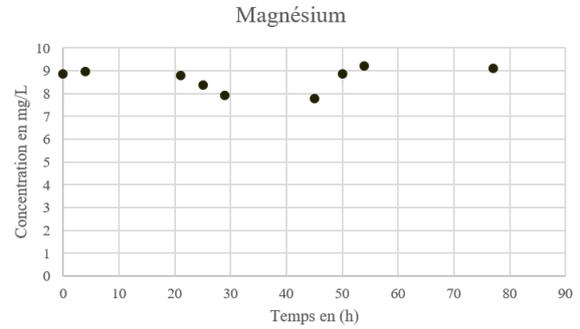
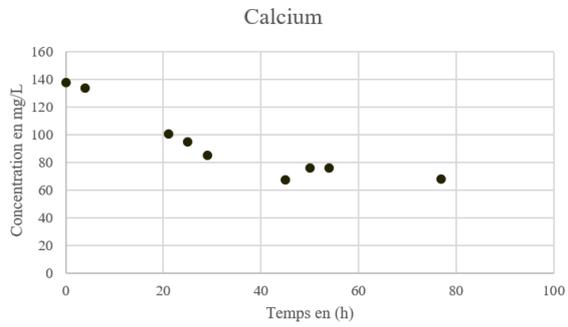
Il est bien clair que toutes ces traitements physiques peuvent réduire la formation du dépôt, mais l'interaction entre ces ondes et les molécules de carbonate de calcium à l'échelle microscope reste à approfondir. Pour clarifier l'interaction entre un tel traitement physique et la formation d'un dépôt minéral, il peut être recommandé de :

- Modéliser l'interaction des ondes guidées ultrasoniques avec le carbonate de calcium. Cette étude numérique est possible par l'utilisation du logiciel COMSOL Multiphysique avec le noyau COMSOL, le module Heat Transfer, le module CAC, le module Chemical Engineering et le module Acoustique.
- Modéliser la répartition des ondes électromagnétique dans l'installation et l'interaction des ondes électromagnétiques avec le carbonate de calcium. Cette modélisation est à nouveau possible avec le logiciel COMSOL Multiphysique en utilisant le noyau COMSOL, le module Heat Transfer, le module CAC et le module Chemical Engineering. Cette perspective demande une étude numérique approfondie, et donc beaucoup d'investissement.

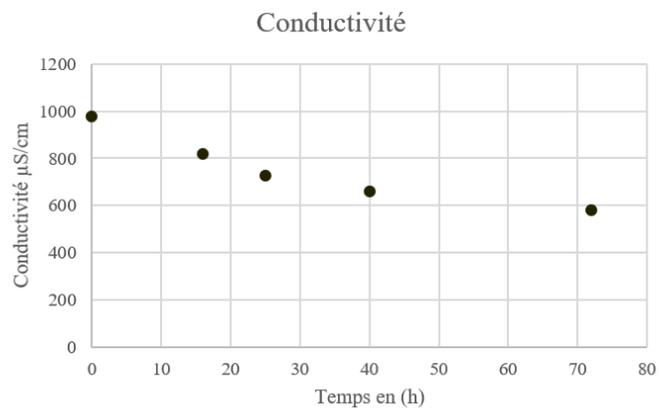
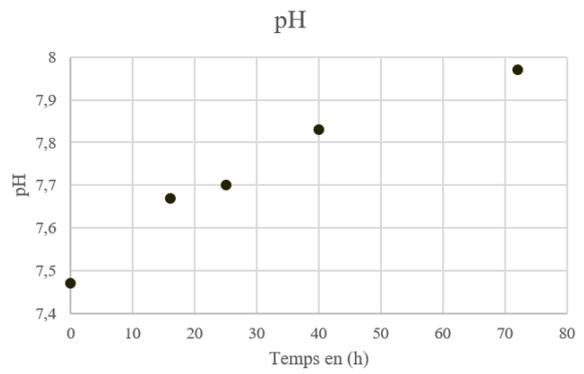
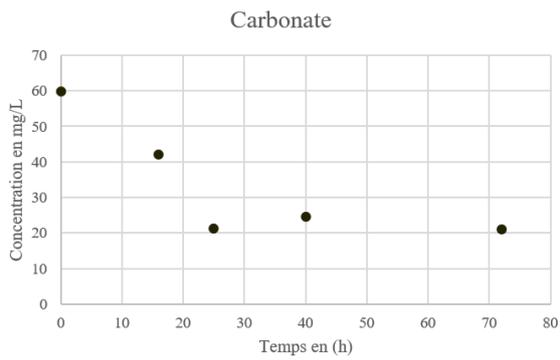
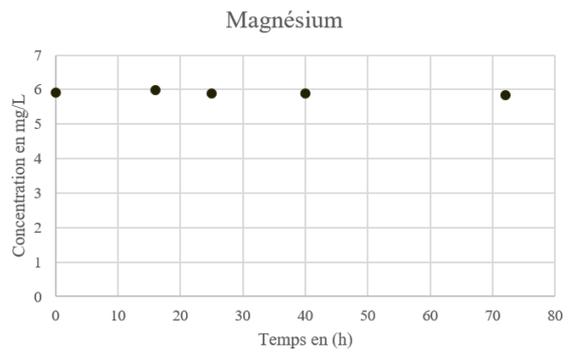
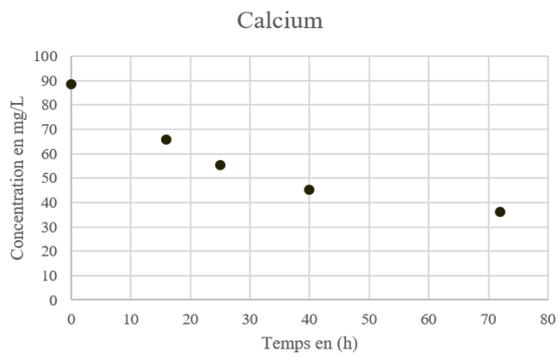
Annexes

Echangeur à plaques et joints :

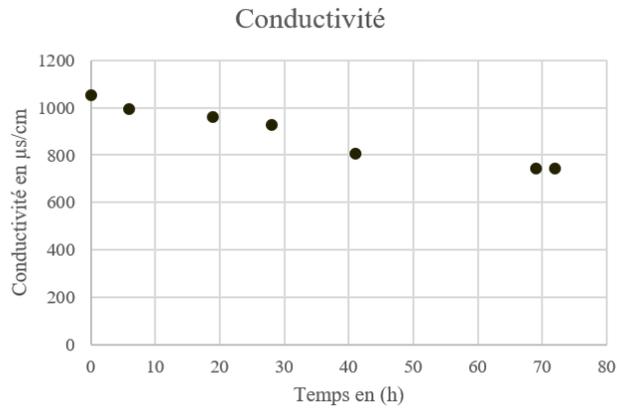
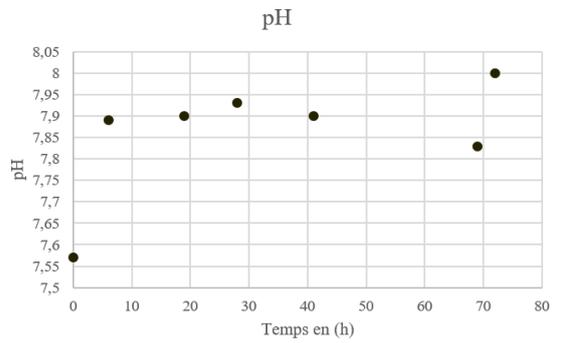
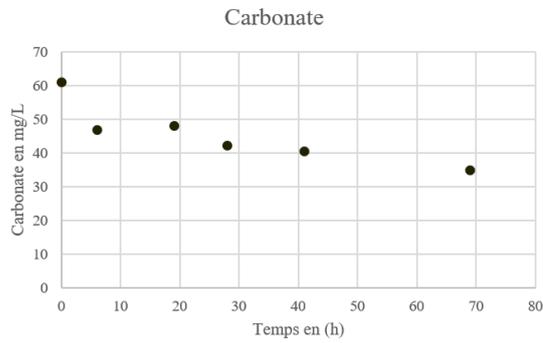
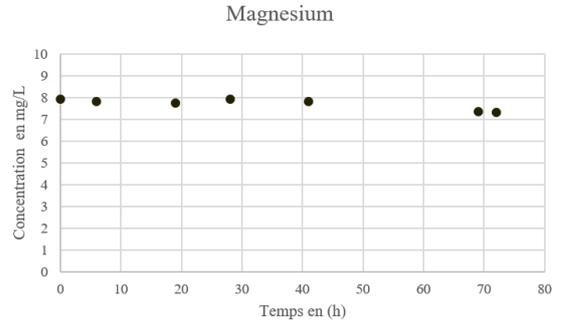
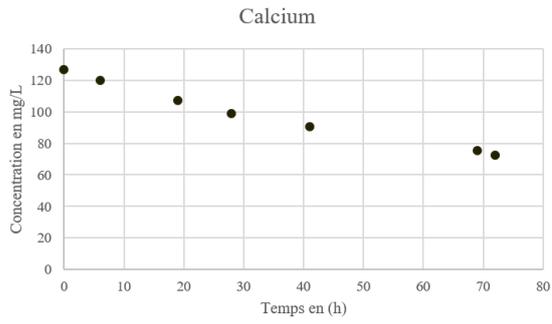
- *Essai témoin sans traitement physique avec l'eau de la commune de Champigneulle :*



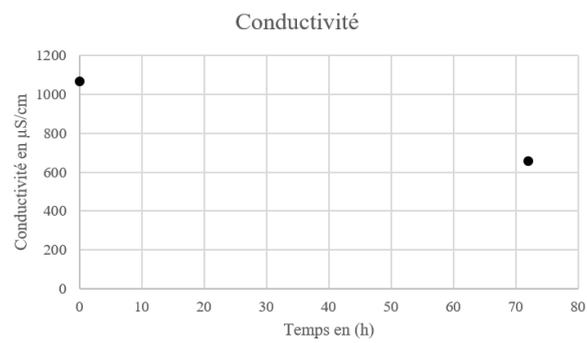
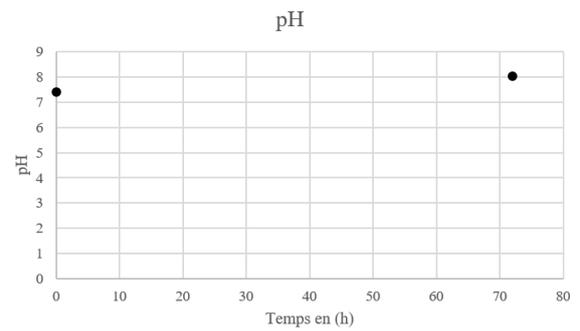
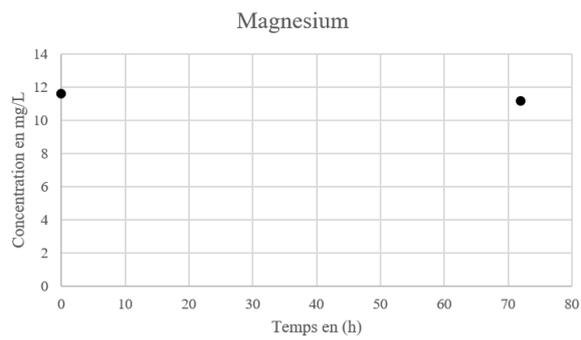
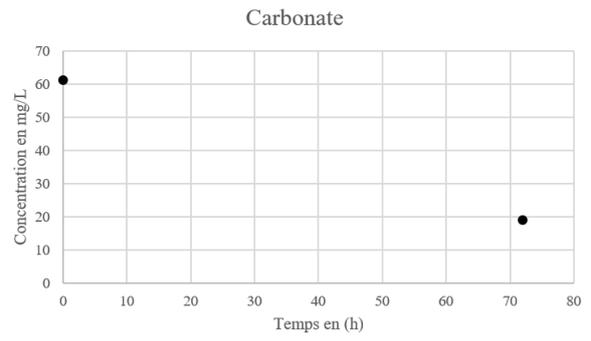
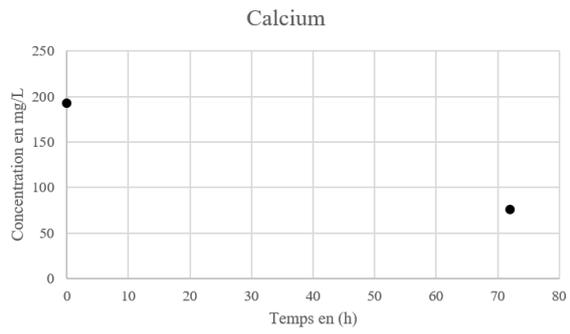
- *Essai en présence du traitement ultrasonique 45 kHz à 15 VA :*



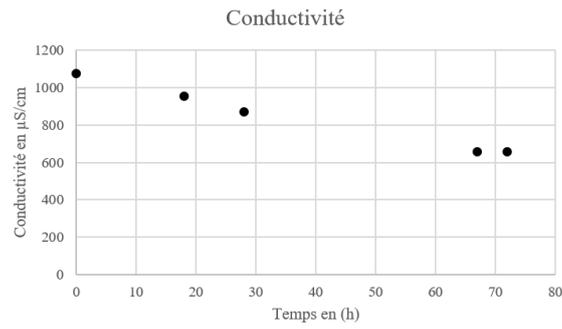
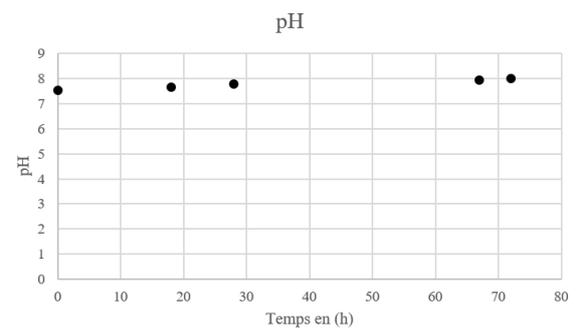
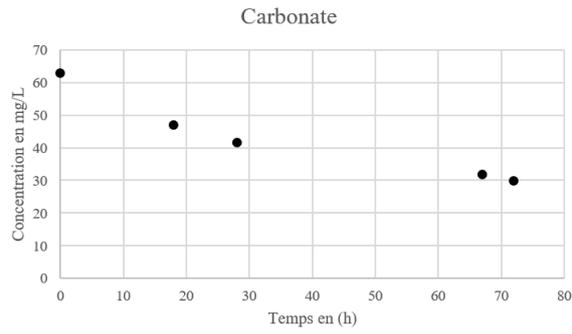
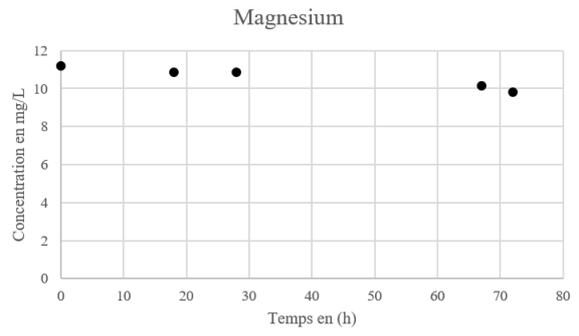
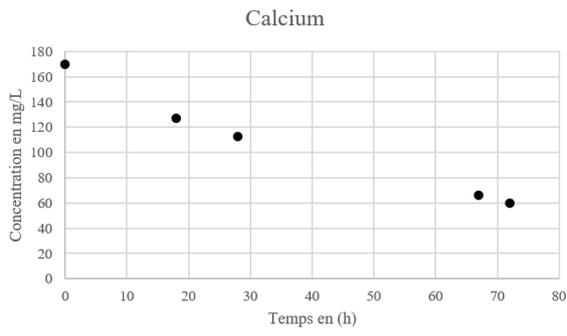
- *Essai en présence du traitement électromagnétique :*



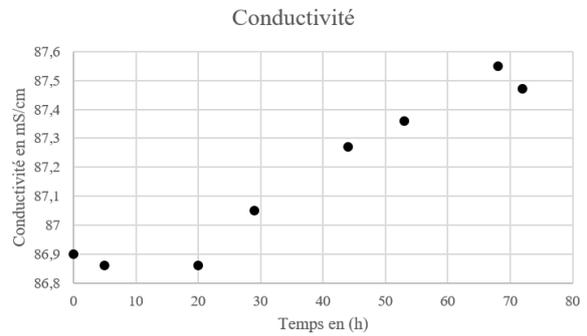
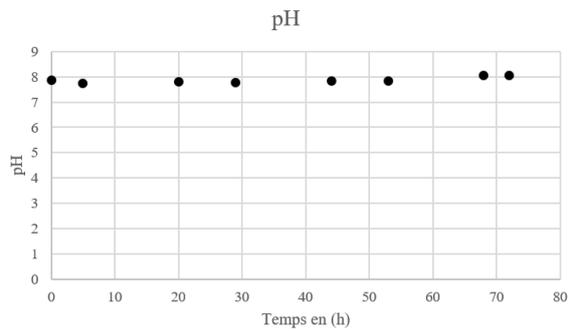
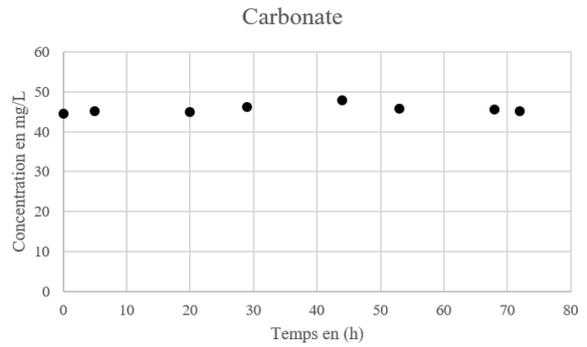
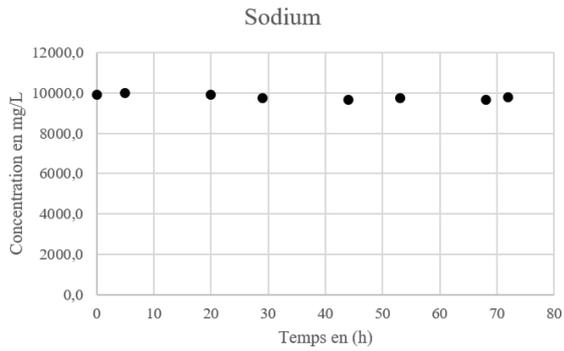
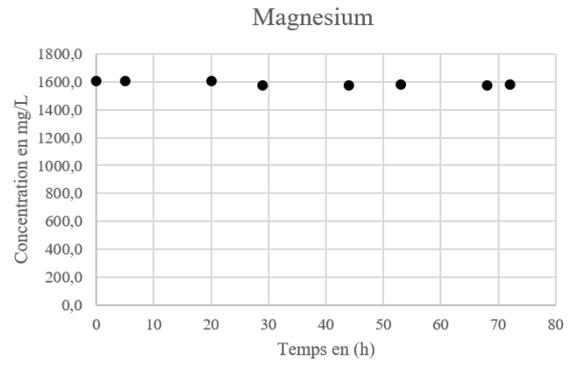
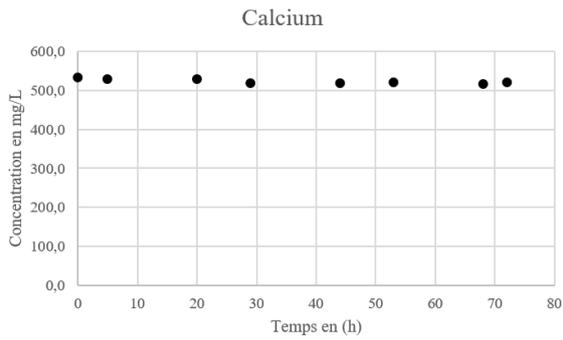
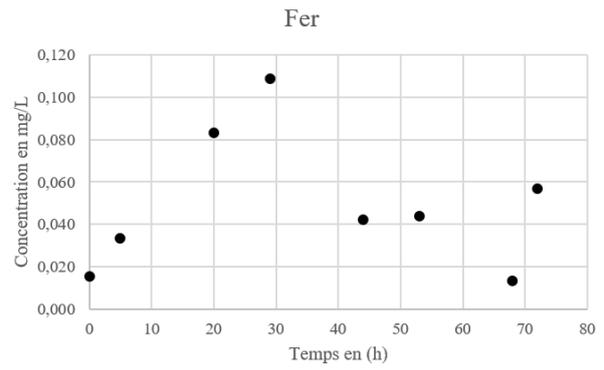
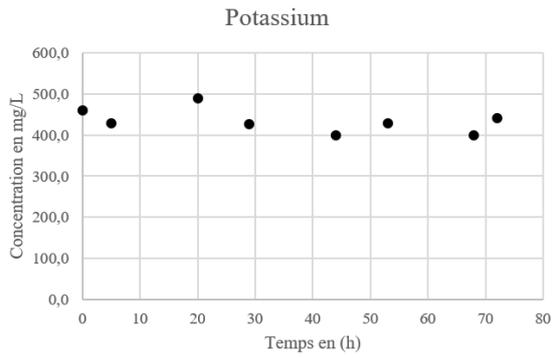
- *Essai en présence du couplage champ électromagnétique-ultrasons 45 kHz :*



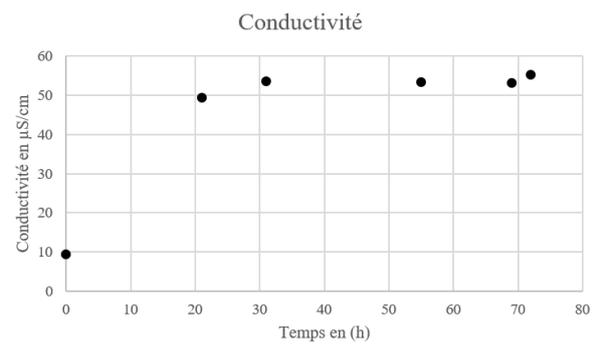
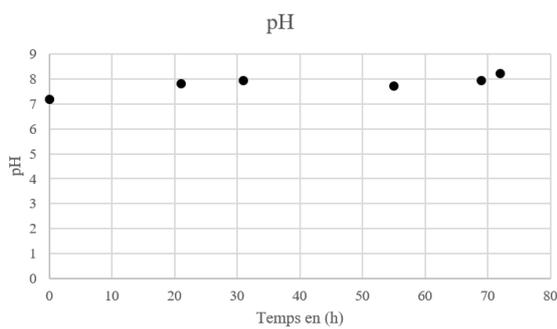
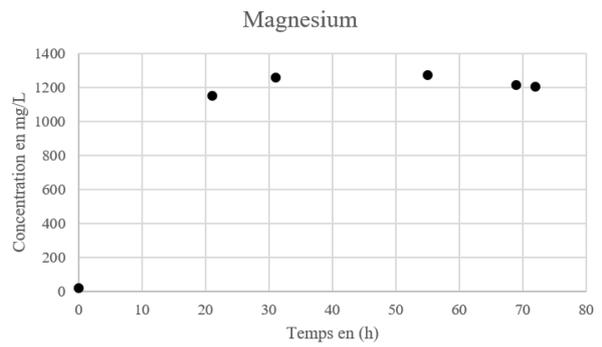
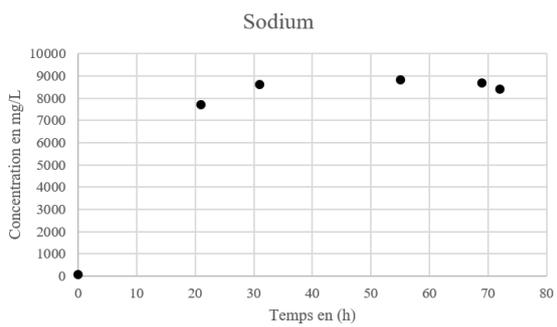
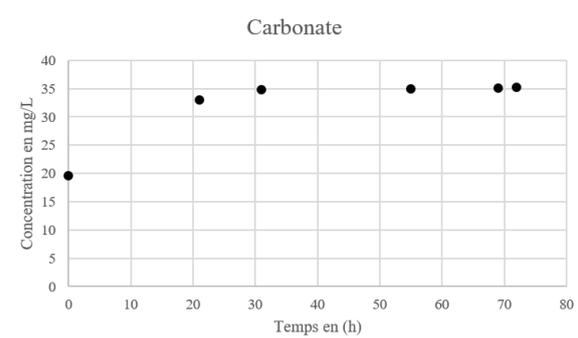
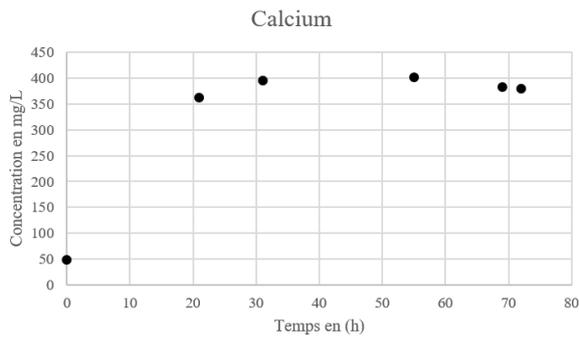
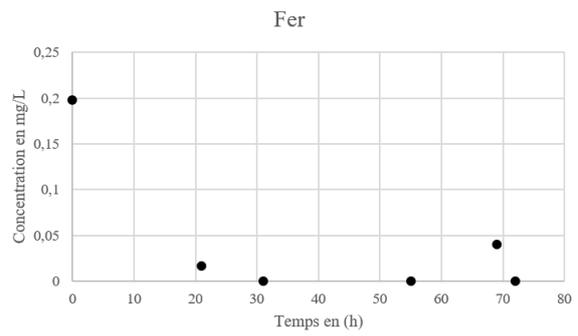
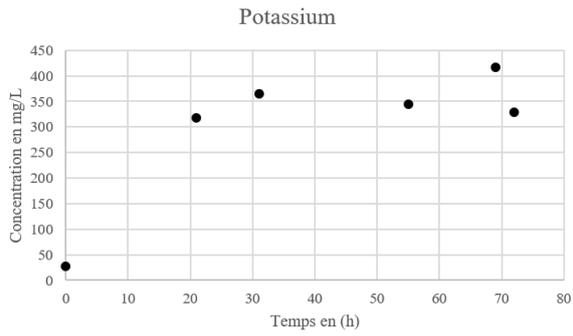
- *Essai en présence du traitement ultrasonique avec effet hétérodyne des fréquences multiples :*



- *Essai témoin sans traitement physique avec l'eau de mer :*



- *Essai en présence du traitement ultrasonique 45 kHz à 15 VA, avec l'eau de mer :*



Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'impact d'un traitement « physique » sur la formation d'un dépôt minéral dans un échangeur de chaleur. Plus particulièrement, on s'intéressera à l'effet des ondes ultrasoniques, ainsi qu'à l'effet d'un traitement électromagnétique. Pour mener à bien cette étude, un pilote expérimental a été mis en place afin de tester ces traitements sur deux types d'échangeur de chaleur, un échangeur à plaques et joints et un échangeur platulaire. Plusieurs paramètres de fonctionnement tels que le débit, la durée et la température ont été testés expérimentalement, afin d'identifier leur influence sur la précipitation du carbonate de calcium et la formation de tartre dans l'échangeur. Pour mettre en évidence l'efficacité des traitements cités, une comparaison a ensuite été réalisée entre des expériences sans aucun traitement et des expériences avec un traitement physique, en utilisant une eau de réseau avec un léger pouvoir entartrant. La solubilité inverse du carbonate de calcium et le chauffage de l'eau dans l'échangeur initie la précipitation du carbonate de calcium dans l'eau ainsi que sur les parois de l'échangeur en contact avec cette eau. Les traitements physiques testés sont le traitement ultrasonique à deux fréquences différentes, le traitement électromagnétique de basse fréquence et de faible intensité, et le couplage traitements ultrasonique et électromagnétique. La première partie de ces travaux s'est portée sur une modélisation numérique, l'une avec Phreeqc interactive pour identifier les phases cristallisées et l'autre avec Comsol Multiphysique 6.0 pour identifier les zones de l'échangeur les plus sensibles à la formation du dépôt. Cela permettra notamment de positionner de façon optimale le dispositif ultrasonique, et de modéliser la dispersion des ondes ultrasoniques dans l'échangeur. Les résultats de l'analyse numérique obtenue par ces modèles ont ensuite été comparés aux mesures expérimentales.

Les expériences réalisées permettent de quantifier le dépôt dans l'échangeur (via la dissolution de celui-ci dans une solution d'acide nitrique et le dosage du calcium à l'ICP), ou de qualifier ce dépôt (via un démontage de l'échangeur et des observations du dépôt au microscope). Les résultats obtenus montrent que le traitement ultrasonique permet de réduire d'environ 65% le dépôt, tandis que l'efficacité du champ électromagnétique est de l'ordre de 75%. Le couplage des deux traitements n'est pas bénéfique. A l'heure actuelle, tous les traitements physiques testés permettent une réduction de la quantité de tartre déposé, mais n'empêchent pas la formation du dépôt. Ces traitements n'affectent pas le polymorphisme du carbonate de calcium : dans tous les cas, le dépôt analysé est de la calcite. D'un point de vue industriel, ces traitements permettront de maintenir plus longtemps un bon transfert thermique et de réduire la fréquence de maintenance des échangeurs.

Mots-clés : Entartrage ; Précipitation ; Calcite ; Ultrasons ; Champ électromagnétique

Abstract

In order to study the impact of the heterodyne effect on the formation of mineral deposits from domestic water networks in a heat exchanger, an experimental pilot was set up to test this technology on two types of heat exchangers, plate and joint exchanger and platelet exchanger. Several operating parameters such as flow rate, time, and temperature were experimentally tested in order to identify their influence on calcium carbonate precipitation and scale formation in the exchanger. In order to approve the efficiency of the heterodyne effect, a comparison was made with other physical treatments that were tested on the same pilot, namely: ultrasonic treatment at two different frequencies, low frequency, and low-intensity electromagnetic treatment, and the ultrasonic-electromagnetic coupling. The first part of this work focused on numerical modeling, two software were used, Phreeqc interactive and COMSOL Multiphysics 6.0. On the one hand identify the nature of crystallized polymorphism, whether at the pilot-scale or at the industrial scale. And on the other hand to identify the sensitive areas for the formation of the deposit in order to know the location of the ultrasonic system, and to model the dispersion of the ultrasonic waves at different frequencies and power, either in the water or in the metallic surfaces of the exchanger. The results of the numerical analysis obtained by these models were then compared to the experimental measurements.

A series of laboratory-scale experiments, with or without the physical treatment, is performed on an exchanger that has been insulated from the outside with an insulating cover and equipped with thermocouples in order to evaluate the impact of the physical treatment tested on the heat transfer. 100 Liters of water with a scaling capacity (30°F) was heated to 50°C within the exchanger for 72 hours in a closed circuit. Due to the high content of dissolved calcium carbonate and the decrease of its solubility when the temperature increases, a precipitate of calcium carbonate forms inside the heat exchanger, but also in the water, as well as on the walls of the exchanger. At the end of each experiment, the deposit is dissolved in 5% (vol.) nitric acid and analyzed by ICP-AES spectroscopy to perform a complete material balance and determine the amount of scale precipitated on the exchanger plates. A dismantling of the exchanger was carried out in each type of test in order to analyze the distribution of the deposit in the whole of the plates by 3D digital microscopy and confocal microscopy, to analyze the precipitated polymorphism by RAMAN spectroscopy and scanning electron microscopy, and the size distribution of the precipitated particles by laser granulometry. The results obtained show that the heterodyne-guided waves allow reducing 65,46% of the deposit. On the other hand, the treatment that allows better reduction is the electromagnetic treatment with a percentage of reduction of 76,83%, without changing the nature of polymorphism. At present, all the physical treatments tested allow a reduction in the amount deposited, but do not prevent the total formation of the deposit. These methods aim to minimize the occurrence of fouling. They are preventive rather than corrective methods.

Keywords: Scaling; Crystallization; Calcite; Ultrasound; Electromagnetic field; Heterodyne effect.