

Applications industrielles du froid

Industries utilisatrices

par **Christophe MARVILLET**

Ingénieur de l'École centrale de Lyon

Chef de laboratoire au CEA/GRETh (Groupement pour la recherche sur les échangeurs thermiques)

Enseignant à l'IFFI (Institut français du froid industriel) - CNAM Paris

1. Procédés de réfrigération dans les industries agroalimentaires	BE 9 756 - 2
1.1 Généralités	— 2
1.2 Applications du froid dans les différentes filières agroalimentaires.....	— 3
1.3 Technologies de refroidissement des produits alimentaires liquides.....	— 6
1.4 Technologie de refroidissement et de congélation des autres produits alimentaires.....	— 7
1.5 Procédés de production et de stockage de glace hydrique.....	— 9
2. Procédés de réfrigération dans les industries de transformation	— 10
2.1 Généralités	— 10
2.2 Technique de séchage de l'air comprimé utilisant le froid.....	— 11
2.3 Extraction de substances par fluides supercritiques	— 12
2.4 Application du froid dans les industries mécaniques	— 12
2.5 Application du froid dans les industries du caoutchouc	— 13
2.6 Application du froid dans les industries des plastiques.....	— 13
3. Procédés de réfrigération en génie chimique et en liquéfaction de gaz	— 15
3.1 Généralités	— 15
3.2 Exemples de réfrigération - utilité en génie chimique.....	— 16
3.3 Exemples de réfrigération intégrée dans un procédé de production	— 17
4. Le froid dans les procédés de traitement des effluents	— 25
4.1 Généralités	— 25
4.2 Cryogénie et traitement des effluents gazeux chargés de COV.....	— 26
4.3 Froid et traitement des effluents liquides.....	— 28
5. Autres applications industrielles du froid	— 30
5.1 Application des techniques frigorifiques dans les industries des loisirs	— 30
5.2 Applications des techniques frigorifiques en génie civil.....	— 31
Références bibliographiques	— 31

On a montré dans l'article précédent (Généralités), l'extrême diversité des propriétés des corps et des mécanismes de transformation pouvant être fortement affectés par un abaissement de la température. Il n'est donc pas surprenant de rencontrer des utilisations diverses du froid dans la plupart des domaines industriels.

L'**industrie agroalimentaire** est le secteur le plus concerné par l'utilisation du froid. Les fonctions qui y sont associées sont la conservation des propriétés organoleptiques et des qualités sanitaires des produits, le contrôle des processus de fermentation, en particulier pour le vin et la bière, la concentration de jus et la déshydratation de produits.

Les **industries de transformation** concernées sont la plasturgie pour le contrôle de température des moules, l'industrie des caoutchoucs pour la valorisation des techniques de cryobroyage, les industries mécaniques pour les

techniques de frettage, le durcissement des matériaux ou le traitement de surface. De façon plus générique, la déshumidification de l'air comprimé fait largement appel aux techniques du froid.

La **production et la liquéfaction de gaz industriels, la liquéfaction et la purification des gaz d'hydrocarbures** constituent un enjeu économique majeur. Ces procédés intègrent, pour la plupart, des dispositifs de production de froid faisant appel à des cycles et des technologies de composants particulièrement complexes.

Le **traitement des déchets** (gazeux, liquides, solides) fait aujourd'hui appel de plus en plus aux techniques frigorifiques et cryogéniques : ainsi la captation des vapeurs de COV (composés organiques volatils) repose fréquemment sur la condensation et l'adsorption à basse température, et la purification des effluents liquides peut être basée sur les techniques de congélation ou de cristallisation.

Les **applications du froid en génie civil** se sont développées depuis de nombreuses années que ce soit pour la consolidation des sols lors de la réalisation d'ouvrage souterrain (tunnel, réseau métropolitain...) ou pour le refroidissement de grandes structures en béton.

Les **domaines des loisirs** ont également bénéficié des progrès des technologies du froid que ce soit dans le domaine bien connu des patinoires ou dans un domaine plus récent en rapide expansion qu'est la production de la neige artificielle.

Cet article est le deuxième volet de l'étude sur les applications industrielles du froid qui se compose de :

[BE 9 755] *Applications industrielles du froid. Généralités ;*

[BE 9 756] *Applications industrielles du froid. Industries utilisatrices.*

Pour de plus amples renseignements, le lecteur pourra consulter les articles parus dans la rubrique « Froid » de ce traité (vol. BE3 et vol. BE6).

1. Procédés de réfrigération dans les industries agroalimentaires

1.1 Généralités

L'industrie agroalimentaire est, sans aucun doute, le secteur industriel le plus grand utilisateur de froid [1]. Les fonctions qui peuvent être associées à cette utilisation sont, rappelons-le :

- la conservation des propriétés organoleptiques et des qualités sanitaires des produits alimentaires qui suppose une phase initiale de refroidissement ou de congélation après récolte, pêche ou abattage ;
- la production de glace hydrique qui concourt à la conservation de certains aliments ;
- le contrôle des processus de fermentation, en particulier pour les boissons comme les vins et les bières ;
- la concentration de jus de fruits par congélation partielle des produits pour réduire leur volume de stockage et de transport ;
- la déshydratation de produits (café, champignons...) par lyophilisation ;
- la cristallisation de sels en solution dans certaines boissons comme certains vins ;
- les transformations « mécaniques » de produits alimentaires facilitées par une congélation préalable du produit (découpe de poissons, broyage d'herbes aromatiques...).

Au niveau mondial, en 1990, on estime à 240 Mt la production de produits alimentaires (viandes, poissons, légumes et fruits, produits laitiers) réfrigérés et à 24 Mt la production de produits alimentaires congelés. Ces chiffres sont à rapprocher des estimations mondiales de produits alimentaires susceptibles d'être traités par le froid (534 Mt de produits laitiers, 442 Mt de légumes, 346 Mt pour les fruits, 175 Mt de viandes, 141 Mt de poissons) et permettent d'évaluer à environ 15 % la part des produits traités par le froid par rapport au potentiel réfrigérable. Ces chiffres ne traduisent pas les fortes disparités suivant les zones géographiques : en France, on estime à 40 % la part des produits alimentaires consommés qui a subi un traitement par le froid.

L'industrie agroalimentaire est non seulement diverse en termes de produits mais également en termes de procédés et de technologie de transformation. Ce paragraphe ne peut donner qu'un aperçu succinct des applications du froid par filière. Par ailleurs, nous nous limiterons aux technologies frigorifiques les plus courantes qui sont les technologies utilisées pour le refroidissement et la congélation des produits alimentaires (sous forme solide ou liquide) et les technologies de production et de stockage de glace hydrique.

Certaines technologies utilisées également dans le secteur agroalimentaire telles que les concentrateurs de solutions, les lyophilisateurs, les cristalliseurs, les dispositifs de production de la glace carbonique... seront développées dans d'autres paragraphes.

1.2 Applications du froid dans les différentes filières agroalimentaires

L'analyse des procédés utilisant le froid dans les processus de transformation (froid-procédé) (cf. article [BE 9 755]) des produits alimentaires ou de traitement des produits en vue de leur entreposage (froid-maintien) (cf. article [BE 9 755]) sont nombreux et complexes. Ils sont souvent spécifiques pour chaque type d'aliments et leur présentation suppose une analyse par filière. C'est ce qui est présenté succinctement dans la suite de ce paragraphe.

1.2.1 Viandes

Pour des raisons sanitaires évidentes, l'utilisation du froid intervient dans les différentes phases de traitement de la viande, de l'abattage aux transformations finales du produit. Il est, en effet, essentiel tout au long des processus de stockage et de transformation d'éliminer tout risque de prolifération de bactéries pathogènes : si le développement bactérien est fortement ralenti au-dessous de 5 °C, il est nécessaire d'atteindre la température de -10 °C pour annuler le développement des bactéries.

Les principales transformations des viandes par le froid sont :

- le **refroidissement rapide des carcasses après abattage** : les carcasses sont refroidies dans des chambres froides avec une vitesse de l'air élevée (0,5 à 2 m/s à proximité des carcasses) à une température de l'air de -1 à 0 °C et un taux d'humidité très élevé (90 à 95 %). L'avantage du refroidissement rapide par rapport aux techniques traditionnelles réside dans une perte de poids réduite et le maintien de l'aspect et de la teinte d'origine. Des procédés de refroidissement ultrarapide par de l'air à une température comprise entre -10 et -15 °C sont également utilisés, en particulier pour les carcasses de porc ; ils permettent une réduction des pertes de poids et un allongement des durées de stockage ;

- la **congélation des carcasses** : la viande destinée à la congélation est préalablement réfrigérée à cœur à quelques degrés au-dessus de 0 °C. Lors du processus de congélation, l'eau contenue dans les fibres se sépare de la substance protidique et se transforme en glace. La congélation du porc se fait à -18 °C et celle du bœuf à -15 °C avec un brassage d'air intense, les carcasses étant en suspension libre et ne se touchant pas pour éviter toute formation de moisissure ;

- la **congélation de produits carnés après découpe et emballage**.

Par ailleurs, le contrôle de la température et de l'humidité des ateliers de découpe et d'emballage est indispensable pour un maintien des qualités sanitaires des produits.

En outre, les équipements de conditionnement d'air et de réfrigération font partie intégrante des chambres de séchage et de stockage des produits charcutiers (saucissons, jambons crus) : en effet, une grande variété de produits charcutiers ne subit pas de processus de cuisson et leur conservation (que ces produits soient fumés ou non) est obtenue grâce à l'utilisation d'ingrédients (épices, par exemple) et d'un processus de séchage. Ce processus est réalisé dans des chambres dont la température est comprise entre 7 et 13 °C et l'humidité relative comprise entre 60 et 75 %.

1.2.2 Poissons

La dégradation de la qualité alimentaire des poissons et, plus largement, des produits de la mer (crustacés et coquillages) est causée par une activité bactérienne et enzymatique.

La conservation des produits dans la glace dans des chambres froides à la température de -1 °C permet de s'opposer momentanément à la multiplication des bactéries mais ne permet pas de l'éliminer totalement. Bien enrobé dans la glace, il est possible de conserver au poisson sa fraîcheur initiale jusqu'à 7 jours dans des conditions normales.

La conservation de longue durée du poisson ne peut se faire valablement que par congélation rapide : le poisson surgelé à des températures de -25 °C à -40 °C présente des qualités organoleptiques identiques à celles du poisson frais lorsque le processus de congélation rapide a lieu à bord, immédiatement après la pêche.

1.2.3 Produits laitiers

Les techniques de réfrigération sont mises en œuvre dans l'ensemble des procédés de transformation du lait et des nombreux produits qui en sont issus (beurre, crème, fromage, crèmes glacées...). Le tableau 1 résume les principales étapes pour lesquelles le froid est appliqué et les niveaux de température requis.

On relève la diversité des processus de transformation du produit qui peuvent être de nature physique (cristallisation) ou biologique (fermentation dans le cas des fromages, développement bactérien pour la plupart des produits) et des fonctions assurées lors de l'utilisation du froid (limitation du développement bactérien, contrôle de fermentation...).

Dans le cas des crèmes glacées [2], le produit est régulièrement réfrigéré au cours de son élaboration (refroidissement à 4,4 °C après pasteurisation, par exemple, pour éviter tout développement bactérien). Le processus de congélation de la crème doit permettre l'obtention de la consistance désirée du produit. Puisque la crème est un mélange d'eau, de lactose, de sels divers, de lipides et de sucre, la congélation débute à une température fortement dépendante de la concentration de ces différents constituants. Au fur et à mesure que la température du milieu diminue jusqu'à la température de début de congélation, la fraction congelée croît comme le rappelle le tableau 2. En général, les sucres et les sels (chlorure de calcium) restent en solution dans la partie non congelée du produit jusqu'à une congélation complète qui n'est généralement atteinte qu'à -55 °C. La phase de congélation généralement partielle de la crème glacée est réalisée dans des échangeurs à surface raclée et la température du produit en sortie est comprise entre -4 °C et -9 °C. Le fluide frigorigène généralement utilisé pour le refroidissement de ces échangeurs est de l'ammoniac dans des systèmes noyés fonctionnant à -32 °C. Une phase de durcissement de la crème glacée dans des tunnels de refroidissement fonctionnant avec de l'air entre -34 °C et -46 °C ou dans des appareils à plaques refroidies permet de conditionner le produit pour le transport et le stockage.

1.2.4 Fruits

Les pertes les plus évidentes dans les phases de commercialisation des fruits sont des dégradations qui visent à l'aspect visuel du produit et qui ont pour origine les chocs ou le vieillissement du produit. Pour autant, les pertes d'eau, de vitamines et de sucres ne doivent pas être oubliées car elles affectent fortement les qualités nutritionnelles des produits. Le refroidissement rapide après récolte et l'entreposage à température et atmosphère contrôlées sont des facteurs essentiels pour le maintien des qualités organoleptiques de certains fruits (tableau 3).

1.2.5 Légumes

Les légumes frais sont constitués de tissus vivants qui ont un besoin continu d'oxygène pour leur respiration. Au cours de ce processus, les sucres sont transformés en libérant de l'énergie et les qualités nutritives sont dégradées. La réfrigération permet de ralentir ces processus et de préserver les qualités des produits.

De plus, l'application du froid aux produits végétaux permet :

- de limiter le développement des micro-organismes dont les légumes sont généralement recouverts ;
- de limiter les changements de coloration et d'aspect que subissent les végétaux à température ambiante ;

Tableau 1 – Utilisation du froid dans les processus d'élaboration des différents produits laitiers

Produit	Processus visé	Fonction associée à l'utilisation du froid	Température recherchée (°C)
Lait	Refroidissement en tanks à lait (après traite)	Ralentissement du développement bactérien	Refroidissement de la première traite de 32 °C à 10 °C pendant la première heure Maintien de température à 4,4 °C
	Refroidissement dans un échangeur à plaques après pasteurisation	Ralentissement du développement bactérien	Retour à la température maximale de 4,4 °C
	Stockage et distribution		Entre 0,6 °C et 4,4 °C
Beurre	Refroidissement après pasteurisation réalisée par circulation d'eau glacée dans la double enveloppe de la baratte (procédé en batch) ou dans un échangeur à plaques (procédés continus)	Ralentissement du développement bactérien et cristallisation des graisses	4,4 °C
Fromage	Mûrissement des fromages en chambre froide	Contrôle du mécanisme de fermentation	Dépend de la nature des fromages (exemple : 7 °C et 70 % humidité)
Crèmes glacées	Refroidissement en cours d'élaboration	Ralentissement du développement bactérien	4,4 °C
	Congélation partielle dans des échangeurs à surface raclée	Élaboration de la crème glacée avec la consistance recherchée	– 4 °C à – 9 °C suivant la composition de la crème et la consistance recherchée pour le produit
	Durcissement du produit pour stockage et transport	Durcissement de la crème pour le transport et le stockage dans des tunnels à circulation forcée d'air	– 29 °C à – 35 °C

Tableau 2 – Congélation des crèmes glacées (1)

Fraction d'eau congelée (%)	Température (°C)
0	– 2,47
10	– 2,75
20	– 3,11
40	– 4,22
80	– 14,92

(1) Crème glacée standard (12,5 % de graisse, 10,5 % de sérum solide, 15 % de sucre, 61,7 % d'eau).

— de retarder les dégradations du produit induites par les réactions chimiques ou biologiques : par exemple, l'asperge perd plus de 50 % de sa vitamine C en 24 h à 20 °C alors que 4 jours à 10 °C ou 12 jours à 0 °C sont nécessaires pour obtenir un même résultat ;
— de limiter les pertes en eau consécutives au phénomène de transpiration.

Le refroidissement rapide des légumes peut être réalisé par différents procédés : par air en circulation dans des tunnels, par immersion ou aspersion dans une saumure refroidie...

1.2.6 Jus de fruits

L'utilisation du froid-procédé pour l'élaboration des jus de fruits intervient essentiellement dans le processus de concentration des jus par congélation [3]. Ce procédé est réalisé de la façon suivante :

Tableau 3 – Techniques et conditions de refroidissement rapide après récolte de quelques fruits

Fruits	Conditions et équipements de refroidissement rapide	Conditions d'entreposage
Pommes		Entreposage en chambre froide entre 0 °C et 1 °C en atmosphère contrôlée Durée : 4 à 12 mois suivant les espèces
Poires		Entreposage en chambre froide à – 1 °C en atmosphère contrôlée Durée : 2 à 8 mois suivant les espèces
Raisins	Refroidissement en tunnel à 1,5 °C	Entreposage en chambre froide à – 1/0 °C Durée : très variable suivant les espèces (de quelques semaines à plusieurs mois)
Cerises	Refroidissement en tunnel ou par immersion dans une saumure à – 1 °C	Entreposage en chambre froide à – 1 °C en atmosphère contrôlée Durée : 2 semaines
Pêches	Refroidissement en tunnel ou par immersion à 4 °C	Entreposage en chambre froide à – 0,5 °C en atmosphère contrôlée Durée : 2 à 6 semaines suivant les espèces

– le jus de fruits est mis en contact avec un échangeur à surface raclée dont la paroi est maintenue à une température proche de -2°C et permet la formation de germes de nucléation ;

– le produit issu de cet échangeur – jus de fruits avec cristaux de glace de petite taille – est transféré dans un cristallisateur dans lequel les cristaux peuvent croître ;

– en sortie du cristallisateur, le jus concentré avec les cristaux de glace est envoyé dans une colonne de lavage. En effet, comme nous l'avons signalé pour les solutions salines dans l'article [BE 9 755], une séparation mécanique des cristaux de la solution aqueuse ne suffit pas à éliminer complètement les produits solides en solution des cristaux de glace et génère une médiocre efficacité de séparation du dispositif. Les pertes en produit lors d'une séparation mécanique étant inacceptables, une colonne de lavage comparable à celle utilisée en dessalement d'eau de mer (cf. § 4) est préférée. Le concentrat de jus de fruits ainsi obtenu peut atteindre des valeurs proches de 50 Brix (50 % de matières sèches).

Le procédé par congélation permet d'obtenir des jus concentrés de haute qualité mais présente, par rapport au processus de concentration par évaporation, des coûts d'investissement supérieurs alors que les coûts de fonctionnement et, tout particulièrement, les dépenses énergétiques restent comparables. En effet, dans les procédés par évaporation, la chaleur d'évaporation d'une solution aqueuse bien qu'étant élevée et proche de $2\,300\text{ kJ/kg}$ est très fortement réduite grâce à l'utilisation de procédés à multiple-effet à des valeurs comprises entre 350 et 580 kJ/kg qui sont comparables à la chaleur de solidification de la solution aqueuse égale à 330 kJ/kg .

Le tableau 4 indique les modes privilégiés de concentration des jus (évaporation ou congélation) et les propriétés des produits obtenus.

Tableau 4 – Principaux modes de concentration de jus de fruits et qualité de jus obtenue

Type de jus	Qualité des jus concentrés obtenus (Brix) (1)	Modes de concentration du jus
Orange	50	Congélation ou évaporation
Raisin	38 à 42 (soit 400 g de produits solides par litre)	Congélation ou évaporation
Ananas	46 à 61	Évaporation
Fraises		Évaporation
Tangerine	44	Évaporation
Pommes		Évaporation

(1) Un jus présentant une qualité x Brix contient $x\%$ de matières sèches.

1.2.7 Boissons

■ Boissons alcoolisées

● Bières

L'utilisation du froid dans les malteries et brasseries intervient à différents stades d'élaboration de la bière :

– dans les cuves de germination à l'intérieur desquelles l'orge, après trempage, germe pendant plusieurs jours à une température proche de 0°C et se transforme en malt [4] ;

– après la phase de brassage, lorsque le moût est refroidi à une température comprise entre 7°C et 13°C aussi rapidement que possible pour éviter toute contamination par des organismes étrangers. Cette phase de refroidissement induit des mécanismes tels que précipitation de sels, coagulation de protéines et oxyda-

tion de certains constituants. Traditionnellement réalisée par des refroidisseurs Baudelot, elle est maintenant pratiquée dans des échangeurs à plaques, le mécanisme d'aération étant réalisé par l'injection contrôlée d'air dans le moût ;

– lors de la phase de fermentation principale qui a lieu après la phase de refroidissement à l'intérieur de cuves pendant plusieurs jours à des températures comprises entre 1°C et 10°C [5] ;

– lors de la phase de fermentation secondaire exécutée dans les cuves de garde pendant une durée qui peut dépasser plusieurs mois et à une température proche de 0°C . Au cours de cette phase, il y a une production importante de CO_2 : dans certaines brasseries, ce gaz est collecté, stocké voire liquéfié avant réutilisation dans les phases finales de préparation de la bière.

Pour l'ensemble de ces opérations qui requièrent une production de froid (refroidissement des cuves de germination, refroidissement du moût après brassage, refroidissement des cuves de fermentation et de garde, liquéfaction du dioxyde de carbone), la puissance frigorifique installée dans une brasserie peut être estimée à 2 à 3 kW par hectolitre annuel produit.

● Vin

L'utilisation du froid dans l'industrie vinicole est maintenant largement acceptée et s'applique à toutes les phases de transformation qu'elles concernent le raisin, le jus de raisin, le moût ou le produit final. On peut, en effet, appliquer des techniques frigorifiques dans les phases suivantes :

– refroidissement des grappes de raisin après récolte, notamment pour les raisins blancs, afin de ralentir les réactions d'oxydation et d'éviter un début de fermentation. Cette opération est réalisée dans des échangeurs à plaques spiralées ou à tubes coaxiaux présentant des diamètres internes proches de 100 mm pour éviter tout phénomène de bouchage, ou dans des cuves réfrigérées pour de petites productions ; ces échangeurs sont refroidis par de l'eau glacée ou par un fluide frigorigène en détente directe ;

– refroidissement des jus de raisin blanc à des températures comprises entre 5°C et 20°C pour retenir certains composés volatils, pour favoriser la séparation de solides en suspension ;

– cristallisation du bitartrate de potassium dont les jus sont généralement saturés. Les traitements traditionnels nécessitaient des températures de -4°C à -6°C pendant plusieurs semaines, voire -11°C à -14°C pour les vins doux. Les techniques modernes par injection de germes de nucléation permettent des températures de traitement sensiblement plus élevées ;

– contrôle de la fermentation comme expliqué dans l'article [BE 9 755] ;

– entreposage du vin : le contrôle de température des cuves de stockage est indispensable.

La production d'un produit dérivé du vin, entre autres le vinaigre, nécessite également l'utilisation du froid : la transformation de l'alcool en acide acétique est réalisée en présence de bactéries aérobies. La concentration de la solution est obtenue par congélation partielle et formation de cristaux de glace à une température comprise entre -18°C et -12°C . Les cristaux de glace sont séparés de la solution après passage dans un cyclone ; la solution présente alors une concentration d'acide accrue de près de 40% .

■ Boissons gazéifiées

Les usines de production de boissons gazéifiées utilisent le froid pour :

– favoriser l'absorption du gaz carbonique dans la solution liquide : ainsi de l'eau proche de 0°C peut absorber un volume de CO_2 de 70% supérieur au volume absorbé à 16°C comme indiqué dans le tableau 5 pour différentes valeurs de pression régnant dans la bouteille ;

– en corollaire, limiter la pression du processus de transformation et le conditionnement des boissons dont le taux de gazéification peut varier entre 2 à 5 volumes de CO_2 par volume d'eau ;

– limiter les phénomènes de moussage lors du processus d'injection du dioxyde de carbone.

Tableau 5 – Volume de CO₂ gazeux absorbé dans un volume d'eau pour différentes valeurs de température et de pression

Température du produit (°C)	Pression absolue dans la bouteille		
	1 bar	3 bar	7 bar
0	1,7	5,2	12,2
15,6	1	3,0	7,1
37,8	0,56	1,7	3,9

1.2.8 Produits boulangers

Dans les différentes phases de production du pain, l'utilisation du froid est indispensable :

- lors de l'entreposage de certains produits de base (œufs, par exemple) ;
- lors du travail de la pâte à pain au cours duquel les machines dissipent de l'énergie de frottement et pour lequel l'humidification de la pâte constitue un apport énergétique supplémentaire qu'il est nécessaire d'évacuer grâce à un fluide frigoporteur à une température proche de 10 °C ;
- pour le contrôle de température et d'humidité des zones recevant la pâte à pain pendant le processus exothermique de fermentation (lors de la phase de fermentation, la température du produit peut croître de 6 K) ;
- éventuellement, lors de la congélation de pâtes à pain ou des produits après cuisson.

1.2.9 Sucreries et chocolats

Les besoins en froid dans les industries de production de sucreries ou de chocolats noirs ou blancs sont importants dans toutes les phases de transformation et de manipulation de ces produits alimentaires.

Lors du processus de production de sucreries à partir des produits de base (sucrose en particulier) ou du chocolat à partir du beurre de cacao, le contrôle de température intervient :

- lors du stockage et de la manipulation des sucres (susceptibles de cristalliser) et du beurre de cacao (dont la température de début de liquéfaction est de 27 °C voire inférieure pour des beurres riches en lait) ;
- lors du processus de fabrication : le chocolat, par exemple, est refroidi dans des tunnels alimentés par de l'air qui pénètre à 4 °C, circule à contre-courant des moules contenant le chocolat et se déplaçant sur des tapis roulants, et sort du tunnel à une température proche de 17 °C. Le chocolat est refroidi lentement jusqu'à une température proche de 30 °C ;
- lors des processus nécessitant des manipulations du produit (emballage), le contrôle d'humidité et de température est indispensable pour éviter la condensation parasite sur le produit en cas d'humidité ambiante excessive, pour éviter une dégradation de la texture externe en cas d'humidité faible et de déshydratation du produit : on recommande généralement une température proche de 18 °C avec une humidité relative de 50 % ;
- lors de l'entreposage à basse température des produits. Cet entreposage présente de nombreux intérêts : les arômes, couleurs et saveurs des produits sont conservés, les risques de dégradation par des insectes sont annulés.

Le tableau 6 résume, pour les différentes phases de transformation, de manipulation et stockage du chocolat, les températures et humidités recommandées. Les usines de transformation utilisent, lorsque les capacités de production sont importantes, des groupes

Tableau 6 – Différents niveaux de température et d'humidité de l'air ambiant lors de la transformation du chocolat

Phases de transformation, manipulation et stockage	Température de l'air (°C)	Humidité relative (%)
Tunnel de refroidissement	4 à 17	55 à 45
Atelier pour l'emballage	18	50
Zone de stockage (courte durée)	18 (2 mois)	50
Zone de stockage (longue durée)	9 (6 mois) 0 (9 mois) – 18 (12 mois)	40

de réfrigération centralisés à l'ammoniac avec fluide frigoporteur. Pour les ateliers de plus petite taille, on peut trouver plusieurs groupes de condensation autonomes fonctionnant au R134a.

1.3 Technologies de refroidissement des produits alimentaires liquides

Pour le refroidissement de liquides alimentaires, on peut distinguer différents modes [6].

■ Refroidissement en vrac

Il est réalisé dans des tanks ou des cuves à l'intérieur desquels se trouve le liquide à refroidir. Un fluide frigoporteur ou le fluide frigorigène circule dans des tubes ou plaques immergés ou dans une double enveloppe située sur la paroi de la cuve. Dans ce type de refroidisseur, l'agitation du liquide à refroidir joue un rôle considérable pour augmenter les échanges thermiques. Ce mode de refroidissement est utilisé pour les **cuves de fermentation de bière** (cuves caractérisées par une surface de 1 m² pour 2 hL de moût, consommation frigorifique requise : 150 Wh/hL de moût en fermentation), les **tanks de refroidissement de lait** (figure 1) après traite (cuves de 200 L à 4 000 L avec une consommation frigorifique spécifique de 15 Wh/L pour un refroidissement de 35 °C à 4 °C), les **cuves vinicoles** qui peuvent atteindre des capacités de 500 m³.

■ Refroidissement par ruissellement

Le fluide frigoporteur ou frigorigène circule à l'intérieur de tubes ou de plaques à l'extérieur desquels le fluide à refroidir ruisselle. Les parois de ces échangeurs sont généralement lisses et faciles à nettoyer. Ce mode de refroidissement, qui autorise des coefficients de transfert élevés, est utilisé pour les **refroidisseurs de lait** ou les **refroidisseurs de moût de bière**. Comme ce type de refroidissement n'est pas sans poser des problèmes d'hygiène pour les denrées alimentaires, il s'effectue dans des appareils fermés.

■ Refroidissement dit « instantané »

Ce mode de refroidissement est réalisé par circulation du fluide à refroidir dans un échangeur à plaques ou un échangeur tubulaire refroidis par un fluide frigoporteur ou frigorigène. L'intérêt de cette technique réside dans la compacité du dispositif, les fortes valeurs du coefficient de transfert. À l'exception des échangeurs à plaques démontables, ces équipements présentent des possibilités réduites de nettoyage et sont déconseillés pour la plupart des fluides alimentaires. Les échangeurs à plaques sont utilisés pour le **refroidissement de lait, de moût, de bière, de jus de fruits, de vin**.

■ Refroidissement avec figeage du fluide

Les **graisses végétales**, le **saindoux**, la **palmitine**, la **gélatine**, le **chocolat** sont coulés à chaud dans des moules qui sont placés sur

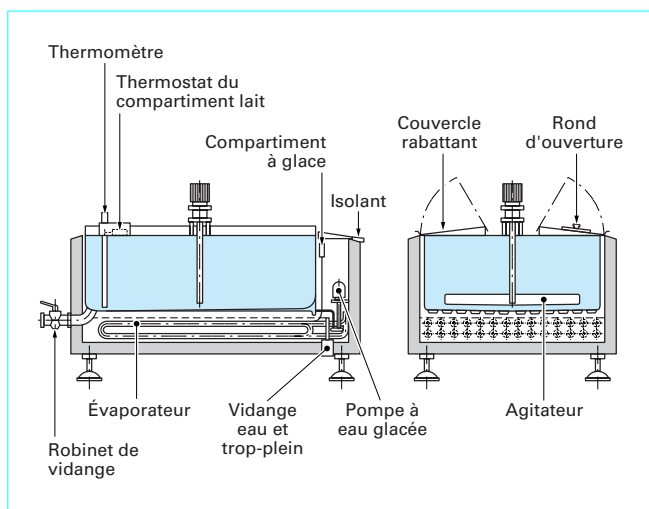


Figure 1 – Exemple de refroidisseur en vrac : tanks refroidisseurs de lait

conveyeurs fixes en vue du refroidissement. Dans les procédés en continu, on utilise des appareils fermés qui assurent l'avancement automatique des produits sans les mettre aucunement en contact avec l'air extérieur. Le refroidissement d'**acides gras** utilise un galet à vis sans fin, les congélateurs de **crème glacée** fonctionnent avec un cylindre en rotation équipé de couteaux racleurs mobiles. Très courants sont les échangeurs à surface raclée (figure 2) pour des fluides tels que **purées, concentrés de jus, crèmes glacées** : le fluide frigoporteur ou frigorigène circule dans un espace annulaire tandis que le produit alimentaire circule dans un canal central équipé d'un rotor muni de racleurs éliminant en permanence des dépôts susceptibles de s'incruster sur la surface d'échange.

1.4 Technologie de refroidissement et de congélation des autres produits alimentaires

Les techniques de refroidissement et de congélation s'appliquent à une large variété de produits alimentaires sous forme solide : poissons, viandes, fruits et légumes. Les techniques de congélation rapide ou de surgélation présentent de nombreux avantages : ce procédé évite la formation de cristaux de grosse taille, limite la diffusion d'eau par osmose au cœur des produits et la perte d'exsudat lors de la phase de décongélation.

Le processus de congélation réduit rapidement les modifications physiques, biochimiques et microbiologiques dans le produit. Il résulte de mécanismes de transfert thermique distincts : un transfert convectif entre le produit à congeler et le fluide de refroidissement, qui est le plus souvent l'air, et un transfert conductif dans le produit lui-même. Le temps requis pour la congélation du produit est déterminé comme suit : quand le coefficient de transfert convectif est faible, on peut généralement ignorer le temps de conduction (cf. figure 3a), alors qu'à fort coefficient de transfert le terme conductif devient le facteur limitant.

■ Le processus de refroidissement et de congélation d'un produit alimentaire (un bloc de viande dans un courant d'air froid pour le cas représenté figure 3b) comprend plusieurs phases :

- refroidissement du produit de la température initiale à la température de congélation commençante. Cette phase 1 représente une durée de 3 h pour le cas représenté figure 3b et correspond à

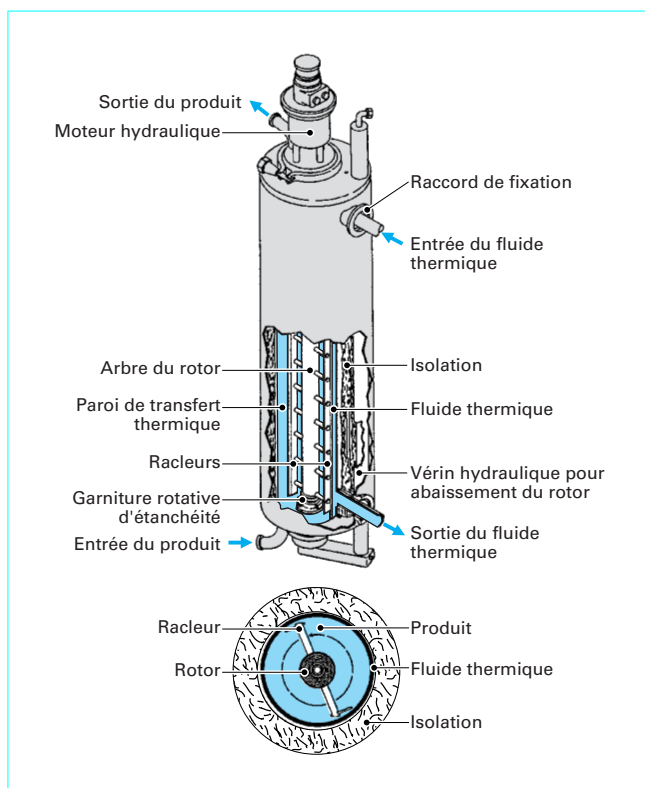


Figure 2 – Vue éclatée et coupe transversale d'un échangeur de chaleur à surface raclée

l'abaissement de 4 °C à 0 °C du centre thermique du bloc. Ce centre thermique est défini comme le point du produit où la température est la plus élevée en fin de processus de congélation ;

- formation de glace depuis la température de 0 °C jusqu'à 10 °C au-dessous de cette température de congélation commençante qui peut admettre des valeurs sensiblement inférieures à 0 °C : par exemple, pour le bloc de viande, cette température est de -5 °C. Cette phase se traduit par la congélation de la plus grande partie de l'eau et implique une variation d'enthalpie très importante. La durée de cette phase définit la vitesse nominale de congélation, rapport entre la distance minimale entre le centre thermique et la surface du produit et le temps de réalisation de cette phase. Dans le cas présenté figure 3b, la durée de cette phase est de 8 h et la vitesse de congélation est alors de 0,9 cm/h ;

- refroidissement du produit jusqu'à la température finale avant entreposage, soit -18 °C pour le cas représenté.

L'un des paramètres importants ayant une action sur la qualité des produits est la vitesse de congélation définie précédemment : la plupart des aliments peuvent souffrir d'une congélation trop lente. Certains nécessitent des congélations très rapides (fraise, haricot). Poissons et volailles sont sensibles à une congélation lente alors que fruits et légumes sont moins sensibles à ce facteur. Les vitesses de congélation s'échelonnent entre 0,2 cm/h (congélation lente) à 200 cm/h (congélation ultrarapide).

On peut aisément comprendre que, suivant la température et les caractéristiques du fluide de refroidissement qu'ils privilégient, les procédés de congélation utilisés permettent des vitesses de congélation très diverses :

- la congélation par aspersion d'azote autorise des vitesses très rapides ;

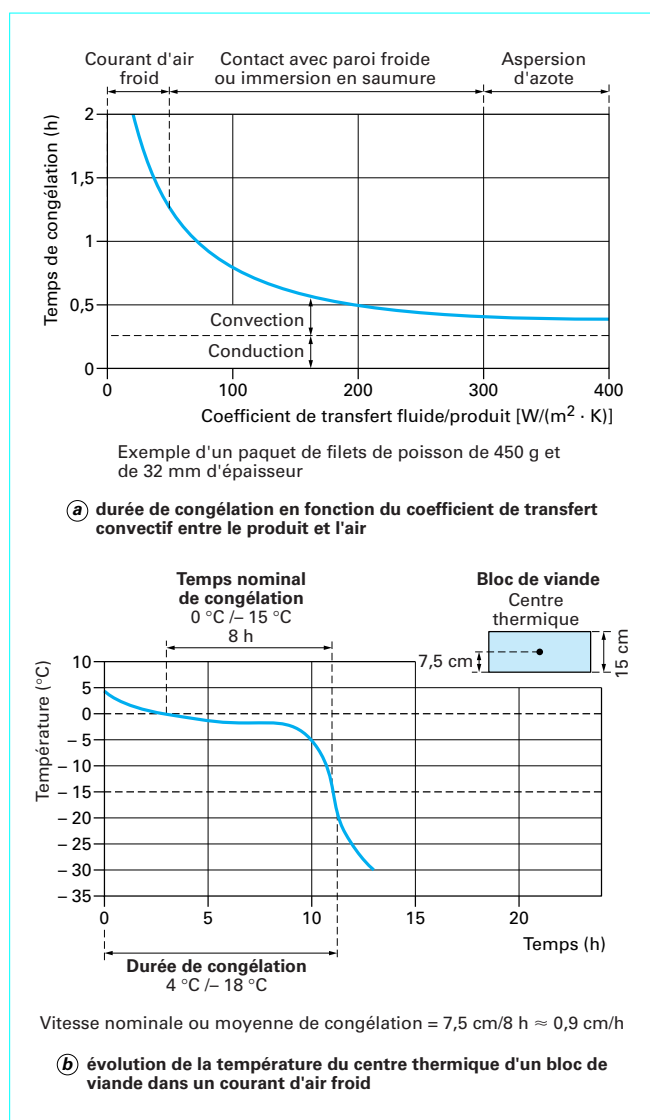


Figure 3 – Congélation des produits alimentaires

- la congélation par immersion dans une saumure permet d'obtenir des vitesses intermédiaires ;
- la congélation par contact avec une paroi froide permet également des vitesses intermédiaires ;
- la congélation dans un courant d'air froid (méthode très courante) est une technique de congélation à faible vitesse.

Le tableau 7 résume les vitesses et les durées de congélation de différents produits alimentaires obtenues en pratique avec l'une ou l'autre de ces techniques.

■ Les technologies de congélation sont très variées.

● Congélation par courant d'air froid (en tunnel)

De l'air froid circule à proximité du produit à congeler à vitesse élevée (6 m/s). Le produit transfère la chaleur à l'air qui est refroidi au travers d'échangeurs. Dans ces échangeurs circule généralement de l'ammoniac ou un fluide HCFC ou, encore, un fluide frigoporteur (saumure, par exemple). Certaines installations fonction-

Tableau 7 – Données pratiques sur la congélation de quelques produits alimentaires

Produit alimentaire	Température initiale/finale (°C)	Durée du processus de congélation	Vitesse moyenne de congélation (cm/h)	Technique de congélation
Viandes				
Poulet (entier)	+ 5/- 18	2,5/4 h	2,8/3,3	Tunnel de congélation
Poulet (morceaux)	+ 5/- 18	1/1,5 h	2,5	
Poulet (entier)	+ 5/- 18	1/1,8 h	6/8	Immersion en saumure de CaCl ₂
Steaks (200 g)	+ 10/- 18	8 min	50	Pulvérisation à l'azote liquide
Légumes et fruits				
Petit pois	+ 20/- 18	3 min	13	Congélateur à bande (contact sur paroi froide)
Pommes frites	+ 30/- 18	15/18 min	4	
Haricots verts	+ 21/- 18	13 min	4	
Fraises	+ 20/- 18	7 min	60	Pulvérisation à l'azote liquide

nent avec des tapis roulants sur lesquels sont disposés les produits à congeler comme cela est représenté figure 4. D'autres installations fonctionnent en discontinu pour des productions en quantité réduite. La consommation d'énergie se décompose entre énergie de réfrigération puis de congélation et de solidification du produit (fonction de la teneur en eau) et, dans certains cas, de cristallisation (cas des crèmes glacées).

● Congélation par contact avec une surface froide

Ce procédé utilise des plaques horizontales qui permettent la congélation de produits de forme régulière entre deux plaques refroidies. Depuis quelques années, des équipements à plaques verticales ou horizontales refroidies à l'ammoniac ou avec des saumures sont commercialisés.

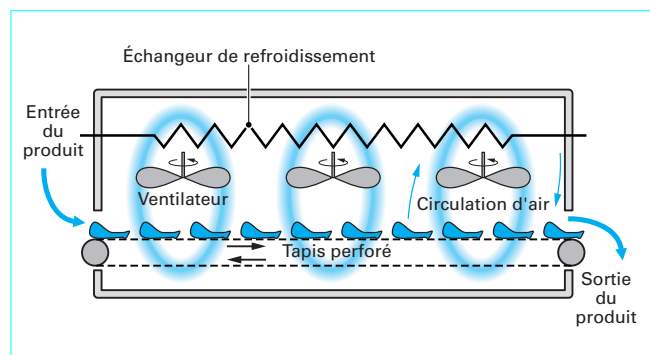


Figure 4 – Schéma d'un tunnel de congélation en continu

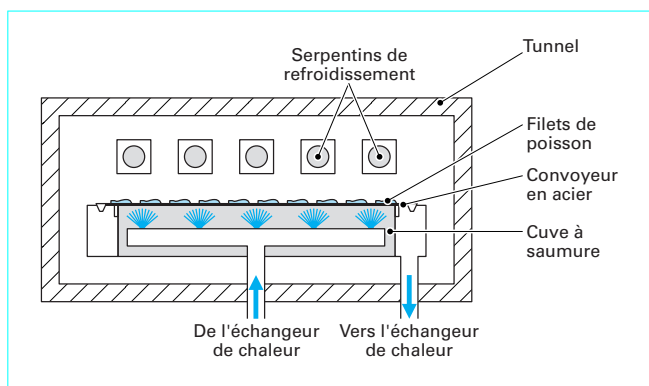


Figure 5 – Schéma d'un congélateur par contact à aspersion continue

● Congélation par immersion ou pulvérisation

Les produits à congeler sont mis en contact avec un médium de refroidissement (saumure de chlorure de calcium à -21°C , par exemple), dans un dispositif tel que celui de la figure 5. Certains fabricants ont mis au point des congélateurs à pulvérisation d'azote liquide.

● Congélation par lits fluidisés

Un gaz ou un liquide refroidis circulent en écoulement ascendant à travers une couche de produits solides. Si la vitesse de circulation du fluide est suffisante et les produits de dimension réduite, ceux-ci sont fluidisés, c'est-à-dire mis en mouvement de façon aléatoire tout en étant maintenus à l'intérieur du container. Cette technique est bien adaptée à la congélation de morceaux de fruits ou de légumes : elle permet d'obtenir de bon coefficient de transfert, un temps de congélation réduit et évite l'adhésion entre les produits. La manière la plus simple de réaliser ce dispositif est le *batch*, pour lequel le lit fluidisé s'établit dans une enceinte qui est remplie au début de l'opération et vidée lorsque les produits sont congelés. Il peut évoluer vers un fonctionnement en continu comme représenté sur la figure 6a avec un apport continu des produits à traiter et une extraction continue des produits à extraire. Ce dispositif particulier présente l'inconvénient d'un mauvais contrôle du temps de séjour des produits et des risques de médiocre qualité de la congélation. Les produits commerciaux actuels tendent donc vers des conceptions de lits fluidisés utilisant des convoyeurs à tapis comme cela est représenté figure 6b.

Le tableau 8 présente une comparaison des différents procédés de congélation à partir des critères suivants :

- capacité de congélation (en kg/h) de produits alimentaires à traiter ;
- besoins frigorifiques nécessaires à la congélation du produit et au refroidissement du dispositif.

1.5 Procédés de production et de stockage de glace hydrique

On distingue généralement la glace « opaque » obtenue à partir d'eau de source ou de ville qui n'a pas subi de traitement préalable et la glace « transparente » obtenue à partir d'eau déminéralisée. C'est cette dernière qui va être couramment produite pour les différents usages alimentaires. La glace hydrique peut prendre différentes formes : glace en blocs ou glace divisée (écailles, neige...).

Les applications courantes de la glace hydrique concernent la conservation des poissons, mollusques et crustacés (à l'exception des poissons, crustacés et mollusques vivants) qui doivent être

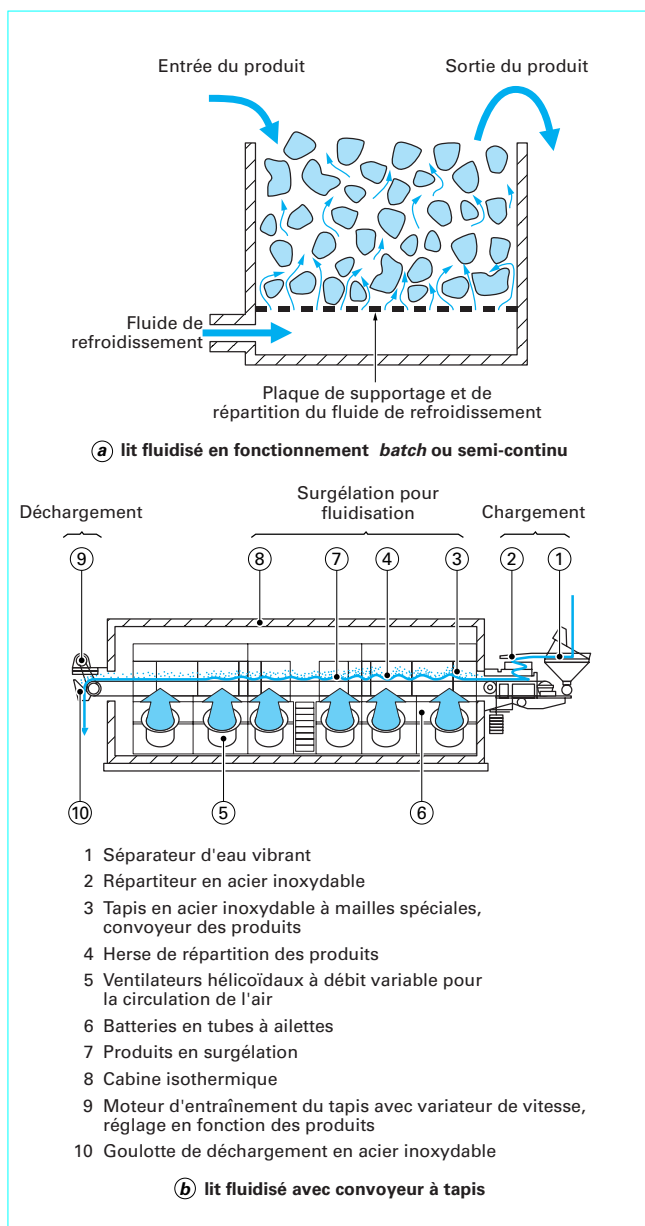


Figure 6 – Schéma de congélateur à lit fluidisé

conservés dans la glace fondante ou dans un milieu dont la température est comprise entre 0 et 2°C .

■ Les machines de fabrication de glace en blocs permettent la congélation de l'eau contenue dans des vases (appelés mouleaux) plongés dans un bain de saumure. Les grosses installations sont équipées d'un dispositif de remplissage des mouleaux, de congélation, d'un bac de démoulage rempli d'eau tiède favorisant le décollage des blocs, d'un système de basculement des mouleaux et d'un plan incliné permettant d'évacuer les blocs démoulés. La saumure utilisée est à base de chlorure de sodium et sa température est ajustée entre -10°C pour la glace opaque et -6°C pour la glace transparente ou cristal.

Tableau 8 – Différentes techniques de congélation rapide

Type de congélateur	Capacité de congélation (kg/h)	Besoins frigorifiques totaux (+ 5 °C / - 18 °C)
Congélateur par courant d'air froid	500 à 3 000	Poisson : 380 à 480 kJ/kg
		Viande : 340 à 450 kJ/kg
		Fruits et légumes : 420 à 450 kJ/kg
Congélateur par contact	500 à 1 000	Poisson : 340 à 430 kJ/kg
		Viande : 340 à 450 kJ/kg
		Fruits et légumes : 380 à 410 kJ/kg
Congélateur par immersion ou pulvérisation	1 000	Poisson : 350 à 400 kJ/kg (immersion dans une saumure)
		Viande : 300 à 390 kJ/kg
		Fruits et légumes : 390 à 410 kJ/kg
Congélateur par aspersion d'azote	1 000	1,2 kg d'azote par kg de produit

■ **Les machines produisant de la glace en écailles** doivent pouvoir fournir des écailles aussi grandes et aussi plates que possible, de façon à bien enrober et protéger les produits. En outre, les écailles obtenues seront sous-refroidies pour être sèches et glisser ainsi librement sans s'agglomérer. Elles seront exemptes d'arêtes vives pour ne pas abîmer les produits même les plus délicats. Différentes méthodes de fabrication existent.

● La figure 7 représente une **fabrique monobloc** de glace en écailles : elle se compose de l'appareil de production proprement dite (cylindre à double paroi à grande surface de congélation avec fraise de décolage de la glace en écailles). La glace est formée sur une épaisseur pouvant atteindre 3 mm sur la paroi interne du cylindre grâce à la vaporisation du fluide frigorigène dans la double paroi. La fraise, en mouvement de rotation sur son propre axe, permet la production d'écailles. La rotation du dispositif autour de l'axe central permet le déplacement régulier de la fraise sur le périmètre du cylindre. Ainsi, une telle unité de production peut fournir, quelques minutes après sa mise en service, une glace sèche et sous-refroidie, de façon continue.

● D'autres techniques de production de glace en écailles sont fréquemment utilisées. Elles sont basées sur le principe suivant : la **formation des plaques de glace a lieu à la surface d'un tambour** immergé presque entièrement dans un grand volume d'eau et rempli intérieurement de la saumure refroidissante ; une déformation de la partie supérieure du tambour permet de détacher les bandes de glace de la surface du tambour, ce qui les brise simultanément et donne les écailles désirées.

■ **Le stockage de la glace** pose généralement plus de difficultés que sa fabrication : il est donc important pour l'utilisateur final de faire une étude de rentabilité afin de déterminer s'il est vraiment indispensable de disposer d'une fabrique de glace avec local de stockage. En règle générale, la réalisation d'un local isotherme se révèle nécessaire dans tous les cas où la couverture des besoins de pointe oblige à disposer de grandes quantités de glace sur un court laps de temps.

Pour la conservation de glace sous-refroidie et sèche, par exemple sous forme d'écailles qui ne doivent pas s'agglomérer pour pouvoir être soutirées facilement, on peut utiliser des silos verticaux isolés et refroidis à l'intérieur desquels on maintient une température ambiante de -5 °C et pour lesquels la capacité de

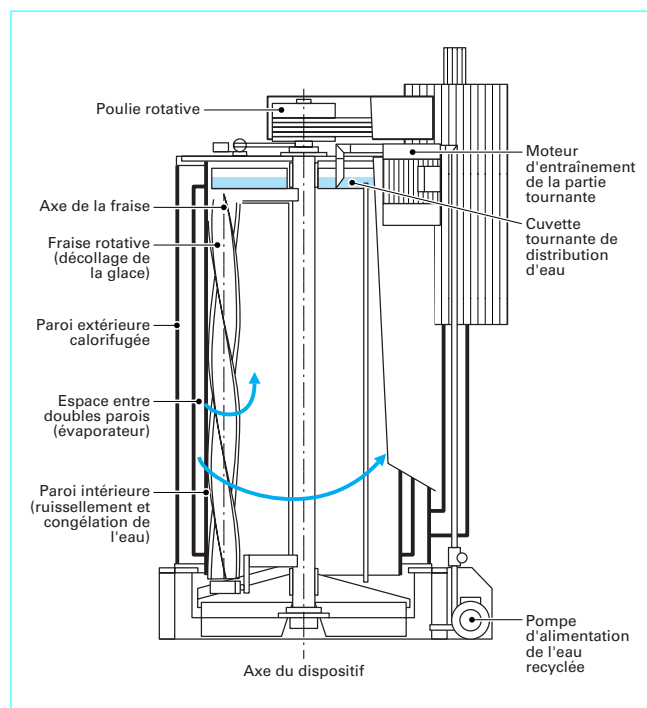


Figure 7 – Dispositif de production de glace en écailles utilisant une fraise

stockage peut atteindre 120 t. Une chaîne de brassage rotatif mise en mouvement par un dispositif mécanique permet de maintenir la glace divisée ; les silos de glace sont alors équipés, en partie haute, de générateurs de glace.

2. Procédés de réfrigération dans les industries de transformation

2.1 Généralités

L'application du froid dans les industries de transformation est rarement au cœur des procédés et son importance est généralement marginale bien que croissante. Par ailleurs, la diversité des applications et des procédés dans lesquels le froid s'applique rend difficile leur classification de façon structurée.

On peut classer toutefois, parmi les procédés utilisateurs de froid, des procédés génériques dont l'usage est largement répandu. Ce sont :

– la **production et le séchage d'air comprimé** : la réfrigération est l'un des moyens les plus courants – à côté du procédé par adsorption – pour assécher l'air en sortie de compresseur. La déshumidification de l'air est réalisée grâce à la condensation de la vapeur d'eau ;

– l'**extraction de substances par le dioxyde de carbone** (ou autres solvants) supercritique [7] : une transformation généralement requise pour précipiter les substances dissoutes dans le fluide supercritique est d'abaisser la pression et la température de ce dernier ;

— la **captation de polluants gazeux**, la **concentration d'effluents liquides** ou la **transformation de déchets solides** par des techniques décrites dans le paragraphe 4 traitant du froid et des équipements de récupération et de traitement des déchets.

Plus spécifiques à certaines industries, quelques procédés utilisent le froid mécanique ou le froid cryogénique. C'est le cas, par exemple :

- dans l'**industrie mécanique**, avec le traitement d'outils d'usinage par le froid pour accroître leur durée de vie ou des techniques courantes de fretage ;
- dans l'**industrie des plastiques**, avec le refroidissement des pièces après moulage ou extrusion ;
- dans l'**industrie des caoutchoucs**, avec les techniques d'ébarbage ou de découpe à froid.

2.2 Technique de séchage de l'air comprimé utilisant le froid

L'utilisation d'air comprimé est répandue dans la plupart des industries et trouve des applications pour des usages excessivement variés : que ce soit pour les pistolets à peinture, le soufflage de verre, l'alimentation de servomoteurs pour la régulation de procédés, l'apport d'énergie à des turbines..., la qualité de l'air comprimé est indispensable pour protéger le réseau pneumatique de la corrosion ou de la détérioration des joints, mais également pour assurer un fonctionnement sans incident du dispositif qu'il alimente.

Les polluants contenus dans l'air comprimé sont l'eau sous forme d'humidité, l'huile provenant de la lubrification des chambres de compression des compresseurs et les solides contenus dans l'air ambiant ou les tuyauteries.

La qualité de l'air comprimé est régie par une norme de classification dont on donne un extrait dans le tableau 9.

Tableau 9 – Différentes classes de qualité d'air comprimé d'après la norme ISO 8573-1 (1)

Classe	Point de rosée sous pression de 7 bar (°C)	Concentration d'huile (mg/m ³)	Granulométrie maximale des particules solides (µm)	Concentration maximale en particules solides (mg/m ³)
1	- 70	0,01	0,1	0,01
4	+ 3	1	5	1

(1) ISO 8573-1 : 2001 Air comprimé. Polluants et classes de pureté.

Pour assurer une qualité d'air comprimé supérieure à 3, la technique de condensation de l'humidité par procédé frigorifique est préférée à la technique par adsorption qui s'applique à des classes inférieures. La limite du procédé frigorifique est évidemment constituée par la température de 0 °C à partir de laquelle il y a formation de glace à la paroi et risque de colmatage du dispositif.

Les sécheurs frigorifiques fonctionnent suivant deux principes (figure 8) :

- les sécheurs à masse thermique (figure 8a) pour les équipements de puissance réduite qui permettent un stockage de froid pour assurer une qualité d'air constante malgré les variations de régime de l'air comprimé et les cycles marche-arrêt du compresseur frigorifique ;
- les sécheurs à détente directe pour des débits d'air comprimé stables (figure 8b).

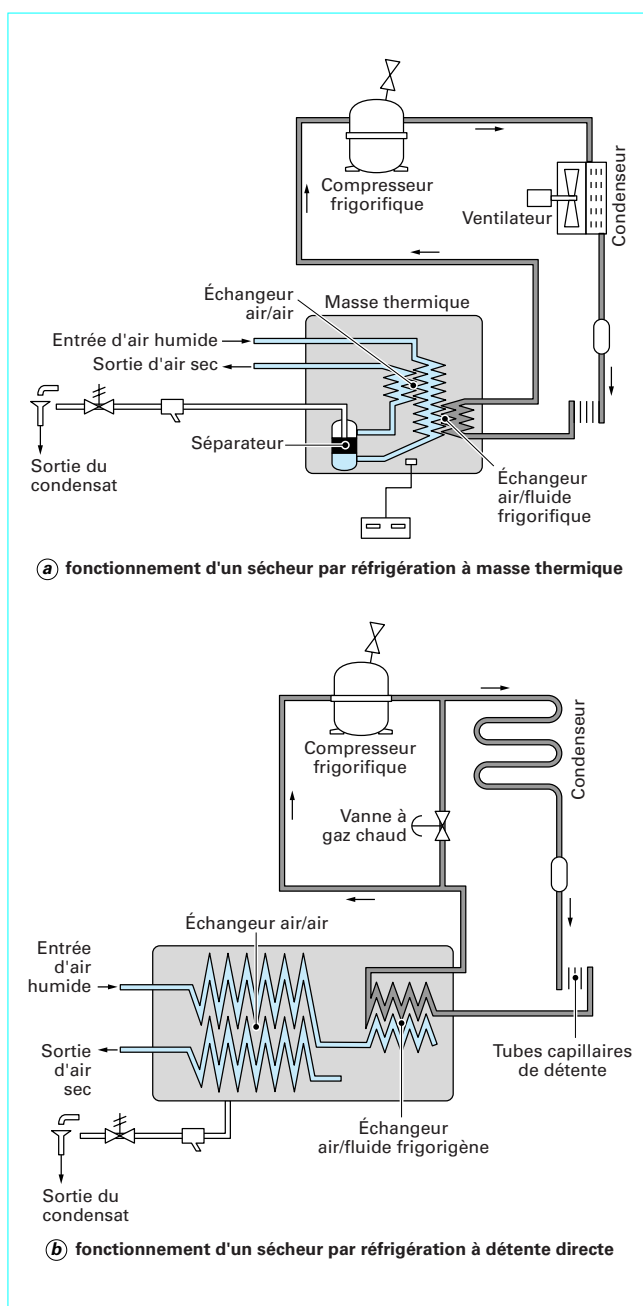


Figure 8 – Différents schémas de sécheur d'air comprimé utilisant une machine frigorifique (doc. CTA)

Dans ces deux techniques, l'air comprimé chaud et humide est prérefroidi et partiellement déshumidifié dans un échangeur air-air pour économiser la production frigorifique. L'air comprimé passe ensuite dans l'évaporateur où la température de l'air est abaissée au point de rosée requis. L'air comprimé et le condensat formé circulent dans un séparateur dans lequel l'eau est séparée de l'écoulement gazeux. L'air froid et sec est envoyé dans l'échangeur air-air pour être réchauffé avant d'être envoyé au procédé utilisateur.

2.3 Extraction de substances par fluides supercritiques

L'extraction de certaines substances (comme les huiles ou les résines) à partir de substrats solides est généralement réalisée par des techniques d'extraction à base de solvants organiques (hexane, benzène...) et de techniques de distillation pour séparer le solvant et le soluté. Ces techniques présentent certains inconvénients du fait de la nature des solvants utilisés qui sont généralement inflammables, toxiques pour certains et, pour la plupart, nocifs vis-à-vis de l'environnement.

Une technique alternative d'extraction repose sur l'utilisation de fluides supercritiques (en particulier le dioxyde de carbone (CO_2), mais aussi l'ammoniac, l'eau...) comme solvant [7]. Les fluides cités précédemment présentent d'excellentes propriétés solvantes lorsqu'ils sont à l'état supercritique.

Le cycle du solvant supercritique est représenté figure 9a dans un diagramme pression-température :

- le solvant sous forme gazeuse basse pression ① est refroidi puis condensé. La phase liquide ainsi obtenue est sous-refroidie ② dans un échangeur fonctionnant à basse température grâce à une machine frigorifique associée au dispositif ;
- cette phase liquide ② à une température proche de -20°C est comprimée jusqu'au point ③ grâce à une pompe à haute pression qui amène le fluide à une pression supérieure à la pression critique du fluide (pour le CO_2 , 73 bar) ;
- le solvant est alors réchauffé jusqu'au point ④ à une température supérieure à la température critique (31°C pour le CO_2). L'état correspondant au point ④ est alors supercritique ;
- la phase d'extraction – à proprement parler – débute au point ④ par une mise en contact entre le substrat chargé des substances à extraire et le solvant supercritique. Cela est réalisé par aspersion ou immersion du substrat par le fluide supercritique. Les substances extraites sont alors dissoutes dans le solvant. L'opération d'extraction produit un solvant chargé sous une phase supercritique ⑤) ;
- la séparation de ces substances dissoutes du solvant supercritique peut être ensuite réalisée par détente du fluide supercritique jusqu'à une pression inférieure à la pression critique. Le fluide ⑥ obtenu après détente qui se trouve alors à l'état gazeux est envoyé dans un dispositif de séparation. Ce dispositif assure la séparation mécanique de la phase gazeuse constituant le solvant et les phases liquides ou solides résiduelles constituées par les matières initialement dissoutes dans le fluide supercritique.

L'application de ces techniques d'extraction, qui est restée longtemps limitée, connaît aujourd'hui une évolution rapide et concerne une large diversité de secteurs industriels :

- dans le domaine agroalimentaire : extraction de café, de nicotine du tabac, d'épices, de graisse, avec du CO_2 supercritique ;
- dans la chimie : extraction d'huile et d'arômes ;
- dans l'industrie textile : remplacement du nettoyage à sec, utilisant du perchloroéthylène par un nettoyage avec CO_2 supercritique.

2.4 Application du froid dans les industries mécaniques

On peut citer trois applications spécifiques du froid cryogénique dans ce domaine :

- la **technique de fretage** qui consiste à assurer le rétreint d'une pièce métallique plongée dans un bain d'azote liquide à la pression atmosphérique (figure 10) ou en l'enveloppant avec de la glace carbonique sèche pour faciliter son insertion dans une autre pièce elle-même à la température ambiante. Lors de la remise en température de la pièce initialement refroidie, la dilatation de celle-ci permet un contact mécanique entre les deux pièces. Ce

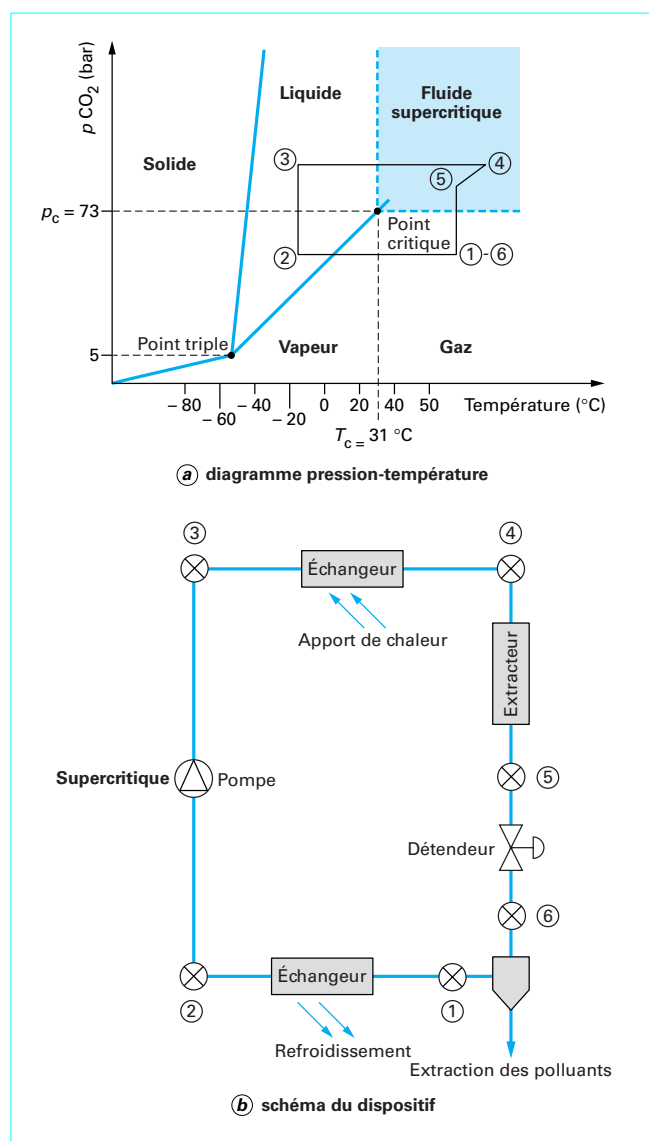


Figure 9 – Cycle du fluide supercritique CO_2 lors du processus d'extraction de substances à partir d'un substrat

type de technique est utilisé lorsqu'un contact mécanique ou thermique de bonne qualité est recherché ;

- le **trempeage d'outil en acier** dans de l'azote liquide pour permettre une durée de vie accrue : ce traitement thermique est réalisé dans un bain d'azote liquide pendant une dizaine d'heures puis les pièces mécaniques, après retour à l'ambiante, sont soumises à une température proche de 150°C pendant une heure. Le traitement permet la transformation de l'acier austénitique en acier martensitique, la basse température favorisant la formation d'agrégats de carbure de tungstène ou de chrome suivant la composition de l'acier [8]. Le traitement favorise l'uniformisation de structure du matériau, améliore la résistance à la traction de l'acier et permet un allongement significatif de la durée de vie des outils. Pour **homogénéiser la structure cristallographique des métaux**, des traitements thermiques par le froid cryogénique sont également réalisés sur des pièces mécaniques aussi diverses que :

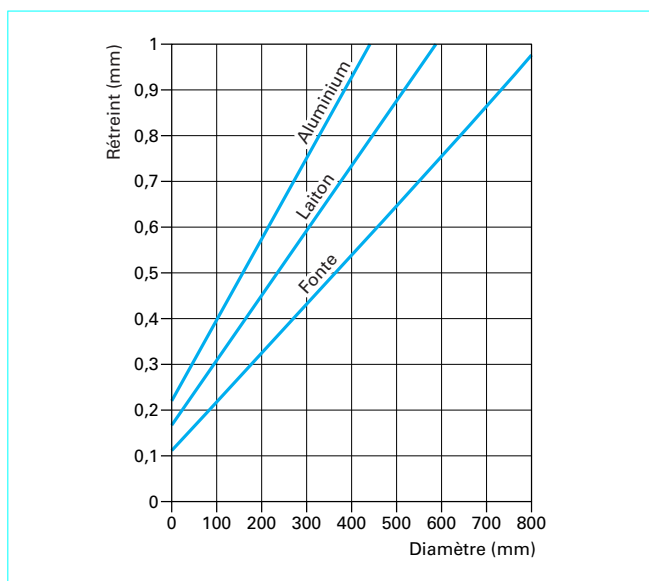


Figure 10 – Rétreint des métaux pour une chute de température de 100 K

- les têtes de cylindre en aluminium, les pistons, les segments pour certains moteurs afin d'éviter des altérations locales du matériau,
- les électrodes en cuivre pour la soudure par résistance afin de prolonger leur vie d'une durée qui égale jusqu'à dix fois celle des électrodes non traitées ;
- le **traitement de surface** par projection de billes de glace à basse température (refroidies à l'azote liquide) ou de billes de CO₂ à l'état solide (billes de très petites dimensions : < 100 µm) est utilisé dans certaines applications spécifiques telles que la maintenance de composants pour l'aéronautique. La projection de billes de glace ou de CO₂ permet le décapage des surfaces [13] et l'élimination de dépôts de diverses natures. Le mécanisme de décapage ne repose pas sur un effet d'abrasion mais sur un effet de dilatation différentielle du dépôt et de la paroi lors de l'impact de la bille. L'intérêt de cette technique réside dans une très bonne efficacité de décapage, aucune détérioration de la paroi par abrasion, et par une élimination aisée de l'eau ou du CO₂.

2.5 Application du froid dans les industries du caoutchouc

La température de transition vitreuse pour le caoutchouc est située entre -40 °C et -70 °C. Il peut donc être intéressant d'appliquer à des pièces en caoutchouc un traitement à basse température pour faciliter le travail de cette matière qui reste difficile à travailler à température ambiante.

Ainsi, le traitement cryogénique des pièces en caoutchouc est utilisé pour :

- l'**ébarbage de pièces moulées** : les bavures qui se forment en périphérie des pièces moulées deviennent cassantes à partir de la température de transition vitreuse. Après le refroidissement des pièces de caoutchouc à -50 °C, une grenaille de granules de 0,5 à 1 mm de diamètre en matière plastique est projetée sur celles-ci pour éliminer les bavures et éviter un travail manuel long et coûteux ;
- le **découpage de pièces par jet d'azote liquide** à très haute pression (4 000 bar) : l'intérêt du procédé, qui peut s'appliquer à d'autres matériaux (papier, plastique, voire béton et acier), est de

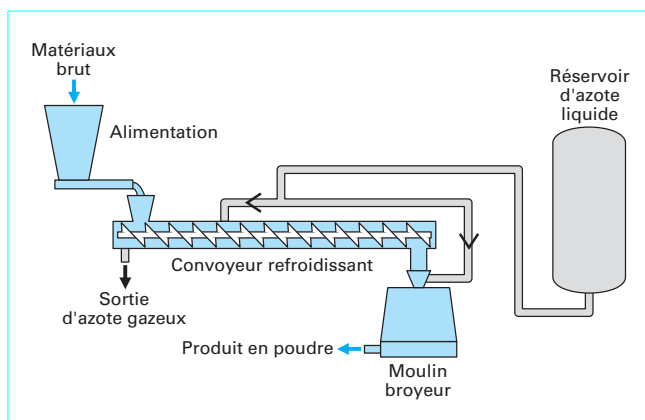


Figure 11 – Schéma simplifié d'un dispositif de cryobroyage

fragiliser grâce à la basse température le matériau et de faciliter la découpe. Par ailleurs, le procédé permet de réduire les pertes de matériau grâce à la minceur du faisceau cryogénique ;

- le **broyage de déchets** en caoutchouc sous forme de granules de faible dimension pour faciliter leur recyclage. Des granules d'un centimètre cube sont refroidis (figure 11) dans un cylindre horizontal muni d'une vis d'Archimède alimentée en azote liquide. Les granules refroidis à -50 °C, envoyés dans un broyeur classique, sont transformés en particules de 100 à 400 µm. Leur valorisation est alors possible dans différents procédés. La technique cryogénique est moins coûteuse en énergie que le traitement à chaud et les poudres obtenues sont généralement plus faciles à recycler.

2.6 Application du froid dans les industries des plastiques

La productivité des industries de la plasturgie est conditionnée par l'environnement de la fabrication dans lequel le froid tient un rôle de plus en plus important. En général, les matières plastiques obtenues par les différents procédés de synthèse sont livrées aux transformateurs sous forme de poudres ou de liquides. Leur transformation fait alors appel à différents procédés dont on rappelle le poids relatif dans la production totale de produits finis : extrusion (40 % du tonnage de produits finis), injection (22 %), soufflage (14 %), expansion-moussage (10 %), mise en œuvre de composites (6 %), calandrage et induction (4 %), thermoformage (4 %).

Ces différents procédés de transformation permettent l'élaboration de produits très divers à partir de thermoplastiques ou de thermodurcissables (tableau 10, p. 15).

La transformation des matières plastiques est consommatrice d'énergie mécanique et thermique. L'énergie mécanique se dégrade en chaleur qu'il est nécessaire d'évacuer : le refroidissement des dispositifs de transformation est donc essentiel pour assurer la productivité du processus et permettre l'obtention d'un produit de qualité. La plupart des procédés de transformation nécessitent un refroidissement généralement réalisé par convection forcée d'eau (figure 12).

■ Refroidissement des moules

Le temps de cycle est un élément déterminant dans le coût d'une pièce injectée. Il doit donc être réduit au minimum tout en conservant la qualité recherchée du produit. Un cycle d'injection-moulage ou d'injection-soufflage comprend :

- le temps de remplissage du moule ;
- le temps de refroidissement de la pièce ;
- le cycle à vide de la machine.

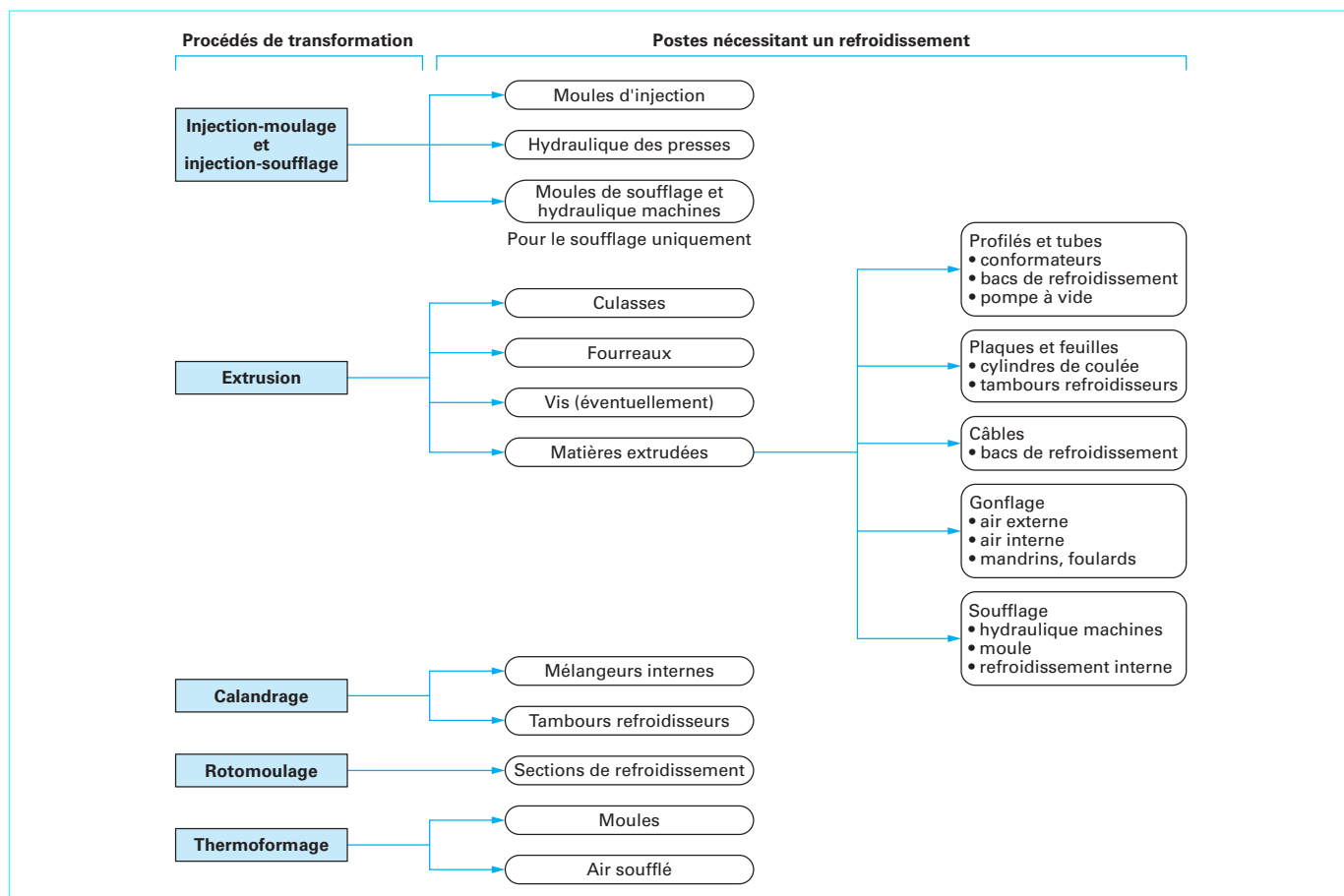


Figure 12 – Procédés de transformation et postes nécessitant un refroidissement

Le temps de refroidissement peut représenter plus de 50 % du temps de cycle et il est donc essentiel de l'optimiser. Plusieurs paramètres jouent un rôle important :

- le **type de matière plastique** qui détermine les températures d'injection et de moulage, souvent fort différentes suivant le matériau, ainsi que les chaleurs sensible et latente comme on peut l'apprécier sur les courbes enthalpiques de différentes matières plastiques représentées figure 13. La quantité de chaleur se calcule à partir de la différence d'enthalpie de la matière thermodurcissable entre son entrée dans le moule et le démoulage ;

- la **forme et la dimension de la pièce plastique** ainsi que la diffusivité thermique de celle-ci (entre 0,04 et 0,11 mm²/s suivant la température et la nature du matériau). Par exemple, le temps de refroidissement d'une plaque est proportionnel au carré de l'épaisseur et inversement proportionnel à la diffusivité thermique de celle-ci : ainsi, une pièce injectée en polypropylène de diffusivité moyenne 0,065 mm²/s nécessitera, pour un refroidissement de 250 °C à 60 °C avec un moule à 40 °C, sensiblement 3 s pour une épaisseur de 1 mm et plus de 5 min pour une épaisseur de 1 cm ;

- la **température du moule** : ce paramètre reste toutefois moins significatif puisque, si l'on reprend l'exemple précédent, la pièce de 1 cm d'épaisseur sera refroidie en 2 min avec un moule à 10 °C au lieu de 5 min pour un moule à 40 °C.

Les règles de dimensionnement des dispositifs de refroidissement des moules par convection forcée d'eau privilégient généralement une température d'eau inférieure de 15 °C par rapport à la température des moules : ainsi, si la température du moule évolue

entre 140 °C et 10 °C, la température du fluide de refroidissement (eau glycolée, généralement) varie entre 125 °C et – 5 °C.

Pour des pièces courantes et de faible épaisseur, l'augmentation de la cadence de production amène à privilégier la circulation d'eau glacée à une température proche de 10 °C. Pour les produits techniques et afin d'éviter une dégradation de la qualité (retrait, gauchissement, dégradation de la tenue mécanique et de l'état de surface ou de la transparence du produit), une optimisation de la température de l'eau au cours du cycle est nécessaire : cela est alors obtenu à l'aide de thermostats permettant l'ajustement de la température du fluide entre 5 °C et 125 °C.

■ Refroidissement des presses hydrauliques

Pour refroidir l'huile des presses hydrauliques et la maintenir à une température proche de 40 °C, on utilise généralement un échangeur huile/eau avec une eau à 15 °C. Les besoins de refroidissement de l'hydraulique peut représenter jusqu'à 65 % des besoins frigorifiques totaux pour les procédés d'injection. On estime la consommation frigorifique pour cette fonction à 0,4 kWh/kg de produit injecté.

■ Refroidissement des pièces extrudées

Le produit extrudé peut être refroidi par différentes techniques :

- immersion ou pulvérisation d'eau (fabrication de tubes ou câbles) ;
- contact avec des parois métalliques froides (profilés, plaques, feuilles) ;
- circulation d'air refroidi (gaine).

Tableau 10 – Principaux procédés de transformation des matières plastiques

Matières plastiques	Principaux procédés	Quelques exemples
Thermoplastiques	Injection-moulage	Poubelles, bouchons
	Extrusion-gonflage	Sacs
	Extrusion de tubes ou de plaques	Tubes PVC, fenêtres...
	Extrusion-soufflage	Bidons, bouteilles
	Injection-soufflage	Bouteilles d'eau
	Calandrage	Revêtement de sols
	Rotomoulage	Citernes
	Expansion	Plaques isolantes
	Thermoformage	Pots de yaourt
Thermodurcissables	Compression-moulage	Carrosseries
	Compression-transfert	Garnitures de freins
	Injection moulage	Disjoncteurs électriques
	Enroulement filamenteux	Cuves, citernes
	Moulage par contact	Grandes pièces : bateaux
	Projection au pistolet	Isolation thermique
	Coulée simple	Isolants électriques

Les techniques utilisées sont généralement des bacs à eau refroidis ou des conformateurs métalliques refroidis à l'eau. L'utilisation de groupes frigorifiques est généralement nécessaire : ainsi, on estime, pour la production de feuilles en polypropylène et leur refroidissement de 220 °C à 80 °C, la consommation frigorifique à 0,2 kWh/kg.

3. Procédés de réfrigération en génie chimique et en liquéfaction de gaz

3.1 Généralités

La réfrigération joue un rôle primordial dans le génie chimique car l'abaissement de la température, notamment au-dessous de la température ambiante, peut permettre la condensation des phases liquides, la solidification des fluides, la cristallisation de produits en solution, la maîtrise de réactions chimiques...

Par ailleurs, les procédés nécessitant l'utilisation de basses températures sont fort nombreux lorsque la production et la liquéfaction de gaz purifiés concernent des fluides dont la température critique est largement inférieure à la température ambiante comme cela est le cas pour les gaz de l'air et certains hydrocarbures légers (généralement avec des molécules contenant au plus 3 atomes de carbone).

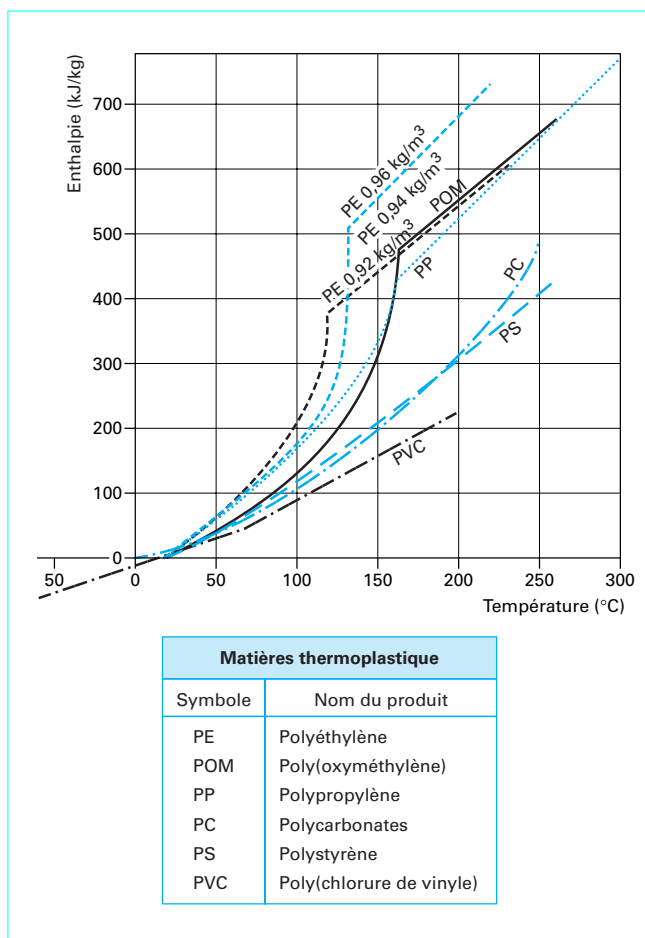


Figure 13 – Courbes enthalpiques pour différents matériaux polymères thermoplastiques

■ Contrairement aux autres applications industrielles, il est nécessaire de faire une distinction entre **deux modes d'utilisation des techniques de réfrigération**.

● Froid ou réfrigération en tant qu'utilité

Cette notion d'utilité, courante en génie chimique, caractérise les fluides (eau, air comprimé, azote...) ou les énergies (électricité, vapeur) nécessaires au bon fonctionnement de l'ensemble des ateliers d'une usine. Ces utilités sont généralement gérées par un service centralisé et ne sont pas spécifiques d'une activité de production particulière.

Exemples : ils sont fort nombreux et concernent une très large diversité d'industries et de procédés chimiques qu'il n'est pas possible de décrire de façon exhaustive. Citons :

- la réfrigération d'un lyophilisateur (cf. § 3.2.1) ;
- la réfrigération d'un cristalliseur (cf. § 3.2.2) ;
- la réfrigération d'un réacteur ;
- la réfrigération d'un dispositif de traitement d'effluent gazeux par condensation ou de traitement d'effluent liquide par congélation.

● Froid ou réfrigération intégrés au procédé de production

Cette notion est originale par rapport aux autres applications industrielles analysées jusqu'à maintenant. Contrairement à un froid-utilité, le circuit des fluides frigorifiques et les équipements

dans un système de réfrigération intégré ne peuvent pas être dissociés du circuit des fluides du procédé industriel. La conception du système de réfrigération et de production relève d'une ingénierie unique et leur exploitation est commune.

Exemples courants :

- liquéfaction des gaz naturels ;
- en pétrochimie, production par distillation d'hydrocarbures légers (tels que l'éthane et l'éthylène) ;
- séparation et liquéfaction des gaz de l'air comme l'azote, l'oxygène ou l'hydrogène.

■ Bien que reposant sur des composants (échangeurs, compresseurs et détendeurs) dont les fonctions sont identiques à celles de la réfrigération-utilité, la **technologie** est, la plupart du temps, très différente. En effet, le froid intégré fait appel à des niveaux de température (souvent inférieurs à 190 K), à des puissances thermiques (plusieurs dizaines, voire centaines de mégawatts) et des fluides frigorigènes (hydrocarbures, gaz de l'air) inusités dans les machines frigorifiques traditionnellement utilisées dans les autres applications industrielles.

3.2 Exemples de réfrigération-utilité en génie chimique

3.2.1 Refroidissement d'un lyophilisateur

Pour assurer le traitement d'un produit, un lyophilisateur procède en trois étapes :

- la congélation à une température inférieure à la température de solidification complète du produit. Le choix de la température, la cinétique de refroidissement, la nature du produit à traiter influent fortement sur le mécanisme de cristallisation. Cette phase est particulièrement sensible pour les produits organiques ;
- la dessiccation primaire qui repose sur la sublimation de l'eau obtenue par le maintien à proximité du produit d'une pression partielle de vapeur inférieure à la pression de saturation à la température du produit ;
- la dessiccation secondaire.

Pour assurer ces différentes phases de fonctionnement, un lyophilisateur comprend (figure 14) :

- une cuve connectée à un système à vide généralement équipé d'une pompe à palettes et d'une vanne d'isolation ;
- une ou plusieurs étagères sur lesquelles sont disposés les produits : dans l'épaisseur de ces étagères circule un fluide frigoporteur dont la température peut varier de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces étagères servent de congélateur pendant la phase initiale de traitement du produit puis, au moment de la dessiccation primaire, fournissent, grâce au fluide frigoporteur, la puissance thermique nécessaire au processus de sublimation ;
- un piège permettant d'abaisser la pression partielle de la cuve grâce à la basse température obtenue à l'aide d'un dispositif de production de froid. La capacité de piégeage est de l'ordre de 2 à $3\text{ kg/h}\cdot\text{m}^2$. Ce piège peut être alimenté directement par un fluide frigorigène ou par un fluide frigoporteur ;
- des dispositifs de production frigorifique pour l'alimentation du piège permettant des températures inférieures, dans certains cas, à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour le refroidissement du fluide frigoporteur circulant dans les étagères ;
- un dispositif de chauffage pour alimenter le fluide frigoporteur pendant les phases de dessiccation primaire et secondaire puisque la réaction de sublimation est endothermique et nécessite $2\,800\text{ kJ/kg}$ de glace sublimée.

L'intérêt du traitement par lyophilisation réside dans la reconstitution rapide du produit traité (conservation de la structure, de la saveur et des odeurs) et dans la stabilité du produit lyophilisé vis-à-vis des actions microbiennes, enzymatiques et chimiques. Par

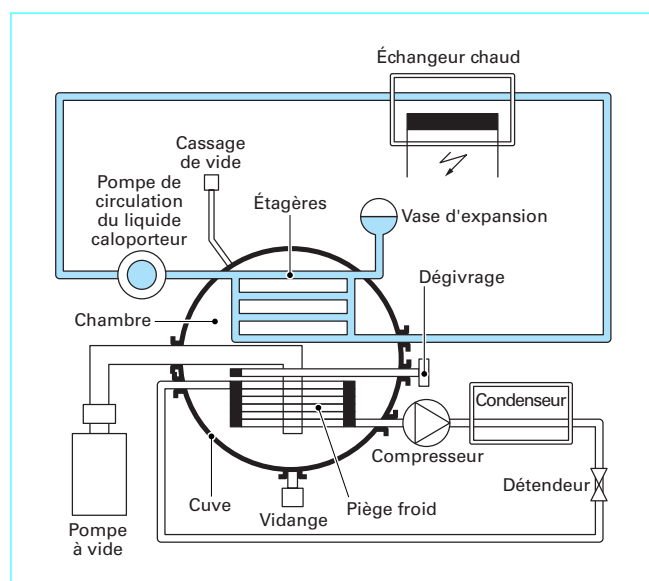


Figure 14 – Schéma d'un lyophilisateur

ailleurs, la conservation d'un produit lyophilisé ne réclame pas d'ambiance réfrigérée. Toutefois, cette technique est limitée à des produits de faible épaisseur (< 15 à 30 mm) ; elle nécessite des techniques d'emballage protégeant le produit de la lumière, de l'humidité et de l'oxygène et implique des coûts d'investissement et d'exploitation élevés.

3.2.2 Refroidissement d'un cristallisateur

Le processus de cristallisation peut être réalisé par le refroidissement de la solution à une température imposée par les diagrammes d'équilibre. Un schéma type de cristallisateur à refroidissement est représenté figure 15. Le dispositif comprend :

- un échangeur à tubes et calandre à l'intérieur duquel la solution est refroidie et où les cristaux se développent. Un fluide frigoporteur circule dans la calandre pour extraire la puissance thermique cédée par le processus de cristallisation qui intervient dans les tubes ;
- un cristallisateur qui reçoit une solution sursaturée issue de l'échangeur-refroidisseur. Il est dimensionné pour assurer le temps de séjour nécessaire à la croissance des cristaux. Le cristallisateur est équipé de chicanes pour séparer les particules de la solution : les cristaux formés sont séparés par gravité, collectés en partie inférieure du cristallisateur et repris par une pompe de circulation. La solution épurée de plus faible densité se retrouve en partie supérieure du dispositif et est soutirée.

Le taux de circulation à travers les tubes de l'échangeur doit être suffisamment élevé pour permettre de limiter la chute de température de la solution à une valeur inférieure à $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ et éviter une cristallisation précoce dans l'échangeur susceptible d'engendrer une obstruction partielle des tubes. On limite, par ailleurs, les écarts de température entre paroi et solution pour éviter la formation et le dépôt de cristaux sur la zone la plus froide du dispositif, c'est-à-dire la paroi interne des tubes.

Les cristallisateurs à tubes plastiques (figure 16) peuvent également être utilisés. Les tubes à l'intérieur desquels circule un fluide frigoporteur sont immergés dans une solution mise en mouvement grâce à des agitateurs. La précipitation des matières en solution se réalise sur la paroi externe des tubes : la flexibilité des tubes, mis

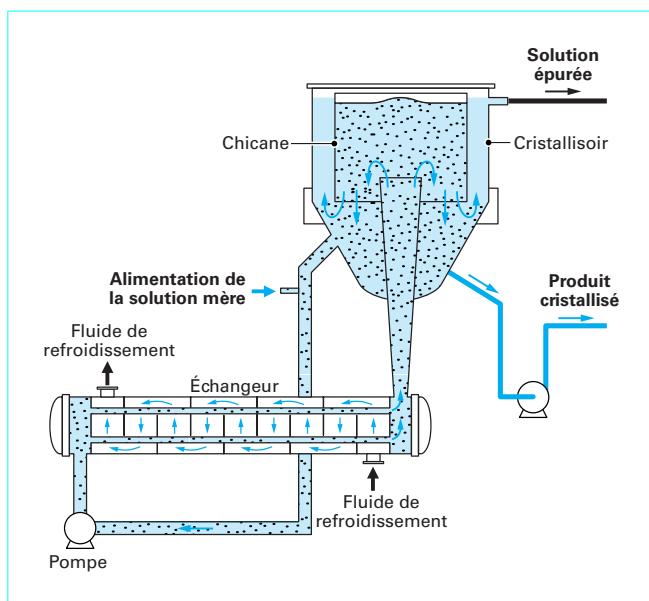


Figure 15 – Cristalliseur à refroidissement avec échangeur à tubes et calandre

en mouvement par la circulation de la solution, ainsi que la moindre adhérence des cristaux sur la paroi plastique (en comparaison d'une paroi métallique) permettent le décrochement des cristaux. Un tel cristalliseur autorise des écarts de température entre fluide frigoprotecteur et solution notablement plus élevés que la technique précédente.

Ces types d'équipement sont couramment employés lorsque les matériaux à séparer de la solution ne permettent pas l'utilisation des techniques traditionnelles de cristallisation :

- le cristalliseur sous vide ne peut être utilisé si la température de cristallisation est très basse et réclame un fonctionnement sous vide très poussé ;
- le cristalliseur par évaporation ne peut être utilisé si l'élévation de la température d'ébullition est excessive (écart ébullioscopique très élevé).

Exemples : on utilise ces types de cristalliseur :

- pour la séparation de chlorure de sodium à partir de solutions ;
- pour la séparation du carbonate et du chlorate de sodium à partir de solutions saturées en NaCl ;
- dans les complexes chimiques de production de potasse où le sel de Glauber (sulfate de sodium) est obtenu par précipitation de la solution mère à la température de -4°C ;
- pour l'obtention de la paraffine par refroidissement d'huile à une température comprise entre -18°C et -40°C (enthalpie de cristallisation : 145 kJ/kg) ;
- pour la séparation des huiles médicales ou des huiles de poisson obtenue par des processus similaires.

3.3 Exemples de réfrigération intégrée dans un procédé de production

Des procédés d'une importance majeure dans l'économie moderne utilisent les techniques de production de froid intégré au procédé de production. Ces procédés visent à la production de gaz purs contenus dans l'air, à l'épuration d'hydrocarbures légers, à la liquéfaction de gaz de l'air ou de gaz naturel.

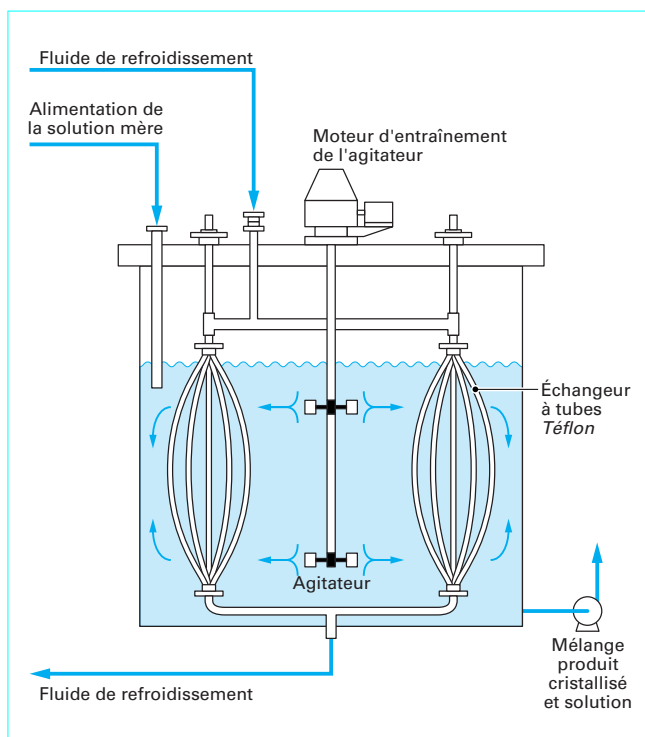


Figure 16 – Cristalliseur à refroidissement à tubes en plastique immergés

La purification des gaz de l'air et d'hydrocarbures est obtenue par le procédé traditionnel de distillation qui utilise des composants tels que des colonnes à distiller, des évaporateurs, des condenseurs. Le processus de distillation nécessite la présence des deux phases (liquide et vapeur) d'un mélange de gaz de l'air ou d'hydrocarbures légers : fonctionner à basse température est nécessaire pour réduire la pression de service de ces installations mais surtout pour assurer une température des mélanges inférieure à la valeur de la température critique comme indiqué sur la figure 17 : les gaz de l'air (hydrogène, néon, argon, krypton, azote, oxygène, dioxyde de carbone...) présentent tous des températures critiques faibles tout comme la plupart des hydrocarbures légers [méthane (CH_4), éthane (C_2H_6), éthylène (C_2H_4), acétylène (C_2H_2), propane (C_3H_8), propylène (C_3H_6)].

La liquéfaction des gaz de l'air ou des gaz hydrocarbures [GNL (gaz naturel liquéfié) ou GPL (gaz de pétrole liquéfié)] se justifie par la nécessité de stockage et de transport sur grande distance de ces produits. Pour des raisons comparables à celles évoquées précédemment, le processus de liquéfaction n'est réalisable qu'à de très basses températures.

Les particularités des procédés frigorifiques fonctionnant à très basse température résident dans le fort impact sur leurs performances énergétiques des irréversibilités de tous ordres et, tout particulièrement, de celles liées aux écarts de température entre fluides circulant dans les échangeurs. Ainsi, pour un procédé à compression, le travail de compression W associé à un échangeur transférant la quantité de chaleur Q avec un écart de température ΔT entre le fluide frigorigène de température T et un fluide extérieur peut être évalué à :

$$W = T_a Q \Delta T / T^2$$

avec T_a température ambiante (K).

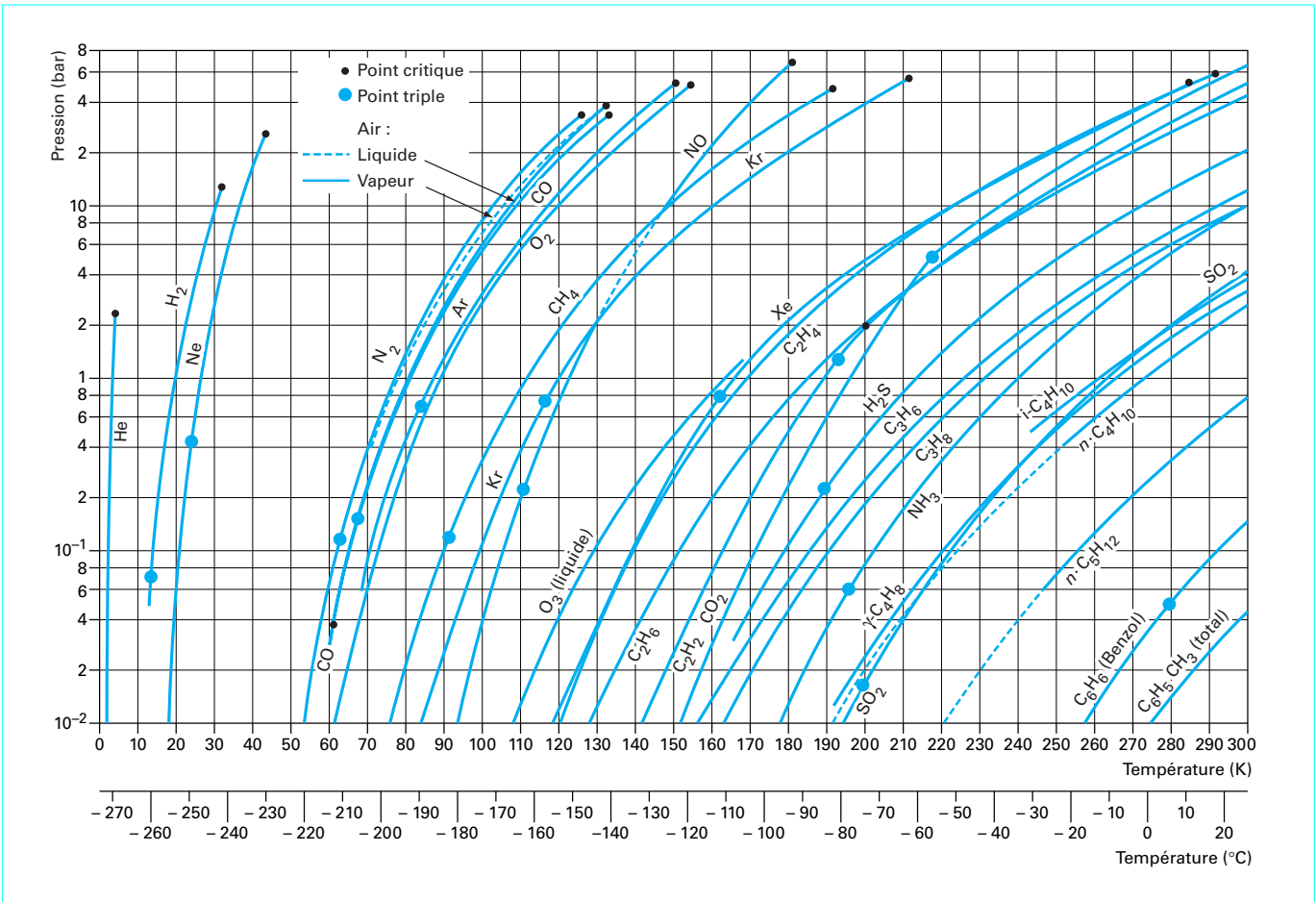


Figure 17 – Courbes d'équilibre des gaz de l'air et des hydrocarbures légers

Cette expression classique met en évidence :

- l'importance de la température absolue T du processus sur le travail de compression et le caractère critique en termes énergétiques des applications à basse température ;
- l'importance sur le travail de compression (c'est-à-dire le « coût » énergétique du cycle) de l'écart de température entre fluides que l'on cherchera à réduire aux valeurs les plus faibles possible, tout particulièrement pour les températures très basses que le procédé réclame.

Ces contraintes spécifiques des procédés à basses températures se traduisent par l'adoption de technologies particulières pour les échangeurs (évaporateur et condenseur) pour lesquelles sont privilégiées de très importantes surfaces spécifiques (surface d'échange rapportée au volume) : échangeur à plaques et ailettes (figure 18a), échangeurs bobinés (figure 18b) et des coefficients de transfert élevés grâce à l'utilisation de surfaces améliorées (ailettes discontinues, tubes à haute performance pour condenseur et évaporateur). On renvoie le lecteur aux articles sur les échangeurs de chaleur dans ce traité [9].

3.3.1 Cycle de liquéfaction du gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange de gaz hydrocarbures dont les usages sont nombreux dans les industries actuelles : combustibles

Tableau 11 – Composition molaire (en %) du gaz naturel issu de différents gisements				
Composé	Mer du Nord	Indonésie	Groningue (Pays-Bas)	Kansas (USA)
He			0,05	2
H ₂				0,01
N ₂	1,03	0,06	14,3	23,0
CH ₄	77,36	87,44	81,15	68,5
C ₂ H ₆	11,77	4,51	2,9	3,5
C ₃ H ₈	8,29	2,84	0,7	2,5
C ₄ +	1,19	2,21		
CO ₂ + H ₂ S	0,36	2,94	0,9	0,5

pour certains, source de matières premières pour d'autres. La composition du gaz naturel varie significativement d'un gisement à l'autre (tableau 11) mais contient majoritairement du méthane. Les unités de liquéfaction de gaz naturel [10] sont situées à proximité des gisements. À l'amont de ces unités, des installations de purifi-

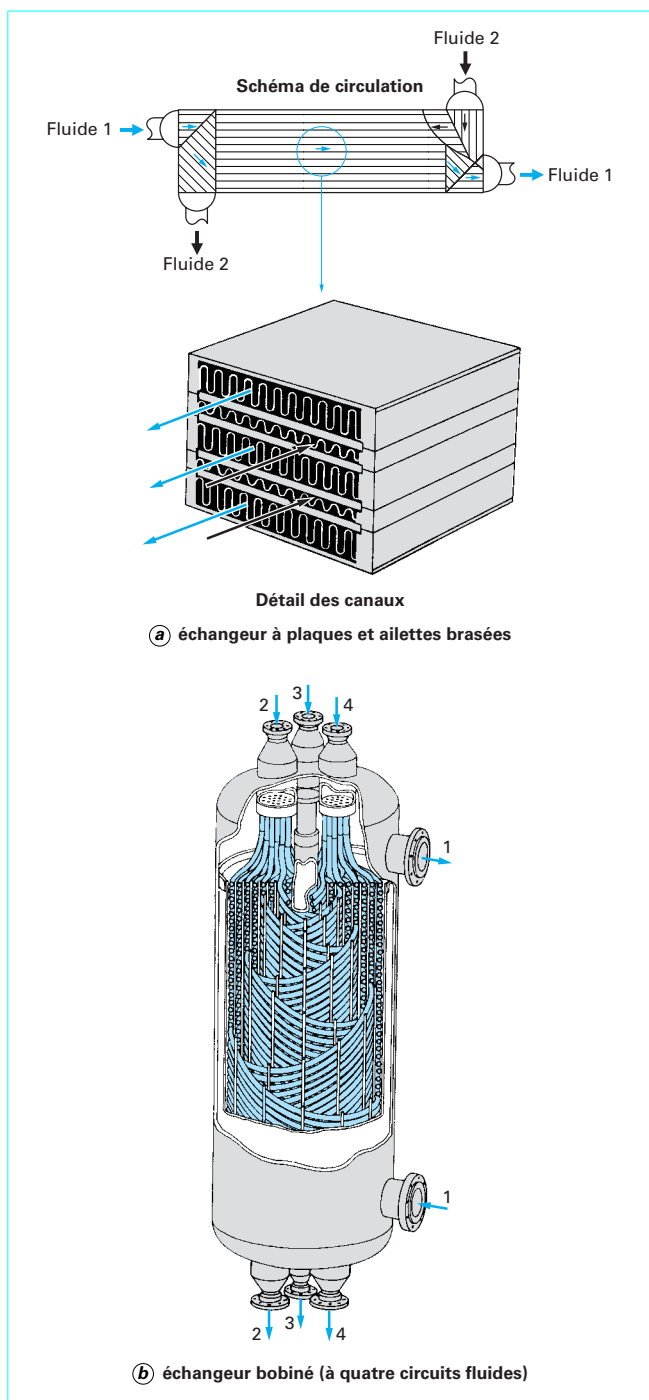


Figure 18 – Différentes technologies d'échangeur utilisées dans les procédés de liquéfaction à basse température

cation du gaz brut permettent l'élimination des constituants corrosifs, inertes ou susceptibles de se solidifier à basse température. Ces unités de liquéfaction constituent, du point de vue de l'investissement (en moyenne, 2 milliards d'euros) et de la consommation énergétique, le maillon le plus important de la chaîne de

traitement du gaz naturel. Le schéma des fluides d'une telle unité est représenté sur la figure 19 :

- le gaz naturel (point 1) issu du forage à une pression supérieure à 50 bar est traité pour éliminer les traces de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène dans une tour de lavage utilisant une solution à base de sulfinol ;
- un premier étage d'un groupe de production de froid (utilisant le propane comme fluide frigorigène) permet la séparation de l'eau contenue dans le gaz naturel. Un dispositif d'adsorption situé en aval permet de réduire la composition de l'eau à quelques ppm. Un deuxième étage d'un groupe de production de froid (au propane) refroidit le gaz à une température de 272 K (point 6) ;
- une colonne de distillation équipée d'un condenseur refroidi par le troisième étage du groupe de production de froid au propane (232 K, 1,12 bar) permet de séparer une partie des hydrocarbures, en particulier les plus lourds (point 7). Le mélange (7) issu de cette colonne est envoyé dans une seconde colonne à distiller dans laquelle les principaux composés (C_1 pour le méthane, C_2 pour l'éthane, C_3 pour le propane et les composés lourds désignés C_4) sont séparés (point 8) ;
- le gaz naturel (point 10) issu de la colonne de distillation est introduit à l'intérieur d'un échangeur de chaleur à tubes bobinés qui peut atteindre les dimensions très importantes (par exemple, longueur de la calandre : 27 m, diamètre de calandre : 4 m). Dans cet échangeur, le flux de gaz naturel initialement à la température de 239 K est refroidi à la température de 111,7 K (point 11) puis détendu à la pression atmosphérique. La détente du fluide permet alors une liquéfaction partielle et une production de fluide liquéfié à la pression atmosphérique ;
- le refroidissement du gaz naturel est assuré dans l'échangeur à tubes bobinés grâce à un mélange de fluides frigorigènes (C_1 , C_2 et C_3 soutirés au point 8) et de l'azote injecté au point 9 dans un cycle à compression à cascade intégrée : ce cycle frigorifique permet d'obtenir les températures d'évaporation très basses (110 K) nécessaires à la liquéfaction du gaz naturel grâce à un processus de séparation progressif des composés les plus légers du mélange de fluides frigorigènes, les condenseurs de cette machine de réfrigération à cascade intégrée sont refroidis tout d'abord par de l'eau de tour puis, pour les plus basses températures, par le propane issu des deuxième (266 K, 3,8 bar) et troisième (232 K, 1,14 bar) étages du groupe de réfrigération. Le cycle à cascade intégrée permet d'améliorer l'efficacité en réduisant les différences de température dans les échangeurs de chaleur et d'obtenir une plus grande souplesse de fonctionnement en permettant d'ajuster les compositions du mélange aux conditions de service de l'usine.

La figure 20 (page 21) permet de visualiser l'évolution de la température du gaz naturel de l'entrée dans l'unité de liquéfaction (point 1) à la sortie de l'échangeur (point 11) avant détente et liquéfaction :

- le groupe de production de froid à trois étages fonctionnant au propane permet, comme nous l'avons précédemment noté, le refroidissement successif à 290, 272 puis 239 K du gaz naturel ;
- le groupe à cascade intégrée permet ensuite en deux étages le refroidissement final du gaz naturel de 239 K à 175 K puis de 175 K à 111,7 K.

Les unités de liquéfaction de gaz naturel intègrent diverses innovations technologiques nécessaires à l'amélioration de l'efficacité énergétique du cycle de liquéfaction :

- l'équipement de l'unité de réfrigération à cascade intégrée de turbocompresseurs dans lesquels, côté turbine, le mélange est détendu de la haute à la basse pression et côté compresseur le mélange de vapeurs est comprimé. Dans les dernières années, les turbocompresseurs ont vu leur efficacité et leur fiabilité accrues alors que leurs capacités ont augmenté pour atteindre des valeurs supérieures à 100 MW ;
- les échangeurs de chaleur utilisés dans ces unités ont des conditions de service très sévères : des différences importantes de température entre l'entrée et la sortie, des températures très basses (100 K), des puissances thermiques très élevées (> 70 MW),

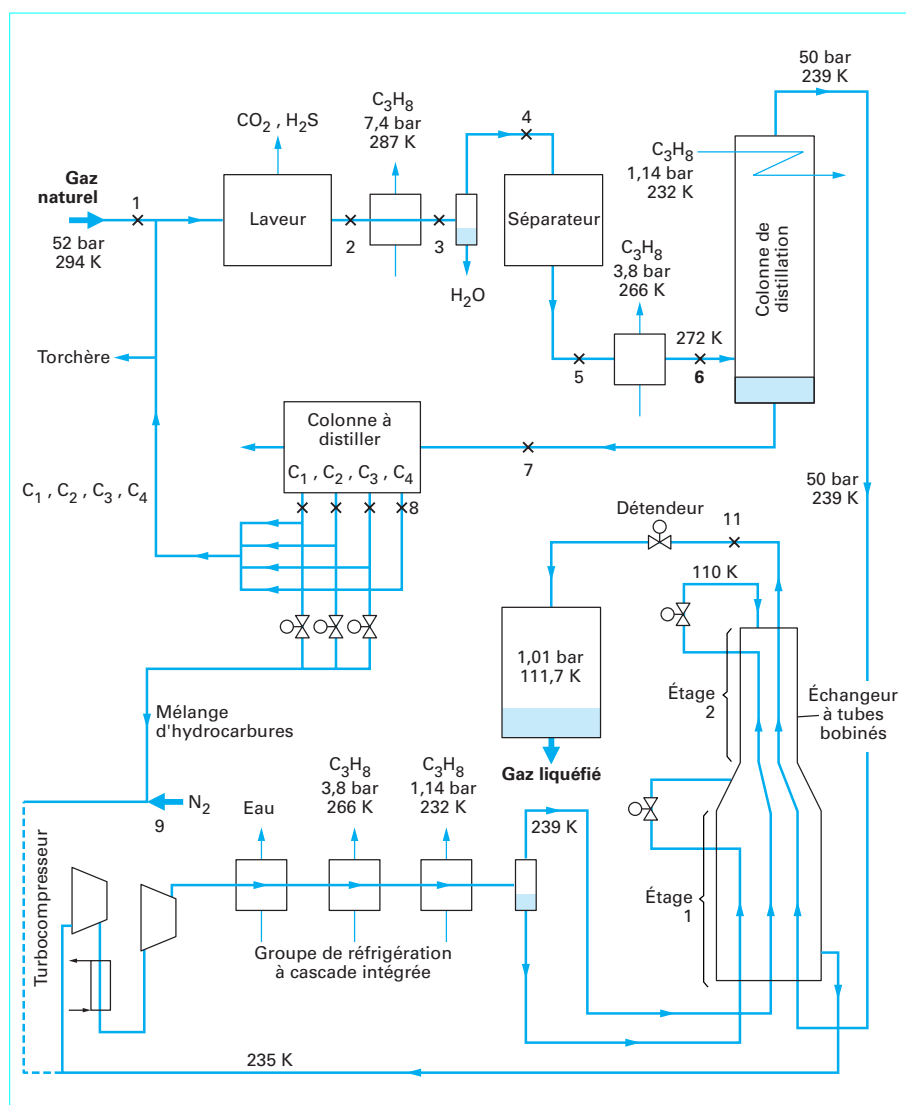


Figure 19 – Schéma d’une unité de liquéfaction de gaz naturel

des écarts de température entre fluides très faibles (< 5 K). Les échangeurs à tubes bobinés sont généralement préférés pour leur robustesse comme nous l'avons signalé précédemment.

Par ailleurs, divers procédés fonctionnant à basse température permettent, à partir du gaz naturel, la production d'azote ou d'hélium purifié lorsque le gisement de gaz présente ces composés en concentration suffisante.

3.3.2 Liquéfaction des gaz de l'air

Les processus de liquéfaction des gaz de l'air sont divers comme nous le verrons par la suite : ils ont pour objet, non seulement de faciliter le stockage des fluides et leur transport mais aussi de permettre, pour certaines applications, de produire du froid à basse température par évaporation de ceux-ci.

Les procédés mis en jeu (à la différence des procédés de liquéfaction du gaz naturel) utilisent généralement le fluide à liquéfier comme fluide frigorigène : en effet, celui-ci subit les différentes

transformations thermodynamiques nécessaires à la production frigorifique utilisée pour la liquéfaction d'une fraction du gaz [11].

Le procédé de liquéfaction comporte les phases suivantes :

- compression du gaz à liquéfier qui se trouve généralement dans des conditions initiales caractérisées par une température proche de la température ambiante et une pression proche de 1 bar ;
- refroidissement du gaz comprimé dans un échangeur refroidi par un fluide réfrigérant disponible (par exemple, l'air à la température ambiante). Le refroidissement du gaz est assuré par un échangeur-récupérateur (généralement de technologie à plaques et ailettes brasées) dans lequel circule le gaz de retour à très basse température, voire par un groupe de réfrigération complémentaire ;
- le gaz refroidi est alors détendu à travers un orifice par une transformation isenthalpique dite détente Joule-Thomson [11] [12] ;
- après détente, le fluide est à l'état d'un mélange de liquide et de vapeur : la phase liquide est alors séparée de la phase gazeuse dans un réservoir.

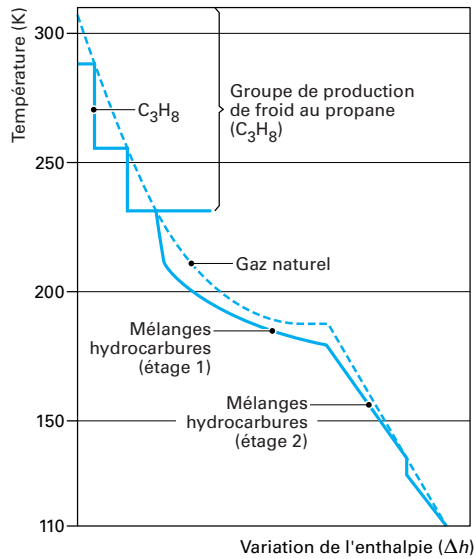


Figure 20 – Évolution des températures du gaz naturel dans une unité de liquéfaction

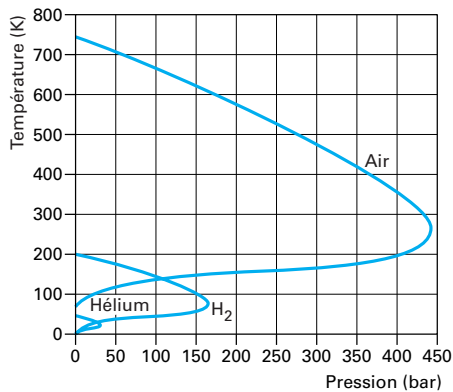
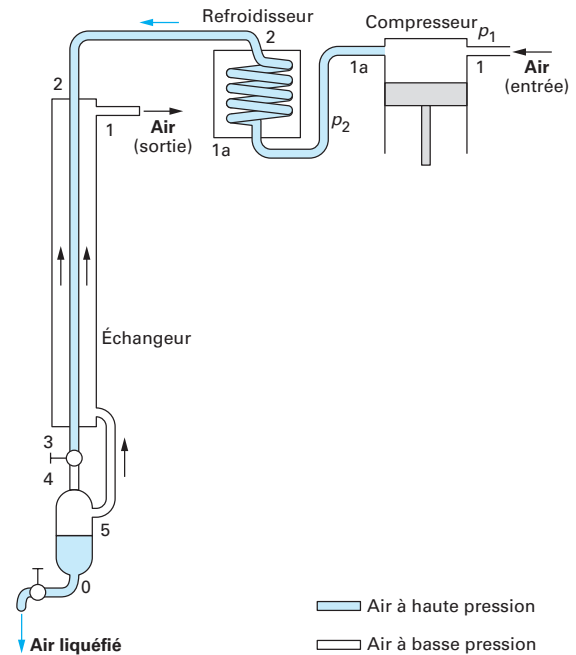


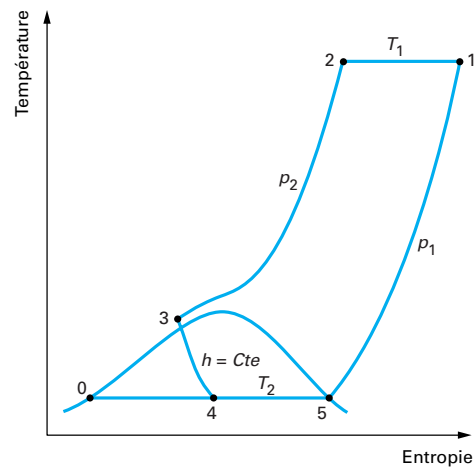
Figure 21 – Courbes d'inversion (air, H₂, He)

Pour réaliser le cycle de liquéfaction, il est nécessaire que la détente dite de Joule-Thomson du gaz assure un refroidissement de celui-ci. Or, comme le présentent les courbes d'inversion de la figure 21, la détente de Joule-Thomson peut, suivant la température et la pression du gaz :

- permettre le refroidissement du gaz : cela est réalisé lorsque la température et la pression caractérisant l'état sont situées à l'intérieur de la courbe d'inversion : par exemple, à 100 bar, l'air est refroidi lors d'une détente lorsque sa température se situe entre 130 K et 680 K. Par contre, pour l'hydrogène, la température requise est comprise entre 40 et 130 K ;
- n'avoir pas d'effet sur la température du gaz : c'est le cas lorsque les conditions de température et de pression se situent sur la courbe d'inversion ;
- permettre le chauffage du gaz : cela est réalisée pour des températures et pressions situées à l'extérieur de la courbe d'inver-



(a) schéma de circulation



$h = Cte$ détente isenthalpique

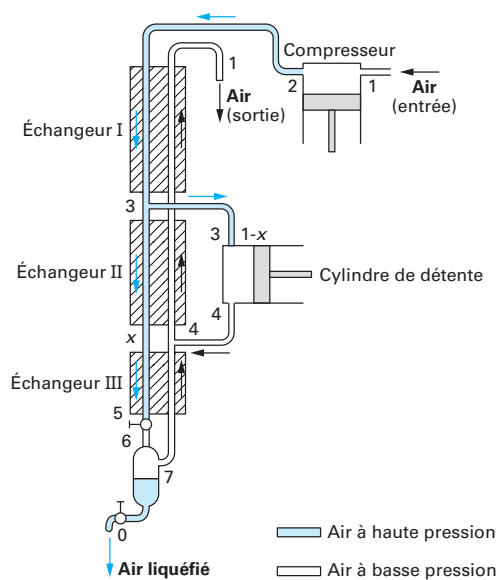
(b) diagramme température-entropie du cycle de liquéfaction

Figure 22 – Cycle d'un liquéfacteur simple de Linde – Diagramme entropique du gaz liquéfié

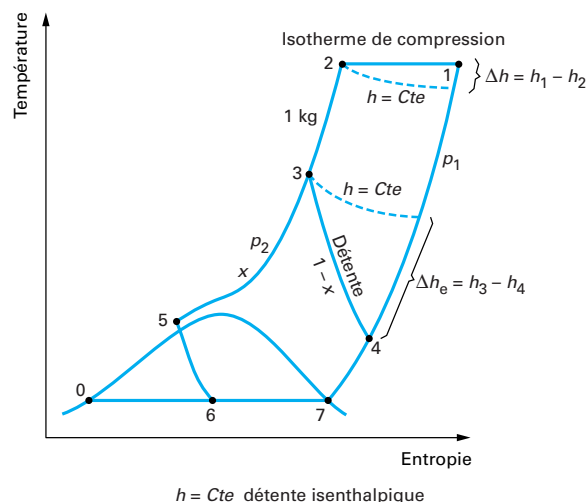
sion. Ainsi c'est le cas pour l'air, à 100 bar et à une température supérieure à 130 K.

Pour l'air, les cycles de liquéfaction les plus courants sont ceux de Linde (figure 22) et de Claude (figure 23) [12]. Ces deux cycles présentent des similitudes :

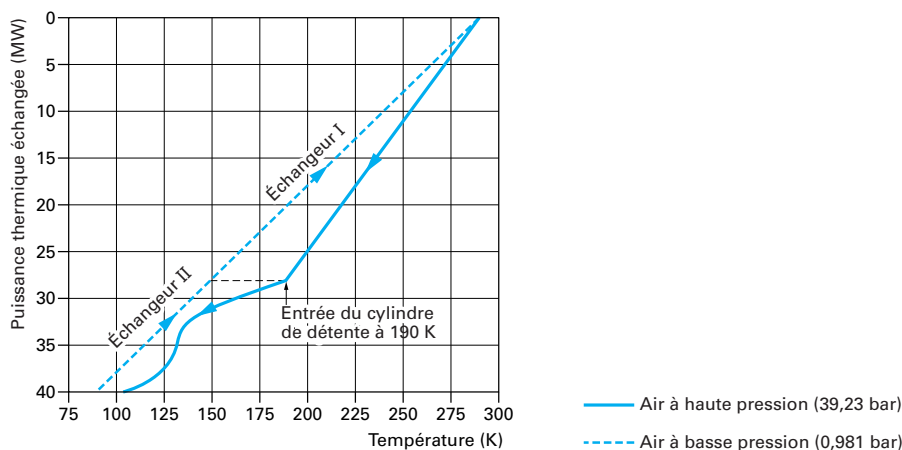
- dans ces deux cycles, le gaz à la pression atmosphérique (point 1) est comprimé (point 2) puis refroidi dans un échangeur



(a) schéma de circulation



(b) diagramme température-entropie du cycle de liquéfaction



(c) profil de température de l'air dans les échangeurs I et II du liquéfacteur

Figure 23 – Cycle d'un liquéfacteur de Claude - Diagramme entropique du gaz liquéfié – Courbe enthalpique du gaz

par l'air ambiant et l'eau d'une tour de refroidissement. Refroidi dans un échangeur à contre-courant jusqu'à de faibles valeurs de température (point 3 pour le cycle de Linde et 5 pour le cycle de Claude), le flux gazeux est détendu de façon isenthalpique (point 4 pour le cycle de Linde, 6 pour le cycle de Claude). Si les conditions précédemment décrites portant sur les courbes d'inversion sont respectées, la détente assure dans un premier temps le refroidissement complémentaire du gaz puis sa liquéfaction partielle. En sortie du réservoir, la phase gazeuse est réchauffée dans l'échan-

geur (ou la série d'échangeurs) pour retrouver des conditions thermodynamiques proches des conditions initiales du gaz avant compression ;

— dans le **cycle de Claude**, une fraction du débit gazeux $(1 - x)$ est détendue dans une turbine (transformation 3-4). L'autre fraction du débit gazeux x , après un refroidissement complémentaire (3-5) est détendue dans un orifice et partiellement liquéfiée après cette détente.

Tableau 12 – Performances des liquéfacteurs simples de Linde et de Claude pour de l'air
(conditions initiales : 294,4 K et 101,3 kPa)

Conditions opératoires	Liquéfacteur de Linde	Liquéfacteur de Claude (1)
	Pour les valeurs calculées, on considère des transformations idéales et $p_2 = 20$ MPa	Pour les valeurs calculées, on considère des transformations idéales et $p_2 = 5$ MPa, $x = 0,7$
Fraction de gaz liquéfié (y)	0,086	0,26
Travail théorique par unité masse de gaz (kJ/kg)	5 240	890
Travail effectivement observé sur des installations industrielles (kJ/kg)	10 320	3 580

(1) x représente la fraction du débit de gaz qui, une fois comprimé, transite dans le détendeur, la fraction $1 - x$ transitant dans la turbine (cela est explicité sur la figure **23b** et n'est valable que pour le cycle de Claude. Le cycle de Linde ne dispose pas de turbine).

Le liquide formé en aval du détendeur est soutiré en continu du réservoir : la fraction massique (y) de gaz comprimé liquéfié est évaluée aisément et sa valeur est donnée dans le tableau **12**.

Les performances d'un liquéfacteur sont dépendantes des paramètres de fonctionnement (pression et température après compression) et des efficacités des composants (échangeur et compresseur). Elles s'expriment essentiellement par deux termes :

- la fraction y de gaz liquéfié ;
- la consommation spécifique qui s'exprime par le travail de compression nécessaire à la liquéfaction d'une unité de masse de gaz. Dans le cycle de Claude, le travail de détente peut être valorisé soit en participant au travail de compression, soit par une contribution au travail nécessaire au fonctionnement d'auxiliaires (pompes, par exemple). Le cycle de Claude qui associe détente dans un orifice et détente adiabatique dans une turbine permet une réduction des irréversibilités du cycle. Les performances théoriques d'un tel cycle sont également données dans le tableau **12** et apparaissent notablement supérieures aux valeurs calculées pour le cycle théorique d'un liquéfacteur Linde.

On peut observer sur la figure **23** le profil de température du gaz en haute pression [de la sortie du compression (point 2) à l'entrée du détendeur (point 5)] ainsi que celui du gaz à basse pression [de la sortie du réservoir (point 7) à l'aspiration du compresseur (point 1)]. On peut en particulier noter, sur cette figure, les faibles écarts de température (5 K pour la valeur la plus faible) entre les deux fluides justifiés par la recherche d'une réduction de la puissance de compression. Cette contrainte impose, tout comme pour les procédés précédemment décrits, l'usage d'échangeurs à efficacité élevée tels que les échangeurs à ailettes brasées.

La liquéfaction de gaz tel que l'hydrogène [14] dont la courbe d'inversion se caractérise par des valeurs faibles de température implique une modification sensible des cycles de Claude ou de Linde : cette modification se traduit par l'adjonction, comme le présente la figure **24**, d'échangeurs-refroidisseurs à l'hélium qui permettent d'obtenir une condition de température et de pression à l'amont du dispositif de détente favorable au refroidissement du gaz lors de la détente Joule-Thomson.

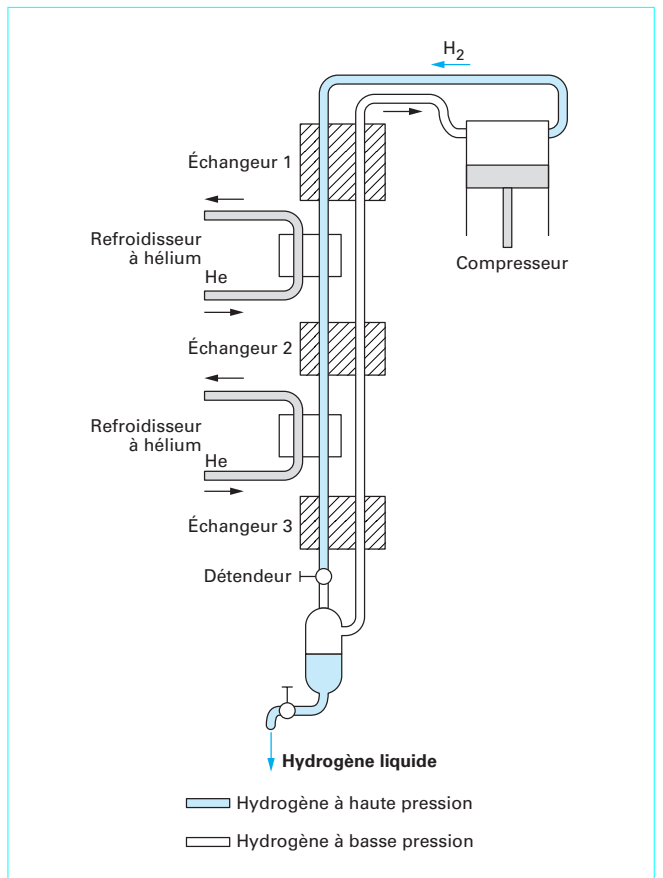


Figure 24 – Liquéfacteur d'hydrogène

3.3.3 Production de glace carbonique

Les principales caractéristiques de la glace carbonique sont une température de sublimation de -80°C à la pression atmosphérique avec une chaleur latente de 630 kJ/kg soit 960 kJ/L,

c'est-à-dire un effet de refroidissement très élevé par unité de volume. Par ailleurs, ce produit présente une action inhibitrice sur les denrées périssables et contribue à la formation de différents composés chimiques.

La glace carbonique est donc d'un emploi courant pour des applications très diverses :

- comme **source de froid** à une température proche de -80°C , pour les transports frigorifiques, les industries de transformation (fretage de pièces mécaniques, traitement thermique...), l'industrie chimique (piège à froid, concentration à froid), l'industrie alimentaire ;

- comme **source de gaz carbonique** pour l'inertage des réacteurs, pour la conservation de produits périssables, pour la fabrication de boissons gazeuses...

La production de glace carbonique est réalisée à partir de gaz carbonique liquéfié de très haute pureté : comme le représente la figure 25, le CO_2 liquide sous-refroidi provenant des réservoirs de stockage ① est prédétendu dans un réservoir ②. Il est ensuite injecté dans une presse ④ par une vanne automatique ⑩. La neige carbonique est formée dans la presse grâce à des vérins ⑤⑥. Les gaz formés dans la presse sont évacués par la vanne ⑧ vers le réservoir tampon ⑨. Ce réservoir recueille également les vapeurs issues de la prédétente.

La production frigorifique nécessaire à la congélation du CO_2 et à sa production sous forme de glace carbonique est fournie par la détente du CO_2 liquide à une pression inférieure à la pression du point triple ($5,2\text{ bar}$). La production d'une glace compacte et homogène est réalisée grâce aux presses hydrauliques. La recherche d'une densité élevée est justifiée par la réduction du volume des blocs, une réduction des pertes par sublimation se produisant en limitant la surface en contact avec le milieu extérieur.

3.3.4 Séparation et production des gaz purifiés de l'air ou d'hydrocarbures légers

L'une des applications du froid à basse température parmi les plus importantes est la séparation des gaz et la production de gaz purifiés :

- la plus grande partie de l'oxygène et de l'hydrogène purifié, le néon, l'argon, le krypton, le xénon sont obtenus à partir de l'air par des procédés de distillation [15]. Les techniques de séparation par membranes restent, à ce jour, limitées à des unités de production de petite capacité et à la production des gaz de pureté inférieure à celle obtenue par distillation ;

- ces techniques de séparation s'appliquent également à la séparation des hydrocarbures légers à partir du gaz naturel et dans les installations pétrochimiques : méthane, éthane, éthylène, propane et propylène [16].

Les procédés de séparation et de purification sont basés sur l'utilisation de colonnes à plateaux insérées dans un cycle de liquéfaction comparable au cycle de Joule-Thomson précédemment décrit. La figure 26 illustre un tel cycle pour la **production d'oxygène pur à partir d'air**. Une technique comparable peut être utilisée pour la production d'éthylène à partir d'une coupe d'hydrocarbures légers. Le mélange de gaz (air, mélanges d'hydrocarbures) est comprimé (points 1 et 2) à des pressions de $0,35\text{ MPa}$ pour le mélange d'hydrocarbures, $3\text{ à }6\text{ MPa}$ pour la production d'oxygène, $10\text{ à }20\text{ MPa}$ pour la production d'azote puis filtré (pour l'air, pour permettre l'élimination de l'eau et du dioxyde de carbone). Le mélange de gaz comprimés est refroidi (transformation points 2 et 3) dans un échangeur généralement de technologie à plaques et ailettes. Le mélange liquide ainsi obtenu est refroidit et se condense (transformation points 3 et 4) en cédant la puissance thermique nécessaire à l'ébullition du fluide contenu dans le bas de la colonne. La phase liquide ainsi obtenue est détendue dans une vanne de détente (points 4 et 5) : cette détente permet la vaporisation partielle du fluide à basse température (170 K pour l'éthylène).

Le mélange A alimente la colonne à distiller dans laquelle la séparation des différents composants est réalisée :

- en tête de colonne, les composés les plus légers sont soutirés : l'azote dans le cas de l'air, l'éthylène dans le cas de

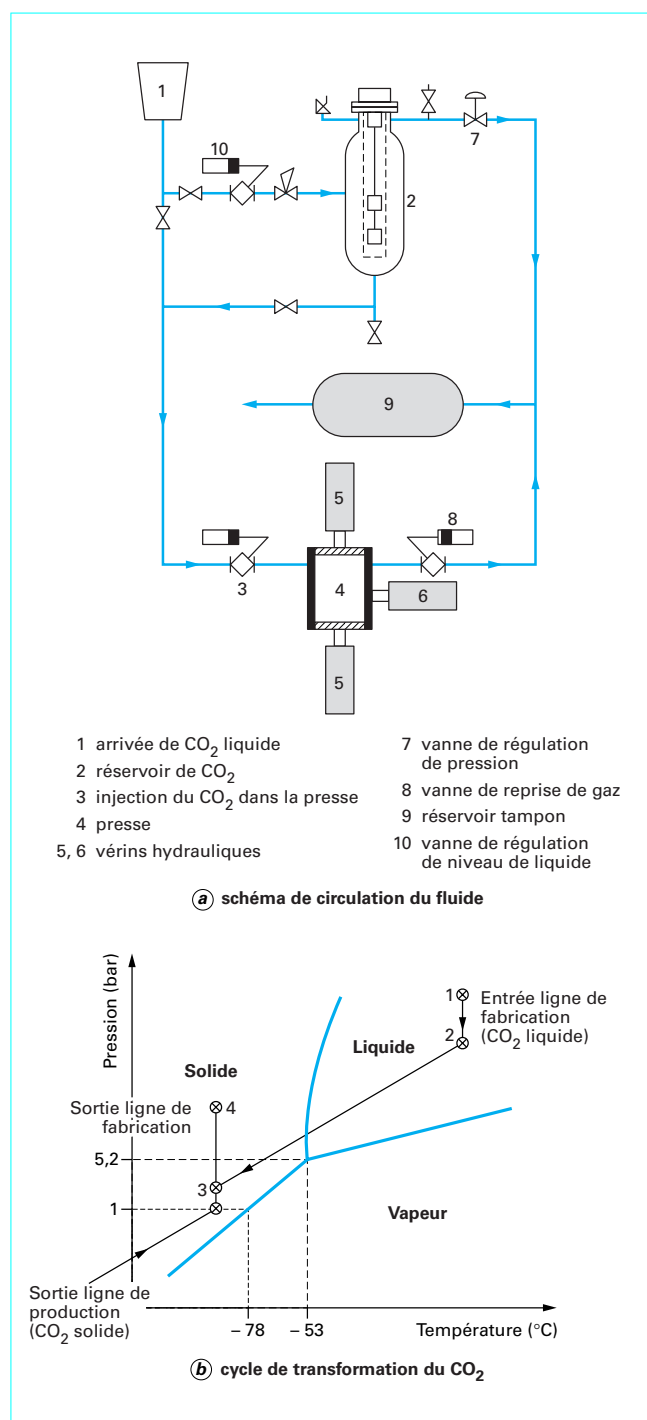


Figure 25 - Schéma de principe d'une ligne de fabrication de glace carbonique et cycle thermodynamique

mélanges d'hydrocarbures. Ces composés transitent dans un échangeur-économiseur (points 5 et 6) avant d'être envoyés vers le procédé utilisateur ou une unité de liquéfaction avant stockage ;

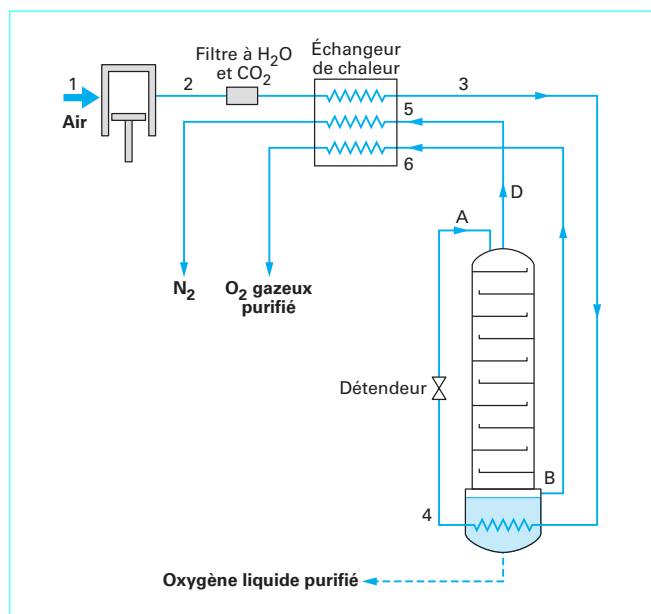


Figure 26 – Schéma de principe d'un séparateur de gaz de l'air par simple colonne

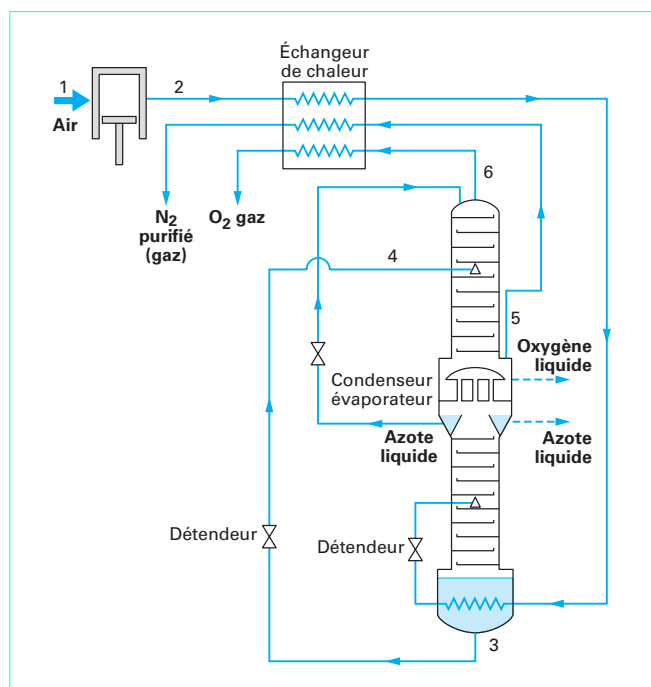


Figure 27 – Schéma de principe d'un séparateur de gaz de l'air à double colonne

— en bas de colonne B, les composés les plus lourds sont récupérés sous une forme liquide ou gazeuse.

Dans le cas de la production d'oxygène et d'azote, ce **procédé à simple colonne** permet d'obtenir un gaz oxygène très pur, mais

ne permet pas par contre la production d'azote avec une concentration molaire inférieure à 6 % en oxygène.

L'utilisation d'une double colonne (figure 27) est retenue pour permettre la **production d'azote purifié** : une première colonne travaillant à la pression de 0,6 MPa est alimentée par l'air comprimé (points 1 et 2) refroidi puis détendu. L'air enrichi sous forme liquide (concentrations molaires : 45 % d'oxygène, 55 % d'azote) est soutiré du rebouilleur (point 3) et détendu (points 4). Dans la seconde colonne travaillant à une pression inférieure (0,1 MPa), l'oxygène gazeux à haute pureté est soutiré en pied de colonne à basse pression (point 5), l'azote à haute pureté est soutiré en tête de colonne (point 6). Un échangeur/condenseur/évaporateur permet de condenser le reflux de la colonne haute pression, de générer le reflux de la colonne basse pression.

Dans ces différentes unités, l'un des composants les plus critiques est l'échangeur (récupérateur, évaporateur ou condenseur) : le développement d'échangeurs thermiques très performants (plaques et ailettes, tubes et calandre à tubes améliorés...) a permis d'accroître les performances de ces installations (cf. [9]).

4. Le froid dans les procédés de traitement des effluents

4.1 Généralités

De nombreux procédés industriels génèrent des rejets sous forme gazeuse ou liquide. Ces rejets peuvent avoir des effets nocifs sur l'environnement et sont, pour la plupart, concernés par des réglementations internationales, européennes et nationales qui visent à limiter leur émission et à favoriser les techniques de valorisation ou de destruction.

Les techniques frigorifiques – comme nous l'avons montré pour certaines applications dans les paragraphes précédents – contribuent à divers procédés de séparation :

- la condensation de vapeur permet de séparer des composés de volatilités différentes ;
- l'adsorption sur milieu solide est facilitée par de faibles niveaux de température ;
- la cristallisation ou la congélation (avec des solutions aqueuses en particulier) permet de séparer les solides en solution (sels, par exemple) de leur solution mère.

L'application, aux procédés de séparation, des techniques de réfrigération et des techniques cryogéniques se justifie lorsque :

- les polluants gazeux sont très volatils et que les normes d'émission à l'atmosphère imposent des valeurs de concentration qui se traduisent par des températures de rosée notablement inférieures à la température ambiante : c'est le cas des composés organiques volatils (COV) dont l'utilisation est très répandue, en particulier comme solvants dans la chimie, le textile, l'imprimerie, les peintures... ;
- les effluents liquides sont des solutions aqueuses dont la congélation partielle débute à des températures proches de 0 °C ;
- les effluents liquides sont constitués de matériaux en solution dont la solubilité, fortement décroissante avec la température, justifie l'abaissement de température de la solution.

Le développement industriel de ces techniques est récent et reste fortement dépendant des réglementations environnementales mises en place. Le durcissement prévisible de celles-ci permet d'envisager une application accrue de ces techniques qui concernent encore, à ce jour, un marché restreint.

4.2 Cryogénie et traitement des effluents gazeux chargés de COV

4.2.1 Généralités

Le procédé de captation des COV par condensation repose sur un principe simple qui découle de l'équilibre liquide/vapeur d'un mélange air/COV ou, plus fréquemment, azote gazeux/COV : la

pression de vapeur saturante du solvant à l'équilibre diminue quand la température s'abaisse. Lorsque la pression partielle devient supérieure à cette pression de saturation, il se produit alors la condensation d'une partie de la vapeur de solvant. Cette transformation est exothermique et nécessite le refroidissement du système. La captation des vapeurs organiques peut nécessiter un refroidissement au-dessous du point triple du solvant. Pour les températures inférieures à ce point triple, la vapeur est alors directement transformée en une phase solide.

Tableau 13 – Composition en COV (exprimée en g/m ³) d'un effluent saturé à différentes valeurs de température et de pression totale														
Température du mélange (°C)	40	20	0	- 20	- 40	- 60	- 80	- 100	- 120	- 140	- 160	- 180	- 200	- 220
Pression totale 1 bar														
Composés chlorés														
Trichloroéthylène	980	385	125	33	6,2	0,8	0,06	●	●	●	●	●	●	●
Chloroforme	2 339	1 026	438	122	30	5,5	●	●	●	●	●	●	●	●
Chloroéthylène					767	238	55	70	50	20	●	●	●	●
Chlorure de méthylène	2 824	1 264	530	162	43	8,5	1,2		●	●	●	●	●	●
Hydrocarbures														
Propylène							305				0,15		●	●
o-Xylène	88	28	7,3	1,4	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Toluène	295	109	33	8,3	1,53	0,19	0,01	●	●	●	●	●	●	●
Alcools														
1-Propanol	171	49	11	2	0,26	0,02			●	●	●	●	●	●
Isopropanol	340	103	25	4,7	0,64	0,06	●	●	●	●	●	●	●	●
Méthanol	463	170	52	13,5	2,66	0,38	0,03	●	●	●	●	●	●	●
Éthanol	314	110	32	6,6	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pression totale 10 bar														
Composés chlorés														
Trichloroéthylène	98	38	12,5	3,3	0,6	0,08		●	●	●	●	●	●	●
Chloroforme	233	102	39	12	3	0,6	●	●	●	●	●	●	●	●
Chloroéthylène	1 511	854	438	198	76	50	5,5		0,16					
Chlorure de méthylène	282	126	49	16,3	4,3	1,32	0,11		●	●	●	●	●	●
Hydrocarbures														
Propylène							30						●	●
o-Xylène	8,8	2,8	0,73	0,14	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Toluène	29	10,9	3,4	0,83	0,15			●	●	●	●	●	●	●
Alcools														
1-Propanol	17	4,93	1,14	0,2	0,03				●	●	●	●	●	●
Isopropanol	34	10,3	2,5	0,47	0,06		●	●	●	●	●	●	●	●
Méthanol	46,3	17	5,3	0,66	0,11	0,02		●	●	●	●	●	●	●
Éthanol	33	11	3	7,7	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
● Température inférieure à la température de congélation du composé.														

Plusieurs configurations dans l'emploi de ce procédé peuvent être envisagées :

- le procédé par condensation **assure à lui seul l'épuration des effluents** jusqu'aux normes de rejet admises (le mélange à traiter est alors généralement de l'azote gazeux et des solvants) : les éléments de production de froid (mécanique ou cryogénique) doivent être adaptés aux solvants à traiter. Ainsi les solvants volatils les plus courants requièrent un froid à basse température ($< -80\text{ }^{\circ}\text{C}$) que seuls les fluides cryogéniques, en particulier l'azote liquide, sont susceptibles de fournir ;

- le procédé par condensation **assure un prétraitement des effluents**. Le traitement final (jusqu'aux concentrations répondant aux normes de rejets) peut être de divers types :

- incinération pour les solvants courants (hors chlorés),
- adsorption pour les solvants chlorés, par exemple,
- séparation par techniques membranaires.

Dans cette configuration, une certaine latitude est conservée quant au niveau de température de traitement de l'effluent. En effet, l'optimisation du procédé (en coûts d'investissement et en coûts opératoires) pourra être réalisée en prenant comme paramètre cette température minimale de traitement : par exemple, une réduction du poste « production de froid » (pour la partie condensation) devra être compensée par un accroissement du poste de traitement final et *vice versa*.

Quelle que soit la configuration retenue, il est clair toutefois que le procédé par condensation possède des domaines d'application privilégiés :

- effluents présentant des concentrations élevées de COV (50 g/m^3 à $1\,000\text{ g/m}^3$, voire plus) ;
- effluents présentant des concentrations moyennes (10 à 50 g/m^3) et débit d'effluent faible ($< 1\,000\text{ m}^3/\text{h}$) ;
- les effluents chargés de composés difficilement incinérables (halogénés, hydrocarbures) ;
- effluents chargés de composés à très forte valeur ajoutée qu'il est économiquement intéressant de récupérer.

Le tableau 13 donne, pour quelques solvants courants, l'évaluation des concentrations maximales dans un mélange gazeux en fonction de la température de ce mélange (pour une pression totale de 1 bar et de 10 bar). Les zones marquées d'un rond bleu correspondent aux températures inférieures à la température de congélation du composé.

Ce tableau met en évidence plusieurs points importants :

- **une très large disparité des températures de refroidissement** nécessaires pour atteindre, lors du traitement des effluents, les valeurs de 150 mg/m^3 : ainsi, pour le chlorure de méthylène, cette valeur est proche de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pour mémoire, la valeur réglementaire de rejet pour ce produit est de 20 mg/m^3) ; pour le toluène, cette valeur est proche de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$; pour le propylène, cette valeur est proche de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- **une forte dépendance de ces températures avec le niveau de pression** auquel se produit le traitement de l'effluent : augmenter le niveau de pression permet d'augmenter de façon très substantielle la valeur de cette température minimale : ainsi pour le chlorure de méthylène, le traitement à 1 bar nécessite une température minimale (pour 150 mg/m^3) proche de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. À 10 bar, cette température passe à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- **une large disparité des valeurs de température de congélation** entre les différents composés (y compris l'eau) susceptibles d'être contenus dans les effluents : par exemple, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour l'eau ; $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le chlorure de méthylène. Le problème de cristallisation des solvants (dans le cas de mélange) est donc à prendre en compte ;

- dans de nombreux cas, **une proximité des températures nécessaires à l'obtention des normes et des températures de congélation** : dans certains cas, les concentrations requises par les normes ne peuvent être obtenues qu'au-dessous du point de congélation du solvant considéré. Ces remarques mettent à nouveau en évidence les risques et, dans certains cas, la nécessité de cristallisation des solvants pour atteindre les conditions de rejets requises par la réglementation.

4.2.2 Schéma de principe

Le procédé de traitement par condensation repose généralement sur l'utilisation de condenseurs à contact indirect (c'est-à-dire de condenseurs à l'intérieur desquels le gaz à traiter et le fluide frigoporteur sont séparés par une paroi d'échange) qui peuvent être disposés en trois étages (figure 28) :

- un premier étage est constitué d'un **condenseur refroidi par de l'air ambiant ou de l'eau industrielle**. Il permet la séparation des composés les plus lourds et les plus concentrés. Cet étage ne sera présent dans le procédé que si la température de rosée de l'un des constituants est supérieure à la température ambiante ou à la température de l'eau de refroidissement disponible. Il sera également nécessaire pour des effluents à très fort niveau d'humidité ; ce condenseur peut également être à contact direct ;

- un deuxième étage est constitué d'un **condenseur refroidi par de l'eau glycolée, une saumure glacée** issue d'un groupe de réfrigération mécanique ou du **gaz refroidi** issu du condenseur cryogénique. La température du fluide frigoporteur peut se situer entre $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. La fonction principale de cet étage est l'élimination de l'humidité contenue dans l'effluent gazeux et une première séparation des solvants légers ;

- le troisième étage est constitué d'un **condenseur cryogénique** alimenté généralement par de l'azote liquide. Il assure la séparation du solvant d'un effluent gazeux peu chargé et doit permettre en sortie l'obtention de concentrations conformes aux réglementations.

Dans le cas d'un procédé utilisant uniquement la condensation pour assurer la séparation des solvants, les étages 2 et 3 sont indispensables, l'étage 1 étant installé dans le cas d'effluents présentant de très fortes concentrations en solvants peu volatils ou très chargés en humidité. Dans le cas d'un procédé mixte utilisant la condensation pour une première séparation des COV, l'étage 2 est indispensable, l'étage 3 est abandonné au profit d'un dispositif de traitement par absorption ou incinération.

Dans le dispositif décrit figure 28, la mise en circulation de l'effluent est réalisée par un ventilateur et le niveau de pression de l'effluent est proche de la pression atmosphérique. Comme nous l'avons signalé précédemment, il peut être avantageux, pour éviter l'utilisation de très basses températures, de comprimer les effluents gazeux avant passage dans les étages de condensation. Un tel procédé reste toutefois peu utilisé, compte tenu des coûts élevés d'investissement et de fonctionnement.

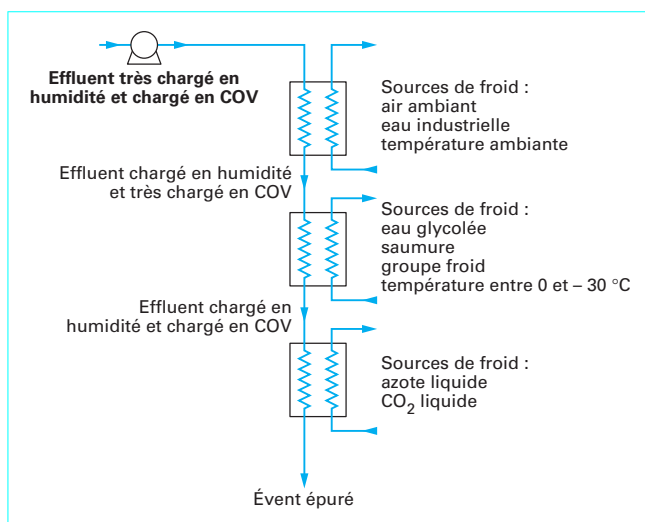


Figure 28 – Schéma de principe d'un dispositif de traitement d'effluents par condensation

Les difficultés rencontrées lors de l'utilisation du procédé par condensation sont inhérentes aux deux points suivants :

- l'utilisation de basses températures qui génère, notamment, la formation de givre et de cristaux de COV sur les parois des condenseurs ;
- les fortes variations des paramètres de fonctionnement au cours du temps tels que concentrations et débit de l'effluent.

Pour contrer les effets du givre et de la cristallisation, on choisit généralement d'installer des condenseurs en double et en parallèle. Un fonctionnement continu peut alors être obtenu en basculant le débit d'effluent sur le deuxième condenseur lorsque la perte de pression mesurée sur le premier condenseur devient excessive suite à la formation d'une couche de givre à la paroi. Le dégivrage du condenseur ainsi neutralisé peut alors être réalisé.

Pour limiter les effets néfastes des variations de débit et de concentration à l'entrée de l'unité de traitement des effluents, différentes méthodes peuvent être adoptées :

- l'injection, à l'entrée de l'étage 2, des gaz épurés ou d'azote à l'état gazeux permet un meilleur contrôle du débit de circulation de l'effluent ;
- l'adjonction d'un étage d'adsorption en amont des condenseurs permet d'amortir les fluctuations de concentration. Lors d'une pointe de concentration, les solvants sont partiellement piégés par l'adsorbant puis condensés dans les étages suivants. Dans une phase ultérieure de fonctionnement correspondant à de faibles valeurs de concentration, les solvants piégés sont désorbés et condensés dans les étages 2 et 3.

Pour un traitement complet de l'effluent chargé de COV, le passage à de basses températures ($< -80\text{ }^{\circ}\text{C}$) est impératif et suppose l'utilisation de fluide cryogénique (N_2 ou CO_2) si l'on retient un traitement à la pression atmosphérique. Dès à présent, différents équipements ont été installés dans différentes industries, en particulier celles de la chimie fine et de la pharmacie.

Les valeurs de concentrations en sortie d'équipement peuvent atteindre 150 mg/m^3 (valeurs réglementaires imposées par les directives européennes pour un grand nombre de COV) si les composants (condenseurs et séparateurs) sont particulièrement bien étudiés.

4.3 Froid et traitement des effluents liquides

4.3.1 Généralités

Les deux mécanismes susceptibles d'être utilisés pour le traitement d'effluents liquides sont la cristallisation et la congélation. Ces deux mécanismes, pour lesquels l'application de techniques frigorifiques peut être indispensable, présentent, comme nous l'avons précisé dans l'article [BE 9 755], certaines similitudes tant dans la physique du phénomène que dans les équipements techniques utilisés. Toutefois, les fonctions qui peuvent conduire à la cristallisation et à la congélation sont sensiblement distinctes :

- la **cristallisation** permet de précipiter – en particulier, par abaissement de la température – certains sels en solution dans le mélange aqueux. La séparation des sels précipités et de la solution mère mène à la production de deux sous-produits : les sels précipités éventuellement valorisables et la solution mère appauvrie mais non totalement épurée des solides en solution. Cette solution appauvrie ne peut être que difficilement valorisée ;
- la **congélation** permet la formation de cristaux de glace d'eau épurée. La séparation des cristaux et de la solution mère permet la production d'eau épurée après lavage et fusion et d'une solution concentrée en sel dissous. Cette solution est alors susceptible de subir des traitements de concentration complémentaires qui peu-

vent aboutir à l'extraction complète des sels dissous. La congélation assure, suivant les cas, la production d'eau épurée (dessalement d'eau de mer) ou un rôle de préconcentration de solutions ou liqueurs dans un procédé plus complexe de traitement des effluents (cas des liqueurs noires de papeterie).

On comprend ainsi que la congélation soit le procédé qui présente le potentiel de développement le plus fort pour le traitement d'effluent liquide. Toutefois, que ce soit dans la fonction de production d'eau épurée ou de préconcentration, la congélation est confrontée à des procédés concurrents : procédés thermiques comme la distillation sous vide, procédés membranaires utilisant l'osmose inverse ou l'ultrafiltration. La place laissée par ces techniques concurrentes à la technique de congélation est marginale pour des raisons techniques et économiques. Cependant, cette technique trouve des applications lorsque certaines conditions sont rencontrées :

- écart ébullioscopique très élevé des solutions aqueuses, ce qui introduit un coût énergétique élevé de la distillation ;
- corrosivité élevée à haute température de la solution qui nécessite des matériaux coûteux pour les évaporateurs et renchérit la technique de distillation ;
- concentration très élevée de la solution mère qui limite l'emploi de techniques membranaires.

Par ailleurs, on notera que certains des procédés utilisés pour la congélation des solutions aqueuses trouvent des applications pour la production de fluides frigoporteurs diphasiques (liquide-solide).

4.3.2 Description des principaux procédés de congélation de solutions aqueuses

Les procédés de congélation de solutions aqueuses présentent tous certains points communs. Ils se composent :

- d'une chambre de congélation à l'intérieur de laquelle les cristaux de glace sont formés ;
- d'une chambre de fusion à l'intérieur de laquelle les cristaux de glace, une fois lavés et séparés, sont réchauffés et liquéfiés. L'eau ainsi formée constitue la production du dispositif mais également alimente le dispositif de lavage ;
- d'un dispositif de séparation et de lavage à l'intérieur duquel le mélange de glace est séparé de la solution mère et les cristaux lavés avec une fraction de l'eau épurée produite ;
- d'un échangeur de récupération sur les trois fluides – solution mère, eau épurée, solution concentrée – pour assurer le refroidissement de la solution mère et limiter ainsi la consommation énergétique du dispositif.

Les procédés se distinguent par le mode de production frigorifique. La figure 29 présente différents dispositifs de production d'eau douce à partir d'eau de mer qui se distinguent par le mode de production de froid.

■ Figure 29a, le mode de production dit « **indirect** » est caractérisé par la présence de l'évaporateur de fluide frigorigène dans la chambre de congélation. La vapeur de fluide frigorigène est comprimée et condensée dans un échangeur situé dans la chambre de fusion. Le mélange de cristaux de glace et de saumure formé dans la chambre de congélation est envoyé dans un dispositif qui assure la séparation des deux phases et un lavage des cristaux grâce à une fraction du débit d'eau douce produit. Les cristaux de glace sont transférés dans la chambre de fusion dans laquelle la production d'eau douce est réalisée. Si l'intérêt d'un tel dispositif réside dans l'utilisation de fluides frigorigènes et de technologies frigorifiques courantes, l'inconvénient majeur réside dans la difficulté de décrocher les cristaux de glace de la paroi de l'évaporateur. L'utilisation de surfaces raclées peut constituer une solution à cette difficulté.

■ Figure 29b, le mode de production frigorifique **direct** qui utilise la vapeur d'eau comme fluide frigorigène : cette vapeur formée à

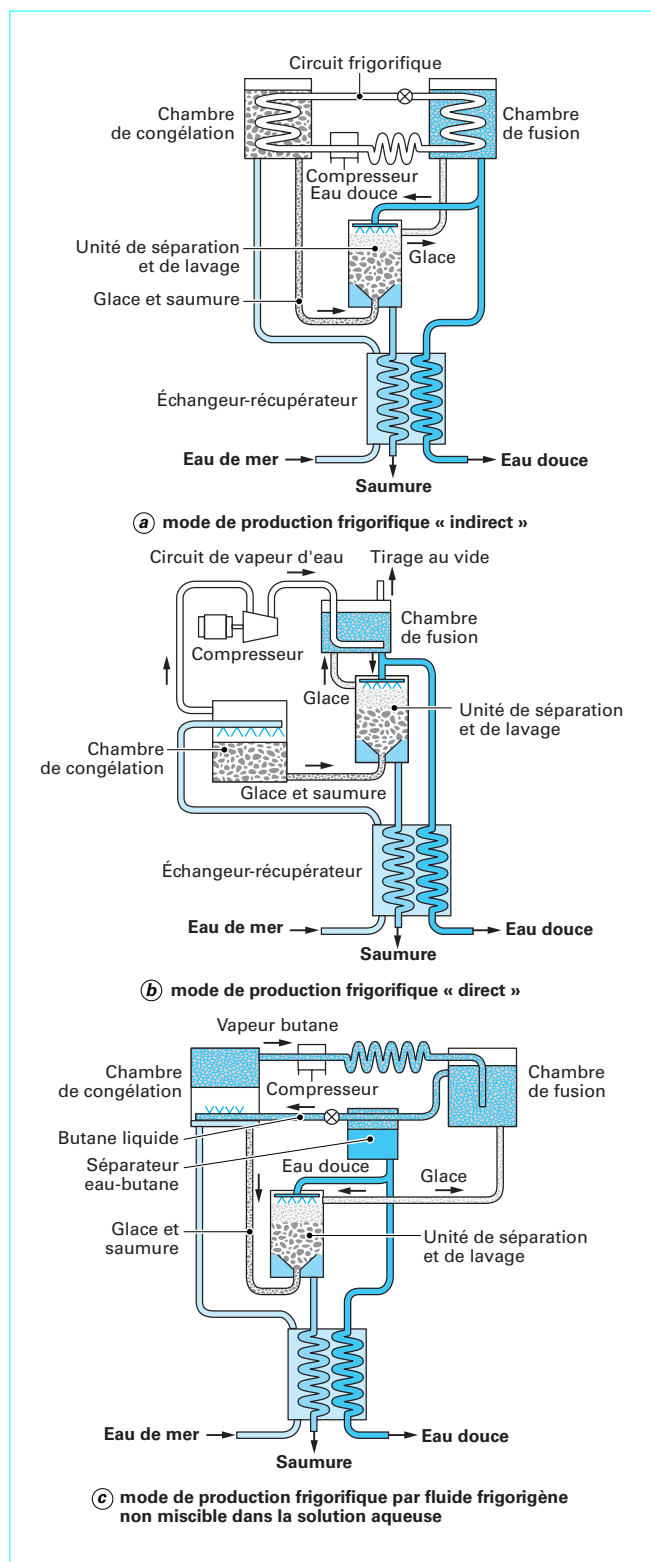


Figure 29 – Différents procédés de congélation de solutions aqueuses utilisant des techniques frigorifiques

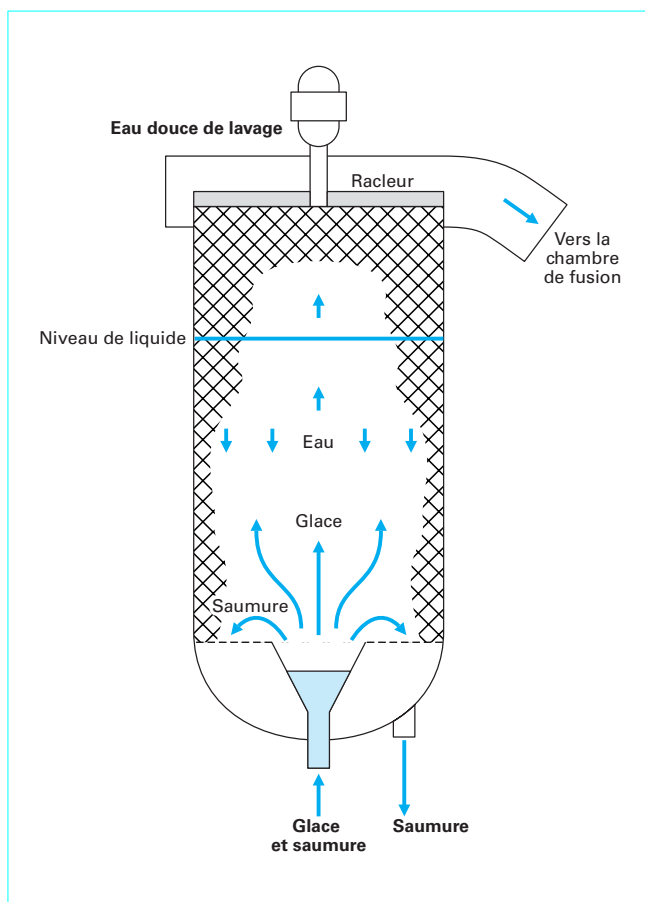


Figure 30 – Colonne de séparation et de lavage des cristaux

basse pression dans la chambre de congélation est comprimée puis condensée dans la chambre de fusion au contact des cristaux de glace épurés. Ce dispositif met en jeu un évaporateur et un condenseur sans surface d'échange et évite les phénomènes d'adhésion des cristaux aux parois. Toutefois, la faible pression d'évaporation implique l'utilisation de compresseurs à très grand débit volumique dont le coût est généralement élevé.

■ Un dernier schéma (figure 29c) utilise un **fluide frigorigène non miscible** dans la solution aqueuse (isobutane, par exemple) qui est vaporisé au contact direct de la solution dans la chambre de congélation. La vapeur comprimée est condensée au contact direct des cristaux épurés. Le dispositif est complété par un séparateur des deux phases liquides (eau-fluide frigorigène) dont l'efficacité est primordiale pour la qualité de l'eau produite. Ce procédé présente l'avantage de permettre l'utilisation de compresseur de taille raisonnable tout en évitant les problèmes liés à la présence de surface d'échange.

4.3.3 Séparation et lavage des cristaux de glace

La séparation des cristaux de glace et leur lavage est un processus commun à tous les procédés de congélation de solutions aqueuses. La glace produite présente une masse volumique moyenne de 920 kg/m^3 , alors que la solution concentrée présente

une masse volumique sensiblement plus élevée ($1\,050\text{ kg/m}^3$ pour une saumure à 50 g/m^3 de NaCl à $-4,5\text{ }^\circ\text{C}$). Ainsi, les cristaux ont tendance à être séparés par gravité et à occuper la partie supérieure d'un réservoir.

Les cristaux de glace contiennent dans leurs interstices de la solution saline et doivent être lavés pour l'éliminer : pour cela, une aspersion de l'eau épurée provenant de la chambre de fusion est réalisée dans un laveur. La figure 30 représente un tel équipement dans lequel :

- le mélange de cristaux de glace et de saumure est injecté à la base du dispositif puis ce mélange est séparé. La saumure de densité plus élevée est collectée dans la partie inférieure du dispositif ;
- le lit de cristaux de glace – dont l'alimentation est au bas du laveur – tend à se déplacer vers le haut du laveur, du fait de la densité réduite de la phase solide ;
- l'eau douce de lavage, issue de la chambre de fusion, est introduite par le haut du laveur et s'écoule vers le bas à contre-courant du lit de cristaux. La phase liquide chargée de sel est alors collectée comme pour la saumure dans la partie inférieure du dispositif ;
- les cristaux ainsi lavés se concentrent en partie supérieure du dispositif et sont transférés par gravité vers la chambre de fusion, positionnée en position basse par rapport au dispositif de lavage, avec l'aide d'un racleur.

5. Autres applications industrielles du froid

5.1 Application des techniques frigorifiques dans les industries des loisirs

Deux applications courantes, dans les industries des loisirs, font appel aux techniques frigorifiques. Ce sont :

- la production de neige artificielle ;
- la production de glace pour les patinoires.

5.1.1 Production de neige artificielle

La neige artificielle dite « neige de culture » est un complément indispensable lorsque les précipitations atmosphériques sont insuffisantes. Les dispositifs de production de neige de culture se sont largement développés dans les années 1980 en France et plus précocement aux États-Unis pour les stations de moyenne montagne.

Le moyen le plus courant de fabrication est la projection de gouttelettes d'eau dans l'air ambiant à température négative (ou faiblement positive si l'air est suffisamment sec). Ainsi, le processus de production se décompose en :

- atomisation de jets d'eau en très fines gouttelettes : la maîtrise de la dimension des particules est un élément déterminant de la qualité de la neige ;
- transformation des particules en cristaux de neige : ce processus nécessite, pour élargir les conditions de température ambiante avec lesquelles le dispositif peut fonctionner et éviter les effets de la surfusion, la présence au sein des gouttelettes de nucléus. Lors de la cristallisation, la vésicule présente une température qui se rapproche de $0\text{ }^\circ\text{C}$;
- dispersion des vésicules dans l'air ambiant : cette dispersion conditionne le temps de séjour de la vésicule dans l'air ambiant avant le contact avec le sol qui doit être suffisant pour permettre la cristallisation complète de la vésicule.

La production frigorifique nécessaire à l'obtention de neige de culture provient de la détente de l'air comprimé qui concourt à la formation des nucléus, de l'échange entre l'air ambiant et les vésicules qui constitue la contribution majeure pour la cristallisation, de l'évaporation partielle de l'eau qui dépend fortement de l'humidité de l'air ambiant.

Un système d'enneigement comprend des pompes pour l'eau, des ventilateurs et compresseurs pour l'air, un réseau de tuyauteries. Il existe deux systèmes différents de fabrication de neige.

■ Les systèmes dits « à haute pression » utilisent de l'air comprimé à 8 bar : l'eau pulvérisée dans une chambre de détente est expulsée avec l'air comprimé en sortie d'un tuyère. Une zone de forte turbulence et à basse température est le lieu de formation des nucléus, l'air comprimé servant également à l'induction de l'air ambiant dans le jet. Ces appareils sont simples et compacts et peuvent être installés en grande quantité le long des pistes de ski.

■ Les systèmes à basse pression utilisent de l'eau et de l'air mis en mouvement par un gros ventilateur. L'eau est pulvérisée par des buses situées dans les jets d'air. La nucléation est assurée par plusieurs petits gicleurs d'air/eau situés autour de la virole du ventilateur. L'air pulsé par le ventilateur permet de disperser les gouttelettes d'eau qui, après un temps de suspension suffisant, sont répandues sous forme de neige sur le sol. Les enneigeurs basse pression permettent une production importante de neige et la réalisation ainsi de véritables carrières à neige.

5.1.2 Patinoires

On entend par patinoire tout plan de glace destiné à la pratique de différentes activités sportives : patinage, hockey... Par ailleurs, on distingue les patinoires couvertes et les patinoires de plein air, les besoins frigorifiques étant fort différents pour ces deux types. Ces besoins sont fonction de nombreux paramètres ; ils dépendent :

- du temps minimal de formation d'une couche de glace de 3 cm d'épaisseur ;
- de la déperdition thermique de la dalle vers le sol ;
- des apports thermiques dus aux frottements ;
- de l'échange thermique avec l'air ambiant et de la condensation d'humidité provenant du milieu ambiant ;
- de la congélation de l'eau de surfacage ;
- des apports de chaleur des éclairages.

Pour les patinoires fermées, les besoins frigorifiques s'établissent entre 1 et $1,3\text{ kW/m}^2$ suivant les saisons alors que, pour les patinoires de plein air, l'apport thermique que représente l'ensoleillement peut conduire à des besoins frigorifiques allant jusqu'à $2,2\text{ kW/m}^2$.

Les circuits frigorifiques utilisés pour le refroidissement de la patinoire sont de deux types :

- à détente directe avec des fluides frigorigènes de type R22 et R404A et, pour les anciennes installations, avec du R12 et de l'ammoniac ;
- à refroidissement indirect avec un circuit d'eau glycolée à $-10\text{ }^\circ\text{C}$ / $-12\text{ }^\circ\text{C}$.

La réalisation de la piste se fait par un réseau de tubes en acier d'un diamètre extérieur de 25 mm pour le refroidissement en détente directe ou de tubes en plastique pour le refroidissement avec eau glycolée. L'écartement des tubes est généralement de 85 mm. Les collecteurs de distribution et de retour sont placés le long des côtés de la piste. La piste comprend par ailleurs des fondations, un isolant qui limite les pertes thermiques entre la piste et le sol, une dalle de béton, une couche de glissement, une dalle de piste du type dalle flottante en raison des différences de dilatation, un plan de glace d'une épaisseur proche de 30 mm.

5.2 Applications des techniques frigorifiques en génie civil

L'utilisation des techniques frigorifiques dans le secteur du génie concerne deux applications distinctes :

- la stabilisation des sols par congélation ;
- le refroidissement des structures en béton lors de la construction de bâtiments de grande hauteur ou d'ouvrage important de génie civil.

■ Stabilisation des sols par congélation

La réfrigération a été utilisée depuis fort longtemps pour congeler les sols instables [18] ou très humides et arrêter l'écoulement d'eau dans les sols. Cette technique a été mise en œuvre pour la réalisation de fondations, de fossés et de galeries minières. La méthode la plus couramment utilisée consiste en la mise en place de tubes concentriques dans lesquels une saumure circule. Dans certains cas, l'azote liquide est préféré. La figure 31 illustre un exemple réalisé pour le forage d'un tunnel ferroviaire entre deux îles danoises. Les terrains formés de moraines glaciaires se sont révélés instables. Le percage de certaines portions a nécessité la mise en place de 24 tubes de congélation répartis tout autour de la voûte.

■ Refroidissement des structures de béton

L'application des techniques frigorifiques au refroidissement des structures de béton a permis, pour la construction d'ouvrage, l'utilisation de blocs de béton de grande dimension. En évacuant la chaleur (notamment la chaleur dégagée lors de l'hydratation des ciments), on peut accroître la qualité du béton, augmenter la vitesse de construction et abaisser les coûts. Cela a été fréquemment mis en œuvre lors de la construction de barrages hydrauliques pour lesquels le refroidissement des blocs de béton sans

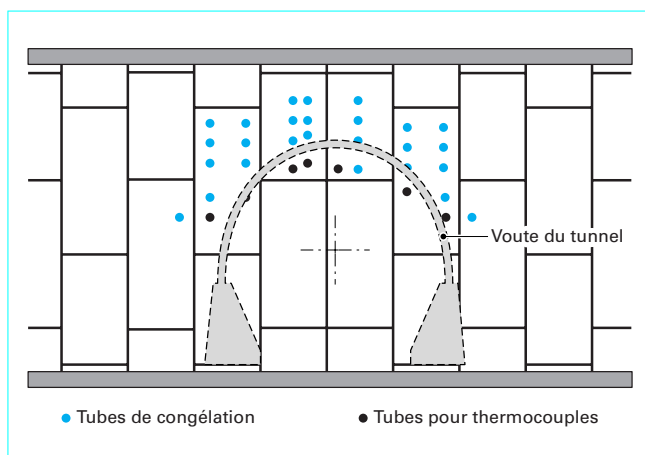


Figure 31 – Forages de congélation pour un tunnel de liaison

l'utilisation de techniques frigorifiques nécessiterait plusieurs années. La maîtrise de la température des bétons peut alors être obtenue par différents moyens :

- le choix du ciment : lors de l'hydratation du ciment, la température croît car cette opération est fortement exothermique. La chaleur dégagée dépend de la catégorie de ciment retenu ;
- l'utilisation de tubes de refroidissement immergés dans la structure en béton et refroidis par circulation d'eau glacée issue d'un groupe de production frigorifique.

Références bibliographiques

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [1] COMMÈRE (B.) et BILLIARD (F.). – *La chaîne du froid dans l'agroalimentaire* [F 3 230]. Traité Agroalimentaire, vol. F 2 (1999).
- [2] BOUTONNIER (J.-L.). – *Crèmes glacées, glaces et sorbets : formulation et fabrication* [F 8 010]. Traité Agroalimentaire, vol. F 2 (2001).
- [3] BENAÏCHE (J.). – *Jus d'orange concentré : extraction et conservation* [F 6 280]. Traité Agroalimentaire, vol. F 2 (2001).
- [4] MALTEUROP (Sté.). – *Élaboration des malts utilisés en brasserie* [F 6 200]. Traité Agroalimentaire, vol. F 2 (2000).
- [5] FILLAUDEAU (L.) et BLANPAIN-AVET (P.). – *Secteur brassicole. Caractéristiques technico-économiques* [F 6 210]. Traité Agroalimentaire, vol. F 2 (1999).
- [6] VRINAT (G.). – *Production du froid. Technologie des machines industrielles* [BE 2 365, BE 2 366, BE 2 367]. Traité Génie énergétique, vol. BE 3 (1991).
- [7] PERRUT (M.). – *Extraction par fluide supercritique* [J 2 770]. Traité Génie des procédés, vol. J 2 (1999).
- [8] GHIGLIONE (D.), LEROUX (C.) et TOURNIER (C.). – *Pratique des traitements thermochimiques : cémentation. Carbonisation* [M 1 226]. Traité Matériaux métalliques vol. MD 1 (1994).
- [9] BONTEMPS (A.), GARRIGUE (A.), GOUBIER (C.), HUETZ (J.), MARVILLET (C.), MERCIER (P.) et VIDIL (R.). – *Échangeurs de chaleur* [B 2 340, B 2 341, B 2 342, B 2 343, B 2 344]. Traité Génie énergétique, vol. BE 3 (1994 et 1995).
- [10] PETIT (P.). – *Liquéfaction du gaz naturel* [J 3 601]. Traité Génie des procédés, vol. J 3 (1996).
- [11] PETIT (P.). – *Séparation et liquéfaction des gaz* [J 3 600]. Traité Génie des procédés, vol. J 3 (1995).
- [12] BOISIN (J.-C.), GISTAU (G.), HÉBRAL (B.), PELLOUX-GERVAIS (P.), RAVEX (A.) et SEYFERT (P.). – *Cryogénie. Mise en œuvre des basses températures* [B 2 382]. Traité Génie énergétique, vol. BE 3 (1993).
- [13] LALLIER (J.-P.). – *Décapage des peintures appliquées sur les métaux* [M 1 460]. Traité Matériaux métalliques, vol. MD 2 (2000).
- [14] GALLARDA (J.). – *Liquéfaction de l'hydrogène* [J 3 603]. Traité Génie des procédés, vol. J 3 (2001).
- [15] PETIT (P.). – *Oxygène. Azote. Gaz rares de l'air* [J 6 020-1973]. Traité Génie des procédés, vol. J 6 (1991).
- [16] LEFÈVRE (G.) et CHAUVEL (A.). – *Éthylène, propylène, butadiène* [J 6 020-1 383]. Traité Génie des procédés, vol. J 3 (1991).
- [17] SOLTYS (N.). – *Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils* [J 3 928]. Traité Génie des procédés, vol. J 4 (1998).
- [18] MAGNAN (J.-P.) et PILOT (G.). – *Amélioration des sols* [C 255]. Traité Construction, vol. C 2 (1988).