

50376  
1986  
155-1

50376  
1986  
155-1

T H E S E

présentée par

N° d'ordre 400

MARIE-NOELLE LECLERCQ-PERLAT

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR EN CHIMIE

à L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE I

---

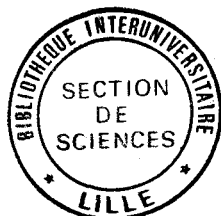
ETUDE DU NETTOYAGE DES ECHANGEURS A PLAQUES  
DESTINES A LA PASTEURISATION ET A LA STERILISATION  
A ULTRA-HAUTE-TEMPERATURE DU LAIT

---

Soutenu le 2 Octobre 1986 devant la Commission d'Examen

JURY

- M. BONNELLE : Président et Rapporteur
- M. LALANDE : Rapporteur
- M. BOUSSER : Examineur
- M. GRIMBLOT : Examineur



## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Génie Industriel Alimentaire (L.G.I.A.) de l'Institut National de la Recherche Agronomique de Villeneuve d'Ascq, sous la direction de Monsieur M. LALANDE, actuel Directeur de ce laboratoire.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son soutien constant, son aide scientifique et ses encouragements.

J'exprime aussi mes remerciements les plus vifs à Monsieur G. CORRIEU, Directeur du L.G.I.A. en 1983, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire pour me confier un sujet ayant trait aux agro-industries et qui m'a dispensé de nombreux et précieux conseils.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université de LILLE I et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE (E.N.S.C.L.). En patronnant cette thèse, en me faisant l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance et en rapportant ce travail, il m'a témoigné de l'intérêt qu'il porte à nos recherches.

Je remercie Monsieur J. GRIMBLLOT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE et Monsieur C. BOUSSER, Directeur du Département de Recherche appliquée de la Société HENKEL-FRANCE, d'accepter de juger ce mémoire en participant au jury de soutenance.

J'adresse à l'ensemble du personnel du L.G.I.A. mes remerciements les plus sincères pour le soutien et les conseils qui m'ont été donnés, et en particulier à Messieurs D. LOONIS, G. RONSE et P. DEBREYNE, pour l'aide capitale qu'ils m'ont apportée lors de l'expérimentation réalisée sur les plate-formes pilotes, à Monsieur Robert FERRET, pour son précieux concours lors de la mise au point des logiciels d'ajustement numérique, à Monsieur J.P. TISSIER pour l'expérience dont il m'a fait profiter dans les domaines de la chimie et des techniques analytiques, et à Madame S. DELEPLANQUE pour sa gentillesse, sa patience, et son dévouement dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie mon époux, Monsieur D. LECLERCQ, pour l'aide informatique qu'il m'a apporté.

## S O M M A I R E

### T O M E I

<u>INTRODUCTION</u> :	"Le nettoyage dans l'industrie laitière"	p. 1
<u>CHAPITRE I</u> :	ETAT DES CONNAISSANCES GENERALES SUR LE NETTOYAGE DES DEPOTS DE LAIT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL	p. 4
<u>CHAPITRE II</u> :	MATERIELS ET METHODES UTILISES	p. 15
<u>CHAPITRE III</u> :	ETUDE EXPERIMENTALE DU NETTOYAGE D'UN PASTEURISATEUR ET D'UN STERILISATEUR U.H.T. DE LAIT A CHAUFFAGE INDIRECT.	p. 40
<u>CHAPITRE IV</u> :	ETABLISSEMENT D'UN MODELE DE NETTOYAGE DES SOUILLURES POREUSES. APPLICATION AUX DEPOTS OBTENUS LORS DE LA PASTEURISATION DU LAIT DANS LES ECHANGEURS A PLAQUES.	p. 73
<u>CONCLUSION</u>		p. 174
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		p. 179

### T O M E I I

<u>ANNEXE I</u> :	COURBES EXPERIMENTALES DE NETTOYAGE	P. 188
	a) cas du pasteurisateur	P. 189
	b) cas du stérilisateur	P. 222
<u>ANNEXE II</u> :	"LISTING" DU PROGRAMME DE CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES	p. 259
<u>ANNEXE III</u> :	VALIDATION DU MODELE MATHEMATIQUE SUPPOSE : COURBES DONNANT LES VITESSES CALCULEES EN FONCTION DES VITESSES MEASUREES	p. 267
<u>ANNEXE IV</u> :	COMPARAISON DES COURBES EXPERIMENTALES ET SIMULEES	P. 299

## CHAPITRE I

### ETAT DES CONNAISSANCES GENERALES SUR LE NETTOYAGE DES DEPOTS DE LAIT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL

I.	<u>NATURE ET COMPOSITION DES DEPOTS</u>	p.	5
II.	<u>NATURE ET COMPOSITION DES DETERGENTS</u>	p.	5
III.	<u>PRATIQUE INDUSTRIELLE</u>	p.	8
IV.	<u>METHODES SCIENTIFIQUES D'EVALUATION DU PROCESSUS DE NETTOYAGE</u>	p.	8
V.	<u>MECANISMES ET CINETIQUES DU NETTOYAGE</u>	p.	9
VI.	<u>PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES AFFECTANT LE NETTOYAGE</u>	p.	10
	1. Effet de la nature et de la concentration du détergent	p.	10
	2. Effet de la température	p.	11
	3. Effet de l'action mécanique	p.	12
VII.	<u>OBJECTIFS DE L'ETUDE</u>	p.	13

CHAPITRE II  
MATERIELS ET METHODES UTILISEES

I. <u>PASTEURISATION, STERILISATION U.H.T. ET TRAITEMENT DU LAIT</u>	p. 16
II. <u>RECUPERATION DES DEPOTS</u>	p. 19
III. <u>SUIVI DU NETTOYAGE</u>	p. 22
1. Méthode utilisant le capteur optique	p. 22
2. Méthode utilisant le capteur de pression	p. 23
3. Autres capteurs utilisés	p. 25
4. Protocole expérimental du nettoyage	p. 26
a) Cas du pasteurisateur	p. 26
b) Cas du stérilisateur	p. 28
5. Méthodes d'exploitation des grandeurs acquises pendant chaque nettoyage	p. 31
a) Traitement numérique des données	p. 31
b) Programme informatique de traitement	p. 32
c) Détermination des grandeurs de référence correspondant à l'appareil propre	p. 37
6. Analyses des constituants chimiques des dépôts et solutions récupérées	p. 37
a) Analyse des constituants	p. 37
b) Méthodes de calcul des résultats de l'analyse	p. 38

### CHAPITRE III

#### ETUDE EXPERIMENTALE DU NETTOYAGE D'UN PASTEURISATEUR ET D'UN STERILISATEUR U.H.T. DE LAIT A CHAUFFAGE INDIRECT

I.	<u>COMPOSITION DES DEPOTS</u>	P.	41
II.	<u>QUANTITES DE DEPOTS ELIMINEES PAR LE NETTOYAGE</u>	P.	46
	1. Cas du pasteurisateur	P.	46
	a) Section de chauffage C	P.	46
	b) Section de chambrage D	P.	46
	c) Conclusions générales pour le pasteurisateur	P.	46
	2. Cas du stérilisateur	P.	46
	a) Section de préchauffage E	P.	46
	b) Section de chauffage F	P.	47
	c) Conclusions générales pour le stérilisateur	P.	49
III.	<u>ETUDE DE L'EVOLUTION DU TAUX DE COLMATAGE</u>	P.	49
	1. Section de chauffage et de chambrage du pasteurisateur	P.	49
	2. Section de préchauffage E du stérilisateur	P.	49
	3. Section de chauffage F du stérilisateur	P.	53
IV.	<u>JUSTIFICATION DE L'EMPLOI DU CAPTEUR OPTIQUE</u>	P.	53
V.	<u>ETUDE DE LA VITESSE DE NETTOYAGE</u>	P.	55
	1. Allure des courbes observées	P.	55
	2. Etude du temps utile et de la durée spécifique de nettoyage	P.	59
	a) Section de chauffage et de chambrage du pasteurisateur	P.	59
	b) Section de préchauffage E du stérilisateur	P.	65
	c) Section de chauffage F du stérilisateur	P.	65
VI.	<u>DISCUSSION DES RESULTATS</u>	P.	68
VII.	<u>CONCLUSIONS DU CHAPITRE III</u>	P.	71

## CHAPITRE IV

### ETABLISSEMENT D'UN MODELE DE NETTOYAGE DES SOUILLURES POREUSES APPLICATION AUX DEPOTS OBTENUS LORS DE LA PASTEURISATION DU LAIT DANS LES ECHANGEURS A PLAQUES

#### A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	<u>DEFINITION DES MECANISMES INTERVENANT LORS DU NETTOYAGE DES SURFACES SOLIDES</u>	p. 74
	1. Solubilisation	p. 74
	2. Emulsification	p. 76
	3. Micellisation	p. 76
	4. Nettoyage par action mécanique	p. 76
II.	<u>MECANISMES OU MODELES PROPOSES LORS DU NETTOYAGE DES INSTALLATIONS DE L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE</u>	p. 76
	1. Modèle empirique de JENNINGS (1959 à 1963)	p. 77
	2. Mécanisme de HARPER (1972)	p. 78
	3. Modèles empirique de SCHLUSSLER (1970, 1976)	p. 82
	4. Mécaniques de LENGES (1979, 1982)	p. 84
	5. Mécanisme (pseudo-théorique) de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985)	p. 88
	a) Premier schéma réactionnel empirique	p. 89
	b) Deuxième schéma réactionnel empirique	p. 91
	c) Mécanisme (pseudo-théorique) de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985)	p. 92
III.	<u>MECANISMES OU MODELES PROPOSES LORS DU NETTOYAGE DES INSTALLATIONS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE OU NUCLEAIRE</u>	p. 96
	1. Modèle de KERN et SEATON (1959) et de KERN (1966)	p. 98
	2. Modèle de TABOREK, AOKI, RITTER, PALEN et KNUDSEN (1972)	p. 102
	3. Mécanisme de BURRIL (1977)	p. 104
	4. Mécanisme de BARTLETT (1968)	p. 104
	5. Mécanisme de BEAL (1978)	p. 105
	6. Modèle de CLEAVER et YATES (1973, 1976) et GUTMAN (1978)	p. 106

## B. ETABLISSEMENT DU MODELE

I.	<u>THEORIE CINETIQUE</u>	p. 110
II.	<u>FORMULATION MATHEMATIQUE POUR LE REACTEUR DIFFERENTIEL "I"</u>	p. 111
	1. Equations donnant la réaction	p. 113
	2. Coefficients de diffusion $D_{OH}$ et de transfert massique $\beta_{OH}$	p. 117
	a) Coefficient de diffusion $D_{OH}$	p. 117
	b) Coefficient de transfert massique $\beta_{OH}$	p. 118
	3. Calcul de la contrainte de cisaillement $\tau(I)$	p. 121
	4. Calcul de l'espace entre plaques libre $h(I)$	p. 121
III.	<u>ESTIMATION DES CONSTANTES INDEPENDANTES DES CONDITIONS DE NETTOYAGE</u>	p. 121
IV.	<u>CAS DU REACTEUR INTEGRAL</u>	p. 122
	1. Répartition de la masse de dépôt initial	p. 123
	2. Calcul du nombre de discrétisation	p. 125
	3. Calcul de la longueur initiale de chaque réacteur I : $l(I)$	p. 129
	4. Définition de la vitesse globale $R_n$	p. 130
V.	<u>RESULTATS CINETIQUES ET DISCUSSION</u>	p. 131
	1. Organigramme du programme de calcul	p. 131
	2. Validité du modèle mathématique	p. 132
	3. Identification des constantes de vitesse	p. 132
	4. Modélisation de l'influence de la température, de la concentration en hydroxyde de sodium et du débit de la solution détergente sur la valeur des constantes de vitesse	p. 132
	5. Discussion des résultats	p. 160
	a) Justification de la structure poreuse du dépôt	p. 160
	b) Aptitude du modèle réaction-arrachement à traduire le nettoyage de systèmes expérimentaux différents	p. 162
	c) Etude de la concentration en ion hydroxyde à l'interface en fonction des conditions expérimentales	p. 168
	d) Etude des constantes de vitesse d'ordre 0 et d'ordre 1 du modèle empirique de GALLOT-LAVALLEE (1982)	p. 168



## NOMENCLATURE

a	: constante
A	: facteur de fréquence de la loi d'ARRHENIUS
b	: constante
c	: constante
C	: concentration ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
D	: coefficient de diffusion ( $\text{m.s}^{-2}$ )
De	: diamètre hydraulique équivalent (m)
e	: épaisseur (m)
E	: énergie d'activation ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ )
f	: facteur de friction
h	: espace entre plaques (m)
I	: position dans l'échangeur
k	: constante de vitesse réactionnelle
$K_x$	: constante de la loi de Blasius
l	: longueur (m)
m	: masse élémentaire de dépôt (répartie sur une surface élémentaire) (kg)
M	: masse de dépôt (kg)
n	: masse de dépôt X réagissant par unité de masse d'hydroxyde de sodium ( $\text{kg}_x \cdot \text{kg}_{\text{OH}}^{-1}$ )
N	: nombre d'intervalles de discrétisation
$N_p$	: nombre de passes dans l'échangeur
Nu	: nombre de Nusselt
P	: pression (Pa)
Pr	: nombre de Prandtl
Q	: débit ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$Q_{10}$	: facteur multiplicatif d'une vitesse de réaction lorsque la température augmente de $10^\circ\text{C}$
r	: vitesse de réaction vraie
$r_{\text{OH}}$	: rayon de l'ion hydroxyle (Å)
R	: constante des gaz parfaits ( $\text{cal.mol}^{-1}$ )
Re	: nombre de Reynolds
Rt	: nombre de Reynolds de torsion
Rn	: vitesse de nettoyage apparente ( $\text{g.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
S	: surface ( $\text{m}^2$ )
Sc	: nombre de Schmidt
t	: temps (s)
ts	: temps de passage (s)
T	: température absolue (K)
TS	: coefficient de Student-Fischer
v	: vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )
V	: volume ( $\text{m}^{-3}$ )
W	: largeur d'une plaque d'échangeur (m)
$\mu$	: viscosité dynamique ( $\text{Pa.s}$ )
$\alpha$	: taux de colmatage
$\beta$	: coefficient de transfert massique ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$\emptyset$	: taux de répartition ( $\text{m}^{-1}$ )

- $\theta$  : température ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $\tau$  : contrainte de cisaillement (Pa)  
 $\sigma$  : masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

#### Indices relatifs aux dépôts

- d : dépôt sec  
G : matières grasses  
P : matières protéiques  
M : matières minérales  
T : matière totale  
X : dépôt adhérant à la paroi dans son état initial  
Y : dépôt adhérant à la paroi dans son état intermédiaire (dépôt ayant déjà réagi avec l'hydroxyde de sodium)  
Z : dépôt dispersé dans la solution de nettoyage

#### Indices relatifs au phénomène de nettoyage

- a : arrachement  
B : solution de nettoyage  
n : nettoyage  
r : réaction  
o : état propre  
OH : ion hydroxyle  
P : passe  
f : front de réaction (interface entre le dépôt X et le dépôt Y)  
s : surface du dépôt (interface entre dépôt y et la solution)

#### Symboles mathématiques

- ( ) : "fonction de"  
m : valeur moyenne  
d : différentielle totale  
 $\delta$  : différence finie  
\* : valeur théorique calculée par un modèle  
 $\infty$  : infini  
 $r^2$  : coefficient de détermination  
— : notation matricielle  
K : déterminant

**I N T R O D U C T I O N**

=====

**LE NETTOYAGE DANS L'INDUSTRIE LAITIERE**

## 1. INTRODUCTION

L'industrie laitière française collecte annuellement plusieurs centaines de millions d'hectolitres de lait (230 millions d'hectolitres en 1979, 242 millions d'hectolitres en 1980 ...) (LUQUET, 1985). Dans la plupart des cas, et quelle que soit sa destination, ce lait est pasteurisé. En outre, la majeure partie du lait consommé est désormais du lait stérilisé à Ultra-Haute-Température (U.H.T.), ce procédé ayant pris une partie importante du marché à partir des années 1977 (70 % du marché en 1985) (LESIEUR et al., 1985). En conséquence, de très nombreuses installations industrielles de pasteurisation et de stérilisation U.H.T. fonctionnent chaque jour dans notre pays. La plupart de ces installations sont conçues autour d'échangeurs de chaleur tubulaires ou à plaques fonctionnant par chauffage indirect (sans contact entre le lait traité et le fluide chauffant). Le rôle de ces procédés est dans le cas de la pasteurisation de détruire la plupart des germes banaux et les principaux germes pathogènes (en particulier le bacille de Koch) et dans le cas de la stérilisation de détruire tous les microorganismes y compris leur forme sporulée et d'inactiver toutes les enzymes tout en maintenant les propriétés organoleptiques et nutritives de la matière première à un niveau satisfaisant.

Pratiquement la pasteurisation est un traitement thermique qui consiste à chauffer le lait à une température variant entre 72°C et 90°C et à l'y maintenir entre 30 et 15 secondes. Le lait ainsi obtenu est appelé lait pasteurisé. Mais depuis 1965, il est de plus en plus fréquent de trouver sur le marché du lait pasteurisé de haute qualité. Pour obtenir un tel lait, des normes très précises doivent être respectées. Premièrement, le traitement thermique doit consister à chauffer le lait à une température variant entre 72°C et 75°C et à l'y maintenir 30 secondes et deuxièmement la qualité de la matière première doit être parfaitement déterminée (moins de 500 000 germes/ml). La constatation du degré de traitement thermique appliqué est réalisée par la recherche de deux enzymes déterminant des seuils de traitement bas et haut : la phosphatase, qui est détruite à environ 70°C et la peroxydase qui est détruite à environ 92°C. La durée de conservation entre le conditionnement et la consommation est au maximum de 7 jours.

Pratiquement, la stérilisation U.H.T. est un traitement thermique qui consiste à chauffer le lait à une température variant entre 135°C et 150°C et à l'y maintenir entre 5 et 1 secondes. Ce lait est préalablement pasteurisé et ensuite conditionné aseptiquement dans des contenants stériles, hermétiquement clos, étanches aux liquides et aux microorganismes. La durée de conservation entre le conditionnement et la consommation est au maximum de 6 mois.

Ces deux traitements thermiques se font de plus en plus fréquemment dans des échangeurs de chaleur à plaques par chauffage indirect. Le principal intérêt de tels échangeurs est de permettre d'importantes récupérations d'énergie (plus de 85 % de l'énergie thermique mise en oeuvre) alors que les procédés par chauffage direct (c'est-à-dire à contact direct lait-vapeur) plafonnent à environ 60 %. L'un

des inconvénients majeurs de ces procédés par chauffage indirect est l'encrassement des surfaces d'échange de chaleur. Il en résulte d'une part un accroissement de la consommation d'énergie résultant d'une augmentation des pertes de charge et d'une diminution des coefficients de transfert thermique de l'échangeur et d'autre part une diminution sensible de l'efficacité de l'appareil au cours du traitement. La mise en oeuvre des procédés de pasteurisation et de stérilisation suppose donc la réalisation à intervalles réguliers (toutes les 6 à 8 heures) d'opérations de nettoyage et de désinfection dont la durée totale varie entre 1 et 2 heures. Elles consistent à rendre aux parois d'échange leur capacité thermique et leur propreté initiales en enlevant les souillures de façon irréversible. En fonctionnement continu, ces opérations occupent généralement quatre heures sur vingt quatre heures. Leur coût est loin d'être négligeable dans le coût total des procédés et leur parfaite maîtrise est donc nécessaire à une gestion satisfaisante des installations.

Lors des opérations industrielles de nettoyage des échangeurs à plaques, l'arrêt du traitement thermique du lait est immédiatement suivi d'un rinçage à l'eau appelé pré-rinçage. Après ce pré-rinçage, deux procédures de nettoyage peuvent être utilisées :

- La première est nommée "nettoyage intermédiaire". Elle est immédiatement suivie de la reprise du traitement thermique du lait. La température utilisée est, en général, voisine de celle appliquée pour le traitement du lait et le débit appliqué est celui du process.

- La seconde est nommée "nettoyage final". Elle précède l'arrêt de l'installation après un cycle de production (qui peut se dérouler sur plusieurs jours). Elle se fait en général à une température inférieure à celle appliquée lors du traitement thermique du lait mais généralement elle met en oeuvre des durées de nettoyage plus longues que celles appliquées pour les nettoyages intermédiaires.

Ces deux procédures de nettoyage peuvent mettre en oeuvre soit une seule solution de nettoyage (alcaline ou acide) soit les deux. Dans le premier cas, on parlera de nettoyage partiel, dans le second on parlera de nettoyage complet. Généralement, les nettoyages finals sont toujours complets. Seuls les nettoyages intermédiaires peuvent mettre en oeuvre des procédures partielles mais les habitudes varient beaucoup d'une usine à l'autre.

# C H A P I T R E I

-----

ETAT DES CONNAISSANCES GENERALES  
SUR LE NETTOYAGE DES DEPOTS DE LAIT  
ET OBJECTIFS DU TRAVAIL

## I. NATURE ET COMPOSITION DES DEPOTS

La composition et parfois la structure et la répartition des dépôts de lait dans les échangeurs ont fait l'objet de plusieurs études (LYSTER, 1965 ; BURTON, 1966, ITO et al., 1967 ; THOM, 1970 ; LALANDE et al., 1984). L'existence de différents types de dépôts selon les sections d'échange et les procédés considérés est généralement admise. Les auteurs s'accordent pour admettre que dans les pasteurisateurs, un dépôt jaunâtre, poreux, composé d'environ 50 % de protéines et de 50 % de matières minérales adhère aux surfaces d'échange au contact desquelles le lait est chauffé de 70°C à la température de pasteurisation. Un dépôt blanchâtre, essentiellement protéique, de structure spongieuse adhère aux parois d'échange au contact desquelles le lait reste à sa température de pasteurisation (chambreurs). Dans les stérilisateurs U.H.T., lorsque le lait est préchauffé d'environ 80°C à 120°C (sections de préchauffage), un dépôt analogue à celui de chambrage des pasteurisateurs apparaît sur les parois d'échange. Un dépôt grisâtre appelé "pierre de lait", de composition essentiellement minérale, apparaît dans les zones de chauffage du stérilisateur dans lesquelles le lait est porté à sa température de stérilisation (140°C).

## II. NATURE ET COMPOSITION DES DETERGENTS

Compte tenu de la complexité et de la nature des dépôts, les produits de nettoyage employés varient d'une usine à l'autre et leur choix est grandement influencé par le choix des fournisseurs de produits nettoyants donc par leur protocole d'utilisation. Néanmoins, on peut dégager un certain nombre de grandes lignes qui sont résumées ci-dessous (DUCOULOMBIER, 1975 ; LENGES, 1982).

On admet généralement que le détergent alcalin provoque l'élimination de la plupart des constituants organiques des dépôts tandis que le détergent acide provoque l'élimination de leur partie minérale.

Rappelons qu'un détergent est une substance chimique pouvant contribuer à l'élimination d'une souillure adhérent à une surface. Il s'agit généralement d'un mélange composé de :

- bases ou acides
- agents de surface
- agents séquestrants
- désinfectants chimiques

Sur cette base, les produits de nettoyage peuvent être classés en quatre grandes catégories :

### - Les détergents alcalins

Ils agissent par attaque chimique ce qui se traduit par la solubilisation ou la désagrégation des souillures. Les plus connus sont l'hydroxyde de sodium

(soude caustique), le carbonate de sodium, le tripolyphosphate de sodium, les silicates de sodium, la potasse.

La soude caustique et la potasse provoquent une bonne élimination des protéines dénaturées mais comparées au tripolyphosphate ou aux silicates, elles ne possèdent pratiquement aucune action émulsifiante vis-à-vis des matières grasses. Elles sont généralement utilisées dans les installations qui ne présentent pas de danger de corrosion. Leur action détergente peut être accrue par l'addition d'agents de surface et de séquestrants. Les silicates agissent comme des inhibiteurs de corrosion et stabilisent les particules de souillure en suspension en empêchant leur re-déposition sur les surfaces nettoyées. Mais les sels alcalins ont une action détergente en aucun cas comparable à celle de la soude caustique ou de la potasse.

#### - Détergents acides :

Les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. Leur utilisation est quasiment limitée aux aciers inoxydables (il est par exemple impensable de les utiliser pour les matériaux en aluminium). Néanmoins, leur emploi doit se faire avec quelques précautions concernant les concentrations et les températures utilisées. Les nettoyages intermédiaires à l'acide nitrique des stérilisateurs U.H.T. à plaques posent par exemple des problèmes de corrosion, après des séquences maintes fois répétées.

On additionne parfois à la solution acide des agents de surface et des passivants adéquats.

Les acides faibles possèdent une action de nettoyage fortement réduite par rapport à celle des acides forts et leur activité bactéricide est pratiquement nulle.

#### - Agents séquestrants ou chélatants :

Les plus utilisés sont les polyphosphates, l'éthylène diamine-tétracétate, les gluconates et les gluco-heptonates.

Les agents séquestrants fixent les cations alcalino-terreux sous forme de complexes non ionisables. Les polyphosphates possèdent non seulement une action chélatante mais également une action inhibitrice de précipitation même lorsqu'ils sont en faible proportion. Mais ils doivent être utilisés avec précaution, en effet ils engendrent la corrosion de certains métaux.

#### - Agents de surface (tensio-actifs) :

Ce sont des substances organiques qui sont caractérisées par la propriété de modifier fortement les interfaces. Leur action est purement physique.

Les agents de surface sont composés d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et



d'un ou plusieurs groupements solubilisants hydrophyles. Selon la nature de ces groupements hydrophyles, on distingue les tensio-actifs anioniques, cationiques, nonioniques et amphotères.

Les propriétés des tensio-actifs dépendent en grande partie de l'orientation de leurs molécules aux interfaces. L'introduction d'un tensio-actif dans une solution aqueuse provoque une accumulation préférentielle de celui-ci aux interfaces, le groupement hydrophobe étant orienté vers l'extérieur de la solution. Cette accumulation aura pour conséquence la formation au niveau de l'interface d'une membrane apolaire dont la tension superficielle sera largement inférieure à celle de l'eau pure. La présence d'un agent de surface confère à une solution des propriétés mouillantes émulsifiantes et dispersantes.

#### - Produits chimiques de désinfection :

Dans les industries laitières, les principaux désinfectants peuvent se classer de la façon suivante :

##### \* Le chlore et les composés chlorés

A l'exception de la stérilisation de l'eau, le traitement n'est généralement pas fait avec du chlore élémentaire, mais avec des composés dégageants du chlore actif. L'activité microbicide, indépendante de la source de chlore utilisée, ne commence à se manifester de façon intense qu'au delà d'une concentration suffisamment élevée.

##### \* L'iode et les produits iodés

Les iodophores peuvent être classés en deux catégories :

. les iodophores simples aussi appelés bactéricides. Leur dose d'utilisation est environ de 1,5 à 2,5 g par litre de solution pour obtenir 15 à 25 ppm de produit actif. Il peut être nécessaire de renforcer leur pouvoir acidifiant pour obtenir leur pH d'élection (pH 3 à 5).

. Les iodophores acides. L'acidité de ces solutions est voisine de pH 2. Ce sont non seulement des désinfectants mais également des détartrants. Notons qu'en général ils sont insuffisants sur le plan du nettoyage lui-même quand on se trouve en présence de salissures fortement minérales.

##### \* les produits à ammonium quaternaire (PAQ)

Ce sont des désinfectants ayant des pouvoirs tensio-actifs anioniques qui détruisent en général les levures et les bactéries de manière satisfaisante mais qui ne semblent pas avoir une bonne action sur les autres formes de contamination.

Que ce soit pour les pasteurisateurs ou les stérilisateurs, on utilise en général comme détergent alcalin une solution à base d'hydroxyde de sodium dans

laquelle peuvent être ajoutés au moins un séquestrant et un tensio-actif. Le détergent acide employé est en général une solution d'acide nitrique dans laquelle peuvent être ajoutés un ou plusieurs désinfectants et un ou plusieurs tensio-actifs.

### III. PRATIQUE INDUSTRIELLE

Pour les pasteurisateurs, la procédure de nettoyage utilisée est identique pour les nettoyages finals et intermédiaires. En règle générale, le détergent alcalin utilisé est seulement constitué d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2 % en poids, sa température est de 80°C et son débit est celui de procédé. Parfois lorsque l'on s'adresse à des fournisseurs spécialisés en produits de nettoyage, il contient un ou plusieurs additifs. Le détergent acide est une solution d'acide nitrique à 5 % en poids dans laquelle il peut y avoir certains additifs (désinfectants...). Sa température est de 65°C et son débit est celui utilisé pendant la pasteurisation.

Pour les stérilisateurs U.H.T., la procédure de nettoyage final est réalisée à l'aide des deux solutions. La solution alcaline est une solution d'hydroxyde de sodium à 2 % en poids dans laquelle il peut y avoir des additifs (séquestrants, tensio-actifs...). Sa température est d'environ 90°C. Le détergent acide utilisé est une solution d'acide nitrique à 2 % en poids dans laquelle ont pu être ajoutés des désinfectants ou des tensio-actifs. Sa température est également de 90°C. Le débit de chacune des solutions est souvent égal à 1,5 fois celui utilisé lors du traitement du lait, parfois, il est doublé. Pour la procédure de nettoyage intermédiaire, que le nettoyage soit complet ou partiel, la concentration et la nature des solutions sont les mêmes que celles utilisées lors des nettoyages finals. La température de chacune des solutions est de 135°C et leur débit est celui utilisé lors de la stérilisation du lait. Aussi bien pour les nettoyages finals que pour les nettoyages intermédiaires, l'ordre d'utilisation des solutions n'est pas défini de manière rationnelle et varie d'une usine à l'autre.

### IV. METHODES SCIENTIFIQUES D'EVALUATION DU PROCESSUS DE NETTOYAGE

L'adoption ou la mise au point d'une méthode d'évaluation du processus de nettoyage est indispensable quel que soit l'intérêt porté à ces phénomènes. En conséquence, la littérature scientifique est riche de telles méthodes. Souvent les auteurs ont testé et comparé plusieurs d'entre elles plutôt que de faire confiance à une seule.

JENNINGS (1965) a distingué les méthodes indirectes consistant à corréler une propriété mesurable de la surface (exemple : l'angle de contact ou la tension de surface) avec sa propreté ou la quantité de souillure restante et des méthodes directes consistant à analyser un constituant significatif de la souillure.

La synthèse de KULKARNI et al. (1975), beaucoup plus complète sous

l'aspect des méthodes d'évaluation, se contente de les classer en fonction du principe fondamental sur lequel elles sont basées.

CORRIEU (1981) distingue les méthodes selon qu'elles sont utilisées pour tester l'efficacité du nettoyage ou pour suivre l'évolution du nettoyage. Les premières évaluent la propreté de la surface nettoyée alors que les secondes permettent d'établir la cinétique du nettoyage.

## V. MECANISMES ET CINETIQUES DU NETTOYAGE

Concernant le processus de nettoyage et les mécanismes qu'il implique, les études sont beaucoup moins nombreuses que celles sur l'encrassement. Cette remarque vaut surtout pour les cinétiques d'enlèvement ou de re-entraînement des dépôts, pourtant fondamentales dans l'optique de la gestion optimale des unités industrielles. Les différentes revues bibliographiques de JENNINGS (1963), KULKARNI et al. (1975), CORRIEU (1981) et EPSTEIN (1978) illustrent cette situation et la difficulté de mettre en oeuvre des expériences significatives.

Dans le cas des mécanismes d'élimination des souillures alimentaires, très peu d'études ont été faites et nous retiendront d'une part les travaux de JENNINGS (1957, 1959b, 1963, 1965) et de SCHLUSSLER (1970, 1976), d'autre part ceux de LENGES (1982) et de GALLOT-LAVALLEE (1982), GALLOT-LAVALLEE et al. (1984), GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985). Les premiers auteurs s'accordent pour considérer que le phénomène de nettoyage peut, au moins dans certaines parties de sa courbe d'évolution en fonction du temps, être décrit par une réaction d'ordre un, c'est-à-dire que la vitesse d'élimination, proportionnelle à la quantité de dépôt adhérent à la surface à nettoyer, décroît au fur et à mesure que cette dernière diminue. SCHLUSSLER (1976) essaye de montrer que la vitesse de nettoyage est limitée par la diffusion dans la solution détergente du complexe formé par réaction de cette dernière avec le dépôt. LENGES (1982) étudie de façon plus particulière, l'enlèvement par micellisation et propose un mécanisme de plusieurs étapes dont l'étape limitante serait également une diffusion. Plus récemment GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) proposent un modèle semi-empirique de l'enlèvement des dépôts de lait obtenus lors de pasteurisations semi-industrielles. Ce modèle est composé de deux réactions en série, la première d'ordre 0 serait la réaction chimique du dépôt avec le détergent et la seconde d'ordre 1 serait la diffusion des produits de réaction dans la solution détergente.

Dans le cas du ré-entraînement des dépôts formés lors des traitements thermiques de solutions salines, nous retiendrons essentiellement les travaux de KERN et SEATON (1959), TABOREK et al. (1972), BARTLETT (1968), BEAL (1973), BURRIL (1977) et GUTMAN (1978). A part une seule exception donnée par BARTLETT (1968), les modèles proposés montrent tous le flux d'enlèvement local proportionnel à la masse de dépôt, habituellement avec une proportionnalité directe entre les deux. Bien que TABOREK et al. (1972) admettent la possibilité d'une loi en puissance, en pratique ils posent le facteur de puissance égal à l'unité, parce qu'ils obtiennent dans ce cas une bonne corrélation entre leurs données d'encrassement expérimentales et

leurs données simulées. Seul BEAL (1978) distingue la masse totale de dépôt présente et la masse susceptible de subir le re-entraînement. A la différence des modèles de déposition qui sont souvent utilisés sans un modèle de re-entraînement, spécialement quand il existe une preuve pour négliger le ré-entraînement, les modèles d'enlèvement sont normalement utilisés avec un modèle de déposition afin d'obtenir des courbes d'encrassement asymptotiques.

## VI. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES AFFECTANT LE NETTOYAGE

De nombreuses études montrent qu'un grand nombre de paramètres agissent sur les cinétiques des opérations de nettoyage. Parmi les paramètres étudiés, la concentration en détergent, la température de nettoyage et l'action mécanique jouent un rôle essentiel et complémentaire car ils constituent les trois principales formes d'apport de l'énergie nécessaire pour éliminer les souillures. Au contraire, la durée du nettoyage ne doit pas être considérée comme une variable indépendante dans la mesure où elle dépend directement de l'ensemble des autres variables caractérisant le processus de nettoyage.

### 1) Effet de la nature et de la concentration du détergent

Il est admis que tous les détergents n'ont pas la même efficacité vis-à-vis de tous les dépôts. En conséquence, la composition de la solution de nettoyage sera définie en fonction de la nature et du type de dépôt, selon quelques règles bien définies (HARPER 1972).

La conclusion de JENNINGS (1959a, 1963, 1965) établie une proportionnalité directe entre la vitesse d'élimination de la souillure dans sa première phase et la concentration en hydroxyde de sodium. Cette loi n'est acceptable que lorsque cette concentration est inférieure à 0,6 %. Auparavant, plusieurs auteurs (HARRIS et SATANEK, 1961 ; KLING et LANGE, 1955) avaient montré que la vitesse de nettoyage augmentait avec la concentration en détergent jusqu'à atteindre une concentration limite au delà de laquelle, elle restait constante ou diminuait. SCHLUSSLER (1970) confirme cette règle et démontre qu'en général, la vitesse moyenne de nettoyage des détergents faiblement alcalins augmente plus lentement et plus longtemps que celle des détergents fortement alcalins mais n'atteint jamais des valeurs aussi élevées ( $2.10^{-3}$  à  $4.10^{-3}$   $\text{kg.s}^{-1}$ ) ; il montre que les concentrations optimales des détergents fortement alcalins sont d'environ 0,8 % alors qu'elles peuvent dépasser 3 % dans le cas des détergents faiblement alcalins. Ultérieurement SCHLUSSLER (1976), dans le cas de l'élimination de souillures grasses par des tensio-actifs, aboutit à des conclusions analogues lorsqu'il définit une constante de nettoyage ( $k$ ) dépendante de la diffusion du produit de la réaction souillure-solution de nettoyage à travers la couche limite ( $e$ ) lorsqu'il nettoie une surface ( $A$ ) dans un volume ( $V$ ). La valeur de  $k$  croît d'abord avec la concentration de détergent puis se stabilise et/ou décroît surtout si la souillure et le détergent sont hétérogènes.

Son modèle ( $k = D.A/V.e$ ) lui permet une explication : le coefficient de diffusion  $D$  est selon la relation I.1 proportionnel à la température absolue de

nettoyage (T) et inversement proportionnel au rayon (R) des particules et à la viscosité ( $\eta$ ) de la solution de nettoyage :

$$D = f(T/\eta, R) \quad (I.1)$$

Avec la concentration en détergent, la viscosité de la solution augmente alors que la taille des particules diminue. Ces deux effets ne se compensent pas exactement. Selon SCHLUSSLER (1976), ils conduisent quand la concentration en détergent est optimale, à une valeur maximale de D. Des concentrations inférieures se traduisent par des particules de plus grande taille ; des concentrations supérieures conduisent à des viscosités plus élevées.

Ces hypothèses relativement simples ne satisfont pas pleinement les auteurs pour décrire le nettoyage de systèmes hétérogènes au sein desquels de nombreux phénomènes se superposent et rendent difficile une analyse précise.

GALLOT-LAVALLEE et al. (1984) confirment aussi l'effet bénéfique d'une augmentation de la concentration sur le nettoyage de souillures de lait. De même que SCHLUSSLER, ils notent l'existence d'un seuil de concentration maximale.

## 2) Effet de la température

JENNINGS (1959, 1963) et GALLOT-LAVALLEE (1982) observent lors d'essais de nettoyage de dépôts laitiers effectués entre 36°C et 82°C que le logarithme de la constante de vitesse de nettoyage varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Cela revient à exprimer l'effet de la température par la loi d'ARRHENIUS (relation I.2) :

$$\log(k) = a/T + b \quad (I.2)$$

SCHLUSSLER (1970) obtient un résultat similaire en considérant une vitesse moyenne de nettoyage ( $R_v$ ) définie comme le rapport de la masse à nettoyer et du temps nécessaire au nettoyage. En outre; il montre que les constantes a et b, traduisant l'allure du phénomène, varient selon la nature du dépôt. Ainsi, la vitesse moyenne d'élimination du babeurre est très sensible à l'élévation de température alors que celle du lait l'est beaucoup moins. Curieusement, cette dernière atteint son maximum à 65°C alors que pour les autres produits testés, les vitesses moyennes d'élimination maximum sont atteintes aux environs de 85 -90°C.

SCHLUSSLER déduit de ses résultats deux modèles mathématiques indiquant la vitesse moyenne d'élimination (relation I.3) et le temps nécessaire au nettoyage (relation I.4) en fonction de la concentration en détergent (C) et de la température absolue de nettoyage (T) :

$$R_v = k' \cdot e^c + (\beta/T) \quad (I.3) \quad \text{et} \quad t = k''/(e^{\delta \cdot c} + (\beta/T)) \quad (I.4)$$

$k'$ ,  $k''$ ,  $\delta$  et  $\beta$  sont des constantes dépendant de la nature du détergent et du dépôt.

Ce modèle mathématique est le seul permettant de prévoir à partir d'un cas concret l'effet de la concentration en détergent et de la température sur le processus de nettoyage. Il constitue une première approche de l'optimisation technico-économique de nettoyage.

Pourtant, dans une publication ultérieure, SCHLUSSLER (1976) remet en question la validité de l'application de la loi d'ARRHENIUS. En effet, d'après la relation I.4, le coefficient de diffusion dépend de la température de travail et de la viscosité de la solution. Ces grandeurs variant simultanément, l'incidence sur la vitesse moyenne de nettoyage est difficile à caractériser par une fonction simple.

SCHLUSSLER conclut que l'effet de la température est toujours favorable mais dans des proportions qui varient avec le produit de nettoyage et le type de dépôt.

Dans le cas de réactions homogènes, la vitesse de nettoyage peut être multipliée par un facteur compris entre deux et quatre lorsque la température augmente de 10°C. Par contre, le facteur multiplicatif est beaucoup plus faible dans le cas de réactions hétérogènes. Pour le lait séché, JENNINGS(1963) observe un facteur de 1,6 et GALLOT-LAVALLÉE (1982) un facteur de 1,7. Ce résultat semble indiquer que dans ce cas, les diffusions dans la souillure sont les réactions limitantes puisque l'énergie d'activation correspondante est environ de 50 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ainsi, comme pour la concentration en détergent, aucun modèle ne semble apte à décrire, dans tous les cas de figure, l'effet de la température sur la vitesse de nettoyage. Il est indiscutable que le couple "concentration en détergent-température de nettoyage" présente un optimum, mais ce dernier, dans l'état de nos connaissances, ne peut être prédéterminé théoriquement avec précision et doit être déterminé expérimentalement.

### 3) Effet de l'action mécanique

En étudiant l'influence du débit, de la vitesse ou de la turbulence sur la vitesse de nettoyage, beaucoup d'auteurs ont montré le rôle favorable de l'effet mécanique. Toutefois JENNINGS (1957) et SCHLUSSLER (1970) s'accordent sur l'existence d'un seuil minimum en dessous duquel il est négligeable. Dans une tuyauterie, JENNINGS caractérise ce seuil par un nombre de REYNOLDS égal à 25 000. SCHLUSSLER, dans des conditions expérimentales assez discutables, le situe, par rapport au débit de renouvellement de sa solution de nettoyage (l'effet mécanique améliore la vitesse moyenne de nettoyage entre  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le modèle de diffusion peut expliquer théoriquement l'effet constaté puisque l'augmentation de vitesse améliore le transfert de matière. Néanmoins, SCHLUSSLER admet que ce phénomène peut être masqué par l'augmentation simultanée de la force de cisaillement exercée par la solution sur le dépôt. Bien que ces deux hypothèses aillent dans le même sens, la seconde semble mieux traduire la réalité de l'effet mécanique dont la force de cisaillement paraît la meilleure expression

(LONCIN, 1977). Cette force, proportionnelle à la perte de charge, ne peut être fortement augmentée sans dépenses énergétiques supplémentaires. Pour y remédier, LONCIN (1977), LONCIN et MERSON (1979) remarquent que l'incorporation d'air, en proportion adéquate, à la solution de nettoyage, réduit l'énergie de pompage et améliore l'action du nettoyage. Mais ils soulignent que la géométrie de certains équipements peut favoriser la formation de poches d'air et nuire à l'action de nettoyage. TRAGARDH et VON BOCKELMANN (1980) ont conduit un travail de recherche en ce sens, en évaluant l'effet mécanique et la perte de charge d'un mélange air-eau dans une tuyauterie. Ils observent pour des régimes d'écoulements turbulents et laminaires que certaines combinaisons des débits d'air et d'eau se traduisent par une efficacité de nettoyage relativement insensible aux variations de débit. Au contraire, d'autres combinaisons correspondent à une efficacité de nettoyage fortement influencée par des variations de débit. L'incidence de ce résultat sur la conception des installations est fondamentale. Cela a conduit les auteurs à établir un modèle mathématique traduisant les phénomènes observés. En particulier, ils relient l'effet de nettoyage au nombre de REYNOLDS et à la fraction liquide du mélange air-eau. Les ultra-sons sont considérés comme ayant un effet mécanique sensible (MASUROVSKY et JORDAN, 1960). SCHLUSSLER (1976) le démontre dans une zone de fréquence comprise entre 20 et 40 KHz. Mais il a bien du mal à relier les effets de cavitation et de vibration qu'ils provoquent à son modèle de diffusion.

## VII. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Dans l'industrie laitière, le choix entre des détergents constitués seulement d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique et des détergents complexes (incluant des additifs) est grandement influencé par les habitudes. Pourtant, il convient de constater que les nettoyages réalisés au moyen de solutions sans additifs ne semblent pas, sur un plan qualitatif, moins bien effectués qu'avec celles qui en contiennent. Ceci se limite toutefois aux pasteurisateurs et stérilisateurs de laits de consommation non aromatisés, car dans le cas des desserts ou des laits chocolatés par exemple, il convient d'être plus positif sur l'emploi de certains additifs. Les oxydants ont un rôle très efficace sur les souillures obtenues avec ce type de produits. D'autre part, sur un plan quantitatif, le rôle de la présence des additifs sur la vitesse d'élimination des souillures par les détergents alcalins n'a, à notre connaissance, jamais été chiffré avec des moyens de mesure précis et adéquats.

Cette étude quantitative du rôle des additifs aurait pu être abordée dans le cadre de ce travail. Mais nous ne l'avons pas envisagé essentiellement pour les raisons suivantes. D'une part, le type d'expérimentation à l'échelle pilote que nous avons choisi est très mal adapté pour juger du rôle réel des additifs. En effet sur un plan quantitatif, leur effet doit, à notre avis, être uniquement précisé par une étude spécifique de la réaction entre le détergent et la souillure en s'affranchissant de tous les aspects hydrodynamiques et diffusionnels concernant les constituants de la réaction. Or dans un échangeur pilote, ceux-ci sont éminemment présents. D'autre part, ce type d'étude spécifique de la réaction est déjà en cours de réalisation dans notre laboratoire dans le cadre d'une autre

thèse. Nous nous sommes donc limités à l'étude du rôle des détergents constitués seulement d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique sans additifs.

Un premier objectif du travail est de définir le rôle exact des détergents simples sur les souillures en fonction de la nature et de la composition de ces dernières. Cette approche nous a semblé indispensable pour contribuer à l'amélioration des connaissances sur les mécanismes de nettoyage des dépôts poreux. De plus, l'information obtenue dans ce type d'étude peut être utile, sur un plan pratique pour déterminer l'ordre de passage des solutions qui assure la meilleure efficacité globale d'un nettoyage industriel. Nous avons vu en effet que la pratique industrielle est très variable d'une usine à l'autre et que les problèmes de nettoyage sont souvent résolus de façon très empirique. Nous pensons ainsi appliquer les résultats obtenus, au nettoyage des pasteurisateurs et des stérilisateurs U.H.T. de lait à chauffage indirect.

Un second objectif vise, sur la base des connaissances acquises sur les mécanismes de nettoyage des dépôts poreux à l'établissement d'un modèle mathématique permettant de décrire correctement la cinétique du phénomène. Une telle contribution est indispensable à l'optimisation technico-économique du nettoyage des installations qui constitue une opération très coûteuse. Nous avons néanmoins cherché à établir un modèle de connaissance, aussi physico-chimique que possible. Rappelons que la seule étude de modélisation du nettoyage à l'échelle semi-industrielle est celle de GALLOT-LAVALLEE (1982) et de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985). Le modèle pseudo-empirique qu'elle propose est très intéressant mais le mécanisme qui décrit la seconde étape est contestable; en effet, les auteurs sont amenés à définir une concentration à l'équilibre à l'interface diffusionnelle variable avec la masse initiale de dépôt à nettoyer alors que celle-ci est en théorie seulement fonction des conditions physico-chimiques, en particulier des équilibres thermodynamiques. Nous nous proposons donc de reprendre le modèle de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) en postulant pour la seconde étape un mécanisme d'arrachement inspiré des travaux réalisés dans le domaine du génie chimique.

Sur un plan général nos objectifs constituent l'une des voies susceptibles d'améliorer considérablement le processus de nettoyage industriel.



C H A P I T R E   I I

-----

MATERIELS ET METHODES UTILISES

Les moyens que nous avons mis en oeuvre diffèrent notablement de ceux utilisés jusqu'alors :

Contrairement aux études de la littérature, l'expérimentation a été réalisée à l'échelle pilote et dans des conditions comparables aux traitements industriels. En effet, pour étudier l'élimination de souillures riches en protéines, JENNINGS (1957, 1959a, 1959b, 1960) sèche à la vapeur environ  $10^{-6}$  m<sup>3</sup> de lait marqué au <sup>32</sup>P déposé sur un disque d'acier inoxydable de  $4,5 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup> et SCHLUSSLER (1976) sèche à l'atmosphère puis à 40°C environ  $2 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup> de lait, de lait concentré, de babeurre ou de lait chocolaté déposé sur des plaques de verre de  $30 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>. Nous avons adopté une démarche voisine de celle de GALLOT-LAVALLÉE (1982). Les dépôts sont obtenus par pasteurisation ou stérilisation U.H.T. de 2 à 5 m<sup>3</sup> de lait. Les conditions de vitesse de passage, de turbulence et de température de pasteurisation utilisées permettent d'affirmer que les dépôts étudiés sont tout à fait comparable à ceux obtenus dans les pasteurisateurs et stérilisateurs industriels. Les matériaux encrassés sont soit la zone de chauffage et la zone de chambrage d'un pasteurisateur à plaques, soit les sections de préchauffage et de chauffage d'un stérilisateur U.H.T. à plaques.

#### I. PASTEURISATEUR, STÉRILISATEUR U.H.T. ET TRAITEMENT DU LAIT

Deux échangeurs à plaques de taille pilote (VICARB modèle V7) sont utilisés lors des traitements thermiques du lait (figure 1). Chaque plaque a une surface utile de 0,075 m<sup>2</sup>. Nous avons porté sur la figure 2, les principales caractéristiques des plaques et de l'échangeur. Selon les essais, 2000 à 5000 litres de lait entier de grand mélange, cru, stocké à 4°C, sont tout d'abord pasteurisés à un débit de 400 l/h et à une température de pasteurisation de 82,5°C dans le pasteurisateur. Comme couramment en laiterie, ce pasteurisateur a été conçu selon quatre zones thermiques distinctes. Il se compose :

- d'une section de récupération d'énergie (notée B) dans laquelle le lait entrant est réchauffé par le lait pasteurisé sortant,
- d'une section de chauffage de deux passes (notée C) dans laquelle le lait préchauffé est porté à sa température de pasteurisation au moyen d'énergie calorifique fournie par un courant d'eau chaude,
- d'une section de chambrage de trois passes (notée D) dans laquelle le lait est maintenu à sa température de pasteurisation pendant une durée fixée par le rapport entre le volume du chambreur et le débit de lait,
- et d'une section de refroidissement (notée A) dans laquelle le lait pré-refroidi sortant de la section B est amené à sa température de stockage (4°C environ) au moyen d'énergie frigorifique fournie par un courant d'eau glacée.

La configuration géométrique du pasteurisateur est schématisée à la figure 3. La température de pasteurisation est maintenue constante au moyen d'une boucle de régulation automatique dont l'actionneur agit sur le débit d'eau chaude

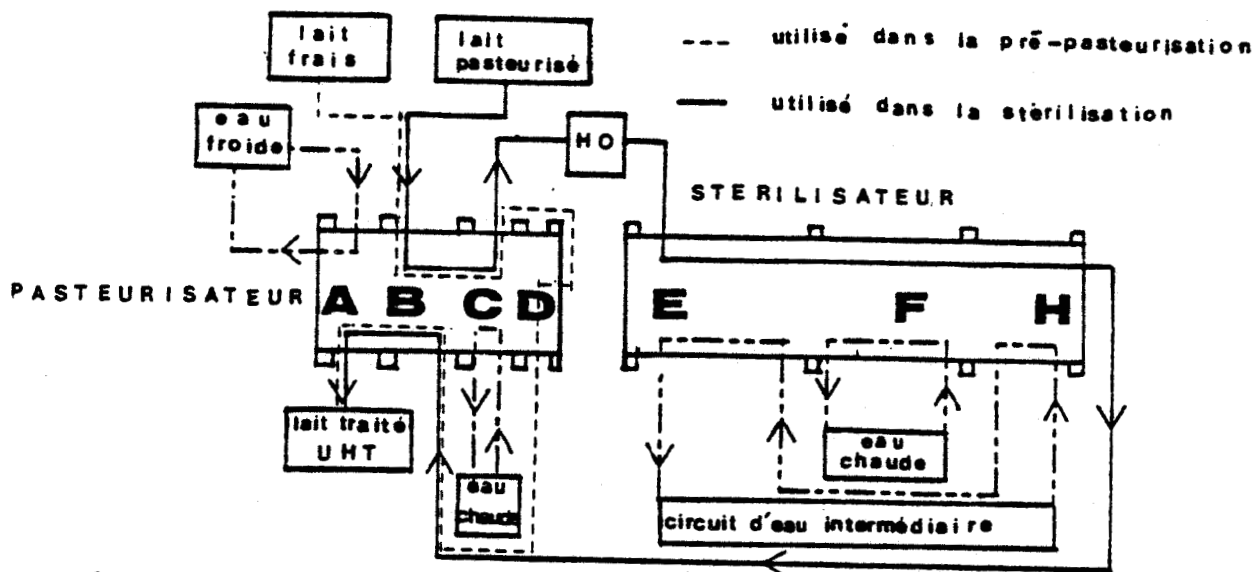


Figure 1 :

Schéma de la plate-forme pilote expérimentale utilisée pour pasteuriser ou stériliser le lait.

A, section de refroidissement ; B, section de récupération d'énergie ; C, section de chauffage ; D, section de chambrage (utilisée seulement pour la pasteurisation) ; E, section de préchauffage du stérilisateur ; F, section de chauffage ; H, section de prérefroidissement ; HO, homogénéisateur

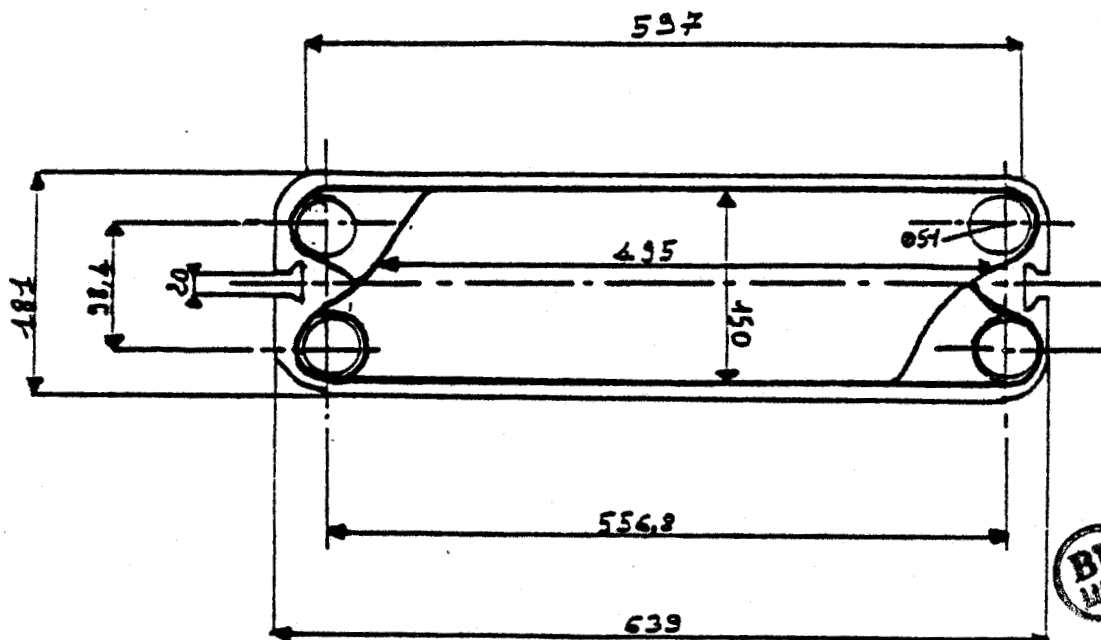
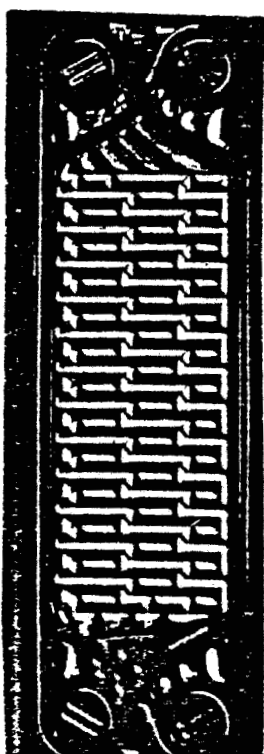


Figure 2 : Représentation schématique et photographique d'une plaque.

Caractéristiques géométriques :

Surface active d'une plaque :	$7,50 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
Largeur des plaques :	$1,50 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
Épaisseur des plaques :	$7,50 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
Espace entre plaques (après serrage) :	$3,80 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Section de passage :	$5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
Périmètre mouillé :	$3,08 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
Diamètre hydraulique nominal :	$7,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

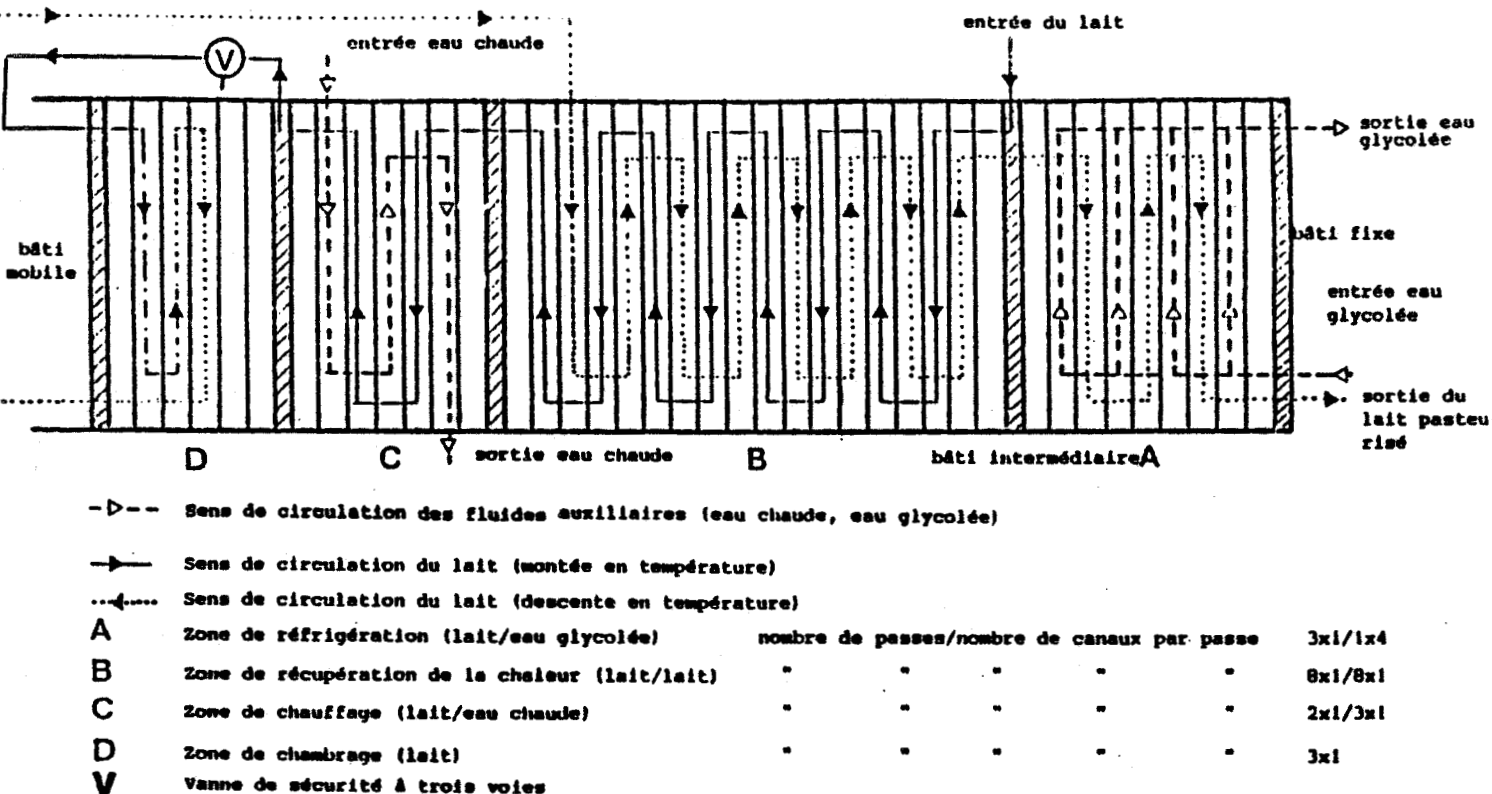


Figure 3 : Représentation schématique du pasteurisateur

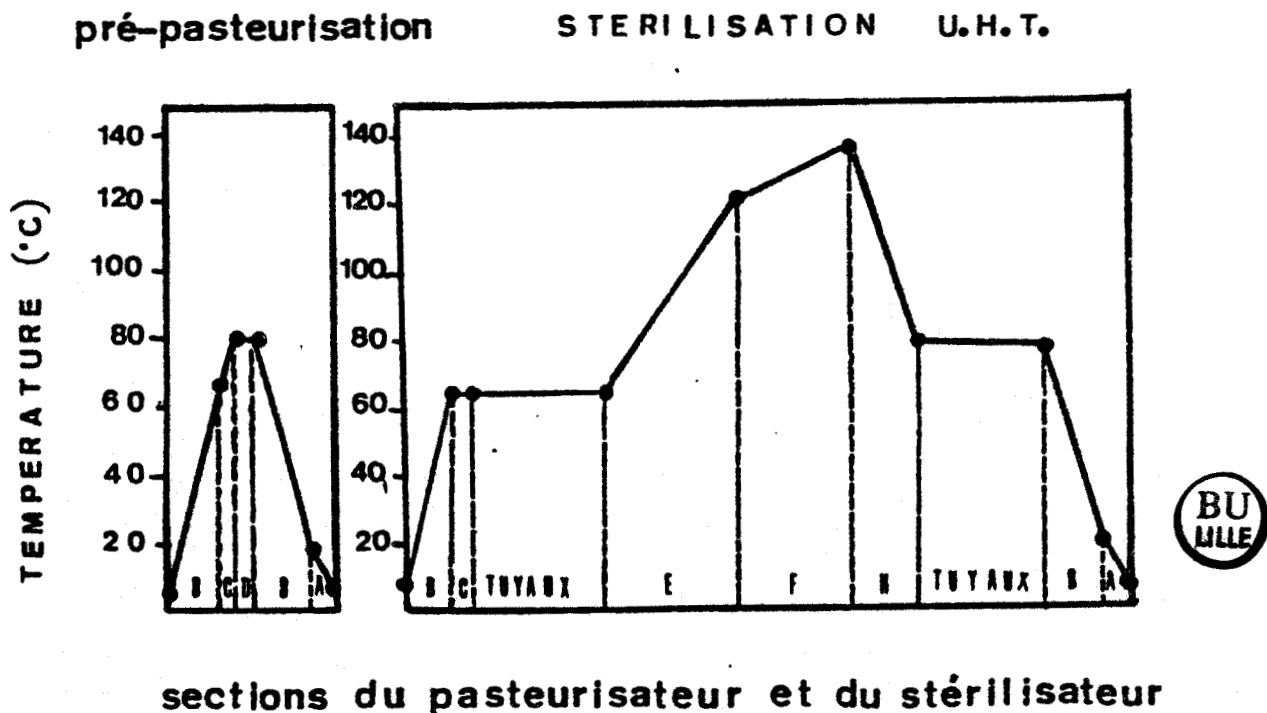


Figure 4 : Evolution de la température du lait au sein des échangeurs à plaques lors de la pré-pasteurisation et de la stérilisation U.H.T. dans les conditions standards (débit de 400 l/h, homogénéisation à 68°C, stérilisation à 138°C).

circulant dans le tronçon de chauffage. Compte tenu de la taille du pasteurisateur et dans le but d'avoir une surface d'échange suffisante pour étudier convenablement l'encrassement et le nettoyage de la section de chauffage, le pourcentage de récupération d'énergie est fixé à environ 80 %. Une telle configuration limite la température d'entrée du lait dans la zone de chambrage à 70°C, valeur au dessous de laquelle aucun encrassement n'est observé (LALANDE et al., 1981). Seules les surfaces des sections de chauffage et de chambrage, respectivement de 0,30 m<sup>2</sup> et de 0,45 m<sup>2</sup> s'encrassent lors de la pasteurisation.

Le lait ainsi pasteurisé est stocké un jour à 4°C. Il est ensuite repris, préchauffé dans la section de préchauffage du pasteurisateur (B) et stérilisé dans le stérilisateur à plaques U.H.T. qui se compose d'une section de préchauffage (notée E) de 20 passes dans laquelle le lait entrant à une température voisine de 65°C est amené à une température d'environ 120°C, d'une section de chauffage de 16 passes (notée F) dans laquelle le lait est porté à sa température de stérilisation (environ 140°C) et d'une section de prérefroidissement de 10 passes (notée H). Les débits de lait et d'eau sont fixés à 400 l/h et le lait est homogénéisé dans un homogénéisateur MANTON-GAULIN (Modèle M3) sous une pression de 18 MPa à 65°C. L'évolution de la température du lait au cours de la stérilisation dans le pasteurisateur et le stérilisateur, dans les conditions de traitements standards est représentée sur la figure 4. Les surfaces des sections de préchauffage (E) et de chauffage (F), respectivement de 3 m<sup>2</sup> et de 2,4 m<sup>2</sup> s'encrassent lors des traitements thermiques du lait. La surface de la section de pré-refroidissement (H) fixée à 1,5 m<sup>2</sup> n'est pas ou très peu encrassée.

## II. RECUPERATION DES DEPOTS

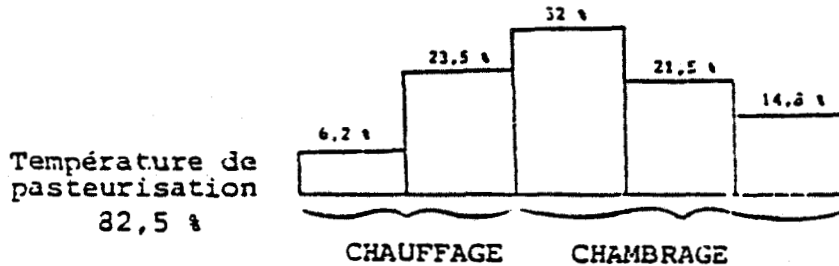
A la fin de chaque traitement thermique (pasteurisation ou stérilisation U.H.T.), l'échangeur utilisé est rincé avec de l'eau douce ( $T_h \approx 0$ ) et démonté. Toutes les plaques sont alors égouttées et immédiatement pesées afin de déterminer leur poids de dépôt frais. L'échangeur étant configuré avec des passes à un seul canal, c'est-à-dire composé de deux plaques, une plaque sur les deux est séchée dans une étuve à 105°C pendant 20 minutes. Les dépôts secs ainsi obtenus sont recueillis et analysés afin de déterminer leur fraction minérale, protéique et grasse.

### - Cas du pasteurisateur

Pour les sections encrassées (C et D), l'observation visuelle et la pesée montrent que le dépôt est uniformément réparti sur une section de passage et que son épaisseur varie entre l'entrée et la sortie de chaque section. Pour la section de chauffage (C), l'épaisseur de dépôt augmente d'autant plus que la température de pasteurisation est élevée et pour la section de chambrage (D), elle diminue dans tous les cas, bien que la température reste constante. Afin d'établir les profils de distribution du dépôt, chaque plaque est divisée en au moins quatre surfaces égales (soit 0,01875 m<sup>2</sup>) et la masse de dépôt sur chacune d'elles est déterminée par pesée après grattage. Les profils de distribution sont exprimés en

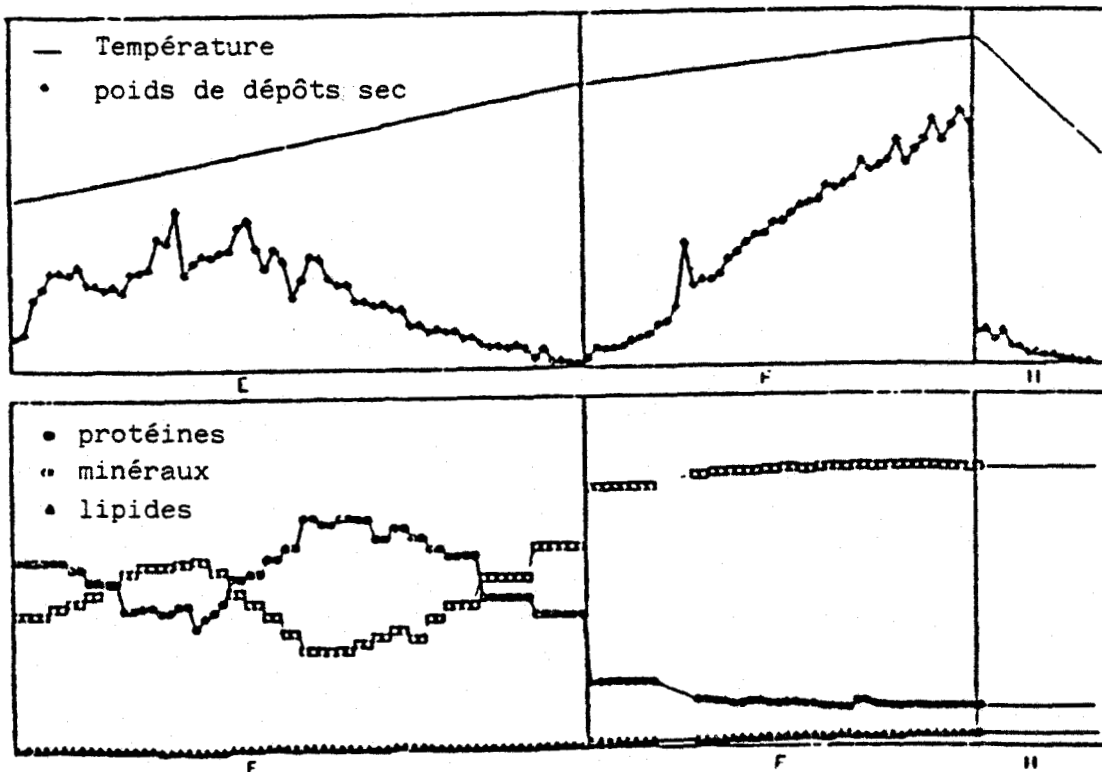
**Figure 5a :** Profils de répartition des dépôts dans les différentes passes des zones de chauffage et de chambrage du pasteurisateur.

Exemple de l'essai C1 (tous les essais présentent ce profil de répartition, les pourcentages dans chaque passe pouvant être légèrement différents pour chaque essai).



**Figure 5b :** Profils de répartition des dépôts dans les différentes passes des zones de préchauffage (E), de chauffage (F), et de pré-refroidissement d'un stérilisateur U.H.T. Exemple des essais E1 et F12.

(Tous les essais présentent ce profil de répartition le pourcentage dans chaque passe pouvant être légèrement différents pour chaque essai).



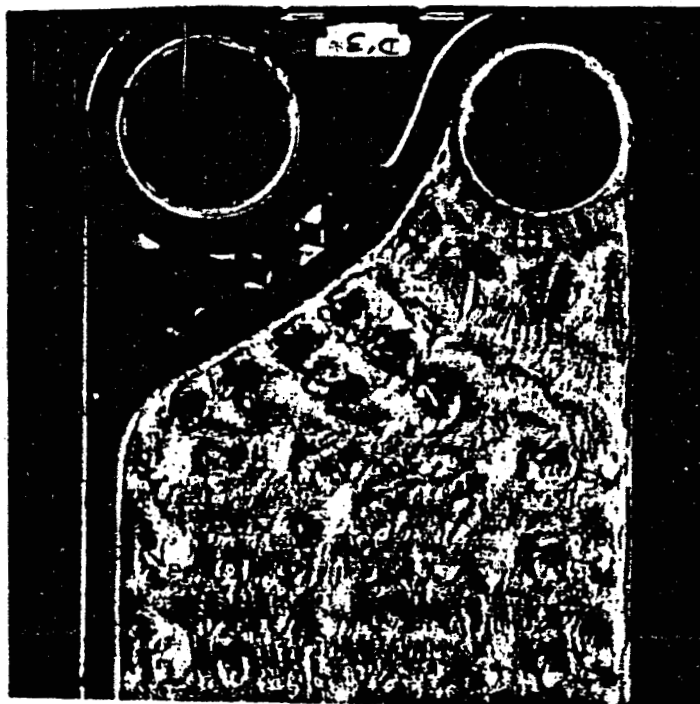


Figure 6 : Photographie d'une plaque encrassée

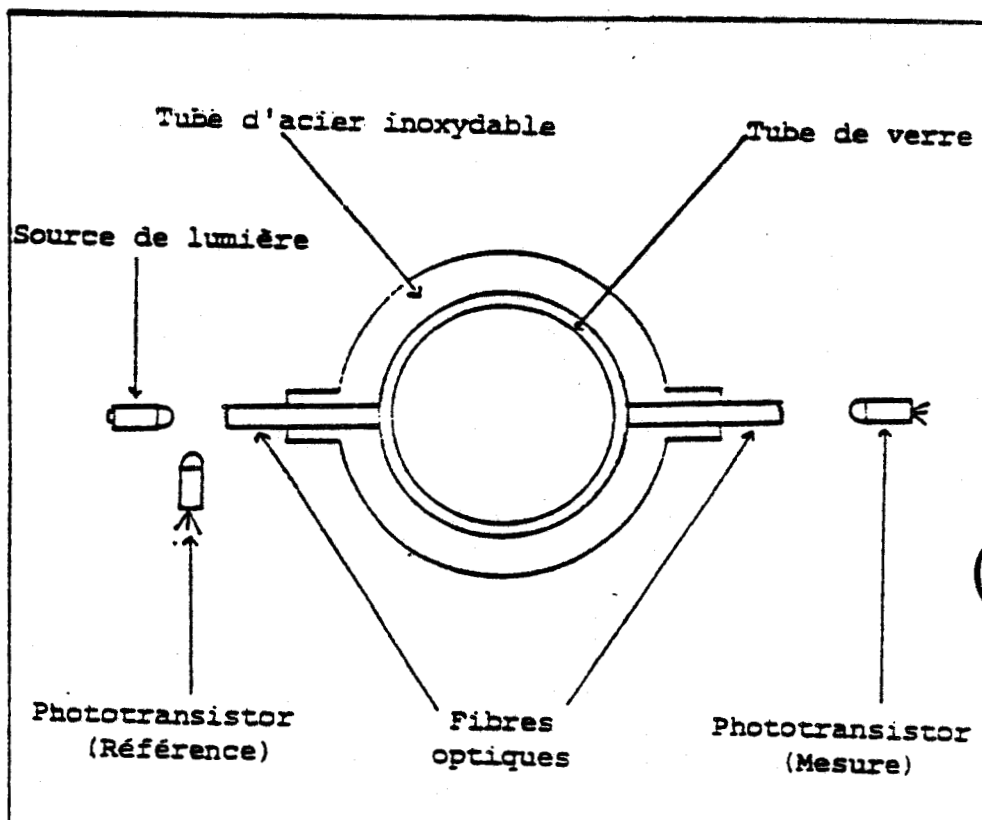


Figure 7 : Représentation schématique du capteur optique utilisé pour suivre le nettoyage.

poids de dépôt total sec. La figure 5a donne un exemple de ces profils et la figure 6 présente la photographie d'une plaque encrassée.

#### - Cas du stérilisateur U.H.T.

Les profils de distribution sont établis passe par passe en admettant que le dépôt de chaque plaque est uniformément réparti. Un exemple de ces profils est donné à la figure 5b. Ils sont exprimés en poids de dépôt sec et total et constituant par constituant.

### III. SUIVI DU NETTOYAGE

Pour suivre le nettoyage des dépôts, deux méthodes peuvent être envisagées:

- la première est basée sur la variation au cours du nettoyage, du trouble de la solution détergente ayant réagi avec le dépôt, mesuré par un capteur optique situé à la sortie de la zone encrassée étudiée (CORRIEU et al., 1979, brevet n°79/17099).

- La seconde est basée sur la variation au cours du temps de la perte de charge mesurée aux extrémités de la zone encrassée par un capteur de pression différentielle (LALANDE et CORRIEU, 1979, brevet n° 79/09969).

#### 1) Méthode utilisant le capteur optique

Le nettoyage se caractérisant par une mise en suspension du dépôt dans la solution de nettoyage, nous mesurons l'atténuation globale, par les matières nettoyées en suspension, d'un faisceau optique, ce qui revient à mesurer la masse enlevée. GALLOT-LAVALLÉE (1982) et GALLOT-LAVALLÉE et al. (1982) ont montré que la quantité de dépôt solubilisé était faible par rapport à celle en suspension et ont proposé des équations permettant de convertir le signal électrique délivré par le capteur en concentration de dépôt.

#### Description du capteur

Le capteur optique est schématisé à la figure 7. Le système s'insère directement dans la canalisation à la sortie de la zone encrassée. Deux fibres optiques diamétralement opposées sont positionnées sur le tube de verre perpendiculairement au sens de circulation de la solution. L'une transmet un faisceau polychromatique issu de la lumière blanche (lampe à incandescence à filament de tungstène : illuminant A) ; l'autre transmet à un phototransistor le faisceau atténué par le passage à travers la solution détergente à évaluer. L'utilisation de deux fibres optiques permet d'isoler l'électronique du capteur de la cellule de mesure et ainsi d'éliminer les problèmes de correction susceptible d'intervenir par suite de l'échauffement des composés électroniques lors des nettoyages à hautes températures. Le faisceau lumineux issu des fibres optiques excite un phototransistor qui émet des électrons et crée un courant qui est ensuite amplifié et converti en tension par un amplificateur donnant une tension de sortie



inversement proportionnelle à l'intensité d'entrée. Il fût montré par une étude spectroscopique d'absorption dans le visible (GALLOT-LAVALLEE, 1982) que le pourcentage d'absorption des particules solubles est d'autant plus important que la longueur d'onde est plus faible (inférieure à 500 nm). Les phototransistors utilisés doivent donc avoir une bonne sensibilité pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm.

Pour s'affranchir de certains inconvénients techniques (vieillessement de la source), deux phototransistors sont utilisés, l'un mesurant l'intensité lumineuse de la source, l'autre mesurant celle qui est transmise.

Il a été vérifié que le signal enregistré n'est pas limité par le temps de réponse du capteur optique (GALLOT-LAVALLEE, 1982). Ce capteur est étalonné spécifiquement pour chaque souillure et est sensible dans la plage de concentration variant du lait entier à du lait dilué dans de l'eau à 1/10 000. Après étalonnage, il indique de manière satisfaisante la concentration en masse de dépôt (tous les constituants confondus) dans la solution de nettoyage (GALLOT-LAVALLEE, 1982).

### Utilisation

Ce capteur mesure l'évolution de la concentration dans la solution en fonction du temps, il donne donc directement la vitesse d'enlèvement du dépôt total en temps réel, mais il ne distingue pas les vitesses d'enlèvement spécifiques des constituants.

Pour aborder les aspects qualitatifs du nettoyage, le capteur optique ne peut donc pas être utilisé parce qu'il est insuffisamment spécifique. A cause de cela, il n'a pas été installé sur la plate-forme de nettoyage des sections du stérilisateur sauf pour la seconde série d'essais.

Pour le nettoyage des sections du pasteurisateur, le capteur optique est utilisé afin d'obtenir les courbes de vitesse expérimentales en temps réel.

### 2) Méthode utilisant le capteur de pression

Un capteur de pression différentielle (SCHAEVITZ, type P 2100) installé entre l'entrée et la sortie de la partie de l'échangeur à nettoyer permet de mesurer l'évolution du taux de colmatage moyen en fonction du temps (CORRIEU et al., 1980).

### Principe :

Les variations de pression sont transmises par deux membranes en acier inoxydable séparées par un barreau déformable sur lequel sont fixées des jauges de contrainte. Toute déformation des membranes entraîne celle du barreau et des jauges dont les variations de résistance créent une tension différentielle. La tension délivrée varie de -2,5 volts à + 2,5 volts ce qui correspond à une pression variant de -700 à + 700 millibars.

Lorsque le circuit hydraulique d'un échangeur de chaleur à plaques s'encrasse (ou se nettoie), l'augmentation (ou la diminution) de la perte de charge qui en résulte traduit à la fois une réduction (ou une augmentation) du diamètre hydraulique et une modification de la surface en contact avec le fluide et éventuellement une variation dans la répartition du dépôt. En pratique, nous mesurons la perte de charge totale et nous ne tenons compte que des variations du diamètre hydraulique moyen équivalent  $D$  par la présence de dépôt. Celles-ci sont directement traduites par le taux de colmatage calculé suivant la relation II.1 :

$$\alpha = \frac{D_0 - D}{D_0} \quad (\text{II.1})$$

$D_0$  et  $D$  sont respectivement les diamètres hydrauliques équivalents du circuit propre et du circuit encrassé à l'instant de la mesure.  $\alpha$  s'exprime également en fonction de la perte de charge ( $\delta P_0$ ) qu'aurait dans les mêmes conditions de fonctionnement le circuit propre. Cette relation (II.2) a été établie par LALANDE et al., 1981.

$$\alpha = 1 - \left( \frac{\delta P_0}{\delta P} \right)^{1/3} \quad (\text{II.2})$$

A partir des études hydrodynamiques du système, la valeur de  $\delta P_0$  est prédite en milieu turbulent par :

$$\delta P_0 = K_0 \cdot \text{Re}^{-0.2} \cdot D^{-3} \cdot Q^2 \quad (\text{II.3})$$

où  $D$  est le diamètre hydraulique équivalent,  $\text{Re}$  est le nombre de Reynolds défini par le rapport  $v \cdot D / \mu$ , où  $v$ ,  $Q$  et  $\mu$  sont respectivement la vitesse de passage, le débit et la viscosité cinématique de la solution détergente.  $K_0$  est une constante, fonction de la géométrie du système et du serrage des plaques. Elle est identifiée à partir des mesures de perte de charge réalisées après l'expérience de nettoyage lorsque le système est "propre".

La définition du taux de colmatage ( $\alpha$ ) donnée par la relation II.2 évite d'estimer la valeur du diamètre hydraulique équivalent propre ( $D_0$ ) qui varie avec le serrage de l'échangeur et le vieillissement des joints.

#### Utilisation :

Ce principe de mesure permet de suivre en continu l'encrassement et le nettoyage de pasteurisateurs et stérilisateurs à plaques. Son application a été brevetée (LALANDE et CORRIEU, 1979). A chaque instant, la perte de charge est acquise afin de déduire ensuite le taux de colmatage. Cette méthode mesure, en fait, la masse adhérent encore à la paroi.

L'évolution du taux de colmatage nous permet de juger de l'efficacité respective des solutions détergentes utilisées. Lorsqu'il devient nul ou très faible, nous considérons que la quasi-totalité de la souillure macroscopique qui adhérerait aux surfaces d'échange a été éliminée.

La méthode du capteur de pression différentielle ne peut s'appliquer que si les pertes de charge sont suffisamment importantes. L'étude cinétique par cette méthode devient rapidement très complexe. A cause de cela, la méthode optique est préférée lorsqu'une étude cinétique est envisagée.

Dans le cadre de notre travail, nous avons comparé les valeurs du taux de colmatage avant et après nettoyage. Nous noterons respectivement le taux de colmatage initial  $\alpha_1$  et le taux de colmatage final  $\alpha_2$  :

$$\alpha_1 = 100 \cdot \frac{D_0 - D_{t=0}}{D_0} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\delta P_0}{\delta P_{t=0}}\right)^{1/3} \quad (\text{II.4a})$$

et

$$\alpha_2 = 100 \cdot \frac{D_0 - D_{t=t_f}}{D_0} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\delta P_0}{\delta P_{t=t_f}}\right)^{1/3} \quad (\text{II.4b})$$

### 3) Autres capteurs utilisés

#### Collecteur de fraction :

Parallèlement aux capteurs optique et de pression différentielle, pour étudier les aspects quantitatifs et qualitatifs du nettoyage, un collecteur de fraction prélève des échantillons représentatifs de l'effluent de nettoyage. Les prélèvements sont effectués toutes les deux secondes pendant la première minute, toutes les trois secondes pendant la deuxième minute, toutes les six secondes pendant la troisième minute et ensuite toutes les deux minutes jusqu'à la fin du nettoyage. Une analyse des prélèvements permet de calculer les quantités de matières minérales et protéiques réellement enlevées pendant le nettoyage.

#### Résistivimètre :

Ce capteur sert à connaître à tout instant la concentration en détergent de la solution de nettoyage au niveau de chaque tronçon nettoyé.

#### Capteurs de température :

Des sondes de température à résistance formées d'un filament de platine noyé dans du verre permettent de mesurer la température de la solution de nettoyage. Leur précision est de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## Débitmètre :

Un débitmètre électromagnétique KROHNE permet de mesurer le débit de la solution de nettoyage. Il est basé sur le principe d'induction de FARADAY : un conducteur électrique traversant perpendiculairement un champ magnétique induit une tension. Or celle-ci est proportionnelle à la vitesse moyenne de passage et indépendante de la température et de la nature du fluide. Sa précision est de  $\pm 1\%$  du débit mesuré.

### 4) Protocole expérimental du nettoyage

Chaque section encrassée du pasteurisateur et du stérilisateur est remontée en remplaçant chacune des plaques séchées par une plaque identique propre afin de conserver la même configuration que lors de l'encrassement. De cette façon, le nettoyage concerne une demi-passe encrassée par canal et se fait en boucle ouverte c'est-à-dire sans recyclage de la solution détergente utilisée.

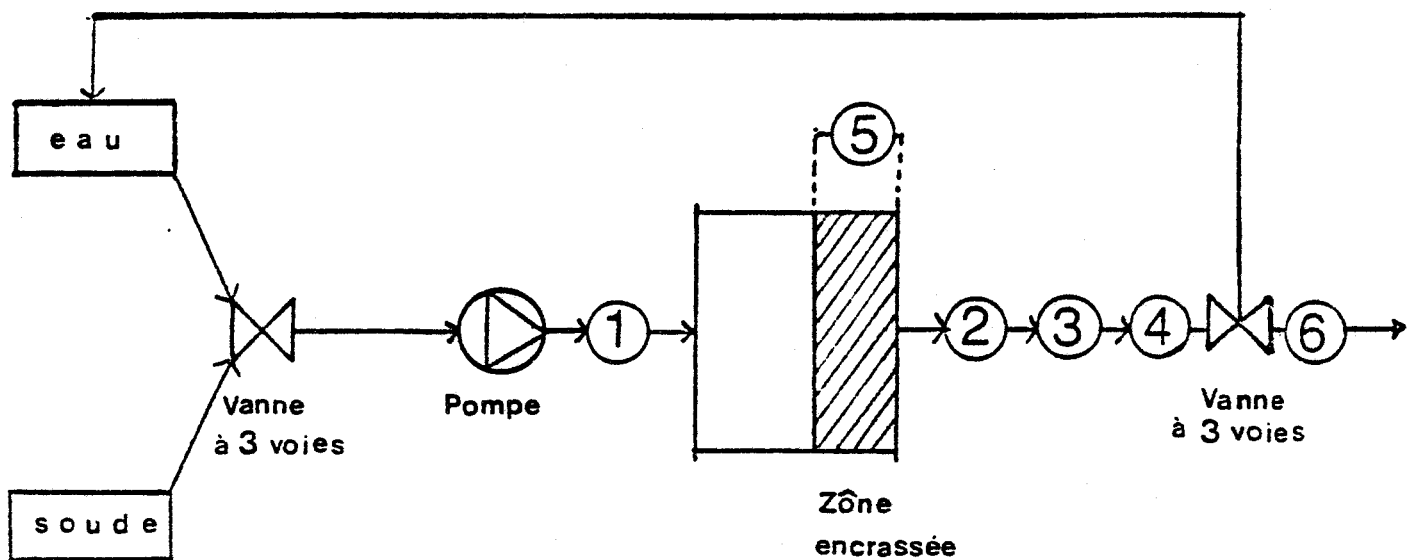
#### a) Cas du pasteurisateur

Le nettoyage des sections de chauffage C et de chambrage D se fait séparément.

L'installation expérimentale est schématisée sur la figure 8. Elle comprend deux réservoirs contenant l'un de l'eau adoucie et osmosée ( $th = 0$ ), l'autre la solution détergente obtenue par dissolution de pastilles d'hydroxyde de sodium dans l'eau adoucie et osmosée afin d'éviter la formation d'un trouble de carbonate de calcium. Ces réservoirs alimentent, par l'intermédiaire d'une vanne à trois voies, une pompe dont la vitesse de rotation est asservie au débit, celui-ci étant mesuré à tout instant par un débitmètre électromagnétique. Le fluide pompé (eau ou détergent) est chauffé dans la section de chauffage (C) du pasteurisateur et sa température de sortie est régulée par action sur le débit de la boucle d'eau chaude circulant à contre-courant. Après passage dans la section à nettoyer, la solution détergente traverse le capteur optique et le résistivimètre qui mesure respectivement le trouble de la solution et sa concentration en ion hydroxyle. Entre l'entrée et la sortie de la section étudiée, un capteur de pression différentielle est connecté afin de mesurer l'évolution du taux de colmatage moyen au cours du nettoyage. Une partie de la solution est prélevée par le collecteur de fraction. Ensuite la solution va soit à l'égoût soit dans un bac de récupération afin d'obtenir un échantillon moyen.

Pour chaque expérience, le système est d'abord mis en service sur eau afin d'obtenir la stabilisation des paramètres (température, débit). Quand celle-ci est atteinte, la vanne trois voies est commutée afin de nettoyer par l'hydroxyde de sodium.

Chaque pasteurisation donne lieu à deux expériences de nettoyage. En effet, dans un premier temps, seule la section de chauffage (C) est nettoyée ; celle de chambrage (D) reste sur eau afin d'éviter tout dessèchement du dépôt. Dans la



1 - débitmètre

2 - sonde de température

3 - capteur optique

4 - résistivimètre

5 - capteur de pression différentielle

6 - collecteur

Figure 8 : Schéma du dispositif expérimental de nettoyage du pasteurisateur

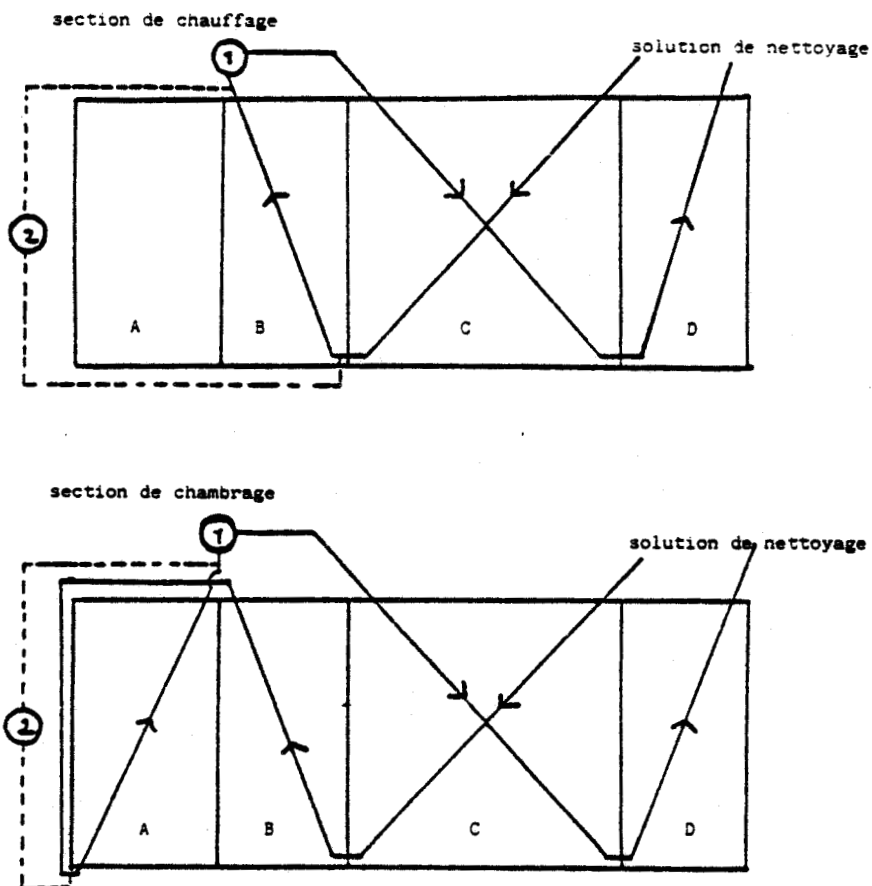
section C, la température croît entre l'entrée et la sortie où elle est égale à la valeur de consigne. La section de chambrage est nettoyée lorsque celle de chauffage est "propre". Dans cette section où la température est égale à la consigne, la solution d'hydroxyde de sodium circule en sens inverse de celui du lait pasteurisé afin de positionner les différents capteurs le plus près possible de la zone encrassée. La figure 9 schématise les circuits de nettoyage des sections encrassées du pasteurisateur. Le nettoyage a toujours lieu le même jour que la pasteurisation et se fait suivant les quatre étapes successives :

- 1 - nettoyage alcalin (solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue dans l'eau adoucie)
- 2 - rinçage intermédiaire à l'eau adoucie (10 min).
- 3 - nettoyage acide (acide nitrique technique de concentration voisine de 2 % en poids)
- 4 - rinçage final à l'eau adoucie (Th = 0).

Bien que ce nettoyage soit de type complet, le suivi (acquisition de mesures et/ou collecte d'échantillons) n'est réalisé que pendant la phase de nettoyage à la soude. Donc sur un plan scientifique seul le nettoyage partiel à la soude est étudié. Ce type de nettoyage sera noté "S".

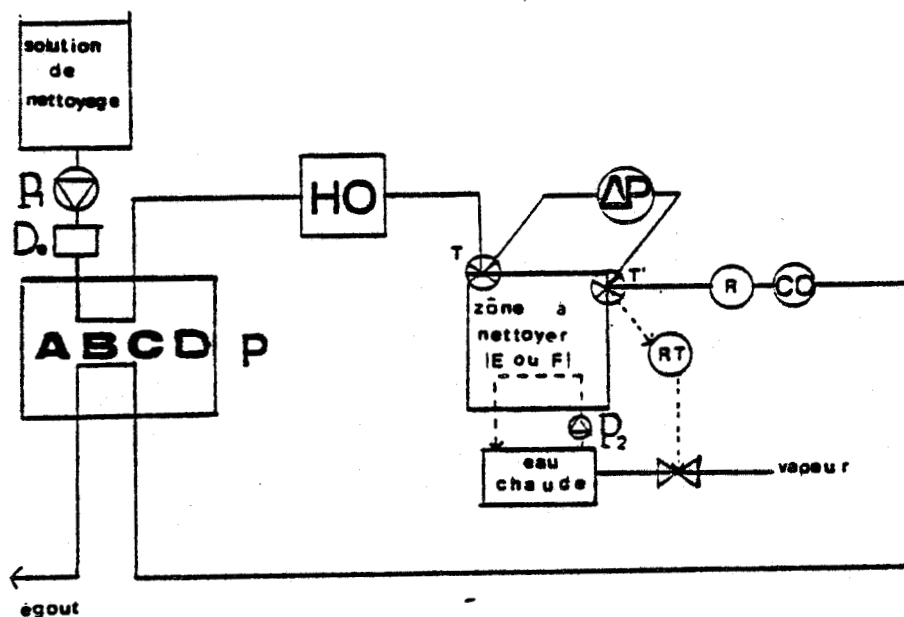
#### b) Cas du stérilisateur

Le nettoyage des sections de préchauffage E et de chauffage F se fait séparément. L'installation expérimentale est schématisée à la figure 10. Tous les nettoyages réalisés sont de type complet. Les solutions détergentes (acide ou alcaline) sont d'abord préchauffées dans la section de récupération d'énergie (B) du pasteurisateur; elles passent ensuite dans l'homogénéisateur, sans pressurisation, et sont chauffées dans la section du stérilisateur à nettoyer. Leur température de sortie (T') est maintenue à 90°C à l'aide de la boucle de régulation assurant normalement le contrôle de la température de stérilisation. Les nettoyages alcalin et acide sont respectivement effectués au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue comprise entre 0,5 % et 4 % en poids. Un rinçage intermédiaire de dix minutes environ à l'eau douce (Th = 0) les sépare. L'ordre de passage de ces solutions varie d'un essai à l'autre et sera précisé ultérieurement. La notation "S-A" signifiera que la solution alcaline est utilisée avant celle d'acide. Dans le cas contraire, l'essai sera noté "A-S". Chaque solution circule au minimum 20 minutes dans l'appareil à un débit variant de 300 l/h à 600 l/h. Le débit de la solution est régulé. Après passage dans la section à nettoyer, la solution étudiée traverse le résistivimètre qui mesure la concentration de la solution en détergent et une portion de la solution est prélevée automatiquement par un collecteur d'échantillons. La solution est ensuite soit rejetée à l'égoût soit récupérée dans un bac afin d'obtenir un échantillon moyen. Comme pour le nettoyage du pasteurisateur, un capteur de pression différentielle est placé entre l'entrée et la sortie de la section étudiée afin de déterminer en continu



**Figure 9** : Représentation schématique des circuits de nettoyage des sections de chauffage et de chambrage du pasteurisateur.

- |                                    |                                      |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| A : zone de refroidissement        | 1-Capteur optique                    |
| B : zone de récupération d'énergie | 2-Capteur de pression différentielle |
| C : zone de chauffage              |                                      |
| D : zone de chambrage              |                                      |



**Figure 10** : Représentation schématique de la procédure de nettoyage du stérilisateur.

P1 et P2, pompes de circulation ; T et T', sondes de température ;  $\Delta P$ , capteur de pression différentielle ; RT, régulateur de température ; R, résistivimètre servant à suivre la concentration de la solution nettoyante ; CO, collecteur d'échantillons ; HO, homogénéisateur ;  $D_e$ , débitmètre électromagnétique.

l'évolution du taux de colmatage au cours du nettoyage.

Une première série d'expériences a été faite en prenant pour chaque paramètre des valeurs standards : débit de 400 l/h, température de sortie de 90°C, et concentration en détergent de 2 % en poids. La série d'essais suivante a été réalisée à température constante (90°C) mais avec des débits et des concentrations en détergent différentes respectivement de 300 l/h à 600 l/h et de 0,5 % à 4 % en poids. Un seul essai a été effectué à 140°C, le débit et les concentrations ayant des valeurs standards, mais il a posé d'énormes problèmes en particulier d'étanchéité des joints, de corrosion des plaques et de coloration anormale des solutions utilisées.

Toutes les expériences de nettoyage ont lieu le même jour que la stérilisation et elles se font toujours selon le schéma suivant :

- 1 - mise en service et stabilisation des paramètres sur eau adoucie ( $T_h = 0$ )
- 2 - nettoyage avec la première solution détergente (pour un nettoyage de type S-A : hydroxyde de sodium, pour un nettoyage de type A-S : acide nitrique).
- 3 - rinçage intermédiaire à l'eau adoucie (10 min)
- 4 - nettoyage avec la seconde solution détergente (pour un nettoyage noté S-A : acide nitrique, pour un nettoyage noté A-S : hydroxyde de sodium).
- 5 - rinçage final à l'eau adoucie.

Chaque stérilisation donne lieu à deux expériences de nettoyage successives. En effet, la section de préchauffage E est d'abord montée puis nettoyée. Lorsqu'elle est "propre", l'appareil est démonté et la section de chauffage F est montée à la place de celle de préchauffage.

#### Expérimentation :

Afin d'étudier l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que la température, le débit et la concentration de la solution de nettoyage, un plan de variation linéaire a été adopté, c'est-à-dire que nous maintenons deux des paramètres à leur valeur standard et que seul le troisième varie. Nous définissons ainsi plusieurs "points" d'un plan d'expérience que nous noterons "R" pour les essais réalisés dans les conditions de référence, "T+" et "T-" pour les essais destinés à étudier l'influence de la température, "C+" et "C-" pour les essais destinés à étudier l'influence de la concentration, "V+" et "V-" pour les essais destinés à étudier l'influence de la vitesse de passage de la solution de nettoyage. Les valeurs standards du débit, de la concentration en produits actifs et de la température sont respectivement de 400 l/h, de 2 % en poids et de 75°C pour les nettoyages des sections C et D du pasteurisateur. Elles valent respectivement 400 l/h, 2 % en poids et 90°C pour les nettoyages des sections E et



F du stérilisateur. Ces valeurs sont en fait celles utilisées lors des nettoyages finals des installations laitières industrielles. Le débit varie entre 300 l/h et 610 l/h, la concentration en détergent entre 0,5 % et 4 % en poids et la température de nettoyage des sections du pasteurisateur entre 68°C et 95°C alors que la température de nettoyage des sections du stérilisateur reste fixée à 90°C. Les tableaux 1a, 1b, 1c, 1d et 1e récapitulent l'ensemble des conditions expérimentales de nos essais.

Que ce soit pour le pasteurisateur ou pour le stérilisateur, aucun de nos essais de nettoyage n'a étudié l'effet d'additifs (tensio-actifs, agents séquestrants, ...) fréquemment utilisés dans l'industrie laitière dans les solutions de nettoyage.

L'acquisition des mesures se fait automatiquement et en temps réel par un micro-ordinateur (PICOLOG de LEANORD). Ce microprocesseur traite directement les signaux des capteurs et donne les grandeurs physiques correspondantes (temps, température, débit, résistivité, pression différentielle et signal optique) à partir des courbes d'étalonnage.

#### 5) Méthodes d'exploitation des grandeurs acquises pendant chaque nettoyage

Les grandeurs physiques acquises en temps réel lors des expériences de nettoyage sont transférées sur un calculateur plus performant, un solar 16-65 de BULL.

Les opérations suivantes sont réalisées successivement :

- 1 - tracé des acquisitions (pression différentielle, signal optique, résistivité, température) en fonction du temps.
- 2 - détermination du temps "zéro" du nettoyage (temps à partir duquel la solution est réellement en contact avec le dépôt) et élimination des points aberrants.
- 3 - tracé des courbes et des grandeurs recherchées (masse de dépôt enlevée à chaque instant, vitesse d'enlèvement du dépôt et taux de colmatage en fonction du temps).

#### a) Traitement numérique des données

L'exploitation consiste à partir des données acquises à déterminer par calcul la masse enlevée ( $M$ ), le taux de colmatage ( $\alpha$ ) et la vitesse de nettoyage ( $R_n$ ).

- Le taux de colmatage ( $\alpha$ ) est déduit de la pression différentielle (voir capteur de pression différentielle).

La "réaction de nettoyage" consistant à transformer un dépôt solide adhérent à une surface, en différents constituants solubilisés ou dispersés dans la solution de nettoyage, on est en présence d'un phénomène réactionnel mettant en oeuvre deux phases hétérogènes l'une solide, déposée sur une surface plate, l'autre liquide. En accord avec LEVENSPIEL (1972), il est ainsi préférable de rapporter la vitesse

**TABLEAU 1A**  
section de chauffage

N° Essai	Type du nettoyage et "point" du plan d'expérience	Caractéristiques de la solution de nettoyage				
		Débit;l/h	Concentration en soude;%	Température d'entrée;°C	Température de sortie;°C	Température moyenne;°C
C01	S;T-	399	2,00	48,0	68,8	58,4
C02	S;T+	401	2,09	74,4	95,2	84,8
C03	S;V-	301	2,06	59,9	75,2	67,5
C04	S;V+	607	2,01	61,2	74,9	68,0
C05	S;C-	402	0,52	60,7	74,2	67,5
C06	S;C+	396	3,40	58,3	75,6	66,9
C07	S;R	400	2,05	53,5	75,1	64,3
C08	S;R	396	2,01	52,8	75,0	63,9
C09	S;V-	294	2,05	50,0	74,3	62,1
C10	S;C-	399	0,52	64,4	75,0	69,7
C11	S;C+	403	3,26	64,3	74,2	69,2
C12	S;T-	405	2,00	62,4	70,8	66,6
C13	S;T+	398	1,96	79,6	92,0	85,8

**TABLEAU 1B**  
section de chambrage

N° Essai	Type du nettoyage et "point" du plan d'expérience	Caractéristiques de la solution de nettoyage		
		Débit;l/h	Concentration en soude;%	Température d'entrée;°C
D14	S;T-	400	2,00	69,7
D15	S;T+	398	2,09	95,3
D16	S;V-	298	2,06	74,9
D17	S;V+	602	2,01	74,7
D18	S;C-	393	0,52	74,4
D19	S;C+	396	3,40	75,6
D20	S;R	398	2,05	75,0
D21	S;R	396	2,01	74,8
D22	S;V-	296	2,05	73,7
D23	S;C-	400	0,52	73,8
D24	S;C+	405	3,26	74,3
D25	S;T-	399	2,00	70,3
D26	S;T+	399	1,96	90,1



**TABLEAUX 1A et 1B** : Tableaux récapitulatifs de l'ensemble des conditions opératoires utilisées lors des essais de nettoyage du pasteurisateur.

R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2% en poids)

T+,T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)

**TABLEAU 1C**  
section de préchauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" d'expérience	M <sub>T,a</sub> en g	Caractéristiques de la solution alcaline				Caractéristiques de la solution acide			
			Débit;l/h	Concentration;%	Température d'entrée ;°C	Température de sortie;°C	Débit;l/h	Concentration;%	Température d'entrée ;°C	Température de sortie;°C
E01	S-A;R	138,6	392	2,08	74,8	91,6	392	2,10	74,2	90,2
E02	S-A;R	94,0	389	2,10	62,1	89,2	389	2,08	62,4	90,6
E03	S-A;R	56,8	393	2,02	65,4	90,4	393	1,89	65,5	90,9
E04	A-S;R	116,4	396	2,01	67,1	90,1	395	1,97	63,0	88,6
E05	A-S;R	69,1	396	2,20	67,6	90,6	395	1,97	70,5	91,1
E06	S-A;I+	13,5	393	2,00	110,9	138,5	396	2,00	112,0	137,9
E07	A-S;I+	1,5	406	2,02	108,5	133,3	380	2,04	112,1	138,9
E08	A-S;V-	44,9	295	1,99	70,0	88,5	317	2,00	68,6	87,8
E09	A-S;V+	11,6	542	1,99	71,8	88,7	542	2,02	71,3	89,8
E10	A-S;C-	24,2	392	0,54	72,5	89,7	392	0,54	71,3	89,7
E11	A-S;C+	40,7	394	3,90	72,7	89,8	394	4,00	71,4	90,7

**TABLEAU 1D**  
section de chauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" d'expérience	M <sub>T,a</sub> en g	Caractéristiques de la solution alcaline				Caractéristiques de la solution acide			
			Débit;l/h	Concentration;%	Température d'entrée ;°C	Température de sortie;°C	Débit;l/h	Concentration;%	Température d'entrée ;°C	Température de sortie;°C
F12	S-A;R	222,8	392	2,08	75,5	90,9	392	2,10	75,8	90,8
F13	S-A;R	165,5	389	2,07	61,5	89,8	389	2,08	61,5	89,8
F14	A-S;R	94,3	397	2,15	72,9	89,1	397	2,09	70,9	95,4
F15	A-S;R	171,7	396	2,01	67,4	90,7	396	1,97	65,6	90,1
F16	A-S;R	170,4	396	2,20	71,2	91,5	399	1,97	65,8	89,9
F17	S-A;I+	67,0	415	2,00	109,6	135,0	370	2,00	105,0	132,5
F18	A-S;I+	57,5	400	2,02	105,6	131,5	400	2,04	103,6	134,8
F19	A-S;V-	149,0	292	1,99	63,9	83,7	294	2,00	68,2	86,1
F20	A-S;V+	80,3	539	1,99	72,4	89,7	539	2,02	70,8	89,6
F21	A-S;C-	50,2	394	0,54	72,3	87,8	394	0,54	71,5	90,3
F22	A-S;C+	54,4	395	3,90	73,3	90,1	394	4,00	72,6	90,7



**TABLEAU 1C et 1D: Tableaux récapitulatifs de l'ensemble des conditions opératoires utilisées lors des essais de nettoyage du stérilisateur.**  
 S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide  
 A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin  
 R, "point" de référence (400 l/h ,90 °C , 2% en poids )  
 I+ , "point" haut de température (140 °C)  
 C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)  
 V+,V-, "points" haut et bas de débit (550 et 300 l/h)  
 E, section de préchauffage;F, section de chauffage  
 M<sub>T,a</sub>, masse totale de dépôt sec à nettoyer.

Caractéristiques de la solution de nettoyage						
N°essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	Débit;l/h	Concentration en soude % en poids	Température d'entrée;°C	Température de sortie;°C	Température moyenne ;°C
C27	S ; R	397	2,04	67,1	76,7	70,9
C28	S ; R	403	2,00	64,8	84,8	74,8
C29	S ; R	403	2,08	63,5	83,5	73,5
C30	S ; R	397	2,08	57,3	77,3	67,3
C31	S ; R	397	2,03	66,9	77,4	72,1
C32	S ; R	398	2,16	67,5	76,5	72,0
D33	S ; R	406	2,04	76,5	76,5	76,5
D34	S ; R	407	2,00	80,4	80,4	80,4
D35	S ; R	400	2,08	73,2	73,2	73,2
D36	S ; R	397	2,03	78,7	78,7	78,7



**TABLEAU 1E :** Tableau récapitulatif de l'ensemble des conditions opératoires utilisées lors des essais de nettoyage du pasteurisateur réalisés dans les conditions de référence.

R, "point" de référence

C, section de chauffage; D, section de chambrage.

$$M(t) = S. t. (Rn(t-\delta t) + Rn(t)) / 2 \quad (II.9)$$

et la masse totale enlevée par la solution :

$$M(t) = M(t-\delta t) + M(t) \quad (II.10)$$

- à partir des acquisitions de températures et de conductivité, la concentration en produits actifs de la solution au niveau des plaques et la résistivité de cette solution à chaque instant.

- à partir du coefficient d'étalonnage de l'équation de pression différentielle et de celle-ci le taux de colmatage ( $\alpha$ ).

c) Détermination des grandeurs de référence correspondant à l'appareil propre

- Calcul du coefficient d'étalonnage de l'équation de perte de charge

Ce coefficient (noté K) sert à passer de la pression différentielle mesurée à la pression différentielle théorique dans les mêmes conditions d'utilisation.

$$\delta P_{\text{pratique}} \cdot K = \delta P_{\text{théorique}}$$

or  $\delta P = K \cdot Re^{-0.2} \cdot D^3 \cdot Q^2$  (comme nous l'avons décrit au paragraphe III.2) ce qui entraîne :

$$K = K_{\text{théorique}} / K_{\text{pratique}} \quad (II.11)$$

L'identification de ce paramètre se fait sur eau après passage des deux solutions, l'appareil est alors théoriquement parfaitement "propre".

- Signal résiduel du capteur optique

Nous prenons comme grandeur optique correspondant à l'appareil propre, pour le pasteurisateur, uniquement la valeur donnée par le capteur optique en fin de manipulation sur l'hydroxyde de sodium. En effet, la valeur limite obtenue à la fin de l'expérimentation par l'hydroxyde de sodium est pratiquement la même que celle obtenue lors du rinçage à l'eau. Il faut noter, en plus, que pour toute expérience, la réponse d'un même capteur optique tend lors du passage de l'eau sensiblement vers la même valeur.

6) Analyses des constituants chimiques des dépôts et solutions récupérées

a) Analyses des constituants

La quantité de protéines totales contenue dans les dépôts solides et dans les solutions acides de nettoyage est déterminée à partir de la teneur en azote (N

d'enlèvement à la surface nettoyée. La vitesse de nettoyage instantanée sera alors exprimée en  $\text{Kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$  par la relation

$$v_n = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (\text{II.6})$$

où  $m$  est la masse de dépôt en Kg,  $t$  le temps en s et  $S$  la surface nettoyée en  $\text{m}^2$

En pratique, nous appréhendons cette vitesse d'enlèvement à partir de la mesure expérimentale de la concentration en dépôt de la solution de nettoyage par le capteur optique à la sortie du tronçon encrassé. Il convient alors de préciser que la vitesse d'enlèvement ainsi calculée que nous appellerons vitesse apparente ( $R_n$ ) peut être différente de la vitesse vraie  $v_n$  :

$$R_n = \frac{C_{T,z} \cdot Q}{S} \quad (\text{II.7})$$

où  $C_{T,z}$  est la concentration en dépôt total "solubilisé" en  $\text{Kg.m}^{-3}$  et  $Q$  le débit de la solution de nettoyage en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ . En effet,  $R_n$  ne représente correctement  $v_n$  quelle que soit la cinétique réactionnelle vraie que dans le cas d'un réacteur différentiel pour lequel le dépôt serait réparti de manière homogène sur la surface considérée et dans lequel le temps de séjour de la solution de nettoyage serait négligeable par rapport au temps total de réaction.

Or, dans le cas de notre expérimentation, aussi bien pour le pasteurisateur que pour le stérilisateur, l'épaisseur de dépôt est très différente entre l'entrée et la sortie de l'appareil, ce qui compte tenu de la cinétique réactionnelle peut conduire l'entrée à être nettoyée plus vite que la sortie. La surface nettoyée varie alors pendant le temps de nettoyage et la vitesse instantanée, calculée,  $R_n$  est différente de la vitesse vraie  $v_n$  qui ne s'applique qu'à un élément différentiel de surface.  $R_n$  représente en fait une "moyenne" reflétant l'ensemble des  $v_n$  sur chaque élément de surface. On parlera de réacteur intégral.

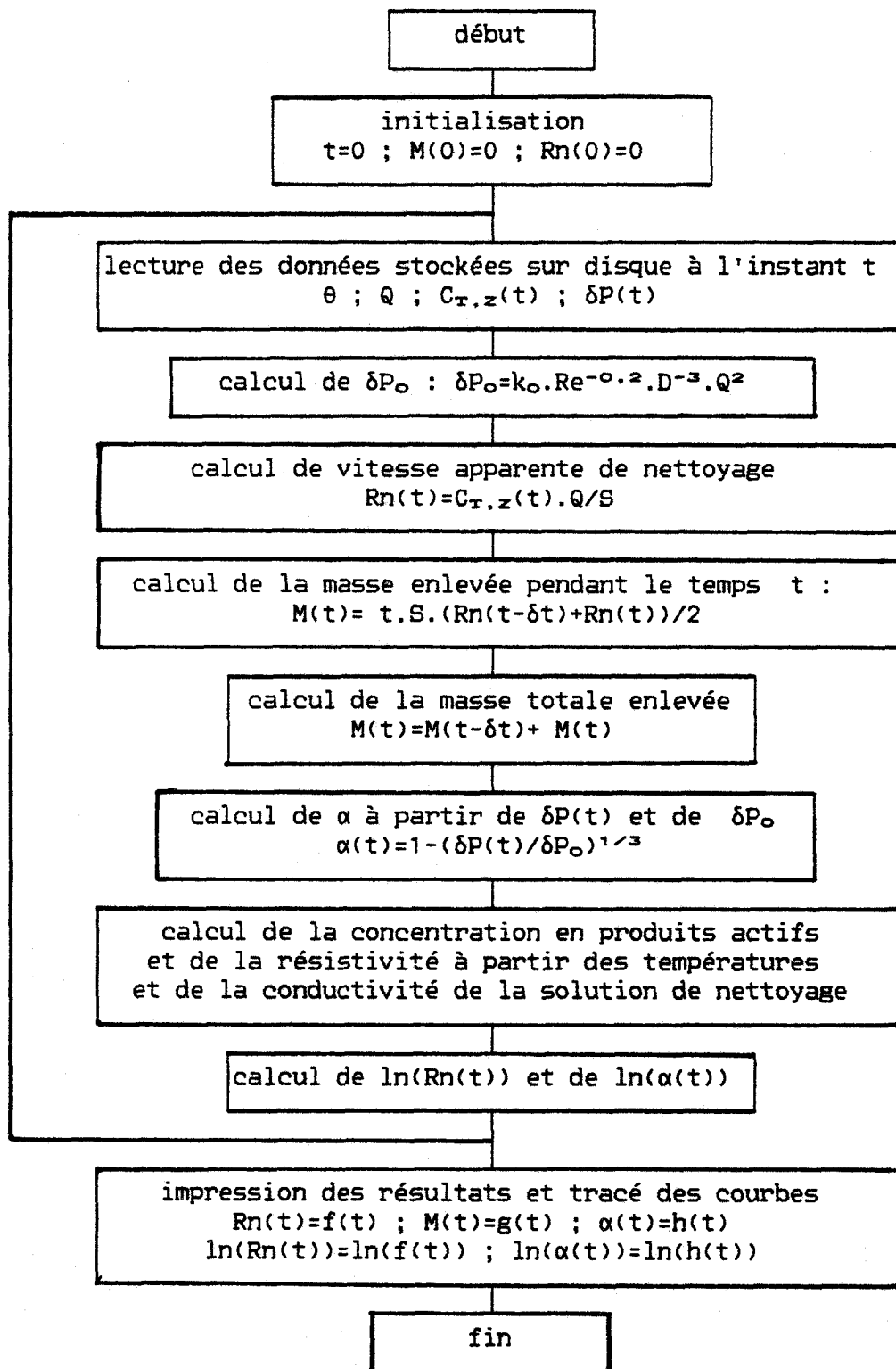
#### b) Programme informatique de traitement

Ce programme calcule selon l'algorithme de la figure 11 :

- à partir du numéro d'identification du capteur optique et donc de son étalonnage donné par un sous-programme, d'abord la densité optique ( $D_0$ ) puis la concentration totale de dépôt "solubilisé" au même instant (notée  $C_{T,z}$ ) et la vitesse apparente de nettoyage au temps  $t$  donnée par :

$$R_n(t) = C_{T,z}(t) \cdot Q/S \quad (\text{II.8})$$

- à partir de la vitesse apparente de nettoyage, la masse enlevée à l'instant  $t$  par la relation :



**FIGURE 11 :** Organigramme résumant les étapes de calcul de la vitesse apparente de nettoyage et de la masse totale de dépôt enlevé.

$\alpha(t)$ , taux de colmatage au temps  $t$ ;  $M(t)$ , masse totale enlevée au temps  $t$ ;  $Rn(t)$ , vitesse apparente de nettoyage au temps  $t$ ;  $\theta$ , température  $Q$ , débit ;  $C_{\tau,z}(t)$ , concentration de dépôt total "solubilisé"  $\delta P(t)$ , pression différentielle au temps  $t$ ;  $S$ , surface à nettoyer

x 6,38) dosée par la méthode de KJELDHAL (Norme FIL-IDF 20, 1962) avec mesure de la concentration en ammoniacque à l'aide d'une électrode spécifique à ammoniacque (HELAINÉ, 1977). Cette méthode consiste en une hydrolyse acide d'une quantité de dépôt ou de solution de nettoyage exactement connue. Cette hydrolyse acide réalise en fait la destruction des liaisons peptidiques des protéines présentes dans le dépôt, en produisant en particulier de l'ammoniacque piégé par le milieu acide sous forme d'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). L'électrode spécifique dose la quantité d'ammoniacque présente par neutralisation de la solution d'hydrolyse. La quantité de protéines totales contenue dans les échantillons alcalins est dosée par la méthode du BIURET (GORNALL et al., 1949). Par cette méthode colorimétrique, toute substance contenant au moins deux liaisons peptidiques forme un complexe de couleur bleue-violacée avec les sels de cuivre en solution alcaline. Le produit utilisé comme étalon pour préparer les gammes de concentrations de référence est le lactosérum 80. La précision des méthodes de dosage des protéines totales est d'environ 5 %.

- La quantité de lipides contenue dans les dépôts est déterminée par la méthode décrite par la norme FIL-IDL 1A, 1969, dérivant de celle de DELSAL, 1944. Elle consiste en une extraction des lipides par des mélanges de formaldéhyde diméthyl acétal et de méthanol contenant respectivement 4 volumes du premier produit pour un volume du second. Après cette extraction, la solution obtenue est séchée par l'alcool absolu à 35°C sous vide afin d'éliminer l'eau, puis reprise par du chloroforme et filtrée dans un ballon tarré sur un filtre en amiante afin d'éliminer toutes les particules non solubles (protéiques et minérales). Cette opération est suivie d'une évaporation de 24 heures à 50°C en présence d'un déshydratant. Après ce séchage, les lipides ainsi extraites sont pesées. Dans les solutions de nettoyage, les matières grasses sont en trop faible concentration et ne peuvent pas être dosées. La précision de cette méthode est de 5 % environ.

- La fraction minérale contenue dans les dépôts est obtenue par calcination à 550°C pendant 16 heures. La précision est approximativement de 3 %. Le calcium est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique et le phosphore par la méthode de CAVELL (1955). Etant donné que la fraction minérale des dépôts contient environ 95 % de phosphate tricalcique (LALANDE et al., 1984), la quantité totale de minéraux éliminés par les solutions de nettoyage est obtenue à partir de la teneur en calcium ( $\text{Ca} \times 2,7$ ) de façon directe pour les solutions acides et après acidification nitrique pour les solutions alcalines. La précision sur l'analyse du calcium est de 3%.

#### b) Méthodes de calcul des résultats de l'analyse

L'analyse des solutions de nettoyage permet de calculer la vitesse instantanée d'enlèvement des protéines et des minéraux ( $v(t)$ ) exprimée en  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  par la relation :

$$v(t) = (C(t).Q/S).1000 \quad (\text{II.12})$$

où  $t$  est le temps auquel l'échantillon a été prélevé en seconde,  $Q$  le débit en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ,  $S$  la surface de la section nettoyée ( $S = 0,150 \text{ m}^2$  pour la section de



chauffage C,  $S = 0,225 \text{ m}^2$  pour celle de chambrage D,  $S = 1,275 \text{ m}^2$  pour celle de préchauffage E et  $S = 1,200 \text{ m}^2$  pour celle de chauffage F) et  $C(t)$  est la concentration en g/l de protéines ou de minéraux.

A partir de l'hypothèse que l'association d'un nettoyage alcalin et d'un nettoyage acide permet l'élimination de la totalité des dépôts, il est possible d'évaluer les quantités de protéines et de minéraux adhérent initialement aux plaques encrassées en intégrant en fonction du temps la courbe de vitesse d'enlèvement représentée par la relation II.7.

Ces valeurs peuvent également être déterminées à partir des poids humides en faisant l'hypothèse que la composition et le taux d'humidité des dépôts des deux plaques constituant un même canal sont identiques. Il en résulte une possibilité de comparaison des compositions des dépôts secs et des fractions éliminées.

**C H A P I T R E   I I I**

=====

**ETUDE EXPERIMENTALE DU NETTOYAGE  
D'UN PASTEURISATEUR ET D'UN STERILISATEUR U.H.T. DE LAIT  
A CHAUFFAGE INDIRECT**

On admet généralement que lors des opérations de nettoyage des pasteurisateurs et stérilisateurs de lait, le détergent alcalin provoque l'élimination de la plupart des constituants organiques des dépôts tandis que le détergent acide attaque plutôt leur fraction minérale. Dans le cas des pasteurisateurs, la solution alcaline est utilisée avant la solution acide alors que pour les stérilisateurs, l'ordre d'utilisation de ces solutions n'est pas défini de manière rationnelle et varie d'une usine à l'autre. Pour rationaliser ces procédures et apporter une réponse à la question posée sur le rôle exact des solutions de nettoyage en fonction de la nature des dépôts, nous avons réalisé une expérimentation à l'échelle pilote. Onze essais (notés E1 à E11) en section de préchauffage E du stérilisateur, onze essais (notés F12 à F22) en section de chauffage F du stérilisateur, treize essais (notés C1 à C13) en section de chauffage C du pasteurisateur et treize essais (notés D14 à D26) en section de chambrage D du pasteurisateur ont été traités comme décrit dans le chapitre II. Par ailleurs, des essais supplémentaires de longue durée, donnant naissance à des dépôts importants en masse ont été réalisés sur le pasteurisateur. Six concernent le tronçon de chauffage (notés C27 à C32) et quatre le tronçon de chambrage (notés D33 à D36). Il est à remarquer que ces derniers essais n'ont pas donné lieu à des prélèvements de la solution de nettoyage. Par contre, les méthodes basées sur le taux de colmatage et le capteur optique ont été normalement mises en oeuvre.

## I. COMPOSITION DES DEPOTS

Pour nos essais, la composition des dépôts est la suivante :

1 - La masse totale sèche ( $M_{T,d}$ ) représente en pourcent du poids des dépôts humides adhérant aux plaques encrassées, 70 % pour les tronçons C et D du pasteurisateur, 80 % et 90 % respectivement pour les tronçons E et F du stérilisateur.

2 - Pour le pasteurisateur, la composition moyenne du dépôt sec de la section de chauffage C (tableau 2) est de  $47 \pm 7$  % de protéines, de  $37 \pm 7$  % de minéraux et de  $10 \pm 10$  % de matières grasses. Pour la section de chambrage D du pasteurisateur (tableau 3), la composition moyenne de dépôt sec est de  $60 \pm 10$  % de protéines, de  $10 \pm 10$  % de minéraux et de  $20 \pm 10$  % de matières grasses.

Remarquons également qu'un effet inverse existe entre la proportion de matière minérale et celle de matière grasse. En effet, pour une masse totale de dépôt sec pratiquement égale (essais D15 et D16), lorsque la proportion de minéraux augmente de 5 % (essai D15) à 18 % (essai D16), celle de matière grasse diminue de 31 % (essai D15) à 12 % (essai D16).

3 - Pour la section de préchauffage E du stérilisateur (tableau 4), la composition moyenne du dépôt sec est de  $51 \pm 6$  % de protéines, de  $39 \pm 4$  % de minéraux et de  $4 \pm 4$  % de matières grasses. Pour la section de chauffage F du stérilisateur (tableau 5), la composition moyenne du dépôt sec est de  $13,5 \pm 3$  % de protéines, de  $77 \pm 2$  % de minéraux et de  $3 \pm 2$  % de matières grasses.

section de chauffage		Poids secs et pourcentages de chaque constituant dans les dépôts secs récupérés sur les plaques					Poids et pourcentage de matières éliminées par le nettoyage alcalin			
N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	M <sub>T,d</sub> en g	M <sub>M,d</sub> ;g M <sub>N,d</sub> ( $\frac{\quad}{\quad}$ ;%)	M <sub>P,d</sub> ;g M <sub>P,d</sub> ( $\frac{\quad}{\quad}$ ;%)	M <sub>L,d</sub> ;g M <sub>L,d</sub> ( $\frac{\quad}{\quad}$ ;%)	M <sub>P-M-L,d</sub> M <sub>T,d</sub> en %	M <sub>P,z</sub> en g	M <sub>P,z</sub> M <sub>P,d</sub> ( $\frac{\quad}{\quad}$ ;%)	M <sub>M,z</sub> en g	M <sub>M,z</sub> M <sub>N,d</sub> ( $\frac{\quad}{\quad}$ ;%)
C01	S ; I-	20,8	7,5 (36)	10,0 (48)	2,5 (12)	96	10,1	101	8,0	107
C02	S ; I+	6,8	2,8 (41)	3,2 (46)	0,5 (7)	95	3,0	95	2,6	93
C03	S ; V-	13,6	6,0 (44)	6,6 (48)	0,3 (2)	95	7,1	107	6,0	100
C04	S ; V+	7,3	3,2 (43)	3,2 (44)	0,4 (5)	93	3,0	94	3,3	103
C05	S ; C-	18,1	7,0 (39)	9,3 (51)	1,4 (8)	98	10,0	107	7,0	100
C06	S ; C+	19,1	5,6 (29)	9,4 (49)	2,2 (12)	90	9,1	97	5,9	105
C07	S ; R	9,7	4,4 (46)	3,8 (40)	0,5 (5)	90	4,0	105	4,4	100
C08	S ; R	9,7	3,2 (33)	5,2 (54)	0,3 (3)	90	5,2	100	3,4	106
C09	S ; V-	12,3	4,6 (37)	5,6 (46)	1,1 (9)	92	5,7	102	4,7	102
C10	S ; C-	34,2	10,1 (30)	14,8 (43)	6,4 (19)	92	14,8	100	10,1	100
C11	S ; C+	5,0	2,1 (42)	2,1 (42)	0,4 (8)	92	2,0	95	2,0	96
C12	S ; I-	8,2	3,0 (37)	3,6 (44)	1,1 (13)	94	3,6	100	2,9	97
C13	S ; I+	40,7	10,1 (25)	16,9 (42)	10,8 (27)	93	16,2	96	10,1	100



**TABEAU 2 : Analyses des dépôts secs et des solutions de nettoyage prélevés pour la section de chauffage du pasteurisateur.**

S, nettoyage à la soude ; R, "point" de référence (400l/h, 75°C, 2%)

I+,I-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)

M<sub>T,d</sub>,masse totale de dépôt à nettoyer ;M<sub>P,d</sub>,masse de protéines dans le dépôt sec;M<sub>P,z</sub>,masse de protéines "solubilisées";M<sub>M,d</sub>,masse minérale dans le dépôt sec;M<sub>M,z</sub>,masse minérale "solubilisée"

M<sub>L,d</sub>,masse de lipides dans le dépôt sec;M<sub>L,z</sub>,masse de lipides "solubilisées";M<sub>P-M-L,d</sub>,masse totale de constituants analysés.

<u>section de chambrage</u>		Poids secs et pourcentages de chaque constituant dans les dépôts secs récupérés sur les plaques					Poids et pourcentage de matières éliminées par le nettoyage alcalin			
N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	M <sub>T,d</sub> en g	M <sub>M,d</sub> ;g	M <sub>P,d</sub> ;g	M <sub>L,d</sub> ;g	M <sub>P+M+L,d</sub> M <sub>T,d</sub> en %	M <sub>P,z</sub> en g	M <sub>P,z</sub>	M <sub>M,z</sub>	M <sub>M,z</sub>
			( $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ ;%)	( $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ ;%)	( $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ ;%)			( $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ ;%)	( $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ ;%)	( $\frac{\text{---}}{\text{---}}$ ;%)
D14	S ; I-	41,0	2,2 (05)	21,8 (53)	15,1 (37)	95	22,4	103	2,1	95
D15	S ; I+	13,0	0,6 (05)	8,0 (62)	4,0 (31)	97	7,5	94	0,6	100
D16	S ; V-	12,2	2,2 (18)	8,0 (66)	1,5 (12)	96	8,3	104	2,1	95
D17	S ; V+	9,1	1,3 (14)	5,4 (59)	1,8 (20)	94	5,5	102	1,3	100
D18	S ; C-	17,5	1,0 (06)	10,7 (61)	3,9 (22)	89	10,3	96	1,0	100
D19	S ; C+	47,1	1,1 (02)	22,7 (48)	18,7 (40)	90	24,8	109	1,1	100
D20	S ; R	8,8	0,7 (08)	5,0 (57)	2,4 (27)	92	5,2	104	0,8	107
D21	S ; R	43,2	2,2 (05)	26,2 (60)	11,2 (26)	92	25,3	97	2,1	98
D22	S ; V-	6,6	0,6 (09)	3,9 (59)	1,8 (27)	95	4,0	103	0,6	100
D23	S ; C-	25,9	1,7 (07)	13,6 (53)	8,7 (34)	93	13,6	100	1,6	94
D24	S ; C+	1,6	0,3 (19)	0,9 (59)	0,2 (13)	90	0,9	96	0,3	100
D25	S ; I-	35,7	1,6 (05)	16,5 (46)	15,3 (43)	94	15,9	96	1,7	103
D26	S ; I+	34,9	2,1 (06)	17,5 (50)	13,4 (38)	95	18,3	105	2,1	100



**TABLEAU 3 : Analyses des dépôts secs et des solutions de nettoyage prélevés pour la section de chambrage du pasteurisateur.**

S, nettoyage à la soude ; R, "point" de référence (400l/h, 75°C, 2%)

I+,I-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)

M<sub>T,d</sub>, masse totale de dépôt à nettoyer ; M<sub>P,d</sub>, masse de protéines dans le dépôt sec ; M<sub>P,z</sub>, masse de protéines "solubilisées" ; M<sub>M,d</sub>, masse minérale dans le dépôt sec ; M<sub>M,z</sub>, masse minérale "solubilisée"

M<sub>L,d</sub>, masse de lipides dans le dépôt sec ; M<sub>L,z</sub>, masse de lipides "solubilisés" ; M<sub>P+M+L,d</sub>, masse totale de constituants analysés.

section de préchauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	Poids secs et pourcentage de chaque constituant dans les dépôts secs récupérés sur les plaques				Poids et pourcentage des matières éliminées par le nettoyage alcalin		Poids et pourcentage des matières éliminées par le nettoyage acide		Poids et pourcentage totaux des matières éliminées par le nettoyage complet	
		M <sub>T,d</sub> en g	M <sub>M,d</sub> :g M <sub>M,d</sub> (—;%) M <sub>T,d</sub>	M <sub>P,d</sub> :g M <sub>P,d</sub> (—;%) M <sub>T,d</sub>	M <sub>G,d</sub> :g M <sub>G,d</sub> (—;%) M <sub>T,d</sub>	M <sub>P,z</sub> :g M <sub>P,z</sub> (—;%) M <sub>P,d</sub>	M <sub>M,z</sub> :g M <sub>M,z</sub> (—;%) M <sub>M,d</sub>	M <sub>P,z</sub> :g M <sub>P,z</sub> (—;%) M <sub>P,d</sub>	M <sub>M,z</sub> :g M <sub>M,z</sub> (—;%) M <sub>M,d</sub>	M <sub>P,z</sub> :g M <sub>P,z</sub> (—;%) M <sub>P,d</sub>	M <sub>M,z</sub> :g M <sub>M,z</sub> (—;%) M <sub>M,d</sub>
E01	S-A ; R	138,6	57,3 (41)	69,6 (50)	4,1 (2)	65,9 (95)	43,2 (76)	0,0 (0)	11,7 (20)	65,9 (95)	54,9 (96)
E02	S-A ; R	94,0	36,8 (39)	50,1 (53)	1,8 (2)	49,8 (99)	24,6 (67)	0,0 (0)	14,1 (38)	49,8 (99)	38,7 (105)
E03	S-A ; R	56,8	20,0 (35)	29,4 (52)	4,0 (7)	33,7 (115)	11,5 (58)	0,0 (0)	10,3 (51)	33,7 (115)	21,8 (109)
E04	A-S ; R	116,4	44,2 (38)	61,7 (53)	2,1 (2)	62,8 (102)	0,0 (0)	0,0 (0)	46,5 (105)	62,8 (102)	46,5 (105)
E05	A-S ; R	69,1	29,4 (42)	30,8 (44)	3,5 (5)	35,6 (115)	0,0 (0)	0,0 (0)	31,6 (108)	35,6 (115)	31,6 (108)
E06	S-A ; T+	13,5	4,6 (34)	7,0 (52)	0,6 (5)	7,3 (104)	0,7 (15)	0,0 (0)	3,9 (85)	7,3 (104)	4,6 (100)
E07	A-S ; T+	1,5	0,5 (34)	0,8 (54)	0,0 (0)	0,0 (0)	0,0 (0)	0,8 (100)	0,6 (106)	0,8 (100)	0,6 (106)
E08	A-S ; V-	44,9	21,5 (48)	18,7 (42)	0,9 (2)	14,2 (76)	0,8 (3)	5,4 (29)	20,1 (94)	19,6 (105)	20,9 (97)
E09	A-S ; V+	11,6	4,2 (36)	6,1 (53)	0,6 (5)	6,5 (106)	0,2 (4)	0,0 (0)	4,2 (99)	6,5 (106)	4,4 (103)
E10	A-S ; C-	24,2	8,9 (37)	13,4 (55)	0,3 (1)	13,1 (98)	0,0 (0)	0,0 (0)	8,6 (97)	13,1 (98)	8,6 (97)
E11	A-S ; C+	40,7	21,9 (54)	15,1 (37)	0,4 (1)	12,0 (79)	0,3 (1)	3,0 (20)	21,9 (100)	15,0 (99)	22,2 (101)



**TABEAU 4 : Analyses des dépôts secs et des solutions de nettoyage prélevés pour la section de pré-chauffage du stérilisateur .**

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide; A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin; R, "point" de référence (400l/h, 75°C, 2%)  
 T+, T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)  
 C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)  
 V+, V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)  
 M<sub>T,d</sub>, masse totale de dépôt à nettoyer ; M<sub>P,d</sub>, masse de protéines dans le dépôt sec; M<sub>P,z</sub>, masse de protéines "solubilisées"; M<sub>M,d</sub>, masse minérale dans le dépôt sec; M<sub>M,z</sub>, masse minérale "solubilisée"  
 M<sub>G,d</sub>, masse de lipides dans le dépôt sec; M<sub>G,z</sub>, masse de lipides "solubilisées".

section de chauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	Poids secs et pourcentage de chaque constituant dans les dépôts secs récupérés sur les plaques				Poids et pourcentage des matières éliminées par le nettoyage alcalin		Poids et pourcentage des matières éliminées par le nettoyage acide		Poids et pourcentage totaux des matières éliminées par le nettoyage complet	
		$M_{T,d}$ en g	$M_{M,d};g$ $M_{M,d}$ (—;%) $M_{T,d}$	$M_{P,d};g$ $M_{P,d}$ (—;%) $M_{T,d}$	$M_{L,d};g$ $M_{L,d}$ (—;%) $M_{T,d}$	$M_{P,z};g$ $M_{P,z}$ (—;%) $M_{P,d}$	$M_{M,z};g$ $M_{M,z}$ (—;%) $M_{M,d}$	$M_{P,z};g$ $M_{P,z}$ (—;%) $M_{P,d}$	$M_{M,z};g$ $M_{M,z}$ (—;%) $M_{M,d}$	$M_{P,z};g$ $M_{P,z}$ (—;%) $M_{P,d}$	$M_{M,z};g$ $M_{M,z}$ (—;%) $M_{M,d}$
		F12	S-A ; R	222,8	175,0 (78)	31,3 (14)	3,7 (2)	25,0 (80)	0,0 (0)	1,4 (4)	183,0 (105)
F13	S-A ; R	165,5	127,1 (77)	20,8 (13)	4,6 (3)	17,2 (83)	0,6 (0)	0,9 (4)	124,2 (98)	18,1 (87)	124,8 (98)
F14	A-S ; R	94,3	72,6 (77)	13,5 (16)	2,4 (3)	4,8 (36)	1,3 (2)	8,0 (59)	65,9 (91)	12,8 (96)	67,2 (93)
F15	A-S ; R	171,7	129,8 (76)	21,0 (12)	5,1 (3)	8,7 (41)	0,0 (0)	10,7 (51)	133,0 (102)	19,4 (92)	133,0 (102)
F16	A-S ; R	170,4	130,9 (77)	21,7 (13)	7,7 (4)	13,2 (61)	0,8 (1)	7,0 (32)	128,8 (98)	20,2 (93)	129,6 (99)
F17	S-A ; T+	67,0	50,2 (75)	8,6 (13)	3,3 (5)	8,6 (100)	0,7 (1)	0,0 (0)	49,9 (99)	8,6 (100)	50,6 (101)
F18	A-S ; T+	57,5	43,4 (75)	6,4 (11)	2,5 (4)	0,0 (0)	0,0 (0)	6,4 (99)	43,2 (99)	6,4 (99)	43,2 (99)
F19	A-S ; V-	149,0	113,1 (76)	16,5 (11)	6,4 (4)	3,0 (18)	0,5 (1)	14,2 (86)	112,3 (99)	17,2 (104)	112,8 (100)
F20	A-S ; V+	80,3	59,2 (74)	9,4 (12)	4,9 (6)	0,0 (0)	0,1 (0)	9,1 (97)	57,5 (97)	9,1 (97)	57,6 (97)
F21	A-S ; C-	50,2	36,7 (73)	7,8 (16)	1,5 (3)	0,1 (1)	0,0 (0)	7,5 (95)	36,0 (98)	7,6 (96)	36,0 (98)
F22	A-S ; C+	54,4	40,5 (74)	7,5 (14)	1,5 (3)	6,0 (80)	0,0 (0)	1,5 (20)	40,6 (102)	7,5 (100)	40,6 (102)



TABLEAU 5 : Analyses des dépôts secs et des solutions de nettoyage prélevés pour la section de chauffage du stérilisateur .

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide; A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin; R, "point" de référence (400l/h, 90°C, 2%)  
 T+, T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)  
 C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)  
 V+, V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)  
 $M_{T,d}$ , masse totale de dépôt à nettoyer ;  $M_{P,d}$ , masse de protéines dans le dépôt sec;  $M_{P,z}$ , masse de protéines "solubilisées";  $M_{M,d}$ , masse minérale dans le dépôt sec;  $M_{M,z}$ , masse minérale "solubilisée"  
 $M_{L,d}$ , masse de lipides dans le dépôt sec;  $M_{L,z}$ , masse de lipides "solubilisés".

## II. QUANTITES DE DEPOTS ELIMINEES PAR LE NETTOYAGE

Nous avons tout d'abord comparé les quantités totales des matières protéiques et minérales récupérées dans les solutions de nettoyage aux quantités totales qu'il y avait à enlever ; ces quantités sont calculées comme nous l'avons précédemment mentionné. Compte-tenu de la précision des méthodes analytiques, et de celle des autres erreurs, en particulier toutes les incertitudes de prélèvements, de neutralisation quand cette dernière est nécessaire, nous estimons vérifier le bilan pour chaque constituant à  $\pm 10 \%$ .

### 1) Cas du pasteurisateur

#### a) Section de chauffage C

Les résultats sont présentés dans le tableau 2. Les bilans protéiques et minéraux sont satisfaisants ce qui permet de tirer la conclusion que la solution alcaline élimine la totalité des minéraux et des protéines initialement présents quelles que soient les conditions de température, de débit ou de concentration étudiées.

#### b) Section de chambrage D

Les résultats sont présentés dans le tableau 3. Les bilans protéiques et minéraux sont satisfaisants ce qui nous permet de tirer la conclusion que la totalité des protéines et la totalité des minéraux sont éliminées par l'hydroxyde de sodium quelles que soient les conditions de nettoyage..

#### c) Conclusions générales pour le pasteurisateur

Dans le cas des deux sections étudiées, la solution d'hydroxyde de sodium enlève la totalité des protéines et la totalité des minéraux. Après démontage de l'échangeur, nous constatons visuellement qu'aucune trace de dépôt ne reste sur les parois d'échange. Les plaques sont macroscopiquement propres. Notons toutefois, que cette observation est réalisée après un nettoyage de routine à l'acide. Celui-ci a pour but d'éliminer les traces de carbonate de calcium qui pourraient être déposées sur les parois lors du rinçage de la solution de soude par une eau dure.

### 2) Cas du stérilisateur

#### a) Section de préchauffage E

Les résultats réalisés dans les conditions standards (température de  $90^{\circ}\text{C}$ , débit de 400 l/h, concentration des solutions de 2 % en poids) et ceux étudiant l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'efficacité du nettoyage sont présentés dans le tableau 4.

Les bilans protéiques et minéraux sont satisfaisants, ce qui permet de tirer les conclusions suivantes :



- Lorsque le nettoyage alcalin est effectué en premier (essais E1, E2, E3 et E6 notés S-A), la totalité des protéines est éliminée par la solution d'hydroxyde de sodium ainsi qu'une fraction variable des minéraux dépendant des conditions expérimentales. Cette fraction semble plus faible (15 %) dans les conditions "T<sup>+</sup>". Dans les conditions "R", elle est voisine de 70 %. Dans tous les cas, le nettoyage acide consécutif élimine la fraction minérale restante.

- Lorsque le nettoyage acide (essais E4, E5, E7, E8, E9, E10, E11, notés A-S) est effectué en premier, la quasi-totalité des minéraux est éliminée par la solution acide ainsi qu'une fraction variable des protéines dépendante des conditions expérimentales. Ainsi dans les conditions "T<sup>+</sup>", la totalité des protéines est enlevée par la solution acide. Dans les conditions "R", "V<sup>+</sup>" et "C<sup>-</sup>", aucune protéine n'est éliminée. Pour les conditions "V<sup>-</sup>", la solution acide enlève 30 % des protéines. De même elle enlève 20 % des protéines dans les conditions "C<sup>-</sup>". Les protéines restantes sont toujours enlevées par la solution alcaline qui suit.

Après démontage de l'échangeur, nous constatons visuellement que, dans chaque cas, la totalité des dépôts a été éliminée par l'association du nettoyage alcalin et du nettoyage acide.

#### b) Section de chauffage F

Les résultats réalisés dans les conditions standards (90°C, 400 l/h, 2 % en poids) et ceux étudiant l'influence des conditions expérimentales sont traduits dans le tableau 5. Les bilans minéraux et protéiques (à l'exception des essais F12 et F13 que nous discutons plus loin) sont satisfaisants, ce qui nous permet de donner les conclusions suivantes :

- Pour les nettoyages de type A-S (essais F14 à F16 et F18 à F22), tous les minéraux sont éliminés par le nettoyage acide ainsi qu'une fraction variable des protéines dépendant des conditions opératoires. Cette fraction est faible (20 %) dans les conditions "C<sup>-</sup>", moyenne (50 %) dans les conditions "R", assez élevée (80 %), dans les conditions "V<sup>-</sup>" et augmente jusqu'à 100 % pour les conditions "V<sup>+</sup>", "C<sup>-</sup>" et "T<sup>+</sup>".

- Pour les nettoyages de type S-A (essais F12, F13 et F17) la solution alcaline utilisée en premier élimine toutes les protéines dans les conditions "T<sup>+</sup>" et seulement 80 % dans les conditions "R" (essais F12 et F13). Tous les minéraux sont enlevés par le nettoyage acide qui suit. Toutefois, dans le cas des essais F12 et F13 on ne retrouve pas dans la solution acide les 20 % de protéines laissés par le nettoyage alcalin. Ceci s'explique par le fait qu'un gel translucide (observé dans les deux cas après démontage) reste présent sur les plaques au voisinage des points de contact. Une analyse a montré, qu'effectivement, ce gel était essentiellement protéique et gras.

	ZONE E	ZONE F
Compositions moyennes des dépôts	protéines : 50 % minéraux : 40 %	protéines : 15 % minéraux : 80 %
structure supposée des dépôts	trame protéique poreuse emprisonnant des précipités minéraux	aggrégat minéral compact incluant des protéines dénaturées
Type de nettoyage S-A	100 % des protéines + 15 % des minéraux à 140°C + 70 % des minéraux à 90°C	80 % des protéines à 90°C * 100 % des protéines à 140°C 0 % des minéraux
Type de nettoyage A-S	100 % des minéraux +100% des protéines à 140°C + 0 % des protéines à 90°C	100 % des minéraux +100% des protéines à 140°C + 50 % des protéines à 90°C



**TABLEAU 6** : Tableau récapitulatif du rôle des solutions de nettoyage de stérilisateur U.H.T. .Constituants éliminés par la première solution .Sachant que la deuxième solution élimine toujours le reste des dépôts (sauf dans le cas marqué d'un \* où les 20 % de protéines manquantes ne sont jamais retrouvées).

### c) Conclusions générales pour le stérilisateur

Une synthèse des résultats est présentée dans le tableau 6. Ce tableau a pour objectif de montrer le rôle de la première solution en fonction de la composition et de la structure supposée des dépôts dans les tronçons E et F, sachant que la deuxième solution élimine les dépôts restants.

Pour le tronçon E, la solution alcaline d'un nettoyage S-A élimine toutes les protéines, qui constituaient sans doute la trame du dépôt, et les minéraux emprisonnés à l'intérieur. Si la température augmente, la fraction minérale éliminée diminue peut être à cause de l'effet d'insolubilisation des minéraux qui redéposent alors plus facilement. La solution acide d'un nettoyage A-S élimine tous les minéraux. A 90°C, ceux-ci sont sans doute dissous et éliminés à travers la trame protéique qui reste intacte. A 140°C, cette trame semble en plus s'hydrolyser et tous les dépôts sont éliminés en même temps, ce qui rend cette procédure très intéressante.

Pour le tronçon F, la solution alcaline d'un nettoyage S-A élimine toutes les protéines à 140°C, seulement 80 % à 90°C. La fraction protéique restante n'est plus éliminée par le nettoyage acide et forme un gel aux points de contact des plaques. La solution acide d'un nettoyage A-S dissout tous les minéraux. Des protéines peuvent être entraînées (50 % à 90°C et 100 % à 140°C). Cette procédure A-S à 140°C présente là encore une solution très intéressante au problème des nettoyages intermédiaires.

### III. ETUDE DE L'EVOLUTION DU TAUX DE COLMATAGE

Les résultats sont présentés dans les tableaux 7, 8, 9.

#### 1) Sections de chauffage et de chambrage du pasteurisateur (tableau 7)

L'évolution de la pression différentielle montre que le nettoyage alcalin permet de réduire considérablement le taux de colmatage. En effet, le taux de colmatage initial, variant entre 2 et 28,4 % pour la section de chauffage et variant de 2,0 % à 18,1 % pour la section de chambrage, diminue jusqu'à 0 % qui est la valeur du taux de colmatage de l'appareil propre. Le taux de colmatage traduisant principalement l'épaisseur du dépôt adhérent aux parois d'échange, nous pouvons conclure que le nettoyage alcalin enlève la totalité du dépôt en volume.

#### 2) Section de préchauffage E du stérilisateur (tableau 8)

L'évolution de la pression différentielle montre que le premier nettoyage, lorsqu'il est alcalin (essais E1, E2, E3 et E6) permet de réduire notablement le taux de colmatage. En effet, le taux de colmatage initial, variant de 8 % à 21 % diminue jusqu'à 2 % qui est une valeur proche de celle observée en fin de nettoyage final ( $\alpha_x = 0 \pm 1$  %) sans toutefois lui être égale. Le taux de colmatage traduisant

Nettoyage de référence

N° essai	C27	C28	C29	C30	C31	C32	D33	D34	D35	D36
$\alpha_1 ; \pm 1\%$	11,5	14,4	31,4	16,7	6,9	12,1	13,2	17,4	2,0	3,0
$\alpha_2 ; \pm 1\%$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R	S ; R

Section de chauffage

N° essai	C01	C02	C03	C04	C05	C06	C07	C08	C09	C10	C11	C12	C13
$\alpha_1 ; \pm 1\%$	9,7	6,4	15,2	6,2	6,2	11,0	6,0	5,8	12,9	10,6	3,7	6,1	28,4
$\alpha_2 ; \pm 1\%$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	S ; T-	S ; T+	S ; V-	S ; V+	S ; C-	S ; C+	S ; R	S ; R	S ; V-	S ; C-	S ; C+	S ; T-	S ; T+

Section de chambrage

N° essai	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21	D22	D23	D24	D25	D26
$\alpha_1 ; \pm 1\%$	10,5	11,9	4,8	2,1	4,5	16,2	13,1	2,1	9,9	9,9	4,8	13,5	10,1
$\alpha_2 ; \pm 1\%$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	S ; T-	S ; T+	S ; V-	S ; V+	S ; C-	S ; C+	S ; R	S ; R	S ; V-	S ; C-	S ; C+	S ; T-	S ; T+



**TABLEAU 7 : Evolution du taux de colmatage initial et du taux de colmatage final observé au cours du nettoyage du pasteurisateur.**

S, nettoyage à la soude; C, section de chauffage, D, section de chambrage  
 R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2 % en poids)  
 T+, T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)  
 V+, V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)  
 C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)  
 $\alpha_1$ , taux de colmatage initial;  $\alpha_2$ , taux de colmatage final.

Section de préchauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" d'expérience	Premier nettoyage		Second nettoyage	
		$\alpha_1 ; \pm 1\%$	$\alpha_2 ; \pm 1\%$	$\alpha_1 ; \pm 1\%$	$\alpha_2 ; \pm 1\%$
E01	S-A;R	21,4	2,2	3,7	0,0
E02	S-A;R	13,8	2,3	3,4	0,0
E03	S-A;R	8,1	2,1	2,6	0,0
E04	A-S;R	15,0	18,0	17,3	0,0
E05	A-S;R	17,3	19,3	17,8	0,0
E06	S-A;T+	4,0	2,2	2,8	0,0
E07	A-S;T+	1,0	0,0	0,0	0,0
E08	A-S;V-	5,3	6,6	7,3	0,0
E09	A-S;V+	3,9	4,1	3,7	0,0
E10	A-S;C-	2,9	5,0	4,2	0,0
E11	A-S;C+	3,9	6,2	7,5	0,0



**TABLEAU 8 : Evolution du taux de colmatage initial et du taux de colmatage final observés lors des essais de nettoyage de la section de préchauffage du stérilisateur.**

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide

A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin

R, "point" de référence (400 l/h ,90 °C , 2% en poids )

T+ , "point" haut de température (140 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (550 et 300 l/h)

$\alpha_1$  ,taux de colmatage initial; $\alpha_2$  ,taux de colmatage final.

Section de chauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" d'expérience	Premier nettoyage		Second nettoyage	
		$\alpha_1 ; \pm 1\%$	$\alpha_2 ; \pm 1\%$	$\alpha_1 ; \pm 1\%$	$\alpha_2 ; \pm 1\%$
F12	S-A;R	18,6	15,0	14,0	1,1
F13	S-A;R	5,0	14,4	15,9	1,2
F14	A-S;R	8,3	6,7	6,2	0,0
F15	A-S;R	11,2	8,2	7,6	0,0
F16	A-S;R	12,8	11,4	11,5	0,0
F17	S-A;T+	5,5	4,5	2,8	0,0
F18	A-S;T+	4,2	0,5	0,0	0,0
F19	A-S;V-	8,2	6,1	8,0	0,0
F20	A-S;V+	5,9	4,1	5,2	0,0
F21	A-S;C-	3,7	2,0	2,2	0,0
F22	A-S;C+	5,9	4,2	3,8	0,0



TABLEAU 9 : Evolution du taux de colmatage initial et du taux de colmatage final observés lors des essais de nettoyage de la section de chauffage du stérilisateur.

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide

A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin

R, "point" de référence (400 l/h , 90 °C , 2% en poids )

T+ , "point" haut de température (140 °C)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (550 et 300 l.h<sup>-1</sup>)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

$\alpha_1$  ,taux de colmatage initial; $\alpha_2$  ,taux de colmatage final.

principalement l'épaisseur de dépôt adhérent aux parois d'échange, nous pouvons en conclure que ce premier nettoyage alcalin enlève la majorité de dépôt en volume. Toutefois un nettoyage acide reste indispensable pour redonner aux plaques leur aspect initial.

Lorsque le nettoyage acide est effectué en premier (essais E4, E5, E7 à E11), le taux de colmatage reste globalement constant sauf pour l'essai E7 (140°C) où tous les dépôts sont éliminés par la solution acide. Dans les autres essais, la solution acide enlève la majorité des dépôts minéraux sans que l'épaisseur du dépôt varie. Le nettoyage alcalin qui suit enlève les matières organiques et réduit l'épaisseur du dépôt à zéro.

### 3) Section de chauffage F du stérilisateur (tableau 9)

Le nettoyage alcalin effectué en premier (essais F12 et F13) n'entraîne pas une diminution du taux de colmatage mais dans un cas sur deux, il entraîne un gonflement du dépôt qui ne diminue pas quelque soit le temps de passage de cette solution. Pour un taux de colmatage initial compris entre 5 %  $\pm$  1 % et 16,8 %  $\pm$  1%, le taux de colmatage final atteint 14 %  $\pm$  1 % et 15  $\pm$  1 %. Le nettoyage acide qui suit ne permet pas l'élimination totale des dépôts et un gel translucide reste aux points de contact des plaques. Le taux de colmatage est égal à 1  $\pm$  1 % pour les deux essais. Toutefois, une expérience de nettoyage à l'échelle semi-industrielle effectuée dans les mêmes conditions (essai F17) mais à 135°C (nettoyage intermédiaire) ne conduit à la formation d'aucun gel protéique. Il semble donc que l'apparition d'un tel gel dépende des conditions opératoires de nettoyage.

Par contre, si le nettoyage acide est effectué avant le nettoyage alcalin, le taux de colmatage initial compris entre 4  $\pm$  1 % et 13  $\pm$  1 % diminue légèrement (environ 1 à 2 %) sauf pour l'essai F18 (140°C) où tous les dépôts sont éliminés par la solution acide. Et à l'issue du nettoyage complet, les plaques d'échange sont propres dans tous les essais ( $\alpha_x = 0$  %).

## IV. JUSTIFICATION DE L'EMPLOI DU CAPTEUR OPTIQUE

Pour justifier l'emploi du capteur optique afin d'étudier en continu les cinétiques de nettoyage, nous avons essayé de montrer que tous les constituants (protéines, minéraux) sont éliminés avec la même vitesse. C'est à dire que la vitesse globale de nettoyage (ou la masse cumulée) obtenue à partir des données optiques et les vitesses d'enlèvement des constituants (protéines ou minéraux) sont homothétiques. Ceci est vrai seulement si elles commencent au même temps et présentent les mêmes allures.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé les figures 12a et 12b. La figure 12a montre les évolutions de la masse totale de dépôt, de la masse minérale et protéique, et de la masse de dépôt analysé (définie comme la somme des masses minérale et protéique) en fonction du temps. La figure 12b montre les évolutions des vitesses correspondantes.

Figure 12 a : Comparaison des évolutions de la masse totale de dépôt obtenue à partir de l'étalonnage du capteur optique (o), avec l'évolution de la masse protéique ( $\Delta$ ) ou minérale (■) avec celle de la masse minérale et avec celle de la masse de dépôt analysé (-)

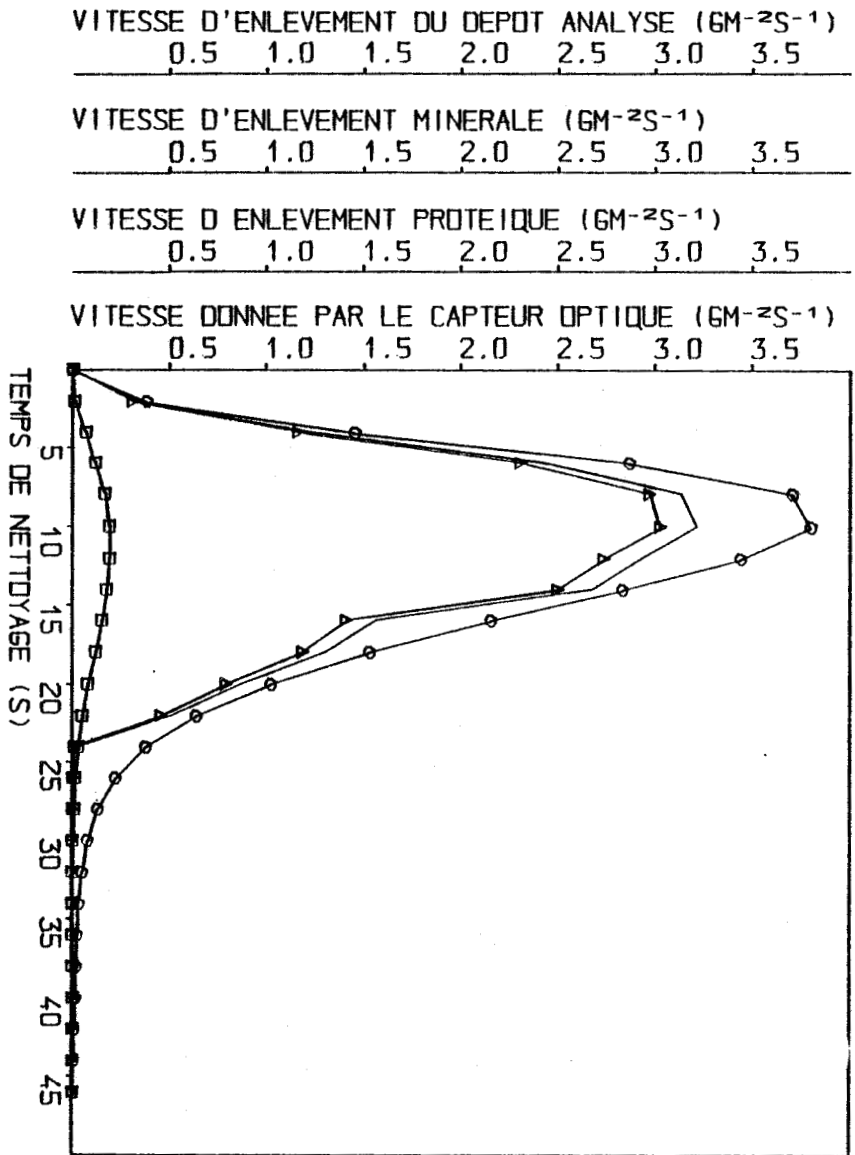
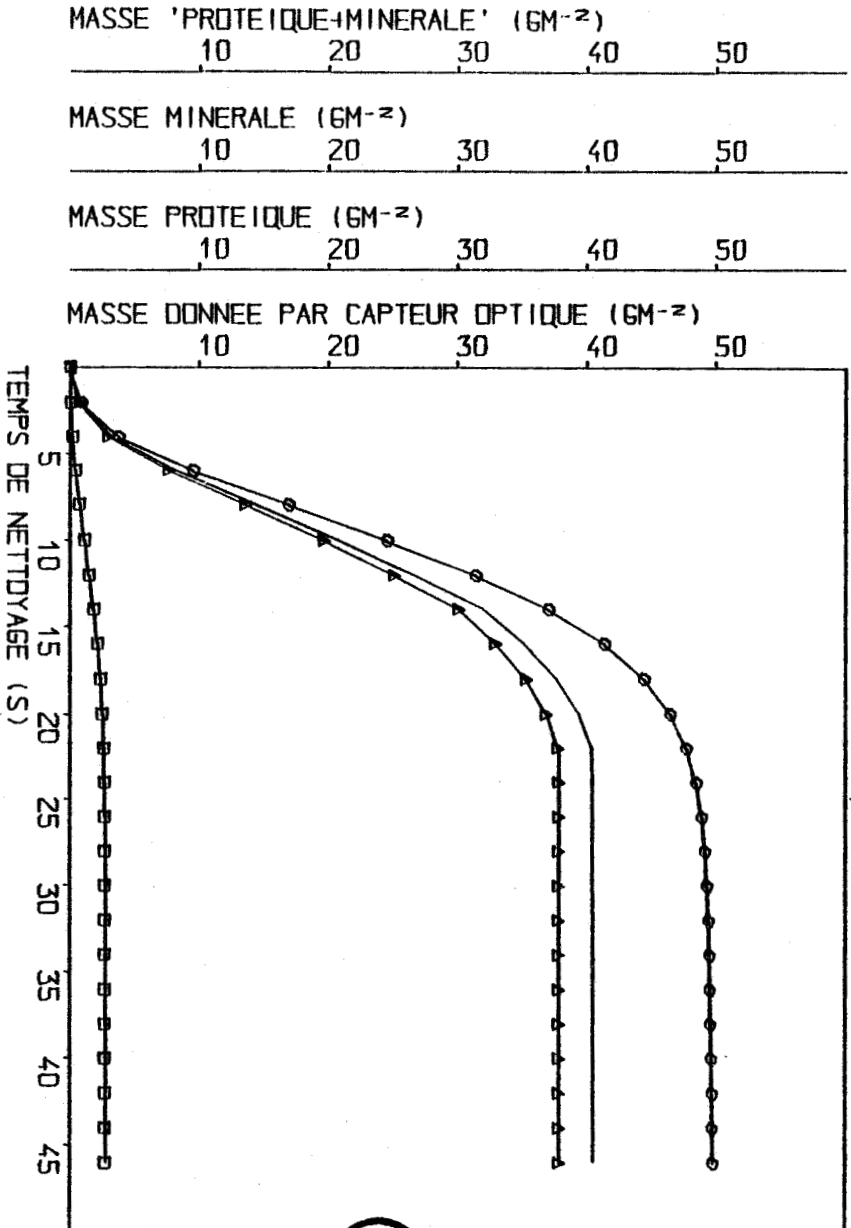


Figure 12 b : Comparaison de l'évolution de la vitesse d'enlèvement obtenue à partir des acquisitions optiques (o) avec l'évolution de la vitesse d'enlèvement des protéines ( $\Delta$ ), avec celle de la vitesse d'élimination des minéraux (■), avec celle de la vitesse de nettoyage de dépôt analysé





L'étude de la figure 12a conduit aux conclusions suivantes :

- au temps zéro, les masses enlevées en dépôt total, protéique et minéral sont nulles.
- l'allure des différentes masses est sigmoïdale.
- la masse totale de dépôt (symbole o), la masse protéique (symbole  $\Delta$ ), la masse minérale (symbole  $\square$ ) et la masse de dépôt analysé (symbole +) sont parfaitement homothétiques les unes des autres.
- la différence entre la masse totale de dépôt obtenue par le capteur optique et la masse de dépôt analysé est attribuée à la matière grasse qui n'a pas été analysée.

L'étude de la figure 12b conduit aux conclusions suivantes :

- au temps initial, toutes les vitesses sont nulles
- l'allure de chaque vitesse est la suivante : elle augmente jusqu'à un maximum puis décroît plus ou moins rapidement.
- la vitesse totale d'enlèvement du dépôt (symbole o), la vitesse d'enlèvement des protéines (symbole  $\Delta$ ), la vitesse d'enlèvement des minéraux (symbole  $\square$ ) et la vitesse d'enlèvement du dépôt analysé (symbole +) sont homothétiques les unes des autres.
- le maximum de chacune des vitesses a lieu pour le même temps.
- aux erreurs analytiques près, elles ont la même forme.
- la différence entre la vitesse d'enlèvement du dépôt total obtenue à partir des données optiques et celle de dépôt analysé (minéral + protéique) est attribuée à la matière grasse.

En résumé, nous pouvons donc conclure que l'étude des cinétiques de nettoyage est tout à fait possible avec le capteur optique car tous les constituants sont éliminés avec la même vitesse.

## V. ETUDE DE LA VITESSE DE NETTOYAGE

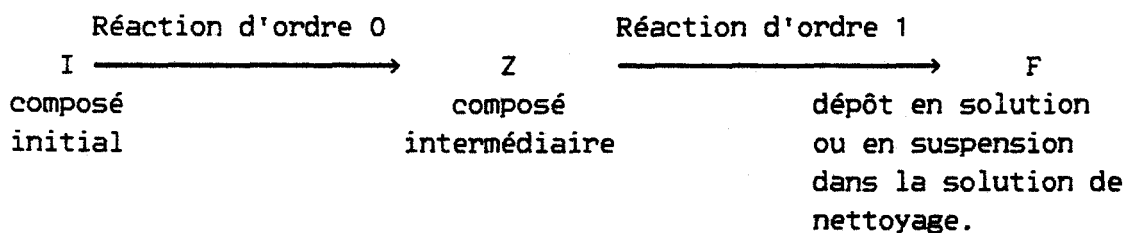
### 1) Allure des courbes observées

L'évolution de la vitesse d'enlèvement des dépôts, en terme d'apparition de la souillure dans l'effluent de nettoyage est décrite par les figures 13 et 14. Ces figures représentent l'exemple de l'essai E1. Les courbes correspondant aux autres essais sont reportées en annexe I.

La figure 13 représente d'une part la vitesse d'enlèvement des protéines et d'autre part la masse de protéines enlevées par l'effluent alcalin en fonction du temps de nettoyage. La vitesse de nettoyage apparente est nulle au temps initial, puis elle croît jusqu'à un maximum et enfin décroît plus ou moins rapidement jusqu'à zéro. Cette décroissance, après une partie linéaire de plus ou moins courte durée, est de forme exponentielle comme le montre le tracé en coordonnées logarithmiques de la vitesse d'enlèvement en fonction du temps (figure 15). La masse enlevée (en g de matières sèches) est représentée par une sigmoïde, qui part de zéro au temps initial et se termine par un plateau horizontal lorsque toute la masse a été enlevée. De la même manière, la figure 14 représente la vitesse d'enlèvement des minéraux et la masse minérale enlevée en milieu acide en fonction du temps de nettoyage. Les allures observées sont exactement les mêmes pour les protéines en milieu alcalin.

Ces courbes montrent donc que quelque soit l'élément considéré et quelque soit la solution détergente utilisée, la vitesse de nettoyage apparente présente la même évolution. L'allure de nos courbes est analogue aux résultats de GALLOT-LAVALLEE (1982), obtenus sur des portions de tubulures encrassées, bien que nos essais portent sur une surface d'échange environ 100 fois plus importante aussi bien pour la section de chauffage F que pour la section de préchauffage E du stérilisateur, et environ 13 fois plus importante pour les sections de chauffage et de chambrage du pasteurisateur.

GALLOT-LAVALLEE (1982) propose pour traduire empiriquement cette allure et chercher un critère de quantification de la vitesse de nettoyage un schéma réactionnel simple comportant deux étapes limitantes en série, la première d'ordre 0 et la deuxième d'ordre 1 ; les ordres de réaction sont définis par rapport à la masse de dépôt. Ce schéma peut se définir de la manière suivante :



Dans ce schéma, la masse de ce composé initial décroît linéairement en fonction du temps. L'étape réactionnelle limitante étant toujours la seconde étape, la vitesse d'apparition du composé intermédiaire Z est dans un premier temps supérieure à sa vitesse de disparition. La masse de ce composé intermédiaire est donc nulle au temps zéro, puis augmente jusqu'à un maximum qui correspond au temps  $t_1$ , pour lequel il n'y a plus de dépôt initial dans l'appareil. A partir de ce temps  $t_1$ , il n'y a plus que la seconde étape réactionnelle à considérer et la masse du dépôt intermédiaire décroît donc exponentiellement en fonction du temps. La masse du composé final vaut zéro au temps zéro puis augmente selon une allure sigmoïdale jusqu'à une valeur finale égale à celle de la masse initiale de dépôt à nettoyer. L'allure de la vitesse d'apparition du composé final est identique à celle

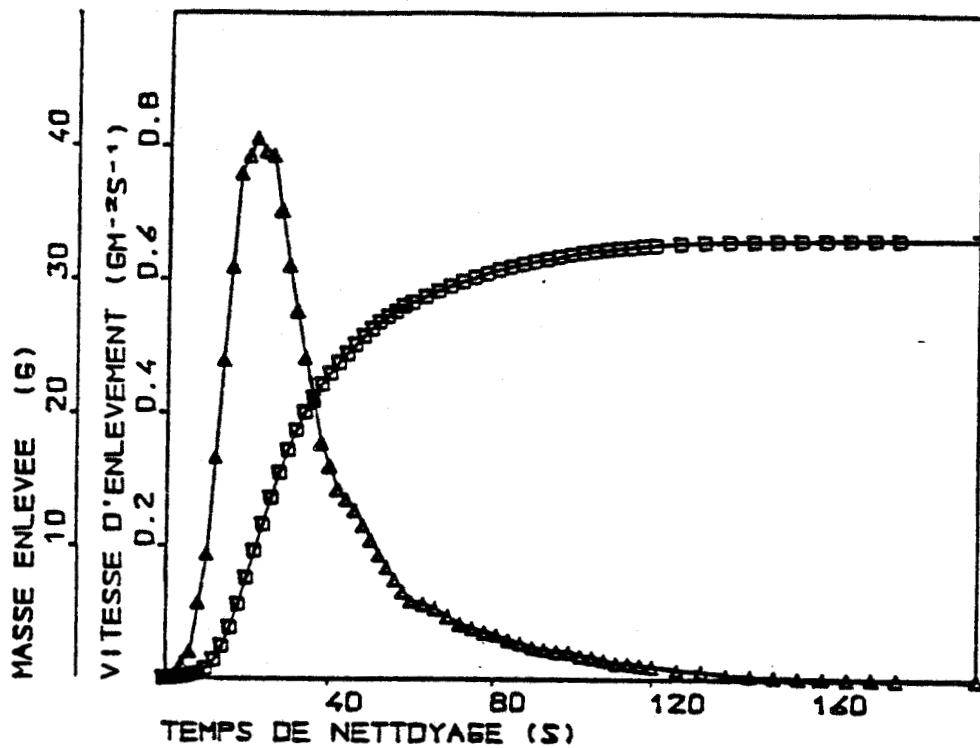


Figure 13 ::

Evolution de la vitesse d'enlèvement des protéines et de la masse enlevée par la solution alcaline en fonction du temps de nettoyage ;  $\Delta$ , vitesse d'enlèvement des protéines ;  $\square$ , masse de protéines enlevées.

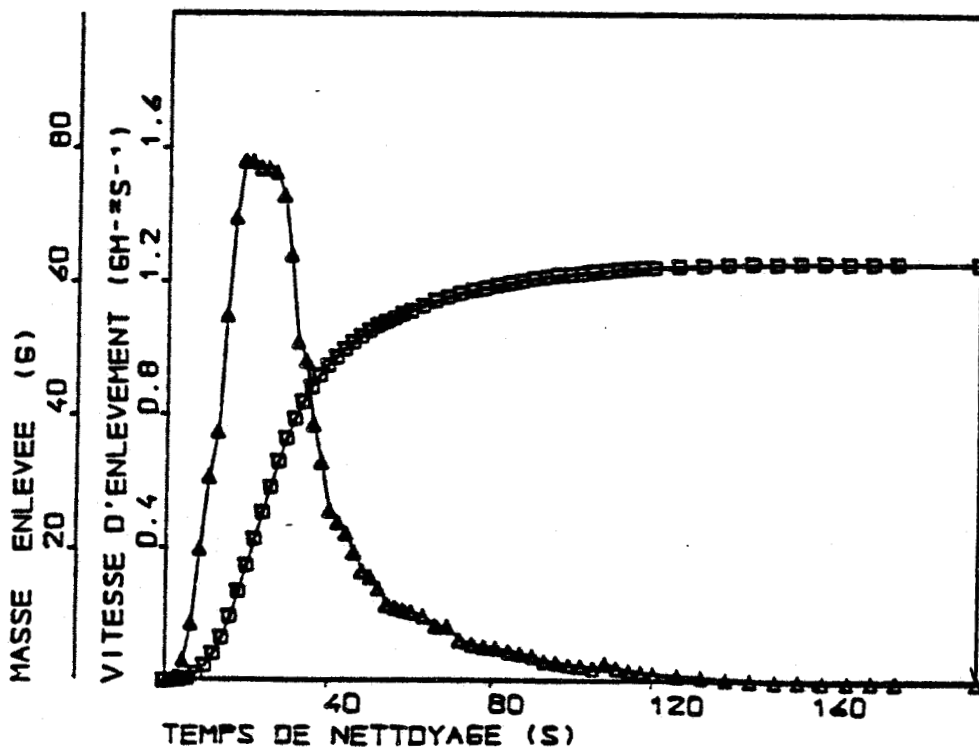


Figure 14 :

Evolution de la vitesse d'enlèvement des minéraux et de la masse enlevée par la solution acide en fonction du temps de nettoyage ;  $\Delta$ , vitesse d'enlèvement des minéraux ;  $\square$ , masse minérale enlevée.

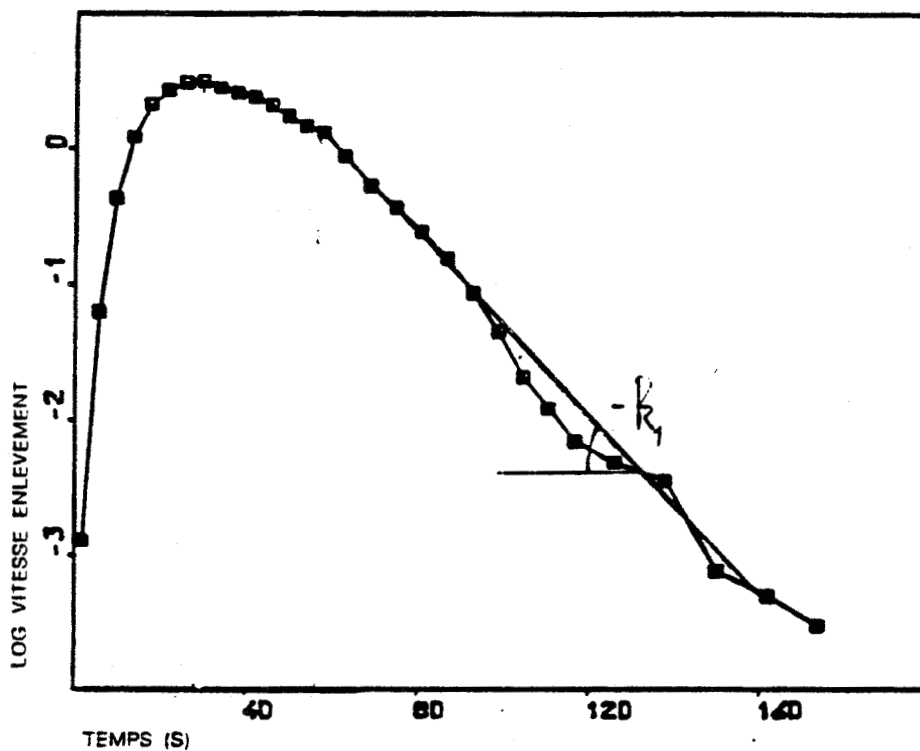


Figure 15 :  
 Détermination graphique des paramètres cinétiques  $k_1$ , à partir de la courbe d'évolution du logarithme népérien de la vitesse d'enlèvement en fonction du temps ;  $k_1$  constante de vitesse d'ordre 1 en  $s^{-1}$ .

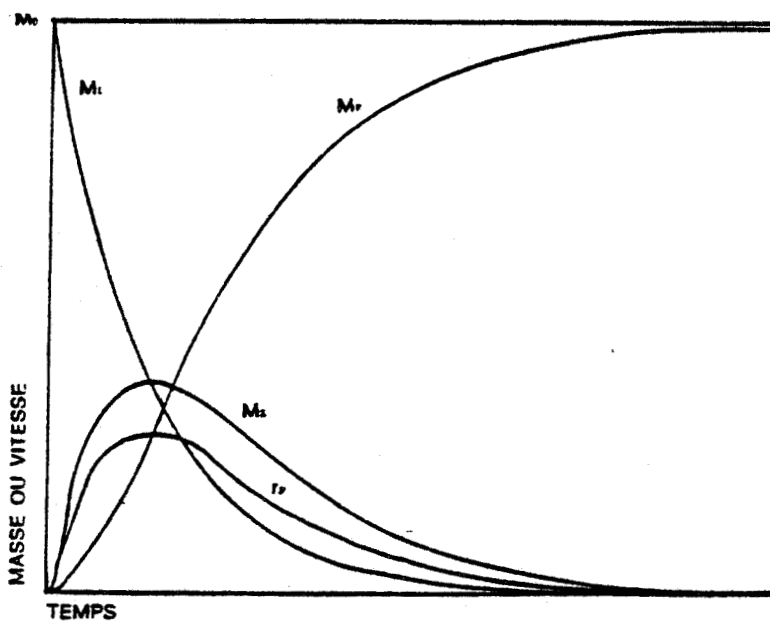


Figure 16 :  
 Evolution des masses des différents composés et de la vitesse d'apparition du composé final correspondant à un schéma réactionnel composé d'une réaction d'ordre 0 vis-à-vis de la masse du composé initial en série avec une réaction d'ordre 1 vis-à-vis de la masse du composé intermédiaire.  $M_0$ , masse initiale à nettoyer en g ;  $M_1$ , masse du composé initial en g ;  $M_2$ , masse du composé intermédiaire en g ;  $M_f$ , masse du composé final en g ;  $r_f$ , vitesse d'apparition du composé final en  $g \cdot m^{-2} s^{-1}$ .

donnant l'évolution de la masse du composé intermédiaire, ces deux grandeurs étant proportionnelles (figure 16). Par conséquent, la vitesse d'apparition de la souillure dans la solution détergente croît jusqu'au temps  $t_1$ , pour lequel elle présente une discontinuité puis elle décroît exponentiellement et tend vers zéro.

L'application de ce schéma réactionnel à notre cas pose le problème de la répartition de la masse de dépôt initial sur la surface d'échange. En effet, elle n'est pas uniformément répartie, comme c'est le cas pour les tubulures étudiées par GALLOT-LAVALLÉE (1982) mais augmente de l'entrée à la sortie de la section considérée. Cette particularité implique que l'évolution de la vitesse de nettoyage citée précédemment peut être fortement modifiée dans notre cas, et il nous est très difficile, voire impossible de définir graphiquement les valeurs de  $k$ , et surtout de  $k_0$ .

En conséquence, pour comparer la rapidité du nettoyage (partiel ou complet) dans les différentes procédures ou conditions expérimentales étudiées, nous avons dû utiliser un autre critère, la durée totale du nettoyage pondérée de la masse à nettoyer comme décrit dans le paragraphe suivant.

## 2) Etude du temps utile et de la durée spécifique de nettoyage

Nous définissons pour chaque nettoyage partiel réalisé le temps (ou durée) utile de nettoyage comme le temps nécessaire pour que la vitesse de nettoyage du constituant principalement éliminé par la solution considérée (protéines en milieu alcalin et minéraux en milieu acide) devienne nulle (le critère retenu est la précision des méthodes analytiques). Nous définissons également la durée spécifique comme le temps utile ramené à la masse de matière enlevée par la solution considérée. Les mêmes définitions s'appliquent aux nettoyages complets. Le résultat s'obtient en faisant la somme des résultats des nettoyages partiels.

Notons toutefois que le temps utile de nettoyage pour les essais C1 à C32 et D13 à D36, E6 à E11 et F17 à F22 est déterminé à partir de l'enregistrement donné par le capteur optique utilisé lors de l'expérience. Nous le définissons alors comme le temps nécessaire pour que la réponse du capteur optique redevienne égale à la valeur de la ligne de base.

Lorsque l'on observe les tableaux 10, 11a, 11b, 12 et 13, on constate une grande variabilité des temps utiles. Par contre, rapportées à la masse de dépôts nettoyés, les valeurs deviennent cohérentes.

### a) Section de chauffage et de chambrage du pasteurisateur

Les résultats de l'étude des durées spécifiques moyennes de nettoyage sont présentés dans les tableaux 14a et 14b et ne concernent que le nettoyage par la solution alcaline. Ils permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Pour la section de chauffage C du pasteurisateur, les durées spécifiques de nettoyage sont diminuées (respectivement multipliées par 0,8, 0,9 et 0,8) lorsque

Nettoyage de référence		Temps utile de nettoyage		Durées de nettoyage	
N° Essai	Type du nettoyage et "point" du plan d'expérience	$t_u$ ; s	$t_u/M_{T,d}$ ; $sg^{-1}$	durée utile en s	durée spécifique en $sg^{-1}$
C27	S ; R	530	13,8	530	13,8
C28	S ; R	920	14,6	920	14,6
C29	S ; R	1186	15,3	1186	15,3
C30	S ; R	321	14,9	321	14,9
C31	S ; R	466	15,2	466	15,2
C32	S ; R	529	15,3	529	15,3
D33	S ; R	310	8,1	310	8,1
D34	S ; R	550	8,7	550	8,7
D35	S ; R	102	8,2	102	8,2
D36	S ; R	140	7,6	140	7,6



**TABLEAU 10 : Temps utile et durée spécifique de nettoyage du pasteurisateur lorsque les conditions de nettoyage sont celles de référence.**

R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2% en poids)

T+,T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)

C ,section de chauffage;D ,section de chambrage

$t_u$ , temps utile de nettoyage;  $M_{T,d}$ , masse totale enlevée par la solution considérée;  $t_u/M_{T,d}$ , durée spécifique de nettoyage.

**TABLEAU 11A**  
section de chauffage

N° Essai	Type du nettoyage et "point" du plan d'expérience	Temps utile de nettoyage		Durées de nettoyage	
		$t_u$ ; s	$t_u/M_{T,d}$ ; $sg^{-1}$	durée utile en s	durée spécifique en $sg^{-1}$
C01	S;T-	648	31,1	648	31,1
C02	S;T+	82	12,0	82	12,0
C03	S;V-	410	30,1	410	30,1
C04	S;V+	85	11,6	85	11,6
C05	S;C-	466	25,7	466	25,7
C06	S;C+	260	13,8	260	13,8
C07	S;R	160	16,6	160	16,6
C08	S;R	155	16,0	155	16,0
C09	S;V-	350	28,4	350	28,4
C10	S;C-	588	17,2	588	17,2
C11	S;C+	70	14,0	70	14,0
C12	S;T-	226	27,6	226	27,6
C13	S;T+	466	11,5	466	11,5

**TABLEAU 11B**  
section de chambrage

N° Essai	Type du nettoyage et "point" du plan d'expérience	Temps utile de nettoyage		Durées de nettoyage	
		$t_u$ ; s	$t_u/M_{T,d}$ ; $sg^{-1}$	durée utile en s	durée spécifique en $sg^{-1}$
D14	S;T-	430	10,5	430	10,5
D15	S;T+	80	6,1	80	6,1
D16	S;V-	172	14,1	172	14,1
D17	S;V+	62	6,8	62	6,8
D18	S;C-	158	9,0	158	9,0
D19	S;C+	348	7,4	348	7,4
D20	S;R	75	8,5	75	8,5
D21	S;R	370	8,6	370	8,6
D22	S;V-	110	16,7	110	16,7
D23	S;C-	346	13,6	346	13,6
D25	S;T-	526	14,7	526	14,7
D26	S;T+	120	3,4	120	3,4



**TABLEAU 11 : Temps utile et durée spécifique de nettoyage du pasteurisateur**

R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2% en poids)  
 T+, T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)  
 C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)  
 V+, V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)  
 $t_u$ , temps utile de nettoyage;  $M_{T,d}$ , masse totale enlevée par la solution considérée;  $t_u/M_{T,d}$ , durée spécifique de nettoyage.

section de préchauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" d'expérience	Premier nettoyage partiel		Second nettoyage partiel		Nettoyage complet	
		durée utile $t_{u,1}$ ; s	durée spécifique $t_{u,1}/M_{T,z1}$ en $sg^{-1}$	durée utile $t_{u,2}$ ; s	durée spécifique $t_{u,2}/M_{T,z2}$ en $sg^{-1}$	durée utile $t_{u,1}+t_{u,2}$ en s	durée spécifique $t_{u,1}$ $t_{u,2}$ ----- $M_{T,z1}$ $M_{T,z2}$
E01	S-A;R	540	8,2	120	10,2	660	18,4
E02	S-A;R	242	4,8	238	16,9	480	21,7
E03	S-A;R	174	5,2	58	5,8	232	11,0
E04	A-S;R	242	5,0	162	2,6	404	7,6
E05	A-S;R	174	5,3	138	3,9	312	9,1
E06	S-A;T+	142	17,7	24	6,1	166	23,8
E07	A-S;T+	5	3,6	0	0,0	5	3,6
E08	A-S;V-	45	0,4	86	5,7	131	6,1
E09	A-S;V+	96	22,9	22	3,3	118	26,2
E10	A-S;C-	39	4,6	67	5,1	106	9,7
E11	A-S;C+	30	0,9	32	2,6	62	3,5



TABLEAU 12 : Temps utile de nettoyage et durée spécifique de nettoyage de la section de préchauffage du stérilisateur.

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide

A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin

R, "point" de référence (400 l/h ,90 °C , 2% en poids )

T+ , "point" haut de température (140 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (550 et 300 l/h)

$t_u$ , temps utile de nettoyage;  $M_{T,z}$ , masse totale de dépôt enlevé par la solution considérée;  $t_u/M_{T,z}$ , durée spécifique de nettoyage indice 1, première solution; indice 2, deuxième solution.



section de chauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" d'expérience	Premier nettoyage		Second nettoyage		Durée de nettoyage	
		durée utile $t_{u,1}$ ; s	durée spécifique $t_{u,1}/M_{T,z1}$ en $sg^{-1}$	durée utile $t_{u,2}$ ; s	durée spécifique $t_{u,2}/M_{T,z2}$ en $sg^{-1}$	durée utile $t_{u,1}+t_{u,2}$ en s	durée spécifique $t_{u,1}$ $t_{u,2}$ ----- $M_{T,z1}$ $M_{T,z2}$
F12	S-A;R	820	32,8	202	1,1	1022	33,9
F13	S-A;R	819	47,6	398	3,2	1217	50,8
F14	A-S;R	400	6,1	270	56,2	670	62,3
F15	A-S;R	200	1,5	460	52,9	660	54,4
F16	A-S;R	650	5,0	560	42,5	1210	47,5
F17	S-A;T+	850	92,1	50	1,0	900	93,1
F18	A-S;T+	156	3,1	0	0,0	156	3,1
F19	A-S;V-	564	4,5	216	61,7	780	66,2
F20	A-S;V+	140	21,0	0	0,0	140	21,0
F21	A-S;C-	410	9,4	0	0,0	410	9,4
F22	A-S;C+	128	3,4	43	7,2	171	10,6



TABLEAU 13 : Temps utile de nettoyage et durée spécifique de nettoyage de la section de chauffage du stérilisateur.

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide

A-S, nettoyage acide suivi du nettoyage alcalin

R, "point" de référence (400 l/h ,90 °C , 2% en poids )

T+ , "point" haut de température (140 °C)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (550 et 300 l/h)

$t_u$ , temps utile de nettoyage;  $M_{T,z}$ , masse totale de dépôt enlevé par la solution considérée;  $t_u/M_{T,z}$ , durée spécifique de nettoyage indice 1, première solution; indice 2, deuxième solution.

**TABLEAU 14A : section de chauffage**

"point" du plan d'expérience	durée spécifique moyenne en sg <sup>-1</sup>	facteur multiplicatif par rapport aux conditions de référence	effet positif ou négatif du paramètre sur la vitesse de nettoyage
R	15,2 ± 0,8	1,0	
T- T+	29,4 ± 2,5 11,8 ± 0,4	1,9 0,8	+
V- V+	21,5 ± 6,0 13,9 ± 0,1	1,4 0,9	+
C- C+	29,3 ± 1,2 11,6 ± 0,5	1,9 0,8	+

**TABLEAU 14B : section de chambrage**

"point" du plan d'expérience	durée spécifique moyenne en sg <sup>-1</sup>	facteur multiplicatif par rapport aux conditions de référence	effet positif ou négatif du paramètre sur la vitesse de nettoyage
R	8,3 ± 0,4	1,0	
T- T+	12,6 ± 3,0 4,7 ± 2,1	1,5 0,6	+
V- V+	11,3 ± 3,3 7,4	1,4 0,9	+
C- C+	15,4 ± 1,8 6,8	1,9 0,8	+



**TABLEAU 14 : Etude des durées spécifiques moyennes de nettoyage pour le pasteurisateur.**

R, "point" de référence (400 l/h ; 75 °C , 2 % en poids)

T+,T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)

V+,V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)

C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids).

la température, la concentration et le débit de la solution détergente augmentent de 65 à 85°C, de 2 à 3,3 % et de 400 à 600 l/h. Elles sont augmentées (respectivement multipliées par 1,9 , 1,4 et 1,9) quand la température, la concentration et le débit de la solution détergente diminue de 65 à 60°C, de 2 à 0,5 % et de 400 à 300 l/h.

- Pour la section de chambrage D du pasteurisateur, les durées spécifiques sont diminuées (respectivement multipliées par 0,6 , 0,9 et 0,8) lorsque la température, la concentration et le débit passent de 75°C à 95°C, de 400 à 600 l/h et de 2 à 4 %. Elles sont augmentées (respectivement multipliées par 1,5 , 1,4 et 1,9) lorsque la température, la concentration et le débit de la solution de nettoyage passent de 75°C à 70°C, de 2 à 0,5 % et de 400 à 300 l/h.

#### b) Section de préchauffage E du stérilisateur

Les résultats sont présentés dans le tableau 15a.

#### Influence du type de nettoyage

Si l'on compare les essais réalisés dans les conditions de référence (R) et de forte température (T<sup>\*</sup>), on constate que la procédure A-S est beaucoup plus rapide (respectivement 2 et 6 fois) que la procédure S-A. Pour les conditions de référence, ce gain est essentiellement dû au fait que les minéraux semblent beaucoup plus difficiles à éliminer quand les dépôts ont déjà été nettoyés par l'hydroxyde de sodium.

#### Influence de la température

Une augmentation de température favorise les nettoyages A-S et défavorise les nettoyages S-A. Ce dernier aspect semble dû au fait que les minéraux emprisonnés dans la trame protéique et normalement entraînés par le nettoyage alcalin dans les conditions de référence (90°C), redéposent quand la température est élevée (140°C) et empêchent ainsi une bonne élimination des protéines. L'effet bénéfique sur les nettoyages A-S est dû d'une part à l'augmentation de la vitesse de dissolution des minéraux mais également au fait que les protéines sont fortement hydrolysées et ainsi totalement éliminées avec les minéraux ce qui rend le second nettoyage inutile.

#### Influence de la concentration

Elle n'a été testée que sur les nettoyages A-S. Une augmentation de concentration en acide augmente la vitesse de dissolution des minéraux comme la température.

#### Influence du débit

Elle n'a été testée que sur les nettoyages A-S. Une augmentation de débit est néfaste sur la vitesse des nettoyages A-S. Cette influence provient directement de la vitesse de dissolution des minéraux qui est fortement diminuée. Parallèlement, si le débit diminue, la vitesse de dissolution augmente. Aucune interprétation plausible ne peut expliquer cette tendance.

#### c) Section de chauffage F du stérilisateur

Les résultats sont présentés dans le tableau 15b.

#### Influence du type de nettoyage

Si l'on compare les essais réalisés dans les conditions de référence (R), on

A : section de préchauffage

Type de nettoyage	"point" du plan d'expérience	Durée moyenne en sg <sup>-1</sup>	facteur multiplicatif de la durée		
			rapporté au nettoyage A-S	rapporté aux conditions de référence	
S-A	R	16,7 ± 6,0	2,0	1	
	T+	23,8	6,6	1,4	-
A-S	R	8,4 ± 1,1	1	1	
	T+	3,6	1	0,4	+
	V-	6,1		0,7	
	V+	26,2		3,1	-
	C-	9,7		1,2	
	C+	3,5		0,4	+

B : section de chauffage

Type de nettoyage	"point" du plan d'expérience	Durée moyenne en sg <sup>-1</sup>	facteur multiplicatif de la durée		
			rapporté au nettoyage A-S	rapporté aux conditions de référence	
S-A	R	42,4 ± 12,0	0,8	1	
	T+	93,1	30,0	2,4	-
A-S	R	54,7 ± 7,4	1	1	
	T+	3,1	1	0,1	+
	V-	66,2		1,2	
	V+	21,0		0,4	+
	C-	9,4		0,2	
	C+	10,6		0,2	*u*



**TABLEAU 15 : Etude des durées spécifiques moyennes des nettoyages complets du stérilisateur en fonction du type de nettoyage et des conditions expérimentales.**

S-A, nettoyage alcalin suivi du nettoyage acide

A-S, nettoyage acide suivi de nettoyage alcalin

R, "point" de référence (400 l/h ,75 °c ,2 % en poids)

T+, "point" haut de température (140 °C)

V+, V-, "point" haut et bas de débit (550 et 300 l/h)

C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

+, -, effet positif et négatif par rapport a la référence.

constate que la procédure S-A est paradoxalement plus rapide que la procédure A-S. Ce résultat est peut être explicable par l'effet de la concentration en acide sur les protéines du dépôt (voir influence de la concentration). Par contre, pour les essais "T", la procédure A-S est beaucoup plus rapide (30 fois). Ceci est dû surtout à la lenteur d'élimination des protéines lors du nettoyage alcalin de la procédure S-A à 140°C. La redéposition des minéraux, qui sont présents en quantité très importante (80 %) est peut être, là encore, à l'origine du phénomène.

### Influence de la température

Une augmentation de température influence très favorablement les nettoyages de type A-S en augmentant la vitesse de dissolution des minéraux et comme pour le tronçon E en hydrolysant les protéines qui sont alors éliminées en même temps que les minéraux ce qui rend le deuxième nettoyage inutile. Les nettoyages de type S-A sont ralentis par une augmentation de température pour la raison déjà évoquée au paragraphe précédent.

### Influence de la concentration

Elle n'a été testée que sur les nettoyages A-S. Une augmentation de la concentration de la solution acide améliore sensiblement la vitesse de dissolution des minéraux, de même qu'une diminution le réduit légèrement. Mais l'effet marquant de la concentration d'acide sur la durée du nettoyage complet se situe au niveau du second nettoyage, celui d'élimination des protéines par la soude. Les conditions de référence (2 %) semblent offrir le plus mauvais compromis. Les conditions plus d'acide (4 %) ou moins d'acide (0,5 %) lors du premier nettoyage à l'acide rendent l'élimination des protéines par la soude lors du second nettoyage beaucoup plus rapide. Ce phénomène est peut être dû à une modification de la structure des protéines en fonction de la concentration d'acide. Remarquons que ce résultat n'est pas contradictoire avec celui sur la fraction de protéines enlevées avec le nettoyage acide (paragraphe II.2.b). Lorsque la concentration est faible (condition "C-"), les protéines sont peu modifiées relativement à leur rôle dans la structure du dépôt et elles sont éliminées avec les minéraux. Lorsque la concentration augmente (conditions "R" puis "C+") leur structure dans le dépôt semble se modifier et il en part de moins en moins avec les minéraux mais elles sont ensuite plus facilement éliminées par le nettoyage alcalin.

Dans cet antagonisme des phénomènes, les conditions de référence "R" représentent le plus mauvais compromis.

### Influence du débit

Elle n'a été testée que sur les nettoyages A-S. Une augmentation de débit favorise le nettoyage complet. Toutefois, lors du premier nettoyage partiel, on retrouve le résultat de la section E : la vitesse de solubilisation des minéraux diminue quand le débit augmente. L'effet du débit redevient globalement positif d'une part parce que pour les conditions "V-" le second nettoyage est très ralenti et d'autre part parce que pour les conditions "V+", il n'est pas nécessaire de procéder à un second nettoyage. L'augmentation du débit provoque lors du premier nettoyage une élimination de la totalité des protéines, ce qui ne se produit pas dans les conditions "R" ou "V-".

## VI. DISCUSSION DES RESULTATS

- Hypothèse sur la structure des dépôts des sections de chauffage C et de chambrage D du pasteurisateur :

Le passage de l'hydroxyde de sodium s'accompagne d'une diminution notable du taux de colmatage jusqu'à une valeur nulle. L'appareil est parfaitement propre et la totalité du dépôt en volume a été enlevée. Or l'analyse des constituants protéiques et minéraux nous a permis de montrer que toutes les matières organiques et minérales avaient été éliminées.

S'il est logique de considérer que l'hydroxyde de sodium peut solubiliser toutes les matières organiques, les minéraux sont par contre parfaitement insolubles en milieu alcalin. L'enlèvement de ces minéraux ne peut alors s'expliquer que par une structure protéique dans laquelle ils seraient emprisonnés.

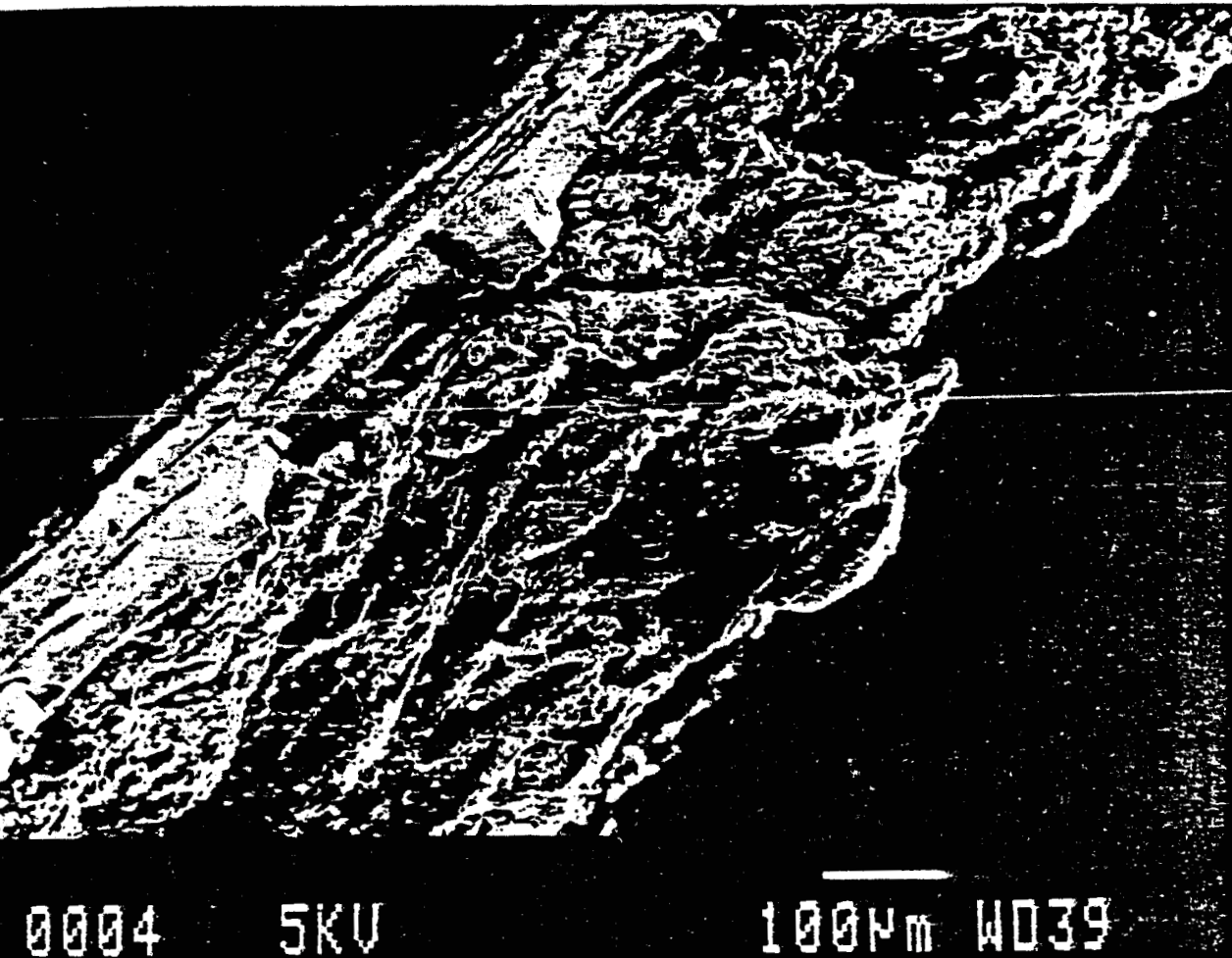
Le dépôt de la section de chauffage C et de la section de chambrage D du pasteurisateur serait donc composé d'une couche formant l'essentiel du volume très aérée et d'apparence spongieuse, composée d'une structure protéique et lipidique dans laquelle les minéraux seraient emprisonnés. Toutefois, pour confirmer cette hypothèse, une étude plus approfondie au microscope électronique à balayage par exemple devrait être réalisée.

- Hypothèses sur la structure des dépôts de la section de préchauffage E du stérilisateur :

Pour les nettoyages de type S-A, le passage de l'hydroxyde de sodium s'accompagne d'une diminution notable du taux de colmatage jusqu'à une valeur très faible (environ 2 %) mais significativement différente de zéro. Bien que l'appareil ne soit pas tout à fait propre, la majeure partie du dépôt en volume a donc été enlevée. Or l'analyse des constituants, nous a permis de montrer que toute la matière protéique et environ 50 % de la matière minérale avaient été éliminées. La plus grande partie du dépôt en volume est donc formée par une couche constituée à la fois de protéines et de minéraux. S'il est logique de considérer que l'hydroxyde de sodium peut solubiliser les protéines, les minéraux sont par contre totalement insolubles en milieu basique. L'enlèvement de ces minéraux ne peut alors s'expliquer que par une structure de cette couche supérieure dans laquelle ils seraient emprisonnés dans la phase organique. Le nettoyage acide consécutif qui ramène le taux de colmatage à zéro élimine les minéraux restants soit 50 % de la quantité initiale. Nous concluons donc que ces minéraux formaient sans doute une couche peu épaisse mais dense située au contact de la paroi d'échange et sous la couche protéique et minérale qui était initialement en contact avec le lait.

Pour les nettoyages de type A-S, pendant le nettoyage acide le taux de colmatage ne change pratiquement pas par rapport à celui de l'appareil encrassé. Par contre la totalité des minéraux initialement présents a été enlevée. Ce résultat peut s'expliquer si nous admettons que l'acide a pénétré toute l'épaisseur

PHOTO 1



*Vue en coupe du dépôt de la section du préchauffage E effectuée au microscope électronique à balayage.*



du dépôt pour libérer les minéraux emprisonnés dans la couche supérieure et pour dissoudre la couche minérale compacte qui était en contact avec la plaque. L'hydroxyde de sodium utilisé ensuite ramène le taux de colmatage à zéro et élimine la totalité des protéines dans la plupart des cas. Cependant lorsque la température est très élevée (140°C), l'acide enlève la totalité des protéines certainement en les hydrolysant. Le dépôt de la section de préchauffage serait donc composé de deux couches, une première minérale, compacte, en contact avec la surface des plaques et une seconde formant l'essentiel du volume ayant une apparence voisine de celle du dépôt obtenu lors des pasteurisations, composée de protéines et de minéraux qui se développerait sur la couche compacte. Un premier essai de photographie d'une coupe de dépôt effectuée au microscope électronique à balayage (photo 1) semble confirmer cette structure ; toutefois ces résultats demandent à être confirmés.

- Hypothèse sur la structure des dépôts de la section de chauffage F du stérilisateur :

Pour les nettoyages réalisés dans les conditions standards de type S-A, l'étude de l'évolution du taux de colmatage indique que l'hydroxyde de sodium provoque un gonflement du dépôt et l'analyse des constituants éliminés montre qu'une forte partie des protéines (80 %) a été enlevée.

Le nettoyage acide enlève les minéraux et le taux de colmatage diminue sans toutefois atteindre celui de l'appareil propre. Rappelons en effet que dans ce cas, le nettoyage est incomplet et qu'un gel protéique reste aux points de contact des plaques d'échange. Pour l'essai F17 effectué à 140°C, la solution alcaline enlève la totalité des protéines sans que le taux de colmatage diminue de façon significative. La solution acide enlève les minéraux et le taux de colmatage décroît jusqu'à atteindre celui de l'appareil propre.

Pour les nettoyages de type A-S, l'acide ne provoque que des variations faibles du taux de colmatage sauf pour l'essai F18 réalisé à 135°C où la diminution du taux de colmatage est importante. Selon les conditions physico-chimiques utilisées la solution acide enlève tous les minéraux et une partie plus ou moins importante (4 % à 100 %) des protéines. La solution alcaline qui suit enlève le reste des protéines et ramène le taux de colmatage à celui de l'appareil propre.

A partir de ces résultats, beaucoup plus partiels que ceux du tronçon E, il est difficile d'établir des hypothèses approfondies sur la structure des dépôts du tronçon F. Il semble néanmoins que la fraction minérale des dépôts qui représente 70 à 80 % du dépôt sec constitue la base d'une structure compacte dans laquelle seraient incluses des protéines dénaturées jouant toutefois un rôle important dans la structure du dépôt.



## VII. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Notre étude a porté essentiellement sur l'efficacité respective des solutions détergentes alcaline (hydroxyde de sodium) et acide (acide nitrique) utilisées lors du nettoyage des dépôts solides, formés pendant la pasteurisation ou la stérilisation Ultra-Haute-Température du lait par chauffage indirect au moyen d'échangeurs à plaques. La température de nettoyage standard utilisée (75°C pour le pasteurisateur et 90°C pour le stérilisateur) correspond au contexte des nettoyages finaux qui précèdent généralement un arrêt de la production. Les résultats obtenus sont donc à appliquer avec réserve au cas des nettoyages intermédiaires qui, pour le pasteurisateur mettent en oeuvre des températures voisines de 83°C, et pour le stérilisateur mettent en oeuvre des températures voisines de 140°C. Dans le cas des nettoyages intermédiaires, deux essais de nettoyage du stérilisateur ont été effectués dans des conditions de 140°C et l'influence de la température sur l'efficacité du nettoyage a été étudiée entre 70°C et 95°C pour le pasteurisateur.

Dans le cas de la section de chauffage du pasteurisateur qui porte le lait à sa température de pasteurisation, le dépôt constitué d'environ 60 % de matières organiques et de 37 % de matières minérales est totalement enlevé par le nettoyage alcalin et ce quelque soit les conditions physico-chimiques utilisées. Toutefois les nettoyages pour lesquels la température de sortie, le débit et la concentration sont les plus élevés sont nettement accélérés par rapport à ceux réalisés dans des conditions standards.

Dans le cas de la section de chambrage du pasteurisateur dans laquelle le lait reste à sa température de pasteurisation, le dépôt composé d'environ 76 % de matières organiques et de 10 % de matières minérales, est également parfaitement éliminé par le nettoyage alcalin. Les conditions physico-chimiques ont les mêmes conséquences que pour la section de chauffage.

Dans le cas de la section de préchauffage du stérilisateur qui porte le lait de 80°C à 120°C, le dépôt constitué d'environ 55 % de matières organiques et de 40 % de matières minérales est enlevé en totalité par une procédure de nettoyage incluant l'utilisation de deux solutions, l'une alcaline, l'autre acide, quelque soit leur ordre de passage. Cependant, la procédure de type acide-alcalin est significativement plus rapide. Sur ce type de procédure, il semblerait qu'une température élevée, une concentration détergente élevée ( $\approx 4\%$  en poids) et un débit de 300 l/h à 400 l/h favorisent le nettoyage et l'accélèrent.

Dans le cas de la section de chauffage F qui porte le lait de 120°C à 140°C, le dépôt est constitué d'environ 80 % de matières minérales et de 10 % de matières organiques. Seule la procédure utilisant la solution acide en premier est totalement satisfaisante. En effet, dans l'autre cas, le premier nettoyage alcalin entraîne un gonflement irréversible du dépôt dont l'élimination par la solution acide s'avère alors très difficile. Lors du démontage de l'appareil, nous observons un gel translucide aux points de contact des plaques, indiquant que cette procédure n'a pas permis un nettoyage complet. Toutefois lors d'un essai à 140°C, ce phénomène n'intervient pas, en effet lors du démontage, l'appareil est parfaitement

propre et l'ensemble des matières organiques a été éliminé par la solution alcaline utilisée en premier. Notons cependant qu'à 140°C, la procédure acide-alcalin est nettement plus rapide que la procédure alcalin-acide.

D'un point de vue industriel, nous pouvons conseiller lors des nettoyages finaux et intermédiaires des pasteurisateurs de passer la solution alcaline en premier. L'utilisation d'un nettoyage acide suivant n'est pas nécessaire mais reste plus prudente.

Pour les stérilisateurs à plaques U.H.T, nous pouvons conseiller lors des nettoyages finaux que l'on réalise à 90°C de passer la solution acide avant celle d'hydroxyde de sodium. Cette procédure conduit à un nettoyage correct et plus rapide. Pour les procédures intermédiaires, un nettoyage alcalin seul est à déconseiller. En effet, s'il agit suffisamment dans le tronçon de préchauffage, il provoque, si la température est trop faible, un gonflement néfaste des dépôts sans les éliminer totalement dans le tronçon de chauffage. Un seul nettoyage acide réalisé à 140°C avec une forte concentration d'acide (4 %) semble par contre très intéressant car il élimine tous les dépôts quels que soient les tronçons considérés très rapidement.

Par ailleurs, sur la base de la méthode développée au paragraphe 2 du chapitre II, notre laboratoire a mis au point un capteur industriel d'encrassement indiquant à chaque instant le taux de colmatage. Son utilisation permet d'apprécier, sans démontage du stérilisateur, son degré de propreté. Un tel capteur pourrait permettre de mieux adapter les temps de nettoyage à la fois à la dimension de l'échangeur et aux impératifs technico-économiques imposés par les normes de propreté actuellement en vigueur.

Cependant pour que notre étude sur le nettoyage des stérilisateurs à Ultra-Haute-Température soit complète, nous devons envisager d'étudier l'influence de paramètres qui pourraient agir sur l'efficacité du nettoyage tels que la présence de tensio-actifs ou d'agents séquestrants ainsi que l'intensité de l'encrassement au moment du nettoyage.

De même pour le nettoyage des pasteurisateurs à plaques, une meilleure connaissance des mécanismes physiques intervenant au cours des nettoyages faciliterait l'optimisation de cette opération très coûteuse. Nous nous proposons donc dans la suite de ce travail d'étudier un modèle pseudo-physique qui prend également en compte la notion de réacteur intégral et de répartition non uniforme du dépôt.

## C H A P I T R E I V

-----

ETABLISSEMENT D'UN MODELE DE NETTOYAGE DES SOUILLURES POREUSES.  
APPLICATION AUX DEPOTS OBTENUS LORS DE LA PASTEURISATION DU LAIT  
DANS LES ECHANGEURS A PLAQUES.

## A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Peu d'études ont été réalisées sur la dynamique du nettoyage des dépôts hétérogènes tels que les dépôts de pasteurisation du lait. Les travaux les plus représentatifs (JENNINGS, 1965 ; SCHLUSSLER, 1970 ; GALLOT-LAVALLEE et al., 1982, 1984) permettent d'observer que les auteurs choisissent un modèle empirique du phénomène à cause de la complexité des mécanismes intervenants. Toutefois, GALLOT-LAVALLEE et al. (1985) pensent que même dans le cas des dépôts hétérogènes, une approche plus théorique peut être faite.

Pour une meilleure compréhension du processus de nettoyage, il est nécessaire de classer les souillures en fonction de leur structure. LENGES (1982) considère trois catégories de souillures :

- les souillures liquides éliminées par solubilisation, émulsification ou micellisation.

- les souillures solides non poreuses telles que les dépôts de lait séchés à la vapeur (JENNINGS, 1965) ou à l'étuve (SCHLUSSLER, 1970). Pour ces dépôts, JENNINGS (1965) établit que la vitesse d'élimination de la souillure est proportionnelle à la concentration du détergent et à la quantité de souillure présente et qu'elle décroît avec le temps. Ceci n'est possible que si la pénétration de la solution de nettoyage dans la souillure est instantanée.

- Les souillures solides poreuses. En se référant à la littérature, nous constatons que les souillures poreuses apparaissent aussi bien dans le traitement des produits alimentaires (dépôts laitiers...) que dans celui des produits chimiques plus classiques (entartrage des surfaces chauffées de tubulures ou de tours de refroidissement, produits de corrosion...). Elles sont caractérisées selon LENGES (1982) (Figure 17) comme indésirables, difficiles à enlever, mais leur porosité facilite la pénétration par adsorption et par diffusion des agents de nettoyage et de l'eau, ce qui provoque un gonflement suivi du détachement de la souillure. Ce détachement peut se réaliser aussi bien par solubilisation, que par diffusion, micellisation, émulsification, rupture ou éclatement de la souillure par l'action mécanique du détergent.

Nous allons passer en revue les différents mécanismes proposés dans la littérature en les distinguant selon les produits traités.

### I. DEFINITIONS DES MECANISMES INTERVENANT LORS DU NETTOYAGE DES SURFACES SOLIDES

Dans la plupart des cas, l'élimination d'une souillure déposée sur une surface solide peut se réaliser suivant quatre grands types de mécanismes :

#### 1. Solubilisation

La souillure solide est éliminée par dissolution dans la solution détergente, c'est-à-dire par absorption du solide par le liquide afin de former une solution. Selon la nature du détergent, nous parlerons de nettoyage alcalin, acide ou enzymatique.

D : détergent  
S : souillure  
M : souillure "solubilisée"  
j : interface

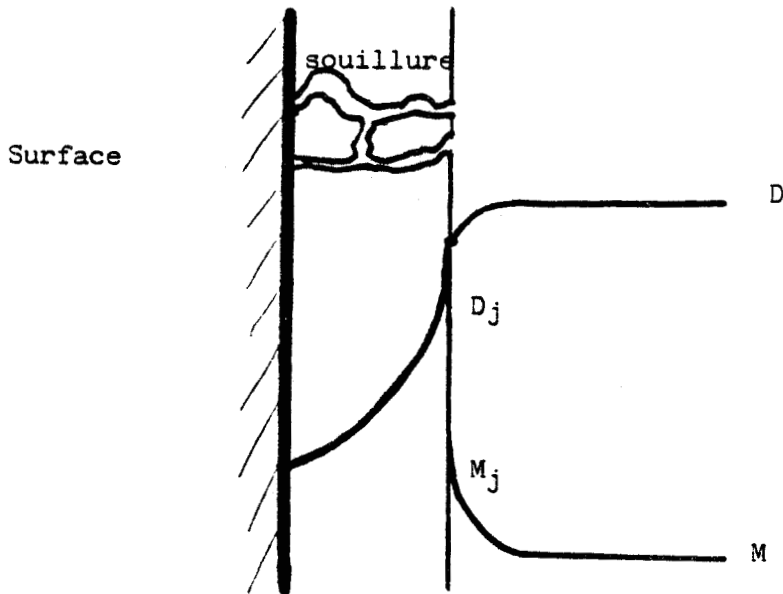


Figure 17 : Modèle des souillures solides poreuses proposé par LENGES (1981)



## 2. Emulsification

La solution détergente contient un agent de surface. Celui-ci s'adsorbe préférentiellement sur certains sites de la souillure (en général, grasse) et en diminue la tension superficielle ; ceci entraîne la rétraction sur lui-même du film encrassant et la formation de gouttelettes qui sont alors transférées dans la solution.

## 3. Micellisation

Les molécules d'agent de surface se forment en micelles, agrégats compacts de molécules identiques présentant à la fois une partie hydrophile en contact avec la solution aqueuse et une partie hydrophobe formant au centre de la micelle une cavité libre. Ces micelles s'adsorbent sur des sites préférentiels de la souillure et abaissant la tension superficielle du dépôt encrassant favorisent la formation de gouttelettes qui restent emprisonnées dans les micelles. Ce mécanisme est donc intermédiaire entre les deux mécanismes précédemment cités.

## 4) Nettoyage par action mécanique

Le nettoyage est, en général, effectué par circulation (ou par agitation) du détergent dans l'appareil encrassé. Sous l'action de l'énergie cinétique de la solution, des particules ou des agrégats de souillure peuvent être arrachés de la surface solide. Ce type de nettoyage par action mécanique est souvent appelé arrachement (KERN et SEATON, 1959) ou érosion (CHARLESWORTH, 1970).

D'autres mécanismes peuvent encore se superposer ou se substituer aux précédents.

## II. MECANISMES OU MODELES PROPOSES LORS DU NETTOYAGE DES INSTALLATIONS DE L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE

Les souillures obtenues lors des traitements de transformation des produits alimentaires sont souvent très complexes et hétérogènes. Par exemple, les dépôts de pasteurisation ou de stérilisation du lait ont des compositions variables en protéines, matières grasses et minérales, poreux et variables selon les conditions de traitement... (LALANDE et al., 1984).

Les modèles de souillures les plus étudiées sont à base de matière grasse (JENNINGS, 1963) ou de lait (GALLOT-LAVALLEE, 1982).

Les principales connaissances dans le domaine des cinétiques de nettoyage de souillures modèles sont dues à JENNINGS (1957, 1959, 1963, 1965), à BOURNE et JENNINGS (1962, 1963), à SCHLUSSLER (1970, 1976), à LENGES (1982) pour la micellisation et à GALLOT-LAVALLEE et al. (1982, 1984, 1985) pour les dépôts industriels de pasteurisation du lait.

Les conditions expérimentales et les principaux résultats des recherches antérieures à 1982 ont été résumés par CORRIEU (1981) ; le tableau 1 se reportant au nettoyage d'une souillure à base de matière grasse et le tableau 2 concernant une souillure à base de lait séché.

Nous n'entrerons donc pas dans le détail des conditions expérimentales sauf pour LENGES (1982) et GALLOT-LAVALLEE et al. (1982, 1985). Toutefois, nous rappellerons ci-dessous l'expression des différents modèles expérimentaux obtenus par tous ces auteurs et nous essayerons de les critiquer afin de mieux les adapter à notre cas.

### 1. Modèle empirique de JENNINGS (1959 à 1963)

JENNINGS (1959 à 1965) fut l'un des premiers à s'intéresser au nettoyage de produits alimentaires modèles. En postulant un mécanisme de dissolution, il déduit de ses essais de nettoyage de lait séché, marqué au  $^{32}\text{P}$ , pour des solutions d'hydroxyde de sodium (tableau 2) une expression purement empirique de la vitesse d'enlèvement du dépôt. Celle-ci serait proportionnelle à la concentration en ion hydroxyle (notée D) et à la concentration en souillure à éliminer (notée S).

$$\text{d'où } - \frac{dS}{dt} = K.S.D \quad (\text{IVA.1})$$

où t est le temps et K la constante de vitesse.

Selon l'auteur, cette relation n'est valable que pour l'élimination de 60 % de la souillure initiale. Le nettoyage du reste de la souillure serait uniquement fonction des phénomènes d'adhésion du dépôts sur la paroi.

De plus, il note que l'augmentation de concentration en détergent provoque un accroissement de la vitesse de nettoyage. Mais la plage de concentration en hydroxyde de sodium (0 à 0,6 %) est beaucoup trop faible. Ce qui exclut toute généralisation de l'expression (IVA.1).

Il admet donc que la relation traduisant plus généralement les cinétiques de nettoyage tient compte seulement de la concentration en souillure résiduelle, c'est-à-dire que la loi cinétique est d'ordre un.

$$- \frac{dS}{dt} = K'.S \quad (\text{IVA.2})$$

où les valeurs de la constante de vitesse, K', sont fonction de tous les paramètres influençant le mécanisme de nettoyage, y compris la concentration en détergent.

Par intégration de la relation (IVA.2), nous devrions, sur un graphe semi-logarithmique ( $\log(S) = \text{Log}(S_0) - K'.t$ ) de la souillure résiduelle par rapport au

temps, obtenir une relation linéaire. Or, en pratique, ce n'est généralement pas vérifié. Pour cette raison, BOURNE et JENNINGS (1962, 1963) considèrent que la majeure partie des souillures existerait sous deux formes chimiquement identiques mais non polymorphiques. Chacune de ces espèces serait éliminée avec une vitesse d'ordre un et simultanément. La figure 18 donne l'exemple de ce modèle. Leurs expériences ont été faites avec une souillure de tristéarine solubilisée par une solution d'hydroxyde de sodium selon les conditions résumées au tableau 1 par CORRIEU (1981). Les auteurs supposent que l'espèce notée 1, formée des molécules de tristéarine liées entre elles par des forces de cohésion, est plus facile à éliminer que l'espèce notée 2 formée par les molécules de tristéarine liées au support par des forces d'adhésion.

Toutefois, BOURNE (1962) montre, en faisant varier l'épaisseur de la couche de souillure que la masse de l'espèce 2 tend vers une valeur constante voisine de 2 mg. Il a alors calculé que cette masse constante correspondrait à au moins 12 couches monomoléculaires de tristéarine. Nous ne pouvons donc pas considérer que la divergence entre l'espèce 1 et l'espèce 2 est due uniquement aux forces d'adhésion au support.

En outre, les essais de BOURNE et JENNINGS ont été réalisés de façon discontinue ; en effet, les plaques en acier inoxydable souillées sont placées dans un tuyau dans lequel la solution détergente est pompée à un débit constant pendant 10 secondes. Ensuite, le support de la souillure est enlevé afin de mesurer la radioactivité résiduelle (nombre de coups pendant 10 minutes). Cette opération correspond à une unité de lavage.

Les courbes ainsi obtenues (nombre de coups pendant 10 minutes par rapport au nombre de lavage (figure 18)) ne peuvent être interprétées que de façon qualitative. En effet, toute interprétation quantitative est impossible étant donné que le temps de lavage a été arbitrairement choisi et que le nettoyage a été fait de façon discontinue.

D'autres auteurs, par exemple PFLUG et al. (1960) obtiennent des courbes de nettoyage pour des films de lait écrémé séchés sur des supports en acier inoxydable analogues à celles de BOURNE et JENNINGS.

D'autre part, si nous considérons la souillure comme une phase qui s'élimine par un processus de surface, nous établissons une relation entre la masse de souillure résiduelle et l'interface souillure résiduelle-solution détergente. Or ces interfaces sont, en général, variables d'un essai à l'autre en fonction entre autre de la porosité du dépôt.

Par conséquent, aucun critère n'implique, à priori, une vitesse de nettoyage d'ordre un par rapport à la concentration en souillure résiduelle.

## 2) Mécanisme de HARPER (1972)

En 1972, à partir des études et des réflexions de JENNINGS (1965), HARPER



	JENNINGS (1961-1963)	SCHLUSSLER (1976)
SUPPORT	Acier inoxydable : disque de 2,4 cm de diamètre plaque de 3,6 x 32 cm	Acier inoxydable plaque de 4 x 4 cm
SOUILLURE	Tristéarine C <sup>14</sup> 0,5 g/m <sup>2</sup>	Trioléine C <sup>14</sup> 0,03 g/m <sup>2</sup>
CONDITIONS OPERATOIRES	Circulation de la solution détergente dans cylindre de 3,7 cm de diamètre Re : 3300 et 33000 Disque et plaque parallèle à l'écoulement	Rotation du support à 25 tpm dans un récipient de 2 l.
TEMPERATURE	30 à 90 °C	10 à 90 °C
DETERGENT	Hydroxyde de sodium à 0,12% en poids	Agents de surface nonioniques
METHODE DE MESURE	Radioactivité après chaque nettoyage d'un meme échantillon	Mesure radioactivité sur échantillons prélevés à des temps variables
DUREE	2 à 10 secondes	4 à 30 minutes

**TABLEAU 1 :** tableau récapitulatif des conditions de nettoyage de souillures à base de matière grasse d'après CORRIEU (1981).

	JENNINGS (1957-1965)	SCHLUSSLER (1970)
SUPPORT	Acier inoxydable : disque de 2,4 cm de diamètre	Verre plaque de 10 x 5 cm
SOUILLURE	Lait marqué au P <sup>32</sup> Séchage à la vapeur Encrassement de 130 à 270 g/m <sup>2</sup>	Lait et produits laitiers marqués au P <sup>32</sup> Séchage à l'air libre ( 6 heures) Séchage au four à 40 °C pendant 16 h Encrassement de 42 à 103 g/m <sup>2</sup>
CONDITIONS OPERATOIRES	Circulation de la solution dans cylindre de 3,7 cm de diamètre Disque parallèle à l'écoulement	Trempage - égouttage Cycle : 11 à 15 s. Récipient de 2 l. Solution non agitée
TEMPERATURE	36 à 82 °C	10 à 95 °C
DETERGENT	Hydroxyde de sodium 0 à 0,6 % en poids	8 détergents commerciaux
METHODE DE MESURE	Radioactivité du support un comptage par support	Test visuel bonne mouillabilité du verre
DUREE	3 à 120 secondes	Exprimée par nombre de cycles



TABLEAU 2 : Tableau récapitulatif des conditions d'études des souillures  
riche en protéines (probablement sous forme de solide poreux)  
d'après CORRIEU (1981).

Nombre de coups x  $10^{-3}$

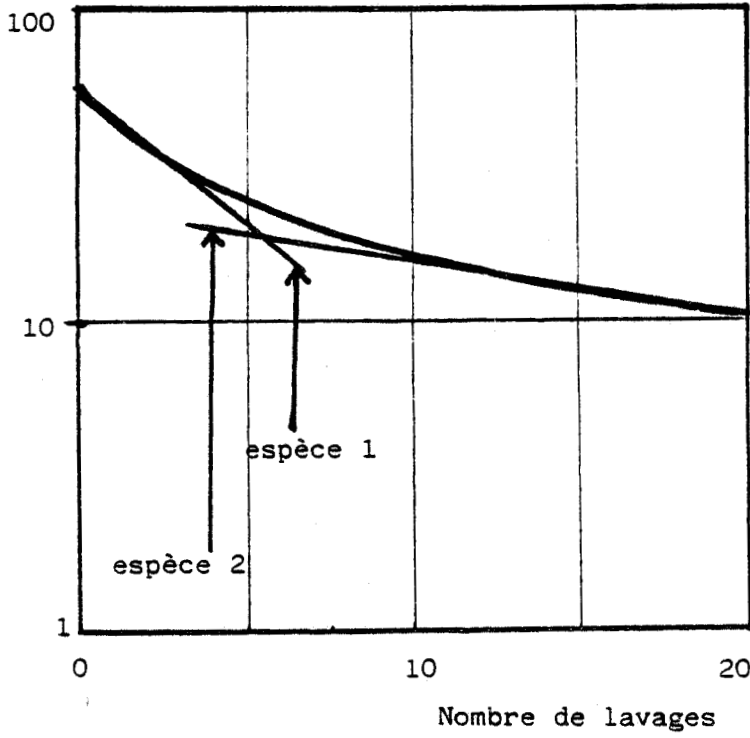


Figure 18 : Courbe de nettoyage selon BOURNE et JENNINGS (1963)

- 1 : espèce 1
- 2 : espèce 2



propose un mécanisme de nettoyage en plusieurs étapes. Il écrit ainsi les quatre étapes suivantes qui, selon lui, expliquent tous les cas de nettoyage de souillures alimentaires.

Première étape :

- apport des composés actifs du détergent au contact de la souillure à éliminer.

Deuxième étape :

- Mouillage et pénétration du dépôt par la solution détergente et réaction de celle-ci avec les constituants du dépôt. Les réactions les plus probables sont la peptinisation des matières organiques, la dissolution des minéraux, l'émulsification des matières grasses. HARPER a également supposé qu'il pouvait aussi exister une saponification des matières grasses, mais ARNOLD et MAXCY (1970) ont montré qu'elle était trop lente pour être impliquée dans le processus de nettoyage. Il est à noter que cette étape dépend essentiellement de la nature du dépôt et des constituants de la solution détergente utilisée. De plus, elle est d'autant plus complexe que le dépôt est plus hétérogène et que la solution de nettoyage est plus composée.

Troisième étape :

- Dispersion de la souillure dans la solution nettoyante par défloculation, dispersion et émulsification.

Quatrième étape :

- Prévention de la redéposition de la souillure dispersée dans la solution sur la surface solide propre.

Ce mécanisme schématique est trop général, il ne permet aucune mise en équation simple et directe des cinétiques de nettoyage. Toutefois, il ne contredit aucune observation expérimentale et est applicable à la majorité des situations rencontrées.

3) Modèle empirique de SCHLUSSLER (1970, 1976)

SCHLUSSLER (1976) reprend le mécanisme proposé par HARPER (1972) et essaie de le simplifier afin de le mettre en équation. Il élimine d'abord la quatrième étape qui n'a pas de rapport direct avec le processus d'enlèvement du dépôt de la surface solide. De plus, il pose que les première et troisième étapes sont contrôlées par des mécanismes de diffusion à travers la couche limite équivalente créée par l'écoulement du fluide entre le dépôt et la solution en circulation. Il considère que les produits de réaction du dépôt avec le détergent (3e étape) diffusent plus lentement que le détergent propre (étape 1) à cause de leur taille et éventuellement de leur charge électrique. Ceci revient à poser que l'étape 3 (diffusion des produits de réaction à travers la couche limite équivalente) est la seule étape limitante de la vitesse de nettoyage.

SCHLUSSLER (1976) considère le nettoyage de plaques de verre souillées par de la trioléine en rotation dans le récipient contenant la solution détergente

composée d'un agent de surface anionique, sans renouvellement de la solution. Les conditions expérimentales sont données aux tableaux 1 et 2. De ses expériences, l'auteur déduit que la durée nécessaire au transfert de la moitié de la souillure dépend de la masse initiale de souillure. Ceci l'amène à conclure que le nettoyage se fait bien avec une loi cinétique d'ordre un. A partir de cette constatation et en considérant l'étape 3 du mécanisme de HARPER comme limitante, il applique la première loi de FICK (diffusion à travers une couche limite équivalente avec un gradient de concentration linéaire) au système surface-souillure-solution détergente en circulation. Ce qui revient à comparer le transfert de la trioléine à celui d'un produit en phase hétérogène passant de la surface d'un solide vers la solution suivant la relation ;

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{dn}{V \cdot dt} = \frac{D \cdot A}{\delta \cdot V} \cdot (C^* - C) \quad (IVA.3)$$

avec  $dn/dt$  : Nombre de moles "solubilisées" par unité de temps

$C$  : Concentration en souillure "solubilisée" dans la solution agitée

$D$  : Coefficient de diffusion des produits de réaction "solubilisés"

$A$  : Surface encrassée

$\delta$  : Epaisseur de la couche limite équivalente

$V$  : Volume de la solution

$t$  : Temps

Ne connaissant, à priori, pas la concentration à l'équilibre entre phases différentes à l'interface  $C^*$ , SCHLUSSLER pose :

$$C^* = C_{\pm} = \frac{M}{V} \quad (IVA.4)$$

$C_{\pm}$  : Concentration totale dans toute la solution lorsque toute la souillure a été transférée.

$M$  : Masse totale de souillure encrassante.

La relation (3) est alors facilement intégrable :

$$C_{\pm} - C = C_{\pm} \cdot \exp\left(- \frac{D \cdot A}{\delta \cdot V} \cdot t\right) \quad (IVA.5)$$

LENGES (1982) considère qu'un tel modèle n'est pas acceptable, en effet, la concentration totale  $C_{\pm}$  est variable d'un essai à l'autre et pas spécialement égale à  $C^*$  et pose que  $C^*$  doit être supérieure à  $C_{\pm}$  pour éliminer toute la souillure. Remarquons que  $C^*$ , par sa définition, doit être indépendante de la masse de dépôt et constante pour une expérience donnée quand la température et la concentration en détergent ne varient pas.

De plus SCHLUSSLER vérifie que le transfert de la moitié de la souillure ne dépend pas de la masse initiale à enlever. Or, seuls deux de ces essais correspondaient à un nettoyage complet, les autres représentaient le détachement de 42 à 80 % de la masse totale à nettoyer. De sorte que toute prévision sur la vitesse de nettoyage du restant de la souillure est exclue.

En outre, dans le cas du nettoyage de trioléine par une solution de nonylphénol 120 E et d'hydroxyde de sodium à 40°C, 250 ppm, pH = 11,5, SCHLUSSLER observe une allure particulière ; la vitesse de nettoyage est d'abord très rapide puis très ralentie lorsque la moitié de la souillure est éliminée. Il explique cette allure par un effet synergétique des ions hydroxydes émulsionnant une partie de la souillure dès le début du nettoyage. Il y aura ainsi formation d'une couche émulsifiée entre la souillure résiduelle et la solution détergente.

Remarquons qu'aussi bien pour les travaux de BOURNE et JENNINGS (1962, 1963) et pour ceux de SCHLUSSLER, l'examen des conditions expérimentales montre que l'écoulement ou l'agitation de la solution de nettoyage au niveau de la surface n'est pas uniforme et peut être très faible. Dans ces conditions, il pourrait exister une limitation de la vitesse par le transfert entre l'interface et la solution ; ce qui entrainerait une vitesse variable d'un endroit à l'autre de la surface. De même, nous pouvons considérer que les deux modèles exposés ci-dessus sont fonction de la relation existant entre la masse de souillure résiduelle à tout moment et l'interface réactionnelle. Or, une telle relation est variable d'un dépôt à l'autre. Une cinétique d'ordre un par rapport à la souillure restante n'est pas forcément justifiée.

#### 4) Mécanisme de LENGES (1979, 1982)

LENGES (1982) s'intéresse à l'étude de la micellisation d'un colorant liposoluble (orange au gras RS) par un agent de surface anionique.

Pour cela, il dissout son colorant dans une matière grasse (graisse de boeuf neutralisée et désodorisée). Il souille à l'aide de son mélange des plaques en acier inoxydable de 70 x 70 cm de côté. Celles-ci sont égouttées avant d'être agitées dans une solution d'agent de surface anionique (dodécyl-sulfate de sodium) contenue dans un récipient cylindrique, donc le nettoyage se fait en circuit fermé. Seul le colorant est transféré vers la solution nettoyage. Des échantillons de solution sont prélevés en fonction du temps et dosés par une méthode de densité optique, c'est-à-dire à partir d'une courbe d'étalonnage, il mesure la densité optique en fonction de la concentration en micelles. Il déduit ensuite les courbes de nettoyage en traçant le logarithme de la masse de souillure résiduelle en fonction du temps. Un exemple de telles courbes est donné à la figure 19. De ces courbes en prenant la pente à l'origine, il déduit la vitesse initiale de micellisation  $v$  par une loi du type :

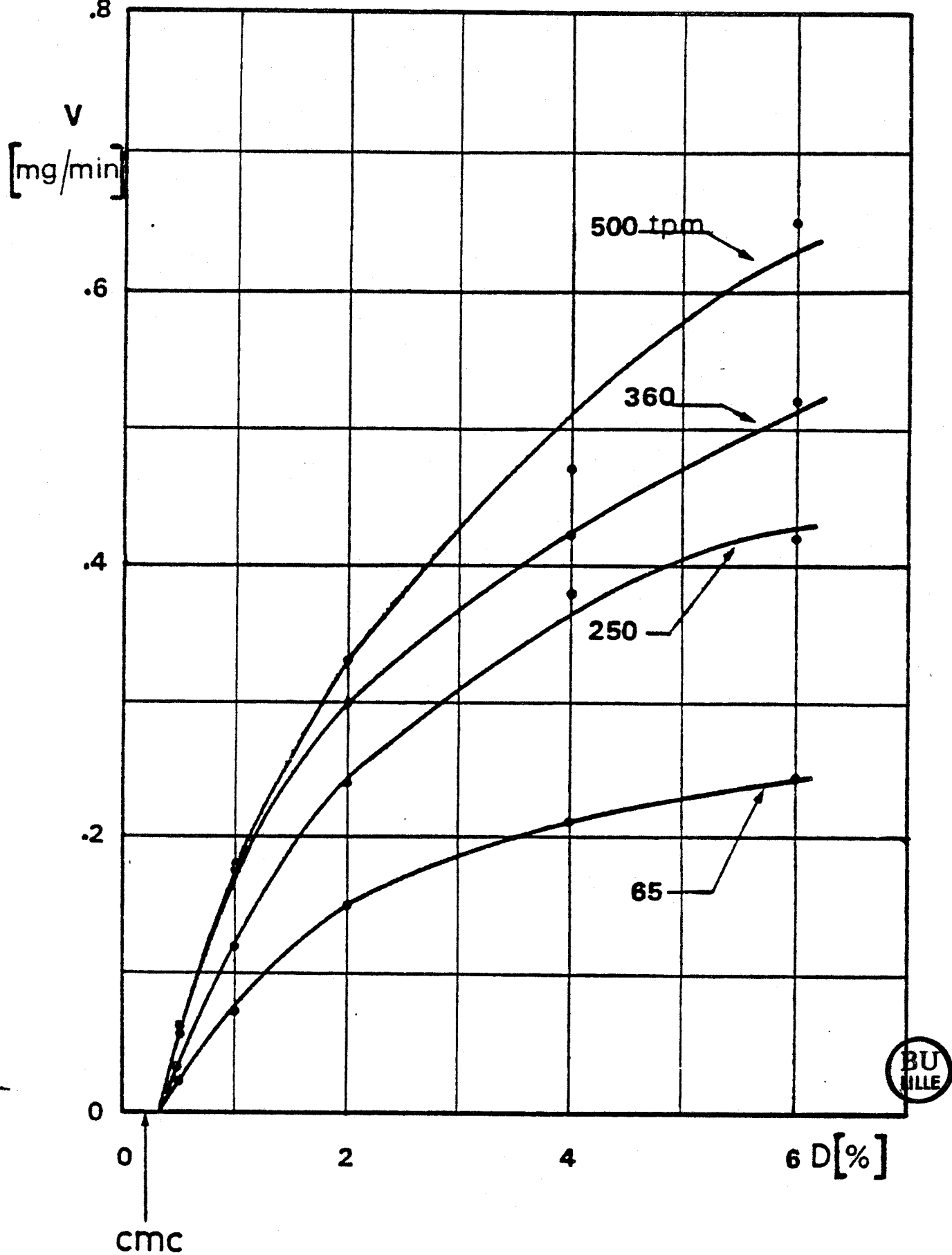


Figure 19 : Courbes des variations des vitesses<sup>5</sup> initiales en fonction de la concentration en agent de surface et de l'agitation (LENGES, 1982)

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_1 \cdot (D - D_0)} + \frac{k_2}{k_1}$$

(IVA.6)

où  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes déterminées à partir des points expérimentaux,  $D$  est la concentration en agent de surface dans la solution et  $D_0$  est la concentration micellaire critique.  $D_0$  est voisine de 0,2 % pour le dodécyl-sulfate de sodium.

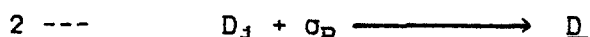
LENGES étudie ainsi la vitesse initiale de micellisation en fonction de la concentration en agent de surface (0,5 à 6 %), de l'agitation de la plaque (65 à 500 tours par minute), de l'épaisseur de matière grasse insoluble, de la concentration en colorant dissous dans la matière grasse (4 mg à 18 mg) et de la température de la solution (15 à 40°C).

L'allure de ses courbes expérimentales montrent que la vitesse de transfert du colorant résiduel dans la matière grasse a un ordre apparent par rapport au colorant résiduel variant de 1,5 à 2. D'après LENGES, ceci ne peut pas être dû à une saturation de la solution par le colorant puisque celui-ci est fortement en excès. De plus, il note que le colorant doit obligatoirement diffuser jusqu'à l'interface avant que le tensio-actif ne le solubilise puisque la matière grasse servant de support est insoluble.

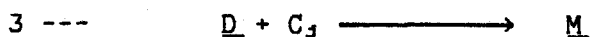
A partir de ces constatations, il propose un mécanisme de micellisation en six étapes qui sont schématisées ci-dessous :



Il y a transport de la micelle libre  $D$  vers l'interface où elle sera notée  $D_j$ .



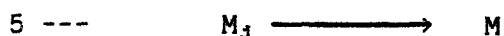
La micelle à l'interface  $D_j$  s'adsorbe sur un site préférentiel  $\sigma_D$  et devient une micelle adsorbée  $\underline{D}$



Le colorant à l'interface ( $C_j$ ) se dissout dans la micelle adsorbée  $\underline{D}$  pour donner une micelle chargée adsorbée  $\underline{M}$



La micelle chargée adsorbée se désorbe afin de libérer le site préférentiel  $\sigma_D$  et de donner une micelle chargée libre à l'interface.



Il y a transport de la micelle chargée de l'interface vers la solution à travers la couche limite équivalente créée par le mouvement rotationnel de la plaque.



Il y a diffusion interne du  $C$  de la matière grasse vers l'interface pour donner le



colorant interfacial ( $C_j$ ).

LENGES fait alors plusieurs hypothèses :

- 1) Il suppose les équilibres adsorption-désorption (étapes 2 et 4) dans leur phase linéaire initiale.
- 2) La réaction de dissolution du colorant à l'interface dans la micelle adsorbée (étape 3) est très rapide et non limitante.
- 3) Seules les étapes de transport (étapes 1, 5 et 6) sont limitantes.

Il donne en faisant ces hypothèses la solution suivante au processus de micellisation. A partir de ses résultats expérimentaux, il conclut que la diffusion du colorant dans la matière grasse (étape 6) n'est pas limitante si la concentration en agent de surface est inférieure ou égale à 2 %, en effet dans ce cas, la vitesse de transfert du colorant est directement proportionnelle à l'épaisseur en matière grasse. Et par conséquent, l'ordre apparent de la vitesse par rapport au colorant de 1,5 à 2 n'est pas expliqué.

A épaisseur de matière grasse constante, il fait varier la concentration initiale en colorant de 0,5 à 2 % et étudie la relation entre la fraction résiduelle de colorant et le temps. Il obtient une relation linéaire et par conséquent, il pose que la vitesse de transfert du colorant est directement proportionnelle à la concentration en colorant :

$$-\frac{dC}{dt} = k.C \quad (\text{IVA.7})$$

Mais cette relation n'explique pas une allure expérimentale (figure 19), il considère alors que le coefficient de transfert de matière le long de la surface est variable et suit une loi linéaire du type :

$$m_{sx} = m_0 + \mu.X \quad (\text{IVA.8})$$

où  $\mu$  est une constante,  $m_{sx}$  le coefficient de transfert de masse à la position suivant le rayon de la plaque et  $m_0$  la valeur de référence à l'axe de rotation de la plaque.

En reprenant la relation IVA.7 et en posant  $k = m_{sx}$ , il obtient la relation suivante :

$$s_x = s_0 \cdot \exp(-(m_0 + \mu.X).t) \quad (\text{IVA.9})$$

où  $s_x$  est la masse de colorant résiduel à la position  $x$ ,  $s_0$  est la masse initiale de colorant à la position  $x$ . A partir de ceci, il définit la masse moyenne résiduelle  $M_x$  du colorant au temps  $t$  en intégrant l'équation IVA.9 sur une demi-largeur de plaque  $X$  :

$$M_r = e^{-\mu \omega t} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu t x)}{\mu \cdot t x} \quad (\text{IVA.10})$$

En simulant l'équation IVA.10, il retrouve des allures identiques à celles de courbes expérimentales.

Il conclut que la variation du coefficient de transfert de masse du colorant explique l'ordre apparent (1,5 à 2) de ses essais ; en effet, la rotation de la plaque provoquerait une circulation plus intense dans la partie périphérique que dans la partie centrale.

LENGES (1979, 1982) a eu une démarche particulière par rapport aux autres auteurs ; en effet, il a d'abord étudié les coefficients de diffusion et de transfert massique afin d'en donner des valeurs pour son colorant et son agent de surface.

Toutefois, lorsque la concentration en agent de surface est supérieure à 2 %, expérimentalement la vitesse de transfert du colorant trouvée par LENGES est proportionnelle à l'épaisseur de la couche de matière grasse servant de support affectée d'un coefficient variant entre 1,18 et 1,51. Dans ce cas, il est difficile de conclure qu'il n'existe aucun effet de l'étape de diffusion interne du colorant dans la matière grasse. La relation 10 n'est donc pas généralisable et une loi cinétique d'ordre un n'est pas justifiée dans ce cas.

Pour vérifier l'hypothèse de variation linéaire du coefficient de transfert de masse du colorant de l'interface vers la solution, LENGES change de surface d'étude. Il choisit une surface cylindrique et obtient les mêmes conclusions. Toutefois, il n'a pas forcément pu s'affranchir d'une certaine hétérogénéité de répartition de son dépôt due essentiellement à la phase d'égouttage qui précède le nettoyage.

En conclusion, nous remarquerons que le mécanisme de micellisation de LENGES (1982) n'a pas été mis en équation dans le cas général d'une concentration en agent de surface supérieure à 2 %. De plus, dans le cas de l'enlèvement de dépôts hétérogènes, il est indispensable de tenir compte des différences de solubilité entre les différents constituants du dépôt. En outre, un tel mécanisme est peu probable pour l'enlèvement de dépôts hétérogènes formés lors des traitements thermiques du lait.

##### 5) Mécanisme (pseudo-théorique) de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985)

GALLOT-LAVALLEE (1982 à 1985) s'intéresse au nettoyage de tubulures encrassées par des dépôts obtenus lors de pasteurisations de lait réalisées à une échelle semi-industrielle. Contrairement aux auteurs que nous avons précédemment cités, GALLOT-LAVALLEE étudie l'évolution des cinétiques d'enlèvement de ses dépôts en continu en circuit ouvert et sur le site à l'aide d'un capteur optique breveté par CORRIEU et al. (1979 n° 79/17.099) et décrit par GALLOT-LAVALLEE (1982). Ce

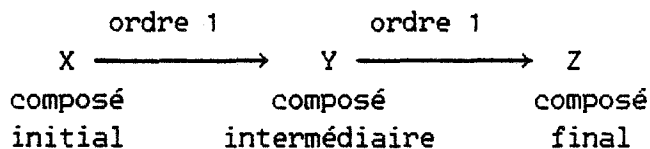
capteur, placé en sortie de la zone encrassée, est basé sur la variation au cours du nettoyage, du trouble de la solution détergente ayant réagi avec le dépôt. L'utilisation d'un tel capteur présente l'avantage de fournir des informations en temps réel sur l'évolution du phénomène de nettoyage. La figure 20 donne un exemple des courbes ainsi obtenues par GALLOT-LAVALLEE, elle représente la vitesse d'enlèvement du dépôt par l'hydroxyde de sodium en fonction du temps. Comme nous le remarquons, la vitesse de nettoyage, nulle au temps initial, croît jusqu'à un maximum puis décroît plus ou moins rapidement vers zéro. Cet auteur a également noté qu'avant l'enlèvement, son dépôt gonfle ; ce qui peut être interprété par un réarrangement dû à l'influence de la solution ayant diffusé dans le dépôt initial.

GALLOT-LAVALLEE explique l'allure expérimentale de ses vitesses d'élimination par des modèles empiriques composés de plusieurs réactions d'ordre 0 ou 1 en série.

Etudions plus en détail les deux schémas réactionnels empiriques qu'il décrit.

#### α - Premier schéma réactionnel empirique

Il est symbolisé par la suite de réactions suivantes :



Il est formé de deux réactions d'ordre 1 en série. Les deux constantes de vitesse étant interchangeable, GALLOT-LAVALLEE (1982) et GALLOT-LAVALLEE et al (1984) les suppose égales et note cette constante de vitesse d'ordre 1 :  $k_1$ . En résolvant le système obtenu par la mise en équation de ce modèle, il obtient l'expression suivante traduisant l'évolution de la vitesse d'apparition du composé final Z dans la solution  $r_z$  :

$$r_z = k_1^2 \cdot M_0 \cdot t \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (\text{IVA.11})$$

où  $M_0$  est la masse initiale de dépôt à nettoyer,  $t$  le temps. La constante  $k_1$ , ainsi déterminée, peut être exprimée en fonction de la température, de la concentration et de la vitesse de passage de la solution détergente mais également en fonction de la masse initiale par la relation suivante :

$$\log(k_1) = -1,006 + 0,266 \cdot x_1 + 0,2 \cdot x_2 + 0,163 \cdot x_3 - 0,665 \cdot M_0 \quad (\text{IVA.12})$$

où  $x_1$  est la valeur codée de la température,  $x_2$  celle de la concentration,  $x_3$  celle de la vitesse de passage et  $M_0$  la masse de dépôt à nettoyer.

Etant donné que la masse initiale à nettoyer intervient dans l'expression de la constante de vitesse  $k_1$  en fonction des paramètres physiques, ce schéma qui

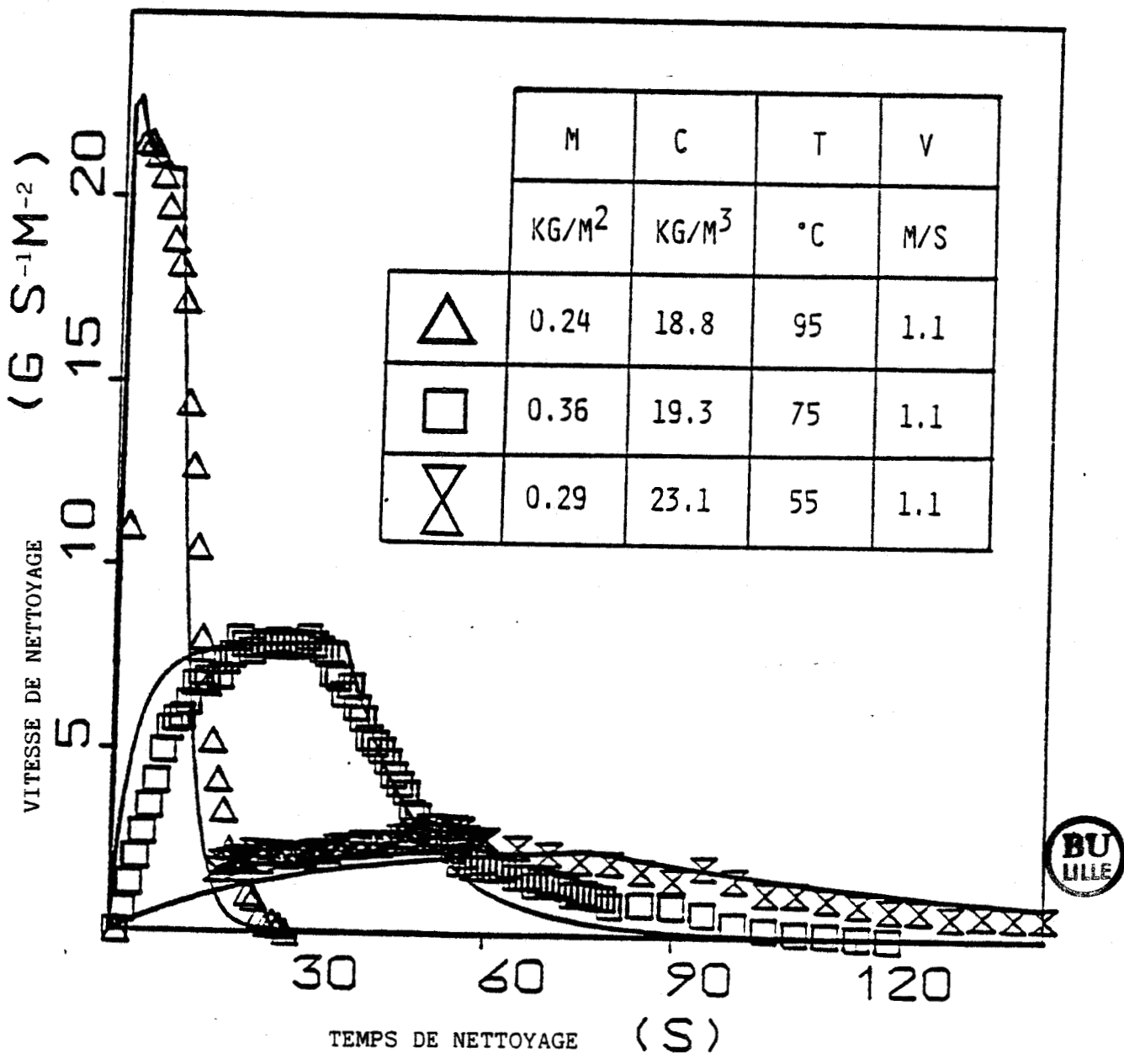


Figure 20 : Courbes de nettoyage expérimentales et simulées pour différentes masses initiales de dépôt à nettoyer (M), de concentration en OH<sup>-</sup> (C), de température T et de vitesse d'écoulement de la solution (V) (GALLOT-LAVAILLEE et LALANDE, 1985).

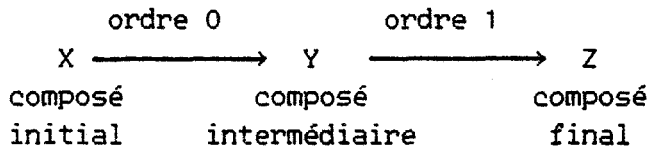
traduit cependant correctement l'allure de la vitesse de nettoyage en fonction du temps, n'a aucune signification physique.

En outre, il n'y a aucune raison physique pour que la constante de vitesse de la première réaction d'ordre un soit la même que celle de la deuxième réaction.

A cause de cela, GALLOT-LAVALLEE (1982) propose un deuxième schéma.

### B - deuxième schéma réactionnel empirique

Il est modélisé par le schéma suivant :



Il est formé de deux réactions en série, la première d'ordre 0 et la seconde d'ordre 1. La masse de composé initial décroît linéairement au cours du temps et elle devient nulle pour le temps  $t_1$ , défini par :

$$t_1 = \frac{M_0}{k_{01}}$$

où  $M_0$  est la masse initiale de dépôt à nettoyer et  $k_{01}$  la constante de vitesse d'ordre 0 de la première réaction.

De ce fait, la vitesse d'apparition du composé final  $r_z$  croît jusqu'au temps  $t_1$ , pour lequel elle présente une discontinuité puis décroît exponentiellement pour tendre vers zéro. L'expression de cette vitesse se résume par :

avant  $t_1$ ,

$$r_z = k_{01} \cdot (1 - \exp(-k_{12} \cdot t)) \quad (\text{IVA.13})$$

après  $t_1$ ,

$$r_z = k_{01} \cdot \left( \exp\left(\frac{k_{12} \cdot M_0}{k_{01}}\right) - 1 \right) \cdot \exp(-k_{12} \cdot t)$$

où  $k_{12}$  est la constante de vitesse d'ordre 1 de la deuxième réaction.

La détermination des constantes de vitesse  $k_{01}$  et  $k_{12}$  à partir des points expérimentaux conduit à une simulation satisfaisante de toute la courbe expérimentale. En outre, ces constantes sont facilement exprimées en fonction de la température, de la concentration et de la vitesse de passage de la solution. Le principal avantage de ce modèle est la possibilité d'une interprétation physique.

δ) Mécanisme (pseudo-théorique) de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985)

A partir des constatations qu'ils ont faites sur le schéma réactionnel composé d'une réaction d'ordre 0 suivi d'une réaction d'ordre 1, GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) proposent le mécanisme en 4 étapes suivant :

Première étape :

Diffusion externe des ions hydroxydes au travers la couche limite équivalente formée par la circulation du fluide.

Deuxième étape :

Diffusion externe des ions hydroxydes à travers la couche de produits intermédiaires (Y) déjà formés.

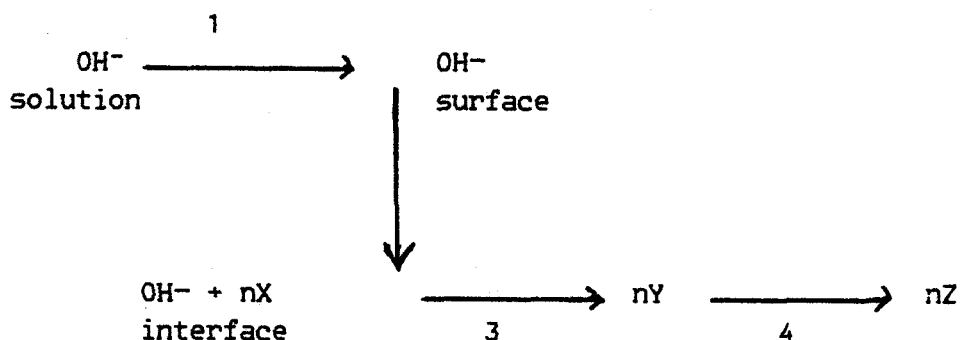
Troisième étape :

Réaction de la masse de dépôt initial (X) avec l'hydroxyde de sodium ayant atteint le front de réaction. Il y a changement de structure du dépôt initial qui devient le dépôt intermédiaire.

Quatrième étape :

Élimination par diffusion externe de la couche périphérique de composé intermédiaire Y au travers de la couche limite équivalente.

Ce processus peut se schématiser comme suit :



Deux réactions principales sont considérées. La première est l'étape 3, pour laquelle la réaction du dépôt initial (X) avec l'hydroxyde de sodium à l'interface réactionnelle provoque une variation de densité du dépôt, expliquant le gonflement qui a été observé. La seconde implique l'élimination des molécules de composés intermédiaires extérieures (Y) dans la solution de nettoyage par diffusion (étape 4). GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) supposent que cette quatrième étape est

limitante. Ils formulent alors mathématiquement leur modèle en posant que la troisième étape est d'ordre 0 par rapport à la masse en composé initial  $M_x$  et peut être considérée comme étant une réaction similaire à une catalyse hétérogène. Ce qui s'écrit par :

$$-\frac{dM_x}{A \cdot dt} = k'_r \cdot n \cdot f \cdot C_{OH, i} \quad (IVA.14)$$

où A est la surface encrassée, n le nombre de masse de composé initial réagissant par unité de masse d'hydroxyde de sodium, f est l'épaisseur du front réactionnel,  $k'_r$  la constante de réaction réelle,  $C_{OH, i}$  la concentration en ion hydroxyle à l'interface.

La figure 21 donne les profils de concentration en ion hydroxyde ( $C_{OH}$ ) et en molécules de dépôts éliminée ( $C_D$ ) sur une section de dépôt.

La vitesse de nettoyage mesurée est en fait la variation de composé final (Z) apparue dans la solution par diffusion à l'état stationnaire. D'où ils expriment la vitesse en appliquant la première loi de FICK :

$$\frac{dM_z}{A \cdot dt} = (C_{D, s} - C_{D, b}) \cdot \beta_D \quad (IVA.15)$$

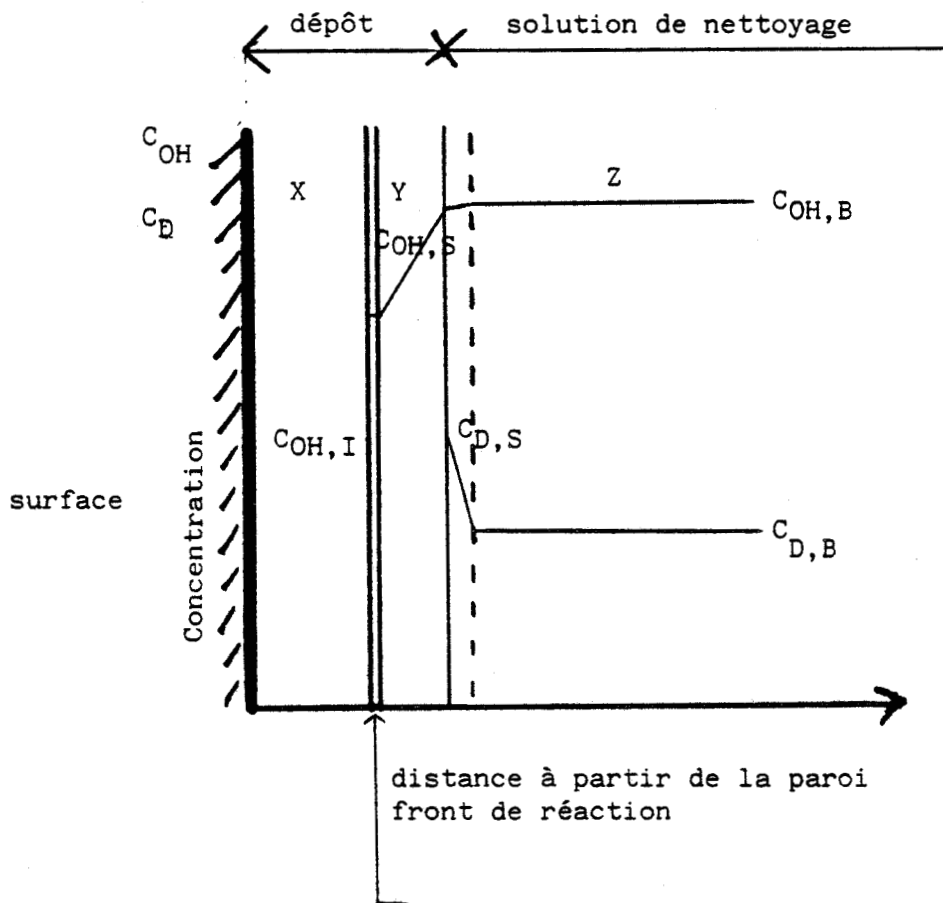
où  $dM_z/(A \cdot dt)$  est la variation de la masse en composé final dans la solution,  $C_{D, s}$  est la concentration à l'équilibre entre la phase solide et la phase soluble en produits de réaction (Y) à la surface solide ;  $C_{D, b}$  est la concentration en produits de réaction dans la solution ( $C_{D, b} = 0$  car ils nettoient les tubulures en circuit ouvert) et  $\beta_D$  est le coefficient de transfert de masse des produits de réaction (Y).

Pour la concentration à l'équilibre entre phases, à l'interface, ils donnent la même définition que SCHLUSSLER (1970, 1976) :

$$C_{D, s} = \frac{M_y}{V}$$

où  $M_y$  est la masse en produits de réaction Y et V le volume total du réacteur.

En écrivant les équations de conservation des différentes espèces (OH, Y) et, en supposant l'état stationnaire établi, ils appliquent la première loi de FICK pour toutes les étapes diffusionnelles. Ils aboutissent ainsi au système différentiel de quatre équations, non directement intégrables donné ci-dessous :



**Figure 21** . Profils de concentration pour l'ion hydroxyle ( $C_{OH}$ ) et pour les molécules de dépôt intermédiaire ( $C_D$ ) sur une section de dépôt.

X : dépôt initial ; Y ; dépôt intermédiaire  
 Z : dépôt en suspension dans la solution de nettoyage.

L'indice B : l'intérieur de la solution, S la surface du dépôt, I l'interface réactionnelle.



$$-\frac{dC_{OH,I}}{dt} = k'_{r,C_{OH,I}} - (C_{OH,B} - C_{OH,I}) \cdot \frac{\beta_{OH}}{f} \cdot \frac{A \cdot D_{OH} \cdot \sigma_y}{A \cdot D_{OH} \cdot \sigma_y + \beta_{OH} \cdot M_y} \quad (IVA.16)$$

$$-\frac{dM_x}{A \cdot dt} = k'_{r,n.f.C_{OH,I}}$$

$$-\frac{dM_y}{A \cdot dt} = \beta_D \cdot \frac{M_y}{V} - n.f.k'_{r,C_{OH,I}}$$

$$\frac{dM_z}{A \cdot dt} = M_y \cdot \frac{\beta_D}{V}$$

où  $D_K$  est le coefficient de diffusion de l'espèce K,  $\beta_K$  celui de transfert de masse de l'espèce K,  $C_{OH,I}$  note la concentration en  $OH^-$  à l'interface réactionnelle et,  $\sigma_y$  la densité du dépôt Y.

L'indice OH, concerne l'hydroxyde de sodium, D concerne le dépôt en solution, S représente la surface, I l'interface réactionnelle, B le coeur de la solution.

En exprimant les paramètres physiques ( $\beta$ , D) en fonction des équations admises dans la littérature, ils peuvent résoudre leur système par itération et vérifier à partir de leurs données expérimentales les valeurs numériques des paramètres. Les valeurs aussi bien pour les produits de réaction que pour l'ion hydroxyle sont tout à fait acceptables.

Dans ce modèle pseudo-théorique, seule la définition de la concentration à l'équilibre entre phases est très contestable. En effet, ici elle est variable d'une expérience à l'autre alors qu'elle ne le devrait pas et de plus elle doit être constante lorsque les conditions physico-chimiques le sont. Cette concentration représente en fait la solubilité du dépôt dans l'hydroxyde de sodium. En outre, il a été supposé que le régime stationnaire était établi, ce qui permet d'appliquer la première loi de FICK. Mais le nettoyage étant très rapide ceci n'est pas forcément vérifié et à aucun moment, les auteurs n'ont apporté une justification expérimentale. Toutefois, cette hypothèse s'explique par la simplification des calculs.

Pour l'enlèvement de dépôts poreux obtenus lors des traitements thermiques du lait (pasteurisation ou stérilisation U.H.T.) dans des échangeurs à plaques, le schéma pseudo-théorique de GALLOT-LAVALLÉE et LALANDE (1985) est le plus intéressant des modèles qui ont été cités ci-dessus. Cependant, la résolution de la

quatrième étape, diffusion des produits de réaction au travers la couche limite équivalente, implique l'utilisation d'une définition erronée de la concentration à l'équilibre entre phases à l'interface solide-solution. Pour améliorer ce problème, deux solutions nous sont offertes. La première consiste à trouver une définition exacte de la solubilité du dépôt en fonction de la température et de la concentration de la solution détergente. La seconde sera de considérer la quatrième étape comme limitante mais régie par un autre mécanisme que la diffusion. Or, comme nous venons de le voir pour le nettoyage de dépôts encrassant les installations de l'industrie alimentaire, les mécanismes mentionnés au paragraphe I n'ont pas tous été étudiés, par exemple le nettoyage par action mécanique n'a été cité par aucun auteur.

A cause de ceci, nous avons étudié les différents mécanismes proposés pour l'élimination de souillures poreuses obtenues dans les industries chimiques et nucléaires.

### III. MECANISMES OU MODELES PROPOSES LORS DU NETTOYAGE DES INSTALLATIONS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE OU NUCLEAIRE

Dans les industries chimiques et nucléaires, l'encrassement des surfaces d'échange thermique, qu'elles soient utilisées pour chauffer ou pour refroidir le fluide à traiter, est essentiellement dû à l'entartrage ou à la corrosion des surfaces. L'entartrage est la formation de dépôt minéraux souvent composés de dérivés du calcium et la corrosion est celle d'oxydes métalliques (essentiellement oxyde de fer) à partir de la surface elle-même ou d'ions existants en solution dans le fluide en circulation.

Cet encrassement pose d'importants problèmes aussi bien pour la maintenance des installations déjà existantes que pour le dimensionnement de nouvelles unités. C'est pour ces raisons que depuis les années soixante, ce type d'encrassement a fait l'objet de nombreuses études. Dans la plupart de celles-ci, les auteurs définissent les courbes d'encrassement. Elles décrivent soit la quantité de dépôt soit la résistance à l'échange thermique due au dépôt en fonction du temps. La figure 22 donne l'allure de ces courbes. Comme nous le constatons, elle est asymptotique, c'est-à-dire qu'elle tend vers une grandeur finie lorsque le temps est suffisamment élevé.

Pour décrire cette allure, de nombreux auteurs explicitent la vitesse d'accumulation du dépôt, notée  $-dx/dt$ , comme la différence de deux phénomènes inverses ; le premier étant traduit par la vitesse de déposition instantanée  $\dot{\sigma}_d$  et le second par la vitesse d'enlèvement  $\dot{\sigma}_r$ . Ceci peut se schématiser par :

$$\frac{dx}{dt} = \dot{\sigma}_d - \dot{\sigma}_r \quad (\text{IVA.17})$$

où  $x$  est l'épaisseur du dépôt et  $t$  le temps.

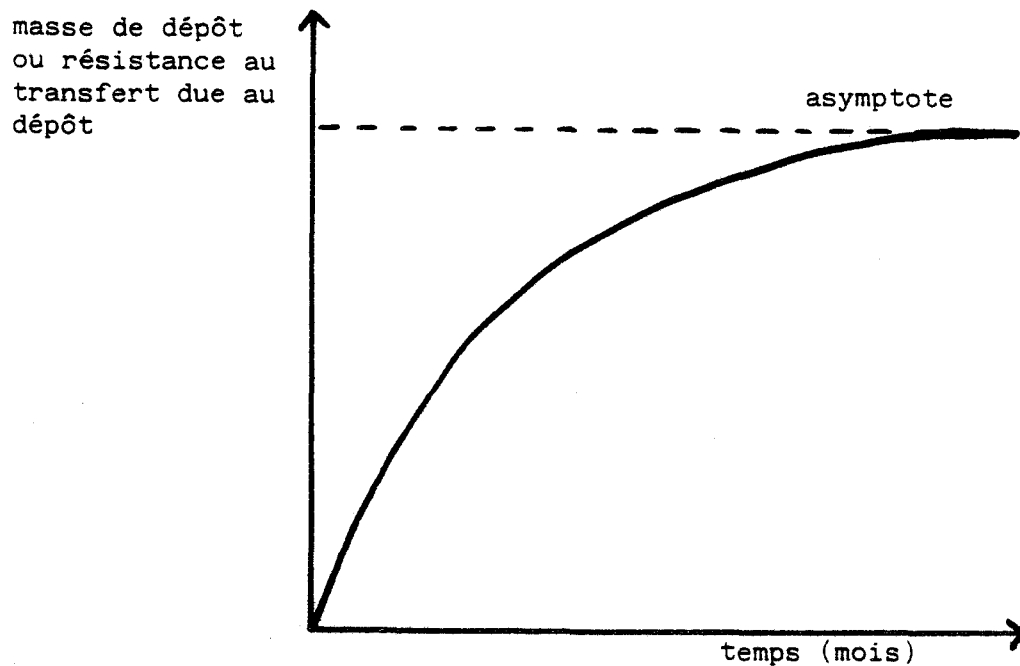


Figure 22 . Evolution des courbes d'encrassement obtenues pour l'étude de l'entartrage des tubulures chauffées par KERN et SEATON (1959)



Dans ces études, le temps  $t$  est exprimé en mois ou en années, alors que pour les encrassements et les nettoyages de dépôts d'origine laitière il est donné en minutes ou au plus en heures.

Pour des encrassements obtenus dans l'industrie chimique ou nucléaire, les principaux mécanismes intervenant dans le processus d'enlèvement sont l'arrachement par effets mécaniques de particules ou d'aggrégats et la solubilisation des particules solides. Nos principales connaissances sur ces mécanismes sont dues pour l'entartrage à KERN et SEATON (1959), KERN (1966), à BARTLETT (1968), à CLEAVER et YATES (1973, 1975, 1976), à TABOREK et al. (1972) et à BEAL (1978) et pour la solubilisation à BURRIL (1977). Nous n'entrerons pas dans le détail des conditions expérimentales utilisées par ces différents auteurs et nous rappellerons surtout ci-dessous les expressions qu'ils obtiennent pour l'accumulation, la déposition et l'enlèvement. Et dans une certaine mesure, nous essayerons de les critiquer afin de les adapter à l'enlèvement des dépôts laitiers par l'hydroxyde de sodium.

1) Modèle de KERN et SEATON (1959), et KERN (1966)

KERN et SEATON (1959) ont étudié l'entartrage de tubulures d'eau chaude, de vapeur ou de réfrigérant servant au chauffage ou au refroidissement d'installations industrielles de pétrochimie. Ce sont les premiers à avoir proposé un modèle pour l'enlèvement du tartre. Ce dépôt est constitué de couches poreuses de sels de calcium et il est difficilement enlevable. Les courbes d'encrassement de KERN et SEATON (1959) et de KERN (1966) expriment la résistance thermique due au dépôt  $R_x$  en fonction du temps  $t$ . L'allure de ces courbes est tout à fait analogue à celle représentée à la figure 22. L'évolution de  $R_x$  en fonction du temps est asymptotique et est approximée par une équation de la forme :

$$\frac{dR_x}{dt} = R_x \cdot (1 - e^{-B \cdot t}) \quad (\text{IVA.18})$$

où  $B$  est une constante et  $R_x^*$  la résistance thermique due à l'encrassement à l'asymptote.

En outre, le fluide en circulation exerce une contrainte de cisaillement  $\tau$  sur la paroi. Dans le cas des tubulures propres ou encrassées, cette contrainte ( $\tau$ ) s'exprime en fonction du gradient de pression ( $dP/dL$ ) à partir des équations de conservation par :

$$\tau = \left( \frac{dP}{dL} \right) \cdot \frac{D}{4} \quad (\text{IVA.19})$$

où  $D$  est le diamètre intérieur propre.

De plus, le gradient de pression s'exprime en fonction du facteur de

friction (f) à partir de la définition du f par :

$$\frac{dP}{dL} = \frac{2.f.V^2.\sigma}{D} \quad (\text{IVA.20})$$

où  $\sigma$  est la densité du fluide et V sa vitesse moyenne d'écoulement. A partir des relations IVA.19 et IVA.20, KERN et SEATON (1959) écrivent la relation IVA.21 donnant la contrainte de cisaillement en fonction du facteur de friction.

$$\tau = \frac{f.V^2.\sigma}{2} \quad (\text{IVA.21})$$

Ils supposent, en plus, que le potentiel d'enlèvement est égal à la contrainte de cisaillement  $\tau$ .

Notons que toutes les grandeurs intervenant ici sont en unités du système international.

KERN et SEATON (1959) supposent que la vitesse d'écoulement moyenne du fluide V et le facteur de friction f sont constants et que le potentiel de déposition est proportionnel au potentiel de transfert. Pour obtenir des courbes d'encrassement asymptotiques, ils supposent que l'équation du potentiel de transfert est de la forme :

$$\text{potentiel de transfert} = C.e^{-B.\tau} \quad (\text{IVA.22})$$



où C et B sont des constantes. Ils définissent, en plus, la variation temporelle de la résistance thermique due au dépôt (dR/dt) par :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\text{potentiel de transfert}}{\text{potentiel d'enlèvement}} \quad \text{soit} \quad \frac{dR}{dt} = \frac{C.e^{-B.\tau}}{\tau} \quad (\text{IVA.23})$$

Pour intégrer la relation IVA.23 par rapport au temps, les auteurs supposent le facteur de friction f indépendant du temps et de l'encrassement du tube. Ils obtiennent ainsi la résistance thermique due au dépôt en fonction du temps par :

$$R_x = \frac{2.C}{\sigma.V^2.f.B} . (1 - e^{-B.\tau}) \quad (\text{IVA.24})$$

Ils déduisent ainsi la valeur asymptotique de la résistance thermique du dépôt.

De plus, afin d'optimiser les installations, les auteurs expriment les vitesses nettes de déposition et d'enlèvement moyen.

Ils supposent la vitesse de déposition  $\dot{q}_d$  indépendante du temps et l'expriment par l'équation suivante :

$$\dot{q}_d = K_1 \cdot C' \cdot W \quad (\text{IVA.25})$$

où  $K_1$  est une constante de proportionnalité,  $W$  le débit massique constant du fluide étudié et  $C'$  sa concentration en produits encrassants.

Pour donner une expression de la vitesse d'enlèvement, les auteurs font plusieurs hypothèses. Ces hypothèses sont les suivantes :

- 1 - l'enlèvement est dû uniquement à l'action de cisaillement du fluide sur la surface du dépôt.
- 2 - l'arrachement du dépôt se fait essentiellement par blocs selon des plans de plus faible cohésion répartis au hasard dans le dépôt.
- 3 - Ces plans n'existent que dans l'épaisseur du dépôt.

Les auteurs donnent alors la vitesse moyenne d'enlèvement  $\dot{q}_r$  sur tout le tube rigoureusement proportionnelle à l'épaisseur du dépôt  $x$  et à la contrainte de cisaillement  $\tau$ . Ce qui s'exprime par une équation de la forme suivante :

$$\dot{q}_r = K_2 \cdot \tau \cdot x \quad (\text{IVA.26})$$

où  $K_2$  est la constante de proportionnalité.

En reportant les équations IVA.25 et IVA.26 dans l'équation IVA.17, ils obtiennent l'accumulation de dépôt :

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot C' \cdot W - K_2 \cdot \tau \cdot x \quad (\text{IVA.27})$$

Or, dans le cas d'un tube encrassé, le nombre de Reynolds  $Re$  et la vitesse moyenne d'écoulement  $V$  s'expriment en fonction du diamètre de passage  $(D-2x)$  par les relations suivantes :

$$Re = \frac{(D-2x) \cdot V \cdot \sigma}{\mu} \quad (\text{IVA.27a})$$

$$\text{et } V = \frac{W}{\sigma \cdot \pi / 2 \cdot (D-2x)^2} \quad (\text{IVA.27b})$$

De même, le facteur de friction  $f$  est donné par la loi de Blasius :

$$f = \frac{K_f}{Re^a} \quad (\text{IVA.27c})$$

où  $\mu$  est la viscosité,  $\sigma$  la densité du fluide,  $K_f$  une constante voisine de 0,79 et "a" l'exposant du nombre de Reynolds ( $0 \leq a \leq 0,25$ ). Pour une géométrie donnée,  $K_f$  et "a" sont constants.

A partir des relations, IVA.21, IVA.27a, IVA.27b et IVA.27c, KERN et SEATON (1959) expriment la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction du débit massique, du diamètre de passage ( $D-2x$ ), de la densité du fluide  $\sigma$  et des constantes  $K_f$  et a. En reportant l'expression de  $\tau$  qu'ils ont ainsi obtenu dans la relation IVA.27b, ils obtiennent la vitesse d'accumulation du dépôt en fonction de l'épaisseur de dépôt  $x$ . Toutefois, l'équation qu'ils donnent n'admet de solution que lorsque la vitesse de déposition  $\bar{v}_d$  est supérieure à la vitesse moyenne d'enlèvement  $\bar{v}_r$ . Dans ce cas, ils écrivent une relation entre l'épaisseur du dépôt  $x$  et le temps  $t$ .

De plus, ils expriment la variation temporelle de la pression différentielle à l'asymptote  $d\delta P^*/dt$  en fonction de l'épaisseur du dépôt de l'asymptote  $x^*$ .

Connaissant à la fois  $d\delta P^*/dt$  en fonction de  $x^*$  et la contrainte de cisaillement à l'asymptote  $\tau^*$  en fonction de  $x^*$  et de  $D$ , les auteurs explicitent le diamètre intérieur propre  $D$  en fonction de  $\delta P^*$  et  $x^*$  par la relation :

$$D = \frac{4.L.W}{\delta P^*.x^*} \cdot \frac{K_1.C'}{K_2} + 2.x^* \quad (\text{IVA.28})$$

Le rapport  $(K_1.C)'/K_2$  caractérise les qualités encrassantes du fluide et peut être supposé constant.

Donc imposant un temps minimum de fonctionnement, les auteurs déduisent l'épaisseur asymptotique de dépôt, la différence de pression asymptotique et le diamètre intérieur propre qu'ils doivent utiliser pour optimiser l'installation étudiée.

En outre, pour un même fluide, ils estiment l'influence des différentes variables pour une même installation en prenant le rapport des valeurs asymptotiques sous deux conditions opératoires différentes et en imposant  $a = 0$ . Ils obtiennent la relation suivante :

$$\frac{(x_0^*)^2}{(x^*)_1} = \left(\frac{L_2}{L_1}\right)^{0.8} \cdot \left(\frac{(\delta P^*)_1}{(\delta P^*)_2}\right)^{0.8} \cdot \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^{0.6} \quad (\text{IVA.29})$$

D'après cette équation, il existe une relation inverse entre la déposition et la différence de pression.

KERN et SEATON (1959) ont expérimentalement vérifié que la vitesse de déposition diminue quand la vitesse linéaire d'écoulement augmente. Ceci peut effectivement suggérer que le cisaillement dû au fluide en circulation est un agent de nettoyage agissant à l'interface fluide-dépôt. Remarquons que dans certaines industries chimiques, des échangeurs encrassés par des dépôts minéraux de tartre sont nettoyés par une augmentation temporaire importante de la vitesse de circulation du fluide. De plus, ils ont vérifié que plus l'épaisseur du dépôt était importante, plus les agrégats étaient gros. L'expression de la vitesse d'enlèvement  $\dot{v}_r$  qu'ils postulent semble justifiée. Toutefois, ils ont remarqué que leur dépôt était en général constitué de deux couches. L'une en contact avec le fluide, plus facilement arrachable et l'autre intérieure, plus adhérente et qui ne subit aucun arrachement. Or l'expression de leur vitesse ne tient pas compte de cette remarque puisqu'elle porte sur l'épaisseur totale de dépôt.

D'autres auteurs, par exemple CHARLESWORTH (1970) appliquent l'expression de la vitesse de nettoyage en faisant les mêmes hypothèses que KERN et SEATON (1959) à l'étude des circuits primaires des centrales nucléaires. En conclusion, l'intérêt du modèle d'enlèvement postulé par KERN et SEATON (1959) et KERN (1966) est de rendre compte d'observations physiques concernant certains dépôts tels que les tartres apparaissant lors des traitements thermiques de chauffage et de refroidissement de fluides servant de chauffants ou de réfrigérants dans l'industrie pétrochimique.

## 2) Modèle de TABOREK, AOKI, RITTER, PALEN et KNUDSEN (1972)

TABOREK et al. (1972) ont réalisé au sein d'un groupement de travail "Heat Transfert Research Inc.", (H.T.R.I.) une étude systématique de l'encrassement provoqué par des solutions aqueuses de sels minéraux purs et en mélanges dans des tours de refroidissement. Ils ont surtout fait une étude approfondie des conditions de déposition afin de proposer une formule semi-empirique de la vitesse de déposition. Toutefois lorsqu'ils tracent les courbes d'encrassement (résistance thermique due à l'encrassement en fonction du temps), ils obtiennent des allures analogues à celles représentées sur la figure 22. Pour expliquer cette allure, ils supposent que la vitesse de déposition mesurée est en fait la différence entre celle de déposition réelle et celle d'enlèvement.

Pour l'enlèvement, ils font des hypothèses analogues à celles de KERN et SEATON (1959). Celles-ci sont les suivantes :

1 - L'enlèvement se fait par arrachement d'agrégats de dépôt par le fluide en écoulement.

2) Les lieux de cassure seraient des plans de faible cohésion répartis dans l'épaisseur du dépôt. A partir de ceci, ils écrivent que la vitesse d'arrachement  $\dot{v}_r$  est proportionnelle au rapport entre la contrainte de cisaillement (notée  $\tau$ ) et



la force d'adhérence par unité de surface (notée  $R_b$ ) :

$$\bar{\theta}_r = K' \cdot \frac{\tau}{R_b} \quad (\text{IVA.30})$$

où  $K'$  est une constante de proportionnalité.

Or expérimentalement, ces auteurs montrent que la force d'adhérence augmente quand l'homogénéité du dépôt croît, et elle diminue lorsque l'épaisseur augmente et elle est fonction des caractéristiques initiales de la paroi, ils expriment ceci par la relation ;

$$R_b = U \cdot (-)^{1/m} \cdot x \quad (\text{IVA.31})$$

où  $U$  est fonction de la structure et de la forme du dépôt,  $x$  est l'épaisseur du dépôt et  $m$  une constante à déterminer expérimentalement.

En combinant les relations 30 et 31, TABOREK et al. (1972) écrivent la vitesse d'arrachement  $\bar{\theta}_r$  en fonction de l'épaisseur du dépôt  $x$ .

Dans le cas des tours de refroidissement, pour toutes les solutions testées, les auteurs trouvent  $m$  égal 1. La vitesse d'enlèvement est donc :

$$\bar{\theta}_r = K' \cdot \frac{\tau}{U} \cdot x \quad (\text{IVA.32})$$

Bien que leurs études sur l'encrassement soient relativement rigoureuses, pour l'arrachement, TABOREK et al. font des hypothèses qu'ils n'ont pas vérifiées. En effet, seules des études très fines de la structure des dépôts, par exemple des études ponctuelles par microscopie électronique..., leur auraient permis de prouver l'existence de plans de faible cohésion.

En outre, le modèle proposé par ces auteurs peut être considéré comme dérivé de celui de KERN et SEATON (1959).

En effet, le rapport de la constante de vitesse de TABOREK et al. par la constante de structure ( $K'/U$ ) est directement identifiable à la constante de vitesse ( $K_2$ ) de KERN et SEATON (1959).

Comme KERN et SEATON (1959), ces auteurs avaient remarqué que leur dépôt était composé de plusieurs couches ; celle en contact avec le fluide facilement enlevable et une autre intérieure en contact avec la paroi qui n'est sujette à aucun enlèvement. Or le modèle ne tient pas compte de ceci parce que le facteur de structure  $U$  de leur dépôt est un facteur moyen. RANKIM et ADAMSON (1973)

définissent U comme étant une mesure de la résistance du dépôt encrassant au re-entraînement. Ils ont discuté l'importance de l'énergie de surface de la paroi comme un facteur déterminant de l'adhérence initial du dépôt (PALEN et al., 1966 ; KOS et al., 1969). Toutefois la tenacité du tartre adhérent est sans aucun doute une fonction forte de la composition du tartre lui-même. Ceci a été illustré par les travaux de MORSE et KNUDSEN (1977) dans lesquels ils ont montré que U chute dramatiquement quand l'espèce principale du tartre est contaminée par d'autres espèces.

### 3) Mécanisme de BURRIL (1977)

BURRIL (1977) étudie les dépôts d'oxydes de fer apparaissant dans le circuit primaire des centrales nucléaires. Son système est, en fait, une boucle fermée dans laquelle il y a, à tout instant, un équilibre entre la déposition et l'enlèvement. Il suppose que l'enlèvement ne se fait que par dissolution des oxydes de fer dans la solution. En appliquant la première loi de FICK, il obtient la vitesse réelle de dissolution par unité de surface (V) en sachant que sa solution n'est pas saturée en oxydes de fer :

$$V = n \cdot \alpha \cdot (S-C) \cdot M$$

(IVA.33)

où n est la constante de vitesse pour la dissolution de l'oxyde de fer, C la concentration en particules solides dans le fluide en circulation, S la concentration à l'équilibre entre les phases solide et liquide à l'interface réactionnelle,  $\alpha$  est l'aire spécifique du dépôt et M la masse de fer par unité de surface.

Ce modèle simple ne peut être appliqué que dans la mesure où le dépôt est homogène et parfaitement connu ainsi que la solution. Il est difficilement applicable au cas des dépôts hétérogènes et en particulier au cas des dépôts obtenus lors des traitements thermiques du lait. En effet, dans de tels cas, l'aire spécifique  $\alpha$  du dépôt peut être fonction de la situation dans le réacteur. De plus, lorsque la composition du dépôt est complexe, il est très difficile de déterminer une concentration à l'équilibre entre les deux phases à l'interface réactionnelle. En outre, ce modèle ne peut s'appliquer qu'en circuit fermé.

### 4) Mécanisme de BARTLETT (1968)

BARTLETT (1968) a proposé une théorie de la production et de l'enlèvement de la corrosion dans le cas des réacteurs nucléaires refroidis par eau. Il postule que : la force de cisaillement exercée par le fluide en circulation provoque l'arrachement de particules de dépôts aux points de plus faibles liaisons.

Pour établir une expression de la vitesse d'enlèvement, il pose les hypothèses suivantes :

- 1 - il n'existe pas de re-déposition
- 2 - la force locale d'érosion est proportionnelle aux forces locales exercées par

le fluide.

3 - les caractéristiques moyennes du dépôt sont constantes.

4 - la vitesse de déposition locale  $\dot{\sigma}_d$  est indépendante du temps. Elle exprime alors la masse déposée par unité de temps.

5 - La rupture des liaisons a lieu quand la force totale appliquée sur une particule donnée atteint la force de liaison de cette particule, avec le reste du dépôt. Cette force totale ne dépend que de la viscosité locale du fluide et de la vitesse de déposition locale.

A partir de ces hypothèses, BARTLETT (1968) décrit la vitesse d'érosion  $\dot{\sigma}_r$  par la relation suivante :

$$\dot{\sigma}_r = K \cdot F \cdot \dot{\sigma}_d \quad (\text{IVA.34})$$

où F est la force totale exercée par le fluide sur le dépôt et K la constante de proportionnalité.

Dans ce modèle totalement théorique, la constante de proportionnalité dépend de la force de cisaillement et des propriétés caractéristiques du dépôt. Mais la force F totale exercée par le fluide n'a pas d'expression simple. En outre, aucune expérience n'a été faite, de sorte que ce modèle n'a pas été vérifié, pas plus que les hypothèses sur lesquelles il repose.

#### 5) Mécanisme de BEAL (1978)

Comme BARTLETT (1968), BEAL (1970, 1973, 1978) s'intéresse à la corrosion dans le circuit primaire des centrales nucléaires. Il suppose également que l'enlèvement se fait par arrachement d'aggrégats du dépôt. Pour déduire un modèle complet déposition-arrachement, il reprend les données expérimentales de SEHMEL (1971) sur les dépôts de bleu de méthylène-uranine placés dans des courants d'air et celles de WATKINSON (1968) sur des dépôts de sable placés dans des écoulements d'eau.

Il distingue entre le dépôt qui est enlevé par le liquide en circulation et celui plus adhérent, qui n'est sujet à aucun enlèvement, cette distinction a été notée qualitativement par PERERA et RAFIQUE (1976) et beaucoup d'autres auteurs (KERN et SEATON (1959), WATKINSON (1968), TABOREK et al. (1972)).... Il suppose également que le dépôt de la couche supérieure (facilement arrachable) est graduellement aggloméré au dépôt fortement adhérent. Il définit alors la vitesse d'enlèvement par la relation :

$$\dot{\sigma}_r = \epsilon \cdot M_r \quad (\text{IVA.35})$$

où  $M_r$  est la masse de dépôt faiblement adhérent susceptible d'être arraché par le fluide rapportée à l'unité d'aire et  $\epsilon$  la constante de proportionnalité appelée facteur d'érosion.

Ce modèle, ne considérant que la masse pouvant être enlevée précise en fait

le modèle de KERN et SEATON si nous admettons que le facteur d'érosion est directement proportionnel au produit  $(K_2 \cdot \tau)$ . En outre, le modèle complet arrachement-déposition est le seul qui permette une variation du produit  $(\sigma_x \cdot k_x)$  en fonction de l'épaisseur en dépôt ; où  $\sigma_x$  note la densité du dépôt encrassant et  $k_x$  la constante de vitesse de la déposition. Cet effet important a été reporté par MEETOR et al. (1978).

#### 6) Modèles de CLEAVER et YATES (1973, 1975, 1976) et GUTMAN (1978)

Le re-entraînement en fonction de la contrainte de cisaillement du fluide qui apparaît explicitement dans le modèle de KERN et SEATON (1959) signifie que la vitesse d'enlèvement est directement proportionnelle au carré de la vitesse de friction  $u^*$  donnée par :

$$u^* = u \cdot (f/2)^{1/2} = (\tau_w/\sigma)^{1/2} \quad (\text{IVA.36})$$

où  $u$  est la vitesse d'écoulement moyen du fluide,  $f$  le facteur de friction,  $\sigma$  la densité du fluide et  $\tau_w$  la contrainte de cisaillement à la paroi.

Faisant cette observation, CLEAVER et YATES (1973, 1976) et GUTMAN (1978) étudient l'enlèvement à partir de l'étude hydrodynamique du système.

Pour cela, CLEAVER et YATES (1973, 1976) supposent que l'enlèvement du dépôt est possible seulement si l'écoulement adjacent à la surface est turbulent, donc si la couche limite n'est pas stationnaire mais visqueuse. Dans cette couche limite visqueuse, il se produit des tourbillons tri-dimensionnels, soudains et aléatoires. Ceux-ci ont été observés visuellement par de nombreux auteurs (PAGE et TOWNSEND, 1932 ; BALGNOLD, 1941 ; MASCORINI et FISH, 1964 ; KLINE et al., 1967 ; CORINO et BRODKEY, 1969 ; KIM et al, 1971 ; WALLACE et al., 1972 ; MORRISON et al., 1971 ; RAO et al., 1972).

A partir des études plus théoriques sur l'écoulement turbulent dans la couche limite visqueuse de RARITY (1969), VISSER (1970) et RAO et al. (1972) à partir desquelles il est possible de déterminer la distribution temporelle des tourbillons, CLEAVER et YATES (1973, 1976) posent le diamètre moyen des tourbillons égal à  $20 \cdot (u/u^*)$ , la distance latérale moyenne entre deux tourbillons égale à  $135 \cdot (u/u^*)$ , la distance axiale moyenne entre deux tourbillons égale à  $630 \cdot (u/u^*)$  et le temps moyen  $t_0$  entre deux tourbillons égal à  $(75 \cdot u/u^{*2})$ . Ces auteurs font les hypothèses suivantes :

- 1 - L'enlèvement se fait particule par particule comme résultat de tourbillons turbulents dans la couche limite visqueuse.
- 2 - Sur chaque portion de surface exposée à un tourbillon, seule une fraction  $\alpha$  de particules est enlevée. L'aire nettoyée s'écrit alors  $\alpha \cdot (\pi/4) \cdot (20 \cdot u/u^*)^2$ .
- 3 - Pour qu'une particule soit arrachée de la surface par le tourbillon, il faut que son diamètre soit supérieur à un diamètre critique minimum  $d_c$  défini par :

$$d_c = \left( \frac{\beta}{\tau_w} \right)^{-3/4} \quad (\text{IVA.37})$$

où  $\beta$  est une constante appelée critère d'enlèvement qui est fonction de la forme de la particule, du fluide et de la force d'adhérence du dépôt sur la surface.

4 - La distribution du diamètre des particules suit une loi gaussienne et le nombre de particules alors enlevées est  $\Sigma$ .

A partir de la distribution spatiale et temporelle qu'ils ont défini et de leurs hypothèses, CLEAVER et YATES déterminent le nombre  $m$  de sites sur lesquels un tourbillon existe à un moment quelconque :

$$m = \frac{630.(u/u^*) . 135.(u/u^*)}{(\pi/4).\alpha.(20.(u/u^*))^2} \approx \frac{270}{\alpha} \quad (\text{IVA.38})$$

En tenant compte de l'hypothèse 4, au bout de  $n$  tourbillons, le temps écoulé sera  $t = n . t_0$  et le pourcentage de surface nettoyée s'écrira :

$$R(t) = \Sigma.(1-(1-1/m)^n) \quad (\text{IVA.39})$$

Les auteurs définissent alors la vitesse initiale d'enlèvement  $\dot{Q}_r$  comme la tangente à l'origine ( $t = 0$ ) du pourcentage de surface nettoyée :

$$\dot{Q}_r = \frac{dR(0)}{dt} = - \frac{\Sigma}{t_0} . \log\left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (\text{IVA.40})$$

Plus récemment, GUTMAN (1978) a dérivé une équation de re-entraînement, basée sur l'image des tourbillons turbulents décrite par CLEAVER et YATES (1973, 1975, 1976). En explicitant la vitesse globale d'enlèvement  $\dot{Q}_r$  par rapport au carré de la vitesse de friction  $u^*$ , GUTMAN montre que l'expression de KERN et SEATON s'applique inchangée en posant :

$$K_2 = \frac{B}{100 \mu} \quad (\text{IVA.41})$$

où  $K_2$  est la constante de vitesse de l'équation de KERN et SEATON (1959),  $\mu$  la viscosité et  $B$  la fraction de surface recouverte par les tourbillons turbulents à tout instant si  $(100.\mu/\tau_w)$  est le temps moyen entre deux tourbillons. L'auteur définit alors une constante de temps  $\theta_c = 1/(K_2.\tau_w)$  qui représente une mesure du

temps moyen pour que l'aire totale disponible soit égale à l'aire couverte par tous les tourbillons ayant eu lieu pendant  $\theta_a$ .

Le modèle de CLEAVER et YATES (1973, 1975, 1976) intéressant par l'approche originale que ces auteurs ont suivi, n'a pas été vérifié expérimentalement. Les auteurs expriment  $\beta$  en fonction des forces hydrodynamiques agissant sur la particule. Mais aucune des constantes  $\alpha$  et  $\beta$  n'a été mesurée expérimentalement. Ce modèle est donc trop théorique. Le modèle de GUTMAN (1978) reliant l'approche très théorique de CLEAVER et YATES à celle plus empirique de KERN et SEATON (1959) est donc intéressant même si trop peu d'expériences ont été faites pour vérifier le comportement de particules simples subissant l'action d'un fluide en écoulement turbulent et si aucune expérience ne concerne des dépôts complexes.

## B) ETABLISSEMENT DU MODELE

Pour LENGES (1982), l'adsorption d'eau et de détergent dans la masse du dépôt d'une structure poreuse provoque un gonflement de ce dépôt suivi du détachement de la souillure. Ce point de vue est en accord avec HARPER (1972) et GALLOT-LAVALLEE et al. (1984) qui sont les premiers à expliquer le phénomène de nettoyage par un mécanisme de plusieurs réactions en série. Les principales étapes sont les suivantes :

- Une étape pendant laquelle la solution de nettoyage vient en contact avec la souillure.
- Une étape de mouillage et de pénétration de la souillure par la solution détergente et sa réaction avec les constituants du dépôt.
- Une étape de dispersion des produits de réaction dans le coeur de la solution.

Ce mécanisme peut seulement être associé à la dynamique de nettoyage expérimentalement observable pour un dépôt donné, des produits détergents donnés et une géométrie donnée de l'équipement à nettoyer. Dans chaque cas, les différentes dynamiques chimiques et physiques intervenant à chaque étape du processus doivent être établies et leur importance respective être précisée.

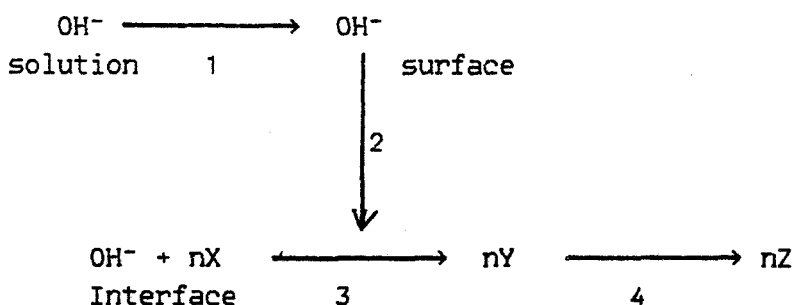
L'hydrodynamique des appareils expérimentaux utilisés pour étudier le nettoyage et leur transfert de masse est assez bien connue alors que ce n'est pas le cas des phénomènes de mouillabilité de pénétration et de réaction entre le détergent et les composants de la souillure.

Toutefois, nous nous proposons, sur la base des résultats expérimentaux et de l'approche mécanistique de GALLOT-LAVALLEE et al. (1985) d'établir un modèle mathématique de nettoyage des souillures hétérogènes obtenues lors des pasteurisations de lait dans un échangeur à plaques de taille semi-industrielle. Rappelons que nous adoptons une procédure de nettoyage en circuit ouvert et que nous étudions l'évolution des cinétiques d'enlèvement en continu à l'aide d'un capteur optique breveté par CORRIEU et al. (1979, n° 79/17099) et décrit par GALLOT-LAVALLEE (1982) et GALLOT-LAVALLEE et al. (1982). Ce capteur est placé en sortie de la section encrassée et mesure la variation au cours du nettoyage du trouble de la solution détergente ayant réagi avec le dépôt. L'utilisation d'un tel capteur présente l'avantage de fournir des informations en temps réel sur l'évolution du phénomène de nettoyage. Avec ce capteur, nous montrons que la vitesse de nettoyage mesurée en terme d'apparition de la souillure dans la solution détergente est initialement nulle, puis croît jusqu'à un maximum et décroît ensuite plus ou moins rapidement vers zéro. Ceci suggère que le mécanisme théorique proposé par HARPER (1972) est possible et que la pénétration de la solution de nettoyage dans la souillure n'est pas instantanée.

## I. THEORIE CINETIQUE

Pour expliquer l'aspect des courbes de nettoyage expérimentales, nous admettons que le composé initial adhérant à la paroi (nommé X) se transforme en un composé intermédiaire, également adhérant (nommé Y) avant d'être éliminé dans la solution détergente. Ce composé éliminé est noté Z. Cette hypothèse semble expérimentalement confirmée. Pendant le nettoyage de la section de chambrage de l'échangeur à plaques, l'utilisation d'un capteur de pression différentielle révèle une augmentation de la pression différentielle entre l'entrée et la sortie de cette section au début du nettoyage. Ceci est en accord avec LENGES (1982) nous expliquons ce phénomène par un gonflement du dépôt dû à la pénétration des ions hydroxyles (formation du composé intermédiaire Y).

Nous proposons, en conséquence, de décrire le nettoyage des dépôts obtenus lors des pasteurisations de lait par le schéma suivant :



n représente la masse de dépôt initial X réagissant par unité de masse d'hydroxyde de sodium.

Les quatre étapes du mécanisme sont donc :

### Première étape :

Diffusion externe des ions hydroxyles à travers la couche limite équivalente formée par la circulation du fluide. Elle est très rapide.

### Deuxième étape :

Diffusion interne des ions hydroxyles à travers la couche de produits intermédiaires (Y) déjà formée.

### Troisième étape :

Réaction à l'interface (X-Y) du composé X avec les ions hydroxyles ayant diffusé. Il y a gonflement et changement de structure du dépôt initial X qui se transforme en dépôt intermédiaire Y.



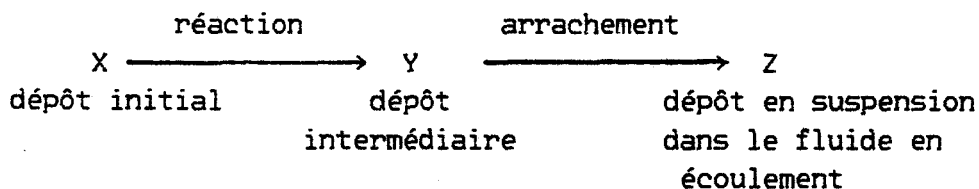
#### Quatrième étape :

Elimination par un mécanisme d'arrachement de la couche la plus externe de composé Y.

Notons que les trois premières étapes de ce modèle sont les mêmes que celles du mécanisme proposé par GALLOT-LAVALLEE et al. (1985) décrit au paragraphe IVA.I.5.8. En effet, seule la quatrième étape du modèle proposé par GALLOT-LAVALLEE et al. (1985) ne nous satisfait pas. Rappelons que la définition de la concentration à l'équilibre entre phases qu'ils sont amenés à utiliser est contestable puisqu'elle varie avec la masse de dépôt à nettoyer.

Notre schéma réactionnel inclut deux étapes principales en série. Pendant la première, le dépôt initial X en contact avec les ions hydroxydes à l'interface X-Y se transforme en composé intermédiaire Y avec un changement de densité. Ce dépôt Y adhère encore à la paroi mais il peut être plus facilement éliminé. La seconde étape est celle impliquant l'élimination du composé Y dans la solution de nettoyage.

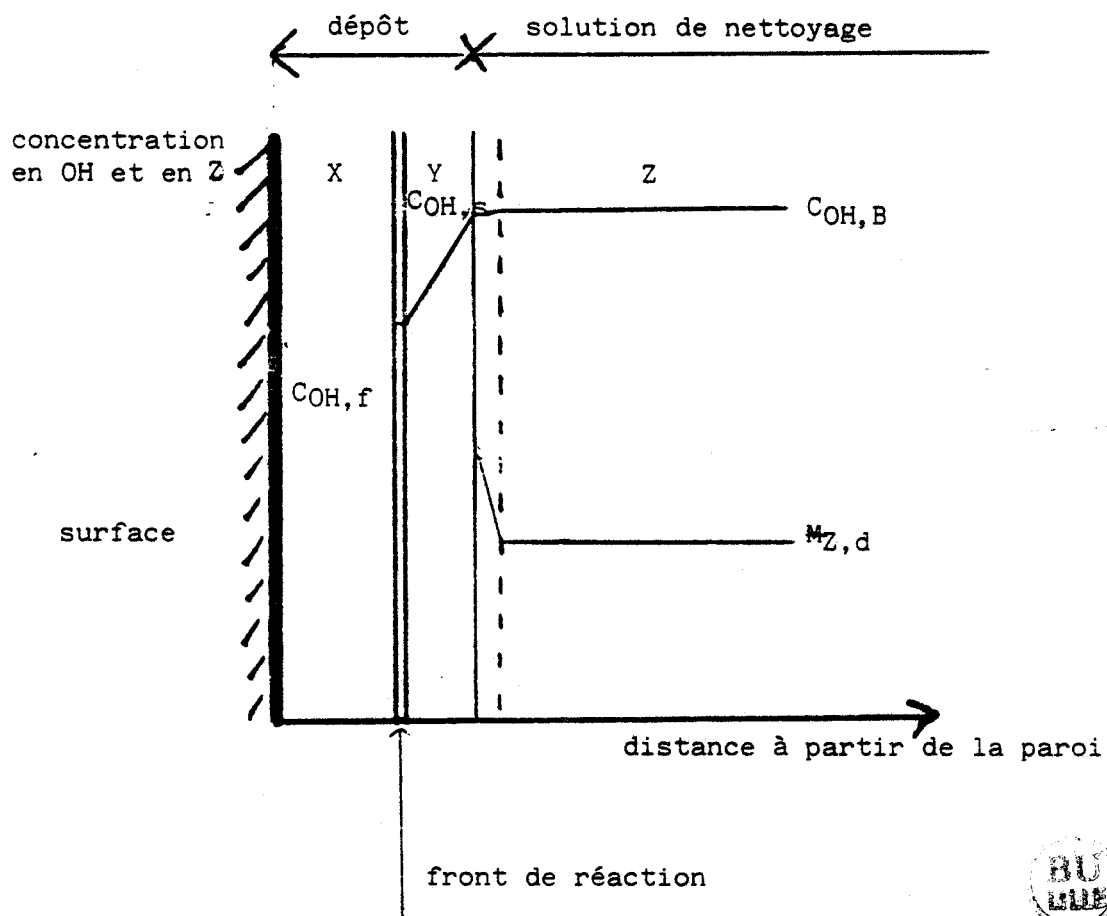
Ceci se schématise par :



Si cette seconde étape n'était pas limitante, il ne serait pas possible de révéler la formation du composé intermédiaire par l'augmentation de la pression différentielle entre l'entrée et la sortie de la section de chambrage du pasteurisateur au début du nettoyage et la vitesse apparente du composé final (Z) devrait être constamment décroissante. Or, la vitesse apparente du composé final (Z) augmente dans un premier temps puis décroît. Pour résoudre analytiquement notre modèle, nous allons étudier dans un premier temps le cas d'un réacteur différentiel (noté I) sur lequel la masse est uniformément répartie. Et ensuite nous allons appliquer les résultats mathématiques au cas de notre système sur lequel la masse n'est pas uniformément répartie, c'est-à-dire que l'épaisseur du dépôt varie de l'entrée à la sortie de chaque section étudiée.

## II. FORMULATION MATHÉMATIQUE POUR LE REACTEUR DIFFÉRENTIEL I

Dans la figure 23, les profils de concentration en hydroxyde de sodium et en molécules de dépôt Z sont représentés sur une section de dépôt. Rappelons que dans ce cas l'épaisseur de dépôt est constante sur tout le réacteur.



**Figure 23** : Profils de concentration pour l'ion hydroxyle (OH) et pour les produits de réaction (Z) sur une section de dépôt.

- $C_{OH,B}$  : concentration dans la solution en OH
- $C_{OH,s}$  : concentration à l'interface surface-solution en OH
- $C_{OH,f}$  : concentration à l'interface réactionnelle en OH
- $C_{Z,s}$  : concentration en Z à l'interface surface-solution
- $C_{Z,d}$  : concentration en Z dans la solution

1) Equations donnant la réaction

Nous supposons que cette étape (3e étape) est d'ordre 0 par rapport à la masse de composé initial (notée  $M_x(I)$ ). En effet, nous l'assimilons à une réaction de catalyse hétérogène. La quantité de dépôt initial ( $dM_x(I)$ ) réagissant pendant un intervalle de temps  $dt$  avec l'hydroxyde de sodium est proportionnelle à la quantité d'hydroxyde de sodium présente à l'interface réactionnelle. Ceci se schématise par :

$$\frac{dM_x(I)}{S(I).dt} = k_r.C_{OH,x}(I) \quad (IVB.1)$$

Dans cette expression,  $S(I)$  (en  $m^2$ ) représente la surface encrassée du réacteur différentiel I et  $C_{OH,x}(I)$  (en  $kg.m^{-3}$ ) est la concentration en hydroxyde de sodium à l'interface réactionnelle. Le terme noté  $k_r$  représente la constante de vitesse de la réaction et s'exprime en  $(kg_x/kg_{OH}).m.s^{-1}$ .

De même, la variation de la quantité de détergents consommés par la réaction pendant  $dt$  s'écrira :

$$\left( - \frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} \right)_{\text{réaction}} = \frac{k_r.C_{OH,x}(I)}{n.e_x} \quad (IVB.2)$$

Le terme noté  $n$  mesure la masse de dépôt réagissant avec une unité de masse d'hydroxyde de sodium. L'étude de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) a montré que  $n = 0,73 kg_x.kg_{OH}^{-1}$ . Le terme  $e_x$  caractérise l'épaisseur du front de réaction qui reste constante au cours du temps à  $e_x = 6,7 \cdot 10^{-5} m$ , d'après GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985).

- Equations donnant les diffusions interne et externe des ions hydroxyles

Supposons qu'à tout instant, le système se trouve à l'état stationnaire, nous appliquons alors la première loi de FICK pour exprimer la quantité d'ions hydroxyles  $OH^-$  (notée  $M_{OH}(I)$ ) ayant diffusé par unité de temps  $dt$  (en s) et de surface encrassée  $S(I)$  (en  $m^2$ ).

$$\frac{dM_{OH}(I)}{S(I).dt} = (C_{OH,B} - C_{OH,s}(I)).\beta_{OH}(I) \quad \text{diffusion externe} \quad (IVB.3)$$

$$\left( \frac{dM_{OH}(I)}{S(I).dt} \right)_2 = (C_{OH,s}(I) - C_{OH,x}(I)).\frac{D_{OH}}{e_x(I)} \quad \text{diffusion interne} \quad (IVB.4)$$

où  $C_{OH,B}$  (en  $kg.m^{-3}$ ) est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium dans le coeur turbulent de la solution en écoulement,  $C_{OH,s}(I)$  (en  $kg_{OH}.m^{-3}$ ) celle à

l'interface liquide-produit intermédiaire et  $C_{OH,z}(I)$  (en  $kg.m^{-3}$ ) celle à l'interface dépôt X - composé Y.  $S(I)$  (en  $m^2$ ) est la surface encrassée de l'échangeur élémentaire I,  $e_Y(I)$  (en m) l'épaisseur de dépôt intermédiaire de ce réacteur différentiel.  $\beta_{OH}$  et  $D_{OH}$  sont respectivement le coefficient de transfert massique exprimé en  $m.s^{-1}$  et le coefficient de diffusion exprimé en  $m^2.s^{-1}$  de l'ion hydroxyle.

De plus, en supposant l'état du système stationnaire, nous pouvons également appliquer la loi d'égalité des flux à l'interface liquide-dépôt intermédiaire.

$$(C_{OH,B} - C_{OH,z}(I)) \cdot \beta_{OH}(I) = (C_{OH,B}(I) - C_{OH,z}(I)) \cdot \frac{D_{OH}}{e_Y(I)} \quad (IVB.5)$$

En résolvant cette égalité, nous obtenons :

$$C_{OH,z}(I) = (C_{OH,B} + C_{OH,z}(I) \cdot \frac{D_{OH}}{\beta_{OH}(I) \cdot e_Y(I)}) \cdot \frac{\beta_{OH}(I)}{\beta_{OH}(I) + \frac{D_{OH}}{e_Y(I)}} \quad (IVB.6)$$

d'où en reportant cette relation dans l'équation 3, nous en déduisons la variation de la quantité en  $OH^-$  ( $dM_{OH,z}(I)$ ) à l'interface réactionnelle par unité de temps  $dt$  et de surface encrassée.

$$\left( \frac{dM_{OH,z}(I)}{S(I) \cdot dt} \right)_{diff} = (C_{OH,B} - C_{OH,z}(I)) \cdot \frac{D_{OH} \cdot \beta_{OH}(I)}{e_Y(I) \cdot \beta_{OH}(I) + D_{OH}} \quad (IVB.7)$$

Exprimons, maintenant, l'épaisseur du dépôt intermédiaire  $e_Y(I)$  par rapport à sa masse  $M_Y(I)$  et à sa densité  $\sigma_Y$  :

$$e_Y(I) = \frac{M_Y(I)}{S(I) \cdot \sigma_Y} \quad (IVB.8)$$

De même, nous exprimons la variation de concentration en  $OH^-$  au niveau du front de réaction par rapport au volume ( $S(I) \cdot e_z$ ) dans lequel a lieu la réaction et par rapport à la quantité de masse présente ( $dM_{OH,z}(I)$ ). D'où

$$dC_{OH,z}(I) = \frac{dM_{OH,z}(I)}{S(I) \cdot e_z} \quad (IVB.9)$$

Calculons maintenant la variation de concentration au niveau de l'interface réactionnelle. Cette variation est donnée par la combinaison de deux termes :

$$-\frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} = OH^- \text{ consommé} - OH^- \text{ apporté par diffusion} \quad (\text{IVB.10a})$$

La quantité de  $OH^-$  consommée l'est uniquement par la réaction (étape 3 du mécanisme) et celle apportée l'est uniquement par la diffusion interne.

Ceci s'écrit :

$$-\frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} = \left( \frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} \right)_{\text{réaction}} - \left( \frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} \right)_{\text{diffusion}} \quad (\text{IVB.10b})$$

avec :

$$\left( \frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} \right)_{\text{réaction}} = k_r \cdot C_{OH,x}(I)$$

et en combinant les relations (7) et (9) :

$$\left( \frac{dC_{OH,x}(I)}{dt} \right)_{\text{diffusion}} = (C_{OH,B}(I) - C_{OH,x}(I)) \cdot \frac{D_{OH} \cdot \beta_{OH}(I)}{(e_Y(I) \cdot \beta_{OH}(I) + D_{OH}) \cdot e_x} \quad (\text{IVB.10c})$$

D'où l'équation 10b devient :

$$-dC_{OH,x}(I) = \frac{k_r}{n \cdot e_x} \cdot C_{OH,x}(I) \cdot dt - (C_{OH,B} - C_{OH,x}(I)) \cdot \frac{dt \cdot \beta_{OH}(I) \cdot D_{OH}}{e_x \cdot (e_Y(I) \cdot \beta_{OH}(I) + D_{OH})} \quad (\text{IVB.10d})$$

- Equation montrant l'élimination du dépôt dans la solution de nettoyage

Nous supposons que l'élimination du dépôt intermédiaire Y peut être dû à l'arrachement de la couche la plus externe par le fluide en circulation. Dans la littérature, comme nous l'avons vu, la plupart des mécanismes d'arrachement proposés se ramènent au modèle de KERN et SEATON (1959). Nous appliquerons donc ce modèle en supposant toutefois que la masse concernée par l'arrachement est la masse de dépôt ayant déjà réagi avec l'ion hydroxyle.

L'équation de ce modèle est la suivante :

$$\frac{dM_Z(I)}{S(I) \cdot dt \cdot \sigma_Y} = k_m \cdot T(I) \cdot \frac{M_Y(I)}{S(I) \cdot \sigma_Y} \quad (\text{IVB.11})$$

où  $dM_z(I)$  (en  $kg_z$ ) est la variation de masse du dépôt dans la solution en écoulement,  $M_y(I)$  (en  $kg_y$ ) est la masse de dépôt intermédiaire de l'échangeur différentiel I,  $\sigma_y$  ( $kg_y.m^{-3}$ ) est sa densité,  $\tau(I)$  (en Pa) est la contrainte de cisaillement du fluide sur le dépôt intermédiaire Y ;  $S(I)$  (en  $m^2$ ) et  $dt$  (en s) sont respectivement la surface encrassée et l'unité de temps. La constante  $k_a$  (en  $m.s.kg_{OH}^{-1}$ ) est la constante de vitesse d'arrachement.

- Equation montrant l'évolution de la masse de composé intermédiaire

Ecrivons l'équation de conservation de la masse en dépôt intermédiaire. Elle s'exprime de la façon suivante : la variation de la masse en Y (notée  $-dM_y(I)$ ) est la différence entre la quantité consommée par arrachement et la masse de Y produite par la réaction. D'où :

$$-\frac{dM_y(I)}{S(I).dt} = k_a.\tau(I) \cdot \frac{M_y(I)}{S(I)} - k_r.C_{OH,x}(I) \quad (IVB.12)$$

- Système d'équations différentielles montrant le nettoyage d'un réacteur élémentaire I

Pour calculer la valeur de la vitesse apparente du composé final ( $dM_z(I)/dt$ ) dans la solution de nettoyage pour un réacteur différentiel I de surface encrassée  $S(I)$ , de masse en composé initial  $M_x(I)$  et de masse en composé intermédiaire  $M_y(I)$ , un système de quatre équations différentielles doit être résolu. Ce système est le suivant :

$$-dC_{OH,x}(I) = \frac{k_r.C_{OH,x}(I).dt}{n.e_x} - (C_{OH,B} - C_{OH,x}(I)) \cdot \frac{\beta_{OH}(I) \cdot D_{OH} \cdot dt}{e_x.(e_y(I).\beta_{OH}(I)+D_{OH})}$$

$$-\frac{dM_x(I)}{S(I).dt} = k_r \cdot C_{OH,x}(I)$$

$$-\frac{dM_y(I)}{S(I).dt} = k_a.\tau(I) \cdot \frac{M_y(I)}{S(I)} - k_r.C_{OH,x}(I)$$

$$\frac{dM_z(I)}{S(I).dt} = k_a.\tau(I) \cdot \frac{M_y(I)}{S(I)}$$

Ce système dépend des conditions physico-chimiques du nettoyage, mais les trois paramètres physico-chimiques (température, concentration en soude et débit de nettoyage) varient pour chaque expérience de nettoyage. Si certaines valeurs définies dans le système d'équations écrit ci-dessus ne dépendent pas des

conditions expérimentales utilisées, d'autres au contraire dépendent uniquement de ces valeurs expérimentales.

### - Etude des paramètres physico-chimiques dans les équations

Les valeurs impliquées dans le système d'équation sont les suivantes : les constantes de vitesse de réaction  $k_r$  et d'arrachement  $k_a$ , la constante de diffusion des ions hydroxydes  $D_{OH}$ , le coefficient de transfert massique des ions  $OH^- \beta_{OH}(I)$ ,  $e_x$  et  $n$  respectivement l'épaisseur du front de réaction et la quantité de dépôt  $X$  réagissant par unité de masse d'hydroxyde de sodium,  $\sigma_v$  qui caractérise la masse de matière sèche contenue par unité de volume de dépôt intermédiaire  $Y$  et  $\tau(I)$  la contrainte de cisaillement.

Parmi toutes ces valeurs,  $e_x$ ,  $n$  et  $\sigma_v$  sont considérées comme indépendantes des conditions expérimentales. Les autres valeurs sont exprimées sous une forme mathématique dans laquelle interviennent des constantes et les valeurs physico-chimiques du nettoyage.

#### 2) Coefficients de diffusion $D_{OH}$ et de transfert massique $\beta_{OH}$

Ces coefficients sont fonction de la viscosité  $\mu_{NaOH}$  et de la densité  $\sigma_{NaOH}$  des solutions d'hydroxyde de sodium utilisées. Dans la littérature (PERRY et CHILTON, 1973), la densité et la viscosité de l'ion hydroxyle  $OH^-$  sont exprimées aux moyens des polynomes suivants :

$$\ln \mu_{NaOH} = (a_0 + a_1.C + a_2.C^2) + (a_3 + a_4.C + a_5.C^2).\theta + (a_6 + a_7.C + a_8.C^2).\theta^2 \quad (IVB.13)$$

et

$$\sigma_{NaOH} = (b_0 + b_1.C + b_2.C^2) + (b_3 + b_4.C + b_5.C^2).\theta + (b_6 + b_7.C + b_8.C^2).\theta^2 \quad (IVB.14)$$

où  $C$  représente la concentration en hydroxyde de sodium (en % en poids) et  $\theta$  la température (en °C).

#### a) Coefficient de diffusion $D_{OH}$

L'influence des paramètres physico-chimiques sur les coefficients de diffusion peut être estimée. En effet, lorsque les concentrations des solutions de nettoyage utilisées sont suffisamment faibles (< 4 % en poids), ce qui est toujours notre cas, les valeurs du coefficient de diffusion de l'ion hydroxyle calculées à partir de l'équation théorique de STOCKES-EINSTEIN sont satisfaisantes :

$$D_{OH} = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \mu_{NaOH} \cdot r_{OH}} \quad (IVB.14)$$

Dans cette équation,  $r_{OH}$  représente le rayon de l'ion hydroxyle ( $r_{OH} = 1,3 \text{ \AA}$ ),  $\mu_{NaOH}$  la viscosité de la solution alcaline,  $T$  sa température absolue (K) et  $R$  la

constante des gaz parfaits ( $2 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

d'où

$$D_{OH} = 5,6 \cdot 10^{-15} \cdot (273+\theta) / \mu_{NaOH} \quad (\text{IVB.14b})$$

b) Coefficient de transfert de masse :  $\beta_{OH}(I)$

L'influence des paramètres physico-chimiques sur ce coefficient est calculée à partir des relations entre nombres adimensionnels.

En effet, un transfert de matière, toutes choses étant égales, est à la fois proportionnel à  $\beta_{OH}(I) \cdot \delta C$  et à  $D_{OH} \cdot \text{grad}C$  où  $\delta C$  est la différence des concentrations et  $\text{grad}C$ , le gradient de concentration. Le rapport de ces deux grandeurs est le nombre de SHERWOOD ( $Sh$ ).

$$Sh = \frac{\beta_{OH}(I) \cdot D_e(I)}{D_{OH}} \quad (\text{IVB.15})$$

or par analogie avec le transfert de chaleur, nous pouvons écrire,

$$Sh = a \cdot Re^p \cdot Sc^q \quad (\text{IVB.15a})$$

où  $Re = \sigma_{NaOH} \cdot v_B(I) \cdot D_e(I) / \mu_{NaOH}$  avec  $v_B(I)$  la vitesse moyenne d'écoulement de la solution et  $D_e(I)$  le diamètre hydraulique équivalent, est le nombre de Reynolds et  $Sc = \mu_{NaOH} / (\sigma_{NaOH} \cdot D_{OH})$  est le nombre de Schmidt.

De ces équations, nous obtenons :

$$\beta_{OH}(I) = Sh \cdot \frac{D_{OH}}{D_e(I)} \quad (\text{IVB.16})$$

Dans le Handbook of Heat Transfer (ROHSENOW et HARTNETT, 1973), dans le cas de tubulures rugueuses, nous obtenons l'équation :

$$Nu = 0,102 \cdot Rt^{0,914} \cdot Pr^{0,40} \quad (\text{IVB.17})$$

où  $Nu$  est le nombre de Nusselt,  $Pr$  celui de Prandtl et  $Rt$  est le nombre de Reynolds de torsion et s'écrit :

$$Rt = \frac{\sigma_{NaOH}}{\mu_{NaOH}} \cdot V_T(I) \cdot D_e(I) \quad (\text{IVB.18})$$

$$\text{où } V_T(I) = v_B(I) \cdot (f/2)^{1/2} \quad (\text{IVB.19})$$



où  $f$  est le facteur de friction.

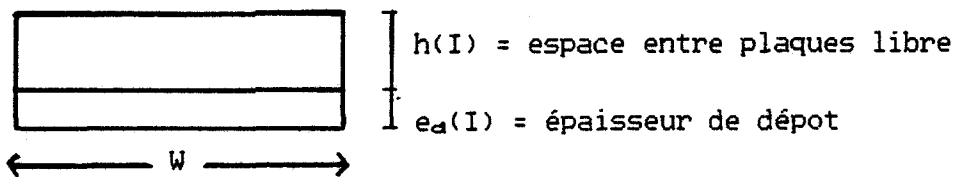
Par équivalence transfert thermique - transfert massique, nous obtenons les coefficients de l'équation 15 a :

$$Sh = 0,102 \cdot Rt^{0,914} \cdot Sc^{0,40} \quad (IVB.15b)$$

- Calcul du diamètre hydraulique équivalent  $D_e(I)$

$$D_e = 4 \cdot \frac{\text{section de passage}}{\text{périmètre mouillé}}$$

Pour les plaques, nous pouvons schématiser en coupe :



Le diamètre hydraulique équivalent est alors :

$$D_e(I) = \frac{4W \cdot h(I)}{2(W+h(I))}$$

où  $W$  est la largeur de la plaque et  $h(I)$  l'espace libre entre plaques or  $W = 0,15$  m et  $h(I) < 0,0038$  m d'où en première approximation  $W \gg h(I)$  et

$$D_e(I) = 2 \cdot h(I) \quad (IVB.20)$$

- Calcul du facteur de friction  $f$

Par définition, ce facteur s'écrit :

$$f = \frac{2}{v_B^2(I)} \cdot \left( \frac{\delta P}{\delta L} \right) \cdot \frac{D_e(I)}{4 \cdot \sigma_{NaOH}} \quad (IVB.21)$$

où  $\delta P$  est la pression différentielle exercée sur la longueur  $\delta L$ , et en premières approximations, nous pouvons appliquer la loi de BLASIUS en considérant le circuit formé par les plaques comme équivalent à un tube rectangulaire.

$$f = \frac{N_p \cdot K_f}{Re^a} \quad (IVB.22)$$

où  $Re$  est le nombre de Reynolds,  $a$  et  $K_f$  sont des constantes déterminées expérimentalement. Elles valent respectivement 1,62 et 0,163, et  $N_p$  est le nombre

de passes.

- Calcul du nombre de Reynolds de torsion Rt(I)

Nous avons vu précédemment que :

$$Rt(I) = \frac{\sigma_{NaOH}}{\mu_{NaOH}} \cdot v_B(I) \cdot (f/2)^{1/2} \cdot D_e(I) \quad (IVB.23a)$$

d'où

$$Rt(I) = \frac{\sigma_{NaOH}}{\mu_{NaOH}} \cdot v_B(I) \cdot \left( \frac{N_p \cdot K_f^{1/2}}{2 \cdot Re^a} \right) \cdot D_e(I) \quad (IVB.23b)$$

or par définition

$$Re(I) = \frac{\sigma_{NaOH}}{\mu_{NaOH}} \cdot v_B(I) \cdot D_e(I)$$

d'où

$$Rt(I) = \left( \frac{N_p \cdot K_f^{1/2}}{2} \right) \cdot Re^{(1-a)/2} \quad (IVB.23c)$$

- Calcul du coefficient de transfert massique  $\beta_{OH}(I)$

A partir des relations 15b et 23c, nous avons :

$$Sh = 0,102 \cdot \left( \frac{N_p \cdot K_f^{1/2}}{2} \right) \cdot Re^{0,84} \cdot Sc^{0,4} \quad (IVB.24)$$

en utilisant les relations 24 et 15, nous obtenons :

$$\beta_{OH}(I) = 0,102 \cdot \left( \frac{N_p \cdot K_f^{1/2}}{2} \right) \cdot Re^{0,84} \cdot Sc^{0,4} \cdot \frac{D_{OH}}{D_e(I)} \quad (IVB.25)$$

Nous avons ainsi exprimé  $D_{OH}$  et  $\beta_{OH}$  en fonction des conditions expérimentales. En effet, remarquons que la vitesse moyenne d'écoulement est liée au débit Q de la solution par la relation :

$$v_B(I) = \frac{Q}{h(I).W} \quad (\text{IVB.26})$$

où W est la largeur de la plaque.

Notons également que la constante  $N_p$  dépend de la section étudiée (3 pour la section de chambrage et 2 pour celle de chauffage).

### 3) Calcul de la contrainte de cisaillement $\tau(I)$

Par définition, celle-ci s'écrit :

$$\tau(I) = \frac{D_o(I)}{4} \cdot \frac{\delta P}{\delta L} \quad (\text{IVB.27})$$

En reprenant les équations 21 et 22, nous obtenons pour la contrainte de cisaillement :

$$\tau(I) = \frac{2.0_{NaOH}}{(D_o(I))^2} \cdot \frac{Q^2}{W^2} \cdot \frac{N_p.K_f}{Re^m} \quad (\text{IVB.28})$$

### 4) Calcul de l'espace entre plaques libre $h(I)$

L'épaisseur de dépôt au temps t est formée par la somme de l'épaisseur de dépôt Y et de l'épaisseur de dépôt X. Ceci s'écrit :

$$e_d(I) = \frac{M_x(I)}{\sigma_x.S(I)} + \frac{M_y(I)}{\sigma_y.S(I)} \quad (\text{IVB.29})$$

Et l'espace libre entre plaques est défini par :

$$h(I) = h_o - e_d(I) \quad (\text{IVB.30})$$

où  $h_o$  est l'espace entre plaques propres (0,0038 m).

## III. ESTIMATION DES CONSTANTES INDEPENDANTES DES CONDITIONS DE NETTOYAGE

La densité du composé initial X est expérimentalement connue et égale à 300 kg de dépôt sec par mètre cube ( $\sigma_x = 300 \text{ kg}_{\text{sec}} \cdot \text{m}^{-3}$ ). En effet, pour la calculer, nous avons mis à l'étuve une quantité connue de dépôt humide, frais.

La densité du composé intermédiaire ( $\sigma_y$ ) est calculée par estimation de la

valeur du dépôt gonflé à partir des données obtenues par le capteur de pression différentielle. En effet, nous notons expérimentalement que la densité du composé intermédiaire est environ 1/3 plus faible que la densité du composé initial. La densité du composé intermédiaire est alors estimée à  $\sigma_v = 200 \text{ kg}_{\text{sec}} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Le front de réaction  $e_x$  est choisi égal à la valeur que trouvait GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) dans leur étude sur les dépôts de pasteurisation. Soit  $e_x = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ .

Le rapport  $n$  indiquant la quantité de dépôt initial réagissant par unité de masse d'hydroxyde de sodium est également choisi identique à celui obtenu par GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985). Soit  $n = 0,73 \text{ kg}_x \cdot \text{kg}_{\text{OH}}^{-1}$

Nous avons choisi de considérer  $n$  et  $e_x$  comme égales aux valeurs obtenues par GALLOT-LAVALLEE et al. (1985) premièrement pour simplifier la résolution du système dans le cas d'un réacteur intégral et deuxièmement parce que ces valeurs doivent être caractéristiques du dépôt.

En résumé, le système d'équations différentielles écrit dans le cas d'un réacteur différentiel implique, outre la connaissance des conditions physico-chimiques (température, concentration de la solution, vitesse moyenne d'écoulement), de connaître aussi les constantes géométriques caractérisant le réacteur (espace entre plaques, surface  $S(I)$ ) et les constantes caractéristiques du dépôt à nettoyer ( $e_x$ ,  $n$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_x$ ). Tous ces paramètres doivent être quantifiés afin de pouvoir calculer l'influence des paramètres physico-chimiques sur la vitesse apparente de nettoyage.

#### IV. CAS DU REACTEUR INTEGRAL

Rappelons que l'épaisseur du dépôt varie entre l'entrée et la sortie de chaque section encrassée du pasteurisateur à plaques et que la surface de chaque section à nettoyer ( $0,150 \text{ m}^2$  pour la zone de chauffage C et  $0,225 \text{ m}^2$  pour la zone de chambrage D) est de 12 à 18 fois plus importante que celles des tubulures ( $0,0125 \text{ m}^2$ ) utilisées par GALLOT-LAVALLEE (1982). Nous devons donc considérer chaque secteur du pasteurisateur comme un réacteur intégral.

Ainsi sur la base du modèle pseudo-théorique que nous proposons pour des réacteurs différentiels (épaisseur initiale de dépôt constante, surface faible et constante), pour modéliser la cinétique de nettoyage des pasteurisateurs de lait à plaques, nous utilisons une méthode de résolution par discrétisation. La discrétisation consiste à prendre des intervalles finis mais suffisamment petits dans le temps et dans l'espace et sur lesquels l'épaisseur de dépôt est constante. Nous ne pouvons pas utiliser une autre méthode puisque le système d'équations différentielles n'admet pas de solution mathématique simple. En outre, la méthode par discrétisation est très polyvalente et très facile à programmer sur ordinateurs.

D'autre part, le capteur optique utilisé pour suivre la cinétique apparente de nettoyage permet de donner les courbes de vitesse d'enlèvement globale c'est-à-dire qu'il mesure, à tout instant, la quantité de dépôt Z dans le coeur turbulent de la solution en sortie de la section encrassée étudiée. Cette quantité de dépôt final Z dans la solution est, en fait, la somme des quantités enlevées sur chaque réacteur différentiel aux temps de séjour correspondants.

Pour appliquer la résolution par discrétisation, il faut premièrement connaître la loi de répartition de masse, deuxièmement le nombre de discrétisations initial et enfin la quantité de dépôt Z sortant du réacteur intégral à chaque instant.

### 1) Répartition de la masse de dépôt initial

Pour les deux sections encrassées du pasteurisateur, l'observation visuelle et la pesée montrent que le dépôt est uniformément réparti sur une section de passage et que son épaisseur varie entre l'entrée et la sortie de la zone considérée.

En supposant que l'épaisseur de dépôt soit faible devant la courbure, nous avons un système cylindrique schématisé sur la figure 24. La masse locale de dépôt est alors  $\sigma_x \cdot W \cdot dl$  et la masse totale de dépôt  $m(l)$  répartie sur la longueur  $l$  est :

$$m(l) = \sigma_x \cdot W \cdot \int_0^l e(l) \cdot dl \quad (\text{IVB.31a})$$

où  $e(l)$  est l'épaisseur du dépôt à la position  $l$  (en m),  $l$  est la longueur encrassée (en m),  $\sigma_x$  la densité du dépôt X ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $dl$  l'élément de longueur (en m).

Supposons une répartition exponentielle du dépôt du type :

$$e(l) = a \cdot \exp(\phi \cdot l) \quad (\text{IVB.32})$$

En intégrant l'équation 31a, on obtient :

$$m(l) = \frac{a \cdot W \cdot \sigma_x}{\phi} \cdot (e^{\phi \cdot l} - 1) \quad (\text{IVB.32b})$$

En tenant compte d'un éventuel décalage de l'origine  $l_0$  :

$$m(l) = M_{\infty} \cdot (\exp(\phi \cdot (l - l_0)) - 1) \quad (\text{IVB.32c})$$

avec  $m(l)$  (en kg) la masse de dépôt de l'entrée de la zone jusqu'à la position  $l$ ,  $l$  (m) est la longueur entre l'entrée de l'échangeur et le point de calcul considéré,  $M_{\infty}$  (kg) représente la limite à  $l = \infty$ ,  $\phi$  ( $\text{m}^{-1}$ ) est le taux de

épaisseur de dépôt

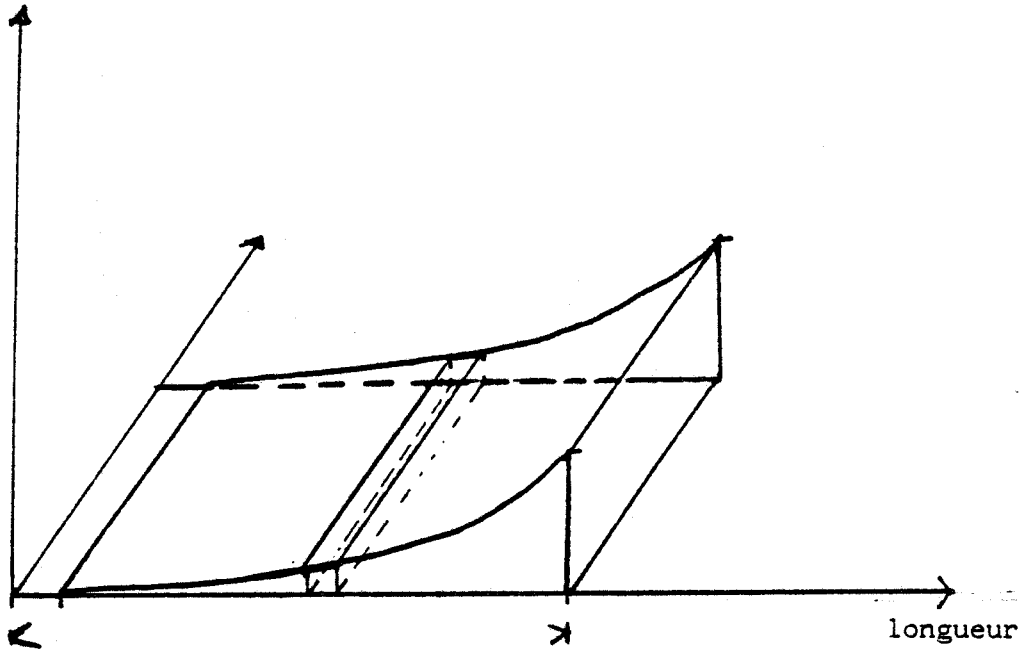


Figure 24 : Schématisation de la répartition exponentielle de l'épaisseur de dépôt en fonction de la longueur de l'échangeur.



répartition de la masse et  $l_0$  (m) le décalage de l'origine de la longueur  $l$ .

En appliquant l'équation (31c) à tous nos essais, nous obtenons des valeurs de  $M_{\infty}$ ,  $\theta$  et  $l_0$  pour chaque nettoyage. Les résultats sont données dans les tableaux 16, 17a et 17b.

Nous remarquons que pour la section de chauffage C, le coefficient de corrélation  $r$  varie de 0,995 à 1,000 et que le coefficient de STUDENT TS est toujours supérieur à 7,90. Or pour les essais C1 à C4 et C27 à C32, chaque plaque a été séparée en deux surfaces égales, nous avons donc dans ce cas 3 degrés de liberté et pour les essais C5 à C13, elle a été séparée en quatre parties égales et dans ce cas, nous avons 7 degrés de liberté. Dans l'un comme dans l'autre cas, le coefficient de STUDENT le plus mauvais obtenu correspond à une probabilité très supérieure à 99,9 %. Pour la section de chambrage D, le coefficient de corrélation  $r$  varie de 0,993 à 1,000 et le coefficient de STUDENT est toujours très supérieur à 6,001, ce qui, quelque soit le degré de liberté, correspond à une probabilité très supérieure à 99,9 %.

En résumé, nous pouvons conclure que la loi de répartition exponentielle de la masse (équation 31c) simule parfaitement l'allure expérimentale de répartition pour tous les essais.

## 2) Calcul du nombre de discrétisations

En général, l'écoulement dans un échangeur à plaques est assimilé à un écoulement de type "piston", ce qui suppose que les particules ou les molécules en mouvement dans l'échangeur se déplacent toutes à la même vitesse. Cette hypothèse simplificatrice est en particulier appliquée, pour déterminer les performances de l'appareil. LALANDE et al. (1983) constatent que la DTS (dispersion des temps de séjour) des plaques est remarquablement faible. Ce comportement se manifeste pour des écoulements effectués avec un faible nombre de Reynolds.

Nous faisons donc pour simplifier les équations l'hypothèse que la dispersion des temps de séjour (DTS) est très faible.

Nous supposons également que le temps de séjour  $t_s$  pour tous les pas de discrétisation est le même.

Or, par définition, le temps de séjour est le rapport entre le volume de passage de la solution et le débit  $Q$  de celle-ci.

Par définition, pour toute case de discrétisation  $I$  ( $I$  variant de 1 à  $N$ ), le temps de séjour s'écrit :

$$t_s = \frac{l(I).W.h(I)}{Q} \quad (\text{IVB.33})$$

N° essai	Type de netto- yage et "point" du plan d'expérience	$M_{T,d}$ ; g	$M_{-}$ ; g	$\emptyset$ ; m <sup>-1</sup>	$l_0$ ; m	$r^2$	TS
C27	S ; R	38,3	6,1	1,64	-0,209	0,992	7,90
C28	S ; R	63,2	36,8	1,10	+0,094	1,000	707,11
C29	S ; R	77,4	1000,0	0,08	+0,073	0,996	15,01
C30	S ; R	21,6	50,0	0,39	+0,066	0,998	14,56
C31	S ; R	15,3	31,9	0,75	+0,103	1,000	44,35
C32	S ; R	34,7	5,0	1,06	-0,939	0,997	14,26
D33	S ; R	38,2	53,1	0,36	+0,007	1,000	433,84
D34	S ; R	62,9	150,0	0,24	+0,033	1,000	906,32
D35	S ; R	12,5	1,0	1,79	+0,190	0,986	6,00
D36	S ; R	18,4	15,0	0,54	+0,005	1,000	471,68



**TABLEAU 16 : tableau donnant les coefficients de la loi de répartition de la masse pour tous les essais de nettoyage du pasteurisateur réalisés dans les conditions de référence.**

S, nettoyage à la soude; C, section de chauffage; D, section de chambrage  
R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2 % en poids)

$M_{T,d}$ , masse totale de dépôt à nettoyer;  $M_{-}$ , limite à moins l'infini

$\emptyset$ , taux de répartition;  $l_0$ , décalage de l'origine des longueurs

$r^2$ , carré du coefficient de corrélation; TS, coefficient de STUDENT

$l$ , longueur;  $M(l) = M_{-} \cdot \exp(\emptyset \cdot (l - l_0)) - M_{-}$ , loi de répartition de la masse.



**TABLEAU 17A**  
section de chauffage

N° essai	Type de netto- yage et "point" du plan d'expérience	M <sub>T,d</sub> ;g	M <sub>∞</sub> ;g	∅ ; m <sup>-1</sup>	l <sub>0</sub> ; m	r <sup>2</sup>	TS
C01	S ; T-	20,8	24,2	0,74	+0,164	1,000	222,75
C12	S ; T-	8,2	4,5	1,03	+0,020	0,993	30,10
C02	S ; T+	6,8	1,7	1,93	+0,165	0,993	17,00
C13	S ; T+	40,7	2,4	3,02	+0,037	0,995	35,10
C03	S ; V-	13,6	4,4	1,51	+0,039	0,997	23,96
C09	S ; V-	12,3	4,8	1,44	+0,097	0,998	55,07
C04	S ; V+	7,3	7,0	0,90	+0,158	1,000	285,71
C05	S ; C-	18,1	7,2	1,49	+0,130	0,995	33,67
C10	S ; C-	34,2	4,2	2,26	+0,013	0,998	57,96
C06	S ; C+	19,1	4,1	2,08	+0,160	0,999	64,43

**TABLEAU 17B**  
section de chambrage

N° essai	Type de netto- yage et "point" du plan d'expérience	M <sub>T,d</sub> ;g	M <sub>∞</sub> ;g	∅ ; m <sup>-1</sup>	l <sub>0</sub> ; m	r <sup>2</sup>	TS
D14	S ; T-	41,0	49,98	0,408	+0,002	0,999	69,87
D25	S ; T-	35,7	512,15	0,043	-0,040	0,996	47,53
D15	S ; T+	13,0	38,08	0,205	+0,041	0,998	41,20
D26	S ; T+	34,9	17,86	0,677	-0,100	0,995	46,61
D16	S ; V-	12,2	2,56	1,194	-0,004	0,999	73,36
D22	S ; V-	6,6	2,99	0,760	-0,038	0,995	44,35
D17	S ; V+	9,1	2,14	1,099	-0,061	0,996	30,70
D18	S ; C-	17,5	13,46	0,586	+0,010	0,998	73,08
D23	S ; C-	25,9	18,10	0,581	-0,043	0,998	66,67
D19	S ; C+	47,1	0,43	0,068	-0,069	0,996	29,00



**TABLEAU 17** :tableau donnant les coefficients de la loi de répartition de la masse pour tous les essais de nettoyage du pasteurisateur.  
 S,nettoyage à la soude;C,section de chauffage;D,section de chambrage  
 R,"point" de référence (400 l/h,75 °C,2 % en poids)  
 M<sub>T,d</sub>,masse totale de dépôt à nettoyer;M<sub>∞</sub>,limite à moins l'infini  
 ∅ ,taux de répartition;l<sub>0</sub>,décalage de l'origine des longueurs  
 r<sup>2</sup>,carré du coefficient de corrélation;TS,coefficient de STUDENT  
 l,longueur;M(l)=M<sub>∞</sub>.exp(∅.(l-l<sub>0</sub>))-M<sub>∞</sub> ,loi de répartition de la masse.  
 T+,T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)  
 V+,V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)  
 C+,C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

où  $l(I)$  est la longueur exprimée en m du réacteur différentiel I,  $W$  (m) la largeur de la plaque encrassée et  $h(I)$  (m) est l'épaisseur libre entre plaques donnée par l'équation 30.

Sommons  $N$  fois la relation 33. Nous obtenons pour tout instant  $t$  (s) :

$$N \cdot Q \cdot t_s = h_0 \cdot W \cdot \Sigma l(I) - \frac{\Sigma M_x(I)}{\sigma_x} - \frac{\Sigma M_y(I)}{\sigma_y} \quad (\text{IVB.34})$$

où  $\Sigma l(I) = l_T - l_0$  (m) est la longueur encrassée du réacteur intégral,  $\Sigma M_x(I)$  ( $\text{kg}_x$ ) représente la masse totale de dépôt initial restant au temps  $t$ ,  $\Sigma M_y(I)$  ( $\text{kg}_y$ ) représente la masse totale de dépôt intermédiaire existant au temps  $t$ ,  $l_T$  (m) est la longueur totale de l'échangeur ( $l_T = 1$  m pour la section de chauffage C et 1,5 m pour celle de chambrage D).

D'où :

$$N = \frac{h_0 \cdot W \cdot (l_T - l_0) - \frac{\Sigma M_x(I)}{\sigma_x} - \frac{\Sigma M_y(I)}{\sigma_y}}{t_s \cdot Q} \quad (\text{IVB.35a})$$

Remarquons que  $h_0 \cdot W \cdot (l_T - l_0)$  est le volume propre du réacteur intégral encrassé (noté  $V_0$ ) et que le rapport :

$$V_d = \left( \frac{\Sigma M_x(I)}{\sigma_x} + \frac{\Sigma M_y(I)}{\sigma_y} \right) \quad (\text{m}^3) \text{ représente le volume occupé par le dépôt au temps } t.$$

Remarquons que le nombre de discrétisations  $N$  donné par l'entier le plus proche est variable au cours du nettoyage. En effet, comme le débit  $Q$  et le temps de séjour  $t_s$  de chaque case I sont maintenus constants, seul le volume de dépôt varie et diminue au cours du temps donc le nombre  $N$  a tendance à augmenter.

Notons que nous imposons le temps de séjour  $t_s$  de chaque réacteur I constant pour simplifier les calculs.

En résumé, imposant la valeur du temps de séjour  $t_s$  de chaque case, nous obtenons par l'équation IVB.35 le nombre fini de réacteurs différentiels nécessaires pour discrétiser la section du pasteurisateur étudiée.

Au temps initial, il n'y a pas de dépôt intermédiaire ( $M_y(I) = 0$ ) et la masse de dépôt initial est parfaitement connue (notée  $M_{T,d}$ ), le nombre initial de discrétisations est alors :

$$N = \text{plus proche valeur entière de } \left( \frac{V_0 - \frac{M_{T,d}}{\sigma_x}}{ts.Q} \right) \quad (\text{IVB.35b})$$

Pour pouvoir appliquer le système d'équations différentielles, il faut également connaître la surface élémentaire  $S(I)$  ( $m^2$ ) de chaque réacteur différentiel  $I$ . Celle-ci étant égale à  $l(I).W$ , nous devons donc calculer la longueur élémentaire de la case  $I$ .

### 3) Calcul de la longueur initiale de chaque réacteur $I$ : $l(I)$

En reprenant la définition du temps de séjour donnée par l'équation 33, et en sommant  $J$  fois, nous obtenons :

$$\sum_{I=1}^J ts.Q = h_0.W. \sum_{I=1}^J l(I) - \frac{\sum_{I=1}^J \Sigma M_x(I)}{\sigma_x} - \frac{\sum_{I=1}^J \Sigma M_y(I)}{\sigma_y}$$

soit encore :

$$J.ts.Q = h_0.W.\Sigma l(I) - \frac{\Sigma M_x(I)}{\sigma_x} - \frac{\Sigma M_y(I)}{\sigma_y} \quad (\text{IVB.36})$$

où  $\Sigma l(I)$  (m) représente la longueur encrassée de l'entrée jusqu'à ce réacteur  $J$ ,  $\Sigma M_x(I)$  ( $kg_x$ ) est la masse de dépôt initial de l'entrée jusqu'au point  $J$ , de même  $\Sigma M_y(I)$  est celle de dépôt intermédiaire.

Or au temps initial, nous avons :

$$\Sigma M_y(I) = 0 \text{ et } \Sigma M_x(I) = M_{-} \cdot (\exp(\phi.\Sigma l(I)) - 1)$$

Pour simplifier les équations, nous faisons un développement limité au deuxième degré de la masse  $\Sigma M_x(I)$

$$\Sigma M_x(I) = \phi \cdot M_{-} \cdot \Sigma l(I) + \frac{\phi^2 \cdot M_{-}}{2} \cdot (\Sigma l(I))^2 \quad (\text{IVB.37})$$

en reportant cette équation dans l'équation 36, nous avons une équation du second degré en  $\Sigma l(I)$  :

$$J.ts.Q + \left( \frac{\phi.M_{-}}{\sigma_x} - h_o.W \right) \cdot \Sigma l(I) + \frac{\phi^2.M_{-}}{2.\sigma_x} \cdot (\Sigma l(I))^2 = 0 \quad (\text{IVB.38})$$

Or, cette équation admet une solution réelle si et seulement si son déterminant est positif. Soit :

$$K = \left( \frac{\phi.M_{-}}{\sigma_x} - h_o.W \right)^2 - 4.J.ts.Q \cdot \frac{\phi^2.M_{-}}{2.\sigma_x} > 0 \quad (\text{IVB.39})$$

Dans tous nos essais, nous obtenons une solution positive à l'équation 39. Il existe une racine permettant de calculer la distance  $\Sigma l(I)$  de chaque réacteur élémentaire :

$$\text{pour } I \in (1, N); \Sigma l(I) = \frac{(h_o.W - \frac{\phi.M_{-}}{\sigma_x}) - K^{1/2}}{\frac{\phi^2.M_{-}}{\sigma_x}} \quad (\text{IVB.40})$$

Remarquons que la longueur élémentaire est alors :

$$l(I) = \Sigma l(I) - \Sigma l(I - 1) \quad \text{pour } I > 1$$

$$\text{avec } \Sigma_{I=1}^N \Sigma l(I) = l_T - l_o$$

Au cours du nettoyage, le nombre de discrétisations augmente. Nous devons alors recalculer les longueurs de chaque pas de discrétisation et ses masses en produit initial, en composé intermédiaire et en dépôt dans la solution.

En supposant qu'il n'y a pas de dispersion des temps de séjour et que, pour tous les réacteurs différentiels nécessaires à discrétiser notre échangeur intégral, le temps de séjour  $ts$  de chaque réacteur différentiel est constant, nous pouvons écrire les équations permettant d'appliquer sur chaque réacteur élémentaire le système d'équations différentielles traduisant le mécanisme réaction-arrachement postulé.

#### 4) Définition de la vitesse globale : $R_n$

Pour chaque réacteur différentiel  $I$  et à tout instant  $t$ , la quantité de dépôt dans le coeur turbulent de la solution  $M_z(I)$  est donnée par la relation suivante :

$$\text{à } t + dt, \text{ pour } I \quad M_{z,t+dt}(I) = M_{z,t}(I) + k_a.\tau(I).M_y(I).dt \quad (\text{IVB.41})$$

Or le capteur optique mesure la quantité de Z sortant du N<sup>ème</sup> réacteur différentiel.

Lorsque le temps de nettoyage discrétisé est proportionnel au temps de séjour  $t_s$ , nous définissons la vitesse globale apparente de nettoyage  $R_n$  comme le rapport de la quantité de dépôt de la case N par le produit de la surface encrassée  $((l_r - l_o) \cdot W)$  et du temps de séjour  $t_s$ .

$$R_n = \frac{M_z(N)}{t_s \cdot (l_r - l_o) \cdot W} \quad (\text{IVB.42})$$

$R_n$  est exprimée en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En outre, à ce temps, la solution s'est déplacée d'un volume  $Q \cdot t_s$ ; c'est-à-dire que la solution qui était dans la case I au temps  $t$  passe dans la case I+1 au temps  $t+t_s$ . Ceci se schématise par :

$$\begin{aligned} \text{pour } I > 1 \quad M_z(I) &= M_z(I-1) \\ M_z(1) &= 0 \text{ (solution propre)} \end{aligned}$$

En résumé, en utilisant une méthode de résolution par discrétisation et le système d'équations différentielles traduisant le mécanisme réaction-arrachement que nous postulons, nous pouvons simuler les cinétiques apparentes de nettoyage de l'échangeur à plaques.

## V. RESULTATS CINETIQUES ET DISCUSSION

Nous appliquons le schéma réactionnel à nos résultats expérimentaux.

### 1) Organigramme du programme de calcul

Rappelons que les essais C1 à C13 concernent la section de chauffage (C) et ils ont été réalisés à des conditions physico-chimiques différentes des valeurs standards; de même les essais D14 à D26 concernent la section de chambrage (D) et ils ont été faits à des conditions physico-chimiques non standards. Les essais notés C27 à C32 concernent la section de chauffage alors que ceux notés D33 à D36 concernent ceux de chambrage mais tous ces essais ont été réalisés en maintenant les conditions de nettoyage à leurs valeurs standards (température 75°C, concentration 2 % en poids et débit 400  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Le système de quatre équations peut être résolu par une résolution par discrétisation. Celle-ci se fait étape par étape et par intégration numérique des constantes à l'aide d'un microcalculateur (MP 24, Olivetti). Pour identifier les constantes de vitesse ( $k_r$  et  $k_a$ ), une méthode de régression non linéaire par ajustement des moindres carrés proposée par NELDER et MEAD (1965) est choisie.

Cette méthode consiste à trouver la meilleure combinaison des constantes qui minimise la somme des différences entre la valeur cinétique expérimentale et la valeur cinétique calculée par le modèle. L'organigramme de la figure 25 résume les différentes étapes du calcul informatique de la vitesse de nettoyage et le programme utilisé se trouve à l'annexe II.

## 2) Validité du modèle mathématique

La validité du modèle mathématique utilisé est testé par étude de la proximité des valeurs de la vitesse calculée à l'aide de la meilleure combinaison ( $k_m$  et  $k_r$ ) avec les valeurs expérimentales de la vitesse d'enlèvement des dépôts. Dans l'annexe III, les valeurs cinétiques calculées sont tracées en fonction des valeurs expérimentales pour chaque essai (exemple figure 26). Le modèle donne les meilleurs résultats lorsque les points sont placés symétriquement de chaque côté de la première bissectrice et si les écarts de ces points avec cette bissectrice sont les plus faibles possibles. Nous pouvons en observant ces tracés constater que le modèle proposé donne, en général, de très bons résultats. Ce modèle mathématique permet donc de simuler correctement les cinétiques de nettoyage des dépôts de pasteurisation.

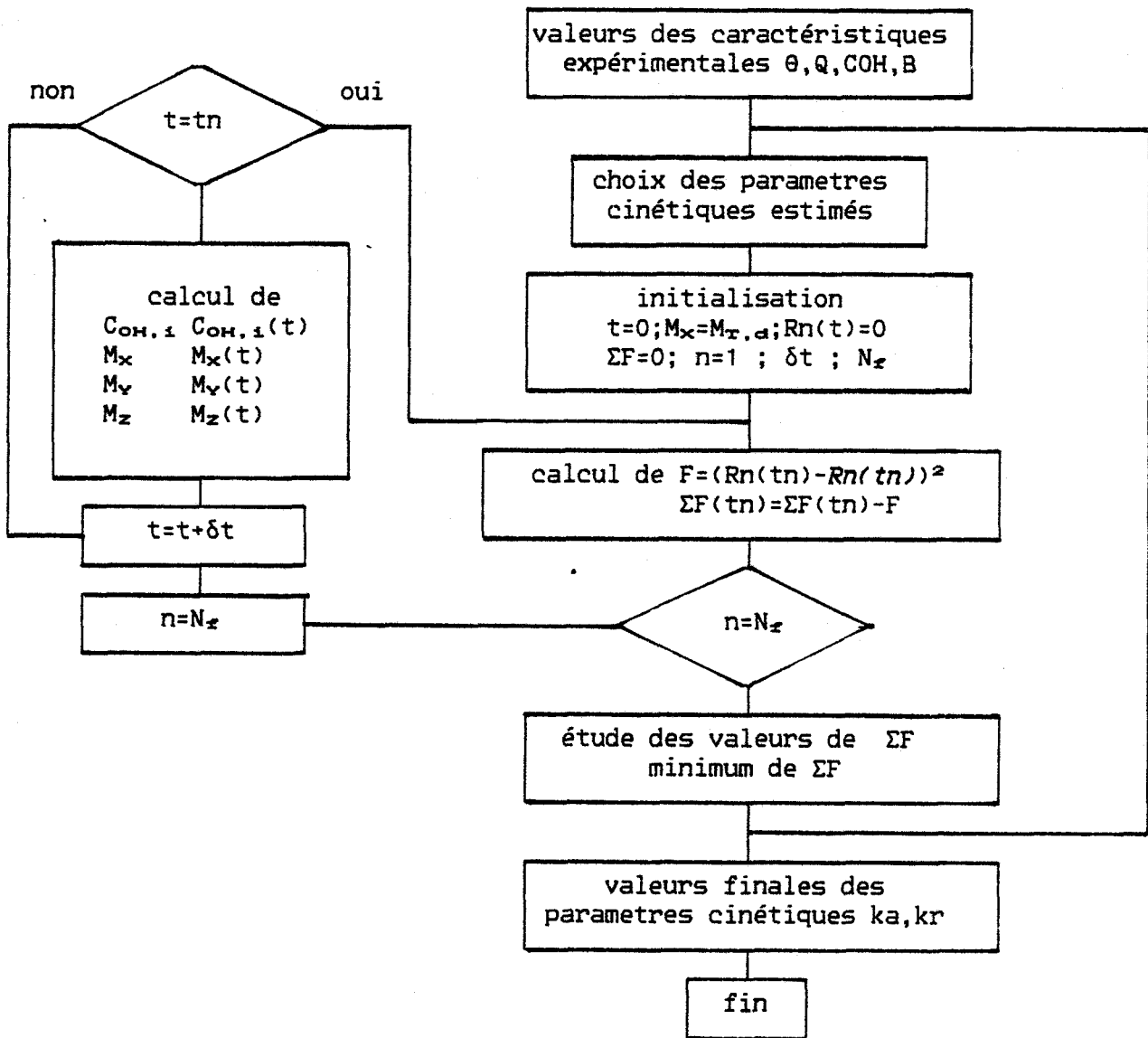
## 3) Identification des constantes de vitesse

L'application du modèle pseudo-théorique décrit au paragraphe précédent, nous permet, pour chaque essai, de déterminer les constantes de vitesse de réaction ( $k_r$ ) et d'arrachement ( $k_m$ ). Les résultats sont présentés dans les tableaux 18, 19a et 19b. Les courbes de vitesse correspondantes sont tracées et comparées aux courbes cinétiques expérimentales ; ces tracés sont regroupés dans l'annexe IV et un exemple est présenté à la figure 27.

En résumé, pour la plupart des essais, nous avons déterminé les constantes de vitesse de réaction et d'arrachement permettant de simuler correctement les cinétiques expérimentales de nettoyage des dépôts obtenus lors des pasteurisations du lait par l'hydroxyde de sodium. Le modèle mathématique que nous avons proposé représente correctement le phénomène de nettoyage. Pour qu'il admette une signification physique, les constantes de vitesse doivent s'exprimer en fonction des conditions physico-chimiques utilisées.

## 4) Modélisation de l'influence de la température, de la concentration en hydroxyde de sodium et du débit de la solution détergente sur la valeur des constantes de vitesse

La modélisation de la cinétique de nettoyage comporte deux phases. La première consiste à définir un modèle capable de traduire l'ensemble des courbes expérimentales et a fait l'objet des paragraphes précédents. La seconde consiste à modéliser l'influence des paramètres physico-chimiques qui, dans notre cas, sont la température moyenne de nettoyage, la concentration en ions hydroxydes et le débit de la solution détergente sur les constantes de vitesse définie par le modèle réaction-arrachement.



**FIGURE 25 :** Organigramme du programme d'identification des constantes cinétiques modélisant la vitesse de nettoyage pour le pasteurisateur.  
 $k_r$ , constante de vitesse de réaction;  $k_a$ , constante de vitesse d'arrachement;  $t$ , temps;  $\delta t$ , ingrément de temps;  $t_n$ , temps du point expérimentale ;  $n$ , numéro du point expérimental;  $N_z$ , nombre total de points expérimentaux;  $M_{x,d}$ , masse totale de dépôt initialement à enlever  
 $M_x$ , masse de dépôt restant à l'état initial  
 $M_y$ , masse de dépôt ayant réagi avec la solution d'hydroxyde de sodium  
 $M_z$ , masse de dépôt étant "solubilisé"  
 $R_n$ , vitesse apparente de nettoyage expérimentale  
 $R_n$ , vitesse apparente de nettoyage calculée  
 $C_{OH,i}$ , concentration en ion  $OH^-$  à l'interface réactionnelle  
 $\Sigma F$ , somme des écarts au carré.

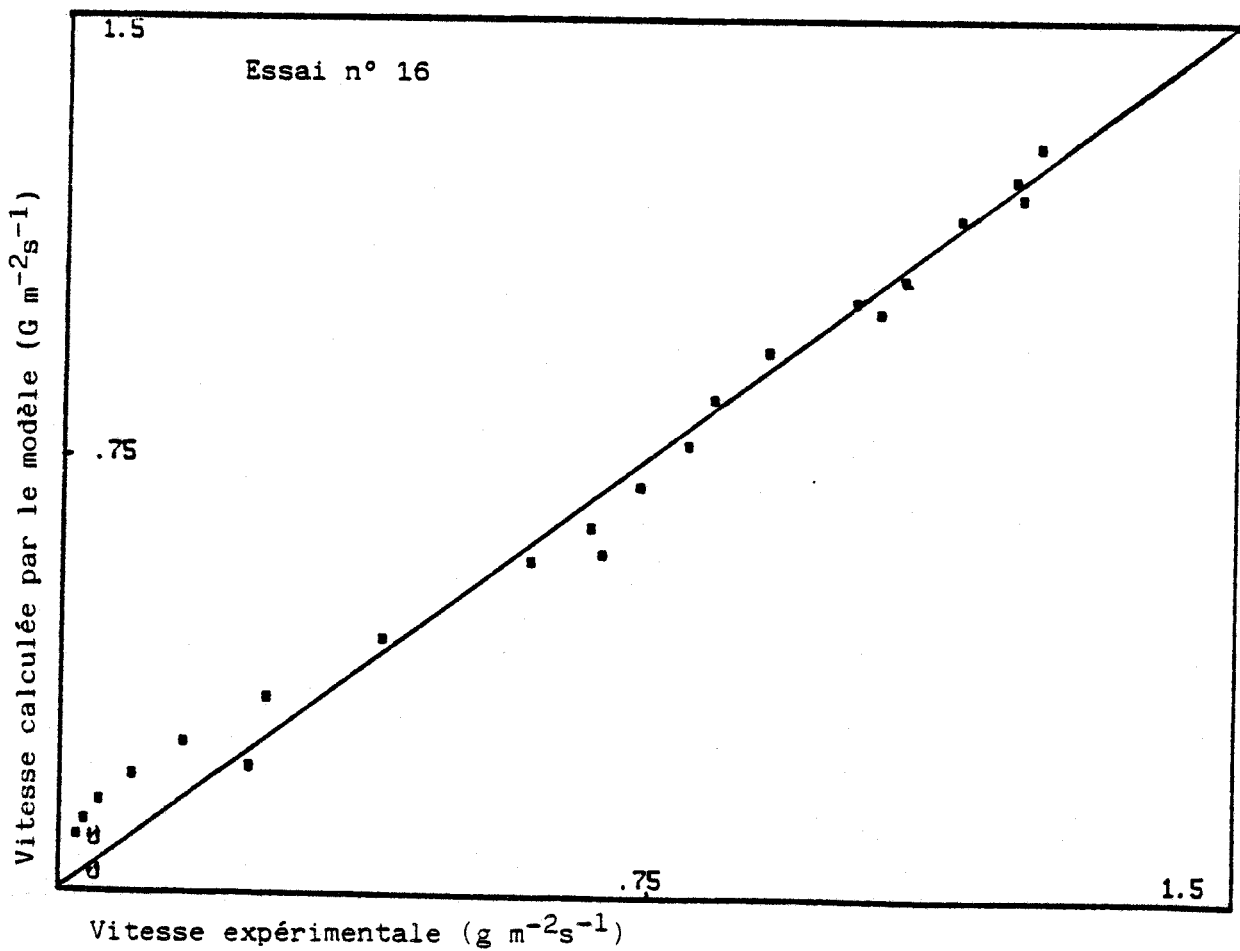
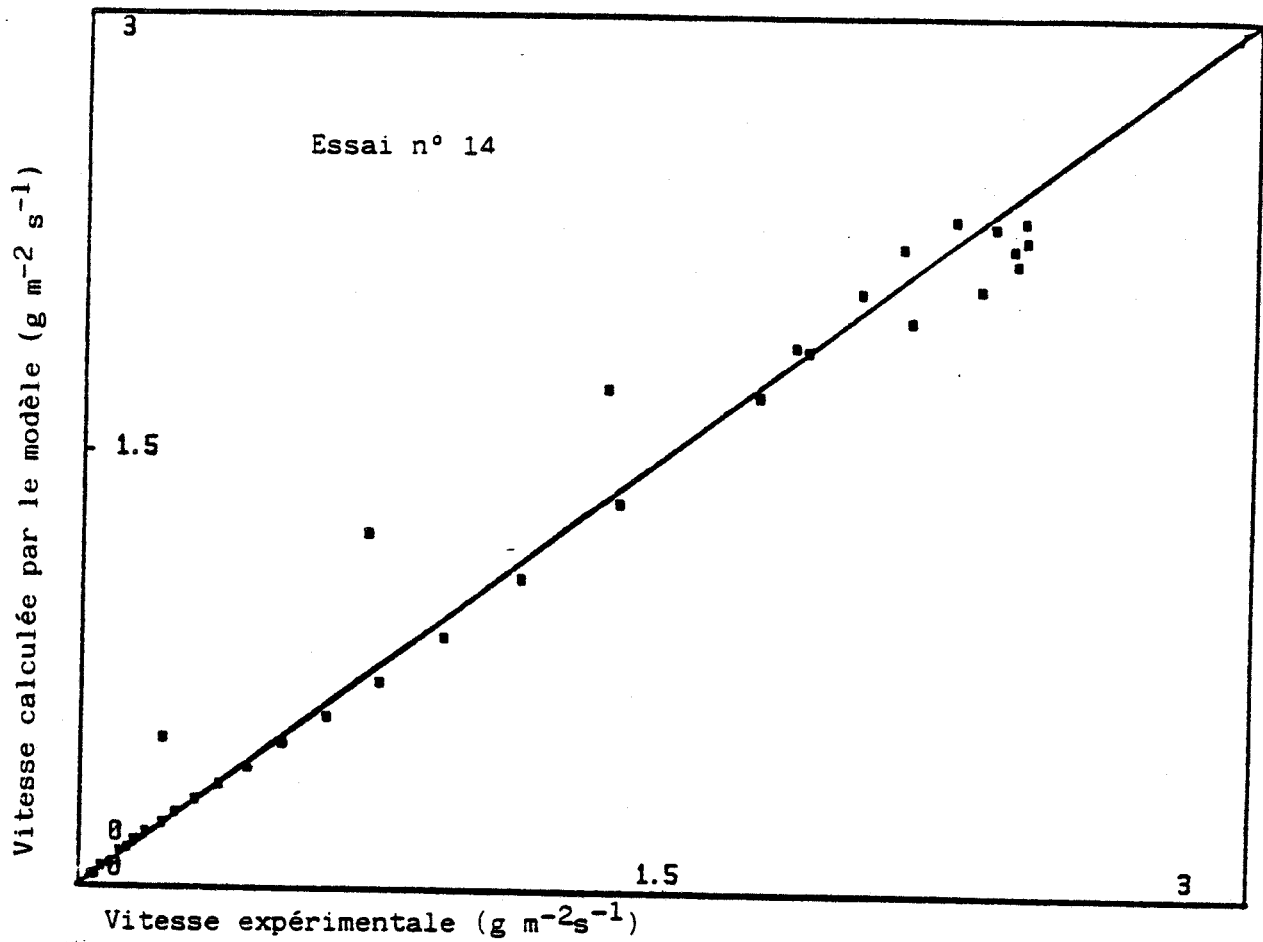


Figure 26 : Validation du modèle mathématique supposé



N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	$k_r \cdot 100$ en $kg_x \cdot m$ ----- $kg_{OH} \cdot s$	$k_a \cdot 1000$ en $m.s/kg_{OH}$	$e_m$ ; mm
C27	S ; R ; CF	3,93	1,16	0,405
C28	S ; R ; CF	5,62	0,32	0,702
C29	S ; R ; CF	11,15	0,13	1,530
C30	S ; R ; CF	4,70	0,92	0,367
C31	S ; R ; CF	4,26	1,13	0,410
C32	S ; R ; CF	1,93	2,57	0,838
D33	S ; R ; CB	6,24	0,50	0,438
D34	S ; R ; CB	5,42	0,57	0,763
D35	S ; R ; CB	2,62	2,57	0,032
D36	S ; R ; CB	1,53	1,89	0,182

**TABLEAU 18** : Tableau récapitulatif donnant les constantes de réaction et d'arrachement pour l'ensemble des essais de nettoyage du pasteurisateur lorsque les conditions sont celles de référence.

S, nettoyage à la soude; C, section de chauffage  
D, section de chambrage;  $e_m$ , épaisseur moyenne de dépôt  
 $k_r$ , constante de vitesse de réaction entre le dépôt et la soude  
 $k_a$ , constante d'arrachement du dépôt ayant réagi par la solution en écoulement  
R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2 % en poids).

section de chauffage

N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	$k_r$ .100	$k_a$ .1000	$e_m$ ; mm
		en $kg \times .m$ ----- $kg_{OH} \cdot s$	en $m.s/kg_{OH}$	
C01	S ; T-	4,55	0,34	0,261
C12	S ; T-	1,51	0,80	0,102
C02	S ; T+	0,90	3,79	0,041
C13	S ; T+	1,04	8,09	0,140
C03	S ; V-	6,12	0,74	0,125
C09	S ; V-	2,57	0,30	0,110
C04	S ; V+	2,63	0,43	0,085
C05	S ; C-	5,62	0,74	0,152
C10	S ; C-	1,59	1,67	0,211
C06	S ; C+	2,36	0,89	0,106

section de chambrage

N° essai	Type de nettoyage et "point" du plan d'expérience	$k_r$ .100	$k_a$ .1000	$e_m$ ; mm
		en $kg \times .m$ ----- $kg_{OH} \cdot s$	en $m.s/kg_{OH}$	
D14	S ; T-	4,55	0,48	0,490
D25	S ; T-	4,42	0,72	0,525
D15	S ; T+	1,27	4,66	0,160
D26	S ; T+	1,36	5,74	0,317
D16	S ; V-	3,07	1,39	0,061
D22	S ; V-	0,96	3,58	0,054
D17	S ; V+	0,84	1,61	0,055
D18	S ; C-	3,60	0,95	0,163
D23	S ; C-	8,16	0,50	0,246
D19	S ; C+	5,61	0,48	0,692

**TABLEAU 19 : Tableau récapitulatif donnant les constantes de réaction et d'arrachement pour l'ensemble des essais de nettoyage du pasteurisateur .**

S, nettoyage à la soude; C, section de chauffage; D, section de chambrage  
 $e_m$ , épaisseur moyenne de dépôt

$k_r$ , constante de vitesse de réaction entre le dépôt et la soude

$k_a$ , constante d'arrachement du dépôt ayant réagi par la solution en écoulement

R, "point" de référence (400 l/h, 75 °C, 2 % en poids)

T+, T-, "points" haut et bas de température (95 et 70 °C)

V+, V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l/h)

C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids)

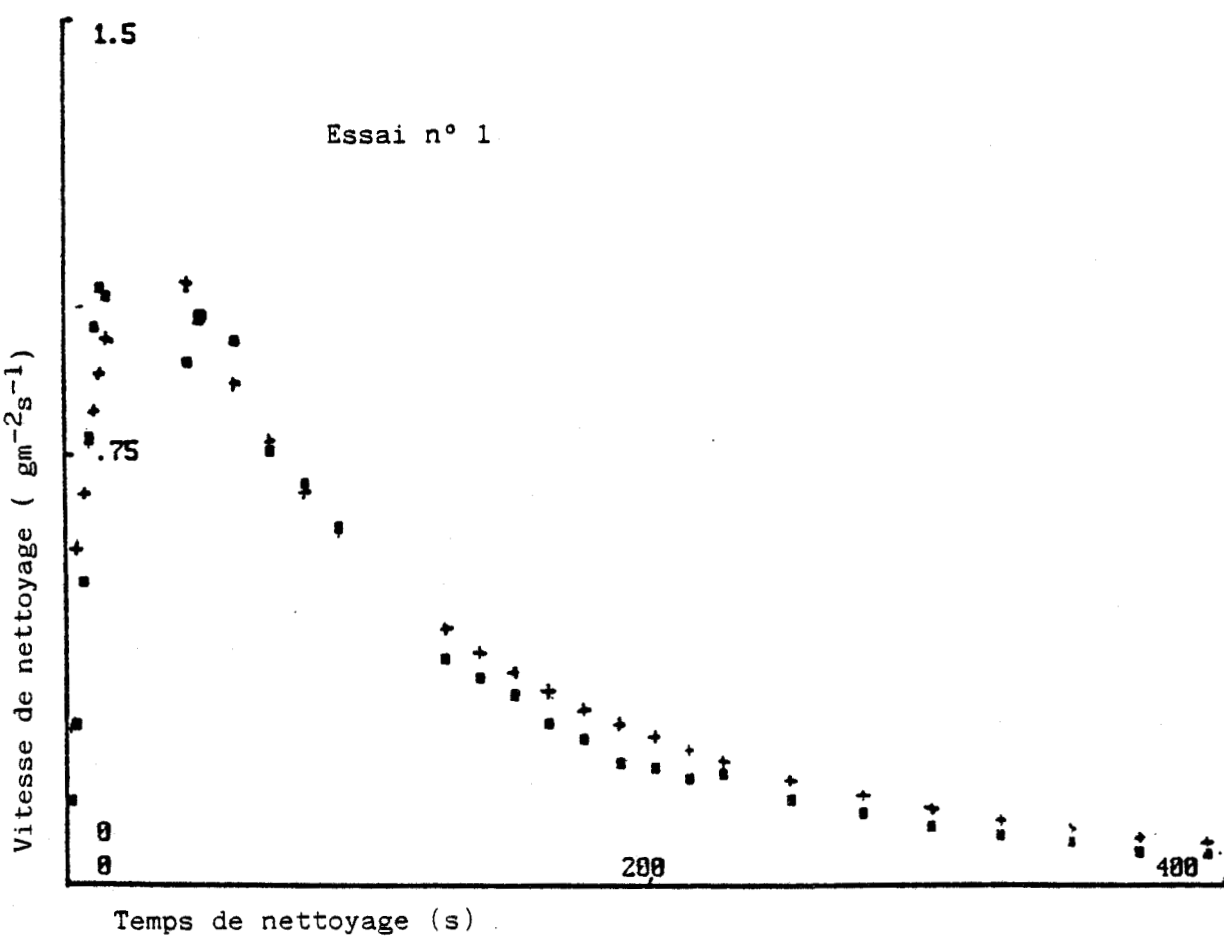
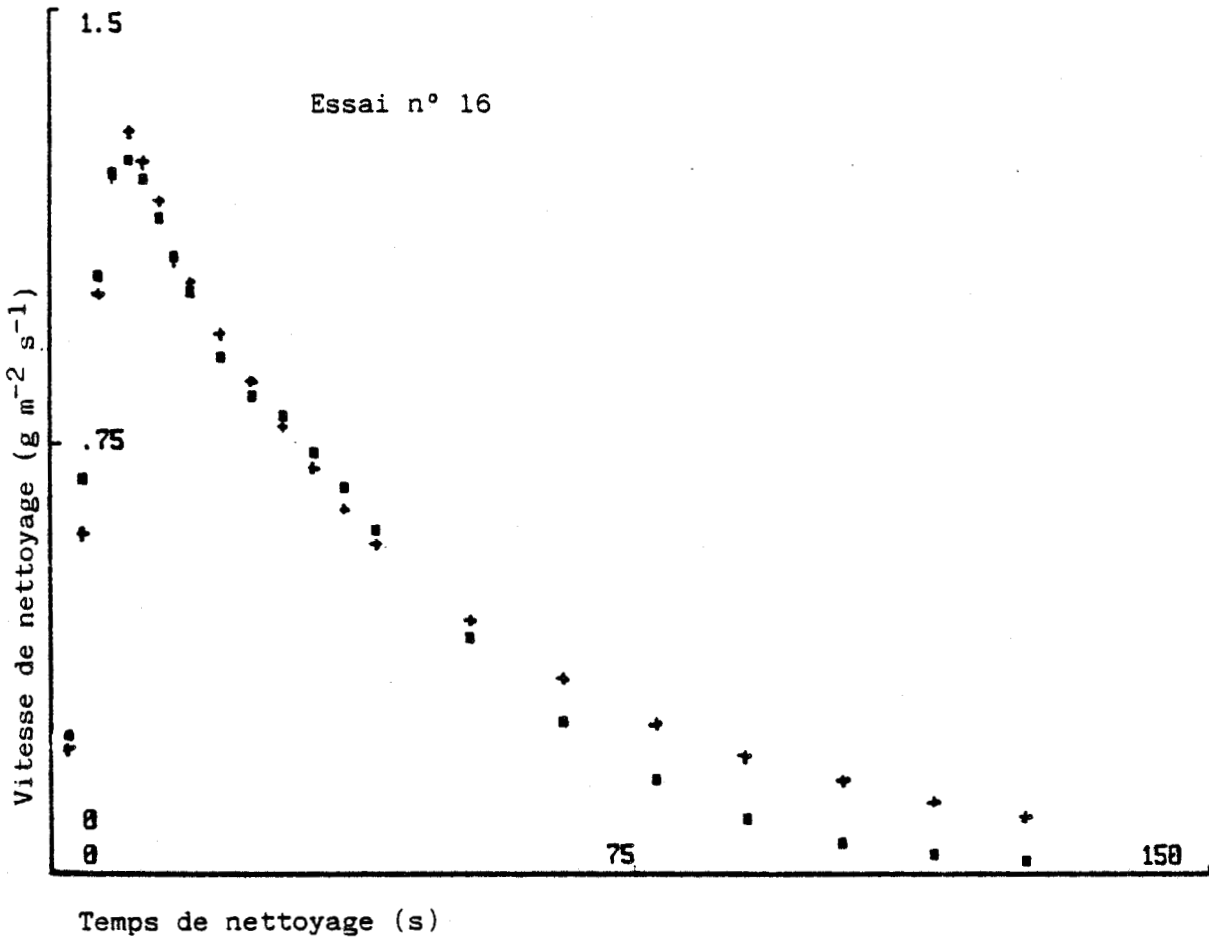


Figure 27 : Courbes de vitesse de nettoyage expérimentale et simulée en fonction du temps.

+ vitesse calculée à partir du modèle  
 ■ Vitesse expérimentale

La méthode de modélisation employée est appelée "méthode de la surface de réponse" (COCHRAN et COX, 1957). Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de l'influence de variables dont on peut facilement réguler la valeur et se met en oeuvre en deux étapes. La première consiste à partir des données expérimentales recueillies à estimer la valeur des coefficients d'un modèle multilinéaire en utilisant la méthode des moindres carrés généralisés.

Cette première étape comporte également deux phases :

- D'abord l'estimation proprement dite des coefficients du modèle quadratique. Elle est réalisée à partir de la méthode des moindres carrés généralisée qui utilise l'équation matricielle :

$$\underline{B} = (\underline{X}'\underline{X})^{-1}\underline{X}'\underline{Y}$$

dans laquelle  $\underline{B}$  est le vecteur des coefficients estimés,  $\underline{Y}$  le vecteur des réponses (valeurs de la constante de vitesse) et  $\underline{X}$  la matrice des variables.

(Les symboles "'" et "-1" signifient matrice transposée et matrice inverse)

- Ensuite une vérification de l'hypothèse initiale en testant la validité du modèle obtenu par une étude de la proximité entre les valeurs expérimentales ( $\underline{Y}$ ) et les valeurs calculées par le modèle ( $\underline{Y}_c$ ) (CAILLETZ et PAGES, 1976). Elle consiste à porter graphiquement l'écart entre ces deux grandeurs appelé résidu et noté " $\underline{Y} - \underline{Y}_c$ " en fonction de la valeur expérimentale ( $\underline{Y}$ ). Le modèle sera d'autant mieux spécifié que d'abord la répartition des points sur le graphe sera plus uniforme et qu'ensuite l'amplitude des valeurs des résidus sera plus faible. Différentes solutions sont proposées par CAILLETZ pour remédier à une mauvaise spécification (transformation de la réponse ou des variables présentes, introduction de nouvelles variables).

La deuxième partie de la méthode de la "surface de réponse" consiste, le modèle multilinéaire établi, à étudier son comportement dans l'espace expérimental étudié, c'est-à-dire à définir l'influence relative de chaque variable sur la réponse du modèle éventuellement à localiser un extrémum précisant les conditions opératoires pour laquelle cette réponse est minimale ou maximale.

Les équations sont alors facilement estimables par une méthode de régression linéaire multiple. Un des principaux avantages de cette méthode de modélisation est d'estimer les coefficients de chaque terme du modèle linéaire indépendamment les uns des autres (c'est-à-dire que mathématiquement les co-variances des coefficients de régression sont pratiquement nulles). Il est alors possible de mesurer l'influence de chaque paramètre sur la réponse en comparant directement les signes et les valeurs absolues des différents coefficients. Plus la valeur est forte plus la variable correspondante a d'importance et un test de STUDENT permet de juger si pour un seuil de confiance fixé ( $\alpha$ ) la valeur du coefficient peut être considérée comme nulle (test de l'hypothèse nulle au risque  $\alpha$  %).

- Etude de la corrélation existant entre les deux constantes de vitesse :

Une étude des corrélations existant entre les deux constantes de vitesse définies par le modèle réaction-arrachement a été réalisée. Les résultats sont présentés à la figure 28. Nous constatons que le signe de cette corrélation est négatif et qu'elle est hautement significative (rejet de l'hypothèse de nullité du coefficient de régression au risque de 2 %). Par conséquent, en première approximation, les paramètres physico-chimiques influencent de façon opposée les deux constantes de vitesse.

- Influence des conditions physico-chimiques sur les constantes de vitesse :

Pour modéliser l'influence de la température sur les constantes de vitesse de réaction ( $k_r$ ) et d'arrachement ( $k_a$ ), nous avons tracé le logarithme de chacune des constantes en fonction de l'inverse de la température pour tous les points de référence (C27 à C32 et D33 à D36) dont la température moyenne de nettoyage est de 75°C, la concentration de 2 % et le débit de 400 l.h<sup>-1</sup> et pour tous les points (C1, C2, C12, C13, D14, D15, D25, et D26) pour lesquels la température est différente de 75°C. Ces tracés sont présentés à la figure 29a pour la constante d'arrachement et à la figure 29b pour celle de réaction. Nous constatons que, pour l'une des constantes comme pour l'autre, l'allure n'est pas tout à fait linéaire. Mais pour la constante d'arrachement, le tracé est décroissant en fonction de T<sup>-1</sup> alors que pour la constante de réaction, il est plutôt croissant. Toutefois à la seule vue de ces tracés, nous ne pouvons pas déterminer l'influence réelle de la température.

Pour modéliser l'influence de la concentration en détergent sur les constantes  $k_a$  et  $k_r$ , nous avons tracé chaque constante en fonction de la concentration pour les points de référence (C27 à D36) et pour les points (C5, C6, C10, C11, D18, D19, D23 et D24) pour lesquels la concentration est différente de 2 %. Ces tracés sont présentés à la figure 30a pour la constante d'arrachement et à la figure 31a pour celle de réaction. Nous constatons que, pour la constante d'arrachement comme pour celle de réaction, la concentration ne les influence pas. Ceci est parfaitement normal puisque l'influence de la concentration a été explicitée dans les équations du modèle.

Pour modéliser l'influence du débit de la solution, sur les deux constantes de vitesse, nous avons tracé chaque constante en fonction du débit pour tous les points de référence (C27 à D36) et pour ceux (C3, C4, C9, D16, D17 et D22) pour lesquels le débit est différent de 400 l.h<sup>-1</sup>. Ces tracés sont présentés à la figure 30b pour la constante d'arrachement  $k_a$  à la figure 31b pour celle de réaction  $k_r$ . Nous constatons que, comme pour la concentration, aucune des constantes de vitesse n'est fonction du débit. En effet, ceci paraît normal puisque l'influence du débit a été explicitée dans les équations du modèle, en particulier la tension de cisaillement est proportionnelle au carré du débit.

En résumé, les constantes d'arrachement et de réaction ne sont fonction ni de la concentration ni du débit.

		$k_r$	$k_a$
sur 30 essais	$k_r$	1	
	$k_a$	-1,59**	1
	** significatif à 0,1 %		

Figure 28 : valeur et signification du coefficient de corrélation entre la constante de vitesse d'arrachement ( $k_a$ ) et la constante de vitesse de réaction ( $k_r$ )



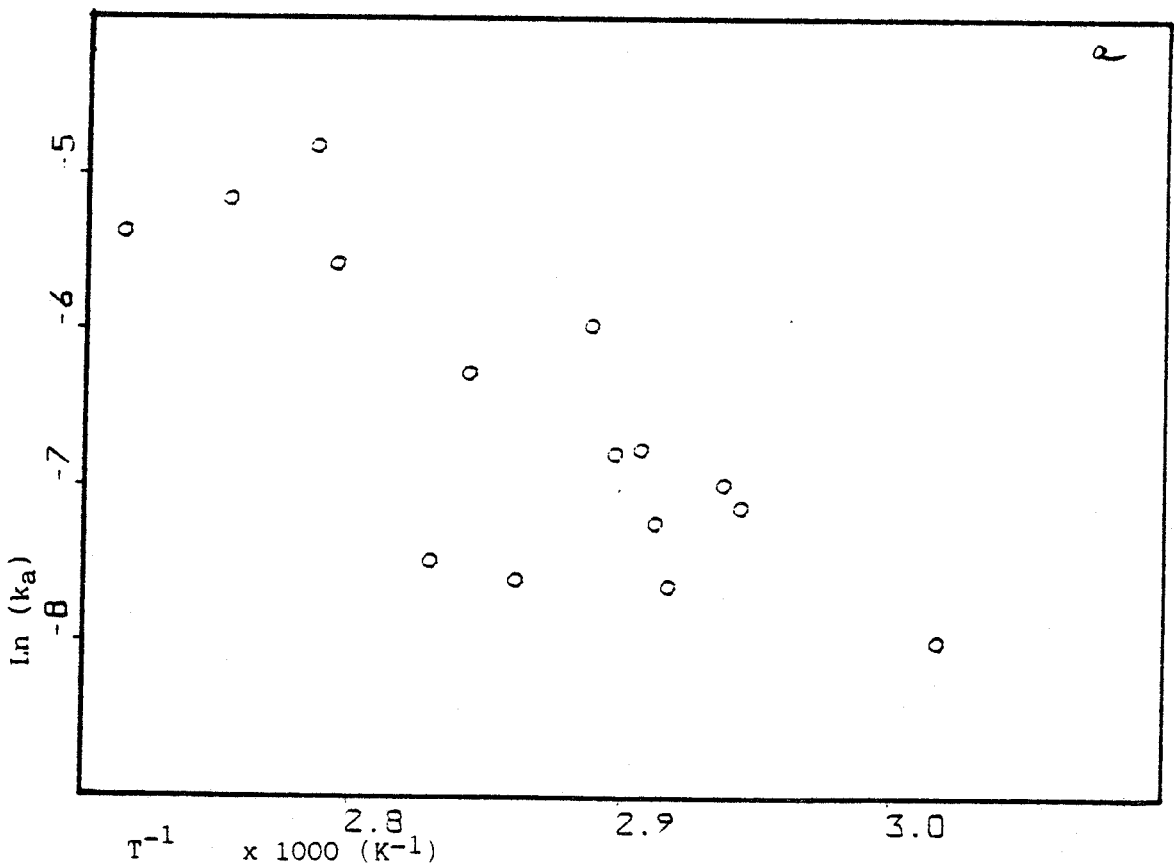
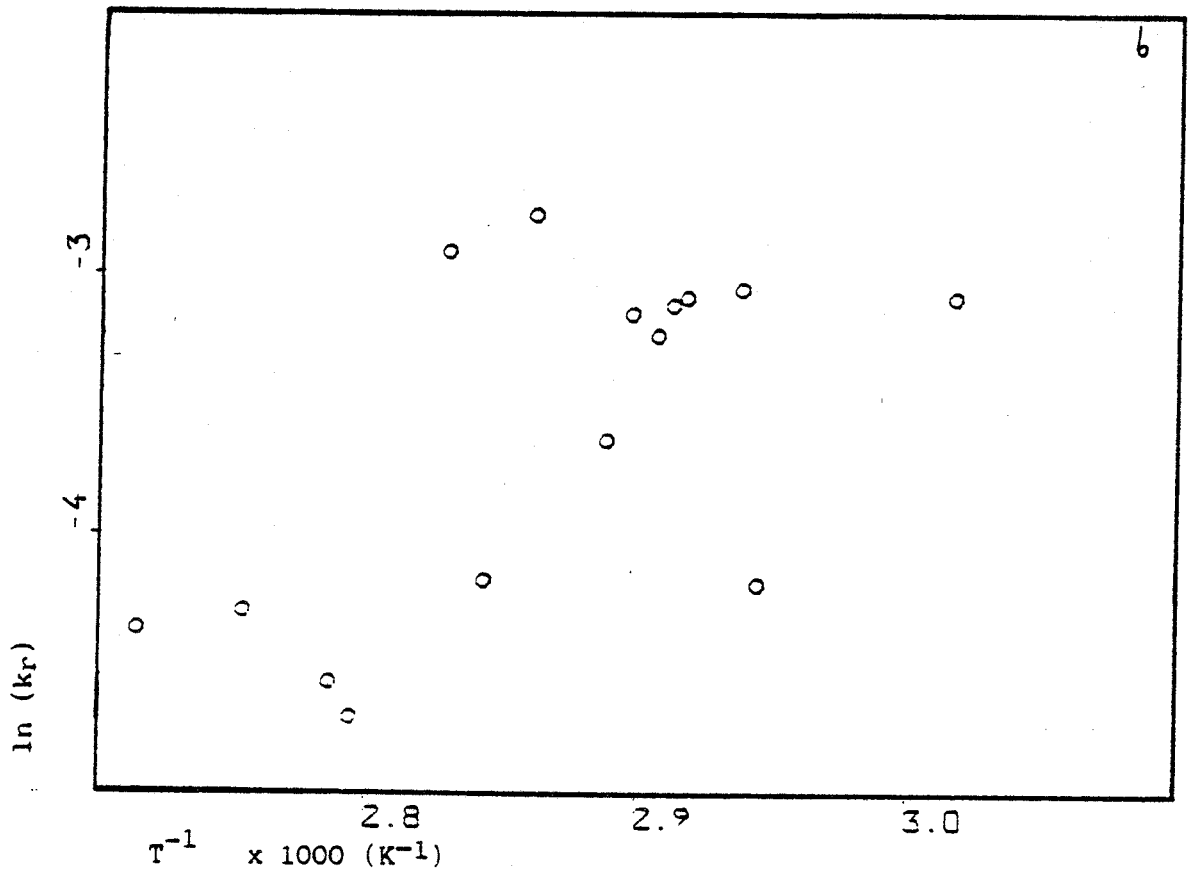


Figure 29 : Evolution du logarithme des constantes de vitesse en fonction de l'inverse de la température

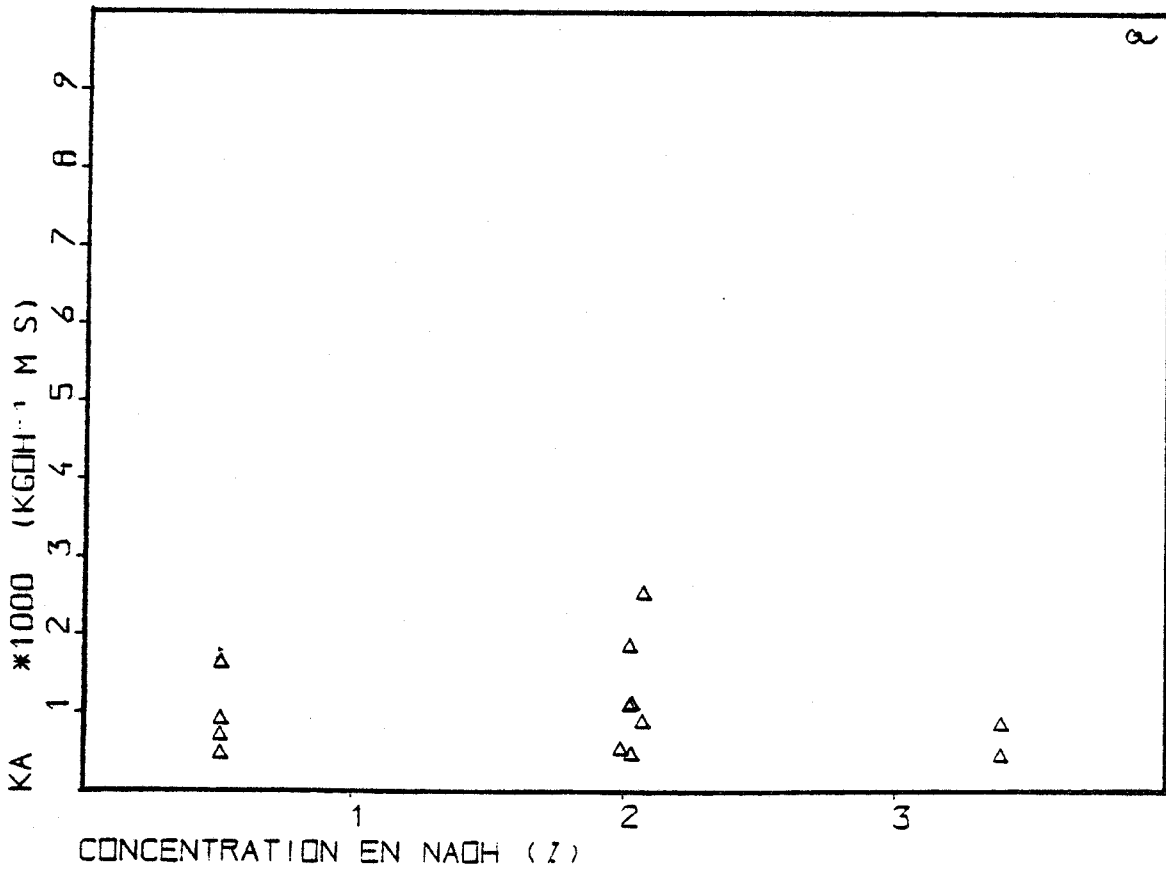
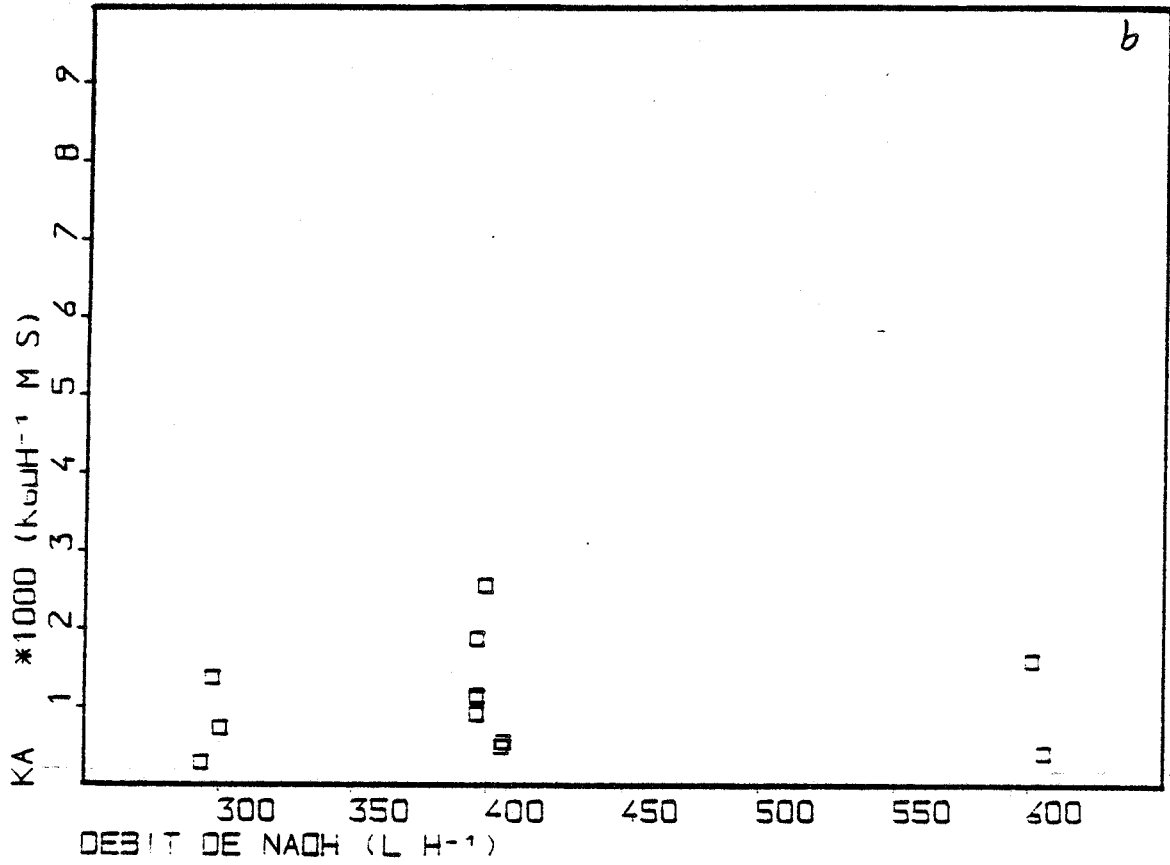


Figure 30 : Etude de l'évolution de la constante d'arrachement en fonction de la concentration et du débit de la solution



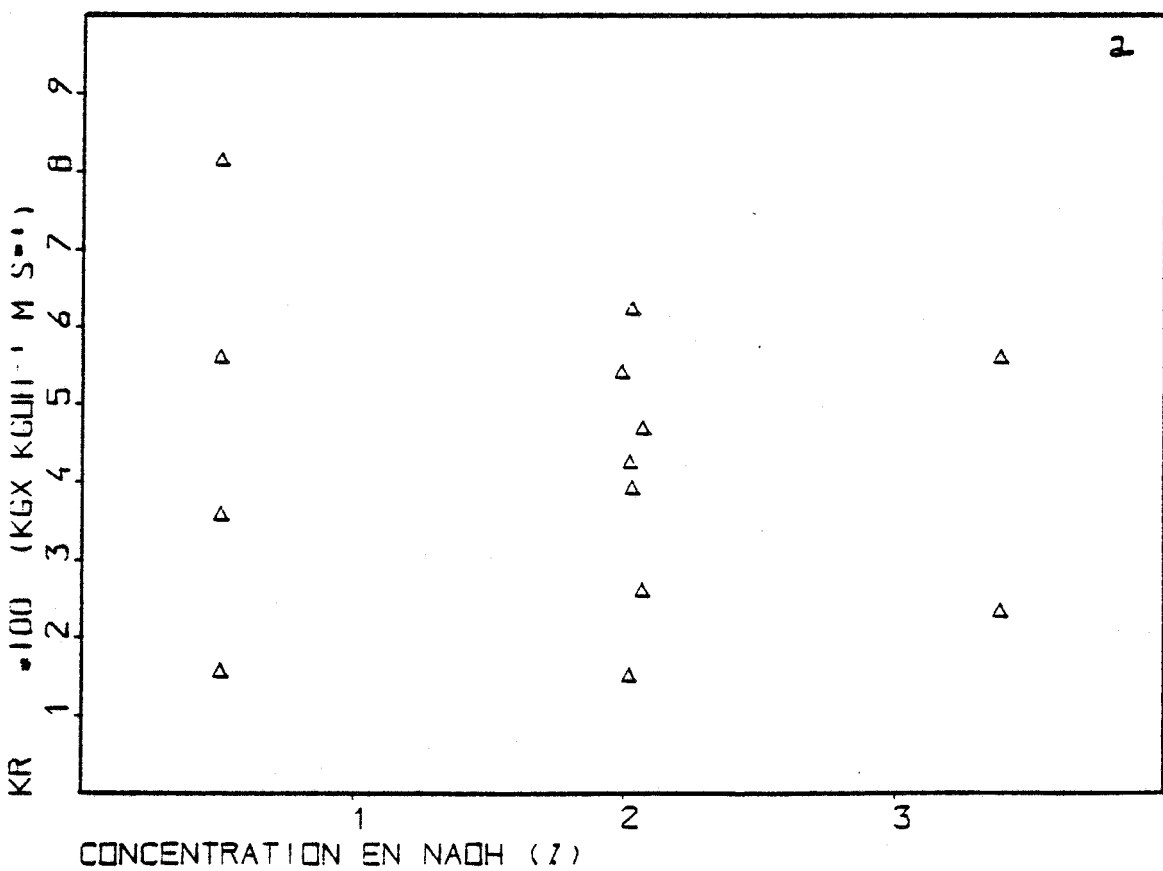
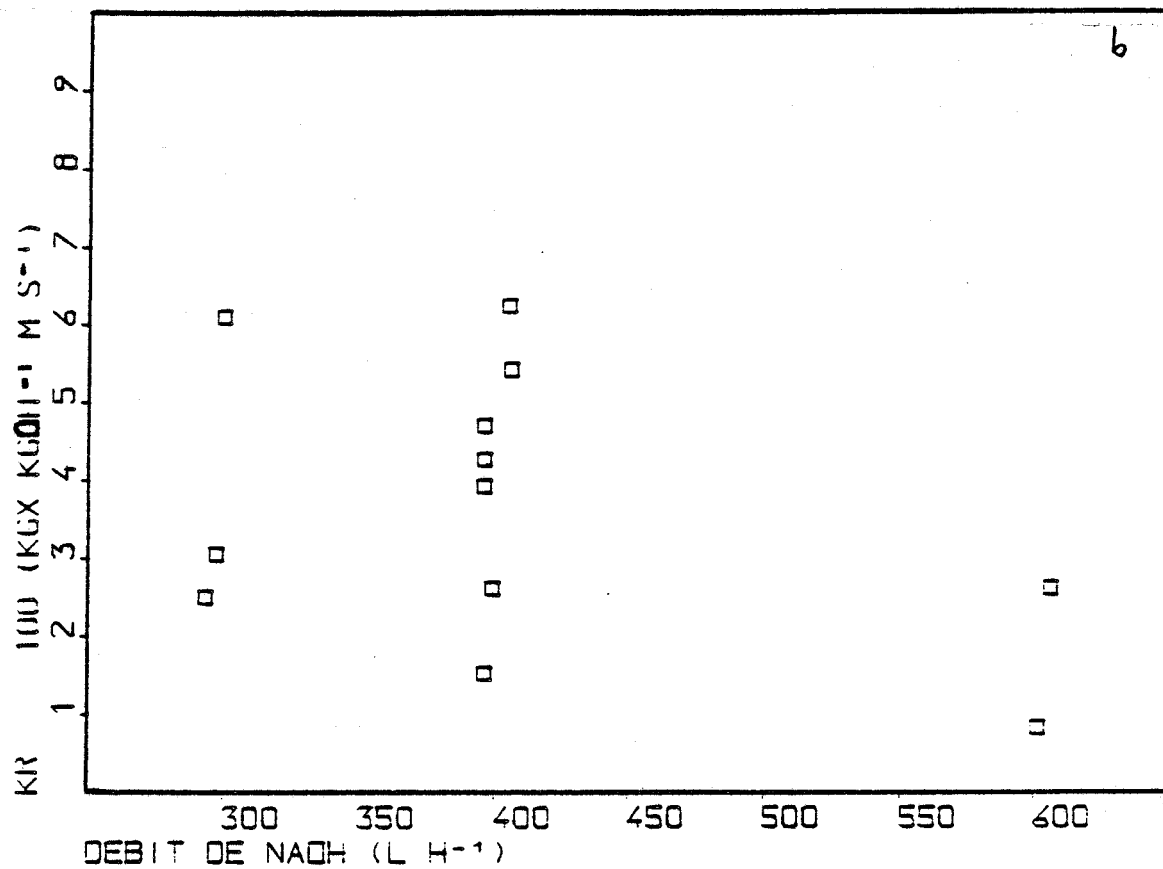


Figure 31 : Etude de l'évolution de la constante de réaction en fonction de la concentration ou du débit.

- Etude de l'influence de la température sur les constantes de vitesse :

Il est généralement admis que l'influence de la température sur les constantes de vitesse suit la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (\text{IVB.43})$$

où T est la température absolue en Kelvin, R la constante des gaz parfaits ( $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), E et A sont des constantes caractéristiques du type de cinétique considéré et sont respectivement appelées énergie d'activation (en  $\text{cal.mol}^{-1}$ ) et facteur de fréquence.

Nous avons donc étudié le logarithme népérien des constantes de vitesse d'arrachement ( $k_a$ ) et de réaction ( $k_r$ ) en fonction de l'inverse de la température moyenne de nettoyage (Kelvin).

$$\ln(k_a) = \ln(A_a) - \frac{E_a}{R.T} \quad (\text{IVB.44a})$$

et

$$\ln(k_r) = \ln(A_r) - \frac{E_r}{R.T} \quad (\text{IVB.44b})$$

où l'indice "a" représente l'arrachement et "r" la réaction.

L'étude de cette relation (IVB.44a) permet de définir l'énergie d'activation  $E_a$  ( $E_a = 19,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et le facteur de fréquence  $A_a$  ( $A_a = 6,3 \cdot 10^9 \text{ kg}_{\text{OH}}^{-1}.\text{m.s}$ ). Cette relation est significative à 5 %. Pour vérifier que seule l'inverse de la température intervient, nous définissons les résidus, comme la différence entre la valeur calculée par la relation 44a et la valeur expérimentale et nous les traçons en fonction de la valeur expérimentale. Ce tracé est donné à la figure 32. En général, deux cas peuvent exister; premièrement les points ainsi tracés sont aléatoirement dispersés et nous pouvons conclure que l'expression mathématique définit parfaitement le phénomène expérimental. Ce n'est pas notre cas, en effet, les résidus que nous obtenons ne sont pas dispersés au hasard, mais ils ont assez bien alignés selon la première bissectrice (nous disons alors que la loi est biaisée). Dans ce cas, bien que la loi fonction de la température soit significative, elle ne décrit pas totalement le phénomène expérimental, d'autres paramètres ou une autre puissance de la température peuvent intervenir. Afin de déterminer l'influence exacte de la température, nous traçons les résidus en fonction de l'inverse de la température (figure 32). Nous constatons que les points sont aléatoirement dispersés. En conséquence, l'influence de la température est

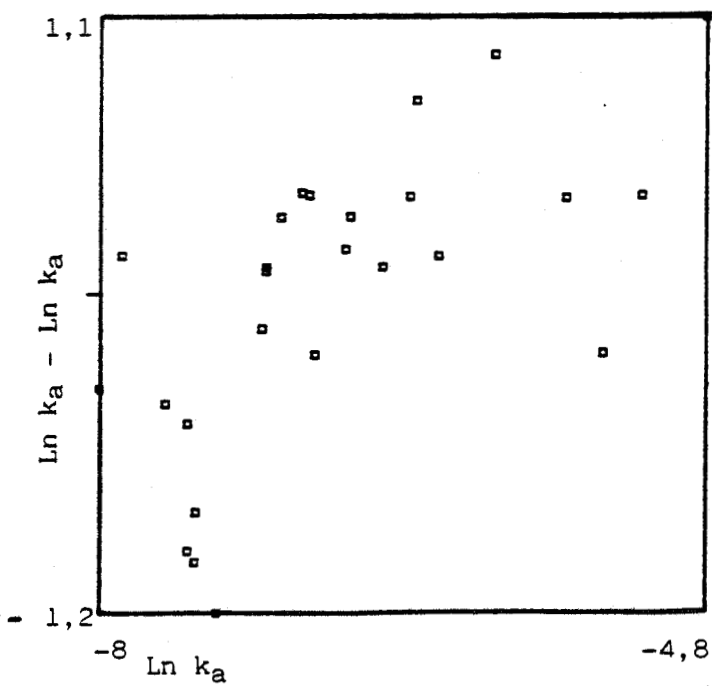
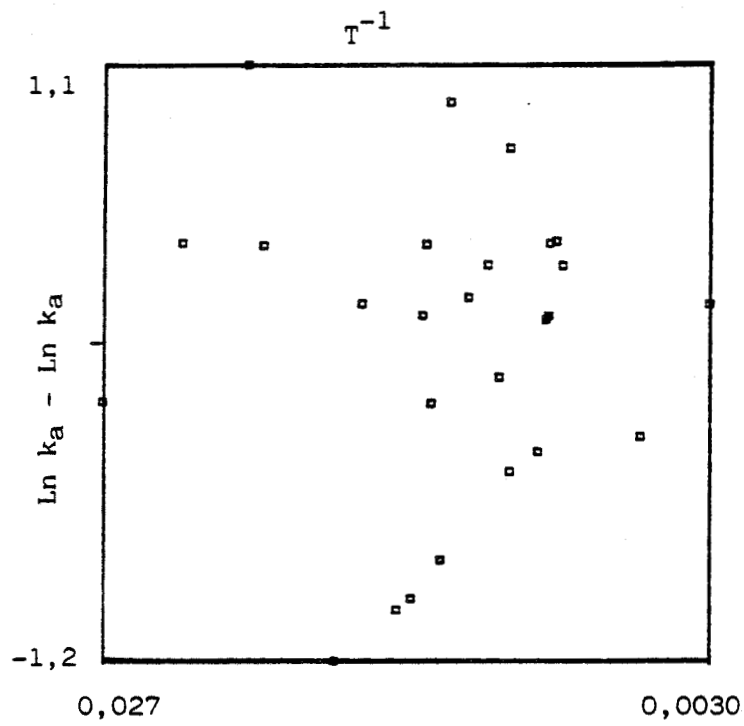


Figure 32 : Etude de la proximité entre les valeurs expérimentales de  $k_a$  et les valeurs calculées en fonction de  $T^{-1}$

totalelement prise en compte par la relation 44a et le biais est dû à d'autres paramètres. Cette relation décrit de façon imparfaite la constante d'arrachement en fonction des paramètres du nettoyage.

De même, l'étude de la relation 44b permet de définir l'énergie d'activation de la réaction ( $E_r = -8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et le facteur de fréquence ( $A_r = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ kg}_x \cdot \text{kg}_{\text{OH}}^{-1} \cdot \text{m.s}^{-1}$ ). Cette relation est significative à 5 %. Pour vérifier l'influence de la température, nous traçons les résidus en fonction de la valeur expérimentale et les résidus en fonction de l'inverse de la température (figure 33). Nous constatons qu'il existe un important biais de cette loi mais qu'il n'est pas dû à la température et doit donc être imputé à d'autres paramètres. En effet, les points du tracé des résidus ( $\text{Ln}(k_r)_{\text{expérimental}} - \text{Ln}(k_r)_{\text{calculé}}$ ) en fonction de la valeur expérimentale ne sont pas dispersés aléatoirement alors que ceux du tracé des résidus en fonction de  $1/T$  le sont.

En résumé, la loi d'Arrhénius décrit imparfaitement les constantes de vitesse bien que l'influence de la température soit correctement prise en compte. Donc les constantes de vitesse sont non seulement fonction de l'inverse de la température mais aussi d'autres paramètres. Nous nous proposons de déterminer les lois représentant correctement les deux constantes en fonction de la température, et des autres paramètres qui varient d'un essai à l'autre tels que la masse initiale de dépôt, le taux de répartition...

- Etude de la corrélation partielle existant entre chacune des constantes de vitesse et la masse initiale à nettoyer :

Nous avons étudié la corrélation existant entre chaque constante de vitesse et la masse de dépôt à enlever. En effet, il est intéressant de vérifier que les constantes de vitesse sont indépendantes de cette masse. Cette étude est présentée sur la figure 34. Nous constatons que cette corrélation n'est pas significative à 5 % pour la constante d'arrachement, et qu'elle l'est à mieux de 5 % pour celle de réaction. En conséquence, l'introduction dans l'expression de la constante d'arrachement de la masse initiale de dépôt comme nouvelle variable n'améliore pas significativement la corrélation (test de l'hypothèse nulle au risque de 5 %). L'introduction de la masse initiale dans l'expression de la constante de réaction améliore significativement la corrélation initiale ( $\text{Ln}(k_r) = f(T^{-1})$ ), ceci est vérifié par ailleurs en rejetant au risque de 5 % l'hypothèse de nullité de la valeur du coefficient de régression correspondant.

Pour la constante de réaction  $k_r$ , l'introduction de la masse initiale de dépôt comme nouvelle variable pourrait expliquer le biais constaté lors de l'étude de la relation d'Arrhénius (44b). Nous avons donc étudié la relation suivante :

$$\text{Ln}(k_r) = \text{Ln}(A_r) - \frac{E_r}{R.T} + c_r \cdot \text{Ln}(M_{T,d}) \quad (\text{IVB.45})$$

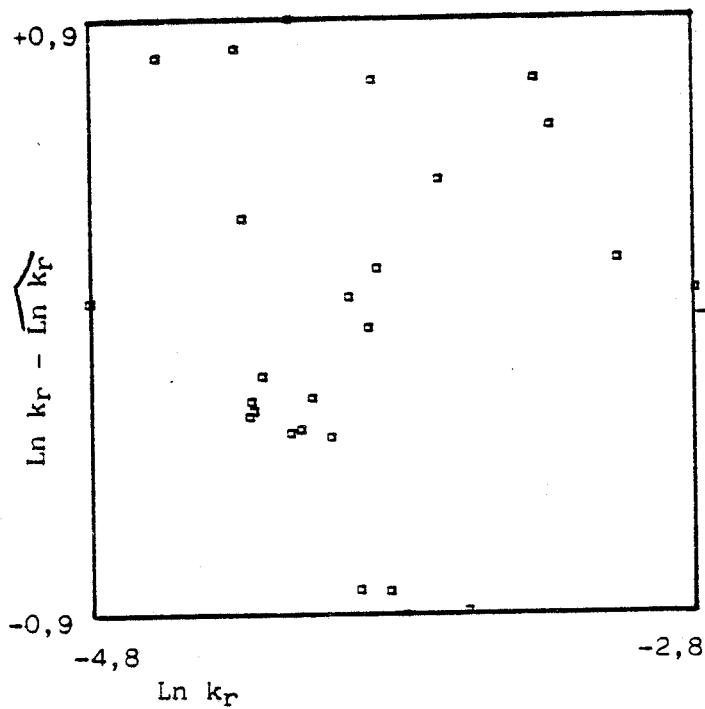
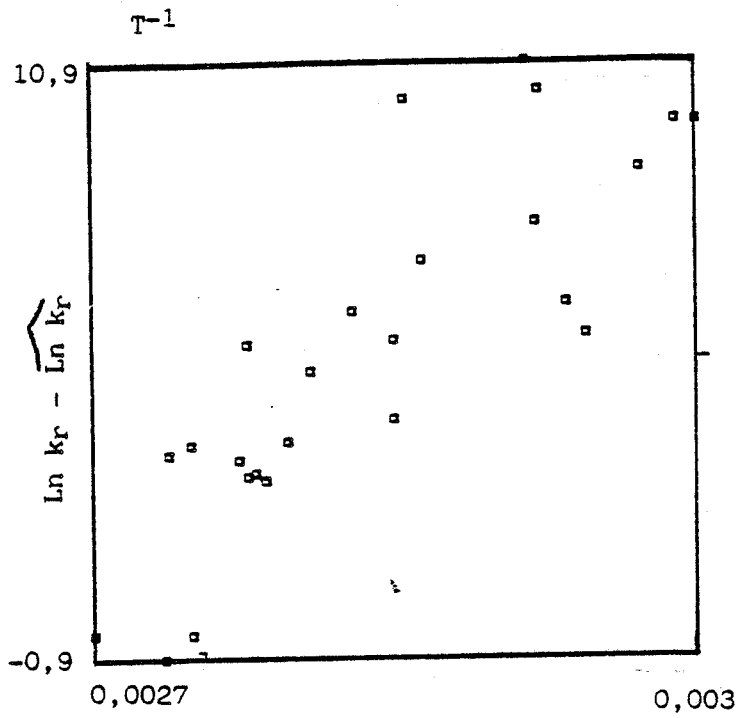


Figure 33 : Etude de la proximité entre les valeurs de  $\ln k_r$  et les valeurs obtenues par régression linéaire en fonction de  $T^{-1}$

		$M_0$
sur l'ensemble des essais	$k_r$	0,44 **
	$k_a$	-0,08 NS
** significatif à 5 % NS non significatif à 10 %		

Figure 34 : Valeur et signification du coefficient de corrélation existant entre la masse initiale de dépôt et chaque constante de vitesse.



où T est la température en Kelvin,  $M_{T,d}$  la masse initiale de dépôt,  $A_r$  le facteur de fréquence en  $\text{kg}_x^{1-c_r} \cdot \text{kg}_{OH}^{-1} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_r$  l'énergie d'activation en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , R la constante des gaz parfaits ( $2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $c_r$  le facteur de puissance de la masse  $M_{T,d}$  et l'indice "r" symbolise la réaction.

L'étude de cette relation permet de définir les valeurs de  $E_r$ ,  $A_r$  et  $c_r$ . Elle s'écrit :

$$\ln(k_r) = -19,9 + \frac{5098}{T} + 0,55 \cdot \ln(M_{T,d}) \quad (\text{IVB.45b})$$

Cette relation est significative à 2 %. Pour vérifier l'exactitude de cette expression, nous traçons sur la figure 35, les résidus en fonction de la valeur expérimentale de  $k_r$ . La répartition des points sur ce graphe n'est pas uniforme, mais un biais assez marqué apparaît. Sur la figure 35, les résidus sont également tracés en fonction de  $\ln(M_{T,d})$  et de  $1/T$ . La répartition des points dans ces deux cas est parfaitement uniforme. En conséquence, l'influence de la température et de la masse a bien été prise en compte mais la relation 45b ne spécifie pas correctement la constante de réaction  $k_r$ . Donc cette fonction ne décrit pas entièrement le phénomène expérimental.

Notons également que l'existence de l'influence de la masse  $M_{T,d}$  sur la constante de réaction nous amène à rejeter l'une des hypothèses que nous avons faites pour décrire le modèle. En effet, la réaction ne peut pas être une réaction de catalyse hétérogène puisque, par définition, une telle réaction est indépendante de la quantité de dépôt présente.

#### - Etude de la constante de réaction $k_r$

Comme nous venons de le voir, cette constante est à la fois fonction de la température et de la masse mais la relation obtenue avec ces deux paramètres n'explique pas correctement le phénomène expérimental.

Or, d'une part la masse de dépôt diminue dans le temps et d'autre part la répartition n'est pas uniforme. A cause de cela, nous définissons l'épaisseur moyenne de dépôt initial dans l'échangeur.

#### - Calcul de l'épaisseur moyenne $e_m$ de dépôt initial :

L'épaisseur du dépôt initial à la position l de l'échangeur s'écrit en supposant une évolution exponentielle :

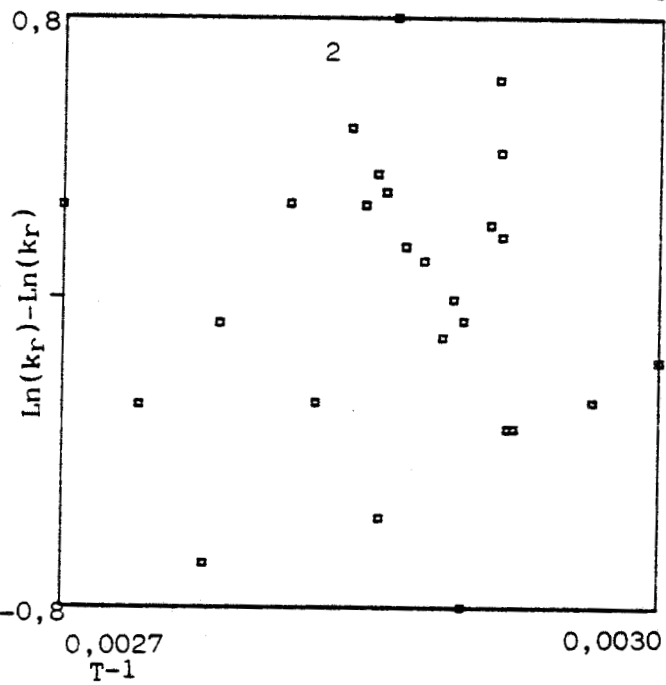
$$e(l) = e_1 \cdot \exp(\theta \cdot l) \quad (\text{IVB.46})$$

Si la répartition était uniforme, nous aurions l'épaisseur moyenne telle que :

Figure 35 :

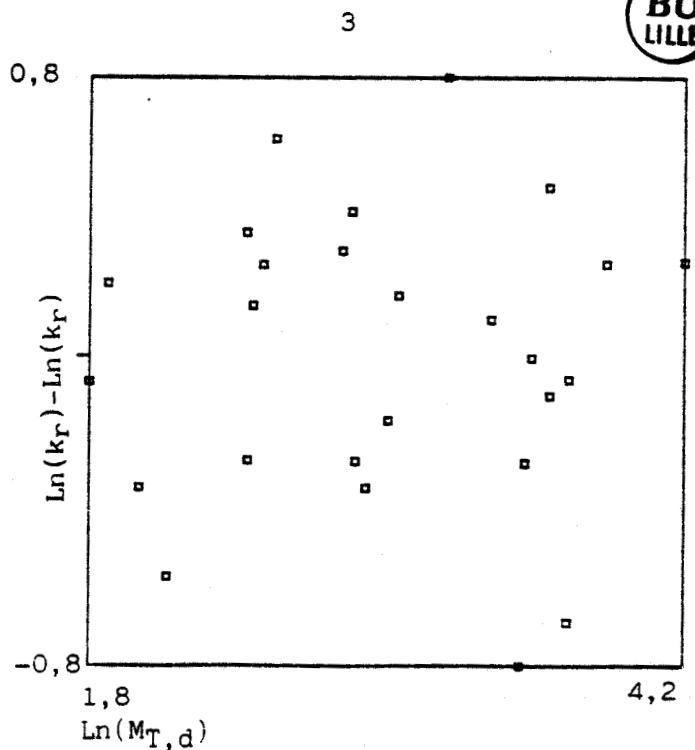
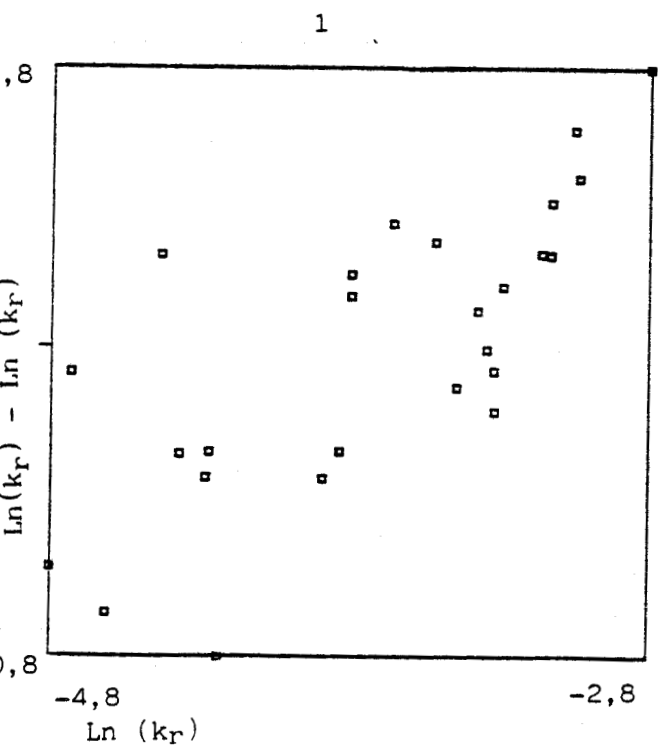
Etude de la proximité entre les valeurs de  $(\text{Ln } k_r)$  obtenues à partir du modèle et les valeurs  $(\text{Ln } k_r)$  calculées par régression linéaire multiple  $(T^{-1}, \text{Ln}(M_{T,d}))$

1. Evolution des résidus  $(\text{Ln } k_r - \text{Ln } k_r)$  en fonction de  $\text{Ln } k_r$
2. Evolution des résidus  $(\text{Ln } k_r - \text{Ln } k_r)$  en fonction de  $T$
3. Evolution des résidus  $(\text{Ln } k_r - \text{Ln } k_r)$  en fonction de  $\text{Ln } M_o$



$T$  : Température absolue

$M_{T,d}$  : masse initiale de dépôt à enlever





$$e_m = \frac{M_{T,d}}{\sigma_x \cdot l_T \cdot W} \quad (\text{IVB.47})$$

où  $\sigma_x$  est la masse volumique du dépôt initial ( $\text{kg}_x \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $M_{T,d}$  est la masse initiale de dépôt ( $\text{kg}_x$ ),  $l_T$  la longueur de l'échangeur (m) et  $W$  la largeur de l'échangeur (m).

Pour une masse  $M_{T,d}$  donnée, nous avons une surface d'encrassement égale à  $S_e$  telle que :

$$S_e = \frac{M_{T,d}}{\sigma_x \cdot W} \quad (\text{IVB.48})$$

Si la répartition est exponentielle, pour une masse donnée, l'aire sous la courbe reste la même et est telle que :

$$S_e = \int_0^{l_T} e(l) \cdot dl \quad (\text{IVB.49})$$

Par intégration, nous obtenons la valeur  $e_1$  de l'épaisseur à l'entrée de l'échangeur

$$e_1 = \frac{M_{T,d} \cdot \varnothing}{\sigma_x \cdot W \cdot (\exp(\varnothing \cdot l_T) - 1)} \quad (\text{IVB.50})$$

Nous définissons la longueur moyenne encrassée  $l_m$  comme le point de l'échangeur pour lequel l'aire encrassée est  $S_e/2$ .

Or, l'aire encrassée pour la longueur moyenne  $l_m$  s'exprime par :

$$\int_0^{l_m} e(l) \cdot dl$$

d'où

$$\frac{M_{T,d}}{2 \cdot \sigma_x \cdot W} = \int_0^{l_m} e(l) \cdot dl \quad (\text{IVB.51})$$

En intégrant l'équation 51, nous obtenons la longueur recherchée :

$$l_m = \frac{1}{\varnothing} \cdot \text{Ln}\left(\frac{\varnothing \cdot M_{T,d}}{2 \cdot \sigma_x \cdot W \cdot e_1} + 1\right) \quad (\text{IVB.52})$$

A partir des expressions de  $e_1$  et  $l_m$ , nous définissons l'épaisseur de dépôt dans

l'échangeur par :

$$e_m = e_1 \cdot \exp(\theta \cdot l_m) \quad (\text{IVB.53})$$

Pour tous nos essais, nous pouvons donc calculer une épaisseur moyenne de dépôt qui correspondrait à celle d'un réacteur de masse uniformément répartie.

Nous remarquons que l'expression de l'épaisseur moyenne ainsi définie est corrélée à la fois avec la masse et avec le taux de répartition.

Nous avons alors étudié la corrélation partielle existant entre la constante de réaction  $k_r$  et l'épaisseur moyenne  $e_m$  (en m). Cette étude est donnée à la figure 36. Nous constatons que la corrélation est hautement significative (test de nullité du coefficient de régression rejeté à 0,1 %). En utilisant dans la corrélation non pas simplement la masse initiale de dépôt mais l'épaisseur moyenne de dépôt, nous devons améliorer significativement la relation 45.

Nous avons donc étudié l'expression suivante :

$$\ln(k_r) = \ln(A_r) - \frac{E_r}{RT} + c_e \cdot e_m \quad (\text{IVB.54})$$

où  $c_e$  est la constante de proportionnalité ( $m^{-1}$ ).

L'étude de cette relation conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} A_r &= 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ kg}_x \cdot \text{kg}_{\text{OH}}^{-1} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ E_r &= -9,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{et } c_e &= 1927,4 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

Avec ces valeurs, l'expression 54 est significative à 0,1 %. Pour vérifier l'exactitude de cette relation, nous traçons sur la figure 37, les résidus en fonction de la valeur expérimentale. La répartition des points sur ce graphe est relativement uniforme. Le tracé des résidus en fonction de chacun des paramètres (figure 37) montrent également une répartition uniforme des points.

En conséquence, la relation 54 décrit assez bien le phénomène expérimental.

L'étude de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient de cette relation conduit aux conclusions suivantes :

- Le coefficient de la température est positif ce qui signifie que toute augmentation de la température provoquerait une diminution de la constante de réaction. En effet, une augmentation de la température de 10°C multiplie la constante de réaction par un facteur appelé  $Q_{10}$  égal à 0,6 pour une même épaisseur moyenne de dépôt.

		$\text{Ln}k_r$
établi sur 30 essais	$e_m$	0,58 **
	$T-1$	0,49 **
	significatif à 0,1 %	

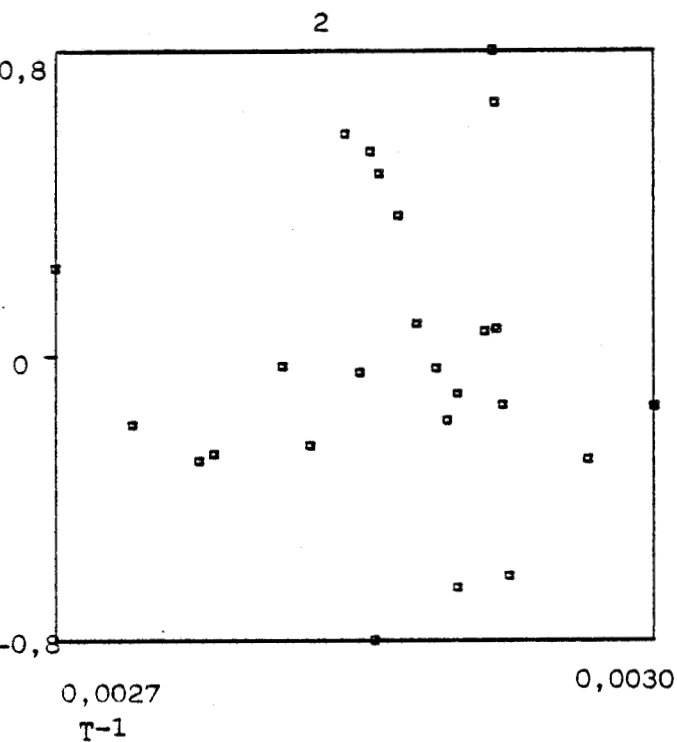


Figure 36 : Valeur et signification du coefficient de corrélation entre l'épaisseur moyenne de dépôt et la constante de réaction  $k_r$  et valeur et signification du coefficient de corrélation entre la température et cette constante.

Figure 37 :

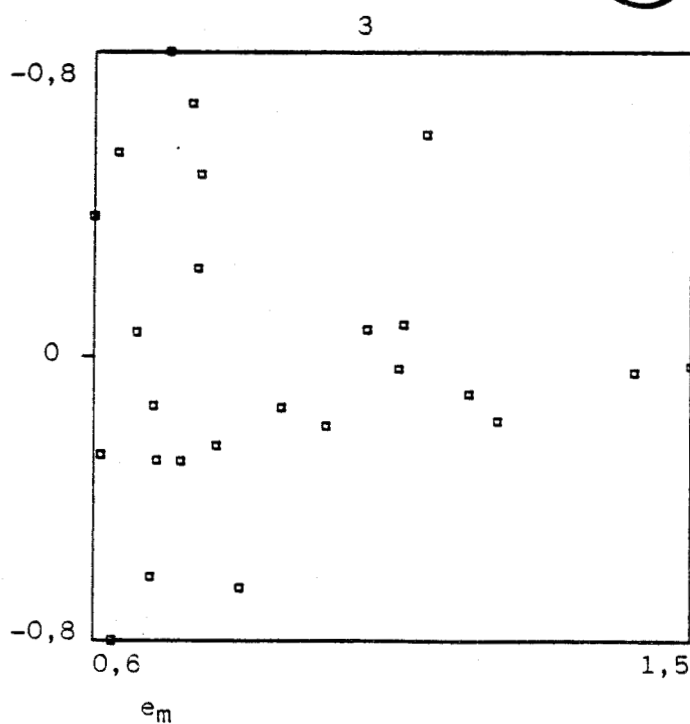
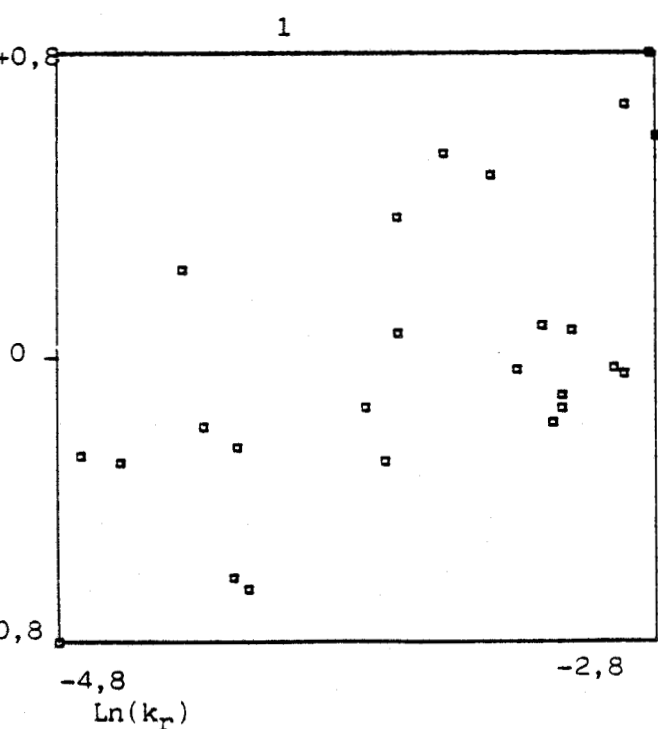
Etude de la proximité entre les valeurs de  $\text{Ln}(k_r)$  obtenues à partir du modèle et les valeurs  $\widehat{\text{Ln } k_r}$ , calculées par régression linéaire multiple ( $T^{-1}$ ;  $e_m$ )

1. Evolution des résidus ( $\text{Ln } k_r - \widehat{\text{Ln } k_r}$ ) en fonction de  $\text{Ln } k_r$
2. Evolution des résidus ( $\text{Ln } k_r - \widehat{\text{Ln } k_r}$ ) en fonction de  $T^{-1}$
3. Evolution des résidus ( $\text{Ln } k_r - \widehat{\text{Ln } k_r}$ ) en fonction de  $e_m$



$T$  : température absolue

$e_m$  : épaisseur moyenne



- La valeur de l'énergie d'activation obtenue à partir de l'équation 54 est égale à  $E_r = -9,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Elle est donc négative. Or il existe très peu de réactions chimiques ou physiques pour lesquelles l'énergie d'activation est négative. Les réactions les plus connues ayant de telles énergies d'activation sont celles d'adsorption chimique ou physique. Remarquons, toutefois, que dans la littérature aucun auteur n'a abouti à un résultat analogue. Nous devons donc considérer ce résultat avec beaucoup de réserves et étudier par d'autres moyens que ceux que nous avons utilisé la réaction de l'hydroxyde de sodium sur les dépôts de pasteurisation, en particulier en s'affranchissant de tous les aspects hydrodynamiques.

-Notons également que nous pouvons interpréter le facteur  $\exp(c_r \cdot e_m)$  comme le facteur correctif de l'épaisseur du front de réaction. En effet, nous pouvons écrire le front de réaction sous la forme :

$$e_x = c_x \cdot \exp(c_r \cdot e_m)$$

où  $c_x$  est une constante.

Toutefois ceci reste aussi à prouver par l'étude de la réaction.

-Pour obtenir une interprétation correcte de la constante  $k_r$ , nous avons dû la définir non seulement en fonction de la température mais également de l'épaisseur moyenne de dépôt initial  $e_m$ . Le coefficient de cette variable est positif. C'est-à-dire que toute élévation de l'épaisseur moyenne entraîne une augmentation de la constante de vitesse de la réaction. Pour une température constante de 348 K, une élévation de l'épaisseur moyenne de 0,0001 m à 0,0002 m provoque une accélération de la vitesse de réaction ; en effet, la constante de réaction est 1,2 fois plus forte lorsque l'épaisseur moyenne double.

Nous remarquons donc que l'effet de la température et celui de l'épaisseur moyenne sont opposés. Nous pouvons ainsi vérifier qu'une diminution de la température de 75°C à 65°C a le même effet qu'une augmentation de l'épaisseur moyenne de dépôt de 0,0001 m à 0,0003 m.

- Or l'épaisseur moyenne est à la fois une fonction de la masse initiale de dépôt et du taux de répartition. Nous devons donc rejeter l'hypothèse qui a été faite sur la réaction. Ce ne peut pas être une réaction de catalyse hétérogène qui, par définition est indépendante de la masse de dépôt initial.

L'interprétation physique de la constante cinétique de réaction est possible si nous admettons premièrement que ce n'est pas une réaction de catalyse hétérogène et deuxièmement que la réaction est une adsorption physique ou chimique. Mais cette interprétation doit être faite avec beaucoup de réserves, en effet, la réaction est parfaitement inconnue actuellement et nos résultats ne sont confirmés nulle part dans la littérature.

- Etude de la constante d'arrachement  $k_a$  :

L'étude de la corrélation partielle entre la masse initiale de dépôt et la constante d'arrachement montre que l'introduction de la masse comme nouvelle variable n'améliore pas la régression donnée par la relation d'Arrhénius.

Par contre, TABOREK et al. (1972) posaient la constante de vitesse d'arrachement comme une fonction de la température et d'un facteur appelé facteur de forme. Pour l'arrachement des dépôts de pasteurisation fragilisés par la réaction de l'hydroxyde de sodium, nous définissons ce facteur de forme comme une fonction du taux de répartition  $\phi$ . Nous avons donc étudié la corrélation partielle existant entre la constante d'arrachement  $k_a$  et le taux de répartition  $\phi$ . Cette étude est présentée à la figure 38. Notons également que la température et le taux de répartition sont des variables indépendantes. Nous constatons également que la corrélation existant entre la constante d'arrachement et le taux de répartition est hautement significative (rejet de l'hypothèse de nullité du coefficient de régression au risque de 0,1 %). En conséquence, l'introduction du taux de répartition comme nouvelle variable explicative doit améliorer sensiblement la régression donnée à partir de la loi d'Arrhénius.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la relation donnant la constante d'arrachement  $k_a$  en fonction de l'inverse de la température (T) et du taux de répartition ( $\phi$ ). Cette relation est symbolisée par :

$$\ln(k_a) = \ln(A_a) - \frac{E_a}{R.T} + c_a \cdot \phi \quad (\text{IVB.55})$$

où  $A_a$  est le facteur de fréquence de la loi d'Arrhénius,  $E_a$  l'énergie d'activation (cal.mol<sup>-1</sup>), R la constante des gaz parfaits (cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et  $c_a$  la constante de proportionnalité (m).

L'application de la relation 55 aux constantes d'arrachement obtenues pour nos expériences conduit aux valeurs numériques des constantes  $A_a$ ,  $E_a$  et  $c_a$  suivantes :

$$A_a = 3,9 \cdot 10^{19} \text{ kg}_{\text{OH}^-}^{-1} \text{ m s} ; E_a = 20,4 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$\text{et } c_a = 0,54 \text{ m}$$

L'expression 55 s'écrit alors :

$$\ln(k_a) = 22,1 - \frac{10211}{T} + 0,54 \cdot \phi \quad (\text{IVB.55b})$$

		$\text{Ln}k_a$	$T^{-1}$
sur 30 essais	$T^{-1}$	-77	
	$\emptyset$	0,41	0,06 <sup>NS</sup>
sur 30 essais	** significatif à 0,1 % NS significatif à 5 %		

Figure 38 : Valeur et signification du coefficient de corrélation entre le taux de colmatage ( $\emptyset$ ) et la constante d'arrachement et ceux du coefficient de corrélation existant avec la températureK



Cette relation (55b) est significative à mieux de 0,1 %, c'est-à-dire que l'hypothèse de nullité des deux coefficients ( $E_a/R$ ,  $c_a$ ) est rejetée avec un risque d'erreur de 0,1 %. Pour vérifier l'exactitude de cette relation, nous avons tracé sur la figure 39, les résidus en fonction des valeurs expérimentales de  $k_a$ . La répartition des points sur ce graphe est assez uniforme. Sur la figure 39, les résidus sont également portés en fonction de l'inverse de la température et du taux de répartition. Dans les deux cas, les points sont aussi uniformément répartis. En conséquence, l'influence de la température et celle du taux de colmatage suffisent à traduire correctement l'évolution de la constante d'arrachement.

L'étude de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient de cette relation conduit aux conclusions suivantes :

- Le coefficient de la température ( $E_a/R$ ) est fortement négatif. En conséquence, toute augmentation de la température provoque une forte augmentation de la constante d'arrachement pour un taux de répartition constant. En effet, nous constatons qu'une augmentation de 10°C de la température multiplie la vitesse d'arrachement par un facteur appelé  $Q_{10}$  égal à 2,3 pour un taux de répartition constant. L'énergie d'activation de l'arrachement étant de 20,4 kcal.mol<sup>-1</sup> correspondrait à la rupture des liaisons fragilisées par la réaction.

- Le coefficient du taux de répartition est légèrement positif et beaucoup moins important que celui de la température. En conséquence, une augmentation du taux de répartition provoque une augmentation de la constante d'arrachement plus faible qu'une variation de la température. Une augmentation de 1 m<sup>-1</sup> du taux de colmatage multiplie la vitesse d'arrachement par un facteur égal à 1,7.

- Rappelons que TABOREK et al. (1972) ont défini la constante d'arrachement donnée par KERN et SEATON (1959) comme le produit d'une fonction de la température et d'un facteur de forme caractéristique du dépôt à enlever. En posant, ce facteur de forme égal à  $\exp(0,54.\theta)$ , nous obtenons une expression de la constante d'arrachement analogue à celle de TABOREK et al. (1972).

- La définition ainsi obtenue n'est fonction que du facteur de forme caractérisant le dépôt et de la température. Par conséquent, la constante d'arrachement semble avoir une interprétation strictement physique.

- Nous pouvons constater qu'une augmentation de la température de 10°C a le même effet qu'une augmentation de 2,5 m<sup>-1</sup> du taux de répartition.

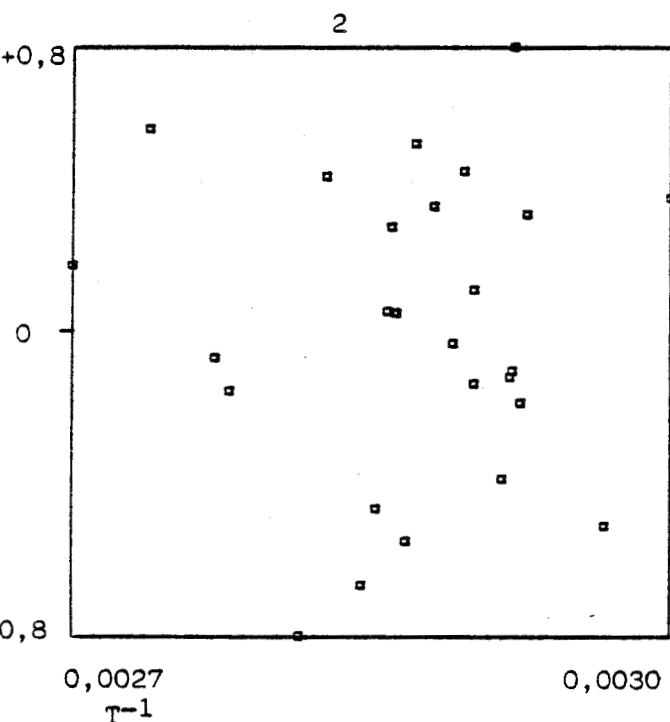
- Influence réelle de la température sur les deux constantes de vitesse :

Afin de vérifier l'influence de la température sur les deux constantes de vitesse, nous avons tracé les deux constantes en les corrigeant des différentes influences (sauf de celle de la température) en fonction de cette dernière.

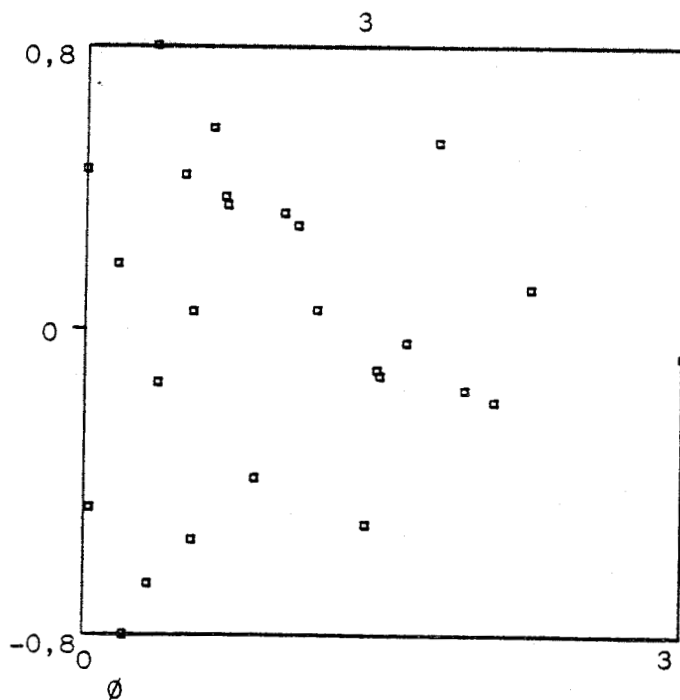
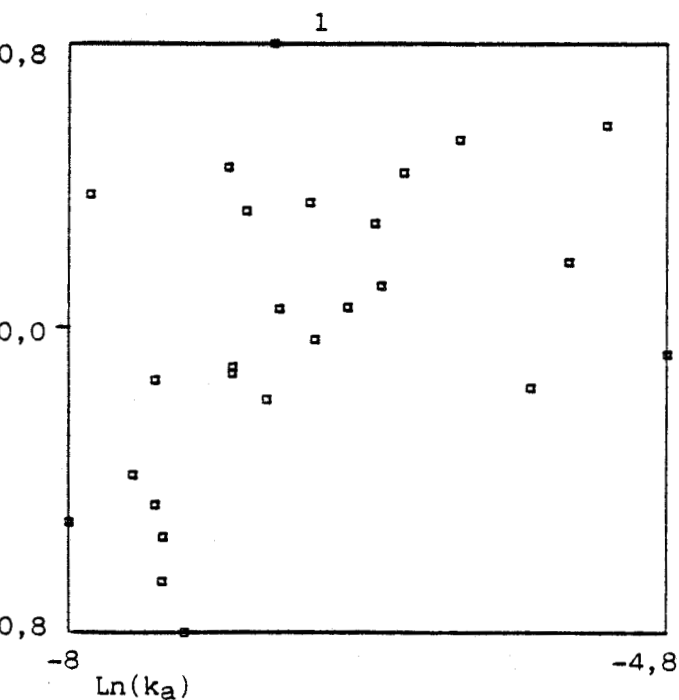


**Figure 39** : Etude de la proximité entre les valeurs de la constante d'arrachement obtenue par simulation du modèle et les valeurs calculées par régression linéaire multiple.

1. Evolution des résidus ( $\ln k_a - \widehat{\ln k_a}$ ) en fonction de  $\ln k_a$
2. Evolution des résidus ( $\ln k_a - \widehat{\ln k_a}$ ) en fonction de  $1/T$
3. Evolution des résidus ( $\ln k_a - \widehat{\ln k_a}$ ) en fonction de  $\emptyset$



$T$  : température en Kelvin  
 $\emptyset$  : taux de répartition ( $m^{-1}$ )



Sur la figure 40, le tracé du logarithme népérien de la constante d'arrachement corrigée de l'influence du taux de répartition  $\phi$  en fonction de l'inverse de la température ( $T^{-1}$ ) est linéaire de pente négative. La droite moyenne obtenue à partir de l'ensemble de ces points est la suivante :

$$\ln(k_m) - 0,54 \cdot \phi = 22,1 - 10\,213/T \quad (\text{IVB.56})$$

Nous retrouvons les valeurs obtenues avec la relation 55. Et la relation 56 est hautement significative (rejet de l'hypothèse de nullité du coefficient au risque de 0,1 %). La constante d'arrachement corrigée de l'influence du taux de répartition suit donc une loi d'Arrhénius dont l'énergie d'activation est positive.

De même, sur la figure 41, le tracé du logarithme népérien de la constante de réaction corrigée de l'influence de l'épaisseur moyenne de dépôt  $e_m$  en fonction de l'inverse de la température a également une allure linéaire mais de pente positive. La droite moyenne obtenue à partir des points expérimentaux corrigés est la suivante :

$$\ln(k_r) - 1927 \cdot e_m = -17,9 + 4802/T \quad (\text{IVB.57})$$

Nous trouvons les valeurs obtenues avec la relation 54. De plus, la relation 57 est hautement significative (rejet de l'hypothèse de nullité du coefficient de régression au risque de 0,1 %). La constante de réaction corrigée de l'influence de l'épaisseur moyenne suit une loi du type Arrhénius dont l'énergie d'activation est négative.

En résumé, à partir de la température et de l'épaisseur moyenne de dépôt, nous avons trouvé une relation traduisant correctement la constante de réaction obtenue à partir de l'expérience alors que la constante d'arrachement obtenue à partir du modèle mathématique utilisé est fonction de la température et du taux de répartition. Ces deux constantes ainsi explicitées admettent sous certaines réserves une interprétation physique.

## 5) Discussion des résultats

### a) Justification de la structure poreuse du dépôt :

Avant de discuter la signification physique des valeurs identifiées des deux constantes de vitesse, il est nécessaire de discuter la composition des dépôts et leurs structures. Rappelons que le dépôt de la section de chauffage est formé de 60 % de matières organiques et de 37 % de matières minérales alors que celui de la section de chambrage est constitué de 76 % de matières organiques et de 8 % de matières minérales. Ces résultats sont en accord avec ceux de LALANDE et al. (1984). Leurs conclusions sur la structure des dépôts sont alors applicables. Les études histochimiques et microscopiques de TISSIER et al. (1985) nous permettent de conclure que la structure des dépôts est spongieuse et poreuse. Dans la dénaturation thermique des protéines, seule la configuration tertiaire des protéines est changée. Ce changement permet en particulier de démasquer les

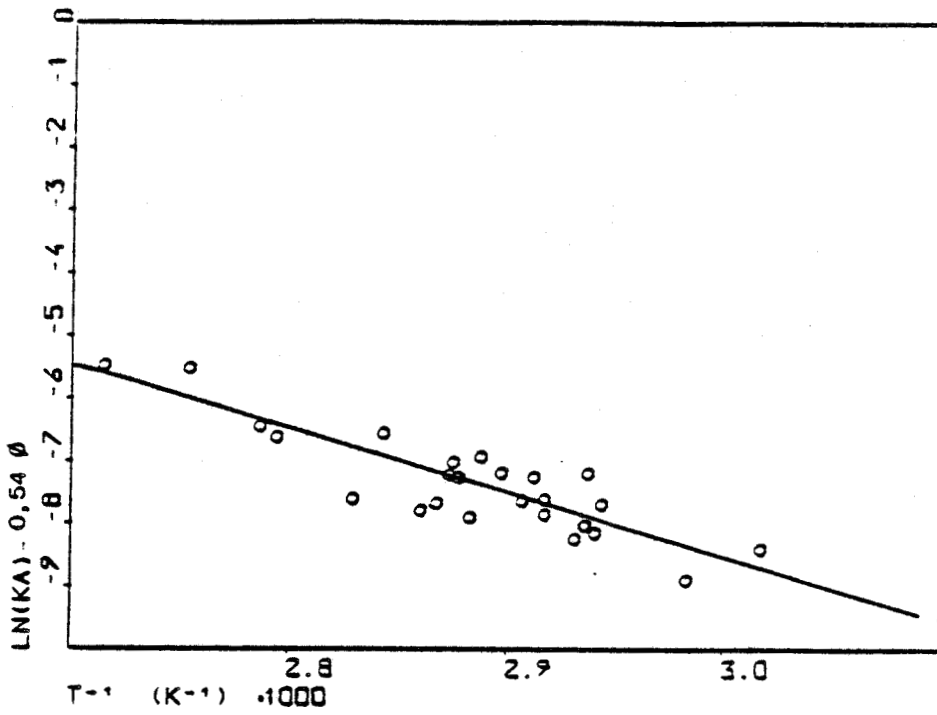


Figure 40 : Evolution du logarithme népérien de la constante d'arrachement ( $k_a$ ) corrigée de l'influence du taux de répartition ( $\phi$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $T$ )

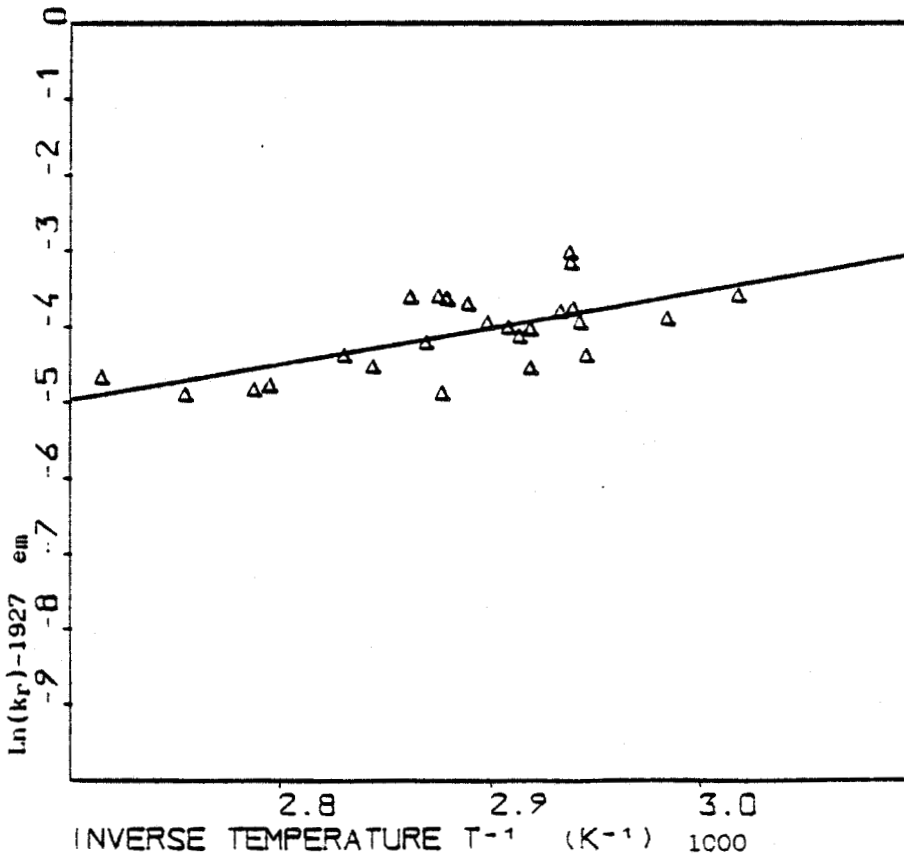


Figure 41 : Evolution du logarithme népérien de la constante de réaction ( $k_r$ ) corrigée de l'effet de l'épaisseur moyenne ( $e_m$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $T^{-1}$ )

liaisons S-H de la  $\beta$ -lactoglobuline, ceux-ci peuvent alors réagir avec les ponts disulfures d'autres molécules protéiques. Nos dépôts pourraient donc être constitués d'une trame protéique dans laquelle les matières minérales et les lipides seraient emprisonnés. Cette trame protéique pourrait résulter de la formation sous l'action de la chaleur de polymères de poids moléculaires élevés qui engloberaient les formes dénaturées des différentes molécules contenant les ponts disulfures. Les liaisons interprotéines du dépôt pourraient donc être des ponts disulfures aussi bien que des liaisons du type liaison hydrogène.

b) Aptitude du modèle réaction-arrachement à traduire le nettoyage de systèmes expérimentaux différents :

Rappelons que l'allure des courbes de nettoyage des tubulures étudiées par GALLOT-LAVALLEE et al. (1985) et celle des courbes de nettoyage des plaques du pasteurisateur sont sensiblement différents. En effet, si GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985) ont pu décrire les tubulures qu'ils ont étudiées comme des réacteurs différentiels, nous ne pouvons dans aucun cas considérer les systèmes étudiés comme de tels réacteurs.

En plus, de cette différence de surface, une autre différence importante est la répartition du dépôt au sein des systèmes encrassés. Alors que pour les plaques du pasteurisateur, l'épaisseur du dépôt varie de l'entrée à la sortie de chaque section étudiée, elle est uniforme radialement et longitudinalement pour une tubulure.

Nous nous proposons donc de simuler notre modèle avec les paramètres  $k_r$  et  $k_a$  donnés par les relations 56 et 57 dans le cas d'une répartition uniformément répartie pour un élément de plaques. Remarquons que notre modèle s'affranchit de la surface à nettoyer ; en effet, la surface encrassée est un paramètre pris en compte.

Nous nous proposons donc de montrer que malgré l'influence négative de la température sur la réaction (1<sup>re</sup> étape de notre modèle), l'influence globale des conditions physico-chimiques est correctement simulée. Pour cela, nous avons simulé notre modèle avec les expressions des constantes de vitesse obtenues pour un système différentiel dans le cas où une seule des conditions varie.

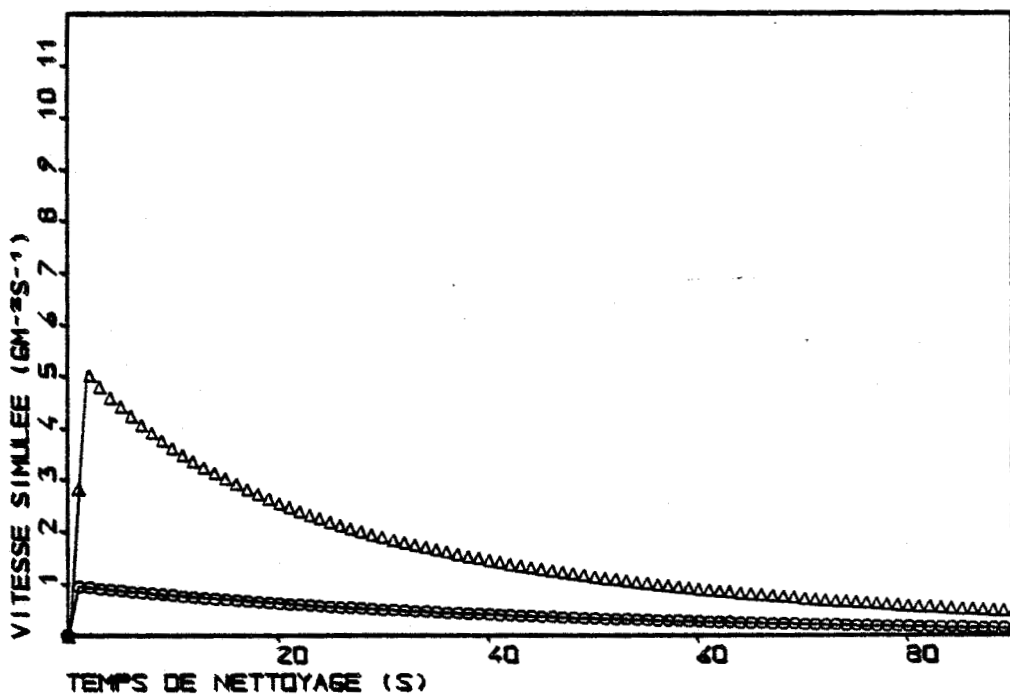
- Influence de la masse à nettoyer sur la vitesse de nettoyage :

Sur la figure 42, nous avons porté, pour deux masses différentes ( $45 \text{ g.m}^{-2}$  et  $170 \text{ g.m}^{-2}$ ) et des conditions expérimentales de  $400 \text{ l.h}^{-1}$ ,  $75^\circ\text{C}$  et 2 % en poids, les vitesses de nettoyage de l'échangeur élémentaire uniformément encrassé. Nous remarquons que les deux courbes ont les mêmes allures. La vitesse nulle au temps initial croît jusqu'à un maximum pour lequel il n'y a plus de dépôt dans l'état initial, puis elle décroît pour redevenir nulle. La cassure observée au maximum est due à une discontinuité dans l'écriture du modèle réaction-arrachement. Plus la masse est importante plus la vitesse maximale pour des conditions identiques est élevée. En effet, pour une masse initiale de  $170 \text{ g.m}^{-2}$ , la vitesse maximale est

Figure 42 : Evolution de la vitesse de nettoyage simulée à partir du modèle réaction-arrachement pour un réacteur différentiel en fonction de la masse de dépôt initial à nettoyer lorsque les conditions sont celles de référence ( $400 \text{ l.h}^{-1}$  ;  $C : 2 \%$  en poids)

O : masse de  $45 \text{ g m}^{-2}$

$\Delta$  : masse de  $170 \text{ g m}^{-2}$



égale à  $5 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  alors que pour une masse initiale de  $45 \text{ g.m}^{-2}$ , la vitesse maximale est égale à  $1 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Nous observons donc les mêmes caractéristiques que GALLOT-LAVALLEE (1982).

- Influence de la température sur la vitesse de nettoyage :

Pour une masse initiale de  $44 \text{ g.m}^{-2}$  et des conditions de débit et de concentration constantes ( $400 \text{ l.h}^{-1}$ , 2 % en poids), l'influence de la température est étudiée. Sur la figure 43, nous avons étudié l'influence de la température sur la vitesse de nettoyage. Plus la température est faible, plus le maximum est faible et également plus la phase de décroissance est lente. Les mêmes observations sont faites pour une masse de  $170 \text{ m.g}^{-2}$  (figure 44). Ceci confirme également les résultats expérimentaux, c'est-à-dire que plus la température est élevée, plus le nettoyage est rapide.

- Influence du débit sur la vitesse de nettoyage :

Les conditions de température et de concentration sont maintenues respectivement égales à  $75^\circ\text{C}$  et à 2 % en poids. Pour une masse égale à  $44 \text{ g.m}^{-2}$ , l'influence du débit sur la vitesse de nettoyage globale est donnée à la figure 45. Nous remarquons que plus le débit est faible, plus la vitesse maximale est faible et plus la phase de décroissance est lente. Mais l'influence du débit est plus faible que celle de la température ; en effet, la vitesse maximale atteint pour un fort débit ( $600 \text{ l h}^{-1}$ ) est inférieure à celle obtenue pour une forte température ( $90^\circ\text{C}$ ). Les mêmes constatations sont faites lorsque la masse initiale est de  $170 \text{ g m}^{-2}$  et les autres conditions restant les mêmes (figure 46). Les résultats confirment les observations expérimentales, c'est-à-dire que l'augmentation du débit améliore le nettoyage mais moins fortement que l'augmentation de la température.

- Influence de la concentration sur la vitesse de nettoyage :

Lorsque la température et le débit sont maintenus respectivement à  $75^\circ\text{C}$  et à  $400 \text{ l.h}^{-1}$ , pour une masse de dépôt initial de  $170 \text{ g.m}^{-2}$ , l'augmentation de la concentration de 0,5 % à 4 % améliore légèrement la vitesse de nettoyage. En effet, les vitesses maximales atteintes sont légèrement plus élevées et les décroissances plus rapides lorsque la concentration est plus forte. Le temps pour atteindre le maximum est d'autant plus faible que la concentration est forte (figure 47). Notons également que l'influence de la concentration est nettement plus faible que celle du débit. Ceci confirme également les observations expérimentales.

En résumé, la simulation du modèle en fonction des conditions de nettoyage d'un échangeur élémentaire confirme les observations qui ont été faites par GALLOT-LAVALLEE (1982) sur des tubulures. Une augmentation de la température améliore le nettoyage plus qu'une élévation du débit, elle-même améliorant la vitesse de nettoyage plus qu'une augmentation de la concentration.

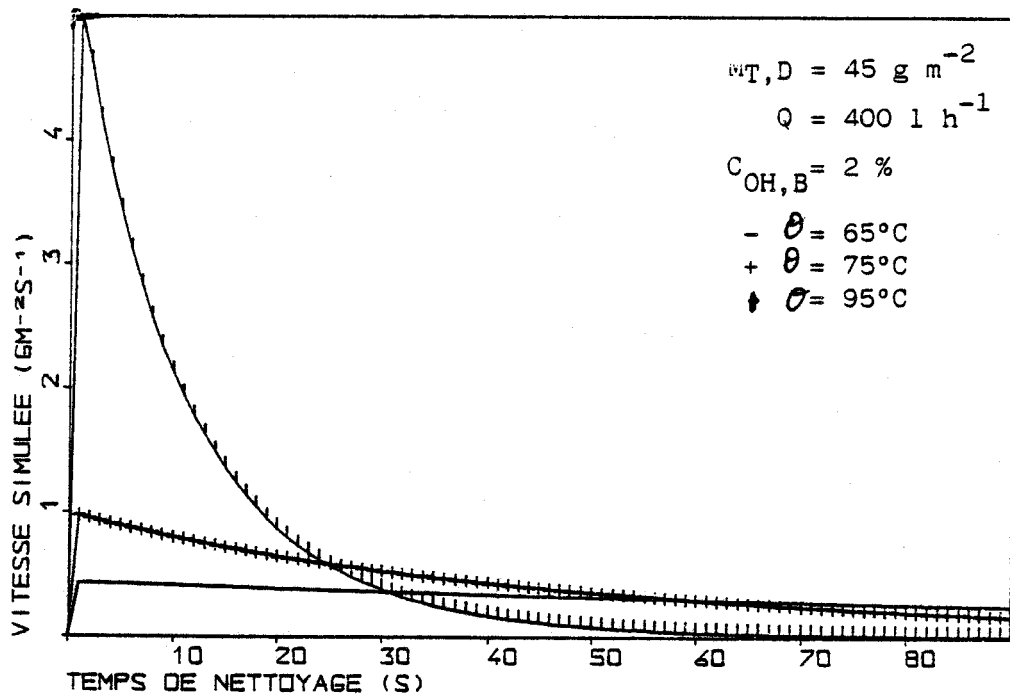


Figure 43 : Evolution de la vitesse de nettoyage simulée avec les constantes de vitesse de réaction et d'arrachement obtenues à partir des expressions d'Arrhénius corrigées en fonction de la température.

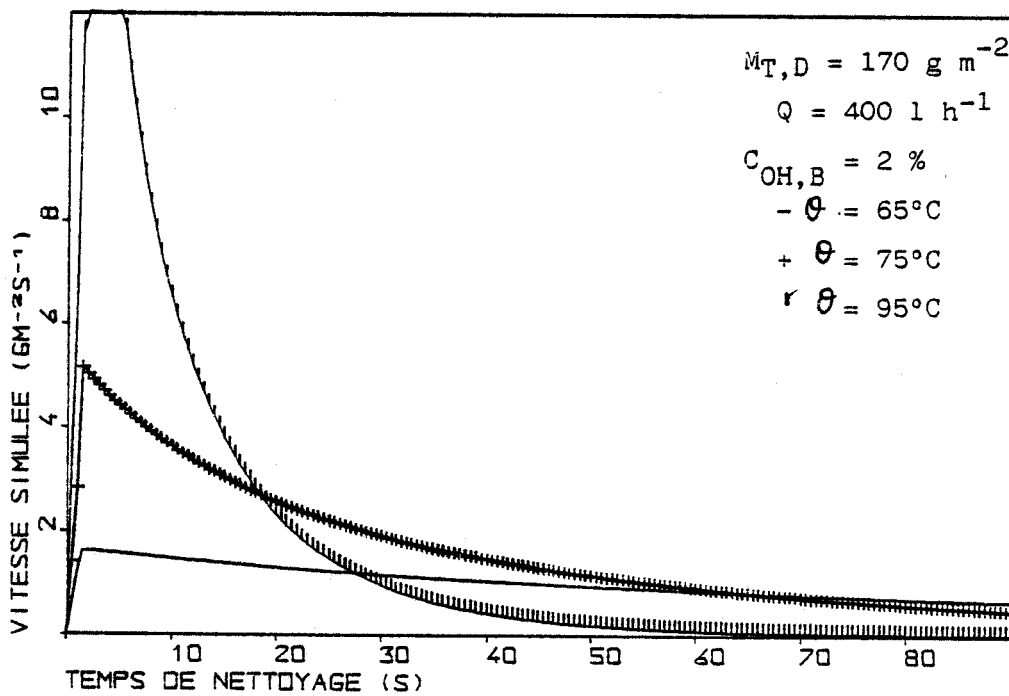


Figure 44 : Evolution de la vitesse de nettoyage simulée avec les constantes de vitesse de réaction et d'arrachement obtenues à partir des expressions d'Arrhénius corrigées en fonction de la température.

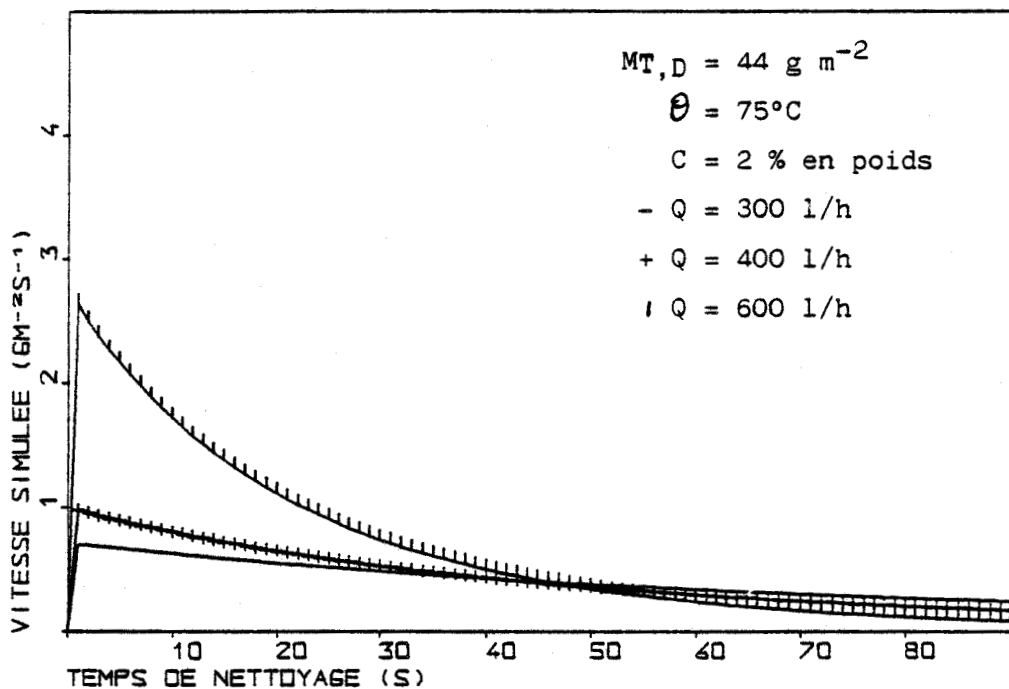


Figure 45 : Evolution de la vitesse simulée avec les constantes de vitesse de réaction et d'arrachement obtenues à partir des expressions d'Arrhénius corrigées en fonction du débit de nettoyage utilisé pour un réacteur différentiel de masse encrassante égale à  $44 \text{ g m}^{-2}$

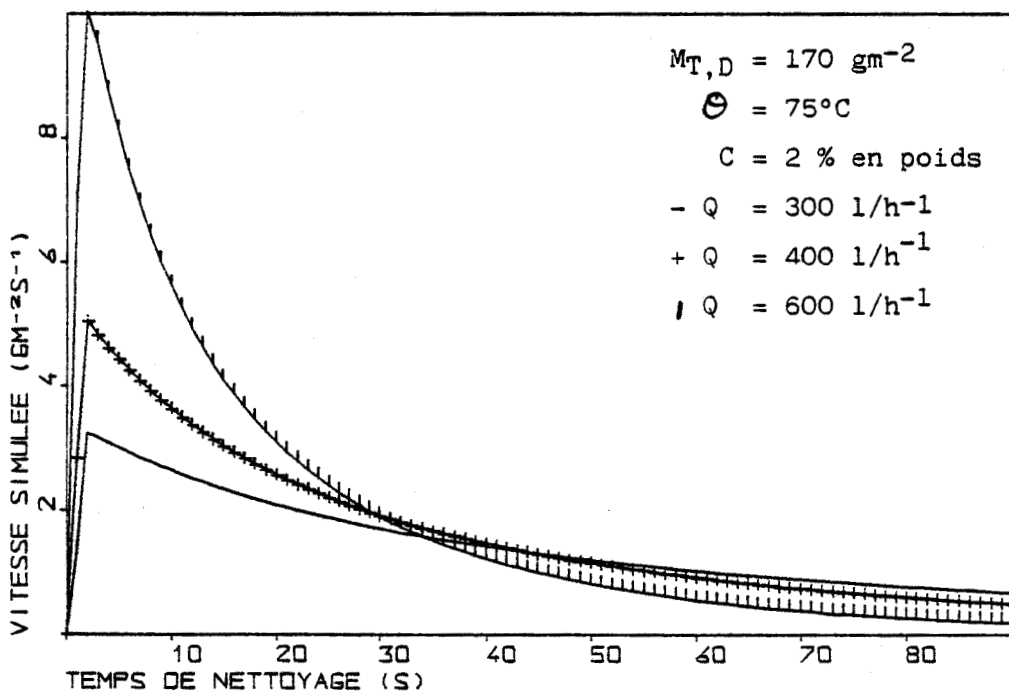
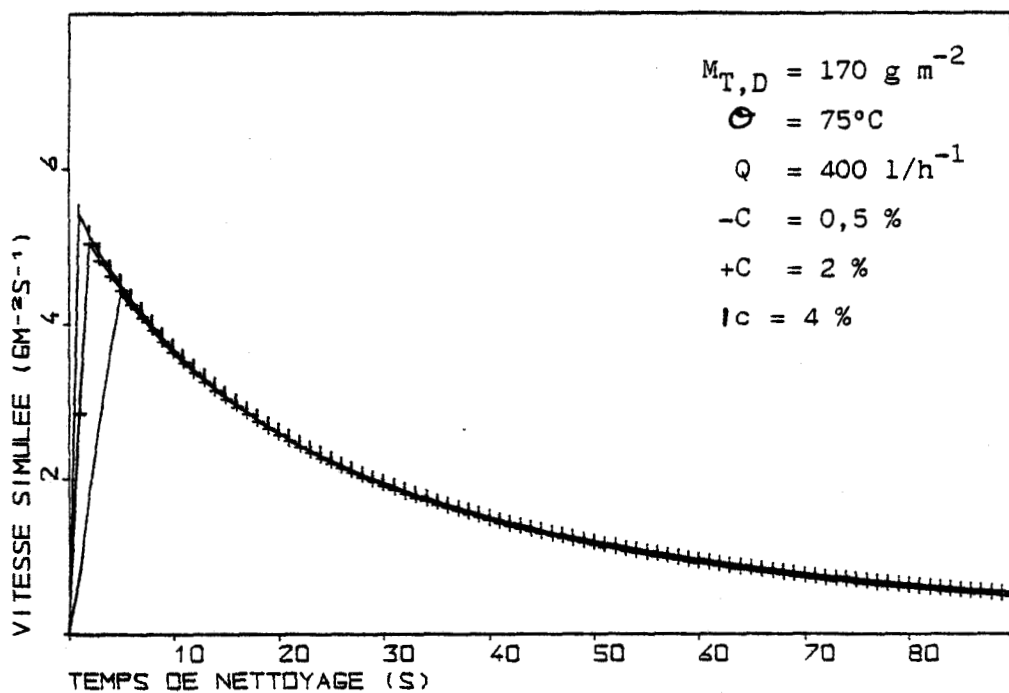


Figure 46 : Evolution de la vitesse simulée avec les constantes de vitesse de réaction et d'arrachement obtenues à partir des expressions d'Arrhénius corrigées en fonction du débit de nettoyage utilisé pour un réacteur différentiel de masse encrassante égale à  $170 \text{ g m}^{-2}$



Figure 47 : Evolution de la vitesse simulée avec les constantes de vitesse de réaction et d'arrachement obtenues à partir des expressions d'Arrhénius corrigées en fonction de la concentration utilisée pour un réacteur différentiel de masse encrassante égale à  $170 \text{ g m}^{-2}$



c) Etude de la concentration en ion hydroxyle à l'interface réactionnelle en fonction des conditions expérimentales :

Lorsque la température ou le débit ne sont pas constants (figure 48), la concentration à l'interface réactionnelle varie de la même façon ; elle atteint très vite la valeur de la concentration de la solution alcaline. Ceci signifie que la diffusion est très rapide. Ceci vérifie l'hypothèse qui a été faite, c'est-à-dire que la diffusion de l'hydroxyde de sodium était presque instantanée.

Par contre, lorsque la température et le débit sont respectivement égaux à 75°C et 400 l.h<sup>-1</sup>, la concentration en OH<sup>-</sup> à l'interface réactionnelle a des allures différentes selon la concentration de la solution détergente (figure 49). Lorsque les concentrations sont fortes (> 2 % en poids), la concentration à l'interface croît rapidement jusqu'à la valeur de la concentration de nettoyage. Mais lorsque la concentration de la solution est voisine de 0,5 % (figure 49), nous constatons qu'après une phase de montée rapide la concentration à l'interface présente une phase de ralentissement avant d'atteindre sa valeur maximale. Cette phase de ralentissement nous l'expliquons par un effet de limitation. La quantité d'ions hydroxydes consommée n'est pas compensée par celle ayant diffusé à travers la couche de dépôt intermédiaire, parce que la concentration dans le coeur turbulent de la solution est trop faible. La diffusion interne devient alors de plus en plus limitante parce que l'épaisseur de composé intermédiaire augmente.

En résumé, la diffusion de l'ion hydroxyle est très rapide et la quantité d'ions diffusant est en général très nettement supérieure à celle consommée par la réaction.

d) Etude des constantes de vitesse d'ordre 0 et d'ordre 1 du modèle empirique de GALLOT-LAVALLEE (1982) :

Rappelons que dans le schéma réactionnel empirique de GALLOT-LAVALLEE (1982) décrit au paragraphe IVA.5β, la vitesse de nettoyage augmente jusqu'à un maximum pour le temps  $t_1$ , qui correspond au temps pour lequel il n'y a plus de dépôt à l'état initial dans le réacteur différentiel. A partir de cet instant, la vitesse de nettoyage décroît exponentiellement. En outre la vitesse d'apparition du composé dans la solution présente une discontinuité pour le temps  $t_1$ . Puisqu'à ce temps, il n'y a plus de dépôt initial, GALLOT-LAVALLEE (1982) définit la constante de vitesse d'ordre 0 comme le rapport :

$$k_0 = M_{T,d} / (S \cdot t_1)$$

où  $M_{T,d}$  est la masse totale de dépôt à nettoyer, S la surface du réacteur.

En traçant le logarithme népérien de la vitesse, GALLOT-LAVALLEE (1982) définit la constante d'ordre 1 ( $k_1$ ) comme la pente de la partie linéaire.

Nous appliquons les mêmes calculs à notre cas. Nous traçons donc le logarithme de la vitesse simulée à partir des expressions obtenues par le modèle réaction-arrachement. Un exemple de ce tracé est présenté à la figure 50. Nous remarquons qu'au maximum, il existe aussi une cassure ( $t_1$ ) pour lequel il n'y a

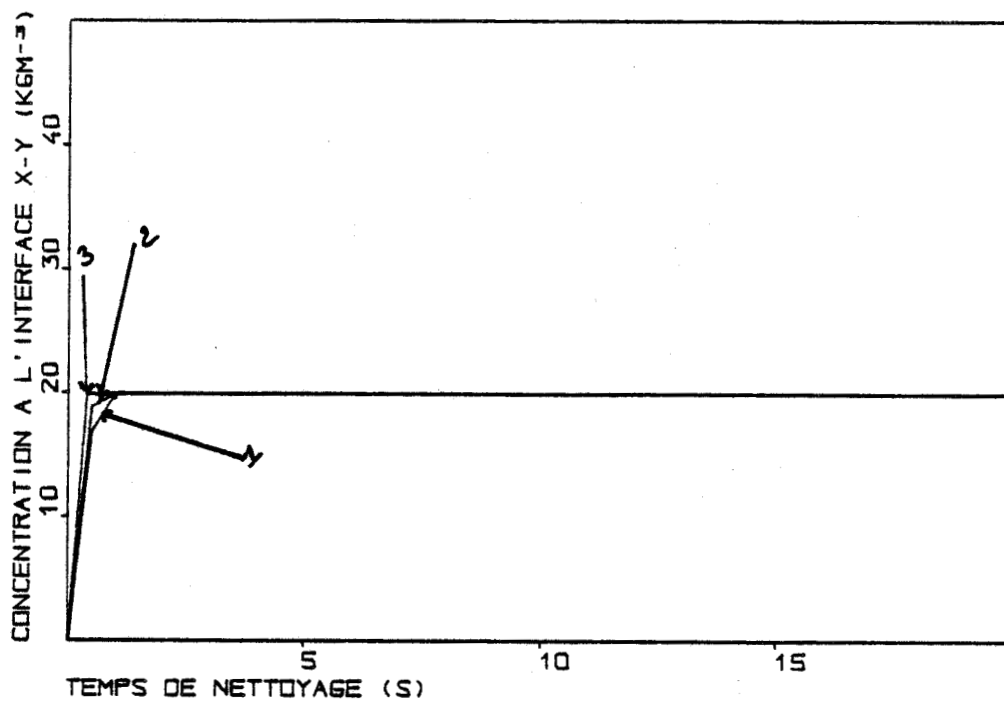


Figure 48 : Evolution de la concentration à l'interface réactionnelle X-Y lorsque la température varie

$Q = 400 \text{ l h}^{-1}$  ;  $C_{\text{OH,B}} = 2 \%$  en poids ;  $M_{\text{T,d}} = 44 \text{ g m}^{-2}$

1 :  $\theta = 60^\circ\text{C}$  ; 2 :  $\theta = 75^\circ\text{C}$  ; 3 :  $\theta = 95^\circ\text{C}$

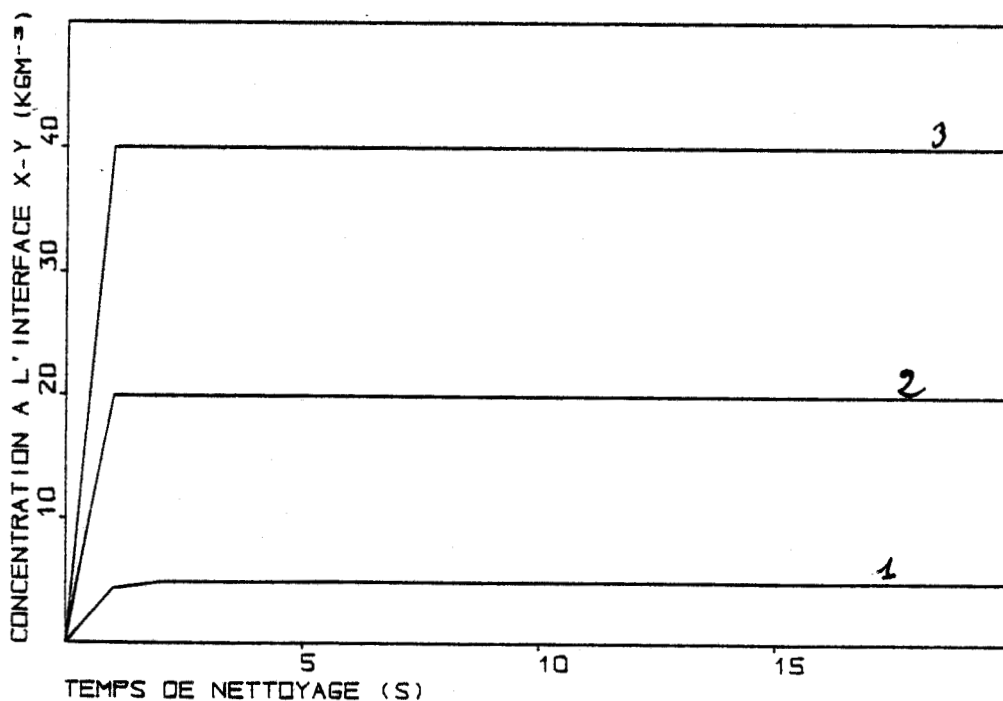


Figure 49 : Evolution de la concentration à l'interface réactionnelle X-Y lorsque la concentration de la solution de nettoyage varie

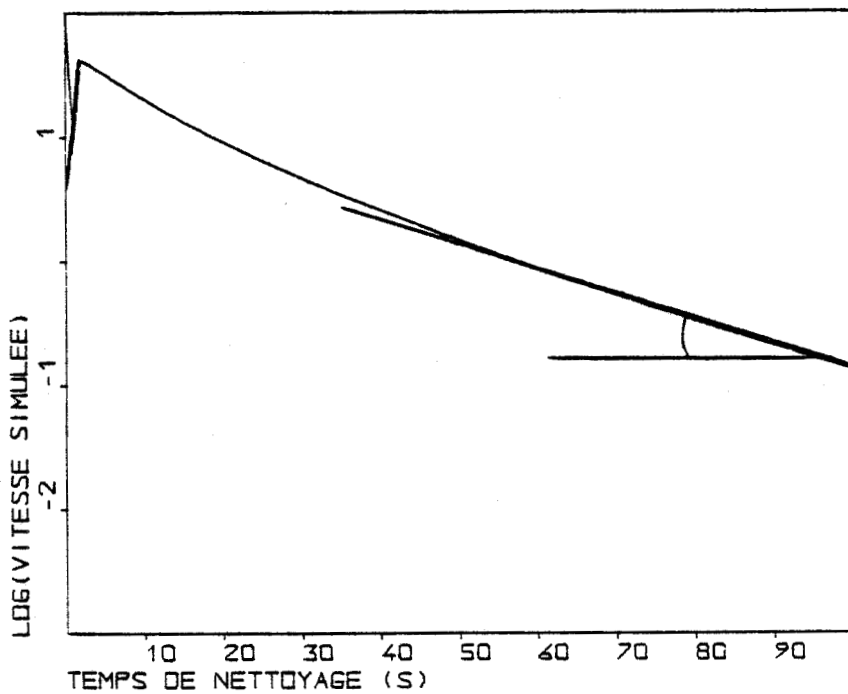
$\theta = 75^\circ\text{C}$  ,  $Q = 400 \text{ l h}^{-1}$  ;  $M_{\text{T,D}} = 44 \text{ g m}^{-2}$

1 :  $C_{\text{OH,B}} = 0,5 \%$  en poids ; 2 :  $C_{\text{OH,B}} = 2 \%$  en poids

3 :  $C_{\text{OH,B}} = 4 \%$  en poids

Figure 50 : Tracé du logarithme de la vitesse de nettoyage simulée à partir des expressions des constantes obtenues par le modèle réaction-arrachement dans le cas d'un réacteur différentiel.

$M_{T,d} = 44 \text{ g.m}^{-2}$  ;  $\theta : 75^\circ\text{C}$  ;  $C_{OH,B} = 2\%$  en poids ;  $Q = 400 \text{ l/h}^{-1}$



plus de dépôt initial. De plus, nous constatons que la partie linéaire ne commence pas directement après le point de cassure. Nous pouvons cependant déterminer la pente de la phase linéaire et nous la posons égale à  $k_1$ .

Les résultats sont présentés dans les tableaux 20A et 20B.

Nous constatons que les constantes de vitesse d'ordre 0 sont augmentées (respectivement multipliées par 1,4, 1,2 et 1,1) lorsque la température, le débit et la concentration passent de 75 °C à 95 °C, de 400 l.h<sup>-1</sup> à 600 l.h<sup>-1</sup> et de 2 % à 4 % en poids. Et elles diminuent (respectivement multipliées par 0,7, 0,8 et 0,9) lorsque la température, le débit et la concentration passe de 75 °C à 60 °C, de 400 l.h<sup>-1</sup> à 300 l.h<sup>-1</sup> et de 2 % à 0,5 % en poids.

Nous constatons également que la constante de vitesse d'ordre 1 sont augmentées (respectivement multipliées par 4,0, 2,0 et 1) lorsque la température, le débit et la concentration passent de 75 °C à 95 °C, de 400 l.h<sup>-1</sup> à 600 l.h<sup>-1</sup> et de 2 % à 4 % en poids. Et elles sont diminuées (respectivement multipliées par 0,4, 0,6 et 1) lorsque la température, le débit et la concentration passent de 75 °C à 60 °C, de 400 l.h<sup>-1</sup> à 300 l.h<sup>-1</sup> et de 2 % à 0,5 % en poids.

En étudiant l'influence de la température, nous déterminons le facteur multiplicatif  $Q_{1,0}$ . Il est égal à 1,3 pour  $k_0$  et à 2,1 pour  $k_1$ . Or GALLOT-LAVALLEE (1982) obtenait pour  $k_0$  comme pour  $k_1$  un facteur  $Q_{1,0}$  égal à 1,6. Nous obtenons donc des valeurs tout à fait comparables.

Toutefois si la constante d'ordre 1 et celle d'arrachement évoluent de façon pratiquement identiques, ce n'est pas du tout le cas pour la constante d'ordre 0 et celle de réaction. Or ces deux constantes mesurent de deux façons indirectes et différentes la réaction de l'hydroxyde de sodium avec le dépôt. Toutefois si la constante de réaction est fonction ni de la concentration ni du débit, la constante d'ordre 0 intègre ces deux paramètres. En fait, il faudrait pour connaître la relation de ces deux constantes étudier par d'autres moyens la réaction entre le dépôt et l'ion hydroxyle, en particulier en s'affranchissant de tous les aspects hydrodynamiques.

En conclusion, la résolution du système différentiel obtenu en supposant un modèle de deux réactions en série, la première étant la réaction proprement dite entre le dépôt et l'hydroxyde de sodium et la seconde étant l'arrachement de la couche supérieure du dépôt ayant réagi, permet à tout instant de calculer la vitesse d'enlèvement du dépôt. Cette vitesse est définie comme étant la vitesse d'apparition du composé en suspension dans le coeur turbulent de la solution. Cette résolution permet également de définir à tout instant les quantités de dépôt initial, intermédiaire et final existantes, la concentration en OH<sup>-</sup> à l'interface réactionnelle. A partir de l'ensemble de nos essais, nous avons pu obtenir une constante de vitesse de réaction et une autre d'arrachement. Sous certaines réserves, ces deux constantes peuvent être explicitées en fonction des paramètres

M <sub>T,d</sub> = 45 gm <sup>-2</sup>					
"point" du plan d'expérience	t <sub>1</sub> ; s	k <sub>0</sub> ,gm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> ; s <sup>-1</sup>	influence par rapport aux conditions de référence	
				pour k <sub>0</sub>	pour k <sub>1</sub>
R	0,6	74,1	0,019	1	1
T-	0,8	55,5	0,007	0,7	0,4
T+	0,4	111,1	0,083	1,5	4,4
V-	0,8	55,5	0,012	0,7	0,6
V+	0,5	88,9	0,041	1,2	2,2
C-	0,7	63,5	0,018	0,9	0,9
C+	0,5	88,9	0,021	1,2	1,1

M <sub>T,d</sub> = 170 gm <sup>-2</sup>					
"point" du plan d'expérience	t <sub>1</sub> ; s	k <sub>0</sub> ,gm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> ; s <sup>-1</sup>	influence par rapport aux conditions de référence	
				pour k <sub>0</sub>	pour k <sub>1</sub>
R	1,4	120,6	0,024	1	1
T-	2,0	84,4	0,010	0,7	0,4
T+	1,0	168,9	0,082	1,4	3,4
V-	1,7	99,3	0,017	0,6	0,7
V+	1,2	140,7	0,042	1,2	1,8
C-	1,6	105,6	0,023	0,9	1,0
C+	1,3	129,9	0,025	1,2	1,0



**TABLEAU 20** : tableau récapitulatif des calculs des constantes d'ordre 0 et 1 du modèle empirique de GALLOT-LAVALLÉE (1982).

t<sub>1</sub>, temps pour lequel il n'y a plus de dépôt initial  
k<sub>0</sub>, constante de vitesse d'ordre 0; k<sub>1</sub>, constante de vitesse d'ordre 1  
R, "point" de référence (400 l.h<sup>-1</sup>, 75 °C, 2 % en poids)  
T+, T-, "points" haut et bas de température (95 et 60 °C)  
V+, V-, "points" haut et bas de débit (600 et 300 l.h<sup>-1</sup>)  
C+, C-, "points" haut et bas de concentration (4 et 0,5 % en poids).

variables d'un essai à l'autre. La simulation du modèle avec les expressions des deux constantes permet de montrer les influences globales des conditions physico-chimiques. Nous trouvons alors que l'augmentation des paramètres favorise le nettoyage, bien qu'ils n'ont pas tous la même influence. Ainsi, la température est plus influente que le débit, lui-même plus influent que la concentration en soude. Ceci est parfaitement en accord avec toutes les observations expérimentales faites pour le nettoyage des plaques de pasteurisation.

C O N C L U S I O N

=====



Notre étude sur le nettoyage des dépôts obtenus lors des pasteurisations et des stérilisations semi-industrielles de lait a abordé deux aspects différents. Nous avons d'abord étudié les effets de chaque solution détergente (alcaline ou acide) sur les dépôts en fonction de la nature et de la composition de ces derniers. Ensuite, nous avons modélisé plus théoriquement le nettoyage des pasteurisateurs en proposant un modèle composé de deux étapes en série permettant de simuler les vitesses d'enlèvement des dépôts par une solution d'hydroxyde de sodium.

Pour réaliser l'étude expérimentale du nettoyage, nous avons analysé à l'aide de méthodes classiques les différents constituants des dépôts enlevés par chaque solution et nous avons comparé les résultats ainsi obtenus avec les quantités initialement à enlever. Par contre, pour réaliser l'étude cinétique de nettoyage dans des conditions de température et de vitesse de passage comparables à celles mises en oeuvre dans l'industrie laitière, nous avons utilisé le capteur optique breveté par LALANDE et al. (1979) et décrit par GALLOT-LAVALLEE (1982). Ce capteur s'intègre parfaitement au processus de nettoyage et mesure le trouble créé par l'action de la solution détergente sur les dépôts, ce qui permet à partir d'un étalonnage adéquat de mesurer en continu et en temps réel la vitesse d'élimination du dépôt.

#### - Etude expérimentale du nettoyage

Cette étude a porté sur l'efficacité respective des solutions détergentes (hydroxyde de sodium et acide nitrique) utilisées lors du nettoyage des dépôts solides formés pendant la pasteurisation ou la stérilisation à Ultra Haute Température (U.H.T.) de 2 à 6 m<sup>3</sup> de lait entier, cru, de grand mélange. Ces procédés de traitement thermique du lait sont effectués dans des échangeurs de chaleur à plaques par chauffage indirect de taille pilote.

Pour le pasteurisateur, la température standard de nettoyage est de 75°C et correspond aux températures utilisées pour les nettoyages industriels qu'ils soient intermédiaires ou finals. L'influence des conditions physico-chimiques (température, débit et concentration en détergent) sur l'efficacité du nettoyage a été étudiée.

Pour le stérilisateur U.H.T., la température de nettoyage standard utilisée est de 90°C et correspond industriellement à des nettoyages finals qui précèdent tout arrêt de la production. Les résultats obtenus sont donc à appliquer avec réserve au cas des nettoyages intermédiaires qui mettent en oeuvre des températures voisines de 140°C. Néanmoins, quelques essais à hautes températures (140°C) ou à débit augmenté ont été réalisés. Leurs résultats donnent une tendance.

- Dans le cas de la section de chauffage du pasteurisateur qui porte le lait à sa température de pasteurisation, le dépôt constitué d'environ 50 % de matières organiques et de 50 % de matières minérales est totalement enlevé par la solution d'hydroxyde de sodium et ce quelque soit les conditions de nettoyage utilisées. Toutefois, lorsque la température, le débit de passage et la concentration sont les

plus élevés, le nettoyage est nettement accéléré. Donc ces trois paramètres influencent favorablement le nettoyage.

- Dans le cas du chambreur du pasteurisateur, le dépôt composé d'environ 80 % de matières organiques et de 20 % de matières minérales, est également parfaitement éliminé par le nettoyage alcalin. Les conditions physico-chimiques ont la même influence sur le nettoyage que dans le cas de la section de chauffage.

- Dans le cas de la section de préchauffage du stérilisateur qui porte le lait de 80°C à 120°C, le dépôt constitué d'environ 60 % de matières organiques et de 40 % de matières minérales est enlevé en totalité par une procédure de nettoyage incluant l'utilisation des deux solutions détergentes l'une alcaline et l'autre acide, et ce quelque soit leur ordre de passage. Cependant, la procédure de nettoyage de type "acide-alcalin" est significativement plus rapide que celle de type "alcalin-acide". En outre, il semble que pour un nettoyage "acide-alcalin", une augmentation de la température ou de la concentration en détergent favorise le nettoyage alors qu'une vitesse de passage élevée le défavorise. De plus un essai à haute température (140°C) a permis de donner les conclusions suivantes : tout le dépôt est éliminé par la solution utilisée en premier mais si celle-ci est la solution acide, la durée utile de nettoyage est plus faible. Pour les nettoyages finals (90°C), le nettoyage alcalin enlève toujours la totalité des protéines, mais si il est effectué en premier, il enlève aussi environ la moitié des minéraux, l'autre moitié étant éliminée par la solution acide. Cette constatation nous a permis de proposer des hypothèses sur la structure des dépôts.

- Dans le cas de la section de chauffage du stérilisateur U.H.T., qui porte le lait jusqu'à sa température de stérilisation, le dépôt est constitué d'environ 80 % de minéraux et d'environ 20 % de matières organiques. Seules la procédure de nettoyage final utilisant le détergent acide en premier est totalement satisfaisante. En effet dans l'autre cas, le nettoyage alcalin entraîne un gonflement irréversible du dépôt dont l'élimination par l'autre solution s'avère très difficile. En parallèle au démontage de l'appareil, nous avons observé un gel translucide protéique aux points de contact des plaques, indiquant que cette procédure alcalin-acide n'a pas permis un nettoyage total. Notons que lors d'un essai à 140°C (nettoyage intermédiaire), ce phénomène n'est pas apparu ; en effet, lors du démontage, l'appareil s'est avéré parfaitement propre et l'ensemble des matières organiques a été éliminé par la solution alcaline. Mais la procédure intermédiaire acide-alcalin est tout de même nettement plus rapide. En outre, il semblerait qu'une vitesse de passage et une température élevées accélèrent les nettoyages finals.

D'un point de vue industriel, nous pouvons conseiller lors des nettoyages intermédiaires et finals des pasteurisateurs d'utiliser seulement un nettoyage partiel alcalin. Bien que le nettoyage alcalin enlève tous les dépôts, un nettoyage acide peut se justifier pour éliminer les traces minérales (carbonate de calcium) qui peuvent encore être présentes après un rinçage de la solution alcaline avec de l'eau relativement dure. Mais ces traces n'ont aucune influence sur les performances thermiques des appareils.

Nous pouvons également conseiller lors des nettoyages complets des stérilisateur U.H.T. à plaques de passer la solution acide avant celle d'hydroxyde de sodium. Cette procédure conduit à un nettoyage plus rapide. Un nettoyage alcalin seul est à déconseiller à 90°C. En effet, s'il agit efficacement dans le tronçon de préchauffage, il provoque un gonflement néfaste des dépôts sans les éliminer totalement dans le tronçon de chauffage. Pour les nettoyages intermédiaires, un nettoyage partiel à l'acide à 140°C et à forte concentration d'acide (4 %) se révèle très efficace sur tous les tronçons et très rapide. Un nettoyage complet reste toutefois possible. Dans la mesure où sur une installation industrielle tous les nettoyages sont complets, l'intérêt d'un nettoyage final à 90°C reste à démontrer. Personnellement, nous n'en voyons pas l'intérêt.

Par ailleurs, sur la base de la méthode développée au paragraphe III.2. du chapitre II, notre laboratoire a mis au point un capteur industriel d'encrassement indiquant à chaque instant le taux de colmatage moyen de l'échangeur. Son utilisation permet d'apprécier, sans démontage du stérilisateur, son degré de propreté. Un tel capteur pourrait permettre de mieux adapter les temps de nettoyage à la fois à la taille du stérilisateur et aux impératifs technico-économiques imposés par les normes de propreté actuellement en vigueur. Il est actuellement en cours de commercialisation par la société française SERES (Aix-en-Provence).

#### - Etude du modèle réaction-arrachement

De même, une meilleure connaissance du nettoyage passe par une meilleure connaissance des mécanismes physiques mis en jeu. Pour cela, nous nous sommes proposés d'écrire un modèle physique donnant les cinétiques de nettoyage en fonction des conditions physico-chimiques utilisées. Les auteurs s'accordent, en général, pour écrire les modèles d'élimination des dépôts de lait par un modèle prenant en compte plusieurs réactions en série (HARPER, 1972 ; GALLOT-LAVALLEE, 1982). Toutefois, le seul modèle du phénomène de nettoyage de dépôts obtenus lors de pasteurisations semi-industrielles de lait tentant d'interpréter le sens physico-chimique de chaque étape est celui de GALLOT-LAVALLEE et LALANDE (1985). Rappelons que ce modèle est composé d'une première étape représentant la réaction entre le dépôt et l'hydroxyde de sodium suivi d'une étape d'élimination des produits de réaction par le transfert des matières créées dans le fluide en circulation. Or le mécanisme qui décrit cette seconde étape limitante est très constable. En effet, la définition de la concentration à l'interface entre phases que les auteurs ont adopté varie non seulement avec les conditions physiques mais aussi avec la masse initiale à nettoyer. A partir de ce modèle nous avons postulé comme seconde réaction limitante, un mécanisme d'arrachement décrit par la relation de KERN et SEATON (1959). Un modèle réaction-arrachement, d'une part décrit correctement les courbes cinétiques expérimentales obtenues à partir des acquisitions optiques et d'autre part prend en compte l'aspect "répartition des dépôts sur la surface". A partir de l'identification numérique de ce modèle à l'expérience, nous avons obtenu les conclusions suivantes. La constante de vitesse d'arrachement est définie en fonction des conditions physiques du nettoyage. Par rapport à la température, elle suit une loi d'Arrhénius dont l'énergie d'activation est voisine de 20 kcal.mol<sup>-1</sup>. La constante de vitesse de réaction de la première étape suit par rapport à la

température une loi d'Arrhénius dont l'énergie d'activation est négative ( $-10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). En outre, cette constante est fonction (avec une faible valeur, mais significative) de l'épaisseur moyenne de dépôt, laissant supposer que l'hypothèse de réaction hétérogène postulée dans le modèle n'est pas complètement vraie. On peut traduire cette conclusion avec l'image suivante : le front de réaction ne serait pas d'épaisseur constante mais fonction de l'épaisseur totale des dépôts à nettoyer.

En outre, une simulation de l'influence de la température, de la concentration et de la vitesse de passage a été faite à partir de ce modèle. Ces trois paramètres influencent favorablement le nettoyage global. Ils influencent les vitesses de chaque étape avec un poids en très bon accord avec les résultats de LALANDE et al. (1984).

Toutefois, si la connaissance des conditions expérimentales pour lesquelles le temps de nettoyage d'une masse de dépôt donnée est minimum présente un grand intérêt, c'est davantage le coût économique de ce nettoyage qui intéresse l'application industrielle. Ce problème complexe doit être abordé par l'optimisation technico-économique de l'opération de nettoyage. Les solutions de ce problème passent obligatoirement par la définition d'un modèle physique représentatif du phénomène et qui prend en compte l'influence des principaux paramètres physico-chimiques. Notre modèle du phénomène peut servir de base à une telle étude.

Il est également indispensable de vérifier que le modèle "physique" proposé représente de façon satisfaisante la réaction entre le dépôt et l'hydroxyde de sodium. L'étude de la réaction entre le dépôt et l'ion hydroxyle, en s'affranchissant de tous les aspects hydrodynamiques constitue un de nos objectifs futurs.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- ARNOLD (R.G.) et MAXCY (R.B.) 1970. Evaluating circulation cleaning by analysis of soil depletion from surfaces. J. Dairy Res., 53, 1540-1544.
- BALGNOLD (R.A.) 1941. The physics of Wind Blown sands and desert dunes. Methwen, London.
- BARTLETT (J.W.) 1968. Theory of corrosion product generation, dispersion, and activation processes. BNWL-676, UC-80, Reactor Technology. Batelle Rapport.
- BEAL (S.K.) 1970. Deposition of particles in turbulent flow on channel or pipe walls. Nuc. Sci. and eng., 40, 1-10.
- BEAL (S.K.) 1973. Coolant technology. J. Trans. Amer. Nuc. Soc., 17, 163.
- BEAL (S.K.) 1978. Correlations for the sticking probability and erosion of particles. J. Aerosol Sci., 9, 455-461.
- BOURNE (M.C.) 1962. Studies of physio-chemical relationships between the films and hard surfaces. Ph. D. thesis Université de Californie, Davis.
- BOURNE (M.C.), JENNINGS (W.G.) 1962. Some physico-chemical relationships in cleaning hard surfaces. Food Tech., 15, 495-499.
- BOURNE (M.C.), JENNINGS (W.G.) 1963a. Kinetic studies of detergency. I. Analysis of cleaning curves. J. Am. Oil Chem. Soc., 40, 517-523.
- BOURNE (M.C.), JENNINGS (W.G.) 1963b. Existence of two soil species in detergency investigations. Nature, 197, March, 1003-1004.
- BURRIL (K.A.) 1977a. Corrosion product transport in water cooled nuclear reactors. Can. J. Chem. Eng., 55, 54-61.
- BURRIL (K.A.) 1977b. A possible mechanism for corrosion product transport and radiation field growth in a pressurized water reactor primary circuit. Nuclear technol., 36, 85-92.
- BURTON (H.) 1966. A comparaisn between a hot-wire apparatus and a plate heat exchanger for determining the sensibility of milk to deposit formation. J. Dairy Res., 33, 317-324.
- CAILLEZ (F.), PAGES (J.P.) 1976. Introduction à l'analyse des données. Smash, PARIS, 332-333.
- CAVELL (A.J.) 1965. The colorimetric determination of phosphorus in plants materials. J. Sci. Food Agric., 6, 479-480.

- CHARLESWORTH (D.H.) 1970. The deposition of corrosion products in boiling water systems. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 66, 21-30.
- CLEAVER (J.W.), YATES (B.) 1973. Mechanism of detachment of colloidal particules from a flat substrate in a turbulent flow. J. of Colloid and Interface Sci., 44, 3, 464-474.
- CLEAVER (J.W.), YATES (B.) 1975. A sublayer model for the deposition of particles from a turbulent flow. Chem. Eng. Sci., 30, 983-992.
- CLEAVER (J.W.), YATES (B.) 1976. The effect of re-entrainment on particle deposition. Chem. eng. Sci., 31, 147-151.
- COHRAN (W.G.), COX (G.M.) 1957. Experimental design. WILEY. New-York. Chap. 8A.
- CORINO (E.R.), BRODKEY (R.S.) 1969. A worial investigation of the wall region in turbulent flow. J. of Fluid Mech., 37, 1, 1-30.
- CORRIEU (G.) 1979. Brevet n° 79/17099.
- CORRIEU (G.), LALANDE (M.), FERRET (R.) 1980. New monitoring equipment for the control and automation of milk pasteurization plants. Food Process Engineering, ed. by P. Linko, Y. Malkki, J. Olkku and J. Larinkari, Applied Science Publishers, 1, 419-423.
- CORRIEU (G.) 1981. State of the art of cleaning surfaces. Fundamentals and Applications of Surface Phenomena associated with fouling and cleaning in food processing. Eds. Hallstrom (B.), Lund (D.B.), Tragardh (C.H.), Lund University, SWEDEN, 90-114.
- DELSALL (J.L.) 1944. Nouveau procédé d'extraction des lipides du serum par le methylal. Bull. Soc. Chim. Biol., 26, 99-105.
- DUCOULOMBIER (A.) 1975. Nettoyage et désinfection dans les industries alimentaires. Séries synthèses bibliographiques n° 8. APRIA.
- EPSTEIN (N.) 1978. Fouling of heat exchangers. Eds. Sommerscales (E.F.S.), Knudsen (J.G.) 701-734.
- FAGE (A), TOWNEND (H.C.H.) 1932. An examination of turbulent flow with an ultramicroscope. Proc. Roy. Soc. series, A 135, 656-677.
- GALLOT-LAVALLEE (T.) 1982. Contribution à l'étude de la cinétique du nettoyage des pasteurisateurs de lait. Thèse de Docteur-Ingénieur. ENSIA-MASSY.

- GALLOT-LAVALLEE (T.), LALANDE (M.), CORRIEU (G.) 1982. An optical method to study the kinetics of cleaning milk deposits by sodium hydroxyde. J. Food Eng., 5, 131-143.
- GALLOT-LAVALLEE (T.), LALANDE (M.), CORRIEU (G.) 1984. Cleaning kinetics modelling of holding tubes fouled during milk pasteurization. J. Food Process Eng. 7, 123-142.
- GALLOT-LAVALLEE (T.), LALANDE (M.) 1985. A mechanistic approach of pasteurized milk deposit cleaning. 3e conférence on Fouling and Cleaning in Food Processing -MADISON-USA-Juillet 1985.
- GORNALL (A.G.), BARDAWILL (G.), DAVID (N.M.) 1949. Détermination des protéines par la méthode du BIURET. J. Biol. Chem. ,177, 751-752.
- GUTMAN (R.G.) 1978. The design of membrane separation plant. The Chemical Engineer, 510-523.
- HARPER (W.J.) 1972. Sanitation in dairy food plants. Food sanitation by GOTHIE (R.K.), ed. The Avi. Pub. Co. Inc., Wesport, C.T., 130-160.
- HARRIS (J.C.), SATANEK (J.) 1961. Removal of radiolagged protein and stearic acid soil from glass. J. Amer. Oil Chem. Soc., 38, 169-176.
- HELAINE (E.) 1977. Dosage d'ammoniaque dans le lait par électrode spécifique. Ind. Alimen. Agri., 6, 581-588.
- ITO (R.), SATO (M.), SUZUKI (M.) 1967. Formation of milk deposits on heat exchanger surfaces in U.H.T. plants and pasteurizing plants. Dairy Sci. Abstract, 4092-4094
- JENNINGS (W.G.) 1957. Circulating cleaning. J. Dairy Sci., 40, 1471-1479.
- JENNINGS (W.G.) 1959a. Circulating cleaning. II. Effects of entrained air. J. Dairy Sci., 42, 476-479.
- JENNINGS (W.G.) 1959b. Circulation cleaning. III. The kinetics of a simple detergent system. J. Dairy Sci., 42, 1763-1771.
- JENNINGS (W.G.) 1963. An interpretative review of detergency for the food technologist. Food Technol., 17, 7, 53-59.
- JENNINGS (W.G.) 1965. Theory and pactice of hard surface cleaning. Adv. Food Res., 14, 325-405.



- KERN (D.Q.), SEATON (R.E.) 1959a. Surface fouling. How to calculate limits. Chem. Eng. Progress, 55, 6, 71-73.
- KERN (D.Q.), SEATON (R.E.) 1959b. A theoretical analysis of thermal surface fouling. Brit. Chem. Eng., 4, 258-262.
- KERN (D.Q.) 1966. Heat exchanger design for fouling service. Chem. Eng. Progress, 62, 7, 51-56.
- KIM (H.T.), KLINE (S.J.), REYNOLDS (W.C.) 1971. The production of turbulence near a smooth wall in a turbulent boundary layer. J. Fluid Mech., 50, 1, 133-160.
- KLINE (S.J.), REYNOLDS (W.C.), SCHRAUF (F.A.), RUNSTADLER (P.W.) 1967. The structure of turbulent boundary layers. J. Fluid Mech., 30, 4, 741-773.
- KLING (W.), LANGE (H.) 1955. Theory of the washing process. J. Amer. Oil Soc., 37, 30-32.
- KOS (D.D.), TAO (L.C.) 1969. Effects of polyfluorocarbon coatings on scaling in evaporators with continuous feed  $\text{CaSO}_4$  solutions. Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 3, 306-319.
- KULKARNI (S.M.), MAXCY (R.B.), ARNOLD (R.G.) 1975. Evaluation of soil deposition and removal processes : an interpretative review. J. Dairy Sci., 58, 12, 1922-1936.
- LALANDE (M.), CORRIEU (G.), GALLOT-LAVALLEE (T.) 1981. Etude des cinétiques d'encrassement et de nettoyage d'un pasteurisateur de lait à plaques. Compte-rendu de fin d'étude D.G.R.S.T. n° 79 7 0375.
- LALANDE (M.), CORRIEU (G.), 1979. Brevet n° 79/09969.
- LALANDE (M.), GALLOT-LAVALLEE (T.), CORRIEU (G.) 1984. Chemical reaction and mass transfer associated with cleaning of heat exchange surfaces fouled by milk deposits. Engineering and Food, Ed. McKenna, Els. Appl. Sci. Pub., 1, 59-68.
- LALANDE (M.), TISSIER (J.P.), CORRIEU (G.) 1984. Fouling of a plate heat exchanger used in milk ultra high temperature sterilization. J. of Dairy Res., 51, 557-568.
- LENGES (J.) 1979. Les principes de nettoyage, de la désinfection et du rinçage dans l'industrie biochimique : parties I et II. XXIème cycle de perfectionnement en génie chimique, Bruxelles, 75-121.
- LENGES (J.) 1982. Etude des coefficients de diffusion d'agents de surface et de la cinétique de micellisation d'un colorant. Thèse de Docteur-es-Sciences, Bruxelles.

- LESIEUR (R.) , MELIK (N.), 1985. Laits de consommation. Ed. Luquet (F.M.) Laits et produits laitiers 2. Transformation et Technologie. Ed. Lavoisier Tec. et Doc. 3-16, Paris.
- LEVENSPIEL (O.), 1972. Chemical reaction engineering. Second edition. Ed. J. WILEY, New-York, page 6.
- LONCIN (M.) 1977. Modelling in cleaning, disinfection and rinsing. Symposium of Orenas.
- LONCIN (M.), MERSON (R.L.) 1979. Food Engineering. Ed. Acad. Press 309-319.
- LUQUET (F.M.) 1985. Laits et Produits Laitiers. Les laits de la mamelle à la laiterie. Tome 1. Ed. Lavoisier Tech. et Doc., 1, 424 p.
- LYSTER (R.L.J.) 1965. The composition of milk deposits in a ultra high temperature plant. J. Dairy Res., 32, 203-208.
- MASCORINI (L.A.), FISH (B.R.) 1964. Direct observation of particle re  
entrainment. Proc. Symp. surface contamination, Gothenburg.
- MASUROVSKY (F.B.), JORDAN (W.K.) 1960. Studies on the removal of staphylococcus  
sureus from milk contact surfaces by ultrasonic cleaning methods. J. Dairy Sci.,  
43, 1545-1550.
- MEETOR (V.V.), KRGYZZHANOWH (R.E.), TCHOODNOVSKAYA (I.T.), PAVLOF (I.S.),  
KONOPELKS (I.N.), STERN (Z.I.). Heat exchangers session. 6th Int. Heat Transfer  
Conf., Toronto, Août 1978.
- MORRISON (W.R.B.), BULLOCK (K.J.), KRONAWER (R.E.) 1971. Experimental evidence of  
waves in the sublayer. J. Fluid Mech., 47, 639-656.
- MORSE (R.W.), KNUDSEN (J.G.) 1977. Effect of alkalinity on the scaling of  
simulated cooling tower water. Can. J. Chem. Eng., 55, 272-278.
- NELDER (J.A.), MEAD (R.) 1965. A simplex method for function minimization.  
Computer J., 7, 308-318.
- PALEN (J.W.), WESTWATER (J.W.) 1966. Heat transfer and fouling rates during pool  
boiling of calcium ocilfate solutions. Chem. Engng. Progress Symposium series, 62,  
64, 77-86.
- PERERA (W.G.), RAFIQUE (K.) 1976. CaSO4 deposit structure. The Chemical engineer,  
feb., 107-110.
- PERRY (R.H.), CHILTON (J.) 1973. Chemical Engineers' Handbook. Fifth edition, ed.  
Mc GRAW-HILL, inc NEW-YORK.

- PFLUG (I.J.), HEDRICK (T.I.), KAUDMANN (O.W.), KEPPELER (R.A.), PHEIL (C.G.) 1960. Studies on the deposition and removal of radioactivity soil. J. Milk Food Tech., 24, 390-396.
- RANKIM (B.H.), ADAMSON (W.L.) 1973. Scale formation as related to evaporator surface conditions. Desalination, 13, 63-87.
- RAO (K.N.), NARASIHMA (R.), NARAYANAN (M.A.B.) 1972. The "busting" phenomena in a turbulent boundary layer. J. Fluid Mech., 48, 2, 339-352.
- ROHSENOW (W.M.), HARTNETT (J.P.) 1973. Handbook of heat transfer. Chap. 7. Ed. Mc GRAW-HILL.
- RARITY (B.S.H.) 1969. A theory of the propagation of internal gravity waves of finite amplitude. J. Fluid Mech., 39, 3, 497-509.
- SEHMEL (G.A.) 1971. Particle diffusivities and deposition velocities over a horizontal smooth surface. J. of Colloid and Interface Sci., 37,14, 891-906.
- SCHLUSSLER (H.J.) 1970. Zur Reinigungsfester Oberflächen in der Lebensmittelindustrie. Milchwissenschaft, 25, 3, 133-149.
- SCHLUSSLER (H.J.) 1976. Zur Kinetic von Reinigungsworgängen an fester Oberflächen. Brauwissenschaft, 29, 9, 263-268.
- TABOREK (J.), AOKI (T.), RITTER (R.B.), PALEN (J.W.), KNUDSEN (J.G.) 1972a. Fouling : the major unresolved problem in heat transfer. Chem. Eng. Progress, 68, 2, 59-67.
- TABOREK (J.), AOKI (T.), RITTER (R.B.), PALEN (J.W.), KNUDSEN (J.G.) 1972b. Predictive methods for fouling behavior. Chem. Eng. Progress, 68, 7, 69-78.
- THOM (R.) 1970. Über die Struktur des Milchsatzes in Plattenerhitzen. Milchwissenschaft, 25, 519-528.
- TISSIER (J.P.), GALEOTTI (M.A.), LALANDE (M.) 1985. Experimental and analytical study of milk deposits formation on heated stainless steel surfaces. 3<sup>o</sup> Int. Conférence on Fouling and Cleaning in food Proceedind. MADISON. U.S.A. Juillet .
- TRAGARDH (C.H.) VON BOCKELMANN (I.) 1980. Mechanical cleaning effect and pressure drop of air waterflow in horizontal glass tubes. J. Food Proc. Eng., 3, 77-82.
- VISSER (J.) 1970. Measurement of the force of adhesion between submicron carbon-black particles and a cellulose film in aqueous solutions. J. of Colloid and Interface Sci., 34, 1, 26-31.

- WALLACE (J.M.), ECKELMAN (H.), BRODLEY (R.S.) 1972. The wall region in turbulent sheat flow. J. Fluid mech., 54, 1, 39-48.
- WATKINSON (A.P.), 1968. Particulate fouling of sensible heat exchanger. Ph. D.dissertation University of Bristish Colombia.
- WATKINSON (A.P.), LOUIS (L.), BRENT (R.) 1974. Scaling of enhanced heat exchanger tubes. Can. J. of chem. Eng., 52, 558-562.

## RESUME FRANCAIS

L'un des inconvénients majeurs des procédés de stérilisation et de pasteurisation indirects du lait dans des échangeurs à plaques est l'encrassement des surfaces d'échange thermique. Trois fois par jour, ces échangeurs doivent être nettoyés afin de leur rendre leur capacité thermique et leur propreté initiales. Mais compte-tenu du coût élevé de ces nettoyages, il est indispensable de connaître ces phénomènes afin de les optimiser.

Nos objectifs ont été de déterminer les effets des nettoyages alcalin et acide sur les différents constituants chimiques des dépôts et de modéliser les cinétiques d'enlèvement de ces dépôts. Chaque section encrassée d'un pasteurisateur et d'un stérilisateur expérimentaux ont été étudiés séparément. Le nettoyage du pasteurisateur se fait avec de l'hydroxyde de sodium. Celui du stérilisateur est réalisé selon deux procédés différents : le premier (S-A) consiste à nettoyer d'abord par de l'hydroxyde de sodium puis par de l'acide nitrique alors que le second (A-S) utilise les mêmes solutions dans l'ordre inverse. Un échantillonnage des détergents en sortie de la section étudiée permet de connaître la quantité et la nature des constituants éliminés. L'emploi d'un capteur optique permet d'observer les cinétiques d'élimination. Sur les sections du pasteurisateur, le nettoyage alcalin élimine toute la saleté macroscopique. Sur la section de préchauffage du stérilisateur, les deux procédures de nettoyage sont satisfaisantes, mais le procédé A-S est plus rapide. Pour la section de chauffage du stérilisateur, seul le procédé A-S est efficace, dans l'autre cas, l'élimination des protéines n'est pas toujours totale.

Un modèle cinétique d'enlèvement des dépôts de pasteurisation est développé. Les différentes étapes qu'il prend en compte sont : (1) la diffusion externe du détergent, (2) la diffusion du détergent dans la saleté, (3) la réaction, (4) l'arrachement du dépôt ayant réagi. Les paramètres cinétiques du modèle sont identifiés à partir des données expérimentales et exprimés en fonction des conditions de nettoyage utilisées.

