



**Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets
et de choix des procédés de valorisation des effluents.
Application aux ateliers de traitement de surface.**

Valérie Laforest

► **To cite this version:**

Valérie Laforest. Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; INSA de Lyon, 1999. Français. <NNT: >. <tel-00526578>

HAL Id: tel-00526578

<https://theses.hal.science/tel-00526578v1>

Submitted on 15 Oct 2010

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

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



HAL Authorization

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

et

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

FORMATION DOCTORALE : SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET

par

VALERIE LAFOREST

Technologies propres :

**Méthodes de minimisation des rejets et
de choix des procédés de valorisation des effluents.**

Application aux ateliers de traitement de surface.

Soutenue le 10 décembre 1999

Composition du jury :

Professeur Colette Collet-Gonnet	Rapporteur
Professeur Robert Hausler	Rapporteur
Professeur Alain Navarro	Président du jury
Professeur Jacques Bourgois	Examineur
Monsieur Bruno Debray	Examineur
Monsieur Didier Grange	Examineur

Janvier 1998

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Directeur : J. Rochat

Professeurs

S.	AUDISIO	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
J.C.	BABOUX	GEMPPM*
B.	BALLAND	PHYSIQUE DE LA MATIERE
D.	BARBIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
G.	BAYADA	MODELISATION MATHEMATIQUE ET CALCUL SCIENTIFIQUE
C.	BERGER (Mlle)	PHYSIQUE DE LA MATIERE
M.	BETEMPS	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
J.M.	BLANCHARD	LAEPSI**
C.	BOISSON	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
M.	BOIVIN	MECANIQUE DES SOLIDES
H.	BOTTA	EQUIPE DEVELOPPEMENT URBAIN
G.	BOULAYE	INFORMATIQUE
J.	BRAU	CENTRE DE THERMIQUE
M.	BRISAUD	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
M.	BRUNET	MECANIQUE DES SOLIDES
J.C.	BUREAU	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
J.Y.	CAVAILLE	GEMPPM*
J.P.	CHANTE	COMPOSANTS DE PUISSANCE ET APPLICATIONS
B.	CHOCAT	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
B.	CLAUDEL	LAEPSI**
M.	COUSIN	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
M.	DIOT	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
A.	DOUTHEAU	CHIMIE ORGANIQUE
R.	DUFOUR	MECANIQUE DES STRUCTURES
J.C.	DUPUY	PHYSIQUE DE LA MATIERE
H.	EMPTOZ	RECONNAISSANCE DES FORMES ET VISION
C.	ESNOUF	GEMPPM*
L.	EYRAUD (Prof. Emérite)	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
G.	FANTOZZI	GEMPPM*
M.	FAYET	MECANIQUE DES SOLIDES
J.	FAVREL	GROUPE DE RECHERCHE EN PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE
		DES SYSTEMES MANUFACTURIERS
G.	FERRARIS-BESSO	MECANIQUE DES STRUCTURES
Y.	FETIVEAU	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
L.	FLAMAND	MECANIQUE DES CONTACTS
P.	FLEISCHMANN	GEMPPM*
A.	FLORY	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
R.	FOUGERES	GEMPPM*
F.	FOUQUET	GEMPPM*
L.	FRECON	INFORMATIQUE
R.	GAUTHIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
M.	GERY	CENTRE DE THERMIQUE
G.	GIMENEZ	CREATIS***
P.	GOBIN (Prof. émérite)	GEMPPM*
P.	GONNARD	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
M.	GONTRAND	COMPOSANTS DE PUISSANCE ET APPLICATIONS
R.	GOUTTE (Prof. Emérite)	CREATIS***
G.	GRANGE	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
G.	GUENIN	GEMPPM*
M.	GUICHARDANT	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
G.	GUILLOT	PHYSIQUE DE LA MATIERE
A.	GUINET	GROUPE DE RECHERCHE EN PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE
		DES SYSTEMES MANUFACTURIERS
J.L.	GUYADER	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
J.P.	GUYOMAR	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
J.M.	JOLION	RECONNAISSANCE DES FORMES ET VISION
J.F.	JULLIEN	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
A.	JUTARD	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
R.	KASTNER	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
H.	KLEIMANN	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
J.	KOULOUMDJIAN	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
M.	LAGARDE	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
M.	LALANNE	MECANIQUE DES STRUCTURES
A.	LALLEMAND	CENTRE DE THERMIQUE
M.	LALLEMAND (Mme)	CENTRE DE THERMIQUE
P.	LAREAL	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
A.	LAUGIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
Ch.	LAUGIER	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
P.	LEJEUNE	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES

A.	LUBRECHT	MECANIQUE DES CONTACTS
Y.	MARTINEZ	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
H.	MAZILLE	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
P.	MERLE	GEMPPM*
J.	MERLIN	GEMPPM*
J.P.	MILLET	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
M.	MIRAMOND	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
N.	MONGEREAU (Prof. Emérite)	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
R.	MOREL	MECANIQUE DES FLUIDES
P.	MOSZKOWICZ	LAEPSI**
P.	NARDON	BIOLOGIE APPLIQUEE
A.	NAVARRO	LAEPSI**
A.	NOURI (Mme)	MODELISATION MATHEMATIQUE ET CALCUL SCIENTIFIQUE
M.	OTTERBEIN	LAEPSI**
J.P.	PASCAULT	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
G.	PAVIC	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
J.	PERA	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
G.	PERRACHON	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
J.	PEREZ (Prof. Emérite)	GEMPPM*
P.	PINARD	PHYSIQUE DE LA MATIERE
J.M.	PINON	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
D.	PLAY	CONCEPTION ET ANALYSE DES SYSTEMES MECANIQUES
J.	POUSIN	MODELISATION MATHEMATIQUE ET CALCUL SCIENTIFIQUE
P.	PREVOT	GROUPE DE RECHERCHE EN APPRENTISSAGE, COOPERATION ET INTERFACES MULTIMODALES
R.	PROST	CREATIS***
M.	RAYNAUD	CENTRE DE THERMIQUE
J.M.	REYNOUARD	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL
E.	RIEUTORD (Prof. Emérite)	MECANIQUE DES FLUIDES
J.	ROBERT-BAUDOUY (Mme)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
D.	ROUBY	GEMPPM*
P.	RUBEL	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
C.	RUMELHART	MECANIQUE DES SOLIDES
J.F.	SACADURA	CENTRE DE THERMIQUE
H.	SAUTEREAU	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
S.	SCARVARDA	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
D.	THOMASSET	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
M.	TROCCAZ	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
R.	UNTERREINER	CREATIS***
J.	VERON	LAEPSI**
G.	VIGIER	GEMPPM*
A.	VINCENT	GEMPPM*
P.	VUILLERMOZ	PHYSIQUE DE LA MATIERE

Directeurs de recherche C.N.R.S.

Y.	BERTHIER	MECANIQUE DES CONTACTS
P.	CLAUDY	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
N.	COTTE-PATTAT (Mme)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
P.	FRANCIOSI	GEMPM
J.F.	GERARD	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
M.A.	MANDRAND (Mme)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
J.F.	QUINSON	GEMPM
A.	ROCHE	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES

Directeurs de recherche I.N.R.A.

G.	BONNOT	BIOLOGIE APPLIQUEE
G.	FEBVAY	BIOLOGIE APPLIQUEE
S.	GRENIER	BIOLOGIE APPLIQUEE
Y.	MENEZO	BIOLOGIE APPLIQUEE

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M.

A.F.	PRINGENT (Mme)	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
I.	MAGNIN (Mme)	CREATIS***

GEMPM* : Groupe d'etude metallurgie physique et physique des matériaux

LAEPSI** : Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et systèmes industriels

CREATIS*** : Centre de recherche et d'applications en traitement de l'image et du signal

ECOLE DOCTORALES

➤ **MATERIAUX DE LYON**

INSAL – ECL -UCB. Lyon1 – Univ. De Chambéry – ENS

Responsable : Professeur A. HOAREAU, UCBL (Tél. : 04.72.44.85.66)

Formations doctorales associées :

- Génie des Matériaux (Pr. R. FOUGERES, Tél : 04. 72. 43. 81 .49)
- Matière condensée surfaces et interfaces (Pr. G. GUILLOT, Tél : 04.72.43.81.61)
- Matériaux polymères et composites (Pr. H. SAUTEREAU, Tél : 04.72.43.81.78)

➤ **MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE (MEGA)°**

Responsable : Professeur J. BATAILLE, ECL (Tél : 04.72.43.8079)

Formations doctorales associées :

- Acoustique (Pr. J.L. GUYADER, Tél : 04.72.43.80.80)
- Génie Civil : Sols, matériaux, structures, physique du bâtiment (Pr. P. LAREAL, Tél : 04.72.43.82.16)
- Mécanique (Pr. G. DALMAZ, Tél : 04.72.43.83.03)
- Thermique et Energétique (Pr. M. LALLEMAND, Tél : 04.72.43.81.54)

➤ **ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE (EEA)**

INSAL - ECL – UCB. Lyon1 – Univ. de Saint-Etienne

Responsable : Professeur G. GIMENEZ, INSAL (Tél : 04.72.43.83.32)

Formations doctorales associées :

- Acoustique (Pr. J.L. GUYADER, Tél : 04.72.43.80.80)
- Automatique Industrielle (Pr. SCAVARDA, Tél : 04.72.43.83.41)
- Dispositifs de l'électronique intégrée (Pr. P. PINARD, Tél : 04.72.43.80.79)
- Génie biologique et médical (Pr. I MAGNIN, Tél : 04.72.43.85.63)
- Génie électrique (Pr. J.P. CHANTE, Tél : 04.72.43.87.26)
- Signal, Image, Parole (Pr. G. GIMENEZ, Tél : 04.72.43.83.32)

➤ **ECOLE DOCTORALE INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE (EDISS)**

INSAL – UCB Lyon1 – Univ. de Saint-Etienne – Univ. Aix-Marseille2

Responsable : Professeur A. COZZONE, CNRS-Lyon (Tél 04.72.72.26.75)

Formations doctorales associées :

- Biochimie (Pr. M. LAGARDE, Tél : 04.72.43.82.40)
- Génie biologique et médical (Pr. I. MAGNIN, Tél : 04.72.43.85.63)

AUTRES FORMATIONS DOCTORALES

➤ **ANALYSE ET MODELISATION DES SYSTEMES BIOLOGIQUE**

Responsable : Professeur S. GRENIER, INSAL
Tél : 04.72.43.83.56

➤ **CHIMIE INORGANIQUE**

Responsable : Professeur P. GONNARD, INSAL
Tél : 04.72.43.81.58

➤ **CONCEPTION EN BATIMENT ET TECHNIQUE URBAINES**

Responsable : Professeur M. MIRAMOND, INSAL
Tél : 04.72.43.82.09

➤ **DEA INFORMATIQUE DE LYON**

Responsable : Professeur J.M. JOLION, INSAL
Tél : 04.72.43.87.59

➤ **PRODUCTIQUE : ORGANISATION ECONOMIQUE ET GENIE INFORMATIQUE POUR L'ENTREPRISE**

Responsable : Professeur J. FAVREL, INSAL
Tél : 04.72.43.83.63

➤ **SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET**

Responsable : Professeur P. MOSZKOWICZ, INSAL
Tél : 04.72.43.83.45

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Centre SITE (Sciences Information et Techniques pour l'Environnement) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier, en premier lieu, Monsieur Didier Graillot, Directeur du Centre SITE pour m'avoir accueilli dans son équipe pendant ces trois ans.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Jacques Bourgois, Professeur au Centre SITE de l'ENSM.SE et directeur de cette thèse, pour son aide et sa confiance.

Je remercie également Madame Colette Collet-Gonnet, Professeur à l'IUT de Saint-Etienne ainsi que Monsieur Robert Hausler, Professeur au Département de chimie de l'Université du Québec à Montréal, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements iront également à Monsieur Alain Navarro qui a bien voulu accepter d'être membre du jury.

Je tiens aussi à faire part de ma gratitude à Monsieur Didier Grange, Ingénieur et à Madame Patricia Sire, Ingénieur d'étude de la société USF Astre pour leurs conseils et le temps qu'ils ont bien voulu m'accorder pour ce travail.

Je désire également remercier Monsieur Guy Caplat, Maître de Conférence à l'INSA de Lyon, d'avoir bien voulu nous prêter le générateur de système expert Sherlock qui nous a permis de développer notre deuxième logiciel.

Ma profonde reconnaissance va à Monsieur Bruno Debray, Chargé de recherche à l'ENSM.SE, directeur de recherche de cette thèse, pour avoir bien voulu suivre mes recherches, pour son aide précieuse tant dans le déroulement de ma thèse que pour la relecture de ce document ainsi que pour sa patience.

Je remercie enfin tous les membres du Centre SITE (Zahia, Eric, Konrad, Mireille, Vincent, Laurence, etc.) qui ont su créer une agréable ambiance de travail ainsi que Frédérique, ma soeur, pour son soutien tout au long de ces trois ans ainsi que son aide dans la rédaction de ce mémoire.

A mes parents et à mon frère pour leurs encouragements et leur soutien.

merci à tous...

RESUME

Le traitement des eaux constitue actuellement la part essentielle des investissements industriels pour la protection de l'environnement. En France, les moyens consacrés à la dépollution des eaux sont de l'ordre de 20 milliards de Francs dont la plus grosse part est consacrée à l'activité industrielle.

Les actions engagées se font par une gestion globale des effluents en privilégiant les actions de réduction à la source notamment par la mise en place de technologies propres (optimisation, changement et modification du procédé de production).

Nous avons concentré notre étude sur la mise en place des technologies propres dans les ateliers de traitement de surface (consommateur et générateur d'eau et de produits chimiques). Pour cela, nous avons mis au point deux méthodes de gestion de l'information qui ont abouti au développement de deux systèmes informatiques d'aide à la décision.

- La première a pour objectif de minimiser la consommation et les rejets en eau tout en optimisant le procédé de production en assurant une efficacité et un rendement optima des rinçages.
- La deuxième concerne le choix des procédés de valorisation suivant les objectifs de valorisation, les caractéristiques de l'effluent et les paramètres limitant l'utilisation des procédés.

Notre approche entre dans une démarche globale de gestion des effluents du traitement de surface. Elle a pour but de limiter la quantité des effluents générés, de valoriser les flux et d'une manière générale de mettre en place les technologies propres dans un contexte de développement durable.

Mots clés : technologies propres, effluents industriels, gestion des eaux, procédés de valorisation, traitement de surface, aide à la décision, système expert, base de données.

ABSTRACT

Currently, the essential part of the money invested by the industrialist is for the water treatment. In France, most of the 20 billions francs per year devoted to the water treatment is used for the industrial activity.

The global management of effluents favour the integration of clean technologies (optimisation, change and modification of the production process) in order to reduce the pollution problem at its source.

Our study aims at the introduction of clean technologies in the metal workshops (consumer and generator of water and chemicals) by the development of two data management methods, which lead to two decision support systems.

- The aim of the first one is to minimise both the water consumption and the wastewater disposal by optimising the production process (optimum yield and efficiency of the rinsing baths)
- The second one concerns the choice of valorisation techniques considering the valorisation objectives, the effluents characteristics and the parameters limiting the use of the techniques.

Our approach fits into a global management method for the metal finishing industry wastewater. Its aim is to limit the quantity of wastewater generated, to valorise effluents and by this way to develop the clean technologies.

Keywords: clean technologies, industrial wastewater, water management, valorisation processes, metal finishing industries, decision support system, expert system, database.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	1
LISTE DES FIGURES	4
LISTE DES TABLEAUX	6
GLOSSAIRE.....	7
LISTE DES ABREVIATIONS	12
INTRODUCTION GENERALE	13
PREMIERE PARTIE : ETAT DES LIEUX : TRAITEMENT DE SURFACE ET TECHNOLOGIES PROPRES.....	17
CHAPITRE I : LE CONTEXTE INDUSTRIEL	19
I – 1 PRESENTATION GENERALE DU TRAITEMENT DE SURFACE.....	19
1.1.1 Définition générale	19
1.1.2 La répartition française	20
1.1.3 Les différents traitements	21
I – 2 DESCRIPTION D'UN ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE	22
1.2.1 Structure d'un atelier	22
1.2.2 Les bains de traitement	23
1.2.3 Les bains de rinçage	24
I – 3 LES ESPECES ET LES POLLUANTS	26
1.3.1 Définition des rejets : déchets et effluents.....	27
1.3.2 Provenance des polluants	30
1.3.3 Nature des polluants	32
1.3.4 Toxicité des réactifs – Impact sur l'Homme et sur le milieu naturel.....	33
I – 4 CADRE REGLEMENTAIRE	36
1.4.1 La loi du 19 juillet 1976 et l'arrêté du 21 septembre 1977.....	36
1.4.2 L'arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface.....	37
1.4.3 L'arrêté du 18 février 1994 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux	39
1.4.4 La loi du 13 juillet 1992 sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux.....	40
I – 5 LE PRINCIPE POLLUEUR-PAYEUR	40
I - 6 CONCLUSION	40
CHAPITRE II : TECHNOLOGIES PROPRES APPLIQUEES	43
AUX TRAITEMENTS DE SURFACE.....	43
II – 1 INTRODUCTION	43
II – 2 LA NOTION DE TECHNOLOGIE PROPRE.....	45
II - 3 LE ZERO-REJET	48
II – 4 OPTIMISATION DU PROCEDE EXISTANT	48
II – 5 VALORISATION DES REJETS LIQUIDES	51
II.5.1 La valorisation.....	51
II.5.2 Intérêts de la valorisation pour les industriels	52
II.5.3 Les procédés de valorisation	53
II – 6 LES TECHNOLOGIES DE SUBSTITUTION	55
II – 7 LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS	57
II – 8 CONCLUSION	60
CHAPITRE III : OUTILS D'AIDE A LA DECISION.....	63
III - 1 INTRODUCTION.....	63
III - 2 OPTIMISATION DES REJETS ET CHOIX DES PROCEDES	63
III - 3 OUVRAGES	64
III.3.1 Guides et ouvrages papier.....	64
III.3.2 Bilan sur les ouvrages papiers	65
III.3.3 Solution proposée.....	66

III - 4 LES OUTILS INFORMATIQUES D'AIDE A LA DECISION	68
III.4.1 Les supports des systèmes d'aide à la décision	68
III.4.2 Avantages et inconvénients de ces systèmes d'aide à la décision.....	70
III.4.3 Conclusion	70
CONCLUSION : TRAITEMENT DE SURFACE ET TECHNOLOGIES PROPRES	72
DEUXIEME PARTIE : MINIMISATION DES REJETS EN EAU DANS LES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE.....	75
CHAPITRE I : L'EAU DANS LES ATELIERS	77
DE TRAITEMENT DE SURFACE	77
I – 1 L'UTILISATION DE L'EAU	77
I.1.1 Consommation et rejet en eau.....	77
I.1.2 Relation quantité d'eau et qualité de traitement	78
I – 2 ETUDE DES BAINS DE RINÇAGE	82
I.2.1 Les rinçages par immersion.....	83
I.2.2 Les rinçages par aspersion	95
I.2.3 Efficacité du rinçage lors de l'association de plusieurs rinçages	96
I – 3 CONCLUSION	96
CHAPITRE II : METHODOLOGIE DE GESTION	98
DES REJETS EN EAU	98
II - 1 AGIR SUR L'ENTRAINEMENT	98
II - 2 RECYCLAGE DES BAINS DE RINÇAGE POUR COMPENSER L'EVAPORATION	99
II - 3 AGIR AU NIVEAU DE LA FONCTION DE RINÇAGE.....	99
II.3.1 Une approche économe	100
II.3.2 Ajustement des débits des rinçages courants et des fréquences de vidange	100
II.3.3 Aménager les structures des rinçages	106
II.3.4 Implantation des résines échangeuses d'ions	108
II.3.5 Conclusion.....	109
II – 4 DEMARCHE METHODIQUE POUR LA REDUCTION DES REJETS EN EAU	110
II.4.1 Première étape : Définition des objectifs	110
II.4.2 Deuxième étape : Amélioration de l'existant	110
II.4.3 Troisième étape : Phase de diagnostic	111
II.4.4 Quatrième étape : ajustement des débits	112
II.4.5 Cinquième étape : Bilan des rejets en eau.....	113
II.4.6 Sixième étape : Modification de la structure de la chaîne.....	114
II.4.7 Septième étape : fin de l'optimisation	114
II – 5 CONCLUSION DU DEUXIEME CHAPITRE	116
CHAPITRE III : LOGICIEL DE REDUCTION DES REJETS EN EAU DES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE (LORREATS).....	117
III.1 LA REDUCTION DES REJETS EN EAU	117
III.1.1 La phase de diagnostic.....	117
III.1.2 La phase d'optimisation	126
III - 2 CONCLUSION.....	134
CHAPITRE IV : ETUDE DE CAS	137
IV - 1 AUDIT DES DIFFERENTS POSTES ETUDIES	137
IV.1.1 Description de l'atelier de galvanoplastie	137
IV.1.2 Atelier de déodorure.....	139
IV.1.3 Conclusion sur les feuilles de chaîne	139
IV - 2 OPTIMISATION AVEC LORREATS	146
IV.2.1 Diagnostic de l'atelier	146
IV.2.2 Optimisation des rinçages.....	147
IV.2.3 Modification de la structure des chaînes.....	149
IV.2.4 Bilan des rejets en eau après restructuration.....	149
IV - 3 CONCLUSION.....	150
CONCLUSIONS : MINIMISATION DES REJETS EN EAU DANS LES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE.....	152
TROISIEME PARTIE : CHOIX DES PROCEDES DE VALORISATION EN TRAITEMENT DE SURFACE.....	153
CHAPITRE I : LES PROCEDES DE VALORISATION.....	155
I - 1 OBJECTIFS DES PROCEDES DE VALORISATION	155

1.1.1 Objectifs de la valorisation.....	155
1.1.2 Liens Procédés de valorisation - Objectifs/Stratégies - Type de bain.....	159
I - 2 ETUDE DES TECHNIQUES DE VALORISATION.....	164
1.2.1 Positionnement de l'étude.....	164
1.2.2 Résultats des études bibliographique et enquêtes auprès des fournisseurs.....	166
1.2.3 Coûts de la valorisation.....	169
1.2.4 Conclusion.....	169
I - 3 MOYENS ACTUELS D'AIDE AU CHOIX DES PROCÉDES DE VALORISATION.....	170
1.3.1 Moyens internes.....	170
1.3.2 Moyen externe.....	170
CHAPITRE II : DEMARCHE METHODIQUE.....	171
POUR LE CHOIX DES PROCÉDES DE VALORISATION.....	171
II - 1 COMPREHENSION DU SYSTEME DE PRODUCTION.....	171
II - 2 DEMARCHE POUR LE CHOIX DES PROCÉDES.....	172
II.2.1 Contraintes de sélection.....	172
II.2.2 Première étape : Phase de diagnostic.....	174
II.2.3 Deuxième étape : Objectifs des industriels.....	175
II.2.4 Troisième étape : Présélection des procédés de valorisation.....	176
II.2.5 Quatrième étape : Sélection des procédés de valorisation effectivement applicables.....	180
II - 3 CONCLUSION.....	183
CHAPITRE III : LOGICIEL DE REGENERATION, RECYCLAGE ET RECUPERATION DES EFFLUENTS DU TRAITEMENT DE SURFACE (LOGICIEL 3R-ETS).....	185
III - 1 STRUCTURE DE SHERLOCK.....	185
III - 2 LE CHOIX DES PROCÉDES DE VALORISATION.....	187
III.2.1 Première étape : La phase de diagnostic.....	187
III.2.2 Deuxième étape : La phase de définition des objectifs.....	189
III.2.3 Troisième étape : La phase de présélection.....	192
III.2.4 Quatrième étape : La phase de sélection.....	193
III - 3 CONCLUSION.....	197
CHAPITRE IV : ETUDE DE CAS.....	199
IV-1 PREMIER EXEMPLE : BAIN DE DEGRAISSAGE.....	199
IV.1.1 Description du bain de dégraissage.....	199
IV.1.2 Objectifs de la valorisation.....	200
IV.1.3 Présélection des procédés de valorisation.....	200
IV.1.4 Sélection des procédés applicables.....	201
IV.1.5 Finalisation de la sélection.....	201
IV-2 DEUXIEME EXEMPLE : BAIN DE DECAPAGE.....	203
IV.2.1 Description du bain de décapage.....	203
IV.2.2 Objectifs de la valorisation.....	203
IV.2.3 Présélection des procédés de valorisation.....	203
IV.2.4 Sélection des procédés de valorisation.....	204
IV.2.5 Finalisation de la sélection.....	204
IV-3 CONCLUSION.....	205
CONCLUSIONS : CHOIX DES PROCÉDES DE VALORISATION.....	206
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	208
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	214
ANNEXES.....	223
ANNEXES A LA PREMIERE PARTIE.....	224
ANNEXES A LA DEUXIEME PARTIE.....	256

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : REPARTITION SUIVANT LA FONCTION D'UTILISATION	20
FIGURE 2 : REPARTITION PAR TYPE DE TRAITEMENT DE SURFACE.....	22
FIGURE 3 : STRUCTURE GENERALE D'UNE CHAINE DE TRAITEMENT DE SURFACE	23
FIGURE 4 : SCHEMA DES DIFFERENTS TYPES DE RINÇAGES PAR IMMERSION.....	25
FIGURE 5 : PLACE DE LA POLLUTION AQUEUSE ISSUE DES TRAITEMENTS DE SURFACE	27
FIGURE 6 : PLACE DES REJETS DANS UN SYSTEME DE PRODUCTION [NAVARRO 88]	28
FIGURE 7 : LES DIFFERENTS TYPES DE REJETS ISSUS DES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE.....	29
FIGURE 8 : REPARTITION DES DECHETS GENERES PAR LES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE	30
FIGURE 9 : FLUX DE MATIERE GENERATEUR DE POLLUTION AU SEIN D'UN ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE	31
FIGURE 10 : RECAPITULATIF DES REJETS ET CONTRAINTES D'UN ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE	42
FIGURE 11 : REPARTITION DES TECHNOLOGIES PROPRES PAR SECTEUR INDUSTRIEL	46
FIGURE 12 : CAUSES DES DEBITS EXCESSIFS	49
FIGURE 13 : EXEMPLE DE STATION DE TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUES DESEFFLUENTS LIQUIDES	60
FIGURE 14 : ENCHAÎNEMENT DES TECHNOLOGIES DE REDUCTION DES EAUX POLLUEES	61
FIGURE 15 : SCHEMATISATION DE L'ENTRAÎNEMENT ENTRE UN BAIN DE TRAITEMENT ET UN BAIN DE RINÇAGE....	79
FIGURE 16 : REPRESENTATION DES ENTREES ET SORTIES MATIERES D'UN RINÇAGE STATIQUE.....	84
FIGURE 17 : REDUCTION DES FLUX DE POLLUTION ET DES DEBITS DE RINÇAGE EN FONCTION	85
FIGURE 18 : COMPARAISON DES FLUX SORTANT ENTRE L'INTEGRATION D'UN RINÇAGE ECO ET DE QUATRE RINÇAGES ECO	85
FIGURE 19 : SCHEMATISATION DES ENTREES ET SORTIES D'UN RINÇAGE ECO	86
FIGURE 20 : SCHEMATISATION D'UNE CHAINE COMPTANT TROIS RINÇAGES STATIQUES DE COMPENSATION.....	88
FIGURE 21 : SCHEMATISATION DES ENTREES ET SORTIES MATIERES D'UN RINÇAGE STATIQUE DE COMPENSATION	88
FIGURE 22 : COMPARAISON ENTRE LA THEORIE ET LA PRATIQUE.....	90
FIGURE 23 : SCHEMATISATION DES ENTREES ET SORTIES MATIERES D'UN BAIN DE RINÇAGE COURANT SIMPLE	91
FIGURE 24 : SCHEMATISATION DES ENTREES ET SORTIES MATIERES DES CUVES COMPOSANT LE RINÇAGE COURANT MULTIPLE.....	93
FIGURE 25 : SCHEMATISATION DES ENTREES ET SORTIES MATIERES D'UN RINÇAGE CASCADE A CONTRE COURANT : N ETAGES	94
FIGURE 26 : COMPARAISON DES ENTRAÎNEMENTS EN FONCTION DES TEMPS D'EGOUTTAGE ET LA VISCOSITE DU BAIN [BREUIL 85].....	99
FIGURE 27 : INFLUENCE DU NOMBRE DE RINÇAGE ECO SUR LE FLUX DE POLLUTION ET LE DEBIT DES RINÇAGES [BREUIL 85].....	107
FIGURE 28 : SCHEMATISATION DE L'UTILISATION D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS SUR UN RINÇAGE CASCADE DEUX ETAGES.....	109
FIGURE 29 : RECAPITULATIF DE LA DEMARCHE POUR LA REDUCTION DES REJET AQUEUX DES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE	115
FIGURE 30 : FORMULAIRE DE DESCRIPTION DES CUVES DES CHAINES ACTUELLES	120
FIGURE 31 : MODELE ENTITE-RELATION DE DESCRIPTION D'UN ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE	122
FIGURE 32 : REPRESENTATION D'UNE CHAINE (CH1) COMPORTANT DEUX GAMMES (G1 ET G2).....	123
FIGURE 33 : BILAN DES REJETS EN EAU DE L'ATELIER	124
FIGURE 34 : MODELE ENTITE-RELATION DE DESCRIPTION DE L'ATELIER DE TRAITEMENT DE SURFACE APRES MODIFICATION	127
FIGURE 35 : FORMULAIRE D'OPTIMISATION DES RAPPORTS DE DILUTION ET D'AJUSTEMENT DES DEBITS DES RINÇAGES COURANTS AVANT TOUTE MODIFICATION DE LA STRUCTURE DE LA CHAINE	128
FIGURE 36 : DESCRIPTION DE LA NOUVELLE STRUCTURE DE LA CHAINE	129
FIGURE 37 : COMPOSITION DES BAINS.....	131
FIGURE 38 : DIMENSIONNEMENT DES RESINES	134
FIGURE 39 : MECANISME ET ENCHAÎNEMENT DES ETAPES DE LORREATS.....	136
FIGURE 40 : VISUALISATION DES CONTRAINTES INDUSTRIELLES/PROCEDES DE VALORISATION.....	174
FIGURE 41 : METHODE DE CHOIX DES PROCEDES DE VALORISATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS ISSUS DES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE	184
FIGURE 42 : DEFINITION DE LA BASE DE CONNAISSANCE	186
FIGURE 43 : EXEMPLE DE REGLES EXTRAIT DU LOGICIEL 3R-ETS	186
FIGURE 44 : EXEMPLE DE TACHE EXTRAIT DU LOGICIEL 3R-ETS.....	187

FIGURE 45 : EXTRAIT DE LA BASE DE CONNAISSANCES (DESCRIPTION DES PARAMETRES ET STOCKAGE DES INFORMATIONS)	189
FIGURE 46 : ENCHAINEMENT DES QUESTIONS RELATIVES AUX OBJECTIFS DES UTILISATEURS	191
FIGURE 47 : PAGE ECRAN DE DEFINITION DES OBJECTIFS	191
FIGURE 48 : EXEMPLE DE REGLES DE MISE A JOUR DES PERTINENCES POUR MA SELECTION DES PROCEDES DE VALORISATION DES BAINS DE DEGRAISSAGE	193
FIGURE 49 : EXEMPLE DE SOUS-CONCEPT, INSTANCE ET ATTRIBUTS : L'ULTRAFILTRATION A MEMBRANE MINERALE	194
FIGURE 50 : FICHE RESULTAT D'UNE RECHERCHE	197

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : SEGMENTATION PAR TAILLE DES ATELIERS (ETUDE EFFECTUEE SUR 2150 ATELIERS)	20
TABLEAU 2 : REPARTITION REGIONALE DES ATELIERS	21
TABLEAU 3 : RECAPITULATIF DES DIFFERENTS BAINS DE TRAITEMENT	24
TABLEAU 4 : RECAPITULATIF DES DIFFERENTS TYPES DE RINÇAGE	26
TABLEAU 5 : LISTE DES POLLUANTS PAR TYPE DE TRAITEMENT [LORTHIOIS 90]	32
TABLEAU 6 : EFFETS DES DIFFERENTES ESPECES CHIMIQUES SUR L'HOMME ET SUR L'ENVIRONNEMENT [ANRED][CHAMBON 98][SITS 98][INRS]	34
TABLEAU 7 : NOMENCLATURE DES ICPE CONCERNANT LES ACTIVITES DE TRAITEMENT DE SURFACE [SITS 98] ..	37
TABLEAU 8 : VALEURS LIMITES DE TENEUR EN POLLUANT DES EFFLUENTS	38
TABLEAU 9 : VALEURS LIMITES D'ACCEPTATION EN CENTRE DE STOCKAGE DE BOUES	39
TABLEAU 10 : HIERARCHIE DES STRATEGIES DE GESTION DES REJETS	44
TABLEAU 11 : HIERARCHIE DES STRATEGIES DE GESTION UTILISEES PRINCIPALEMENT EN TRAITEMENT DE SURFACE	45
TABLEAU 13 : EXEMPLE DE TECHNOLOGIES DE SUBSTITUTION	56
TABLEAU 14 : AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA DETOXICATION DES EFFLUENTS	57
TABLEAU 15 : DESCRIPTION SUCCINCTE DES DIFFERENTES ETAPES DE LA DETOXICATION DES EFFLUENTS	59
TABLEAU 16 : BILAN DES OUVRAGES PAPIER ETUDIES	65
TABLEAU 17 : BESOINS PERMANENTS ET ANNEXES EN EAU DES CHAINES DE TRAITEMENT DE SURFACE	77
TABLEAU 18 : EXEMPLES DE VALEURS D'ENTRAINEMENT SUIVANT LES TYPES DE PORTANT ET DE BAIN [BREUIL 85]	80
TABLEAU 19 : RAPPORTS DE DILUTION OPTIMA EN FONCTION DES OPERATIONS DE TRAITEMENT [BREUIL 85]	81
TABLEAU 21 : RAPPORT DE DILUTION PAR TYPE DE RINÇAGE	97
TABLEAU 22 : INFLUENCE DES STRUCTURES DE RINÇAGE SUR LA QUANTITE D'EAU CONSOMMEE	106
TABLEAU 23 : DEBIT DES RINÇAGES COURANTS POUR QUATRE STRUCTURES DE FONCTIONS DE RINÇAGES DIFFERENTS	107
TABLEAU 24 : LISTE DES PARAMETRES DE DESCRIPTION DES DIFFERENTES ENTITES COMPOSANT UN ATELIER	112
TABLEAU 25 : LES DEUX TYPES D'INFORMATIONS DE DESCRIPTION DES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE	118
TABLEAU 26 : PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE DESCRIPTION DES CUVES	119
TABLEAU 27 : SCHEMATISATION DES RAPPORTS DE DILUTION PAR OPERATION	125
TABLEAU 28 : BILAN DES REJETS EN EAU DE LA CHAINE DE PREPARATION DANS SON ETAT INITIAL	146
TABLEAU 29 : RAPPORT DE DILUTION DES FONCTIONS DE RINÇAGE DE LA CHAINE DE PREPARATION	147
TABLEAU 30 : BILAN DES REJETS EN EAU DE LA CHAINE DE PREPARATION APRES OPTIMISATION DES EFFICACITES DES RINÇAGES	148
TABLEAU 31 : DEBIT DES RINÇAGES COURANTS DE LA CHAINE DE PREPARATION APRES OPTIMISATION DES EFFICACITES DE RINÇAGE	148
TABLEAU 32 : BILAN DES REJETS EN EAU APRES MODIFICATION	149
TABLEAU 33 : STRATEGIES DE RECUPERATION DES DIFFERENTS TYPE DE BAINS	158
TABLEAU 34 : RECAPITULATIF DES DIFFERENTS OBJECTIFS ET DES STRATEGIES LIES A CHAQUE TYPE DE PROCEDES DE VALORISATION	163
TABLEAU 35 : RECAPITULATIF DES CRITERES LIMITANT L'UTILISATION DES TECHNIQUES DE VALORISATION	168
TABLEAU 36 : RELATION ENTRE LES OBJECTIFS DES INDUSTRIELS ET LES OBJECTIFS DE VALORISATION	177
TABLEAU 37 : TABLEAU RECAPITULATIF OBJECTIFS/STRATEGIES EN FONCTION DES TYPES DE BAIN ET DES FONCTIONS DE TRAITEMENT	179
TABLEAU 38 : RECAPITULATIF DES INFORMATIONS NECESSAIRES AUX CHOIX DES PROCEDES DE VALORISATION	183
TABLEAU 39 : CRITERES DE SELECTION DONNES A TITRE INFORMATIF DANS LES FICHES RESULTATS	201

GLOSSAIRE

Bain de rinçage : Un bain de rinçage est une cuve remplie d'eau qui permet de rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée par les produits chimiques de l'opération suivante, de diluer le film de liquide polluant entourant la pièce après un bain de traitement afin de limiter la pollution du bain suivant par des produits incompatibles en provenance du bain précédent et d'arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce.

Bain de traitement : Les bains de traitement permettent de modifier l'état de surface de la pièce par action de différents réactifs en phase aqueuse.

Base de données : Une base de données représente un ensemble de données mémorisé par un ordinateur qui est utilisé par de nombreuses personnes et dont l'organisation est régie par un modèle de données. Elle contient toutes les informations nécessaires à la gestion d'une activité.

Bioaccumulation : Accumulation de substance toxique dans les organismes vivants.

Cadre : Support sur lesquels les pièces sont suspendues. Il est surtout utilisé pour les pièces volumiques et fragiles.

Déchets liquides ou solides : Rejets solides ou liquides, non rejetés dans le milieu naturel mais envoyés soit en centre de traitement agréé soit en centre d'enfouissement technique de classe I (CET I).

Déchet ultime : "Est ultime tout déchet résultant, ou non, du traitement des déchets qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux" [Loi 92]

Effet cancérigène ou cancérogène : Une substance est cancérigène si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités, elle peut produire un cancer ou en augmenter la fréquence.

Effet mutagène : Est mutagène, une substance ou une préparation qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée peut produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.

Effet tératogène : Qui produit des malformations chez l'embryon.

Effluents : Rejets liquides et gazeux traités ou non en sortie d'atelier et rejetés dans le milieu naturel.

Efficacité : Elle permet d'évaluer la qualité du rinçage. Elle est définie comme la différence entre le rapport de dilution effectif et le rapport de dilution optimal

Entraînement : L'entraînement est la quantité de liquide qui passe d'un bain à un autre par l'intermédiaire de la pièce à traiter par unité de temps ou de surface.

Fonction de rinçage : une fonction de rinçage est l'ensemble des rinçages associés à un bain de traitement.

Métal lourd : Ce terme de métaux lourds est souvent donné aux métaux à caractère toxique même si d'un point de vue scientifique, un métal lourd est un métal qui a une densité supérieure à 4,5 et dont le numéro atomique est supérieur à celui du sodium (11).

Ordonnancement : organisation fonctionnelle et spatiales des tâches dans le but d'optimiser le procédé de production.

Panier : Le panier est un récipient fermé qui passe d'un bain à un autre sans rotation. Il est utilisé pour les pièces de petite ou moyenne taille supportant les frottements.

Rapport de dilution : Le rapport de dilution définit l'efficacité du rinçage.

Récupération : La récupération est l'extraction de la part valorisable (active) du flux.

Recyclage : Le recyclage est l'utilisation du flux dans une autre fonction que sa fonction initiale.

Régénération : La régénération est la réutilisation du flux dans sa fonction initiale.

Rejet : Tout ce qui sort d'une opération industrielle hors produits finis et avant traitement ou valorisation.

Rejets concentrés : Eaux venant des vidanges des baignoires usées de traitement, des baignoires de rinçage statique, des laveurs de gaz et les eaux d'épuration venant de l'entretien des baignoires.

Rejets dilués : Eaux de rinçages courants et des eaux de lavage des sols.

Rejets écoresponsables : Un rejet est dit écoresponsable lorsque son retour dans le milieu naturel est acceptable et qu'il n'entraîne pas de dysfonctionnements prévisibles ou identifiables.

Rendement : Il permet d'évaluer la quantité d'eau consommée par rapport à la quantité d'eau théoriquement nécessaire à un rinçage efficace.

Rinçage courant : Un rinçage courant est un rinçage alimenté en continu d'un débit d'eau.

Rinçage de compensation : Un rinçage de compensation est généralement un rinçage statique utilisé pour compenser les pertes dues à l'évaporation des baignoires de traitement chauds.

Rinçage éco : C'est un rinçage statique qui n'est généralement jamais vidangé. Les pièces y ont plongées une fois avant et une fois après le traitement.

Rinçage par aspersion : C'est un rinçage de type spray ou douchette.

Rinçage statique : Un rinçage statique est une cuve de rinçage non alimentée par un courant d'eau et vidangée périodiquement.

Sacs à anodes : En électrolyse, ce sont des sacs constitués de boules de métal qui se comportent comme des anodes solubles, la pièce à recouvrir étant la cathode.

SGBD ou Système de gestion de base de données : Un SGBD représente un ensemble coordonné de logiciels qui permet de décrire, mémoriser, insérer, modifier, manipuler et traiter efficacement des données spécifiques dans une grande masse d'informations. Le SGBD permet à l'utilisateur d'interagir avec la base de données sans se préoccuper des problèmes techniques de fiabilité, sécurité, etc.

Systèmes experts : Les systèmes experts sont donc des outils informatiques destinés soit à remplacer soit à assister l'homme dans le cas où il est difficile d'établir une procédure sûre et complète. Ils permettent, après implantation du raisonnement d'un expert, de fournir une ou plusieurs solutions, ou au moins des éléments de réponse aux problèmes posés.

Tonneau : Le tonneau est souvent un récipient octogonal fermé et en rotation. Il est surtout utilisé pour les pièces de petite ou de moyenne taille supportant les frottements dus aux brassages.

Traitement de surface : Le traitement de surface a donc pour but de modifier, transformer la surface de la pièce dans l'optique de lui conférer de nouvelles propriétés telles que, par exemples, résistance à la corrosion, à l'usure ou modification de l'aspect apparent.

Traitement externe : Un traitement est dit externe s'il est effectué à l'extérieur de l'entreprise. Le producteur de déchet fait appel à une entreprise spécialisée.

Traitement interne : Un traitement est dit interne s'il est effectué directement sur le site de production du déchet.

Technologies propres : Les technologies propres englobent toutes les interventions effectuées sur la chaîne de production avant le traitement final en station de détoxification, c'est une opération d'intégration anti-pollution au sein d'un processus industriel.

Toxique : Une substance est toxique si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités, elle peut entraîner la mort ou des risques aigus ou chroniques.

Toxicité aiguë : C'est la propriété d'un composé chimique à provoquer une réponse toxique immédiate ou peu de temps après l'exposition d'un organisme à ce produit.

Toxicité chronique : C'est la propriété d'un composé chimique à provoquer une réponse toxique après une exposition à des doses relativement faibles ou des concentrations faibles d'un organisme vivant sur un temps long.

Toxicité subaiguë : Se dit d'un état pathologique d'une durée intermédiaire entre l'état aigu et l'état chronique.

LISTE DES ABREVIATIONS

λ : multiplicateur de Lagrange

a : coefficient de compensation

A : quantité d'eau rejetée par les postes annexes (m^3/an)

B_{auto} : quantité d'eau rejetée autorisée

B_{eau} : bilan eau en m^3/an

C_b : Concentration du bain de traitement (mg/l)

C_e : concentration du rinçage éco

C_r : concentration du bain de rinçage (mg/l)

e : entraînement (l/h ou l/m^2)

F : fréquence de vidange

fdr : fonction de rinçage

n : nombre d'étages des rinçages courants cascade

n_{fdr} : nombre de fonction de rinçage

Q : débit (l/h)

q : débit (l/h)

r : coefficient de recyclage sur résine

R : produit des rapport de dilution des rinçages courants d'un fonction de rinçage

RC : rinçage courant

Rd : rapport de dilution

RS : rinçage statique

S : surface (m^2)

T : température ($^{\circ}\text{C}$)

t : temps

t_R : temps entre deux remontés (h)

V : volume (l)

V_R : Volume du bain remonté (l)

W : temps de fonctionnement (h/an)

x : coefficient de régénération de la résine

X_{eau} : quantité d'eau rejetée par la chaîne en $\text{l/m}^2/\text{fdr}$

Introduction générale

INTRODUCTION

Pendant de nombreuses années, la planète a été considérée, d'une part, comme un réservoir inépuisable de matières premières et, d'autre part, comme une destination habituelle pour les déchets domestiques, industriels et agricoles pouvant constituer un risque pour l'homme et l'environnement. La nécessité d'adopter une gestion économe des ressources afin de réduire la pollution, de préserver les ressources naturelles mais aussi de permettre aux industriels de réaliser des gains économiques et ce, dans l'objectif d'un développement durable est apparue dans les années 60 par l'observation de graves problèmes d'eau, de pollution atmosphérique et la prise de conscience du public face aux problèmes environnementaux.

Dans l'optique de réduire la toxicité des rejets, les industriels se sont équipés de stations de détoxification physico-chimique des eaux usées. l'action de ces stations est essentiellement une modification physique et chimique de l'espèce polluante par son transfert d'une phase aqueuse (eaux usées) vers une phase solide (les boues de précipitation). Cette solution ne permet ni de récupérer facilement les métaux en vue d'une nouvelle utilisation, ni de réduire la quantité des rejets.

Une solution pour une gestion globale des effluents d'une entreprise est la mise en place de technologies propres. Elles interviennent, contrairement aux techniques d'épuration, au coeur du procédé de production dans le but de réduire à la source la quantité et la nocivité des rejets. La mise en œuvre de ces procédés passe par trois niveaux d'intervention :

- l'optimisation des procédés existants
- le changement des procédés
- la modification des procédés

Ces solutions permettent de réduire les consommations en produits chimiques, les consommations en eau, la nocivité et la quantité des rejets, elles évitent la formation de déchets indésirables, permettent de recycler ou régénérer les fluides de travail et de récupérer les produits chimiques auparavant rejetés.

Les technologies propres aident à l'optimisation de l'outil de production par une gestion rigoureuse des différents flux (matières premières, eau, etc.). Mais **leur application est souvent rendue difficile par la recherche d'informations trop importantes, le manque de structure et de méthode de gestion de l'information, des coûts d'investissement importants, etc.**

Le but de cette recherche est, à travers le secteur du traitement de surface, de développer des méthodes de gestion de l'information dans le but de structurer, de capitaliser les données afin d'accéder rapidement et fidèlement à des solutions permettant l'évolution du procédé de production vers un procédé propre.

La première partie du mémoire sera consacrée à la description du contexte industriel auquel nous nous sommes intéressés. Nous insisterons sur les problèmes liés à ce secteur d'activité (consommation en eau, polluants, toxicité, etc.). Nous aborderons ensuite les différentes méthodes de traitement des eaux usées issues des ateliers de production et nous mettrons en évidence que les outils actuels ne permettent pas une approche optimale de la solution. Nous terminerons cette partie en démontrant l'intérêt de l'élaboration d'outils informatiques d'aide à la décision dans le but de gérer rapidement les données, de capitaliser l'information, d'accélérer les études.

Dans une deuxième partie, nous aborderons l'optimisation du procédé de production par l'étude des différentes méthodes de réduction des rejets en eau des ateliers de traitement de surface. A partir des différentes catégories de minimisation, nous nous intéresserons à la méthode de gestion des rejets en eau mise au point en collaboration avec USF Astre.

La troisième partie concernera la modification du procédé, elle est plus particulièrement consacrée au choix des procédés de traitement. Nous développerons la démarche mise au point dans le but d'optimiser le choix des procédés de valorisation.

Les deux méthodes permettent de gérer de façon globale le problème des effluents issus des ateliers de traitement de surface avec pour objectif l'évolution de l'outil de production vers un procédé propre.

**Première Partie : Etat des lieux :
Traitement de surface et technologies
propres**

Traitement de surface et technologies propres

Afin de mieux cerner les problèmes émanant de l'industrie du traitement de surface et de mieux comprendre la nécessité d'une gestion interne des effluents et de l'amélioration du procédé de production, nous allons, dans cette première partie, faire un état des lieux de ce secteur d'activité.

Nous nous intéresserons donc dans un premier temps au contexte industriel afin de mettre en évidence la nécessité d'agir sur la réduction, d'une part, de la quantité d'effluents rejetés et, d'autre part, de la pollution générée. Les critères d'amélioration du procédé de production constituent les différentes phases d'application des procédés propres (optimisation du procédé, changement du procédé, modification du procédé) qui seront détaillés dans le deuxième chapitre.

A l'issu de ce deuxième chapitre nous montrerons l'intérêt de développer des outils informatiques d'aide à la décision et d'accès à l'information en mettant dans un premier temps en évidence les difficultés relatives à la réduction des rejets en eau et au choix des procédés de valorisation. Dans un deuxième temps, nous étudierons les différents ouvrages permettant de guider le choix des industriels puis nous exposerons les différents types de systèmes informatiques à notre disposition permettant de résoudre les problèmes rencontrés.

CHAPITRE I : LE CONTEXTE INDUSTRIEL

En raison de l'utilisation d'un grand nombre de produits chimiques plus ou moins toxiques ainsi que par le type de réactions mises en jeu, les ateliers du traitement de surface constituent un des secteurs industriels les plus polluants. Ce premier chapitre a pour objectifs d'une part de montrer l'étendue des problèmes liés à cette activité en terme d'effluents toxiques et d'autre part de faire le point sur les différents textes réglementaires auxquels sont soumises ces industries.

I – 1 Présentation générale du traitement de surface

I.1.1 Définition générale

La surface des matériaux peut posséder un ensemble de caractéristiques physiques (dureté, pouvoir réfléchissant, etc.), chimiques ou électriques (résistivité, potentiel, etc.). Ces caractéristiques peuvent être modifiées par une opération, le traitement de surface, qui peut intervenir dans une phase intermédiaire (25% des cas) ou finale (75% des cas) de l'élaboration du produit [SATS] [Pignet 90].

Le traitement de surface a donc pour but de modifier, transformer la surface de la pièce dans l'optique de lui conférer de nouvelles propriétés telles que, par exemples, résistance à la corrosion, à l'usure ou modification de l'aspect apparent. La figure 1 montre la part importante des traitements anticorrosion (45%) et anti-usure (24%). Cette activité ayant des applications très diversifiées, de nombreux industriels l'utilisent dans leur procédé de fabrication. Le traitement de surface intervient principalement dans les secteurs de l'automobile, des télécommunications, de l'électronique, de l'aérospatiale, de la bijouterie ou de la quincaillerie.

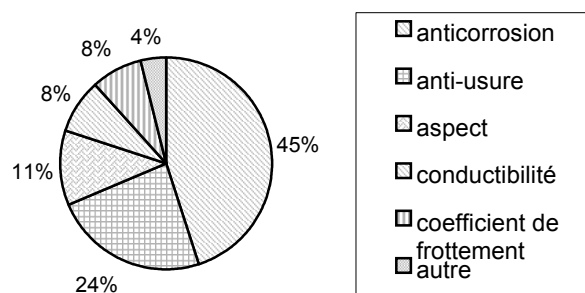


Figure 1 : Répartition suivant la fonction d'utilisation

I.1.2 La répartition française

Hors les peintures industrielles, l'activité du traitement de surface regroupe environ 4 500 ateliers qui sont divisés soit en ateliers intégrés à une unité de production (70% en nombre et 80% en chiffre d'affaires), soit en ateliers façonniers (30% en nombre et 20% en chiffre d'affaires) qui travaillent en sous-traitance [Bara 88][SITS 98]. Le chiffre d'affaires global de l'activité du traitement de surface est estimé à 28 milliards de francs [SATS] pour un effectif de 60 000 personnes réparties dans les mêmes proportions (70% pour les intégrés et 30% pour les façonniers) entre les ateliers intégrés et façonniers. Avec les peintures industrielles, le chiffre d'affaires passe à 40 milliards de francs répartis à travers quelques 6 000 ateliers et près de 80 000 salariés [SITS 98]. La segmentation par taille et par région dévoile, respectivement dans les tableaux 1 et 2, une grande disparité entre les régions ainsi qu'entre la taille des ateliers [Bara 88] [SATS]. En effet, le tableau 1 montre que la majorité des ateliers est constituée de peu de salariés : 60% des ateliers ont entre 1 et 10 salariés. Le tableau 2 illustre bien la grande disparité entre les régions puisque 40% des ateliers se trouvent également répartis entre la région parisienne et la région Rhône-Alpes.

Tableau 1 : Segmentation par taille des ateliers (étude effectuée sur 2150 ateliers)

Nombre de salariés dans l'entreprise	0 – 4	5 – 10	10 – 20	21 – 50	+ 50	total
Nombre d'atelier en %	29,6%	28,1%	19,2%	16,5%	6,6%	100%

Tableau 2 : Répartition régionale des ateliers [SATS]

Région	%
Ile de France	20
Rhône-Alpes	20
Centre	7,6
Picardie	5,5
Nord Pas de Calais	4,9
Pays de Loire	4,2
Franche Comté	4,2
Lorraine	4,2
Haute Normandie	4,1
Bourgogne	3,0
Alsace	2,9
Champagne Ardennes	2,9
Midi Pyrénées	2,8
Bretagne	2,5
Aquitaine	2,2
Basse Normandie	2
Provence Alpes Côte d'Azur	1,9
Auvergne	1,7
Poitou Charentes	1,5
Limousin	0,9
Languedoc Roussillon	0,4

I.1.3 Les différents traitements

Une trentaine de techniques de traitement de surface regroupée en cinq familles, dont la figure 2 donne la répartition, constitue l'essentiel de l'activité [SITS 98] :

- les traitements par voie aqueuse (ex : dépôts électrolytiques) et voie sèche (ex : dépôts physiques en phase vapeur)
- les traitements de conversion (ex : oxydation anodique)
- les peintures
- les traitements thermochimiques (traitement à haute température)
- les traitements mécaniques (ex : grenaillage)

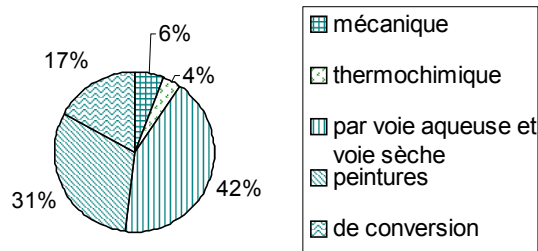


Figure 2 : Répartition par type de traitement de surface

Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés aux traitements par voie aqueuse qui constituent l'essentiel des traitements et revêtements de surface soit 42%. Ils concernent trois fonctions [Catonné] :

- **La fonction anticorrosion**
 - revêtement protecteur
 - traitement de conversion
- **La fonction technique**
 - préparations de surface (dégraissage, décapage, phosphatation, etc.)
 - traitements mécaniques (tréfilage, laminage, etc.)
 - dépôts
 - enlèvements de matière (usinage chimique ou électrolytique)
- **La fonction décorative**
 - argenture, dorure, nickelage, chromage, etc.
 - polissage
 - brillantage chimique ou électrolytique

I – 2 Description d'un atelier de traitement de surface

I.2.1 Structure d'un atelier

Les ateliers de traitement de surface sont composés de suites de cuves formant des chaînes de production (*Figure 3*). Les cuves correspondent soit à des bains de traitement soit à des bains de rinçage. Les pièces subissent donc une succession de trempages dans des bains de traitement et des bains de rinçage afin de subir le traitement désiré [EDF 96] [Ministère 98]. L'enchaînement nécessaire au traitement complet d'une pièce constitue une gamme de production.

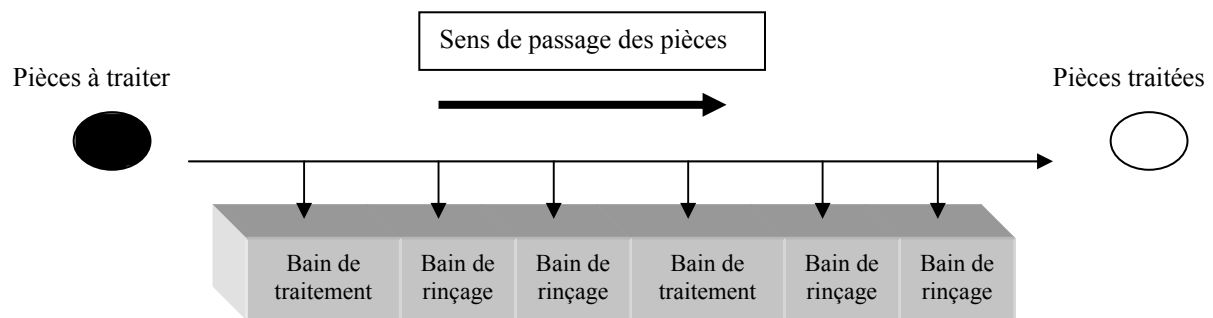


Figure 3 : Structure générale d'une chaîne de traitement de surface

Le passage d'un bain à un autre s'effectue à l'aide de différents systèmes de manipulation [Hiott 87]:

- Le cadre, support sur lequel les pièces sont suspendues. Il est surtout utilisé pour les pièces volumineuses et/ou fragiles.
- Le tonneau, récipient souvent octogonal fermé et mis en rotation. Il est surtout utilisé pour des pièces de petite ou de moyenne taille supportant les frottements dus aux brassages.
- Le panier, récipient clos qui passe d'un bain à un autre sans rotation. Il est utilisé pour des pièces de petite ou de moyenne taille supportant les frottements (mouvement possible).

Ces systèmes sont manipulés soit manuellement, soit à l'aide de portants guidés automatiquement qui descendent et remontent les pièces des bains puis les font passer d'un bain à un autre.

I.2.2 Les bains de traitement

Les bains de traitement permettent de modifier l'état de surface de la pièce par action de différents réactifs en phase aqueuse. Un atelier de traitement de surface est souvent composé de plusieurs types de bains de traitements qui permettent une transformation complète de la pièce. Nous distinguons les opérations éliminant les éléments gênants et des opérations ajoutant des éléments spécifiques, les premières précédant généralement les secondes,

constituent des opérations de préparation de surface, les deuxièmes sont essentiellement des opérations de dépôts ou de conversion dans le but de communiquer à la pièce des fonctions qu'elle ne possède pas spontanément [Deruelle].

Les différents procédés de traitement regroupent les activités synthétisées dans le tableau 3 [Bara 88] [Gaïda 83] :

Tableau 3 : Récapitulatif des différents bains de traitement

Classes de traitement	Types de traitement	Propriétés - Descriptions
Prétraitements et intertraitements (comprennent toutes les activités d'enlèvements chimiques, électrochimiques ou mécaniques de la matière)	Dégraissage	• permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer au revêtement suivant • agit à l'aide de solvants organiques ou aqueux • dégraissage électrolytique, chimique ou par ultrasons
	Décapage	• agit par dissolution chimique de la surface de la pièce métallique • agit à l'aide d'acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique ou fluorhydrique
	Démetallisation	• permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce • traitement chimique ou électrolytique
	Neutralisation	• permet de stopper la réaction chimique après traitement • s'effectue en milieu acide ou basique
Revêtements de surface	Argenture, dorure, cadmiage, chromage, etc.	• revêtements chimiques par utilisation de solutions métalliques acides ou basiques • revêtements électrolytiques par réactions de réduction d'un cation métallique $M^{z+} + z e^- \longrightarrow M$.
Traitement de conversion	Anodisation, phosphatation, cémentation, nitruration, etc.	• agit sur la modification physico-chimique de la couche superficielle de la pièce • traitements électrolytique, chimique, thermochimique ou thermique

I.2.3 Les bains de rinçage

Les bains de rinçage ont différents objectifs [ANRED 88] [Lacourcelle2 97] [Bara 88] :

- rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée par les produits chimiques de l'opération suivante,
- diluer le film de liquide polluant entourant la pièce après un bain de traitement afin de limiter la pollution du bain suivant par des produits incompatibles en provenance du bain précédent,
- arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce afin de rendre la pièce manipulable.

Il existe deux grandes classes de rinçages, les rinçages par immersion (*Figure 4*) et les rinçages par aspersion. Les rinçages par immersion se répartissent eux-mêmes en plusieurs catégories récapitulées dans le tableau 4 en fonction de leur mode d'alimentation (continu ou discontinu) et de vidange (continu, discontinu).

Le fonctionnement des différents rinçages sera détaillé dans la Partie II. Ils jouent un rôle essentiel dans la maîtrise des consommations d'eau et des rejets.

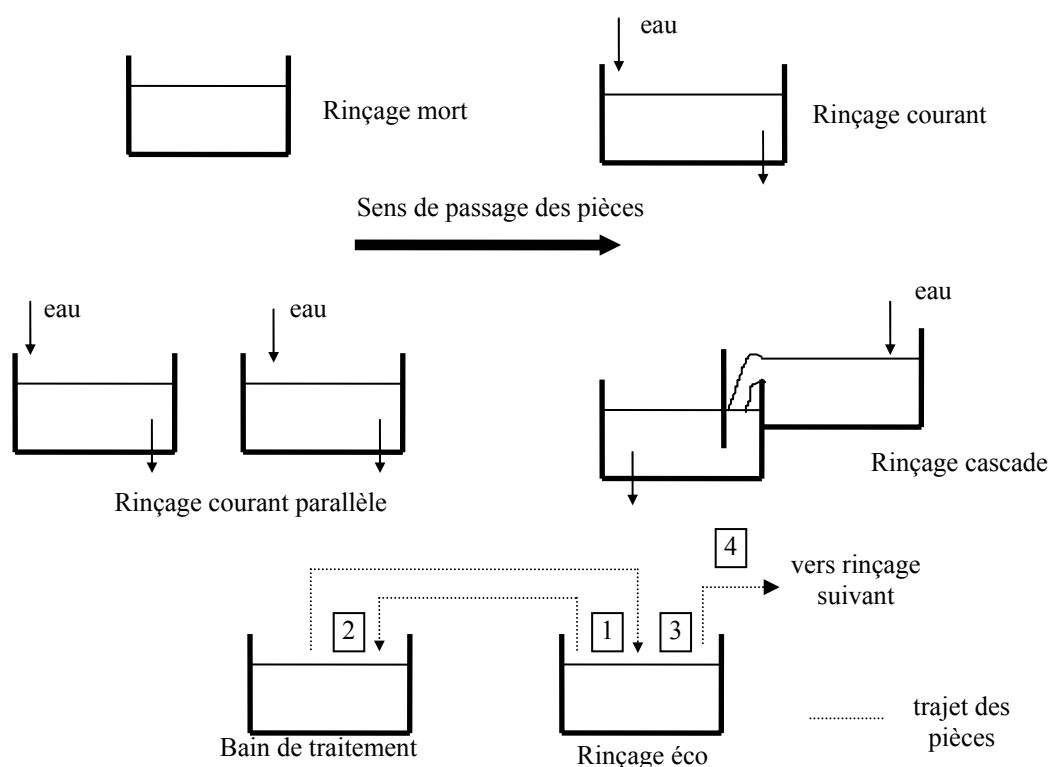


Figure 4 : Schéma des différents types de rinçages par immersion

Tableau 4 : Récapitulatif des différents types de rinçage

Classes de rinçage	Types de rinçage	Propriétés
Rinçage par immersion	Rinçage statique ou rinçage mort	• cuve sans alimentation continue en eau propre • vidanges périodiques • permet de réduire les pertes par entraînement
	Rinçage éco	• généralement jamais vidangé • utilisé avant et après le bain de traitement • permet de stabiliser la concentration dans les bains de rinçage et de diminuer fortement les entraînements de polluants
	Rinçage statique de compensation	• placé à la suite d'un bain de traitement chaud, il permet de compenser les pertes par évaporation de ce dernier
	Rinçage courant simple	• cuve alimentée en continu en eau propre
	Rinçage courant parallèle	• association de plusieurs rinçages courants simples • alimentation en eau individuelle
	Rinçage cascade	• circulation de la pièce à contre courant par rapport à l'eau
Rinçage par aspersion		• type douchette ou spray • utilisé seul ou combiné à un autre type de rinçage

I – 3 Les espèces et les polluants

Les ateliers de traitement de surface sont consommateurs de grandes quantités de réactifs (produits chimiques) souvent toxiques pour l'homme et le milieu naturel. Malgré les moyens de dépollution mis en jeu, ils sont à l'origine d'une pollution industrielle toxique sous forme liquide, solide ou gazeuse. Cette pollution représente 30 à 40% de la pollution aqueuse toxique rejetée par l'ensemble des industries [SITS 98][Morier 90][Laigre 94]. Remis dans un contexte global, la pollution d'origine industrielle représente 20% de la pollution aqueuse totale. Sur ce total, la part due aux traitements de surface ne représente donc que 6% à 8% (*Figure 5*) [Sutter 95]. Ce chiffre est en constante diminution depuis quelques années notamment grâce aux réglementations et aux techniques de dépollution mises en place.

Remarque : Une ambiguïté persiste sur la nature de la pollution prise en compte dans ces chiffres. En effet, aucune précision n'est apportée dans la littérature sur la composition de la pollution aqueuse d'origine industrielle et celle due à l'activité du traitement de surface. La comparaison que nous effectuons doit donc être utilisée avec beaucoup de précautions.

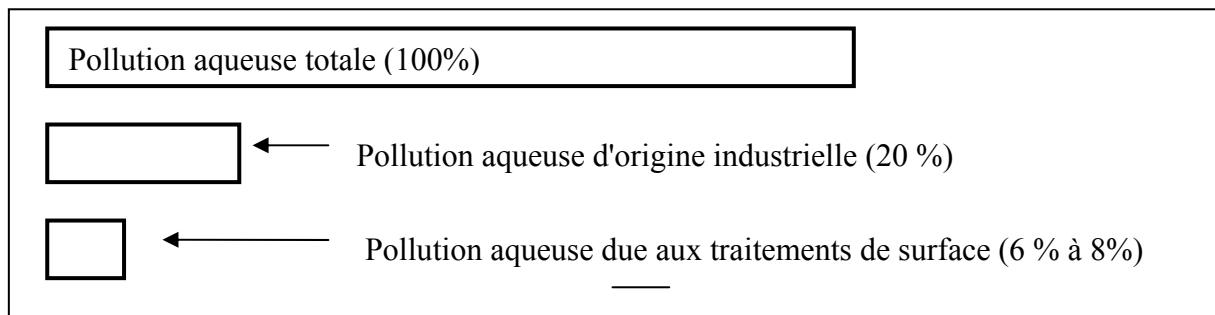


Figure 5 : Place de la pollution aqueuse issue des traitements de surface

I.3.1 Définition des rejets : déchets et effluents

Avant de déterminer les différents polluants constituant les rejets des ateliers de traitement de surface, il est nécessaire de définir les notions de rejet, de déchet et d'effluent. Nous définirons aussi les notions de traitement interne et de traitement externe qui nous permettront d'établir les définitions exactes d'effluent et de déchet dans le cas du traitement de surface.

I.3.1.1 Définitions générales

Tout ce qui sort d'une opération industrielle excluant les produits finis et avant traitement ou valorisation est défini par le terme de **rejet**. La figure 6 qui représente l'ensemble des flux associés à une unité fonctionnelle illustre la notion de rejet qui peut être liquide, solide ou gazeux [Navarro 95].

La notion de déchet est très différente suivant l'approche que l'on adopte (réglementaire, environnementale, économique ou fonctionnelle) [Debray 97].

Nous considérerons, dans notre approche générale du déchet, l'approche réglementaire qui définit le déchet comme "*tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon*" [Loi 75]. Une distinction toute particulière est faite concernant les rejets liquides et gazeux que l'on définit comme **effluent** lorsqu'ils sont plus ou moins pollués en sortie de processus industriel et avant traitement ou valorisation [Navarro 95].

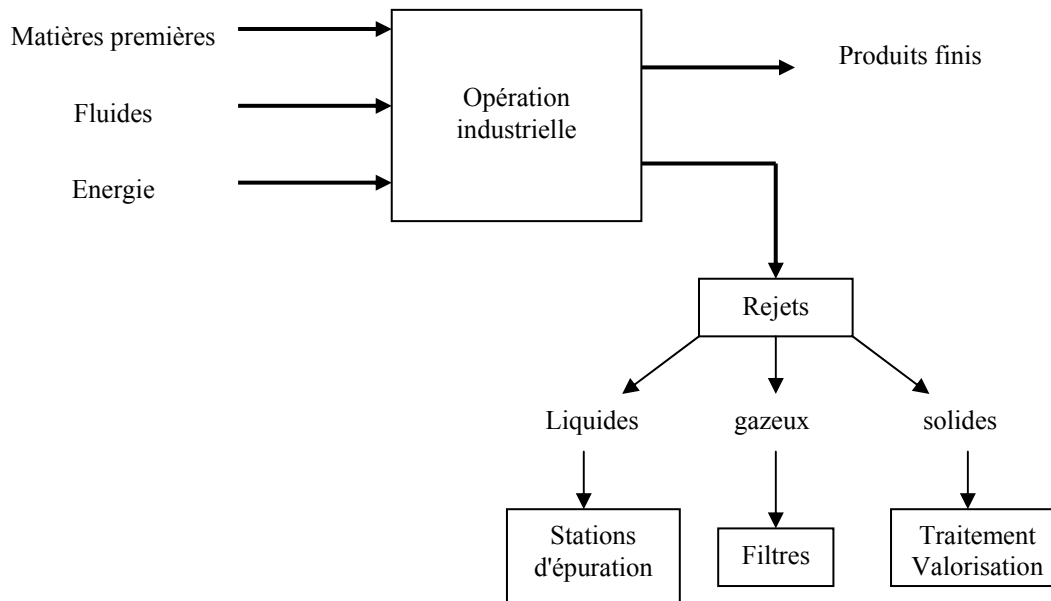


Figure 6 : Place des rejets dans un système de production [Navarro 88]

Deux modes de traitement des déchets et des effluents peuvent être choisis :

- **En externe** s'il est effectué à l'extérieur de l'entreprise. Le producteur de déchet fait appel à une entreprise spécialisée.
- **En interne** s'il est effectué directement sur le site de production du déchet.

1.3.1.2 Déchets et effluents dans le cadre du traitement de surface

En général, un atelier de traitement de surface est composé de chaînes de production et d'une ou plusieurs installations de traitement des eaux usées. Cette composition entraîne différents types de rejets qui nous ont amené à différencier la notion de déchet de la notion d'effluent. Les rejets de l'atelier sont donc définis ainsi :

Les rejets liquides et gazeux traités ou non en sortie d'atelier et **rejetés dans le milieu naturel** sont appelés **effluents**.

Les rejets solides ou liquides, non rejetés dans le milieu naturel mais envoyés soit en **centre de traitement agréé**, soit en **centre d'enfouissement technique de classe I** (CET I) sont désignés comme **déchets liquides ou solides**.

Afin d'illustrer ces définitions, les différents types de rejets sont représentés sur la figure 7. Notre recherche concerne essentiellement les traitements internes. Nous ne nous intéresserons pas, dans la suite de ce mémoire, aux traitements externes des déchets issus des ateliers de traitement de surface.

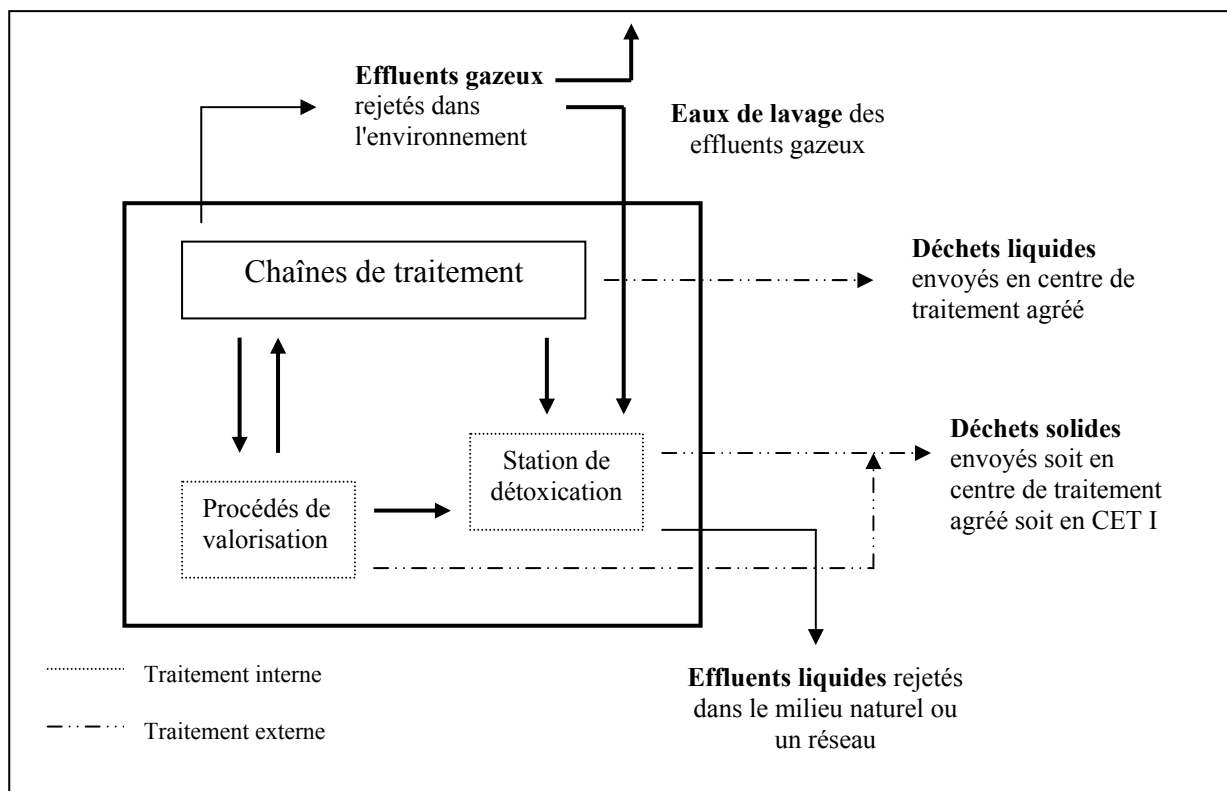


Figure 7 : Les différents types de rejets issus des ateliers de traitement de surface

1.3.1.3 Répartition des déchets

Une étude effectuée par le Service de l'Environnement Industriel [Service 88] permet de se rendre compte, sur un échantillon de 531 établissements, de la part des différents déchets générés par le traitement de surface. Quatre catégories sont recensées :

- les déchets de traitement de dépollution et préparation d'eau avec notamment les boues d'hydroxydes métalliques représentent 47%
- les déchets provenant des postes de préparation et de revêtement de surface représentent 36%
- les solvants et les déchets contenant des solvants représentent 7,6%

- les 9,4% restant sont majoritairement composés de déchets minéraux liquides, de boues de traitements chimiques avec essentiellement des acides minéraux résiduels (Figure 8).

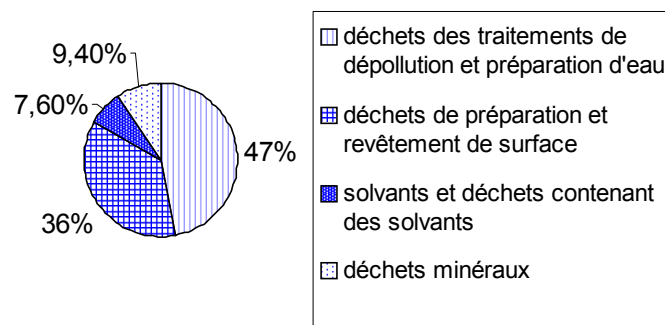


Figure 8 : Répartition des déchets générés par les ateliers de traitement de surface

Cette répartition montre la part importante des déchets générés par le traitement des eaux usées provenant des stations de détoxification et des unités de déminéralisation des eaux. Chacun de ces déchets est soit traité en externe soit envoyé en centre de stockage (CET I).

I.3.2 Provenance des polluants

Le transfert de pollution s'effectue par le biais des phénomènes suivants (figure 9) :

- l'entraînement (pollution qui passe d'un bain à un autre par l'intermédiaire de la pièce),
- les surverses, les projections et les égouttures,
- la vidange des bains de traitement et de rinçage statique
- l'évaporation

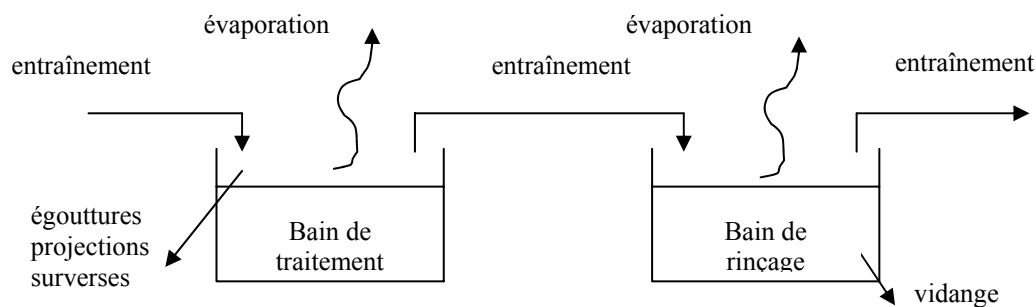


Figure 9 : Flux de matière générateur de pollution au sein d'un atelier de traitement de surface

Les différents postes à l'origine de la pollution sont [Lorthiois 90] [ANRED 88] :

- Les bains de rinçage dont les eaux contiennent les espèces du ou des bains en amont sous forme diluée,
- Les bains de traitement qui sont quelquefois vidangés,
- L'entretien des bains par filtration ou décantation qui génère des sous-produits polluants,
- Les gaz d'aspiration qui sont lavés à l'eau,
 - Substances volatiles de certains bains qui provoquent des gaz souvent toxiques,
 - Dégagements gazeux dus à la réaction en cours de traitement,
- Les sols et les postes annexes, receveurs d'égouttures ou des projections dues aux traitements ainsi qu'aux fuites accidentelles, sont producteurs d'eaux polluées. La pollution provient essentiellement du nettoyage des équipements (cuves, filtres, sacs à anodes dans le cas d'électrolyse, montages, tonneaux, sols,...),
- Les éluats de régénération des résines échangeuses d'ions utilisées dans la production d'eau déminéralisée ou la régénération des rinçages courants sont générateurs de pollutions si la résine est régénérée sur site.

La description ci-dessus fait apparaître deux classes de rejets : les rejets concentrés et les rejets dilués [Breuil 85] :

- **Les rejets concentrés** regroupent les eaux venant des vidanges des bains usés de traitement, des bains de rinçage statique, des laveurs de gaz et les eaux d'épuration venant de l'entretien des bains,
- **Les rejets dilués** sont essentiellement constitués des eaux de rinçages courants et des eaux de lavage des sols.

I.3.3 Nature des polluants

Les différents polluants sont de natures très diverses suivant le type de traitement. En effet, chaque procédé de production est lié à un substrat à traiter (laiton, zinc, zamak,...) et aux constituants des bains de traitements. Chaque bain possède sa propre composition, les bains de dégraissage peuvent être composés de solvants ou d'acides, la composition des bains de placage est d'autant plus variée que le nombre de métaux déposables est important et qu'ils nécessitent la présence d'autres produits tels que des additifs, des cyanures ou des fluorures. Le tableau 5 nous montre bien que la nature des espèces chimiques est très diverse et que leurs associations forment des solutions complexes [Lorthiois 90].

Tableau 5 : Liste des polluants par type de traitement [Lorthiois 90]

	Préparations			Traitements	Opérations après traitements
Nature des polluants potentiels	<i>Dégraissage</i>	<i>Décapage</i>	<i>Polissage</i>	Métaux lourds Chrome VI Cyanures Phosphore Fluor Acidité et alcalinité DCO	Chrome VI Acidité Métaux lourds Alcalinité et cyanures Phosphore
	Alcalinité Cyanures Métaux lourds Hydrocarbures DCO Phosphore MES	Acidité ou alcalinité Métaux lourds Fluorures Phosphore MES	Acidité Phosphore Chrome VI Métaux lourds DCO		
Commentaires	Les bains de dégraissage chimique et électrolytiques sont alcalins et peuvent contenir diverses substances polluantes dont des cyanures pour certains dégraissages électrolytiques.	Bains généralement fortement acides, en fonctionnement ils se chargent de métaux lourds provenant des pièces traitées.	Les polissages électrolytiques et chimiques sont réalisés dans des solutions acides qui peuvent contenir des polluants majeurs tels que le chrome VI et qui se chargent en métaux lourds.	Tous les bains de traitement contiennent des substances polluantes : - ions métalliques - complexants (dont cyanures) - acidité ou alcalinité - additifs - sels jouant le rôle d'électrolyte support ou de tampon pH.	Les bains de passivation sont acides et contiennent en général du chrome VI. Les dépôts non conformes sont éliminés ("strippés") dans des solutions en général acides ou parfois alcalines voire cyanurées.

Les espèces chimiques utilisées pour les opérations de traitements qui se retrouvent pour la plupart dans les eaux polluées en sortie de chaîne de production sont [SITS 98] [Bara 88] [Haveman 96] :

- Les acides,
- Les bases,
- La matière organique (huiles, graisses, mouillants, etc.),
- Les métaux (zinc, plomb, aluminium, chrome, cuivre, argent, étain, nickel, or, etc.),
- Les cyanures ou dérivés (CN^- , SCN^-),
- Les fluorures,
- Les matières en suspension MES (carbonates, poussières, hydroxydes métalliques, etc.),
- Les composés organo-halogénés (huiles chlorées, solvants de dégraissage, ...),
- Les matières phosphorées,
- Les matières azotées (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-),
- Les autres sels (chlorure, sulfate, de potassium, de sodium, de calcium, etc.).

La grande majorité des produits chimiques utilisés dans les chaînes de traitement de surface a un caractère toxique pour l'homme et pour l'environnement que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

I.3.4 Toxicité des réactifs – Impact sur l'Homme et sur le milieu naturel

La plupart des polluants issus du traitement de surface ont pour particularité d'être facilement assimilables par la faune et la flore et sont souvent caractérisés par leur toxicité aiguë et leur effet cumulatif (direct ou au long de la chaîne alimentaire) [EPA 94].

Les principaux polluants toxiques sont les métaux utilisés lors des placages ou produits lors des opérations de décapage, ils sont nommés métaux lourds. Ce terme de métaux lourds est souvent donné aux métaux à caractère toxique même si d'un point de vue scientifique, un métal lourd est un métal qui a une densité supérieure à 4,5 et dont le numéro atomique est supérieur à celui du sodium (11) [Boudene 93]. Chez l'homme et les animaux, il existe trois modes d'intoxication :

- par passage à travers la peau,
- par inhalation de vapeurs, de gaz ou de particules,
- par ingestion.

Avant d'énumérer les différents effets de chaque produit (Tableau 6), il est nécessaire de rappeler certaines notions [Larousse 99] [décret 97].

Toxique : Une substance est toxique si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités, elle peut entraîner la mort ou des risques aigus ou chroniques.

Toxicité aiguë : C'est la propriété d'un composé chimique à provoquer une réponse toxique immédiate ou peu de temps après l'exposition d'un organisme à ce produit.

Toxicité chronique : C'est la propriété d'un composé chimique à provoquer une réponse toxique après une exposition à des doses relativement faibles ou des concentrations faibles d'un organisme vivant sur un temps long.

Toxicité subaiguë : Se dit d'un état pathologique d'une durée intermédiaire entre l'état aigu et l'état chronique.

Effet tératogène : Qui produit des malformations chez l'embryon.

Effet cancérigène ou cancérogène : Une substance est cancérigène si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités, elle peut produire un cancer ou en augmenter la fréquence.

Effet mutagène : Est mutagène, une substance ou une préparation qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée peut produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.

Bioaccumulation : Accumulation de substance toxique dans les organismes vivants.

Tableau 6 : Exemples d'effets des différentes espèces chimiques sur l'Homme et sur l'environnement [ANRED][Chambon 98][SITS 98][INRS]

Espèces chimiques	Forme	Effets écologiques	Effets possibles sur l'Homme
Argent	- insoluble - soluble - colloïdal	toxicité aiguë forte dès $c > 0,1 \text{ mg/l}$	- intoxication chronique - troubles digestifs - coloration de la peau - décoloration de la peau et des ongles
Aluminium	- soluble - insoluble - colloïdal		- bioaccumulation (cœur, cerveau) - cardiomyopathie - encéphalopathie - démence sénile
Cadmium	- en suspension - dissous sous forme ionique libre ou complexée	- toxicité aiguë sur les organismes et les algues à partir de $0,1 \text{ mg/l}$ - accumulation dans la chaîne trophique	- toxicité aiguë - cumulatif - atteintes rénales - troubles hépato-digestifs - troubles sanguins - déformation osseuse (fissuration) - troubles nerveux (paralysie) - inhibiteur des réactions liées à la respiration et aux systèmes

			enzymatiques
Chrome	• en suspension $\text{Cr}(\text{OH})_3$ • dissous, CrVI présent sous la forme ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{CrO}_3\ldots$), Cr^{3+}		• CrO_3 : - inhibiteur des réactions liées à la respiration - agent mutagène modifiant les bases de l'ADN • ralentissement de croissance, atteintes hépatique et rénale
Cuivre	• en suspension • dissous (Cu^+ et Cu^{2+}) complexé	• toxique à des doses inférieures au mg/l • diminution de l'activité photosynthétique • altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte	• gastro-entérites, • cirrhose du foie, • nécroses, • scléroses
Nickel	• en suspension • dissous ionique • complexes (cyanuré, EDTA)	• toxicité pour des doses de 1mg/l chez les algues et poissons • effet sur la reproduction	• effets cancérogène et tératogène • effet mutagène • toxicité aiguë (troubles digestifs, céphalées, asthénie) • toxicité chronique (allergène pour la peau, asthme, rhinite, urticaire,...)
Plomb	• en suspension • dissous Pb^{2+}	• toxicité aiguë dès 0,1 mg/l • concentration dans la chaîne alimentaire • saturnisme chez les oiseaux	• bioaccumulation • saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux cardio-vasculaire) • hématopoïétique
Etain	• en suspension (oxydes) • organostanniques • dissous (Sn^{4+} et Sn^{2+})		• atteinte possible du système nerveux
Zinc	• insoluble (hydroxydes) • soluble (amines, EDTA) • colloïdal	• toxicité aiguë pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/l • perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	• atteinte du système nerveux • ZnCl_2 : irritation des muqueuses respiratoire et gastro-intestinales, ulcérations cutanées • ZnO : eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.
Cyanures	• composés chimiques ayant comme radical CN^- associé à un métal (fer, cuivre, nickel, zinc, cadmium, or)	• la dose toxique varie de 0,01 à quelques mg/l suivant la forme • NaCN et KCN sont inhibiteur du transfert de l'oxygène du sang dans les tissus chez les poissons	• toxicité aiguë (mort ou arrêt respiratoire) • toxicité chronique (céphalées, vertiges, angoisses, anorexie,...) • empêche la fixation de l'oxygène; atteint le système nerveux central puis paralyse les centres respiratoires
Acides et bases		• limite le développement de la flore aquatique	• modification du métabolisme des êtres vivants • déshydratation des tissus

Les effets toxiques décrits ci-dessus justifient la mise en place d'une réglementation spécifique destinée à limiter au maximum les rejets toxiques des ateliers de traitement de surface.

I – 4 Cadre réglementaire

Les ateliers de traitement de surface sont soumis à différentes réglementations , notamment :

- La loi du 15 juillet 1975 modifiée le 13 juillet 1992 sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux,
- La loi sur les installations classées du 19 juillet 1976,
- L'arrêté du 21 septembre 1977 pris pour l'application de la loi du 19 juillet 1976,
- L'arrêté du 26 septembre 1985 spécifique aux revêtements et traitements de surface,
- L'arrêté du 18 février 1994 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux,

I.4.1 La loi du 19 juillet 1976 et l'arrêté du 21 septembre 1977

Le secteur du traitement de surface est soumis à la réglementation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) [loi 76]. Chaque activité est regroupée au sein de la nomenclature des ICPE (Tableau 7).

Les entreprises de traitement de surface sont soumises soit à autorisation (A) soit à déclaration (D). Le tableau 7 permet d'identifier les types de régime suivant la désignation des activités.

Tableau 7 : Nomenclature des ICPE concernant les activités de traitement de surface [SITS 98]

A : activité soumise à autorisation; D : activité soumise à déclaration

[illegible]

I.4.2 L'arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface

Cet arrêté [arrêté 85] fixe le cadre réglementaire applicable aux ateliers de traitement de surface soumis à autorisation. Il concerne les ateliers procédant à des traitements et revêtements électrolytiques et chimiques, des traitements thermiques en bains de sels fondus et les bains de décapage, dégraissage et préparation de surfaces.

Cet arrêté définit les dispositions techniques et administratives en vue de limiter au mieux les pollutions, nuisances et risques liés à l'exploitation des installations de traitement de surface.

Les différents points qu'il aborde sont : la prévention de la pollution des eaux, de la pollution atmosphérique, les aspects concernant les déchets et ceux relatifs aux pollutions accidentelles ainsi que la surveillance des rejets par l'industriel (autosurveillance) [SITS 98][EDF 96].

Cet arrêté demande que *"les procédés de traitement les moins polluants doivent être choisis. Les techniques de recyclage, de récupération et de régénération doivent être mises en œuvre autant de fois que cela est possible."*

Il définit des seuils de rejet en sortie d'installation qui correspondent à :

- la limitation des teneurs des polluants dans les effluents en terme de concentration (Tableau 8)

Tableau 8 : Valeurs limites de teneur en polluant des effluents

Paramètres	Valeurs limites de rejet mg/l
CrVI	0,1
CrIII	3,0
Cd	0,2
Ni	5,0
Cu	2,0
Zn	5,0
Fe	5,0
Al	5,0
Pb	1,0
Sn	2,0
Somme des métaux	15,0
MES	30,0
CN	0,1
F	15,0
Nitrites	1,0
P	10,0
DCO	150,0
Hydrocarbures totaux	5,0

- le pH doit être compris entre 6,5 et 9
- la température des rejets doit être inférieure à 30°C
- les rejets en cadmium sont non seulement limités par un seuil en terme de concentration, mais aussi par un seuil en terme de flux spécifique, ils doivent être d'un niveau inférieur à 0,3 gramme de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium utilisé.

- **la limitation des débits d'effluents rejetés**

La valeur du débit a été fixée à **8 litres par mètre carré de surface traitée et par fonction de rinçage**. Une fonction de rinçage est l'ensemble des rinçages associés à un bain de traitement. Cette valeur correspond à un niveau moyen sur l'ensemble de l'atelier.

- la limitation des flux de polluants, c'est-à-dire de la quantité de polluants rejetés par un atelier et par unité de temps.

Dans le calcul des débits d'eau en sortie doivent être pris en compte :

- les eaux de rinçage,
- les vidanges de cuves de rinçage,

- les éluats, rinçages et purges des systèmes de recyclage, de régénération et de traitement spécifique des effluents,
- les vidanges des cuves de traitement,
- les eaux de lavage des sols,
- les effluents de station de traitement des effluents atmosphériques.

Par contre, les eaux de refroidissement et les eaux pluviales ne doivent pas être prises en compte.

Cet arrêté donne des normes minimales applicables à l'échelon national. Les préfets ont néanmoins la possibilité d'imposer des seuils plus contraignants ou complémentaires aux activités soumises à autorisation.

Les industriels se trouvent face à une réglementation contraignante qui leur demande de limiter les débits, de réduire la concentration en espèces polluantes et de mettre en place des procédés de valorisation. Malheureusement, elle n'aborde pas les moyens à mettre en œuvre pour atteindre ces objectifs.

I.4.3 L'arrêté du 18 février 1994 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux

Cet arrêté précise les caractéristiques d'acceptation en centre de stockage d'une part des boues d'épuration des bacs de traitement de surface (en général des boues d'hydroxydes provenant des stations de détoxification) et d'autre part des résines échangeuses d'ions saturées (tableau 9) [arrêté 94].

**Tableau 9 : Valeurs limites d'acceptation en centre de stockage de boues
d'épuration ou de régénération des résines [arrêté 94]**

Paramètres	Valeur limite pour les boues	Valeur-limite pour les résines
pH	Entre 4 et 13	Entre 4 et 13
Siccité	> 25%	>30%
Fraction soluble	< 30%	10%
COT	5000 mg/kg	3500mg/kg
Cr(VI)	15 mg/kg	5 mg/kg
Cr	100 mg/kg	
Pb	100 mg/kg	
Zn	1000 mg/kg	

Cd	50 mg/kg	
CN	10 mg/kg	50 mg/kg
Ni	250 mg/kg	

Les conditions d'acceptation des boues d'épuration dans les centres de stockage étant de plus en plus drastiques et les coûts d'enlèvement de plus en plus élevés, il est nécessaire d'agir afin de réduire d'une part la quantité de boue et d'autre part la concentration des espèces chimiques la composant.

I.4.4 La loi du 13 juillet 1992 sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux

Cette loi définit les technologies propres comme un objectif prioritaire. Ses dispositions ont pour objet de *[prévenir ou réduire la production et la nocivité des déchets, notamment en agissant sur la fabrication et sur la distribution des produits]...[de valoriser les déchets par réemploi, recyclage ou toute autre action visant à obtenir à partir des déchets des matériaux réutilisables ou de l'énergie]*.

I – 5 Le principe pollueur-payeur

L'activité du traitement de surface est soumise au principe pollueur-payeur à travers les redevances pollution et les aides financières des agences de l'eau qui incitent les industriels à engager des actions pour réduire la pollution et préserver l'environnement. Le produit des redevances perçues, en fonction des pollutions générées ainsi que de la quantité d'eau prélevée, est versé sous forme d'aides afin de financer les projets de lutte contre la pollution. En 1997, la redevance sur le prélèvement d'eau a représenté 283 millions de francs dont 2% provenaient des industries, la redevance pollution effectuée sur 2 671 établissements a représenté 155 millions de francs [agence 99].

Ce système pollueur-payeur incite donc les industriels, d'une part, à réduire leur rejet et, d'autre part, à investir dans des procédés de lutte contre la pollution.

I - 6 Conclusion

L'étude du contexte industriel a permis de mettre en évidence que le traitement de surface est une activité polluante dont les **rejets aqueux** sont **souvent toxiques** pour l'homme et le milieu naturel. Ils sont, par conséquent, soumis à différents textes réglementaires dont se dégagent les deux objectifs suivants :

- **réduction** des rejets **polluants** (en terme de concentration et de débits),
- **valorisation** des déchets (**recyclage, régénération, récupération**).

La figure 10 synthétise d'une part les différentes entrées et sorties de matière d'un atelier de traitement de surface et d'autre part, leurs contraintes et techniques de réduction des rejets.

Le chapitre suivant sera consacré à la description des technologies propres qui regroupent les différentes méthodes de réduction des rejets polluants et de valorisation des déchets.

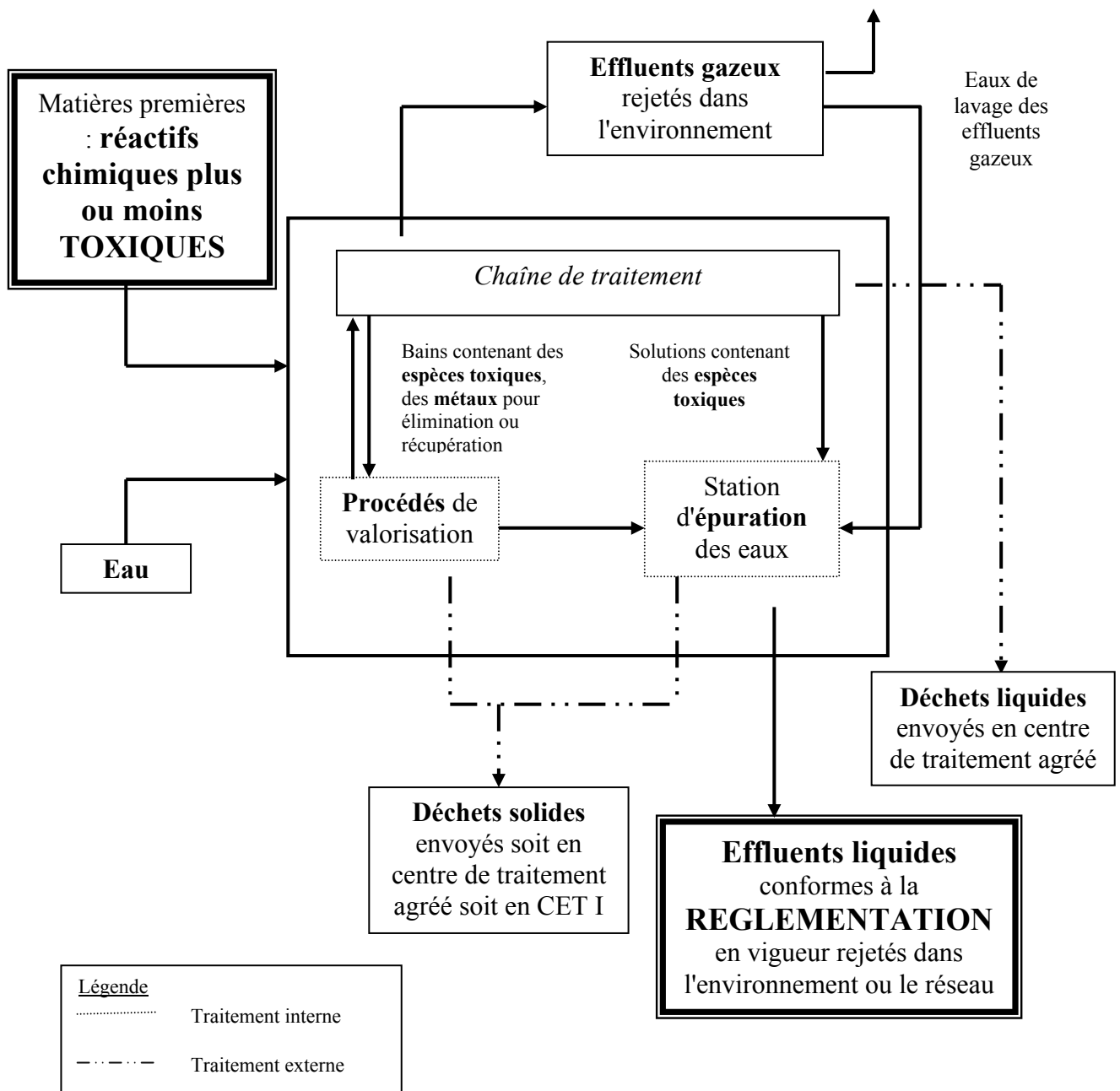


Figure 10 : Récapitulatif des rejets et contraintes d'un atelier de traitement de surface

CHAPITRE II : TECHNOLOGIES PROPRES APPLIQUEES AUX TRAITEMENTS DE SURFACE

II – 1 Introduction

L'augmentation constante des contraintes portant sur l'élimination des déchets liquides (entre autres par l'intermédiaire de l'arrêté du 26 septembre 1985 et la loi du 13 juillet 1992) a fait ressortir le besoin d'une meilleure gestion des effluents aqueux. Celle-ci passe notamment par la remise en cause des différents types de production (procédés et matériaux) et de traitement ainsi que la mise en place de technologies propres (procédés de valorisation et substitution de différents réactifs toxiques par d'autres moins ou non toxiques) dans le but de limiter les rejets nocifs pour l'homme et l'environnement [Guillais 91][Surfaces 93].

A partir des différents procédés de gestion des déchets, Alain Navarro [Navarro] ainsi que Barry Crittenden et Stan Kolaczowski [Crittenden 92] ont élaboré des schémas hiérarchiques qui permettent de définir les axes prioritaires sur lesquels il faut se pencher pour résoudre le problème de la minimisation des rejets (tableau 10).

Les méthodes de prévention (réduction à la source) par optimisation des procédés de production ou utilisation de réactifs moins toxiques, ne sont pas suffisantes pour assurer une dépollution totale des rejets. Chacune des méthodes prise séparément permet de limiter la production de rejets mais c'est leur association qui permet de réduire considérablement les rejets voire d'arriver au zéro-rejet liquide polluant. On parle de chaîne de traitement [Navarro].

Tableau 10 : Hierarchie des stratégies de gestion des rejets

Niveau de gestion	Définition	
1 – Arrêt de la production	Elimination complète des déchets dans le cas d'impact important sur l'environnement et la santé humaine	
2 - Réduction à la source	Réduction ou élimination des déchets, généralement à l'intérieur de l'unité de production, par modification des procédures et processus industriels	
3 - Valorisation	L'utilisation, la réutilisation et le recyclage des effluents dans leur fonction originale ou une autre fonction (matière première, production d'énergie, etc.)	
4 – Traitement et rejets "écocompatible"	La destruction, détoxication, neutralisation, etc. des effluents en substances moins nocives en vue de permettre un retour dans le milieu naturel sans dysfonctionnement.	
5 - Stockage	Entreposage définitif de déchets généralement ultimes. C'est souvent le cas de l'enfouissement technique.	

Plus prioritaire



Echelle de Priorité

Moins prioritaire

Les stratégies 2, 3 sont couramment associées au concept de technologies propres, nous allons donc d'abord nous intéresser à ce concept général. Nous verrons ensuite comment il se décline dans le domaine du traitement de surface.

Le tableau 11 [EPA 96][Debray 97] donne, pour l'activité du traitement de surface, les différents moyens des niveaux 2 à 4 du tableau 10 illustrés par des exemples. Sur la base de ce tableau, nous définirons tout d'abord le terme de valorisation, nous ferons ensuite un état des lieux des différents procédés de traitement applicables aux effluents du traitement de surface ainsi qu'un bilan succinct des différentes techniques de réduction à la source et de détoxication physico-chimique des effluents.

Tableau 11 : Hiérarchie des stratégies de gestion utilisées principalement en traitement de surface

Niveaux de gestion	Moyens	Exemples d'applications
Réduction à la source	• changement de produits • substitution de technologies	• modification des produits chimiques pour éviter l'utilisation de solvants • modification des produits pour augmenter la durée de vie des dépôts
Valorisation	• récupération • régénération • recyclage	• récupération de solvant • récupération du métal
Traitement	• décyanuration • déchromatation • précipitation • neutralisation	• précipitation des métaux lourds • destruction des cyanurés

II – 2 La notion de technologie propre

C'est en 1975 que le terme de technologies propres est apparu en France. Ces technologies se définissaient comme des techniques de production modernisées, moins polluantes, plus économiques et conformes à la législation (récupération des matières premières ou valorisation des déchets). Depuis 1979, les technologies propres désignent *"toutes les actions préventives permettant la révision et la remise en cause du concept de production et de transformation, en vue d'éviter une perte, une nuisance et un danger, ces actions convergeant vers un point commun : prendre pour cible la source de pollution plutôt que son vecteur"* [Maes 96]. Dans le cas du traitement de surface, elles regroupent les techniques qui permettent le recyclage de l'eau et des polluants, qui engendrent peu ou pas de déchets ou qui permettent de valoriser les polluants en tant que matières secondaires.

L'introduction des technologies propres a trois objectifs distincts mais complémentaires [Lefeuvre 87]:

- consommer moins de matières premières,
- consommer moins d'énergie,
- générer le minimum de déchets et d'effluents

L'intérêt des technologies propres est donc d'allier les intérêts écologique et économique en épargnant sur l'alimentation en matières premières et la consommation d'eau, en améliorant le rendement et la qualité du produit fini. L'intérêt pour l'environnement est qu'il n'y a pas ou peu

de production de déchets, il y a moins de risque de pollution, les problèmes de pollution sont donc résolus de la façon la plus sûre et la plus définitive. Pour l'industrie, l'intérêt des technologies propres est majeur, les bénéfices se font ressentir par les gains de production mais aussi par des économies sur le paiement des redevances pollution. Une enquête du ministère de l'industrie de 1990 montre que les technologies propres sont présentes au sein de plusieurs activités industrielles. Les secteurs les plus représentés sont les industries de l'agro-alimentaire, de la métallurgie et du traitement de surface ainsi que de la chimie (figure 11). Les effets positifs constatés sur les 587 installations étudiées sont [Maes 92]:

- la réduction de la pollution de l'eau de 95% et de l'air de 5%,
- des économies sur la consommation d'eau (65%), d'énergie (8%) et de matières premières (67%),
- la valorisation des déchets dans l'usine ou à l'extérieur (26%),
- la réduction des risques d'accidents (21%),
- l'amélioration des conditions de travail (20%).

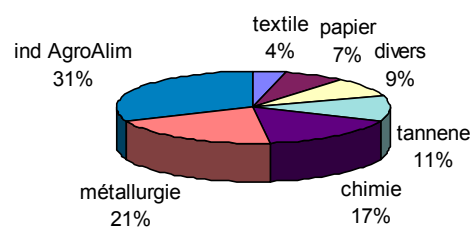


Figure 11: Répartition des technologies propres par secteur industriel

Une technologie propre est donc une méthode de fabrication permettant l'utilisation la plus rationnelle possible des matières premières et de l'énergie, la réduction de la quantité d'effluents polluant l'environnement et ce à un coût économiquement acceptable. En intégrant les technologies propres au sein du processus industriel, l'entreprise peut alors réintroduire ses "déchets" dans le circuit de ses activités industrielles [Maes 96].

Les technologies propres englobent toutes les interventions effectuées sur la chaîne de production avant le traitement final en station de détoxification, c'est une opération

d'intégration anti-pollution au sein d'un processus industriel. Elles sont constituées d'un ensemble d'étapes appliquées selon la nature des problèmes identifiés et la complexité des interventions requises.

Une technologie propre peut être atteinte par trois méthodes différentes et complémentaires :

- 1) Optimisation du procédé existant
- 2) Substitution de technologies par d'autres moins polluantes
- 3) Modification du procédé

Appliquées au traitement de surface, ces trois méthodes deviennent :

- 1) Réduction des consommations en eau, en énergie et en réactifs (réduction des rejets).
- 2) Substitution des bains polluants par des bains moins ou non polluants (remplacer une technologie par une autre moins polluante)
- 3) Mise en place de procédés de valorisation (Tableau 12)

Tableau 12 : Liste non exhaustive de procédé de valorisation en traitement de surface

Filtration tangentielle	Résines échangeuses d'ions
Osmose inverse	Electrolyse
Evaporation	Extraction liquide/liquide
Electrodialyse	Electro-électrodialyse

Il est donc indéniable que les technologies propres ont une action favorable sur les processus de production. De toute évidence, l'introduction des technologies propres ne doit pas avoir d'incidences néfastes sur les cadences de production ou la qualité des pièces traitées. Elles doivent donc répondre aux critères suivants [Guillais 94][Sutter 95] :

- faisabilité industrielle,
- faisabilité technique (longévité),
- fiabilité économique (retour sur investissement et coûts d'exploitation faible),
- adaptabilité aux différents cas de figure présentés (bains de grande capacité ou ateliers multi-traitement),
- ne pas gêner la production,
- ne pas affecter la qualité des pièces produites,

- etc.

II - 3 Le zéro-rejet

La notion de zéro-rejet n'existe pas dans l'absolu, **c'est une utopie!**

En effet, un atelier de traitement de surface et d'une manière générale toutes activités industrielles ne peut pas avoir de déchet nul (zéro-rejet) mais il peut avoir des rejets "éco-compatibles" ou des rejets liquides nuls. Cette dernière notion se reporte soit aux métaux soit à tous les produits issus de l'activité qui sont rejetés avec les eaux usées.

La plupart du temps, il y a transfert de la pollution d'un milieu vers un autre (centre de traitement ou décharge), nous observons donc un zéro rejet sur site; les déchets sont toujours présents mais ils ne sont pas rejetés dans le milieu naturel.

La notion de zéro-rejet doit donc toujours être associée à un état physique (solide, liquide ou gazeux) ou par rapport à une composition, par exemple un zéro-rejet liquide polluant contenant des métaux lourds ou des sels.

Les différentes caractéristiques du zéro-rejet polluant aqueux se déclinent donc de la manière suivante [Ministère 98] :

- absence totale de métaux et de sels dans l'eau,
- les rejets en eau ont les mêmes caractéristiques que celle des eaux d'alimentation prélevées,
- les rejets en eau ont les mêmes caractéristiques que le milieu récepteur,
- zéro-rejet liquide.

La mise en place du zéro-rejet liquide est souvent dictée par la réglementation (arrêtés préfectoraux). Elle implique et favorise la mise en place de techniques de prévention et de dépollution. Cet objectif a une influence positive non négligeable sur les coûts de surveillance des rejets ainsi que sur les redevances pollution auxquelles sont soumis les industriels.

II – 4 Optimisation du procédé existant

C'est la première étape dans la mise en place des technologies propres. Elle a pour objectif, dans un contexte général, d'optimiser la consommation et les rejets en eau, la consommation de réactifs, d'énergie, etc. Dans le cas particulier du traitement de surface, elle a pour objectif, d'optimiser la consommation en eau nécessaire d'une part pour alimenter les bains de traitement et d'autre part pour rincer les pièces après traitement. En effet, très souvent, les ateliers de traitement de surface consomment plus que nécessaire (jusqu'à une différence de 80% pour des installations et des productions identiques). Les causes du gaspillage sont généralement [Ministère 98] :

- une négligence de la part des industriels : D'après une étude du Cabinet Soufflot, certaines entreprises ont réduit d'au moins 50 % leur consommation en eau lorsque l'approvisionnement en eau de puits (gratuit) a été remplacé par l'achat d'eau du réseau d'eau potable.
- des débits de rinçage excessifs. La figure 12 montre que les causes principales sont une absence totale de débitmètre (35%) et une volonté de bonne qualité de rinçage (25%).

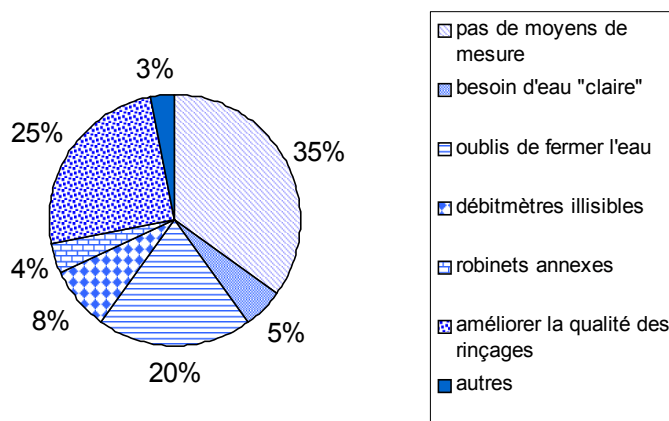


Figure 12 : Causes des débits excessifs

La nature des méthodes permettant de réduire la quantité d'eau rejetée par un atelier de traitement de surface ne relève pas seulement des bonnes pratiques mais dépend aussi des paramètres intrinsèques des bains (valeur des débits, des efficacités de rinçage, etc.) et des phénomènes d'entraînement, de vidanges, etc.

L'optimisation de la consommation en eau du procédé existant peut être effectuée suivant les approches suivantes :

- Economie

Cette approche concerne les bonnes pratiques à suivre pour réduire au maximum les pertes de l'atelier. Elle est, d'une part, technique par la mise en place de vannes ainsi que de débitmètres ou leur remplacement s'ils sont défectueux. Elle est, d'autre part, comportementale par une phase de sensibilisation des acteurs.

- Optimisation

Cette phase concerne l'optimisation des débits des rinçages courants afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement. La nouvelle valeur des débits calculée à l'aide d'équations d'optimisation permet d'améliorer l'efficacité de fonctionnement de ces derniers. Dans le cas où les calculs d'optimisation permettent une diminution des débits, nous observerons une diminution des consommations et des rejets.

- Modification de la structure de l'atelier

- par modification du type de rinçage. Nous verrons plus en détail dans la partie II que la structure des rinçages a une influence très importante sur la quantité d'eau mise en jeu pour rincer les pièces.
- par introduction, dans l'atelier de production, de techniques de recyclage de l'eau telles que les résines échangeuses d'ions ou l'électrolyse : ces techniques permettent de réutiliser l'eau dans le système de production et évite ainsi son rejet dans le milieu naturel.

Les différents ouvrages [Ministère 98][Breuil 85] abordant les techniques de réduction des rejets ne s'intéressent généralement qu'à un seul moyen et ne permettent donc pas de suivre méthodiquement les phases de l'optimisation. Aucun ouvrage ne structure les données en vue d'une réduction optimale. Les deux derniers ouvrages précités étant complémentaires, le problème, pour les industriels, réside dans la recherche d'informations complètes pour une réduction optimale de la quantité d'eau mise en jeu dans leurs ateliers. En **l'absence de recueil et de méthode simple de gestion de l'information**, la solution optimale et complète s'avère difficile à atteindre.

II – 5 Valorisation des rejets liquides

II.5.1 La valorisation

Le premier moyen de réduction de la toxicité des rejets a été le traitement des effluents, après leur production, par des techniques d'élimination ou d'épuration physico-chimiques. Ces opérations de détoxification efficaces et bien connues (voir § II-7) permettent effectivement de modifier la nature des rejets des ateliers mais n'en permettent pas une réduction quantitative. Leur action est essentiellement une modification physique et chimique de l'espèce par son transfert d'une phase aqueuse (eaux usées) vers une phase solide (les boues de précipitation) [Crittenden 95]. Cette solution ne permet pas de récupérer en interne⁽¹⁾ les métaux en vue d'une nouvelle utilisation. Un autre inconvénient majeur de cette technique est sa place dans le processus. En effet, elle agit en fin de chaîne, une fois que les effluents sont générés. Il est plus judicieux de réduire les rejets à la source afin de limiter la quantité d'eau ainsi que sa teneur en polluant arrivant en station de détoxification, d'avoir l'assurance d'obtenir un effluent compatible avec le milieu récepteur mais aussi d'avoir la possibilité de recycler ou vendre le métal récupéré [Morier 90].

On appellera valorisation d'un déchet [Maystre 94] :

- toute action qui permet d'en tirer de l'énergie,
- toute action qui permet de trouver un nouvel usage à la matière qui le compose,
- toute action qui permet de tirer une matière première secondaire utile à la fabrication du même bien,
- toute action qui permet de trouver un nouvel usage à l'objet,
- toute action qui permet à un déchet de redevenir utile pour d'autres.

Contrairement aux procédés de détoxification, les procédés de valorisation permettent de réduire d'une part le volume des rejets et d'autre part le flux polluant des déchets [ANRED 88] : réductions quantitative et qualitative. Ils permettent de limiter les pertes de matière, les consommations de réactifs et les coûts d'élimination des déchets solides.

Le déchet ainsi valorisé est utilisé comme matière première soit dans le même procédé soit dans un autre. Cette matière première secondaire permet d'effectuer des économies financières, énergétiques et matérielles [Pecqueur 92][Sartore 92].

Toutes ces actions peuvent être regroupées suivant trois stratégies qui sont la récupération, la régénération et le recyclage des flux [Debray 97].

- La régénération est la réutilisation du flux dans sa fonction initiale,
- La récupération est l'extraction de la part valorisable (active) du flux,
- Le recyclage est l'utilisation du flux dans une autre fonction que sa fonction initiale.

Souvent, les procédés de valorisation ne suffisent pas pour permettre le rejet direct dans le milieu naturel. La valorisation est alors complétée par une station de détoxification en fin de chaîne de production. Les coûts d'investissement dus à la présence du couple procédés de valorisation - station de détoxification sont souvent plus élevés par rapport à l'utilisation de l'un ou de l'autre seul, mais l'industriel a, d'une part et surtout, l'assurance d'avoir des effluents conformes aux contraintes réglementaires auxquelles il est soumis et, d'autre part, réalisé des économies financières grâce aux métaux récupérés (régénérés, recyclés ou vendus) et à l'eau régénérée ou recyclée.

II.5.2 Intérêts de la valorisation pour les industriels

L'approche antipollution peut être perçue de différentes façons [Sutter 95] :

- satisfaire aux exigences réglementaires : démarche obligatoire,
- réaliser des économies,

- valoriser,
- réaliser des traitements physico-chimiques.

Les avantages de la valorisation des effluents liquides aqueux pour les industriels du traitement de surface sont multiples [Crittenden 95][EPA 93] [Morier 90][Surface 93]:

- respect des contraintes réglementaires,
- résolution des problèmes d'élimination des déchets,
- réduction des coûts d'élimination,
- réduction de la quantité de réactifs nécessaires à l'élimination des métaux,
- réduction des coûts d'énergie et de matières premières,
- meilleure qualité du traitement de surface (maintien des débits d'eau des rinçages à une valeur et une qualité constantes),
- meilleur contrôle de la qualité des effluents en sortie d'atelier surtout dans le cas où les substances sont de haute toxicité,
- réduction des coûts de production et augmentation de l'efficacité des traitements,
- protection des employés, du public et de l'environnement,
- réduction des risques de débordement, d'accidents,
- réduction des procès et amélioration de l'image de marque,
- génération de revenus de la vente des déchets récupérés (sous certaines conditions économiques),
- réduction des redevances pollution (pénalités et amendes),
- réduction des risques de pollutions accidentelles ou chroniques.

Les avantages perçus par les industriels sont assez importants mais le problème majeur auxquels ils sont confrontés est l'accès aux informations nécessaires pour le choix des procédés de valorisation.

II.5.3 Les procédés de valorisation

Les procédés de valorisation ont pour objet de limiter les quantités de déchets produits soit par extraction de la part active de l'effluent, soit par élimination du contaminant et régénération

ou recyclage du flux. La quantité d'espèces chimiques arrivant en station d'épuration physico-chimique sera moins importante ce qui d'une part favorisera son fonctionnement et d'autre part diminuera la quantité de boues produites. Ces technologies sont donc à envisager en priorité avant tout traitement physico-chimique.

Il existe différents types de procédés de valorisation qui peuvent être incorporés directement dans l'atelier de production au niveau de la chaîne de traitement de surface. Ces technologies sont souvent apposées sur les bains de rinçages statiques ou courants ou entre les bains de traitement et les bains de rinçage.

Les procédés les plus fréquemment utilisés pour la valorisation des effluents de traitement de surface sont regroupés en plusieurs catégories.

- Les techniques électriques
 - Electrolyse simple

- Les techniques électromembranaires
 - Electrodialyse
 - Electrolyse à membrane
 - Electro-électrodialyse

- Les techniques membranaires
 - les techniques de filtration
 - ultrafiltration
 - microfiltration
 - nanofiltration
 - l'osmose inverse

- Procédés d'échanges
 - résines échangeuses d'ions
 - résines adsorbantes

- Autres procédés
- centrifugation
- extraction liquide/liquide
- évaporation
- séparateur gravitaire
- etc.

Une description détaillée des différents procédés de valorisation se trouve en annexe [Bourgois 99] (annexe I.A).

Les procédés de valorisation sont en quantité importante et ne sont ni spécifiques à un effluent ni liées à une famille de polluants. Le choix de l'un ou de l'autre suivant ses paramètres est donc difficile et nécessite la connaissance de tous les critères d'utilisation des procédés, de tous les paramètres de l'effluents, de la structure de la chaîne ainsi que des objectifs de valorisation. Il se fait donc généralement au cas par cas. De plus, le choix nécessite souvent la réalisation d'essais pilotes pour confirmer la sélection théorique.

Les différents aspects donnés ci-dessus montrent la difficulté de choisir le procédé applicable. Plusieurs auteurs [SITS 98][Muiras 95][EDF 96][GANIER 95] ont essayé de capitaliser les informations dans des ouvrages sur support papier afin de faciliter les recherches mais ces dernières restent fastidieuses. Nous voyons dès maintenant l'intérêt de mettre au point une méthode qui permet de guider le choix des procédés de valorisation ainsi que l'élaboration d'un outil informatique d'aide à la décision.

II – 6 Les technologies de substitution

Les technologies de substitution ont pour vocations de réduire la pollution émise par un procédé que cette pollution soit toxique ou non. Cette réduction peut se faire, d'une part, par modification des produits chimiques utilisés et, d'autre part, par substitution d'une technologie par une autre.

Dans le cas du traitement de surface, les différentes opérations de traitement sont consommatrices de réactifs toxiques (matières premières, solvants, etc.) qui peuvent être substitués par des réactifs moins toxiques ou non toxiques pour l'homme et le milieu naturel.

La modification du réactif peut non seulement réduire et même éviter la formation de produits toxiques mais aussi peut accroître l'opportunité du recyclage et donc réduire la quantité de déchets générés.

Les changements possibles sont, par exemple [EPA 93][Crittenden 95] :

- Remplacement de solvants chlorés de dégraissage par des solvants non chlorés, de l'eau ou des solutions alcalines telles que l'ammoniaque (le prétraitement sans cyanure permet de mieux dégraisser notamment à chaud et par ultra-son),
- Remplacement des sels de chrome hexavalent par des sels de chrome trivalent dans les opérations de dépôts (cette modification permet entre autre de réduire l'exposition des ouvriers au chrome hexavalent),
- Substitution du bain de placage de cuivre cyanuré par du sulfate de cuivre (le cuivre cyanuré reste néanmoins nécessaire pour le zinc, l'acier ou les métaux à base d'étain-plomb.)

La substitution des réactifs peut néanmoins avoir des effets négatifs. En effet, un changement de réactifs peut avoir, dans certain cas, un effet défavorable sur le procédé de production, la qualité de la pièce et la production des déchets.

Un autre type de substitution peut être envisagé : la substitution de technologie. Le tableau 13 propose un exemple de technologie de substitution qui permet soit des solutions moins polluantes soit des solutions non polluantes [SATS 95].

Tableau 12 : Exemple de technologies de substitution

Traitements et revêtements de surface	Substitution par des produits non polluants	Avantages	inconvénients
Zinc Chrome Cadmium Etain Plomb Fer Cobalt Nickel Cuivre Argent Or	Dépôts physiques en phase vapeur	- dépôts homogènes - régularité de répartition - absence de déformation - économie de matières premières - absence de pollution	- faibles épaisseurs d'où porosités possibles - spécificité des installations - prix de revient et investissements élevés pour des petites à moyennes séries - travail en salle

Alliages			blanche
----------	--	--	---------

La substitution des technologies et des espèces chimiques doit répondre à plusieurs critères (performance technique et prix de revient comparable) afin que la modification puisse être compétitive.

II – 7 Le traitement des effluents

La détoxification des effluents par procédés physico-chimiques est le type de traitement le plus répandu. Il peut intervenir soit seul soit en complément d'un traitement par procédés de valorisation. Les techniques de détoxification bien connues dans le milieu de la chimie et du traitement de surface présentent néanmoins quelques inconvénients (Tableau 14).

Tableau 13 : Avantages et inconvénients de la détoxification des effluents

Avantages	Inconvénients
- bonne connaissance des procédés - simplicité des procédés - bonne adaptabilité des traitements	- production de boues qui entraîne des coûts d'élimination - consommation importante de réactifs (coûts) - perte de matière première - difficulté de traiter des bains complexes (réglage des systèmes difficile lors d'effluents de compositions variées)

Les principales opérations constituant un traitement par détoxification sont décrites dans le tableau 15. Leur enchaînement ainsi que la destination des effluents et des déchets sont donnés sur la figure 13 [Bara 88]. Une description plus approfondie se trouve en annexe I.B.

Le réglage des quantités de produits chimiques nécessaires pour le traitement des eaux est assuré par des appareils de mesure et de régulation. Les deux paramètres indispensables au bon fonctionnement de la station sont le pH et le potentiel rédox rH ou E [Blasberg].

Les valeurs de pH peuvent être réglées comme suit :

- pH < 2,5 pour la déchromatation au bisulfite de sodium (conditions acides optimales de déchromatation),
- pH 6 pour l'oxydation des nitrites et 2 pour la réduction,

- $\text{pH} > 11,5$ pour l'oxydation des cyanures à l'aide de l'hypochlorite de sodium afin d'éviter la formation de chlorure de cyanogène très toxique,
- pH de 6,5 à 9 pour la mise à pH (neutralisation), intervalle de pH autorisé pour les rejets en sortie des ateliers de traitement de surface.

Le suivi des valeurs de rH est indispensable pour les opérations suivantes :

- Réduction des chromates en continu : $\text{rH} \approx 400 \text{ mV}$
- Oxydation des cyanures en continu : $\text{rH} \approx 200 - 300 \text{ mV}$

Lorsque les opérations de détoxification se font par batchée, le rH représente l'indicateur de fin de réaction.

Dans le but de maintenir l'efficacité du traitement de la station de détoxification et de prévenir les pannes et les dysfonctionnements, un outil de supervision en temps réel a été développé par K. Szafnicki [Szafnicki 98]. Ce système expert a pour objectifs, de modéliser l'unité de traitement, d'acquérir en temps réel les données (pH , température, Erédox, débits des effluents, pression, états des pompes, etc.) afin de fournir une aide en ligne pour l'optimisation de son fonctionnement. L'outil informatique dispose d'une base de connaissances dédiée, dont l'objectif est de permettre de détecter les dysfonctionnements, de prévoir les pannes, d'en donner les causes possibles et les résultats induits.

Tableau 14 : Description succincte des différentes étapes de la détoxification des effluents

Etapes de la détoxification	Objectifs	Réactifs les plus couramment utilisés	Produits obtenus
Décyanuration	Destruction des cyanures par oxydation	- Hypochlorite de sodium (eau de javel) NaClO, - Acide persulfurique (acide de Caro) H_2SO_5, - peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	CNO^- CO_2, NH_3 CNO^-
Déchromatation	Réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent.	- Bisulfite de sodium Na_2SO_3, - Anhydride sulfureux SO_2,	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
Dénitrification	Destruction par oxydation	- Hypochlorite de sodium (eau de javel) NaClO, - Acide persulfurique (acide de Caro) H_2SO_5,	NO_3^-
	Destruction par réduction	- Bisulfite de sodium Na_2SO_3, - Acide sulfamique	N_2, NaHSO_4
Précipitation des métaux	Transformer les métaux lourds, les phosphates et les fluorures solubles en composés insolubles qui permet leur élimination par décantation et filtration.	- Soude NaOH, - Chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, - Carbonate de sodium Na_2CO_3, - chlorure de calcium (CaCl_2)	- hydroxydes - hydroxydes - carbonates - pour F^-, PO_4^{3-} et SO_4^{2-}, on obtient des CaX
Mise à pH (neutralisation)	Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur	- Soude NaOH, - Chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, - Acide (sulfurique en général) CO_2.	
Floculation	Grossir les particules formées lors de la précipitation afin de faciliter leur élimination	Polymères organiques anioniques	
Décantation	Séparer les matières en suspension et les hydroxydes métalliques du liquide		
Filtration	Déshydrater les boues sortant du décanteur avant leur envoi en décharges agréées		

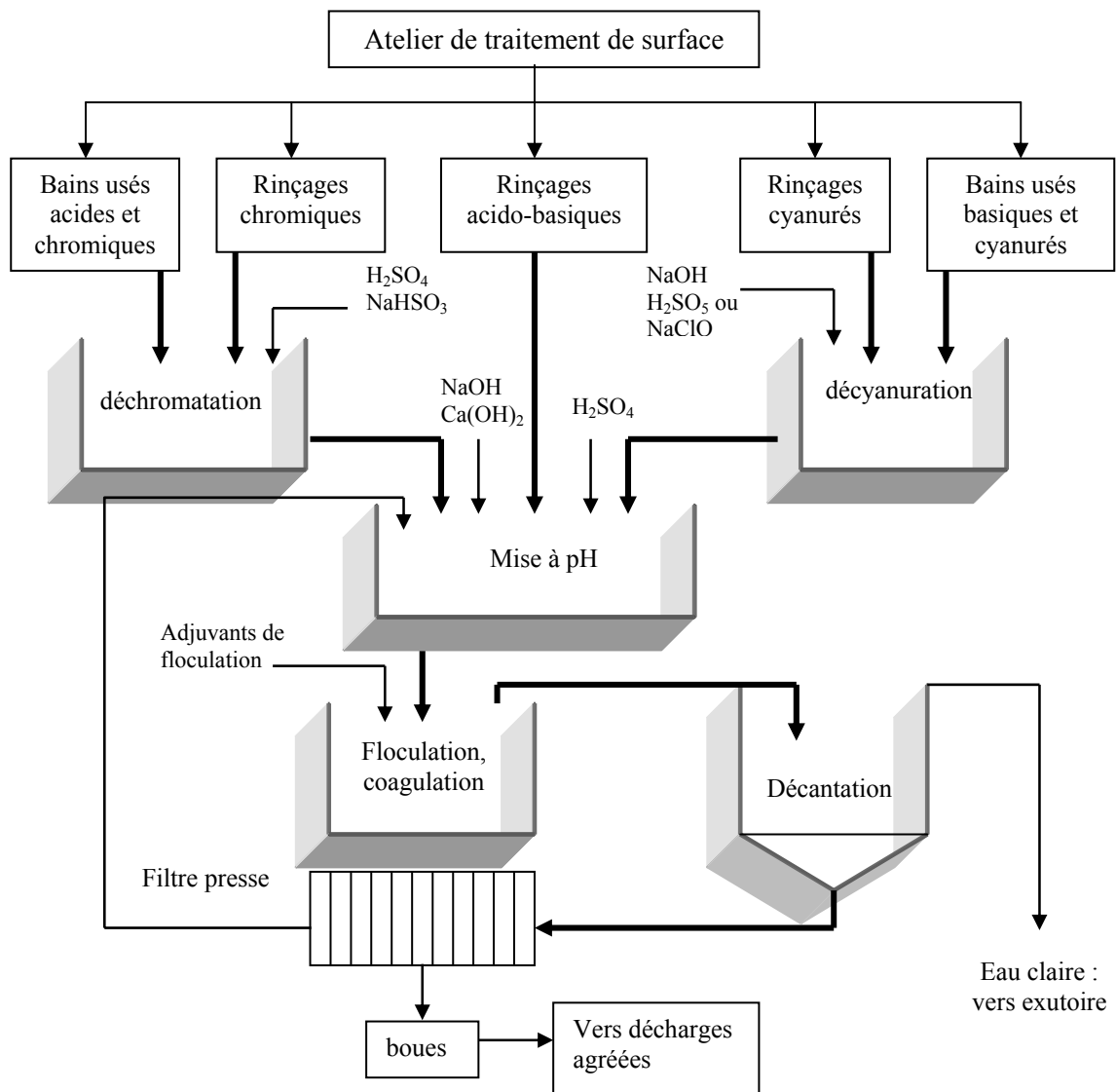


Figure 13 : Exemple de station de traitements physico-chimiques des effluents liquides
dans le domaine du traitement de surface

II – 8 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les divers moyens pour **résoudre le problème de la pollution et de consommation (ou rejet) d'eau** issue des ateliers de traitement de surface : bonne pratique, optimisation des débits, modification de la structure de l'atelier, réduction à la source par substitution des espèces chimiques toxiques par d'autres moins ou non toxiques, détoxification des effluents par destruction physico-chimique et récupération, régénération et recyclage des flux à l'aide de **procédés de valorisation**.

L'enchaînement des diverses technologies de réduction des rejets permet de minimiser qualitativement et quantitativement leur génération (figure 14).

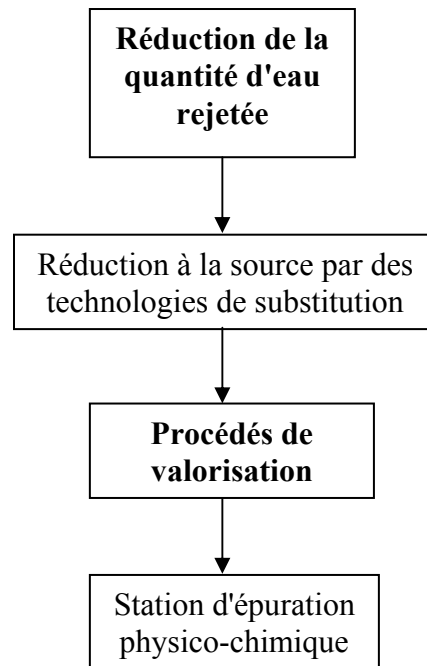


**Figure 14 : Enchaînement des technologies de réduction des eaux polluées
des ateliers de traitement de surface**

Les deux grandes phases dans la mise en place d'une technologie propre en traitement de surface sont :

- la réduction de la quantité des rejets en eau en **optimisant les débits** ou **modifiant la structure** de la chaîne de production
- l'introduction, dans la chaîne, des **procédés de valorisation** en vue de **recycler, récupérer** ou **régénérer**.

Malheureusement, la quantité importante d'informations à gérer et à structurer ainsi que les coûts importants liés à la réalisation d'études n'incitent guère les industriels à investir dans de telles technologies. Nos objectifs sont donc d'aider les industriels en facilitant leur **recherche d'informations**.

Nous allons voir dans les parties II et III deux exemples de méthodes et d'outils dont le but est, d'une part, de gérer les rejets en eau en vue de les réduire et, d'autre part, de sélectionner les procédés de valorisation applicables à l'effluent étudié. Ces outils constituent des systèmes

d'aide à la décision, c'est pourquoi, dans le chapitre qui suit, nous allons nous intéresser aux systèmes interactifs d'aide à la décision (SIAD) et aux outils informatiques qui permettent de les développer.

CHAPITRE III : OUTILS D'AIDE A LA DECISION

III - 1 Introduction

Ce chapitre a pour but de montrer l'intérêt d'élaborer des outils informatiques d'aide à la décision et à l'accès à l'information pour le choix des procédés de valorisation et la gestion des eaux usées produites par les ateliers de traitement de surface.

Dans un premier temps, nous nous efforcerons de mettre en évidence les difficultés relatives à la réduction des rejets en eau et au choix des procédés de valorisation. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux différents ouvrages permettant de guider le choix des professionnels. Dans la troisième partie, nous ferons le point sur les outils et leurs lacunes. Nous exposerons enfin les différents moyens dont nous disposons pour aboutir à un outil informatique capable de résoudre les problèmes auxquels nous sommes confrontés.

III - 2 Optimisation des rejets et choix des procédés

Nous avons, dans les chapitres précédents, défini les problèmes émanant des industries du traitement de surface ainsi que les solutions pour y remédier. Les différents moyens permettant de diminuer les rejets en eau ou de choisir les procédés de valorisation sont connus. Cependant, la quantité d'informations nécessaire à leur choix et à leur mise en œuvre rend les opérations délicates, longues et demande une connaissance approfondie du domaine. Les industriels sont donc confrontés à une quantité d'information, de moyens de résolution et de solutions qu'ils ne maîtrisent pas forcément.

Pour être efficace, la *gestion des rejets en eau* nécessite dans un premier temps un *diagnostic* parfait de l'atelier étudié et dans un deuxième temps l'enchaînement des différentes actions possibles. La réduction des rejets ne pourra être optimale que si *toutes les éventualités* sont prises en compte. Un raisonnement structuré, basé sur des *calculs d'optimisation* de débits et de *modification de structure*, est alors nécessaire.

Le *choix des procédés de valorisation applicables* se fait suivant les *paramètres d'utilisation* des procédés, des *paramètres intrinsèques* des effluents à traiter, des objectifs encourus, des

paramètres économiques, de la structure de l'atelier, etc. Le choix dépend donc d'un grand nombre de facteurs qu'il est nécessaire d'ordonner si l'on veut avoir le choix entre les procédés de valorisation réellement applicables.

Chacune des différentes étapes permettant d'aboutir à un **procédé propre** implique donc une **démarche méthodique** propre à chacune d'elles que nous aborderons dans les parties II et III.

Le paragraphe suivant est consacré aux différents ouvrages qui permettent aux industriels de choisir les techniques qui leur conviennent afin d'aboutir à une technologie propre.

III - 3 Ouvrages

III.3.1 Guides et ouvrages papier

Les ouvrages papier sont actuellement un des seuls moyens d'accès à l'information utile à une gestion globale des rejets des ateliers de traitement de surface (réduction des rejets, valorisation). Ils nous ont permis de mettre en évidence, d'une part, certains concepts tels que l'entraînement ou le rapport de dilution et, d'autre part, les différents moyens existants appropriés à la gestion globale des effluents.

Plusieurs ouvrages ont été publiés dans le but d'aider les industriels dans leur quête d'informations et dans la résolution de leurs problèmes. Tous ces guides font référence à l'industrie du traitement de surface. Parmi eux, nous nous sommes intéressés aux guides suivants :

- Traitement de surface, Epuración des eaux, J.Rigaud, LM.Girard [SITS 98]
- Traitement de surface : techniques de réduction des déchets, JM.Muiras, et al [Muiras 95]
- Cahiers techniques de la direction de la prévention des pollutions n°18, Traitement de surface et dépollution à la source, JN.Breuil [Breuil 85]
- Les déchets des industries du traitement de surface, ANRED [ANRED 88]

III.3.2 Bilan sur les ouvrages papiers

La lecture de ces ouvrages donne un certain nombre d'informations que nous avons synthétisé dans le tableau 16.

Tableau 15 : Bilan des ouvrages papier étudiés

	Compréhension de l'activité traitement de surface	Procédé de traitement physico-chimique	Procédés de valorisation	Prévention et réduction des rejets	Prise de décision
Traitement de surface, Epuration des eaux [SITS 98]	- informations réglementaires - informations pollutions	description des procédés	- description - paramètres d'utilisation - application sur base d'exemple		sur la base d'<i>exemple</i>
Traitement de surface : techniques de réduction des déchets, [Muiras 95]			- description - application sur base d'exemple		sur la base d'<i>exemple</i>
Cahiers techniques de la direction de la prévention des pollutions, [Breuil 85]			- description - paramètres d'utilisation	indications de préventions et réduction des rejets	- document <i>informatif pour les procédés</i> - Prise de décision sur <i>base de calculs</i> pour les rejets aqueux
Les déchets des industries du traitement de surface [ANRED 88]	toxicité des polluants	description des procédés	- description des procédés - paramètres d'utilisation	indications de préventions	suivant <i>type de déchets</i>

Certains de ces documents donnent des indications concernant les modes de prévention et de réduction des pertes en eau. Un certain nombre de conseils est donné mais malheureusement *aucune méthode de résolution* et *aucune hiérarchie* dans la priorité des différentes actions possibles ne sont fournies.

D'autres regroupent les informations nécessaires à la compréhension des procédés de valorisation. Le choix des différents procédés n'est malheureusement pas évident. En effet, si ces catalogues permettent effectivement d'orienter le **choix** entre les différents procédés, celui-ci est soit **basé sur des exemples** soit sur la **fonction de traitement de surface** concernée mais ne fait pas intervenir de caractéristiques physico-chimiques des eaux usées issues de l'atelier de production pourtant essentiels dans la détermination de l'applicabilité des procédés de valorisation.

De plus, les différents guides décrits ci-dessus **ne permettent pas de faire le lien entre les caractéristiques des effluents et les procédés de valorisation en vue de respecter la réglementation**. La recherche d'informations reste donc fastidieuse, incomplète et peu précise.

Les différentes questions que nous pouvons nous poser après lecture sont :

- Quelle technique de réduction des rejets faut-il utiliser ?
- Y a-t-il une technique plus efficace que l'autre ?
- Puis-je associer plusieurs techniques de réduction des rejets en eau ?
- Dans quel ordre faut-il utiliser les techniques de réduction des rejets ?
- Quelles sont les limites d'utilisation des procédés de valorisation ?
- Quels sont les paramètres les plus importants pour le choix d'une technique de valorisation ?
- Est-ce que les résultats de valorisation vont être conformes à mes objectifs ?

En revanche, leur lecture fait ressortir la **variété des critères de décision** intervenant dans la mise en place d'une solution de réduction à la source ou dans le choix d'un procédé de valorisation ainsi que la **complexité des raisonnements** impliqués.

Malgré la variété et la quantité **d'informations** fournie, ces ouvrages **ne permettent pas de traiter les données** car ils n'apportent **ni la méthode, ni les limites d'utilisation et encore moins d'outils pratiques de manipulation**.

Ce qui nous conduit à proposer le recours à un système informatif, seul à même de gérer l'information et d'assister l'industriel dans le processus complexe de décision.

III.3.3 Solution proposée

Dans le but de faciliter l'aide à la décision et la recherche d'information, nous proposons d'utiliser un système informatisé. Ces systèmes ont pour premier avantage de ne pas imposer une unique forme de l'information, mais d'en permettre une présentation adaptée aux besoins de l'utilisateur. De plus, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, un tel système peut contenir un module d'expertise permettant de proposer des solutions à un problème donné.

Un prototype de logiciel informatique a été développé dans la thèse de Bruno Debray [Debray 97]. L'outil (TSClean) développé à l'aide du système de gestion de bases de données Microsoft Access permet de lister les différents procédés applicables à l'effluent étudié par identification de la composition des solutions à traiter à des compositions similaires. Plus qu'un outil de référence, TSClean a permis de montrer l'importance d'un système informatique pour le choix des procédés de valorisation. Les limites de ce prototype sont les suivantes :

- il ne traite pas de réduction de la consommation et des rejets en eau,
- il ne tient pas compte des objectifs particuliers des industriels qui peuvent être différents du simple respect réglementaire,
- il ne tient pas compte des paramètres physico-chimiques des eaux à traiter mais seulement du type d'espèces chimiques présentes,
- il ne tient pas compte des limites d'utilisation des procédés de valorisation,
- la chaîne est ramenée à une seule gamme,
- les résultats obtenus se font par identification des effluents étudiés à des effluents types.

Les outils que nous proposons ont pour objectifs de proposer une approche globale de la gestion des effluents des ateliers de traitement de surface en vue d'obtenir un procédé de production propre. Le premier concerne le diagnostic et l'optimisation des consommations et les rejets en eau et le deuxième propose une aide au choix des procédés de valorisation basée sur les objectifs des industriels, les paramètres physico-chimiques des eaux et les contraintes d'utilisation de ces procédés.

III - 4 Les outils informatiques d'aide à la décision

De plus en plus d'outils informatiques pour l'optimisation, le pilotage et la conception des ateliers ou le suivi et l'amélioration de la production se développent.

- MM. Lacomme et Kaba Traoré [Lacomme 98] ont développé un outil informatique capable de piloter et d'optimiser le fonctionnement d'un atelier de traitement de surface.
- MM. Castagna et Gauduel [Castagna 99] ont développé un outil de simulation permettant d'améliorer la productivité d'une ligne de traitement de surface en optimisant l'ordonnancement des robots (prise en compte des différentes gammes possibles, des temps de traitement, des temps d'égouttage, etc.).
- M. Carême [Carême 99] propose un outil de choix du meilleur modèle de rinçage pour un procédé donné.

Bien que les applications décisionnelles prennent de plus en plus d'importance, il n'existe actuellement aucun système informatique capable d'aider les industriels ou les bureaux d'études à faire un diagnostic de l'atelier de production : diagnostic en terme de consommation d'eau et de pollution générée. On fait actuellement appel à des experts humains. Ces derniers, par l'intermédiaire d'études, aident les industriels dans la recherche de solutions de réduction des rejets en eau et de procédés de valorisation. Malheureusement, leurs interventions sont coûteuses. Suite aux différents besoins évoqués, les outils informatiques semblent une bonne alternative pour aider les industriels dans leur quête d'informations et de solutions.

La démarche que nous avons entreprise est donc cohérente avec celle des industries du traitement de surface et permet de compléter les améliorations de l'outil de production.

Dans la suite de ce chapitre, nous exposerons les différents outils informatiques qui nous ont semblé intéressants pour le développement des systèmes de gestion des effluents et de choix des procédés de valorisation issus des ateliers de traitement de surface.

III.4.1 Les supports des systèmes d'aide à la décision

Un système d'aide à la décision est un outil informatique destiné à aider l'utilisateur dans la recherche de solutions aux problèmes posés. Sa réalisation peut se faire à partir de différents outils qui dépendent de la nature des problèmes rencontrés. Deux d'entre eux ont particulièrement retenu notre attention.

- Les systèmes de gestion de base de données (SGBD)

Un SGBD représente un ensemble coordonné de logiciels qui permet de décrire, mémoriser, insérer, modifier, manipuler et traiter efficacement des données spécifiques dans une grande masse d'informations. Le SGBD se distingue des systèmes de fichiers par le fait qu'ils permettent la description des données de manière séparée de leur utilisation. Le SGBD permet à l'utilisateur d'interagir avec la base de données sans se préoccuper des problèmes techniques de fiabilité, sécurité, etc. [Gardarin 96][Delobel 82].

Outre ces fonctions, il assure la sécurité et la confidentialité des données dans un environnement multi-utilisateur.

- Les systèmes experts à base de règles

Les systèmes experts sont des outils informatiques destinés soit à remplacer soit à assister l'homme dans le cas où il est difficile d'établir une procédure sûre et complète.

Ils permettent, après implantation du raisonnement d'un expert, de fournir une ou plusieurs solutions ou au moins des éléments de réponse aux problèmes posés. Ces applications décisionnelles sont des outils d'assistance au décideur. Ils permettent de travailler sur des informations fiables et de fournir à l'utilisateur des outils simples et conviviaux capables de donner des informations précises [Dubrovin 87]. Ces SIAD (systèmes interactifs d'aide à la décision) permettent de modéliser les connaissances (données et règles de gestion) en utilisant des hiérarchies et des règles de gestion, ils permettent de gérer de l'information mal structurée ou des domaines où la prise de décision est complexe.

Une description détaillée des systèmes de gestion de bases de données et des systèmes experts est développée en annexe I.C.

III.4.2 Avantages et inconvénients de ces systèmes d'aide à la décision

	Avantages	Inconvénients
Système de gestion de base de données	• Indépendance des structures de stockage par rapport aux structures de données du monde réel, • Indépendance logique : permet à chaque groupe de travail de voir les données sous un angle qui les intéresse et permet l'évolution de cette vision (techniquement des vues), • Manipulation des données par des non-informaticiens grâce à des langages d'interrogation non procéduraux, • Efficacité des accès aux données via des optimisations automatiques • Non redondance des données, • Cohérence des données : un SGBD doit veiller à ce que les applications respectent les règles de cohérence lors des modifications de données, • Partageabilité des données : afin qu'une application ou l'utilisateur puisse accéder aux données comme si elle était seule à les utiliser, • Sécurité des données.	• Limité à la gestion de données, • Transformation en générateur de système expert impossible, • Homogénéisation des données : chaque entité doit posséder les même attributs
Systèmes experts à base de règles	• Disponibilité par rapport à un expert humain • Cohérence dans le raisonnement du système expert si son programme est cohérent • Ampleur de l'information : le système expert permet de capitaliser l'information de plusieurs experts.	• Acceptabilité, confiance • Mise à jour nécessaire pour rester d'actualité • Limites : tendance au sur diagnostic • Tests de contrôle nécessaires pour la fiabilité de l'information donnée • Comportement : consultations orientées par le programme • Acquisition du savoir : tout le savoir doit être acquis avant l'élaboration du système expert • Incertitude : une incertitude existe dans le raisonnement de l'expert. Elle tend à devenir ad hoc avec les systèmes experts

III.4.3 Conclusion

L'étude des différents outils (papiers ou informatique) existants pour la gestion des effluents et le choix des procédés de valorisation nous a permis de mettre en évidence la complexité des données et raisonnements impliqués dans le choix des procédés de valorisation et dans la mise en place de techniques d'optimisation ou de réduction des rejets. Face à cette complexité, seul l'outil informatique est à même d'apporter une réponse.

De plus, nous avons essayé de mettre en évidence les fonctionnalités des systèmes informatiques qui nous ont permis de développer les outils présentés dans les parties II et III. Le système de gestion de bases de données (SGBD) permet à l'utilisateur d'obtenir des éléments de réponse aux problèmes posés suivant les différentes étapes qui ont été décrites par l'expert. Celui que nous avons utilisé dans la deuxième partie est Access. L'avantage de cet outil est qu'il contient un langage de programmation convivial (Visual basic) qui permet d'effectuer des calculs relativement complexes tels que ceux d'optimisation.

Le système expert (SE) nécessite un expert pour son développement, spécialiste du domaine étudié, disposant de connaissances spécifiques. Il permet d'assister le décideur en lui fournissant des éléments de réponse aux problèmes posés par l'intermédiaire d'un moteur d'inférence qui ordonne les règles de gestion. Pour la troisième partie, nous avons décidé d'utiliser le générateur de système expert Sherlock conçu par M.Caplat de l'INSA de Lyon. La convivialité du module de développement fait de cet outil un système agréable et relativement simple à utiliser.

CONCLUSION : Traitement de surface et technologies propres

La première partie de cette thèse nous a permis de mettre en évidence les **problèmes liés à l'activité du traitement de surface** :

- La **consommation en eau** importante dans le cas des traitements par voie aqueuse.
- Les **rejets d'effluent** (rejets d'eau et de polluants), volumineux si aucun procédé de réduction de la consommation en eau n'est implanté.
- La **consommation** importante de **réactifs** souvent toxiques.
- La **réglementation** contraignante et notamment l'arrêté du 26 septembre 1985.

Cette dernière incite les industriels à mieux gérer leur système de production ainsi qu'à investir dans des techniques de valorisation des déchets en interne sans pour autant leur donner d'indication pour le choix des procédés de valorisation.

Nous avons, dans un deuxième temps, défini le terme de **technologie propre** et défini ses applications dans le domaine du traitement de surface qui regroupent essentiellement les différents moyens de **gestion des effluents** en vue de leur **réduction** et/ou de leur **valorisation**. Nous avons essayé de montrer que la réduction des rejets en eau nécessite deux étapes complémentaires : l'optimisation des débits de rinçage et la modification de la structure de l'atelier. Nous avons aussi mis en évidence l'importance en nombre des **procédés** de valorisation qui permettent de réduire notablement les consommations et rejets en eau par **régénération** des bains de traitement et de rinçages et la consommation de matière première par **récupération** et **recyclage**.

Le dernier point abordé dans cette partie a permis de mettre en évidence que les outils disponibles à l'usage des industriels font apparaître une grande variété de paramètres mais restent imprécis en matière de choix des techniques de réduction de la consommation en eau et procédés de valorisation (technologies propres). De plus, nous avons montré l'intérêt des **outils informatiques d'aide à la décision** dans l'assistance au choix des technologies propres.

Les deux autres parties de ce mémoire sont consacrées à la description des méthodes élaborées pour l'introduction des technologies propres dans les ateliers de traitements de surface.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter la **méthode** que nous avons développée dans le but de **réduire la consommation en eau et les rejets d'effluents**. Cette démarche est basée sur les différents moyens de réduction des rejets développés dans le deuxième chapitre de cette première partie : *optimisation des débits, modification de la structure de l'atelier*.

Dans la troisième partie de ce mémoire, nous allons décrire le raisonnement que nous avons déduit des différentes étapes à prendre en considération pour le **choix des procédés de valorisation**. Cette deuxième **démarche** fera intervenir d'une part *l'objectif de valorisation* à mettre en œuvre (régénération, récupération ou recyclage), les *paramètres physico-chimiques de description des effluents* ainsi que les *paramètres limitants l'utilisation des procédés*.

Les deux méthodes que nous avons élaborées nous ont permis de développer deux outils informatiques d'aide à la décision :

- LoRREATS : **Logiciel de Réduction des Rejets en Eau des Ateliers de Traitement de Surface**
- Le logiciel 3R-ETS : **Logiciel de Récupération, Recyclage et Régénération des Effluents du Traitement de Surface**.

Deuxième partie : Minimisation des rejets en eau dans les ateliers de traitement de surface

[Laforest 98][Laforest 99]

Minimisation des rejets en eau dans les ateliers de traitement de surface

La partie précédente nous a permis de mettre en évidence l'importance des rejets des ateliers de traitement de surface et la nécessité de mettre en œuvre des solutions de réduction des rejets telles que la réduction de la pollution et de la quantité d'eau rejetée.

Nous verrons, dans cette partie, que la mise en œuvre de ces solutions nécessite la connaissance de nombreux paramètres. Nous avons eu recours à des experts pour l'acquisition des connaissances. La société USF Astre a bien voulu nous aider dans cette démarche en nous faisant partager ses connaissances lors de multiples entretiens.

Les informations recueillies ont mis en évidence les différents postes contribuant le plus aux rejets en eau et nous ont permis de définir le paramètre le plus important pour notre étude : le rapport de dilution. Cette notion permet de se rendre compte, d'une part de l'efficacité d'un rinçage et, d'autre part, du rendement d'un rinçage. Ces deux notions seront définies dans le premier chapitre.

Nous avons vu, dans la partie précédente, que la première étape dans l'évolution d'un procédé de production vers un procédé propre est l'optimisation du procédé existant. Cette deuxième partie sera consacrée à son application afin de réduire les rejets en eau dans le but final de se conformer à la réglementation en vigueur.

Dans un premier temps, nous définirons les différents postes contribuant aux rejets aqueux de l'atelier ainsi que le paramètre principal pour notre étude, le rapport de dilution, puis nous nous intéresserons aux différentes méthodes de réduction des rejets en eau qui nous ont permis d'établir une démarche permettant d'aboutir à une réduction optimale des rejets. Nous terminerons cette partie par la description de l'outil informatique que nous avons développé (LoRREATS) et d'une étude de cas qui permettra d'illustrer son fonctionnement.

CHAPITRE I : L'EAU DANS LES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE

Les traitements de surface par voie aqueuse sont, de part leur structure et leur fonction, de grands consommateurs d'eau et générateurs d'eaux polluées.

Ce chapitre a, d'une part, pour but de comprendre, modéliser et identifier les paramètres principaux des différents postes entrant en jeu dans la génération de pollution ainsi que leurs propriétés. D'autre part, de faire un comparatif des différents bains de rinçage en examinant leur efficacité et leur faisabilité.

I – 1 L'utilisation de l'eau

I.1.1 Consommation et rejet en eau

La consommation en eau dans les ateliers de traitement de surface est importante et se traduit par la production d'une grande quantité d'effluents. Outre les besoins permanents, des besoins annexes en eau doivent être satisfaits (Tableau 17). La consommation en eau due à ces besoins est non négligeable et peut atteindre 10% de la consommation totale [Breuil 85].

Tableau 16 : Besoins permanents et annexes en eau des chaînes de traitement de surface

Besoins permanents	Besoins annexes
• alimentation des rinçages, • compensation des évaporations, • montage des bains neufs,	• lavage des filtres, • lavage des sacs à anodes, • nettoyage des cuves,..., • régénération des résines échangeuses d'ions, • appoint des circuits de refroidissement, • lavage des sols, • démetallisation des montages • etc.

Les rejets aqueux sont ainsi essentiellement composés de :

- vidange des cuves (bains de rinçage et de traitement),
- effluents des rinçages courants (débit d'eau),
- lavage des filtres,
- nettoyage des cuves,
- régénération des résines échangeuses d'ions.

Le volume d'eau rejeté par un atelier de traitement de surface est inférieur au volume d'eau consommé en raison, notamment, des phénomènes d'évaporation.

Les contraintes réglementaires de l'Arrêté du 26 septembre 1985 étant données en terme de rejets d'eau, nous nous intéresserons aux effluents en sortie d'atelier.

L'objectif que nous nous sommes fixé est l'élaboration d'une méthode de gestion de l'eau des ateliers de traitement de surface. L'optimisation de la consommation en eau des ateliers va permettre de diminuer la quantité de rejets. Pour cela nous nous sommes intéressés aux postes contribuant le plus aux rejets : les bains de rinçage. L'étude de ces postes (consommation et rejets en eau, paramètres de description,...) va permettre de les modéliser et ainsi de bien comprendre leur contribution aux rejets de l'atelier.

I.1.2 Relation quantité d'eau et qualité de traitement

Afin d'obtenir des pièces conformes aux exigences des industriels, les bains de rinçage doivent être alimentés d'eau de bonne qualité. Malheureusement, une grande partie des industriels confondent qualité et quantité d'eau de rinçage. L'optimisation des rinçages passe par une rationalisation de l'outil de production en évitant une surconsommation d'eau qui est souvent opérée dans les ateliers.

Les notions d'entraînement et de rapport de dilution vont nous permettre de déterminer les caractéristiques d'efficacité et de rendement des rinçages statique ou courant.

a) L'entraînement

Une pièce, même après égouttage, passant d'un bain à un autre, entraîne une certaine quantité de liquide (Figure 15). Le volume entraîné par unité de temps est appelé entraînement et est

noté e , il correspond à un débit et a souvent pour unité le litre par heure (l/h). Sa valeur peut également être donnée en litre par mètre carré de surface traitée (l/m²).

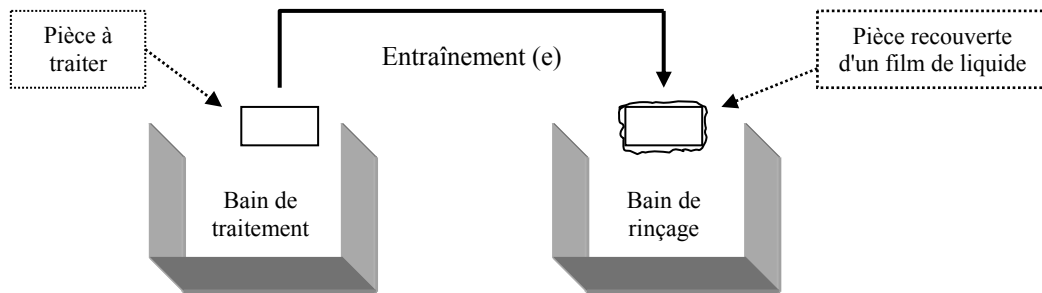


Figure 15 : Schématisation de l'entraînement entre un bain de traitement et un bain de rinçage

L'entraînement peut être mesuré sur une ligne de traitement de surface de la manière suivante :

La concentration du bain de traitement est supposée constante : C_b en gramme par litre (g/l)

La concentration du bain de rinçage de volume V en litre (l) varie pour un rinçage statique :

- A l'instant $t = 0$, la concentration est C_{r0} en gramme par litre (g/l)
- A l'instant t , la concentration est C_r en gramme par litre (g/l)

La surface de pièces rincées est S en mètre carré (m²).

Si la concentration du bain de rinçage est uniquement due à l'entraînement les expressions sont :

En litre par heure : $e = \frac{C_r - C_{r0}}{C_b \times t} \times V$	En litre par m² : $e = \frac{C_r - C_{r0}}{S \times C_b} \times V$
--	--

La valeur de l'entraînement est variable (de 0,2 à 1,2 l/m²) suivant le type de portant (cadre ou tonneau), le temps d'égouttage, la forme et les caractéristiques de la pièce ainsi que les paramètres de la solution étudiée notamment la viscosité du bain. Le tableau 18 montre la différence de valeur de l'entraînement suivant le type de portant utilisé et le type de bain de traitement. Nous pouvons remarquer que les tonneaux contribuent beaucoup plus à l'entraînement des pièces que les cadres à cause des rétentions dues aux bacs constituant les tonneaux.

Tableau 17 : Exemples de valeurs d'entraînement suivant les types de portant et de bain [Breuil 85]

Type de portant	Type de bain	Type de pièce	Entraînement (l/m²)
Cadres	Nickel brillant	Laiton + cuivre	0,18
Tonneaux	Nickel brillant	divers	1,17
Cadres	Cuivre cyanuré	Acier et zamak	0,19
Tonneaux	Cuivre cyanuré	divers	1,07
Cadres	Zinc moyen cyanuré	Douilles	0,25
Tonneaux	Zinc moyen cyanuré	Boulonnerie	0,65

b) Le rapport de dilution

Le rapport de dilution, symbolisé par R_d (sans dimension), est une notion importante en traitement de surface car il est un indicateur de la qualité du rinçage. Plus la valeur du rapport de dilution est élevée, meilleur est le rinçage. Il existe néanmoins des valeurs optimales suivant le type de traitement au-delà desquelles la quantité d'eau consommée est trop importante par rapport à un rinçage optimal. R_d s'exprime par le rapport de la concentration d'une espèce dans le bain de traitement et la concentration de la même espèce dans le bain de rinçage associé.

L'expression du rapport de dilution est :

$$R_d = \frac{C_b}{C_r}$$

Les concentrations sont le plus souvent exprimées en concentration totale ou en fonction des ions (anions ou cations) gênants dans le bain. Il est naturellement commun d'utiliser la concentration en espèce caractéristique du bain (exemple : pour un bain de cuivrage, on se basera sur la concentration en cuivre des bains de rinçage et de traitement).

Le rapport de dilution visé est dépendant de la fonction de traitement du bain étudié. Sa valeur optimale est souvent définie par l'expérience. Le tableau 19 regroupe des valeurs de rapports de dilution des rinçages associés à des opérations de traitement de surface données.

Tableau 18 : Rapports de dilution optima en fonction des opérations de traitement [Breuil 85]

Opérations de traitement	Rapport de dilution
Préparation de surface (dégraissage, décapage, etc.)	500 à 5000
Entre différents bains de dépôts multicouche(s)	5000 à 10000
Après la plupart des bains de dépôt	5000 à 10000
Après passivation au chrome VI	1000 à 2000
Après les bains de phosphatation, d'oxydation anodique de l'aluminium, etc.	2000 à 5000

Le choix du rapport de dilution se fait donc au cas par cas suivant l'opération de traitement envisagée. Certains types de traitement (par exemple, entre deux bains de dégraissage) peuvent admettre des valeurs (R_d) plus faible.

c) Efficacité et rendement d'un rinçage

Afin d'évaluer le fonctionnement et la consommation en eau des rinçages, nous avons défini les notions d'efficacité et de rendement des rinçages.

- L'efficacité permet d'évaluer la qualité du rinçage des pièces. Elle a été définie comme étant la différence entre le rapport de dilution effectif et le rapport de dilution optimal expérimental (Equation E_1).

$$E = R_{d_{\text{effectif}}} - R_{d_{\text{expert}}} \quad (E_1)$$

- $R_{d_{\text{effectif}}}$: rapport de dilution effectif du rinçage calculé à partir d'expression que nous allons définir
 - $R_{d_{\text{expert}}}$: rapport de dilution optimal connu dont la valeur est définie par l'expérience
 - $E > 0$, le rinçage est efficace,
 - $E < 0$, le rinçage n'est pas efficace.
- Le rendement est associé à la consommation en eau. Il permet d'évaluer la quantité d'eau consommée par rapport à la quantité d'eau théoriquement nécessaire à un rinçage efficace. L'équation E_2 permet d'évaluer le rendement d'un rinçage.

$$\eta = 1 - \frac{\text{quantité d'eau utilisée}}{\text{quantité d'eau théorique}}$$

(E₂)

La quantité d'eau théorique correspond à la quantité d'eau utilisée par la structure la plus défavorable qui est constituée d'un rinçage courant simple.

- $\eta \rightarrow 1$, le rendement en quantité d'eau tend à être optimal
- $\eta < 1$, le rendement n'est pas optimal

Un rinçage est donc optimal lorsque, d'une part, la valeur de l'efficacité E, indicateur du fonctionnement optimal du rinçage, est la plus proche de 0 et, d'autre part, la valeur du rendement η , indicateur de la consommation est la plus proche de 1.

I – 2 Etude des bains de rinçage

L'étude des bains de rinçage a pour objectif de définir, d'une part, les différents types de rinçages existants et, d'autre part, de définir l'expression du rapport de dilution. Nous diviserons cette étude en deux parties : la première est consacrée à la description des bains de rinçage et la deuxième à la définition du rapport de dilution. Les démonstrations relatives à chaque expression des rapports de dilution seront développées en annexe II.A.

Les rinçages sont regroupés en 5 grandes familles :

- Les rinçages morts ou statiques qui ne sont pas alimentés en eau mais sont renouvelés périodiquement,
- Les rinçages courants qui sont alimentés par un courant continu d'eau,
- Les rinçages cascades qui sont des cuves à plusieurs étages dont le courant d'eau est commun à chacun d'eux et dans lesquels la pièce passe à contre courant par rapport à l'eau.
- Les rinçages éco qui sont utilisés avant et après le bain de traitement. Ils ne sont généralement jamais vidangés.
- Les rinçages par aspersion de type douchette qui permettent de rincer très efficacement les pièces.

I.2.1 Les rinçages par immersion

I.2.1.1 Les rinçages statiques ou rinçages morts

a) Description

Un rinçage statique est constitué d'une cuve simple sans alimentation continue en eau propre. La gestion de ce bain est assurée par des vidanges périodiques qui permettent d'assurer un niveau de concentration minimal ainsi qu'un rinçage optimal de la pièce. Il est généralement utilisé comme pré-rinçage permettant de diminuer notamment la quantité de polluant entraînée et donc retient une certaine quantité du bain [Lacourcelle2 97]. L'association d'une ou plusieurs cuves de rinçage statique permet une réduction des pertes en solution de traitement par entraînement et, par conséquent, une diminution de la consommation d'eau de rinçage et de produits chimiques de détoxification puisque les débits des rinçages courants suivants pourront être réduits [Gaïda 83].

b) Indicateur d'efficacité du rinçage statique : le rapport de dilution

L'efficacité d'un rinçage statique est définie à partir du rapport de dilution effectif calculé R_d et du rapport de dilution théorique donné par la littérature. La figure 16 schématise les différentes entrées et sorties matières d'un rinçage statique.

$$R_d = \frac{C_b}{C_r} \quad \text{où } C_b \text{ est la concentration de l'espèce de référence dans le bain de traitement et}$$

C_r , la concentration de la même espèce dans le rinçage.

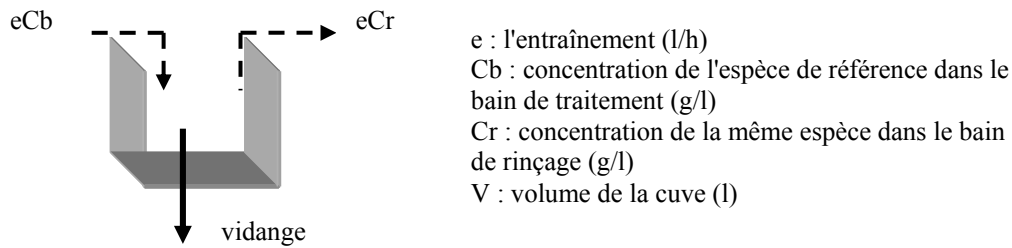


Figure 16 : Représentation des entrées et sorties matières d'un rinçage statique

L'expression du rapport de dilution pour un rinçage statique est la suivante :

$$R_d = \frac{C_b}{C_r} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{et}{V}\right)} \quad (E_3)$$

L'expression E_3 permet de calculer le rapport de dilution effectif du rinçage statique et donc d'évaluer l'efficacité et le rendement du rinçage après un bain de traitement en comparant la valeur obtenue à celles du tableau 19. Elle permet, en fixant la valeur du rapport de dilution, de décider à quel moment effectuer la vidange.

1.2.1.2 Rinçage économique dit rinçage éco

a) Description

Ce rinçage statique n'est généralement jamais vidangé. Sa particularité est que les pièces y sont immergées deux fois : une fois avant et une fois après l'immersion dans le bain de traitement. Ceci permet de stabiliser la concentration de ce bain de rinçage à la moitié de celle du bain de traitement, la concentration des entraînements est alors diminuée de moitié. L'association de plusieurs rinçages éco en série permet de réduire encore plus la concentration du film de liquide entraîné. La figure 15 illustre le fait que plus on associe de rinçages éco, plus le flux de pollution diminue. En effet, la figure 17 montre bien que la différence entre

l'insertion de un ou de quatre rinçages éco permet de réduire respectivement les flux de pollution de 50 à plus de 80% (Figure 18) [Lacourcelle2 97] [Loire 85].

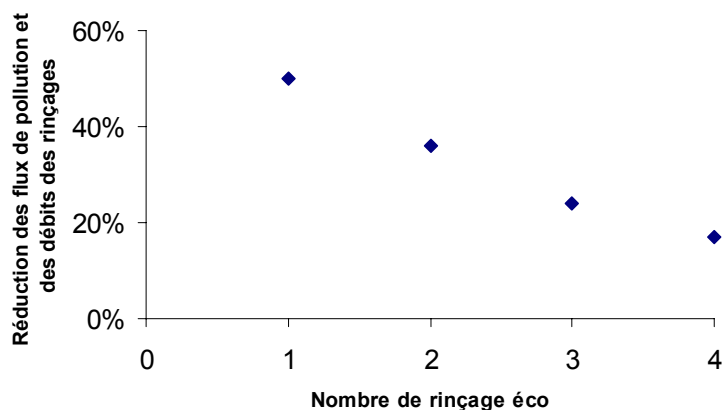


Figure 17 : Réduction des flux de pollution et des débits de rinçage en fonction du nombre de rinçage éco associés

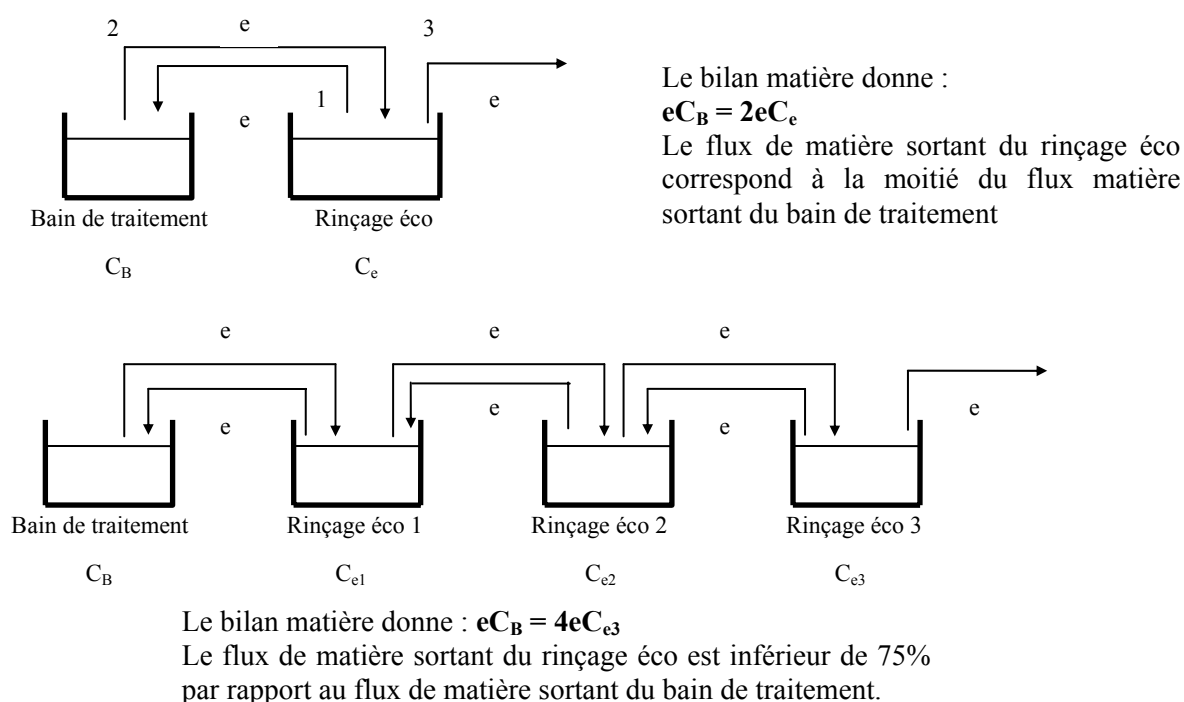


Figure 18 : Comparaison des flux sortant entre l'intégration d'un rinçage éco et de quatre rinçages éco

Ce système de rinçage s'applique plus particulièrement aux bains de traitement dont la température est inférieure à 40°C (bains de cadmiage, étamage ou chromage) car il permet de

limiter les pertes par entraînement du bain de traitement. Par contre, son utilisation est à proscrire dans le cas des bains de prétraitement ou de finition ainsi que pour certains bains de traitement tels que les bains de cuivrage et nickelage chimique car ces bains de rinçage concentrés peuvent avoir une influence néfaste sur la qualité du traitement voulue (on observe, par exemple, une précipitation dans le cas du nickel chimique).

b) Indicateur d'efficacité du rinçage statique éco : le rapport de dilution

La figure 19 représente les flux en entrée et en sortie du rinçage éco. Les vidanges de ces rinçages sont très rares et sont essentiellement effectuées pour des bains dont la précipitation des espèces chimiques est rapide.

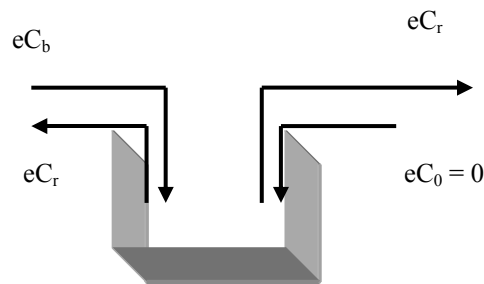


Figure 19 : Schématisation des entrées et sorties d'un rinçage éco

L'expression du rapport de dilution est :

$$Rd = \frac{C_b}{C_r} = \frac{2}{1 - \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)} \quad (E_4)$$

- Cas du rinçage éco sans vidange

Lorsque le rinçage éco n'est pas vidangé, le temps t tend vers l'infini et le dénominateur de l'expression E_2 tend vers 1.

D'où l'expression du rapport de dilution :

$$\boxed{R_d = \frac{C_b}{C_r} \rightarrow 2} \quad (E_5)$$

La concentration d'un bain de rinçage éco tend vers la moitié de la concentration du bain de traitement auquel il est associé.

- Cas du rinçage éco avec vidange

La vidange du rinçage éco survient à l'instant t . L'expression E_4 s'applique donc telle qu'elle à ce type de rinçage.

Les expressions E_4 et E_5 permettent de calculer la valeur effective du rapport de dilution dans le but d'évaluer l'efficacité du rinçage.

1.2.1.3 Rinçage de compensation ou par retour dans le bain

a) Description

Le rinçage statique de compensation est un rinçage placé à la suite d'un bain de traitement chaud et est remonté dans ce dernier afin de compenser les pertes par évaporation. Les vidanges périodiques du bain de rinçage dans le bain de traitement sont compensées par de l'eau brute [Lacourcelle2 97].

Dans le cas où plusieurs rinçages statiques sont associés entre eux, leur fonctionnement ressemble à celui d'un rinçage courant en cascade dont le flux sortant du bain le plus proche du bain de traitement sert à compenser ce dernier, le dernier bain statique est compensé avec de l'eau brute et les bains intermédiaires se compensent les uns les autres. La figure 20 illustre le fonctionnement des rinçages de compensation.

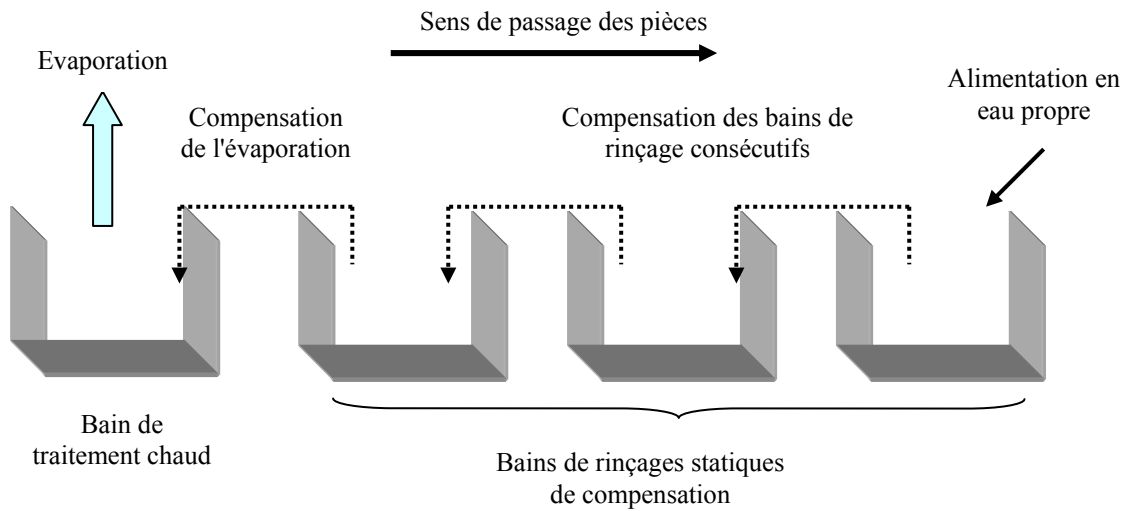


Figure 20 : Schématisation d'une chaîne comportant trois rinçages statiques de compensation

b) Indicateur d'efficacité du rinçage statique de compensation : le rapport de dilution

La figure 21 représente les entrées et sorties d'un bain de rinçage de compensation.

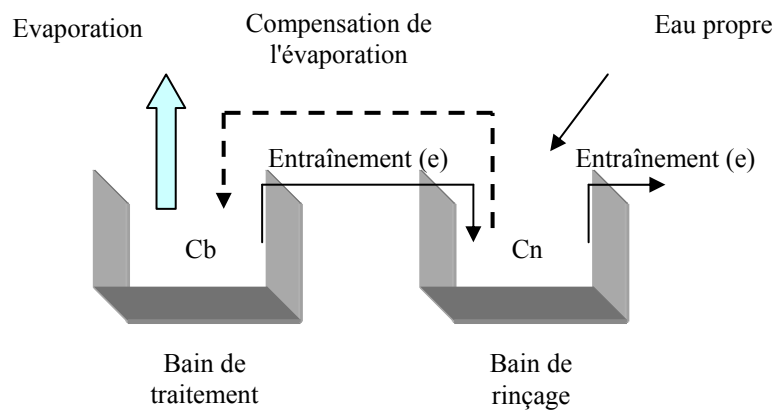


Figure 21 : Schématisation des entrées et sorties matières d'un rinçage statique de compensation

On pose :

C_n : la concentration de l'espèce de référence dans le bain de rinçage à l'instant t (en g/l)

C_{n-1} : la concentration de l'espèce de référence dans le bain de rinçage à l'instant $t-1$ (en g/l)

C_b : la concentration de l'espèce de référence du bain de traitement (en g/l)

V : le volume du bain de rinçage (en l)

V_R : le volume de bain remonté nécessaire à la compensation du bain de traitement (en l), il est calculé à l'aide des équations suivantes établies à partir de courbes d'évaporation [Breuil 85] :

- si le bain est muni d'une aspiration :

$$V_R = (0,74 \times \exp(0,04T - 0,1) - 1,1) \times S_{\text{cuve}} \times t_r$$

- si le bain n'est pas muni d'une aspiration :

$$V_R = (0,76 \times \exp(0,0365T - 0,1) - 2,2) \times S_{\text{cuve}} \times t_r$$

Où S_{cuve} est la surface de la cuve de bain de traitement chaud (en m²), T la température (en °C) et t_r est le temps entre deux remontées (en h).

Ces deux équations sont valables pour des températures strictement supérieures à 40°C.

Le bilan matière donne l'expression suivante :

$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{eC_b - eC_n}{V}$$

Comme conditions initiales, on suppose qu'à $t = 0$, $C_n = \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V}$

D'où l'expression finale de la concentration du bain de rinçage statique de compensation en fonction de celle du bain de traitement:

$$C_n = C_b \times \left(1 - \exp\left(-\frac{et}{V}\right) \right) + \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V} \times \exp\left(-\frac{et}{V}\right)$$

 (E₆)

Où n le numéro de l'opération.

L'expression E₆ montre la complexité du calcul des rapports de dilution pour les rinçages statiques de compensation. Il demande une connaissance précise des conditions opératoires (volumes, concentration du bain de traitement et du bain de rinçage pour l'opération n-1).

Dans le cas de plusieurs rinçages de compensation, la modélisation n'a pas été effectuée mais les hypothèses de départ font supposer un système d'équations de modélisation complexe qui ne peut pas être utilisé pratiquement.

Dans la pratique, les rinçages statiques de compensation sont assimilés à des rinçages cascades dont le rapport de dilution est $R_d = \left(\frac{Q}{e}\right)^n$ (voir § I.2.1.4) où e est l'entraînement, Q est le débit des rinçages c'est-à-dire, la quantité d'eau à remonter pour compenser les pertes par évaporation du bain chaud en fonction du temps et n le nombre de cuve de rinçage.

La figure 22 permet de comparer les résultats des rapports de dilution obtenus d'une part avec l'équation E_6 et d'autre part avec l'expression des rinçages cascades. L'exemple donné est constitué d'un rinçage statique de compensation ($n = 1$).

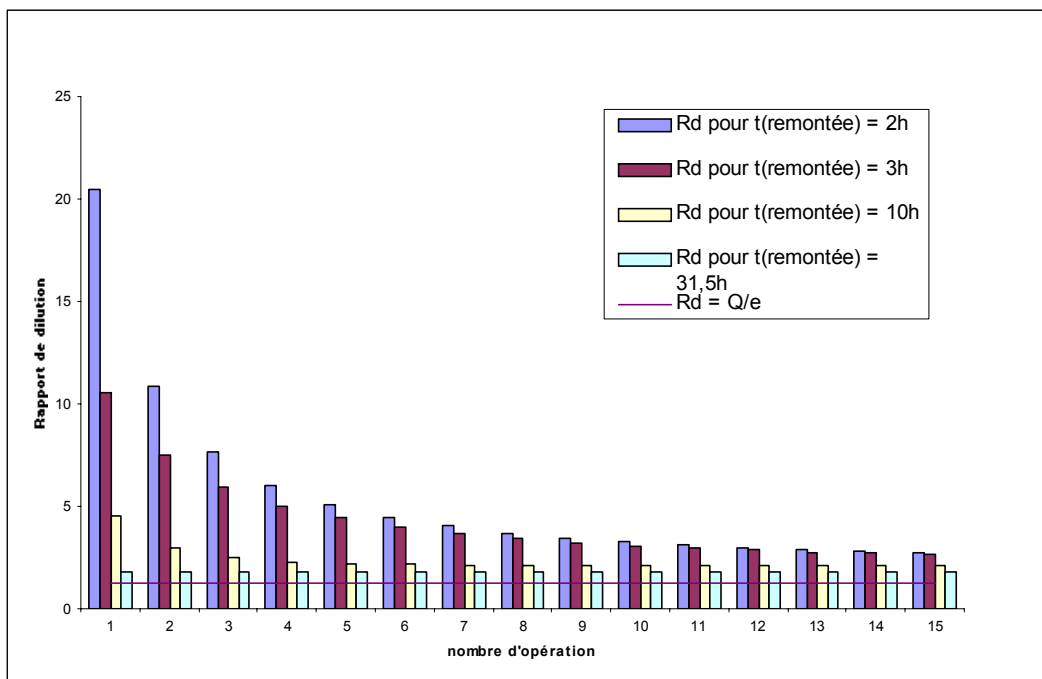


Figure 22 : Comparaison entre la théorie et la pratique

$C_b = 12\text{mg/l}$, $e = 5\text{l/h}$, t varie de 2 à 31,5 h, $V = 200\text{l}$, Surface traitée = $25\text{ m}^2/\text{h}$,
 $S_{cuve} = 1\text{m}^2$, $T = 60^\circ\text{C}$

Ce graphique montre la nette différence entre les valeurs théoriques (histogrammes) et la valeur du rapport de dilution utilisé dans la réalité par des experts (droite horizontale). Le rapport Q/e sous estime la valeur réelle de dilution.

Nous utiliserons, dans la suite de l'étude, la solution la plus défavorable c'est à

dire : $R_d = \left(\frac{Q}{e}\right)^n$

1.2.1.4 Les rinçages courants

La particularité des rinçages courants est qu'ils sont tous alimentés d'un courant d'eau brute et ne sont jamais vidangés. Nous pouvons différencier 3 types de rinçage courant.

- Rinçage courant simple

a) Description

C'est le plus simple des rinçages courants (figure 23). Il est composé d'une cuve alimentée en continu par un courant d'eau fraîche.

b) Indicateur d'efficacité du rinçage courant simple : le rapport de dilution

Les entrées et sorties matières d'un bain de rinçage courant simple sont schématisées sur la figure 23.

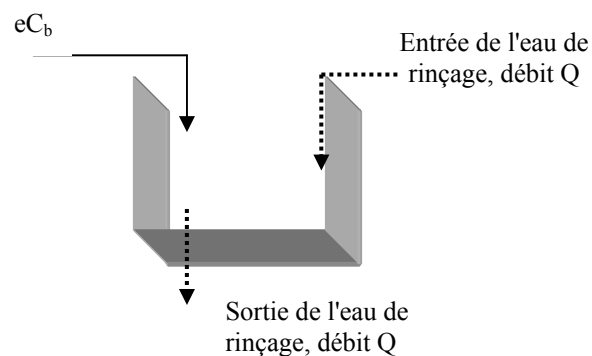


Figure 23 : Schématisation des entrées et sorties matières d'un bain de rinçage courant simple

La relation générale est : $C_r = \frac{eC_b}{Q} \left(1 - \exp\left(-\frac{tQ}{V}\right) \right)$

Où C_r est la concentration dans le bain de rinçage (mg/l), e est l'entraînement (l/h), C_b est la concentration dans le bain de traitement (mg/l), Q est le débit d'eau (l/h), t est le temps de rinçage (h) et V le volume de la cuve de rinçage (l).

En régime permanent, quand t tend vers l'infini, la relation précédente permet de donner l'expression du rapport de dilution pour le rinçage courant simple :

$$\boxed{R_d = \frac{C_b}{C_r} = \frac{Q}{e}} \quad (E_7)$$

L'efficacité du rinçage s'exprime par le rapport entre le débit du rinçage et l'entraînement.

- Rinçage courant double (et multiple) en parallèle

a) Description

Il est composé de plusieurs rinçages courants mis en parallèle à la suite du bain de traitement (Figure 24). Ce type de rinçage est très peu utilisé dans l'industrie car, pour une même qualité de rinçage, la consommation d'eau est plus élevée que dans le cas d'un rinçage cascade.

b) Indicateur d'efficacité d'un rinçage courant multiple en parallèle

La figure 24 représente les entrées et sorties matière dans une suite de rinçages courants en parallèle.

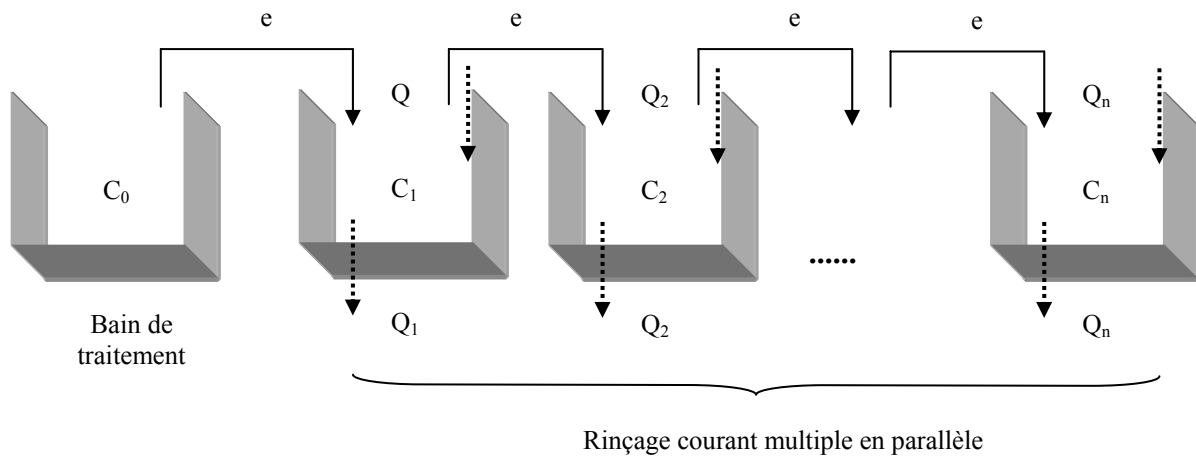


Figure 24 : Schématisation des entrées et sorties matières des cuves composant le rinçage courant multiple

(C_0 est la concentration du bain de traitement précédent, C_i ($i=1,n$) concentration dans les bacs de rinçage courant, e l'entraînement et Q_i ($i=1,n$) le débit des rinçages courants)

Le débit total est $Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = eR_{d1} + eR_{d2} + \dots + eR_{dn}$

Cette relation peut encore s'écrire : $Q = e \left(\frac{C_0}{C_1} + \frac{C_1}{C_2} + \dots + \frac{C_{n-1}}{C_n} \right)$

En supposant que les R_{di} sont équivalents, on obtient la relation pour le rapport de dilution globale :

$$\boxed{Rd = \left(\frac{Q}{ne} \right)^n} \quad (E_8)$$

L'expression du rapport de dilution est alors fonction de la somme des débits de chaque cuve composant le rinçage, de l'entraînement et du nombre de cuves.

- Rinçage courant double (et multiple) en série (rinçage cascade)

a) Description

Le rinçage courant multiple est aussi appelé rinçage cascade à contre courant.

La pièce circule à contre courant par rapport à l'eau, l'eau partant de la dernière cuve de rinçage pour finir par passage cascade dans la première cuve où est passée la pièce. L'augmentation du nombre de cuves de rinçage permet de faire une économie d'eau assez importante. L'avantage d'utiliser beaucoup de réservoirs en série (généralement 2 à 4 postes) est l'obtention d'un petit débit concentré qu'il est possible de réintroduire dans les bains de traitement. Ce rinçage est le plus utilisé en traitement de surface.

b) Indicateur d'efficacité d'un rinçage cascade à contre courant : le rapport de dilution

La figure 25 donne les entrées et les sorties matières d'un rinçage cascade à contre courant.

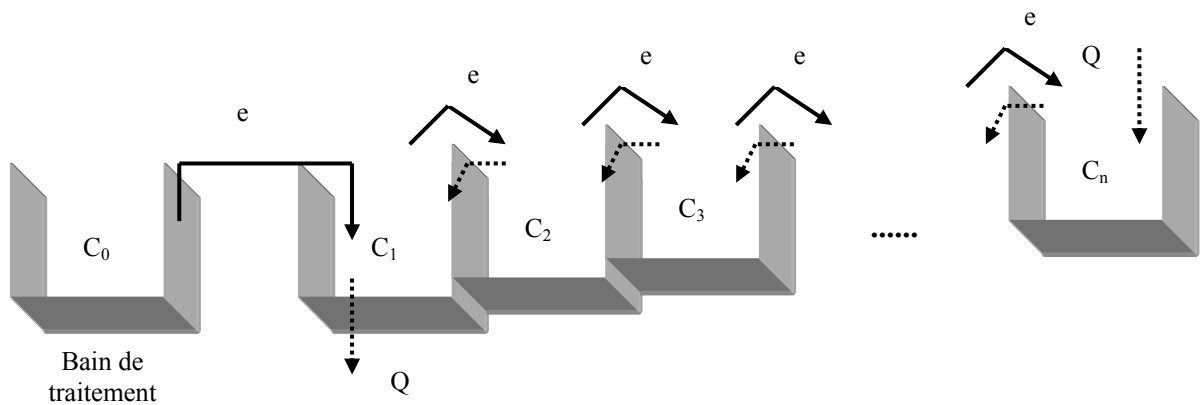


Figure 25 : Schématisation des entrées et sorties matières d'un rinçage cascade à contre courant : n étages

Le débit d'eau étant le même pour chaque cuve de rinçage, on a la relation :

$$Q = eR_{d1} = eR_{d2} = \dots = eR_{dn}$$

D'où l'expression du rapport de dilution :

$$R_d = \left(\frac{Q}{e} \right)^n \quad (E_9)$$

Le rapport de dilution est fonction du débit de rinçage Q, de l'entraînement et du nombre d'étages n.

La comparaison entre les deux types de rinçages courants multiples (série ou parallèle) montre une variation d'un facteur $\left(\frac{1}{n} \right)^n$. Le rinçage courant multiple en parallèle nécessite un débit global n fois supérieur à celui du rinçage cascade à contre courant pour obtenir une même

efficacité de rinçage. C'est pour cette raison que le rinçage cascade à contre-courant est plus utilisé que les rinçages courants successifs.

I.2.2 Les rinçages par aspersion

a) Description

Les rinçages par aspersion sont de type douchette ou spray avec des débits plus ou moins importants.

L'utilisation de cette technique, dans le but de compenser les évaporations des bains de traitement chauds, permet d'une part d'améliorer le rinçage et d'autre part de réduire la quantité d'eau consommée par rapport à un rinçage par immersion qui nécessite par la suite un traitement spécifique soit de valorisation soit d'élimination.

Cette technique, très économique en consommation d'eau, est particulièrement efficace (efficacité de l'ordre d'un rinçage cascade double) pour rincer les pièces dans un espace relativement restreint. Par contre, leur mise en œuvre étant plus compliquée, les rinçages par aspersion sont généralement utilisés pour des pièces planes.

Ils peuvent être utilisés seuls au-dessus d'une cuve vide, associés avec des rinçages par immersion ou au-dessus d'un bain de traitement chaud ce qui permet de compenser les pertes dues à l'évaporation. Associé à un rinçage statique il est assimilé à un rinçage courant, associé à un rinçage courant la comparaison se fait avec un rinçage cascade 2 étages etc. De plus, cette technique peut être reliée à un système de temporisation qui permet de déclencher le jet au moment où les pièces arrivent, ce qui permet une économie d'eau non négligeable.

L'utilisation du rinçage par aspersion permet de réduire significativement l'entraînement des produits chimiques toxiques ou précieux et de réduire la quantité de d'eau de rinçage nécessaire.

b) Indicateur d'efficacité du rinçage par aspersion : le rapport de dilution

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe ci-dessus, en pratique, le rapport de dilution du rinçage par aspersion est assimilé à celui du rinçage courant et il peut être associé à différents types de rinçages.

Suivant son association, il forme des rinçages courant cascade à n étages. Le rapport de dilution est alors du type :

$$R_d = \left(\frac{Q}{e} \right)^n$$

Où Q est le débit d'eau, e l'entraînement et n le nombre d'étages.

I.2.3 Efficacité du rinçage lors de l'association de plusieurs rinçages

En traitement de surface, un rinçage est rarement utilisé seul. On appelle fonction de rinçage, l'ensemble des rinçages associés à un même bain de traitement. Le rapport de dilution de la fonction de rinçage (fdr) est le produit des rapports de dilution des rinçages la composant.

Son expression est

$$R_{dfdr} = \prod_i R_{d_i} \quad (E_{10})$$

Avec i le numéro du rinçage

L'efficacité de la fonction de rinçage est alors définie par la relation suivant :

$$E = R_{dfdr} - R_{d_{théorique}}$$

La valeur de E indique si le rinçage est efficace tel que :

E = 0 : l'efficacité de la fonction de rinçage est optimale

E > 0 : le rinçage est trop efficace

E < 0 : le rinçage n'est pas efficace

I – 3 Conclusion

Ce chapitre a permis, d'une part, de définir les différents types de rinçages et, d'autre part, de modéliser leur rapport de dilution en montrant la différence que l'on peut observer entre les expressions théoriques et celles utilisées dans la réalité (Tableau 21)

Les indicateurs d'efficacité et de rendement des rinçages définis permettent d'évaluer la qualité des rinçages par rapport à un rinçage optimal ainsi que la quantité d'eau consommée par rapport à la quantité d'eau théoriquement nécessaire. L'évaluation simultanée de ces indicateurs permet d'évaluer le fonctionnement effectif des rinçages.

Ces résultats vont nous permettre de réduire la consommation et les rejets en eau tout en gardant des rinçages optima. Le chapitre suivant sera consacré à la méthode que nous avons mis au point dans le but d'optimiser l'efficacité et le rendement des rinçages.

Tableau 19 : Rapport de dilution par type de rinçage

(*e* est l'entraînement (l/h), *V_v* le volume vidangé (l/h), *Q* est le débit (l/h))

Type de rinçage	Expressions des rapports de dilution
Rinçage statique	$R_d = \frac{C_B}{C_M} = \frac{I}{I - \exp\left(-\frac{et}{V}\right)}$ (*) Rd : rapport de dilution à la vidange
Rinçage courant	$R_d = \left(\frac{Q}{ne}\right)^n$ (*)
Rinçage éco	(*) - sans vidange (cas général) $R_d = 2$ - avec vidange (cas exceptionnel) $R_d = \frac{2}{I - \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)}$
Rinçages cascades	$R_d = \left(\frac{Q}{e}\right)^n$ (*)
Rinçage statique de compensation	$R_d = \left(\frac{Q}{e}\right)^n$ (**)
Fonction de rinçage	$R_{dfdr} = \prod_i R_{di}$ (*)

(*) Les rapports de dilution théorique sont utilisés dans la pratique

(**) Equation théorique valable pour un rinçage statique de compensation :

$$C_n = C_b \times \left(1 - \exp\left(-\frac{et}{V}\right)\right) + \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V} \times \exp\left(-\frac{et}{V}\right)$$

CHAPITRE II : METHODOLOGIE DE GESTION DES REJETS EN EAU

Suite à la description des différents postes contribuant aux rejets et à la consommation en eau ainsi qu'à la détermination des rapports de dilution, nous allons définir, dans ce chapitre, les différents moyens de réduction des rejets en eau :

- par action sur l'entraînement,
- par recyclage des bains de rinçage,
- par action au niveau de la fonction de rinçage (débits, structure, résines échangeuses d'ions)

Nous proposons une démarche de réduction de la consommation et des rejets en eau que nous développerons dans la dernière partie de ce chapitre. Elle a été développée en supposant que tous les acteurs au sein de l'entreprise ont été sensibilisés à la gestion des rejets et que tous les équipements de mesure, notamment les débit-mètres, ont été mis en place.

II - 1 Agir sur l'entraînement

Rappelons que l'entraînement est la quantité de liquide entraîné par la pièce lors de son passage d'un bain à un autre. Ce liquide chargé d'espèces chimiques va polluer les bains suivants et cette pollution se retrouvera dans les rejets de l'atelier.

La première possibilité pour réduire les rejets en polluants et en eau est de limiter et/ou récupérer la quantité de produits entraînée par la pièce. Pour cela, des actions sont envisageables sur :

- La position des pièces sur les montages,
- La conception et le revêtement des cadres et tonneaux,
- La viscosité du bain (qui peut être diminué soit par apport de faible dose de mouillants (tensio-actifs), soit par une augmentation de la température)
- La vitesse d'émersion des pièces (temps d'égouttage),

La figure 26 montre d'une part que plus le temps d'égouttage est élevé, plus l'entraînement est faible et, d'autre part, que cet entraînement peut être diminué soit par élévation de température soit, par ajout de mouillants.

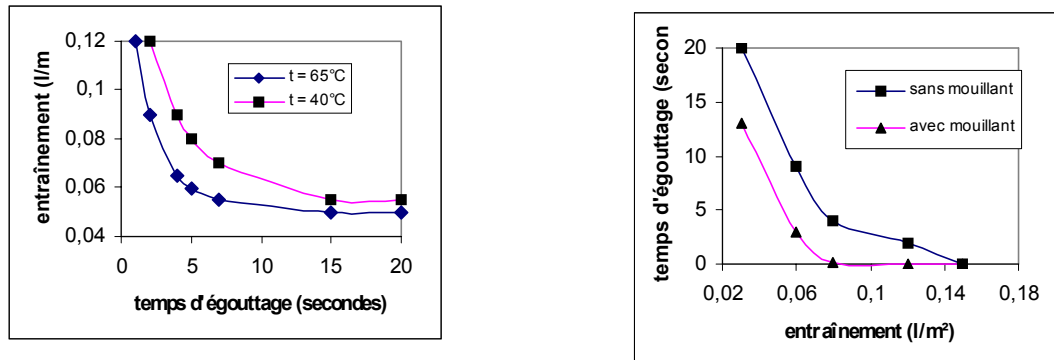


Figure 26 : Comparaison des entraînements en fonction des temps d'égouttage et la viscosité du bain [Breuil 85]

La modification d'un de ces facteurs influe fortement sur l'entraînement et peut le diviser par 2 à 5 induisant la réduction dans une proportion identique des consommations en eau [Bara 88]. En effet, comme les bains de rinçage sont moins pollués, les vidanges peuvent être espacées, ce qui réduit les débits.

II - 2 Recyclage des bains de rinçage pour compenser l'évaporation

La réintroduction des eaux de rinçage dans le bain de traitement chaud pour compenser les pertes par évaporation est un bon moyen pour limiter la consommation en eau et en matières premières. Dans ce cas, on met en place des rinçages statiques de compensation à la suite du bain de traitement chaud. Selon plusieurs facteurs tels que la température du bain, la surface et le nombre de rinçages statiques, la récupération de produit peut être comprise entre 70 et 99 % [Bara 88].

II - 3 Agir au niveau de la fonction de rinçage

L'objectif premier de la fonction de rinçage est d'éviter la contamination des bains de traitement les uns par les autres. Pour cela, à la pellicule de liquide qui recouvre la pièce à la

sortie d'un bain, doit être substitué un film dilué dont la nature (concentration en éléments indésirables pour le traitement suivant) est satisfaisante. C'est pour cela que les cuves de rinçage sollicitent beaucoup d'eau et qu'elles sont très souvent à l'origine du gaspillage (95 % de l'eau est utilisée pour rincer la pièce entre deux traitements successifs). Il est notamment courant de rincer les pièces plus que ne l'impose le procédé.

Ensuite, pour un même rapport de dilution, la répartition des débits et la structure des bains peut avoir une grande influence sur les rejets en eau.

Il y a donc plusieurs facteurs de surconsommation en eau et donc plusieurs moyens pour réduire les effluents liquides :

- en optimisant l'efficacité des rinçages (modification des rapports de dilution effectifs),
- en ajustant les débits,
- en jouant sur la structure des bains.

II.3.1 Une approche économe

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est commun de rincer plus que nécessaire. Par soucis d'économie d'eau, la première approche que l'on doit avoir se situe au niveau des débits des rinçages courants. La diminution des débits au maximum permet de réduire le plus possible les quantités d'eau utilisées et donc rejetées, tout en surveillant l'efficacité des rinçages. Il s'agit donc de réduire les rapports de dilution au strict minimum imposé par le procédé. Les valeurs optimales sont généralement dictées par l'expérience et évoluent au cas par cas. Des valeurs indicatives pour les fonctions de rinçage sont proposées par la littérature [Breuil 85] (tableau 19 page 73).

Les débits correspondant aux nouveaux rapports de dilution sont alors calculés à partir des formules données dans le tableau 21 page 89 si la fonction de rinçage ne possède pas plus d'un rinçage. Si la fonction de rinçage possède plusieurs rinçages, le problème réside dans l'ajustement des débits et des fréquences de vidange afin d'optimiser la consommation en eau.

II.3.2 Ajustement des débits des rinçages courants et des fréquences de vidange

Dans le cas où la fonction de rinçage est composée de plusieurs rinçages, la répartition des débits des rinçages courants et des fréquences de vidange des rinçages statiques ont une influence notable d'une part sur la qualité de l'eau en sortie et d'autre part sur la quantité d'eau

consommée. Une fonction de rinçage dont l'efficacité est R_{dfdr} peut être composée de rinçages statiques dont le produit des rapports de dilution est ΠR_{dRS} et d'un certain nombre de rinçages courants dont le produit des rapports de dilution est R .

Deux cas de figure peuvent être observés :

- 1^{er} cas : Les fréquences de vidange des rinçages statiques sont connues et les débits des rinçages courants sont à optimiser
- 2^{ème} cas : Optimisation des fréquences de vidange des rinçages statiques et des débits des rinçages courants

a) Optimisation des débits de rinçages connaissant la fréquence de vidange des rinçages statiques

Pour l'établissement de la relation permettant le calcul des différents débits, nous avons utilisé l'optimisation par contrainte de Lagrange [Hiriart 96]. Pour cela, deux hypothèses ont été émises, d'une part, le rapport de dilution de la fonction de rinçage est connu et d'autre part, le rapport de dilution de chaque rinçage statique composant la fonction de rinçage est connu et donc leur fréquence de vidange, l'est également.

Le produit des rapports de dilution des rinçages courants R (Equation E₁₁) est le rapport entre le produit des rapports de dilution des rinçages statique ΠR_{dRS} et le rapport de dilution de la fonction de rinçage R_{dfdr} . D'où :

$$R = \frac{\Pi R_{dRS}}{R_{dfdr}} = \Pi \left(\frac{q_i}{e_i} \right)^{n_i} \quad (E_{11})$$

Où i est le numéro du rinçage courant, n est le nombre d'étages, q est le débit et e est l'entraînement.

On cherche à minimiser la somme des débits avec comme contraintes un rapport de dilution total R connu et constant.

Les conditions opératoires sont :

- **Variable à optimiser** : q_i , $1 \leq i \leq n$ avec $q_i \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix}$
- **Constantes** : n_i, e_i
- **Contraintes** : $R = \text{constante}$ $R = \prod \left(\frac{q_i}{e_i} \right)^{n_i}$ (E₁₂)
- **Critères** : $J_1(q) = \sum q_i$
- **Minimiser** : $J_1(q) = \sum q_i$

D'après Lagrange, $\nabla J + \lambda \nabla R = 0$ (E₁₃) avec λ le multiplicateur de Lagrange.

$$\nabla J = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \nabla R = \begin{pmatrix} \frac{\partial R}{\partial q_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial R}{\partial q_n} \end{pmatrix}$$

$$\text{et donc } \nabla R = \frac{\partial R}{\partial q_i} = n_i \frac{q_i^{n_i-1}}{e_i^{n_i}} \prod_{j \neq i} \left(\frac{q_j}{e_j} \right)^{n_j} = \frac{n_i}{q_i} \prod_i \left(\frac{q_i}{e_i} \right)^{n_i}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial R}{\partial q_i} = \frac{n_i}{q_i} R$$

$$\text{La relation de Lagrange E}_{13} \text{ devient alors : } 1 + \lambda \frac{n_i}{q_i} R = 0$$

Le débit s'exprime alors par $q_i = -\lambda \cdot n_i \cdot R$ (E₁₄)

On obtient alors l'expression du débit en fonction du produit des rapports de dilution R des rinçages courants, du nombre d'étage n du rinçage et du multiplicateur de Lagrange λ .

- Détermination de l'expression du multiplicateur de Lagrange :

$$\text{Il suffit de remplacer } q_i \text{ de l'expression E}_{11} \text{ par l'expression E}_{14} : R = \prod \left(\frac{-\lambda n_i R}{e_i} \right)^{n_i}$$

L'expression du multiplicateur de Lagrange est alors :

$$\lambda = - \left(R^{(l-\sum n_i)} \times \prod \left(\frac{e_i}{n_i} \right)^{n_i} \right)^{\frac{1}{\sum n_i}} \quad (E_{15})$$

$$(E_{15}) \quad q_i = \left[R^{1-\sum n_i} \times \prod \left(\frac{e_i}{n_i} \right)^{n_i} \right]^{\frac{1}{\sum n_i}} \times n_i \times R$$

Où i est le numéro du rinçage courant, q est le débit, R est le rapport entre le rapport de dilution de la fonction de rinçage et le produit des rapports de dilution des rinçages statiques, e est l'entraînement (l/m²), n est le nombre d'étages

L'équation E₁₆ permet donc d'ajuster les débits afin que ceux-ci soient minima pour un rapport de dilution des rinçages courants R optimal. Le rendement et l'efficacité des rinçages sont alors optima.

b) Optimisation du débit des rinçages courants et de la fréquence de vidange des rinçages statiques

La relation de Lagrange a aussi été utilisée dans ce cas avec un rapport de dilution global R_d est connu comme hypothèse de départ.

$$R_d = \prod_{i=1}^n \left(\frac{q_i}{e_i} \right)^{n_i} \times \prod_{j=1}^m \left(\frac{1}{1 - \exp \left(- \frac{e_j t_j}{V_j} \right)} \right) \quad (E_{17})$$

avec i et j les numéros de cuves et i≠j, t le temps entre deux vidanges des rinçages statiques et V le volume du bain de rinçage statique, e l'entraînement et q le débit.

On cherche à minimiser la somme des débits et des fréquences de vidange que l'on ramène à des débits.

Les conditions opératoires sont :

- **variables à optimiser :** $q_i, 1 \leq i \leq n$ $q_i \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix}$
 $Q_j, 1 \leq j \leq m$ $Q_j \begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_m \end{pmatrix}$ $Q_j = \frac{V_j}{t_j}$
- **constantes :** n_i, e_i, V_j, e_j
- **contraintes :** $R_d(q, Q)$ est constant avec $R_d = \prod_{i=1}^n \left(\frac{q_i}{e_i} \right)^{n_i} \prod_{j=1}^m \left(\frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-e_j t_j}{V_j}\right)} \right)$
- **critères :** $J_1(q) = \sum_i q_i$ et $J_2(Q) = \sum_j Q_j = \sum_j \frac{V_j}{t_j}$
- **minimiser :** $J(q, Q) = \sum_i q_i + \sum_j Q_j$

D'après Lagrange, $\nabla J + \lambda \nabla R = 0$ (E₁₃) avec λ le multiplicateur de Lagrange.

$$\nabla J(q, Q) = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \\ -\frac{V_1}{t_1^2} \\ \vdots \\ -\frac{V_m}{t_m^2} \end{pmatrix} \quad \nabla R = \begin{pmatrix} \frac{n_1}{q_1} R_d \\ \vdots \\ \frac{n_n}{q_n} R_d \\ -\frac{e_1}{V_1} \exp\left(-\frac{e_1 t_1}{V_1}\right) \\ \frac{1 - \exp\left(-\frac{e_1 t_1}{V_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e_1 t_1}{V_1}\right)} R_d \\ \vdots \\ -\frac{e_m}{V_m} \exp\left(-\frac{e_m t_m}{V_m}\right) \\ \frac{1 - \exp\left(-\frac{e_m t_m}{V_m}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e_m t_m}{V_m}\right)} R_d \end{pmatrix}$$

$$\forall 1 \leq i \leq n, 1 + \frac{n_i}{q_i} R_d \lambda = 0$$

$$\forall 1 \leq j \leq m, \frac{V_j}{t_j^2} + \lambda R_d \frac{\frac{e_j}{V_j} \exp\left(-\frac{e_j t_j}{V_j}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e_j t_j}{V_j}\right)} = 0$$

L'équation E₁₆ obtenue est une équation générale. Pour la suite des calculs, il faudra en écrire ((n-m).m) identiques si n est le nombre de cuves total, m le nombre de cuve de rinçage statique et n-m le nombre de cuve de rinçage courant.

On a alors ((n-m).m) + 2 équations à résoudre.

$$\frac{V_j}{t_j^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{e_j t_j}{V_j}\right) \right) - \frac{q_i}{n_i} \frac{e_j}{V_j} \exp\left(-\frac{e_j t_j}{V_j}\right) = 0 \quad (E_{18})$$

$$q_i = -\lambda n_i R_d \quad \begin{array}{l} \text{Où} \\ 1 \leq i \leq n \\ 1 \leq j \leq m \\ \text{et } i \neq j \end{array} \quad (E_{19})$$

$$\lambda = - \left[R_d \prod_{i=1}^{1-\sum_i n_i} \left(\frac{e_i}{n_i} \right)^{n_i} \prod_{j=1}^m \left(1 - \exp\left(-\frac{e_j t_j}{V_j}\right) \right) \right]^{\frac{1}{\sum_i n_i}} \quad (E_{20})$$

L'équation E₁₇ ne peut pas être résolue par les méthodes analytiques classiques. La résolution peut se faire à l'aide de méthodes numériques telles que la méthode de Newton ou la méthode de la sécante.

La détermination des deux systèmes d'équations précédents montre que l'optimisation des débits et des fréquences de vidange n'est pas aisée. Le deuxième système n'étant pas exploitable analytiquement, nous avons décidé de ne pas l'utiliser par la suite. Nous avons donc émis comme hypothèse que le rapport de dilution de la fonction de rinçage est connu et que la fréquence de vidange et donc le rapport de dilution de chaque rinçage statique composant la fonction de rinçage est connu. Ce choix, qui limite l'optimisation des réductions

en eau, laisse à l'utilisateur de la méthode une certaine liberté essentiellement dans le choix des rapports de dilution et donc de la fréquence de vidange des rinçages statiques.

II.3.3 Aménager les structures des rinçages

La méthode la plus efficace pour réduire les rejets est la modification de la structure des rinçages. L'utilisation de rinçages cascade à contre-courant est, de loin, la solution la moins coûteuse en eau par rapport à des rinçages courants simple ou parallèle. En effet, comme nous l'avons déjà précisé, les débits des rinçages courants multiples parallèles sont supérieurs d'un facteur n aux débits des rinçages cascade à contre courant (en série) de même nombre d'étages, ils sont respectivement, $Q = n \times e \times \sqrt[n]{R_d}$ et $Q = e \times \sqrt[n]{R_d}$. Dans le cas du rinçage courant cascade, on remarque que plus le nombre d'étages n augmente, plus le débit Q diminue et donc, plus le rendement est optimal. Le tableau 22 suivant explicite bien ce phénomène. On peut noter que les gains deviennent très importants lorsque le nombre d'étages augmente. En effet, pour un même rapport de dilution, Q/e peut diminuer jusqu'à plus de 600 fois lorsque le nombre d'étages passe de 1 à 4, les consommations et les rejets en eau suivent aussi cette évolution.

Tableau 20 : Influence des structures de rinçage sur la quantité d'eau consommée

Rd	1000				5000			
n	1	2	3	4	1	2	3	4
$\frac{Q}{e} = \sqrt[n]{R_d}$	1000	31,6	10	5,6	5000	70,7	17,1	8,4

Les rinçages éco permettent aussi de diminuer notablement les entraînements, la réduction des débits peut aller jusqu'à plus de 80 % pour l'association de 4 rinçages éco (Figure 27). En général, l'utilisation d'un seul rinçage éco permet de réduire suffisamment les débits des rinçages suivants ainsi que le flux de pollution.

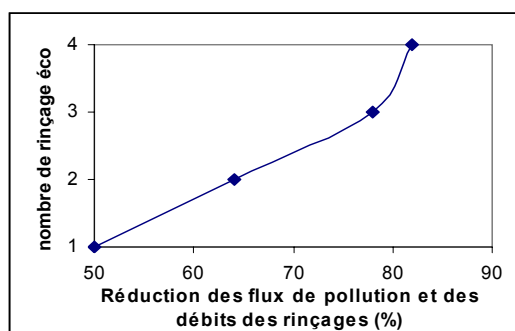


Figure 27 : Influence du nombre de rinçage éco sur le flux de pollution et le débit des rinçages [Breuil 85]

L'association de plusieurs rinçages différents engendre des débits et donc des consommations et des rejets en eau différents. Rappelons que le seuil de rejets autorisé par l'arrêté du 26 septembre 1985 est de 8 l/m²/fonction de rinçage. L'atelier proposé en exemple dans le tableau 24 traite 100 000 m²/an de pièces avec un rythme de 30 m²/h et un entraînement de 3 l/h. Sachant que dans cet exemple, seuls les rinçages courants sont générateurs d'effluents, le débit que nous impose la réglementation est au maximum de 240 l/h. L'efficacité de la fonction de rinçage voulue est de 10 000 et le rapport de dilution du rinçage statique électrolysé⁽¹⁾ est 20.

Tableau 21 : Débit des rinçages courants pour quatre structures de fonctions de rinçages différents

(a) Rinçage courant simple	(b) Rinçage cascade triple	(c) Rinçage éco + cascade double	(d) Rinçage éco + rinçage statique + rinçage cascade double
- cadmiage - RC → Q_a	- cadmiage - RC → Q_b - RC - RC	- cadmiage - R Eco - RC → Q_c - RC	- cadmiage - R Eco - RS (électrolysé) - RC → Q_d - RC
- Q _a = 30 000 l/h	- Q _b = 65 l/h	- Q _c = 210 l/h	- Q _d = 48 l/h

Le tableau 23 montre une grande différence entre les débits des rinçages courants. Leur association avec d'autres types de rinçages entraîne des différences importantes. Dans ce cas, les trois exemples b, c, d répondent à l'objectif recherché ($Q < 240$ l/h). Le choix de la structure de rinçage est laissé à l'industriel. Il dépendra essentiellement des critères économiques (investissement).

⁽¹⁾ Ce rinçage statique est équipé d'un électrolyseur qui permet de récupérer le cadmium.

Comme le montrent les tableaux 22, 23 et la figure 27, la structure des rinçages et leurs associations ont une influence importante sur le débit des rinçages courants et donc sur les consommations et rejets en eau.

II.3.4 Implantation des résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions (Annexe IA) permettent de recycler l'eau des rinçages courants lorsqu'elles sont utilisées en circuit fermé (figure 28) ainsi que des rinçages statiques peu chargés, en retenant la pollution.

Cette technique permet d'assurer un rinçage optimum en maintenant la concentration constante dans le bain de rinçage. De plus elle permet de réduire à zéro les rejets en eau dus au rinçage courant. Les rejets étant générés par le système sont ceux dus à la régénération des résines. En effet, le fonctionnement de la résine échangeuse d'ions est limité (Annexe IA) mais elle peut être régénérée. La régénération s'opère généralement par le passage à contre courant d'une solution de régénération (acide ou basique respectivement si la résine est cationique ou anionique). Deux cas de figure sont possibles :

- Si la régénération se fait en interne, il y a consommation d'eau et rejet d'eau polluée de régénération qui est comptabilisée dans la quantité d'eau comparée au seuil réglementaire. Pour que l'installation soit rentable en terme de consommation en eau, il faut que la quantité d'eau de régénération soit inférieure à la quantité d'eau générée par le rinçage courant
- Si la régénération est externe, l'installation ne rejette aucun effluent et la résine est traitée en centre de traitement agréé.

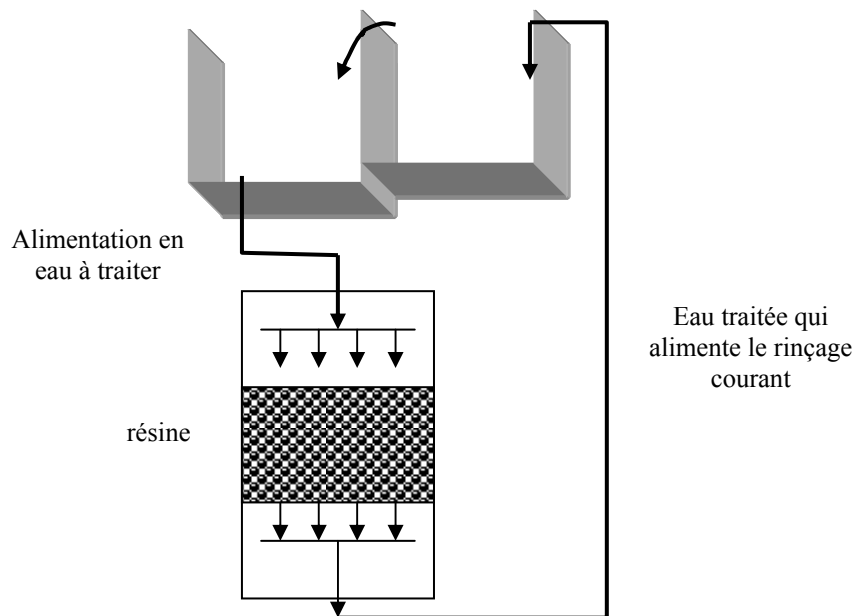


Figure 28 : Schématisation de l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions sur un rinçage cascade deux étages

II.3.5 Conclusion

Nous venons d'aborder les différents moyens de réduction des rejets en eau qui peuvent être utilisés seules ou en combinaison :

- diminution de l'entraînement,
- recyclage des bains de rinçage,
- ajustement des débits,
- modification de la structure de la chaîne (rinçages et résines)

Chacun de ces moyens nécessite la gestion d'une grande quantité d'information qui n'est pas toujours bien formalisée.

Afin d'améliorer la recherche de solutions et de réduire les coûts, il est nécessaire de mettre au point une démarche d'optimisation des rejets.

II – 4 Démarche méthodique pour la réduction des rejets en eau

La démarche méthodique que nous proposons permet d'examiner toutes les possibilités de minimisation des effluents de la plus simple à la plus contraignante par des actions au niveau de la fonction de rinçage. Comme nous l'avons précisé en introduction, elle ne prend pas en compte les actions pour sensibiliser les acteurs.

II.4.1 Première étape : Définition des objectifs

La première étape dans la minimisation des rejets est la détermination des objectifs d'optimisation du process. Les premiers objectifs sont généralement dictés par la réglementation, en particulier l'arrêté d'exploitation de l'installation. Celui-ci peut imposer les valeurs des textes nationaux (arrêté du 26 septembre 1985) ou être encore plus contraignant. Dans les cas extrêmes un "rejet-zéro" peut être demandé. Cette étude peut aussi s'intégrer dans la mise en place de la norme ISO 14000 ou une étude déchet [Annexe II.C].

II.4.2 Deuxième étape : Amélioration de l'existant

Cette deuxième étape regroupe deux objectifs :

- contrôle du matériel de mesure
- modification des entraînements

II.4.2.1 Matériel de mesure

Le diagnostic de l'atelier nécessite un grand nombre d'informations qui sont quelquefois difficile à obtenir par manque d'indicateurs.

La première action nécessaire est la mise en place d'un réseau de mesure comprenant essentiellement des débitmètres, des thermomètres, des pHmètres et des rHmètres.

Ces indicateurs auront pour conséquences d'aider les industriels à contrôler les quantités d'eau consommées, à ajuster les débits à des valeurs optimales définies pour chacun des rinçages, à contrôler la température des bains afin d'optimiser les conditions opératoires etc. Les pHmètres et rHmètres sont des indicateurs indispensables de fonctionnement de la station de détoxification et permettent d'évaluer la fin des réactions chimiques.

II.4.2.2 Modification des entraînements

Le diagnostic permet de définir la valeur des entraînements à l'aide de simulations. Une simulation consiste en :

- a) prendre un bain de traitement et un bain de rinçage dont les concentrations sont respectivement C_b et C_{r0} avec V le volume du rinçage statique,
- b) on fait passer $S \text{ cm}^2$ de pièces successivement dans les deux bains,
- c) on mesure la concentration C_r dans le bain de rinçage au bout de ces $S \text{ cm}^2$,
- d) l'entraînement est alors
$$e = \frac{C_r - C_{r0}}{S \times C_b} \times V$$

La modification des entraînements dépend des conditions opératoires requises pour chaque bain et notamment de la température et de la composition du bain. La marge requise pour la température du traitement est quelquefois faible ce qui ne permet de diminuer la viscosité du bain. L'autre solution serait d'introduire des tensio-actifs. L'industriel peut aussi avoir recours à des procédés plus matériels que chimiques telles que la position des pièces sur les montages ou la conception et le revêtement des supports ou encore le temps d'égouttage des pièces.

II.4.3 Troisième étape : Phase de diagnostic

- a) Description de l'atelier

Avant l'évaluation des rejets et l'optimisation de la chaîne, il est nécessaire de décrire l'atelier par les différentes entités (chaîne, cuve, gamme) qui le composent ainsi que leurs différents paramètres physico-chimiques.

Les chaînes sont composées de suite de cuves qui, associées entre elles par type de traitement, forment des gammes. Le tableau 24 donne une liste non exhaustive des paramètres décrivant les différentes entités composant un atelier de traitement de surface.

Tableau 22 : Liste des paramètres de description des différentes entités composant un atelier

Chaîne	Cuve	Gamme
Liste des bains : - de traitement - de rinçage statique - de rinçage courant - de rinçage éco - etc.	- volume, - température, - temps de fonctionnement, - entraînement, - débit, - surface, - fréquence de vidange, - aspiration, - etc.	- nombre de fonctions de rinçage, - surface de pièces traitée, - surface des portants, - etc.

b) Calcul des rapports de dilution

Le calcul du rapport de dilution permet de se rendre compte de l'efficacité de la fonction de rinçage en comparant le résultat aux valeurs optimales. Il est calculé à partir des expressions déterminées dans le tableau 21 pour chaque rinçage d'une part puis pour chaque fonction de rinçage.

II.4.4 Quatrième étape : ajustement des débits

- Si le calcul des rapports de dilution montre que les rinçages ne sont pas efficaces ($E \neq 0$) alors, cette troisième étape permet de modifier les rapports de dilution afin d'optimiser les rinçages. Ils sont ajustés suivant l'efficacité désirée, ce qui entraîne une modification des débits des rinçages courants composant la fonction de rinçage étudiée. La valeur du rapport de dilution doit être la plus petite possible tout en restant optimale afin d'obtenir un débit optimisé minimal.

La répartition des débits est alors calculée à l'aide de l'expression E_{16} déterminée à l'aide de l'optimisation par contraintes de Lagrange. Nous rappelons que nous avons pris comme hypothèses pour cette équation que les rapports de dilution des fonctions de rinçage et des rinçages statiques composant la fonction de rinçage sont connus.

$$(E_{16}) \quad q_i = \left[R^{1-\sum n_i} \times \prod \left(\frac{e_i}{n_i} \right)^{n_i} \right]^{\frac{1}{\sum n_i}} \times n_i \times R$$

Où i est le numéro du rinçage courant, q est le débit, R est le rapport entre le rapport de dilution de la fonction de rinçage et le produit des rapports de dilution des rinçages statiques, e est l'entraînement (l/m^2), n est le nombre d'étages

- Si les différents rinçages sont optima alors l'utilisateur peut passer à l'étape suivante qui est le calcul des quantités d'eau rejetées.

II.4.5 Cinquième étape : Bilan des rejets en eau

Cette étape a pour but de comparer les rejets en eau de la chaîne de traitement de surface au seuil imposé soit par l'arrêté du 26 septembre 1985 soit par l'utilisateur.

Nous rappelons que dans l'arrêté du 26 septembre 1985, les rejets en eau sont limités à 8 litres par mètre carré de surface traitée et par fonction de rinçage (l/m²/fdr).

Les rejets en eau calculés par l'expression E₂₁ en l/m²/fdr sont directement comparables à la valeur du seuil désiré.

$$X_{eau} = \frac{B_{eau}}{S_t} \times \frac{1000}{n_{fdr}} \quad (E_{21})$$

Pour la chaîne étudiée, X_{eau} est la quantité d'eau rejetée en l/m²/fdr, B_{eau} est le bilan en eau rejetée en m³/an (E₂₂), S_t est la surface traitée en m²/an et n_{fdr} est le nombre de fonction de rinçage.

$$B_{eau} = \sum \left(a_i r_i \times (V_i \times F_i + Q_i \times W_i) + V_{reg} \times x_i \right) + A \quad (E_{22})$$

Où B_{eau} est le bilan eau en m³/an

i est le numéro de la cuve, V est le volume en m³, F est la fréquence de vidange par an, Q est le débit en m³/h, W est la durée de fonctionnement en h/an, V_{reg} est le volume de régénération de la résine, A est la quantité d'eau rejetée par les postes annexes en m³/an.

a , r , x = 0 ou 1 respectivement s'il y a compensation (a), recyclage sur résine (r) et si la résine est régénérée sur place ou non (x)

Au cas où les rejets en eau s'avèrent être inférieurs au seuil voulu, l'optimisation peut être arrêtée à ce stade. Dans le cas contraire, l'étape suivante est la modification de la structure de la chaîne.

II.4.6 Sixième étape : Modification de la structure de la chaîne

Dans un premier temps, la modification de la structure de la chaîne est faite par la modification du type de rinçage (rinçages statique, éco, courant ou de compensation) puis, si nécessaire, par l'introduction de résines échangeuses d'ions.

Chaque modification de la structure de la chaîne entraîne une modification dans un premier temps des rapports de dilution et donc une redéfinition des débits des rinçages courants (troisième étape) et dans un deuxième temps du bilan eau (quatrième étape).

II.4.7 Septième étape : fin de l'optimisation

Cette dernière étape est directement liée au résultat du bilan des rejets en eau. Elle est atteinte si les rejets en eau correspondent à l'objectif défini lors de la première étape.

Cette étape termine l'optimisation des rejets en eau des ateliers de traitement de surface.

La figure 26 résume la démarche que nous venons de définir.

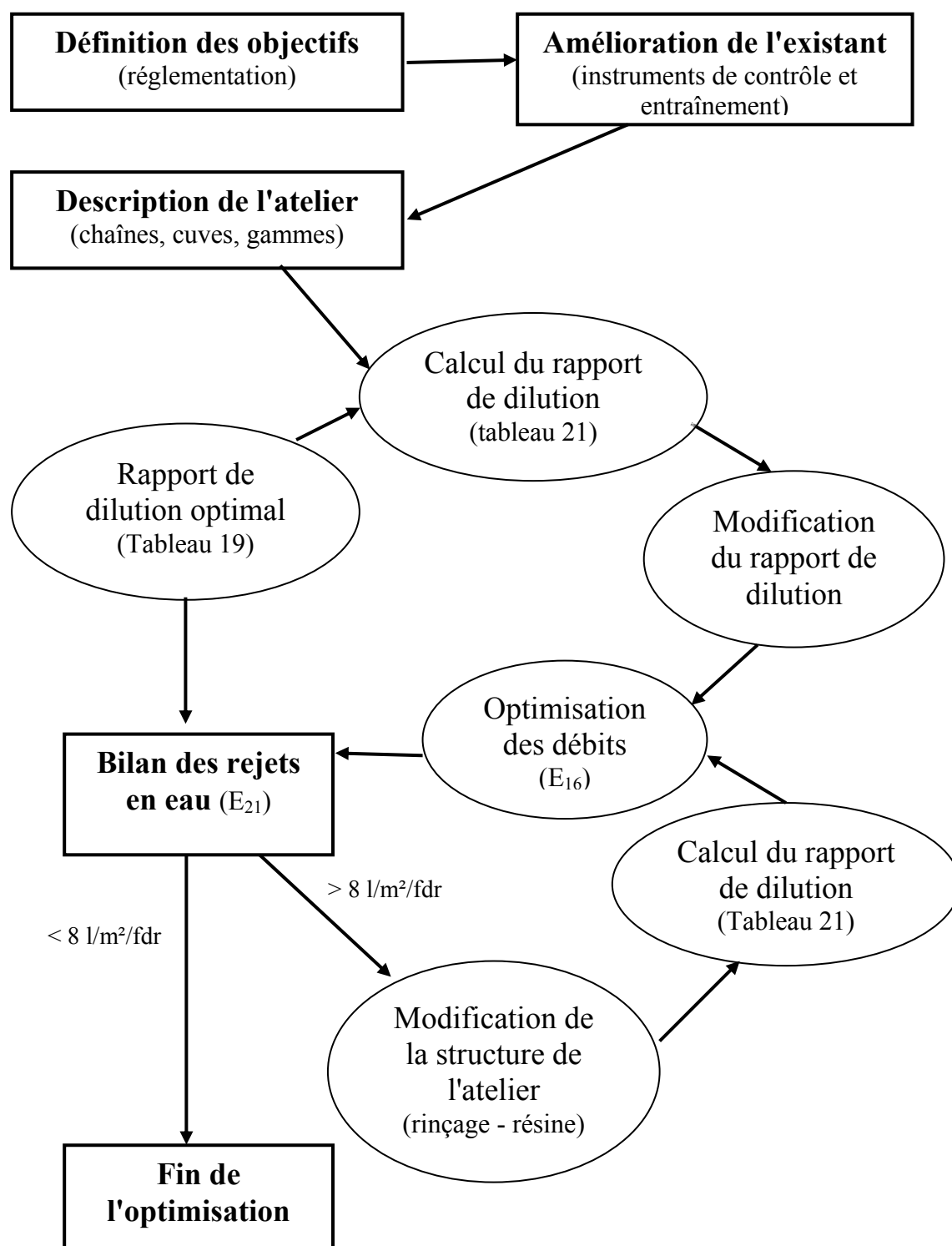


Figure 29 : Récapitulatif de la démarche pour la réduction des rejets aqueux des ateliers de traitement de surface

II – 5 Conclusion du deuxième chapitre

Les différentes méthodes de réduction des rejets en eau développées dans ce chapitre sont, pour la plupart, décrites dans les différents ouvrages relatifs à la réduction de rejets des ateliers de traitement de surface. Les lacunes observées lors des études bibliographiques et de terrain sont essentiellement :

- un manque de démarche méthodique qui permet une recherche de la solution la plus adaptée,
- un manque de méthode permettant l'optimisation des rejets par ajustement des débits.

La méthode que nous avons développée reprend les différents moyens de réduction des rejets en eau suivants :

- en **diminuant l'entraînement** de liquide d'un bain à un autre,
- en adoptant le **recyclage des bains de rinçage pour compenser les évaporations** des bains chauds,
- en agissant au niveau de la **fonction de rinçage**.
 - par **optimisation des rapports de dilution**,
 - par **ajustement des débits**,
 - par **modification de la structure** des rinçages,
 - par intégration de **résines échangeuses d'ions** sur les rinçages courants en effectuant les ***bilans de pollution*** de l'atelier.

La méthode a donc été développée dans le but **d'ordonner les informations**, de **gérer les étapes** de calcul et de **simplifier la recherche** de la meilleure solution de réduction des rejets par hiérarchisation des différents moyens. Elle permet en outre de réduire le temps nécessaire pour effectuer une étude (diagnostic, calculs de la quantité des eaux rejetées, modification des paramètres de l'atelier, etc.). La durée des études reste malgré tout relativement longue.

Dans le but de faciliter les calculs et de diminuer la durée des études, nous avons mis au point un outil informatique que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III : LOGICIEL DE REDUCTION DES REJETS EN EAU DES ATELIERS DE TRAITEMENT DE SURFACE (LoRREATS)

Les chapitres précédents nous ont permis d'identifier les différentes informations nécessaires à l'optimisation de l'outil de production et de décrire notre méthode de réduction des rejets aqueux des ateliers de traitement de surface. Nous avons montré, par la quantité d'informations, le nombre d'équations et de possibilités d'optimisation qu'un outil informatique est indispensable pour gérer toutes ces données. Il permettra, en effet, de faciliter le travail de l'utilisateur en structurant les différentes étapes et en accélérant le travail.

Nous avons choisi de développer notre outil LoRREATS à l'aide du système de gestion de base de données Access® qui permet d'une part de stocker et gérer des données à l'aide de tables et de requêtes et, d'autre part, d'utiliser Visual basic comme langage de programmation pour certaines procédures.

Nous allons maintenant décrire le fonctionnement de l'outil informatique que nous avons mis au point. Sa structure est divisée en deux grandes parties et reprend la totalité de la méthode décrite dans le chapitre précédent :

- une phase de diagnostic,
- une phase d'optimisation.

III.1 La réduction des rejets en eau

III.1.1 La phase de diagnostic

La phase de diagnostic comprend les trois parties suivantes :

- description de l'atelier de traitement de surface
- bilan des rejets en eau
- calcul des rapports de dilution

III.1.1.1 Description de l'atelier de traitement de surface

Cette phase permet à l'utilisateur de décrire complètement le système à étudier en le guidant dans les étapes de description. Toutes les informations données sont traitées par l'outil dans la suite de la session de diagnostic et d'optimisation.

Les informations de description sont de deux types (Tableau 25). Elles peuvent être soit générales, soit spécifiques.

- Les informations générales sont incluses dans la base de données de l'outil. Ceci implique de mettre au point des tables de données de description fixes dans lesquelles l'utilisateur aura la possibilité de sélectionner les informations nécessaires.
- Les informations spécifiques le sont pour chacune des entités de l'atelier. L'utilisateur aura à sa charge de fournir à l'outil les différentes informations.

Tableau 23 : Les deux types d'informations de description des ateliers de traitement de surface

Informations générales	Informations spécifiques
• types de bain • liste des fonctions de traitement • liste des postes annexes à consommation en eau	• structure de l'atelier • paramètres physico-chimiques de description des diverses entités

Les différentes entités composant l'atelier (chaînes, cuves gammes) sont décrites successivement dans l'outil.

- les chaînes sont définies par l'ensemble des cuves qui la composent : bain de traitement, bains de rinçage statique, éco, cascade (2, 3, 4 étages), courant, par aspersion.
- les cuves sont caractérisées par leur fonction et leurs paramètres physico-chimiques, elles appartiennent toutes à une chaîne de traitement.
- les fonctions de traitement

Nous avons introduit dans la base de données les différentes fonctions de traitement apparaissant dans un atelier de traitement de surface (dépôts métalliques, prétraitement,

démétallisation, etc.). La liste implantée [Annexe II.C] est inspirée de la classification proposée par l'ANRED [ANRED 88].

- paramètres physico-chimiques

Afin de pouvoir opérer les différents calculs nécessaires dans la suite de la session d'une part pour le diagnostic et d'autre part pour l'optimisation, il est nécessaire de donner tous les paramètres physico-chimiques associés aux bains et aux gammes. Le tableau 26 récapitule les différents paramètres de description.

Tableau 24 : Paramètres physico-chimiques de description des cuves

• volume • fréquence de vidange • débit • rythme de production • recyclage sur résine • volume de régénération de la résine • débit d'évaporation*	• température • présence d'aspiration • surface de la cuve • entraînement* • avec ou sans compensation • régénération des résines sur place ou non • complément de l'évaporation*
--	---

* calculable par l'outil

Deux étapes de calcul ont été ajoutées à ce stade de description notamment pour l'entraînement, pour le débit d'évaporation et le complément de l'évaporation.

- L'entraînement n'étant pas une valeur directement mesurable, nous proposons, dans l'outil, de le calculer.

Pour cela, les valeurs de concentration du bain de traitement et du bain de rinçage avant et après passage d'une certaine surface de pièce sont nécessaires. L'expression utilisée dans

l'outil pour le calcul de l'entraînement est :
$$e = \frac{C_r - C_{r0}}{S \times C_b} \times V$$

Où C_r est la concentration du bain de rinçage après passage d'une surface S de pièces. C_{r0} est la concentration initiale du bain de rinçage de volume V . C_b est la concentration du bain de traitement.

- Le débit d'évaporation et le complément de l'évaporation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les pertes par évaporation ne sont prises en compte qu'à partir d'une température de 41°C. Les deux équations suivantes permettent de

- Les gammes sont composées d'associations de cuves de traitement et de cuves de rinçages.

Cette notion n'est que virtuelle, elle ne devient réelle que par le mouvement des portants lors d'un cycle de production.

Les cuves pouvant apparaître dans plusieurs gammes d'une même chaîne, les possibilités d'associations sont très grandes. Afin d'ordonner les résultats et d'associer à chaque gamme ses propres cuves pour la suite de la session, nous avons défini la nouvelle entité "opérations". Cette entité permet de faire le lien entre les cuves, les gammes et les chaînes.

Outre les cuves, les gammes sont caractérisées par le nombre de fonctions de rinçage qui les composent et la surface totale mouillée. Cette surface est l'ensemble pièces traitées plus portants (cadres, tonneaux, etc.) mouillés qui sera pris en compte dans les calculs suivants.

Chacune des informations définies ci-dessus permet de décrire un atelier de traitement de surface soit en apportant à l'outil de nouvelles informations (données spécifiques) soit en ordonnant les informations proposées par le logiciel (données générales).

Chacune de ces entités de description est structurée dans la base de données sous forme d'entités reliées par des associations qui rendent les tables dépendantes les unes des autres (Figure 31).

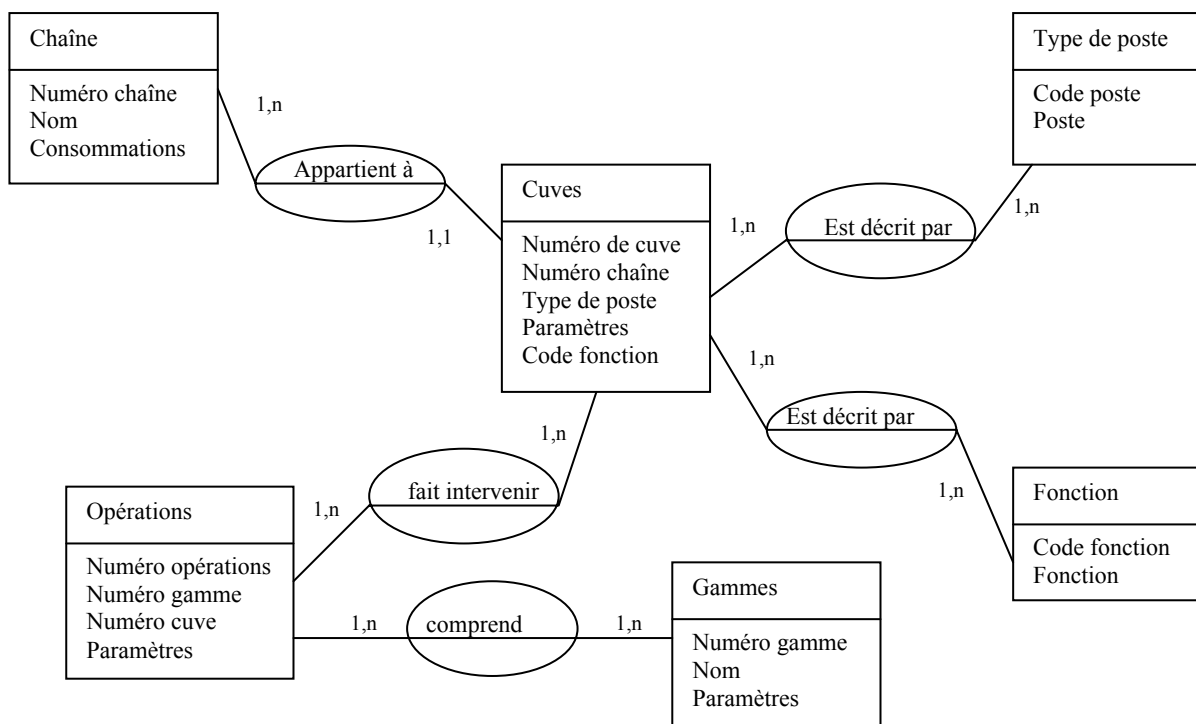


Figure 31 : Modèle entité-relation de description d'un atelier de traitement de surface

III.1.1.2 Le bilan des rejets en eau

Une fois la description terminée, l'outil possède toutes les informations nécessaires au calcul des rejets en eau.

Ce bilan a pour objectif, d'une part, de comparer l'état de l'atelier au seuil imposé par l'arrêté du 26 septembre 1985 et, d'autre part, de définir quelles gammes contribuent le plus aux rejets. Pour cela, nous avons effectué deux bilans différents : un bilan par chaîne et un bilan par gamme. De plus, la réglementation prenant en compte différents postes annexes dans le calcul des débits d'eau rejetée, il est possible, à l'aide d'une autre page écran, de calculer la contribution de ces postes aux rejets.

- ***Calcul du bilan par chaîne***

Cette étape a pour but de comparer les quantités d'eau rejetée par chaque chaîne à la quantité autorisée. Pour cela, il faut identifier tous les paramètres intervenant dans les rejets de chaque cuve et ceci pour chacune des chaînes de l'atelier.

L'équation suivante permet de calculer la quantité d'eau rejetée par chaîne.

$$B_{\text{eau}} = \sum (a_i r_i \times (V_i \times F_i + Q_i \times W_i) + V_{\text{reg}} \times x_i) + A$$

Où B_{eau} est le bilan eau en m^3/an , i est le numéro de la cuve, V est le volume en m^3 , F est la fréquence de vidange par an, Q est le débit en m^3/h , W est la durée de fonctionnement en h/an , V_{reg} est le volume de régénération de la résine, A est la quantité d'eau rejetée par les postes annexes.

$a, r, x = 0$ ou 1 respectivement s'il y a compensation (a), recyclage sur résine (r), si la résine est régénérée sur place (x) ou non.

La réglementation imposant des rejets inférieurs à $8 \text{ l}/\text{m}^2/\text{fdr}$, la valeur autorisée pour une chaîne (B_{regl}) est la somme des quantités d'eau rejetée autorisées pour chacune de ses gammes, les fonctions de rinçage étant définies pour les gammes.

$$B_{\text{regl}} = \sum_G (8 \times N_{\text{fdr}} \times S_G)$$

Où N_{fdr} est le nombre de fonction de rinçage de la gamme et S_G , la surface traitée par la gamme.

La comparaison entre B_{eau} et B_{regl} permet de se rendre compte de l'écart entre les quantités d'eau rejetée par chacune des chaînes et la quantité d'eau autorisée :

Si $B_{eau} > B_{regl}$, la chaîne rejette trop d'eau,

Si $B_{eau} \leq B_{regl}$, la chaîne respecte le seuil imposé par la réglementation en vigueur.

- **Calcul du bilan par gamme**

Nous rappelons qu'une gamme est représentée par l'association de cuves qui peuvent être communes à plusieurs gammes. La figure 32 représente une chaîne de traitement (Ch1) composée de deux gammes G1 et G2 traitant respectivement des surfaces de pièces S1 et S2.

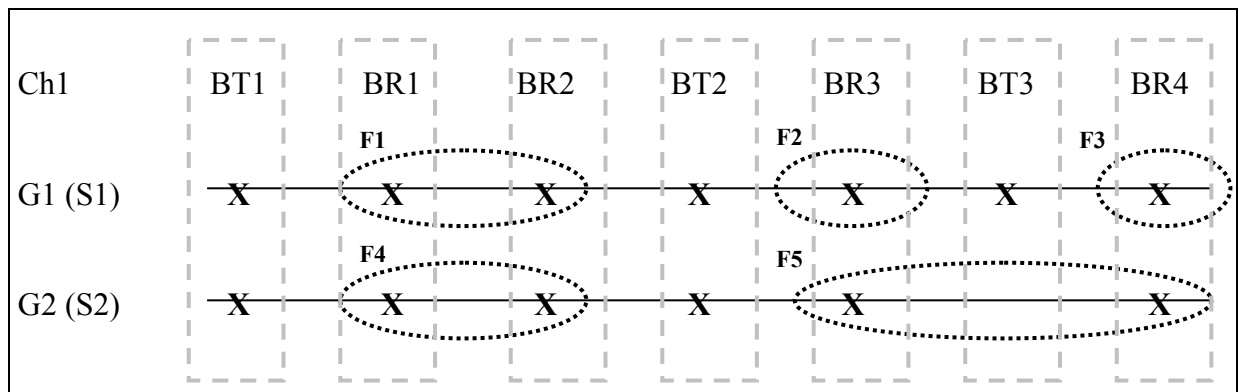


Figure 32 : Représentation d'une chaîne (Ch1) comportant deux gammes (G1 et G2)

BT : bain de traitement, BR : bain de rinçage, F : fonction de rinçage

Chacune des cuves communes à plusieurs gammes contribue pour une partie à la quantité d'eau rejetée pour chacune des gammes. Cette contribution se traduit par le rapport entre la surface traitée par la cuve pour la gamme étudiée et la surface totale traitée par la cuve.

L'expression permettant le calcul du bilan par gamme est :

$$B_G = \sum_c \left(\frac{B_c \times S_G}{\sum S_c} \right) \times \frac{1}{N_{fdr} \times S_G} + A \times \frac{S_G}{(\sum S_T)^2}$$

Où B_G est le bilan des rejets en eau de la gamme G en $l/m^2/fdr$, B_c est la quantité d'eau rejetée par la cuve étudiée c en l/an , S_G est la surface mouillée (traitée) par la gamme G , $\sum S_c$ est la somme de toutes les surfaces traitées par la cuve c en m^2 , N_{fdr} est le nombre de fonctions de rinçage de la gamme G , A est la contribution des postes annexes en $l/an/fdr$ et $\sum S_T$ est la somme totale des surfaces traitées en m^2 .

La valeur ainsi calculée pour chaque gamme en $l/m^2/fdr$ permet d'identifier, d'une part, l'écart de chaque gamme par rapport à la réglementation et, d'autre part, les gammes contribuant le plus aux rejets de l'atelier et donc sur lesquelles l'optimisation en vue d'une diminution des rejets doit s'appliquer en priorité.

La figure 33 représente le formulaire de résultat des rejets en eau. Il permet de visualiser les résultats pour chaque chaîne et chaque gamme grâce à un menu déroulant. La description des postes annexes se fait par l'appel d'un autre formulaire.

Bilan des rejets en eau actuel

Nom de la chaîne:

Rejet total de la chaîne: en m^3/an

Rejet en eau autorisée: en m^3/an

Autre rejet en eau:

Rejet global toutes chaînes: en m^3/an

Rejet global de l'atelier: en m^3/an

Numéro de la gamme:

Rejet en litre par m^2 et par fonction de rinçage:

Rejet de la gamme en m^3/an :

Rejet moyen de la chaîne en $l/m^2/fdr$:

[Rapport](#)

[Cliquez ici pour obtenir le récapitulatif des résultats sous forme de rapport](#)

Figure 33 : Bilan des rejets en eau de l'atelier

Pour plus de lisibilité et pour une vision globale des rejets de la chaîne, il est possible d'obtenir un récapitulatif des résultats à l'aide d'une autre page écran.

III.1.1.3 Le rapport de dilution

Le rapport de dilution Rd est déterminé pour chaque fonction de rinçage de l'atelier. Il est calculé par le produit des rapports de dilution des cuves composant la fonction de rinçage à partir des équations du tableau 21. Chaque cuve est utilisée autant de fois qu'elle intervient dans les fonctions de rinçage de chaque gamme de l'atelier, c'est-à-dire que la valeur du rapport de dilution d'une cuve sera utilisée autant de fois que la cuve intervient dans la gamme. Cela revient à définir les rapports de dilution des différentes opérations de type rinçage de l'entité "opérations". Pour l'exemple de la figure 32, le rapport de dilution du rinçage BR1 sera utilisé pour le calcul des rapports de dilution des fonctions de rinçage F1 et F4. Cette liste permettra de calculer directement par simple multiplication, en remontant dans la table, la valeur de l'efficacité de rinçage de chaque fonction de rinçage.

A partir de l'exemple de la figure 32, nous avons représenté le schéma des opérations dans le tableau 27.

Tableau 25 : Schématisation des rapports de dilution par opération

Numéro d'opération	Type de cuve	Fonction de rinçage	Rapport de dilution
1	BT1	F1	Rd1 x Rd2
2	BR1		Rd1
3	BR2		Rd2
4	BT2	F2	Rd3
5	BR3		Rd3
6	BT3	F3	Rd4
7	BR4		Rd4
8	BT1	F4	Rd1 x Rd2
9	BR1		Rd1
10	BR2		Rd2
11	BT2	F5	Rd3 x Rd4
12	BR3		Rd3
13	BR4		Rd4

Les valeurs des rapports de dilution des diverses fonctions de rinçage pourront ensuite être comparées aux valeurs indicatives optimales des efficacités de rinçage (tableau 19).

Cette première étape a permis de faire un diagnostic complet de l'atelier et permet de cibler précisément les différentes zones nécessitant une intervention. Dans la suite de cette description, nous nous concentrerons sur l'optimisation de l'atelier de production.

III.1.2 La phase d'optimisation

Le diagnostic de l'atelier avant modification étant effectué sur les différents paramètres de description physico-chimiques, le bilan des rejets en eau et les rapports de dilution, nous abordons maintenant la phase d'optimisation de l'atelier de production.

LoRREATS a été développé de telle sorte qu'il suive fidèlement la méthode que nous avons décrite précédemment. Cette phase se divise suivant les trois étapes suivantes :

- modification des rapports de dilution et ajustement des débits,
- modification de la structure des rinçages,
- régénération sur résines échangeuses d'ions.

Les différentes phases suivantes vont demander de nombreuses modifications de paramètres. Afin de garder en mémoire toutes les informations, nous avons, tout en gardant la même trame que précédemment, défini les nouvelles entités suivantes :

- NouvelleChaîne à la place de la table cuves,
- NouvellesOpérations à la place de la table opérations,
- NouvelleGamme à la place de la table gammes.

Nous supposons que le nombre de chaînes ainsi que leurs noms ne sont pas modifiés. La figure 34 représente les nouvelles entités ainsi que leurs relations.

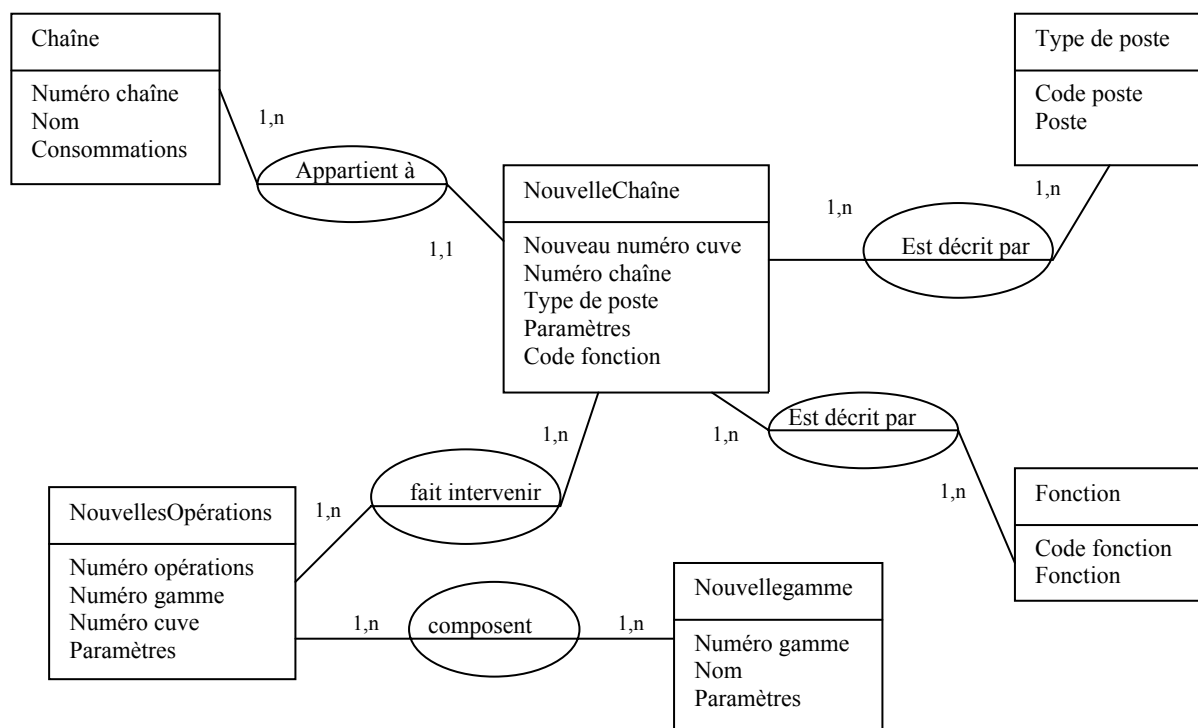


Figure 34 : Modèle entité-relation de description de l'atelier de traitement de surface après modification

III.1.2.1 Modification des rapports de dilution et ajustement des débits

C'est la première étape de l'optimisation des rejets. Son but est de limiter les rejets en ajustant les débits des rinçages courants après redéfinition des rapports de dilution.

Afin de simplifier le nombre de champs dans les tables de la base de données et de limiter les fenêtres des formulaires, nous avons assimilé chaque fonction de rinçage au bain de traitement auquel les bains de rinçage la composant sont associés.

Avant toute modification, il est nécessaire d'évaluer l'efficacité des rinçages par rapport aux valeurs optimales. La comparaison de l'efficacité de rinçage de chaque fonction de rinçage avec les valeurs optimales indicatives ou les valeurs issues de l'expérience de l'utilisateur se fait sur simple sélection du bain de traitement correspondant. Une fenêtre permet de modifier manuellement la valeur du rapport de dilution (Figure 35). La modification manuelle permet à l'utilisateur du logiciel de garder une certaine liberté de choix et de pouvoir imposer ses connaissances.

Modification de la chaîne

Modification du rapport de dilution
Optimisation des débits

Nom de la chaîne

Astre

Nom de la gamme

gamme 1

Bains de la gamme

	Bain de traitement	Dégraissage
1	Bain de traitement	Dégraissage
2	Rinçage statique	Dégraissage
3	Rinçage courant	Dégraissage
7	Rinçage statique	Dépôts métalliques
9	Bain de traitement	Nickelage
10	Rinçage statique	Nickelage
11	Rinçage statique	Nickelage
12	Rinçage courant	Nickelage

Rejet en eau de la chaîne sélectionnée

12759,59 m³/an

Rejet en eau autorisé de la chaîne sélectionnée

2480,80 m³/an

Dilution

634,99

1°) initialisation

Rapports de dilution optima

2°) Modifiez le rapport de dilution du bain de traitement après avoir sélectionné ce dernier

4°) Temps de renouvellement de la cuve

Type de traitement	seuil bas	seuil haut
Préparation de surface (dégraissage, décapage...)	500	5000
Entre les différents bains de dépôts multicouches	5000	10000
Après la plupart des bains de dépôt	5000	10000
Après passivation	1000	2000
Après phosphatation, oxydation anodique à l'Al	2000	5000

Nouveau rapport de dilution du bain de traitement

5000

3°) Débit des rinçages courants

Nouvelle quantité d'eau rejetée par la chaîne

74674,17 m³/an

Débit à appliquer au bain de rinçage sélectionné

0,00 l/h

Débit du rinçage sélectionné

0 l/h

Figure 35 : Formulaire d'optimisation des rapports de dilution et d'ajustement des débits des rinçages courants avant toute modification de la structure de la chaîne

La modification des rapports de dilution de tout ou partie des fonctions de rinçage est suivie de l'optimisation des débits à l'aide de l'équation que nous avons définie à partir de l'optimisation par contraintes de Lagrange. L'application de cette équation suppose que les fréquences de vidange des bains statiques sont connues. De là, l'outil calcule les nouveaux débits pour chaque bain de rinçage courant de chaque gamme. Comme nous l'avons déjà précisé, chaque cuve de chaque chaîne peut intervenir plusieurs fois dans les gammes. De ce fait, une cuve peut, après ajustement des débits, posséder des débits différents suivant les places qu'elle occupe dans les gammes. Dans la pratique, il est difficile d'associer plusieurs débits à une même cuve. Afin de ne pas pénaliser l'efficacité d'un rinçage, la valeur du débit pris pour une cuve est la plus élevée de celles calculées. Un bain de rinçage courant a donc la même valeur de débit quelle que soit sa place dans la gamme. Cet ajustement a pour conséquence d'augmenter la quantité d'eau consommée et donc rejetée. Dans la réalité, la mise en place de vannes variables serait possible mais n'est pas effectuée pour des raisons pratiques. A moins d'avoir des systèmes totalement automatisés, la modification des débits suivant le type de pièces à traiter et donc la gamme n'est pas effectuée.

Suite à toutes ces modifications, un nouveau bilan eau est effectué et permet d'observer les évolutions par rapport à l'atelier initial. Ce bilan va permettre d'orienter la suite du travail d'optimisation. En effet, si les résultats du bilan eau sont comparables aux valeurs autorisées, l'optimisation peut s'arrêter à ce niveau sinon, soit l'utilisateur opte pour une nouvelle modification des rapports de dilution soit pour un changement de structure de l'atelier.

III.1.2.2 Modification de la structure des rinçages

La modification de la structure de la fonction de rinçage est la deuxième étape de réduction des rejets en eau. Elle s'opère par ajout ou suppression de cuves de rinçage. Au niveau de la base de données, ceci implique le remplissage de la table correspondant à l'entité "NouvelleChaîne". Un formulaire de description comprenant la liste des bains de la chaîne initiale ainsi que la liste des types de bain possibles permet de sélectionner les bains de la nouvelle chaîne (Figure 36). La modification de la structure implique de définir les caractéristiques physico-chimiques de description des nouvelles cuves sélectionnées. L'outil associe systématiquement par défaut les paramètres du bain précédent au bain nouvellement inséré. Ces paramètres sont modifiables suivant les caractéristiques propres de chacun des bains.

1°) Remise à zéro

Modification de la structure de la chaîne

Nom de la chaîne

Bains de la chaîne

Bain de traitement	Dégraissage
Rinçage statique	Dégraissage
Rinçage courant	Dégraissage
Rinçage statique	Dépôts métalliques
Bain de traitement	Nickelage
Rinçage statique	Nickelage
Rinçage statique	Nickelage

Type de poste

Bain de traitement
Rinçage statique
Rinçage courant
Rinçage cascade (2 bains)
Rinçage cascade (3 bains)
Rinçage cascade (4 bains)
Rinçage éco
Rinçage par aspersion seul

2°) Par double-click, sélectionnez les bains dans les deux listes ci-dessous pour former la nouvelle chaîne

Nouvelle chaîne

1	Bain de traitement	Dégraissage
2	Rinçage statique	Dégraissage
3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage
9	Bain de traitement	Nickelage
10	Rinçage statique	Nickelage
11	Rinçage statique	Nickelage
12	Rinçage cascade (2 bains)	Nickelage
13	Bain de traitement	Chromage
14	Rinçage éco	Chromage

Supprime le bain sélectionné

3°) Les paramètres des différents bains sont identiques au bain précédent. Pour les modifier, double-cliquez sur le bain.

Supprime tous les bains de la chaîne

Figure 36 : Description de la nouvelle structure de la chaîne

129

La modification de la structure de la chaîne entraîne obligatoirement la modification de la structure des gammes de l'atelier qui doivent à nouveau être décrites. Au changement de structure peut s'ajouter une évolution de la production. La différence d'enchaînement des bains (ajout - suppression de rinçage statique ou courant) influe sur l'efficacité de la fonction de rinçage et sur chaque rinçage la composant et ainsi sur les débits des rinçages courants. Afin de pouvoir obtenir des débits optima, l'utilisateur doit définir les rapports de dilution optima des fonctions de rinçage ainsi que des rinçages statiques composant les fonctions de rinçage. Les nouveaux débits sont obtenus par application de l'équation définie à l'aide de l'optimisation par contraintes de Lagrange.

Cette étape a permis de définir la nouvelle structure de l'atelier ainsi que les nouveaux paramètres de description.

Cette phase d'optimisation se termine par le calcul du bilan des rejets en eau. Elle permet de se rendre compte de l'efficacité des changements effectués. L'utilisateur pourra à souhait soit s'arrêter à cette étape, soit modifier à nouveau la structure ou encore insérer des résines échangeuses d'ions comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

III.1.2.3 Régénération sur résines échangeuses d'ions

L'introduction de résines échangeuses d'ions, dans le but de réduire les rejets en eau par régénération des eaux des rinçages courants, s'effectue suivant la composition des bains à traiter. En effet, les différents types de résines (anioniques, cationiques, faibles ou fortes) ne retiennent pas toutes les mêmes espèces ioniques. Avant de choisir la ou les résines nécessaires à la régénération du bain, la composition des bains doit être définie en termes d'espèces ioniques et de concentrations.

a) Bilan de pollution

La première étape dans l'élaboration du bilan de pollution est la description des espèces chimiques présentes et de leur concentration dans chaque bain à partir soit d'analyses soit de données fournisseurs. Un formulaire spécifique (Figure 37) permet de choisir les différentes espèces chimiques (ioniques ou non dissociées) présentes dans chaque bain de traitement et d'en associer la concentration. Pour simplifier la sélection des espèces, nous avons classé

chacune d'elles par famille chimique (acides minéraux, anions, cations, composés chromiques, cyanurés, etc.)

Sélectionnez le baign de traitement et donnez la composition par double click

Numéro cuve	Numéro chaîne	Type de baign
1	1	Baign de traitement
2	1	Rinçage statique
3	1	Rinçage courant
7	1	Rinçage statique
9	1	Baign de traitement
10	1	Rinçage statique
11	1	Rinçage statique

Numéro cuve	Composition	Concentration en mg/l
1	DCO	1,13E+04
1	P	2,00E+03
1	huiles	2,50E+03
1	OH-	3,20E+01

Figure 37 : Composition des baigns

Suite à la description des différentes cuves et dans le but de comparer les valeurs aux seuils de rejets imposés par l'arrêté du 26 septembre 1985, la composition est transformée en espèces et concentrations ioniques.

A partir des résultats, deux types de bilan sont effectués :

- **Bilan par poste**

Il a pour objectif de synthétiser les résultats par baign de traitement et de rinçage (espèces ioniques et concentrations). La mise en place de résines échangeuses d'ions étant dépendante de la composition des baigns, ce bilan permet de choisir la nature du ou des procédés à mettre en œuvre.

La composition des baigns est souvent utile lors de la phase de restructuration des rinçages.

Par exemples :

- Il est utile d'insérer un rinçage éco à la suite d'un bain de chromage, d'une part, pour récupérer un maximum de chrome et, d'autre part, pour activer le traitement,
- Le bain de rinçage éco doit être évité lors de traitement au zinc cyanuré ou alcalin car le zinc précipite rapidement dans le rinçage éco et les vidanges sont nécessaires.

- ***Bilan par réseau***

Un réseau correspond à une destination des eaux usées. Elle est souvent matérialisée par un tuyau qui permet d'acheminer les eaux vers leur espace de traitement ou de stockage.

Les différents effluents à séparer, d'une part pour des raisons de compatibilité (ex : effluents cyanurés et acides) et d'autre part de concentration (les bains concentrés seront toujours séparés des dilués afin d'homogénéiser le traitement en régulant l'arrivée de produit concentré) sont :

- effluents organiques
- effluents cyanurés
- effluents chromiques
- effluents concentrés
- effluents dilués
- effluents acides
- effluents basiques

En général, la destination finale de ces effluents est la station de traitement mais certains ne peuvent pas être traités pour des raisons de compatibilité ou de quantité. Par exemple, les bains à forte DCO ou à forte teneur en complexant qui risquent de perturber la station sont envoyés dans des centres de traitements agréés.

Les différents réseaux sont, par exemple, pour :

- les réseaux concentrés
 - acides sans chrome
 - acides avec chrome
 - alcalins sans cyanures
 - alcalins avec cyanures
- les réseaux dilués

- acides sans chrome
- acides avec chrome
- alcalins sans cyanures
- alcalins avec cyanures
- les réseaux annexes (envoyés en centre agréé)

Ce bilan de pollution par réseau permet d'identifier les différents rejets compatibles ou non avec les seuils réglementaires sachant qu'il est effectué avant le traitement chimique. Il permet de calculer les quantités de réactifs nécessaires aux différents traitements chimiques et de pouvoir évaluer la quantité de boues produites par la station d'épuration.

b) Choix et dimensionnement des résines échangeuses d'ions

Après avoir établi le bilan de pollution des différents postes et notamment des rinçages courants, l'utilisateur peut choisir d'insérer des résines échangeuses d'ions. Afin de l'aider dans ce choix, une page écran donne des indications sur l'utilisation des différents types de résines. Le dimensionnement des résines (Figure 38) est fonction des flux de pollution cationiques hors ions hydroniums et anioniques hors ions hydroxydes. L'utilisateur a la liberté de choisir le nombre et le volume des bonbonnes de chaque type de résines. Le débit, le nombre de régénération par an ainsi que le volume de régénération des résines sont ensuite calculés par l'outil (Annexe II.B).

1°) initialisation **Dimensionnement des résines** [?] [Hand] **Rapport**

Nom de la chaîne: Numéro de la cuve:

Entrez les valeurs suivantes: Nombre de bonbonnes au total: Volume de la bonbonne cationique: litres Volume de la bonbonne anioniques: litres

Calculs des paramètres ci-contre

Flux total anions: éq/an Anioniques: l/an
 Flux total cations: éq/an Cationiques: l/an
 Débit de recyclage: l/h
 Nombre de régénérations: /an Une régénération tous les mois
 Volume de régénération: m3/régénération m3/an

Figure 38 : Dimensionnement des résines

L'insertion de résines échangeuses d'ions peut être possible si le volume de régénération des résines est inférieur au volume du ou des débits des rinçages courants régénérés. Sinon, il est possible d'introduire un rinçage mort entre le bain de traitement et le bain de rinçage courant afin de réduire le flux de pollution arrivant sur la résine et donc son volume de régénération.

Les résines échangeuses d'ions sont surtout intéressantes pour limiter les rejets lorsqu'il n'est pas possible de modifier la structure de la chaîne. Dans ce cas précis, il est possible de construire une unité centrale où tous les rinçages courants sont recyclés et les éluats de régénération sont envoyés en station de traitement.

III - 2 Conclusion

Cette partie nous a permis de décrire le mécanisme et l'enchaînement des différentes étapes de LoRREATS (Figure 39). Nous avons ainsi pu mettre en évidence qu'un outil informatique est utile au traitement du nombre d'informations et du fonctionnement complexe d'un atelier. En effet, les différentes entités et paramètres à prendre en compte et par les différentes

combinaisons possibles rendent la gestion manuelle fastidieuse et sujette à de nombreuses erreurs.

L'outil développé est destiné à apporter à l'utilisateur un soutien dans la recherche de solution en le guidant dans l'enchaînement des différentes étapes de description et en lui laissant une certaine liberté dans le choix des modifications (optimisation des efficacités de rinçage, modification de la structure de la fonction de rinçage et choix des résines). Afin d'illustrer la description de l'outil, nous traiterons un exemple dans le chapitre suivant.

L'outil n'ayant pas encore été testé industriellement, nous n'avons pas, pour l'instant, d'idées sur les erreurs théoriques de débits, de pollution, etc. par rapport aux valeurs réelles sur site. Nous pouvons déjà affirmer qu'une différence sera observée vu l'erreur effectuée sur les mesures lors des enquêtes sur site.

CHAPITRE IV : ETUDE DE CAS

Ce chapitre est destiné à illustrer l'outil décrit précédemment à l'aide d'un exemple concret. Nous avons étudié le cas d'une entreprise fabriquant des bijoux plaqués en or ou en argent. L'atelier de traitement de surface est de type intégré, il est consommateur d'eau et générateur d'eau polluée. Dans le but de réduire les rejets en eau et de devancer une réglementation plus contraignante qui peut aller jusqu'à un zéro-rejet liquide, cette entreprise a décidé de commencer sa restructuration.

Le but de cette étude est de réaliser le diagnostic des rejets en eau de l'atelier et de proposer une ou plusieurs solutions afin de réduire les rejets en eau. Dans un premier temps, nous allons faire une description de l'atelier sans utiliser l'outil informatique afin de montrer plus clairement l'ampleur de l'étude. Puis nous nous concentrerons sur l'utilisation de l'outil qui nous permettra d'obtenir rapidement et efficacement des résultats d'optimisation.

IV - 1 Audit des différents postes étudiés

IV.1.1 Description de l'atelier de galvanoplastie

L'atelier de traitement de surface est équipé de différentes chaînes de traitement de surface :

- Chaîne de préparation avant dépôt
- Chaîne de bronze
- Chaîne de dorure
- Chaîne de fin de teinte
- Chaîne d'argenture

Les principales caractéristiques de ces différents postes sont présentées dans les fiches de chaîne des pages suivantes.

Les surfaces traitées ont été calculées en fonction des familles de pièces fabriquées et de l'ampérage consommé. La surface traitée est alors :

d'après les experts :

$$D = \frac{A_{\min} \cdot J}{10 \cdot G \cdot H}$$

Avec :D : surface de la pièce (dm²)

Amin : ampères minute

G : épaisseur du dépôt en µm

H : densité du dépôt (g .cm⁻³)

23 carats : H = 18

18 carats : H = 15,4

16 carats : H= 14,0

J : rendement du bain (mg/A.min)

18 carats : 65 mg/A.min

24 carats : 28 mg/A.min

L'étude projetée à partir des ventes de janvier 1999 en prévision de la production 1999 donne les résultats suivants :

- Pièces de 5 µm : 936 908 A correspondant à une production de 800 m²
- Pièces de 1 µm : 1 030 550 A correspondant à une production de 4 400 m²
- Pièces de 3 µm : 5 165 775 A correspondant à une production de 7 300 m²

La surface totale plaquée or est donc de 12 500 m²/an. La surface des bouclards (supports) (300 par jour à 20 dm²) est de 12 000 m²/an. La surface annuellement traitée est donc de l'ordre de 24 500 m².

Les pièces traitées en bronze sont :

- Toutes les pièces de 1µm soit 4 400 m²,
- Toutes les pièces en 5 µm soit 800 m²,
- Une partie des pièces de 3 µm représentant 71 595 A soit 100 m².

La surface de bronze ainsi traitée est de l'ordre de 5 300 m²/an soit une surface totale participant à l'entraînement de 10 600 m²/an.

En ce qui concerne l'argenture, la surface traitée est équivalente à 15% de la surface plaquée (24500 m²/an) soit une surface totale participant à l'entraînement de l'ordre de 4 000 m²/an si l'on tient compte des erreurs de mesure.

Le suivi de l'ampérage des teintes 1 N14 et 2 N18 (dorure) de la chaîne de fin de teinte a permis de déterminer les surfaces traitées qui sont de l'ordre de :

- 1 N 14 : 1 840 m²/an participant à l'entraînement
- 2 N 18 : 2 740 m²/an participant à l'entraînement

IV.1.2 Atelier de dédorure

L'atelier de dédorure permet l'élimination du plaquage d'or et d'argent des crochets des bouclards. La sous-couche de bronze et de cuivre est également dissoute. Les bains de dédorure sont électrolysés en continu afin de récupérer l'or. Les métaux (dont le cuivre) co-précipitent alors sur la cathode.

La surface annuellement traitée est de l'ordre de 10 400 m²/an.

Les principales caractéristiques concernant ces postes sont présentées dans les fiches de chaîne suivantes.

VI.1.3 Conclusion sur les feuilles de chaîne

La description de l'atelier que nous avons choisi d'étudier ainsi que des gammes correspondant aux divers traitements montrent la complexité d'un atelier de traitement de surface. Nous pouvons ainsi observer les différentes combinaisons qui permettent un traitement complet de chaque type de pièce. De plus, ces fiches montrent la variabilité des différents paramètres de description des chaînes, des cuves et des gammes. La précision de certaines compositions (données de l'industriel) telles que celles des bains de dégraissage ou de neutralisation montre la nécessité d'effectuer des analyses afin de déterminer précisément la teneur des différents constituants.

Rythme de production :	h/j :	8
	j/sem :	5
	sem/an :	47

PREPARATION

MODE DE TRAITEMENT :	Dorure (surface totale)	24 500 m2/an
NATURE DES PIECES :	Argenture :	4 000 m2/an
	Bronze	10 600 m2/an

AUTOMATIQUE AU BOUCLARD

LAITON

Poste	Nature du bain	Gammes		Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
A1	DEGRAISSAGE US	x	x	Empret 01 : 2%	60-65	2 x 100	2/sem		
A2	DEGRAISSAGE CHIM.	x	x	Circuitprep 135 : 50 g/l	40	300	1/sem		
A3	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	500	Cascade double à contre courant
A4	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		
A5	DEGRAISSAGE ELECTRO	x	x	Circuitprep 160 : 50 g/l	60	300	1/sem		
A6	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	185	Cascade double à contre courant
A7	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		
A8	NEUTRALISATION	x	x	Actane 345 : 50 g/l	amb	300	1/sem		
A9	RINCAGE	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	120	
A10	CUIVRE ACIDE	x	x	Cu : 30 g/l - H2SO4 : 35	amb	500	jamais		
A11	CUIVRE ACIDE	x	x	Cu : 30 g/l - H2SO4 : 35	amb	500	jamais		
A12	RINCAGE MORT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	1/sem		
A13	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	110	Cascade double à contre courant
A14	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		
A15	PREDORURE	x	x	Au : 0,8 g/l - sel : 60 g/l					
A16	RINCAGE MORT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	1/sem		Electrolysé avant vidange
A17	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		Cascade double à contre courant
A17b	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		

A18	CUIVRE ACIDE			Cu : 30 g/l - H2SO4 : 35	amb	500	jamais		
A19	CUIVRE ACIDE			Cu : 30 g/l - H2SO4 : 35	amb	500	jamais		

A21	CUIVRE CYANURE								
A22	RINCAGE MORT			Eau de source/rivière	amb	300			

* surface totale participant à l'entraînement

Vers dorure Chaîne bronze Vers argenture

SOCIETE :		Rythme de production :	h/j :	8
CHAINE :	BRONZE		j/sem :	5
			sem/an :	47

MODE DE TRAITEMENT :	MANUEL AU BOUCLARD	Production *:	Bronze :	10 600 m2/an
NATURE DES PIECES :	LAITON - LAITON CUIVRE			

Poste	Nature du bain	Gammes	Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
36	BRONZE	X	Cu : 8 g/l KCN : 25 g/l Sn : 15 g/l Zn : 2 g/l	45	200	jamais		
37	RINCAGE MORT	X	Eau de source/rivière	amb	80	2/mois		
38	BRONZE	X	Idem 36	45	200	jamais		

* surface totale participant à l'entraînement

Chaîne préparation Chaîne fin de teinte

SOCIETE :	Rythme de production :	h/j :	8
CHAINE :		j/sem :	5
		sem/an :	47

DORURE

MODE DE TRAITEMENT :	Production *:	Dorure (surface totale :)	24 500 m2/an
NATURE DES PIECES :			

LAITON PREDORE

Poste	Nature du bain	Gammes	Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
30	DORURE 18K		Au [AuKCN] : 4 - 5 g Au/l Cu [Cu(CN)2] : 50 g Cu/l Cd [Cd(CN)2] : 0,8 g Cd/l CN [KCN] : 20 - 25 g CN/l	60	100	1/an		Electrolysé avant vidange
31	RINCAGE MORT		Eau de source/rivière	amb	100	1/2sem		Electrolysé en continu
32	DORURE 18K		Idem 30	60	100	1/an		Electrolysé avant vidange
33	DORURE 18K		Idem 30	60	100	1/an		Electrolysé avant vidange
34	RINCAGE MORT		Eau de source/rivière	amb	100	1/2sem		Electrolysé en continu
35	DORURE 18K		Idem 30	60	100	1/an		Electrolysé avant vidange
56	DORURE 16K		Au [AuKCN] : 4 - 5 g Au/l Cu [Cu(CN)2] : 48 g Cu/l Cd [Cd(CN)2] : 0,85 g Cd/l CN [KCN] : 17,5 g CN/l	62	140	1/an		Electrolysé avant vidange
64	RINCAGE MORT		Eau de source/rivière	amb	80	1/2sem		Electrolysé en continu
57	DORURE 16K		Idem 56	62	140	1/an		Electrolysé avant vidange

* surface totale participant à l'entraînement

vers fin de teinte

SOCIETE :

CHAINE :

MODE DE TRAITEMENT :

NATURE DES PIECES :

FIN DE TEINTE

AUTOMATIQUE AU BOUCLARD

LAITON

Rythme de production :

h/j : 8
j/sem : 5
sem/an : 47

Production * :

Fin de teinte : 24 500 m2/an
1N14 : 1 840 m2/an
2N18 : 2 740 m2/an

Poste	Nature du bain	Gammes		Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
2	RINCAGE MORT	x		Eau de source/rivière	amb	80	1/sem		
3	RINCAGE COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-	40	Rincage simple
4	RINCAGE COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-	110	Rincage simple
39	NEUTRALISATION		x	H2SO4 : 6%	amb	80	1/sem		
5	RINCAGE COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-	40	Cascade double à contre courant
6	RINCAGE COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-		
7	DEGRAISSAGE ELECTRO	x		Circuitprep 160 : 50 g/l	55	100	1/2sem		
8	RINCAGE COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-	45	Cascade double à contre courant
9	RINCAGE COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-		
10	NEUTRALISATION	x		Actane 345 : 50 g/l	amb	75	1/2sem		
11	RINCAGE US COURANT	x		Eau de source/rivière	amb	80	-	60	
12	MISE EN TEINTE	x		Au [Au(CN)] : 0,80 g Au/l Cu [Cu(CN)2] : 90 mg Cu/l Ni [Ni(CN)2] : 60 mg Ni/l Ag [Ag(CN)2] : 10 mg Ag/l CN [KCN] : 0,5 g CN/l	60	130	2/an		Electrolysé avant vidange Ni ne se dépose pas
13	RINCAGE MORT	x		Eau de source/rivière	amb	80	1/sem		Electrolysé avant vidange
58	2N18		x	Au : 3 g/l - Ni : 1,5 g/l In : 1,5	28	130	-		Ni se dépose
59	RINCAGE MORT		x	Eau de source/rivière	amb	80	1/2m		Electrolysé avant vidange
60	1N14		x	Au : 3 g/l - Ni : 2,5 g/l In : 1,5	28	90	-		Ni se dépose
15	RINCAGE ASPERSION	x	x	Eau de source/rivière	amb	80	-		
16	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	80	-	90	Cascade double à contre courant
17	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	80	-		
18	RINCAGE US	x	x	Hydrofuge : 1%	50	80	1/sem		
19-20	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	200	-	115	
21	ATTENTE	x	x						
22	SECHAGE	x	x						

* surface totale participant à l'entraînement

Chaîne bronze

Chaîne préparation

Rythme de production :	h/j :	8
	j/sem :	5
	sem/an :	47

ARGENTURE

Production*:	Argenture :	4 000 m2/an
--------------	-------------	-------------

MANUEL AU BOUCLARD

LAITON

Poste	Nature du bain	Gammes		Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
40	RINCAGE COURANT		X	Eau de source/rivière	amb	50	-		Cascade double
41	RINCAGE COURANT		X	Eau de source/rivière	amb	50	-	180	à contre courant
55	RINCAGE MORT		X	Eau de source/rivière	amb	40	1/an		Envoyé en affinage
42	RHODIUM		X	H2SO4 : 20 ml/l - Rh : 2	40	100	-		
43	DEGRAISSAGE ELECTRO	X	X	Circuitprep 160 : 50 g/l	40	60	1/sem		
44	NEUTRALISATION	X	X	Actane 345 : 50 g/l	amb	60	1/sem		
45	RINCAGE COURANT	X	X	Eau de source/rivière	amb	50	-	140	Cascade double
46	RINCAGE COURANT	X	X	Eau de source/rivière	amb	50	-		à contre courant
47	RINCAGE MORT			Eau de source/rivière	amb	50			
48	ARGALIN			Argalin		50	-		
49	ARGENTURE		X	Ag : 30 g/l - CN : 150 g/l	20	180	jamais		
52	ARGENTURE			Ag : 30 g/l - CN : 150 g/l	20	180	jamais		
50	RINCAGE MORT		X	Eau de source/rivière	amb	50	1/sem		Electrolysé
51	RINCAGE MORT		X	Eau de source/rivière	amb	50	1/sem		Electrolysé
53	EVA BRITE		X	Eva brite : 50 ml/l	45	90	jamais		
54	RINCAGE MORT		X	Eau de source/rivière	45	90			Remonté dans 53

* : surface totale participant à l'entraînement

SOCIETE :
CHaine :

Rythme de production :
h/j :
j/sem :
sem/an :

8
5
47

MODE DE TRAITEMENT :
NATURE DES PIeCES :

MANUEL AU BOUCLARD
BOUCLARDS

Production* :
Bouclards :

1 400 m2/an

Poste	Nature du bain	Gammes	Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
	DEDORURE	x	Cyanuré électrolysé en continu	amb	400	1/2-3m		
	DEDORURE	x	Cyanuré électrolysé en continu	amb	400	1/2-3m		
	RINCAGE MORT	x	Eau de source/rivière	amb	80	1/sem		
	RINCAGE MORT	x	Eau de source/rivière	amb	80	1/sem		

* surface totale participant à l'entraînement

IV - 2 Optimisation avec LoRREATS

Afin de simplifier l'étude de cas, tout en conservant son caractère pertinent, nous avons choisi de nous focaliser sur la chaîne de préparation des pièces qui rassemble tous les paramètres représentatifs. En effet, les quatre gammes qui la composent possèdent des cuves communes, les surfaces traitées par chacune des gammes sont différentes et elles regroupent les différents types de traitement (prétraitement et dépôts métalliques).

IV.2.1 Diagnostic de l'atelier

A partir de la feuille de chaîne définie lors de l'enquête sur site et des analyses chimiques de certains bains de traitement, nous avons décrit la chaîne dans sa globalité (cuves, gammes, réseaux, composition) afin d'obtenir un bilan des rejets actuels en eau et des rapports de dilution qui nous permettent, d'une part, de comparer les rejets avec ceux autorisés par l'arrêté du 26 septembre 1985 et, d'autre part, d'évaluer l'efficacité des rinçages.

A partir des différentes informations de description, l'outil évalue la quantité d'eau rejetée de la chaîne et de chacune de ses gammes (Tableau 28). L'annexe II.E présente les résultats obtenus par l'outil sous forme de rapport.

Tableau 26 : Bilan des rejets en eau de la chaîne de préparation dans son état initial

Nom de la chaîne	Nom de la gamme	Surface mouillée m ³ /an	Rejet en l/m ² /fdr	Rejet en m ³ /an	Rejet autorisé en m ³ /an
Préparation	Dorure	13 900	24,28	1687,20	556,00
	Argent	4 000	34,80	139,19	32,00
	Bronze	10 600	26,11	830,36	254,40
	Dorure-bronze	10 600	15,05	637,96	339,20
TOTAL		39 100		3 294,71	1 181,2

Nous pouvons remarquer qu'aucune gamme de la chaîne de préparation ne respecte le seuil imposé par l'arrêté du 26 septembre 1985 qui est de 8 litres par mètre carré de surface traitée et par fonction de rinçage. La chaîne rejette environ 3 295 m³/an d'eau alors que la réglementation n'autorise que 1 181 m³/an.

Les rejets totaux en eau en m³/an dépassant largement le seuil réglementaire, une modification des paramètres de la chaîne actuelle semble nécessaire.

La modification des différents paramètres de la chaîne est précédée d'une étape d'évaluation des rapports de dilution afin d'identifier les fonctions de rinçage dont l'efficacité n'est pas optimal ($E \neq 0$). Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le tableau 29 (Annexe II.E). L'examen de ces résultats et leur comparaison avec les valeurs indicatives optimales démontre que la plupart des rinçages sont inefficaces et nécessitent d'être optimisés.

Tableau 27 : Rapport de dilution des fonctions de rinçage de la chaîne de préparation

Gammes	Fonction de rinçage	Rapport de dilution actuel	Valeurs indicatives optimales	
			Minimum	Maximum
dorure	Dégraissage chimique	110 000	500	5000
	Dégraissage électrolytique	16 000	500	5 000
	Neutralisation	81	500	5 000
	Cuivrage	26 000	5 000	10 000
	Prédorure	1 600 000	5 000	10 000
Dorure-bronze	Dégraissage chimique	1		
	Dégraissage électrolytique	27 000	500	5 000
	Neutralisation	1 100	500	5 000
	Cuivrage	56 000	5 000	10 000
Bronze	Dégraissage électrolytique	27 000	500	5 000
	Neutralisation	110	500	5 000
	Prédorure	3 500 000	500	5 000
Argent	Dégraissage chimique	1 400 000	500	5 000

IV.2.2 Optimisation des rinçages

Cette étape correspond à la modification des rapports de dilution des fonctions de rinçage en vue d'améliorer le rinçage des pièces. Cela induit automatiquement de nouveaux débits pour les rinçages courants de chaque fonction de rinçage et un ajustement de ceux-ci.

Les nouveaux rapports de dilution ont été choisis parmi ceux des deux dernières colonnes du tableau 30 par identification des types de fonction de chaque bain de traitement.

Les valeurs des rapports de dilution choisies pour l'optimisation ont été choisies arbitrairement à l'intérieur des intervalles de rapports de dilution optima. Nous avons attribué les valeurs de rapport de dilution suivantes :

- 1 000 pour les fonctions de rinçage associées aux bains de dégraissage,
- 5 000 pour les fonctions de rinçage associées à des bains de traitement,
- 5 pour les rinçages statiques (les rinçages statiques seront vidangés lorsque leur concentration atteindra le cinquième de la concentration du bain de traitement).

Le résultat des rejets en eau est récapitulé dans le tableau 30. Les rejets de la chaîne sont passés de 3 295 m³/an à 3 248 m³/an. Nous remarquons que les nouveaux rapports de dilution n'ont pas permis de modifier les résultats des quantités d'eau rejetée mais ont eu l'avantage d'optimiser l'efficacité des rinçages.

Tableau 28 : Bilan des rejets en eau de la chaîne de préparation après optimisation des efficacités des rinçages

Nom de la chaîne	Nom de la gamme	Surface mouillée m ² /an	Rejet en l/m ² /fdr	Rejet en m ³ /an	Rejet autorisé en m ³ /an
Préparation	Dorure	13 900	19,15	1330,74	556,00
	Argent	4 000	4,90	19,59	32,00
	Bronze	10 600	28,89	918,74	254,40
	Dorure-bronze	10 600	22,89	970,67	339,20
TOTAL		39 100		3 239,75	1 181,2

Pour cette raison, nous avons décidé de procéder à la modification de la structure de l'atelier en modifiant dans un premier temps la structure des rinçages. L'évaluation des débits (Tableau 31) nous permet de mieux cibler les éventuels postes demandant une modification.

Tableau 29 : Débit des rinçages courants de la chaîne de préparation après optimisation des efficacités de rinçage

Type de rinçage	Traitement associé	Débit en l/h
Rinçage cascade double	Dégraissage chimique	47
Rinçage cascade double	Dégraissage électrolytique	47
Rinçage courant	Neutralisation	1 479
Rinçage cascade double	Cuivre chimique	47
Rinçage cascade	Prédorure	47

Nous pouvons remarquer que les débits des rinçages courants sont assez homogènes. Seul le rinçage courant simple après neutralisation possède un débit nettement supérieur aux autres rinçages et très élevé.

IV.2.3 Modification de la structure des chaînes

Nous avons supposé que l'atelier possède assez de place pour tout aménagement et agrandissement des chaînes et que l'industriel est prêt à investir dans une nouvelle structure.

Nous avons choisi d'effectuer une seule modification sur la chaîne de préparation qui tient compte des résultats des rejets en eau par gamme obtenus après traitement. Seule la gamme ne possédant pas de neutralisation respecte la réglementation en vigueur. Notre regard s'est donc penché sur le rinçage courant après neutralisation qui possède un débit très important et qui contribue ainsi pour une grande partie au rejet des trois autres gammes de la chaîne de préparation.

Ce rinçage courant simple a été remplacé par un rinçage cascade deux étages en conservant le même rapport de dilution de la fonction de rinçage à laquelle il appartient. Cette modification va permettre de diminuer le débit du rinçage et donc la quantité d'eau rejetée. La fiche de chaîne suivante permet de visualiser la modification effectuée.

IV2.4 Bilan des rejets en eau après restructuration

A l'issue de la modification de la structure de l'atelier, l'outil calcule le nouveau bilan des rejets en eau (Tableau 32). Avant cela, il détermine les débits de chaque rinçage courant qui sont capitalisés dans la feuille de chaîne suivante.

Tableau 30 : Bilan des rejets en eau après modification

Nom de la chaîne	Nom de la gamme	Surface mouillée m ³ /an	Rejet en l/m ² /fdr	Rejet en m ³ /an	Rejet autorisé en m ³ /an
Préparation	Dorure	13 900	3,81	264,64	556,00
	Argent	4 000	4,90	19,59	32,00
	Bronze	10 600	3,33	105,75	254,40
	Dorure-bronze	10 600	3,72	157,67	339,20
TOTAL		39 100		547,66	1 181,60

Les résultats montrent une diminution très importante des rejets en eau qui permettent un respect de la réglementation en vigueur. En effet, les rejets correspondant à environ 4 l/m²/fdr c'est à dire 548 m³/an sont deux fois inférieurs à la valeurs de rejets autorisés.

Le seul remplacement d'un rinçage courant simple par un rinçage cascade double permet de diviser les rejets de la chaîne par six.

Suite au résultat des rejets en eau obtenus, l'optimisation de la chaîne de production peut être arrêtée à ce stade. Il est possible de continuer sa restructuration afin de réduire au maximum les rejets soit en intégrant de nouveaux systèmes de rinçage soit en intégrant des résines échangeuses d'ions permettant la régénération des eaux de rinçage.

IV - 3 Conclusion

L'utilisation de LoRREATS pour résoudre le problème de cette chaîne de préparation qui comprend 4 gammes a permis, d'une part, d'améliorer l'efficacité des rinçages en comparant et modifiant les rapports de dilution des fonctions de rinçage et, d'autre part, de réduire les rejets en eau de 3240 m³/an à 547 m³/an par modification d'une seule cuve de rinçage.

L'exemple que nous venons de présenter illustre la **complexité** des études réalisées actuellement manuellement et **renforce notre idée d'outil informatique** d'aide à la décision.

La succession des étapes de gestion à partir de LoRREATS et les résultats obtenus montrent que, d'une part, l'outil est apte à traiter des exemples complexes et, d'autre part, que les résultats sont cohérents avec la réalité.

Ce système informatique a, de plus, d'autres avantages tels que :

- **évolutif** : les différentes informations de la base de données peuvent être modifiées facilement par un administrateur,
- **ergonomique** : les interfaces développées à l'aide d'Access® sont agréables et simples d'utilisation,
- **sécurisé** : les informations de la base ne peuvent pas être modifiées ou altérées par un utilisateur.

SOCIETE :

CHAINE :

PREPARATION

MODE DE TRAITEMENT :

AUTOMATIQUE AU BOUCLARD

NATURE DES PIECES :

LAITON

Rythme de production :

h/j :

j/sem :

sem/an :

8

5

47

Production * :

Dorure (surface totale)

24 500 m²/an

Argenture :

4 000 m²/an

Bronze

10 600 m²/an

Poste	Nature du bain	Gammes		Composition	Temp. °C	Vol. l	Freq. vid.	Débit l/h	Observation
A1	DEGRAISSAGE US	x	x	Empret 01 : 2%	60-65	2 x 100	2/sem		
A2	DEGRAISSAGE CHIM.	x	x	Circuitprep 135 : 50 g/l	40	300	1/sem		
A3	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	47	Cascade double à contre courant
A4	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		
A5	DEGRAISSAGE ELECTRO	x	x	Circuitprep 160 : 50 g/l	60	300	1/sem		
A6	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	47	Cascade double à contre courant
A7	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		
A8	NEUTRALISATION	x	x	Actane 345 : 50 g/l	amb	300	1/sem		
A9	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	47	Cascade double à contre courant
A9	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	47	Cascade double à contre courant
A10	CUIVRE ACIDE	x	x	Cu : 30 g/l - H ₂ SO ₄ : 35	amb	500	jamais		
A11	CUIVRE ACIDE	x	x	Cu : 30 g/l - H ₂ SO ₄ : 35	amb	500	jamais		
A12	RINCAGE MORT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	1/sem		
A13	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	47	Cascade double à contre courant
A14	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		
A15	PREDORURE	x	x	Au : 0,8 g/l - sel : 60 g/l					
A16	RINCAGE MORT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	1/sem		Electrolysé avant vidange
A17	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-	47	Cascade double à contre courant
A17b	RINCAGE COURANT	x	x	Eau de source/rivière	amb	300	-		

* surface totale participant à l'entraînement

Vers dorure

Chaine bronze

Vers argenture

CONCLUSIONS : Minimisation des rejets en eau dans les ateliers de traitement de surface

La deuxième partie de ce mémoire de thèse consacrée à **la minimisation des rejets en eau** des ateliers de traitement de surface est la **première étape** de la méthode dans l'évolution du procédé de production d'une entreprise vers une **technologie propre**.

La minimisation des rejets en eau se compose de plusieurs phases.

- La phase de **diagnostic** est découpée en plusieurs étapes qui permettent d'une part de **décrire** les différentes **entités** de l'atelier (chaînes, cuves et gammes) et d'autre part **d'établir les bilans de pollution** et de **rejet en eau** avant toute modification. Cette phase permet de cibler les problèmes par comparaison à la réglementation en vigueur en vue de l'optimisation.
- La phase **d'optimisation** permet **d'améliorer l'efficacité E** des rinçages de chaque fonction de rinçage en **ajustant la valeur des débits**. Cette phase **ne permet pas nécessairement de réduire les rejets mais permet d'améliorer le rendement η de rinçage des pièces**.
- La phase de **modification de la structure** est la **plus efficace** en terme de réduction des rejets. Elle intervient soit par **modification de la configuration des fonctions de rinçage** soit par **l'introduction de résines échangeuses d'ions**.

L'élaboration de cet **enchaînement méthodique** ainsi que **l'immense variabilité des paramètres** démontrent **l'utilité** de l'élaboration de **LoRREATS**. Cet outil reprend les différentes phases précédemment décrites et permet **de réduire** considérablement le **temps** des études. Cet outil a, de plus, pour particularité de permettre à l'utilisateur d'avoir une certaine **liberté d'action** en lui laissant le choix d'une part des rapports de dilution et d'autre part de la nouvelle structure de la chaîne.

L'outil développé à l'aide du système de gestion de base de données Access 2.0 est évolutif et fournit une interface de travail conviviale.

Troisième partie : Choix des procédés de valorisation en traitement de surface

[Laforest 99]

Choix des procédés de valorisation en traitement de surface

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la solution la plus courante pour réduire les rejets polluants est la mise en place d'une station de traitement physico-chimique. Mais cette solution ne traite pas réellement le problème puisqu'elle ne permet que de modifier la forme physique et chimique de l'espèce à éliminer par formation de boues généralement non valorisables sur site au prix d'une consommation importante de réactifs et d'énergie. La finalité de ce traitement n'est alors qu'un transfert de pollution du milieu aqueux vers une phase solide. La meilleure solution pour éviter ou limiter la production des boues est la réduction à la source des flux polluants qui permet d'une part de diminuer les coûts de traitement des effluents et d'autre part de diminuer le coût des matières premières [Smith 91]. On parle de technologies propres. La mise en place des technologies propres se fait progressivement. Une première phase a été traitée dans la partie II, il s'agit de l'optimisation des consommations d'eau.

La deuxième phase dans la transformation du procédé de production en technologie propre met en œuvre tous les moyens de réduction de la pollution avant l'arrivée en station de traitement physico-chimique, le plus généralement par le biais d'une valorisation des effluents. Le nombre de procédés de valorisation utilisables est important et le choix de l'un ou de l'autre nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres.

C'est dans l'optique de structurer le choix du meilleur procédé que nous avons développé une démarche méthodique qui se base sur la connaissance de l'atelier, sur les objectifs des industriels ainsi que sur les caractéristiques d'utilisation des techniques de valorisation.

Dans un premier chapitre, nous développerons les objectifs et critères d'utilisation des différentes techniques de valorisation qui nous permettront d'aboutir dans un deuxième chapitre à la description de la méthode qui permet le choix de ces procédés. Le troisième chapitre sera consacré à l'outil d'aide à la décision 3R-ETS (Régénération, Recyclage et Récupération des Effluents du Traitement de Surface), puis nous développerons dans un dernier temps deux exemples afin d'illustrer l'utilisation de ce logiciel.

CHAPITRE I : LES PROCEDES DE VALORISATION

L'utilisation de techniques de valorisation en complément de la station de détoxification est un moyen d'une part d'améliorer le rendement des bains de traitement et de rinçage et d'autre part de réduire la charge polluante arrivant en station de détoxification. L'évolution du procédé de production vers un procédé propre par intégration de techniques de valorisation permet de réduire les coûts de traitement de la station ainsi que la quantité de boues produite et d'aboutir à un rejet acceptable moins polluant.

Nous allons, dans ce chapitre, après avoir défini les objectifs des différents procédés de valorisation ainsi que leur stratégie d'action, décrire plus en détail les différents types de technologies afin de déterminer les paramètres limitants leur utilisation. Nous nous efforcerons de mettre en évidence la difficulté d'une homogénéisation des données à prendre en compte pour le choix du ou des procédés de valorisation applicables.

I - 1 Objectifs des procédés de valorisation

I.1.1 Objectifs de la valorisation

La valorisation d'un flux se décline de différentes façons suivant l'objectif que l'on souhaite atteindre. Nous distinguons les trois notions suivantes :

- La régénération : réutilisation du flux dans sa fonction initiale,
- Le recyclage : utilisation du flux dans une autre fonction que sa fonction initiale,
- La récupération : extraction de la part active ou des impuretés du flux.

Le traitement de surface utilise différents types de bain qui évoluent différemment au cours du temps. Ils sont notamment sujets à la contamination ou la perte d'activité. Nous distinguons trois catégories de bains :

- Les **bains de traitement**

Les réactions chimiques qui permettent de modifier l'état de surface des pièces sont à l'origine du changement de composition du bain. Suivant la fonction de traitement, le type de modification est différente.

La **contamination** du bain peut être observée, par exemple, lors d'un traitement de dégraissage. Les graisses se trouvant initialement sur les pièces polluent dans le bain par l'intermédiaire de lessives ou de solvants.

Une **perte de l'activité** du bain peut être observée, par exemple, dans le cas d'un dépôt chimique par exemple pendant lequel la part active est transformée.

- Les **bains de rinçage statique**

La place de ces bains dans l'atelier (souvent contigus aux bains de traitement) font d'eux les premières cibles d'une **contamination** par l'intermédiaire de l'entraînement des espèces chimiques nécessaire aux traitements précédents.

- Les **bains dilués**

Ils sont essentiellement composés de rinçages courants (simple, cascade, parallèle ou aspersion). Ces bains se **contaminent** par entraînement de produits chimiques provenant des bains précédents.

Les modifications de la composition du bain sont à l'origine du rejet d'effluent. Pour le réduire, il est possible de tenter de diminuer les effets de ces modifications. C'est la stratégie de régénération.

La suite de cette partie sera essentiellement consacré à la définition des différents objectifs de valorisation dans le contexte du traitement de surface.

L'étude des différentes orientations possibles des flux des bains de traitement et de rinçage a permis de définir les différentes stratégies permettant d'aboutir à la récupération, régénération ou au recyclage des effluents.

1.1.1.1 La régénération

Les différentes stratégies possibles pour aboutir à la régénération dans le contexte du traitement de surface sont définies suivant l'évolution de la composition du bain dans le temps.

a) **bains de traitement**

La régénération des bains de traitement a pour objectif de compenser soit les pertes par entraînement, soit l'épuisement de l'activité du bain (par décontamination ou par inversion de la réaction produisant le contaminant).

- par **extraction** des impuretés
- par **concentration** de la part active
- par **inversion**⁽¹⁾ de la réaction de contamination

b) **bains de rinçage statique et courant**

La régénération des bains de rinçage permet de réduire les rejets en eau par réutilisation du flux après décontamination. Les différentes stratégies possibles sont :

- par **extraction** des impuretés dans le but de régénérer le bain de rinçage,
- par **concentration**. Cette possibilité permet, entre autre, d'utiliser l'eau du bain de rinçage pour compenser les pertes dues à l'évaporation des bains de traitement chauds.

1.1.1.2 Le recyclage

Le recyclage des bains de traitement dans une autre fonction étant très rare, nous considérons que cette solution n'est pas effective.

Par contre les **bains de rinçage** peuvent être recyclés soit dans une autre fonction de rinçage soit en compensation des pertes dues à l'évaporation des bains de traitement chauds. Pour cela, il est nécessaire :

- d'**extraire** les impuretés afin de ne pas contaminer le bain de traitement remonté

1.1.1.3 La récupération

Les différentes stratégies qui permettent de récupérer soit la part valorisable soit le contaminant des bains sont les suivantes (Tableau 33) :

⁽¹⁾ Le phénomène d'inversion a pour but de rétablir l'espèce active d'un bain en effectuant la réaction contraire à celle qui a provoqué son épuisement.

Tableau 31 : Stratégies de récupération des différents type de bains

	Bain de traitement	Rinçage statique	Rinçage courant
Extraction	x	x	x
Inversion	x	x	
Destruction	x	x	
Concentration	x	x	x

a) bains de traitement

La récupération de la part valorisable ou active d'un flux avant rejet peut s'effectuer :

- par son **extraction** (extraction d'un métal par électrolyse après décapage),
- par **inversion** de la réaction qui est la cause de l'épuisement du bain (oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent d'un bain de chromatisation),
- par **destruction** du contaminant,
- par sa **concentration** s'il y a absence de contaminant (concentration par évaporation du sulfate de fer après un bain de décapage à l'acide sulfurique de pièces en fer).

b) rinçages statiques

La diminution de l'efficacité de rinçage d'un rinçage statique est due à sa contamination par des espèces chimiques. Leur récupération, qui s'accompagne généralement de la régénération des bains de rinçage, peut s'effectuer :

- par **extraction** des contaminants (extraction de l'or par électrolyse du rinçage après un bain de dorure),
- par **inversion**, il est possible de récupérer l'espèce qui permet d'agir dans le bain de traitement précédent (transformation du chrome trivalent en chrome hexavalent du bain de rinçage après chromatisation),
- par **destruction** des contaminants (destruction des cyanures par électrolyse après un bain de traitement cyanuré),
- par **concentration** des contaminants (concentration de contaminant par un procédé d'évaporation. La concentration des impuretés permet leur récupération).

c) rinçages courants

La récupération de la part active ou valorisable du rinçage en vue d'une éventuelle régénération peut se faire par :

- son **extraction** (récupération en continu de métaux précieux tels que l'or ou l'argent par électrolyse),
- sa **concentration** en absence d'impureté (récupération de métaux après un bain de dépôt par évaporation ou des techniques électrolytiques).

Nous remarquons que les différentes stratégies d'action sont communes aux objectifs poursuivis. Chaque objectif ne possède pas un unique plan d'action et une stratégie peut permettre d'accéder à plusieurs objectifs simultanément.

Les différentes techniques permettant d'aboutir à ces objectifs sont examinées dans le paragraphe suivant.

I.1.2 Liens Procédés de valorisation - Objectifs/Stratégies - Type de bain

Les procédés de valorisation existants sont nombreux. Seule une partie d'entre eux est utilisée en France dans le traitement de surface. Nous allons, dans la suite de cette partie les décrire succinctement (Annexe I.A).

• Les techniques électrochimiques

Ces techniques utilisent essentiellement l'électricité afin d'oxyder ou de réduire certaines espèces dans le but d'éliminer, de régénérer ou de recycler un flux. Les techniques électriques sont représentées par les procédés suivants :

- *Electrolyse simple* : Cette technique, basée sur les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes (oxydation à l'anode et réduction à la cathode) [Bourgeois 99], permet :
 - d'**extraire** un métal par réduction à la cathode
 - de **détruire** un polluant par oxydation à l'anode
 - de transformer un polluant en réactif par réduction ou oxydation (**inversion** de la réaction)

- *Electrofloculation* : Cette technique est une électrolyse à anode soluble qui permet, sous l'action du courant électrique, de libérer des ions métalliques (Al ou Fe). Par combinaison avec les hydroxyles provenant de l'électrolyse de l'eau, il y a formation d'hydroxydes métalliques favorables à la constitution de floes avec les autres métaux de la solution [SITS 98]. Cette technique permet d'éliminer les polluants par son **extraction** de la phase aqueuse.
- **Les techniques électromembranaires**

Ces techniques utilisent d'une part les propriétés de l'électrolyse et d'autre part les propriétés membranaires.

- *Electrodialyse* : Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives (anionique ou cationique), sous l'action d'un champ électrique (principe de l'électrophorèse). La succession de membranes cationiques et anioniques permet d'obtenir, d'une part, une solution **concentrée** en espèces ioniques qui permettra de régénérer les bains de traitement et, d'autre part, une solution épurée qui permettra de régénérer les bains de rinçage [Bourgois 99].
- *Electro-électrodialyse ou électrolyse à membranes* : Cette technologie couple les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse. En complément aux réactions électrochimiques aux électrodes, cette technique comporte entre chacune d'elles une membrane soit anionique soit cationique [Bourgois 99]. Cette technique permet donc :
 - d'oxyder ou de réduire des espèces en vue :
 - d'une **extraction** pour la récupération d'un métal,
 - d'une **inversion** de réaction afin de reformer un réactif,
 - d'une **destruction** en vue d'éliminer une espèce polluante.
 - de **concentrer** les espèces dans les différents compartiments suivant leur nature.
- *Electrolyse à membrane bipolaire* : Dans ce cas, les membranes sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations. A la jonction entre ces deux couches, la dissociation de l'eau se produit sous champ électrique et fournit des

protons du côté cathodique et des ions hydroxyles du côté anodique. L'association d'une telle membrane avec une membrane cationique constitue un compartiment de production de base, avec une membrane anionique un compartiment de production d'acide [Bourgois 99]. C'est un processus **d'inversion** de réaction dans le but de régénérer les bains acides ou basiques ou de récupérer les acides et les bases.

- **Les techniques membranaires**

- Les *techniques de filtration* sont des procédés de séparations membranaires qui agissent par perméation à travers les membranes perméselectives sous l'action d'un gradient de pression. Nous pouvons distinguer trois types de filtration suivant leur seuil de coupure [Bourgois 99] :

- *ultrafiltration* : seuil de coupure de 0,1 à 0,01 μm
- *microfiltration* : seuil de coupure de 10 à 0,1 μm
- *nanofiltration* : seuil de coupure de 0,01 à 0,001 μm

Ces techniques permettent de

- régénérer une solution aqueuse contaminée par **extraction** de la matière organique
 - **concentrer** la matière organique en vue de sa récupération
- *L'osmose inverse* : Le procédé d'osmose inverse est constitué de deux compartiments (un compartiment A dilué et un compartiment B concentré) séparés par une membrane. L'application d'une pression, sur un compartiment B, supérieure à la pression osmotique permet de bloquer les sels dans ce compartiment et de restituer l'eau pure déionisée dans le second [Bourgois 99]. C'est une technique de **concentration** des solutions aqueuses et **d'extraction** des impuretés.

- **Techniques d'échanges**

- Les *résines échangeuses d'ions* permettent de réduire la charge en polluant d'un effluent en échangeant ses ions par affinité avec les anions et les cations de la solution. L'action des résines échangeuses d'ions est limitée aux solutions diluées [Bourgois 99]. Elles

peuvent donc être utilisées pour régénérer un rinçage courant par **extraction** des impuretés

- Les *résines adsorbantes* fixent les acides minéraux par adsorption physico-chimique et éliminent les sels métalliques [ANRED 88]. C'est une technique d'**extraction**.
- **Autres techniques**
- La *centrifugation* permet de séparer deux liquides non miscibles. Elle permet, par exemple, d'éliminer les impuretés des bains de dégraissage telles que des hydrocarbures tout en conservant les propriétés chimiques initiales. Cette technique est essentiellement utilisée dans le but de régénérer les bains de traitement par **extraction** ou **concentration** des impuretés.
- *L'extraction liquide/liquide* est une opération qui permet **d'extraire** un soluté d'un liquide inerte par un autre liquide connu comme solvant [Bourgois 99]. Elle est essentiellement utilisée pour la récupération de l'acide phosphorique des bains de brillantage de l'aluminium.
- *L'évaporation* consiste en l'échauffement d'un liquide jusqu'à une température supérieure à son point d'ébullition soit sous pression atmosphérique, soit sous vide entraînant la formation d'une part d'eau déionisée et d'autre part d'un concentrat [Bourgois 99]. C'est une technique de **concentration** et **d'extraction** des impuretés.
- Le *séparateur gravitaire* consiste en la séparation de deux phases suivant leur différence de densité soit par raclage, soit par soutirage. Cette technique permet la régénération des bains de dégraissage par **extraction** de la phase huileuse.

Les principes d'action de chacune de ces technologies s'appliquent à des objectifs et des stratégies variés. Suivant le contexte (type de bain, espèces présentes, etc.), les procédés permettent d'effectuer une ou plusieurs actions. Chaque procédé peut donc intervenir dans des scénarios différents suivant les caractéristiques de l'effluent étudié (Tableau 34).

Le choix d'un procédé repose donc en premier lieu sur sa compatibilité avec les objectifs de valorisation retenus et dans un deuxième temps, sur le type de bain étudié. Par exemple, pour un bain de rinçage après revêtement métallique, l'objectif d'une électrolyse est la récupération par extraction du métal dissout, alors que la filtration a pour objectif la régénération du bain par élimination des impuretés.

Cette classification par objectifs, stratégies et type de bain permet de réduire le champ de sélection des procédés de valorisation applicables.

Tableau 32 : Récapitulatif des différents objectifs et des stratégies liés à chaque type de procédés de valorisation

Objectifs <i>Type de bain</i>	Régénération réutilisation du flux dans sa fonction initiale	Récupération (de la part active ou du contaminant)	Recyclage réutilisation du flux dans une autre fonction	Stratégies
<i>Bain de traitement</i>	filtration (nF, μ F, uF), E, ED, EED, OI, évaporation, centrifugation, extraction liquide/liquide, séparateur gravitaire	filtration (nF, μ F, uF), E, ED, EED, OI, évaporation, centrifugation, extraction liquide/liquide		Extraction
	E, EMB, EED	E, EMB, EED		Inversion
		E, EED		Destruction
	EED, ED, OI, évaporation	EED, ED, OI, évaporation, centrifugation, filtration (uF, nF, μ F)		Concentration
<i>Bain de rinçage statique</i>	filtration (uF, μ F, nF), E, EED, OI, évaporation, extraction liquide/liquide, électrofloculation	filtration (uF, μ F, nF), E, EED, OI, évaporation, extraction liquide/liquide	filtration (uF, μ F, nF), E, ED, EED, OI, évaporation, extraction liquide/liquide	Extraction
		E, EMB, EED		Inversion
		E, EED		Destruction
	évaporation	ED, EED, OI, évaporation, filtration(uF, μ F, nF)	ED, EED, OI, évaporation, filtration(uF, μ F, nF)	Concentration
<i>Bain de rinçage courant</i>	filtration (nF, μ F, uF), OI, évaporation, EED, ED, résines, extraction liquide/liquide, électrofloculation	filtration (nF, μ F, uF), OI, évaporation, EED, ED, résines, extraction liquide/liquide	filtration (nF, μ F, uF), OI, évaporation, EED, ED, résines, extraction liquide/liquide	Extraction
		EED, ED, OI, évaporation	EED, ED, OI, évaporation	Concentration

(E : électrolyse, ED électrodialyse, EED électro-électrodialyse, EMB électrolyse à membrane bipolaire, uF ultrafiltration, μ F microfiltration, nF nanofiltration, OI osmose-inverse)

I - 2 Etude des techniques de valorisation

Cette étude a pour objectif de définir les différents paramètres limitant l'utilisation de chaque procédé de valorisation. De plus, nous mettrons en évidence les difficultés de choisir la technologie la plus adaptée à partir de ces caractéristiques.

Notre recherche s'est, en premier lieu, portée sur des ouvrages bibliographiques dont [Rezzi 88][Leclerc 91][Feltin 92][Vial 92][Grange 91][Grange 94][CETIM 95][Jeanmonod 93][Mabille 93][Biraben 95]. Ces derniers ne nous ont pas permis de conclure efficacement sur les limites d'utilisation. En effet, une des lacunes de ces ouvrages est le manque d'informations précises sur les procédés. Chaque article se base essentiellement sur des exemples concrets sans définir les limites de la méthode et en insistant uniquement sur la réussite d'un exemple dans des conditions opératoires précises.

Afin de compléter les informations descriptives de fonctionnement, nous avons dû nous tourner vers les fournisseurs de techniques de valorisation (USF Perrier, SEREP, Krauss-Mafei, EIVS, KOCH, CRM et USF SCT). Suite à de nombreux entretiens, ces derniers nous ont apporté un grand nombre de précisions émanant de leur savoir-faire qui nous ont permis d'établir une liste de paramètres limitant l'utilisation de chaque technique.

I.2.1 Positionnement de l'étude

Le grand nombre de techniques existant dans le traitement de surface nous a conduit à limiter nos recherches. Nous avons essayé de conserver, malgré tout, un échantillon intéressant et représentatif des caractéristiques globales que nous pouvons trouver dans les ateliers de traitement de surface. Notre étude s'est donc concentrée sur deux types de traitements et plus précisément sur les bains de dégraissage et de décapage.

Les *bains de dégraissage* permettent d'éliminer principalement les fluides d'usinage (huiles de coupe) et les huiles de protection (utilisées contre l'oxydation) soit à l'aide de solvants organiques, soit à l'aide de solutions alcalines (lessives, détergents). Nous nous intéresserons, dans la suite de cette étude, au dégraissage en voie aqueuse.

Les *bains de décapage* ont pour but d'éliminer les oxydes, les poussières et les copeaux métalliques de la surface de la pièce soit de façon chimique à l'aide d'acides forts, soit mécaniquement. Nous ne nous intéresserons dans la suite de cette étude qu'au décapage chimique.

Les procédés de valorisation utilisés actuellement pour ces prétraitements dans l'industrie du traitement de surface français sont les suivants :

- Les **bains de dégraissage concentrés**
 - centrifugation
 - séparateur gravitaire
- Les **bains de dégraissage concentrés et dilués**
 - ultrafiltration à membrane minérale
 - ultrafiltration à membrane organique
- Les **bains de décapage**
 - bains **concentrés et dilués**
 - électrolyse
 - électrodialyse
 - électro-électrodialyse
 - extraction liquide/liquide
 - bains **dilués**
 - résines échangeuses d'ions

D'autres techniques telles que la purification acide ou la cristallisation peuvent être utilisées dans le cas de bains de décapage. Leur utilisation étant relativement peu répandue, nous ne les prendrons pas en considération dans notre étude.

I.2.2 Résultats des études bibliographique et enquêtes auprès des fournisseurs

Les enquêtes entreprises avaient pour objectif de déterminer les différents paramètres d'utilisation des procédés de valorisation afin d'identifier la ou les techniques applicables à l'effluent à traiter. Nous avons procédé par entretien avec les différents fournisseurs et par recherches bibliographiques. Elles nous ont permis de dégager une liste de paramètres d'utilisation pour chacun des procédés.

La liste exhaustive suivante regroupe les caractéristiques, toutes techniques confondues :

- le **pH** avec des valeurs minimales et maximales,
- la **température** avec des valeurs minimales et maximales,
- la **pression** maximale qu'un procédé peut supporter,
- la **différence de densité** entre les deux parties de l'effluent à séparer,
- la quantité de matière en suspension présente (**MES**),
- le **débit de fonctionnement**,
- la présence de certaines **espèces** et leurs **concentrations**,
- la **consommation énergétique**,
- le **rendement**,
- les **propriétés intrinsèques** du bain (exemple pour un bain de dégraissage : relargant ou dispersant),
- les **coûts** d'investissement et de fonctionnement,
- le **retour sur investissement** annoncé,
- la **durée de vie** du procédé,
- le type **d'espèces réduites**,
- le type **d'espèces non réduites**.

Les différents critères à prendre en compte ne sont pas seulement de type physico-chimique mais aussi technique et économique. En effet, le paramètre économique tient souvent la place prépondérante dans le choix du procédé de valorisation.

Les critères de sélection de chaque technique utilisée en dégraissage et décapage sont récapitulés dans le tableau 35.

Tableau 33 : Récapitulatif des critères limitant l'utilisation des techniques de valorisation

(1) différent suivant le métal

Critères limitants															
Techniques	pH	température	Pression	Différence de densité	Matière en suspension	Rendement	Consommation énergétique	Débit de fonctionnement	Espèces et concentrations	Propriétés intrinsèques	Coûts	Retour sur investissement	Durée de vie	Espèces réduites	Espèces non réduites
Ultrafiltration à membrane minérale	*	*	*		*	*	*	*		*	*	*	*		
Ultrafiltration à membrane organique	*	*	*		*	*	*	*		*	*	*	*		
Centrifugation	*	*		*		*		*		*	*	*	*		
Séparateur gravitaire				*		*	*	*		*	*				
Électrolyse		*	*		*	*(1)	*	*	*		*	*	*	*	*
Électrodialyse	*	*				*			*		*				
Électro-électrodialyse		*	*		*	*(1)	*	*	*		*	*	*	*	*
Résines échangeuses d'ions	*								*		*	*	*		

La variabilité dans les descriptions ne permet pas d'établir une liste valable pour l'ensemble des procédés de valorisation. En effet, le pH et la température, sont par exemple, des paramètres importants dans le choix des techniques d'ultrafiltration ou de centrifugation alors que pour des techniques du type électro-électrodialyse ou séparateur gravitaire le pH n'est pas un paramètre de sélection, tout comme la température pour le séparateur gravitaire ou les résines. Nous ne pouvons donc **pas établir un modèle de sélection applicable** à toutes les techniques. La **sélection devra donc se faire au cas par cas** en utilisant, pour **chaque procédé**, les **critères de sélection** qui lui sont propres.

Les critères que nous venons de détailler ici vont permettre de sélectionner le ou les procédés suite au premier tri qui tenait compte des objectifs des différents procédés de valorisation.

Le détail de chaque technique utilisable pour les bains de dégraissage et de décapage peut être consulté en annexe IA.

Remarque : Des statistiques effectuées par le SATS montrent que les résines échangeuses d'ions et l'électrolyse sont les techniques les plus utilisées en France [Guillais 95]. Il faut cependant noter que ces techniques peuvent fonctionner de façon optimale sur un effluent et ne pas réussir sur un autre effluent même semblable. L'application aveugle de ces procédés peut se traduire par une grosse erreur d'investissement et avoir des effets importants sur la qualité des effluents régénérés.

I.2.3 Coûts de la valorisation

La valorisation permet de réduire les coûts des matières premières, des réactifs de détoxification et d'élimination des boues. Il semble donc a priori intéressant d'utiliser les procédés de valorisation, mais ces gains doivent être confrontés aux coûts d'investissement et de fonctionnement des procédés.

Pour qu'une solution soit viable, il est nécessaire que, d'une part, la qualité des eaux (des bains régénérés ainsi que des eaux en sortie de station) soit améliorée et compatible avec la réglementation en vigueur et que, d'autre part, les bénéfices économiques finaux soit supérieurs aux frais engagés avec un retour sur investissement le plus rapide possible.

Les coûts (investissement et fonctionnement) de la valorisation des effluents sont difficiles à évaluer et doivent être déterminés au cas par cas.

I.2.4 Conclusion

L'étude des différents procédés de valorisation nous a permis de mettre en évidence que leurs **critères d'évaluation** et de **choix** sont **différents**. La **sélection** devient alors relativement **complexe** puisqu'elle doit prendre en considération non seulement des **paramètres chimiques** mais aussi **économiques** et dépend en premier lieu des **objectifs de valorisation**. Afin de **faciliter l'accès au choix** des procédés, une **démarche structurée** est nécessaire.

I - 3 Moyens actuels d'aide au choix des procédés de valorisation

Les moyens actuels à la disposition des industriels sont soit externe soit interne à l'entreprise.

I.3.1 Moyens internes

La première possibilité qui s'offre aux industriels pour le choix des procédés de valorisation est une recherche interne d'informations. La recherche interne correspond à la mise à disposition d'un employé de l'entreprise pour effectuer des recherches soit de type documentaire (support papier : littérature, fiches techniques, etc.) soit à l'aide d'Internet (support informatique).

Ces méthodes ont les désavantages suivants :

- Elles se **basent essentiellement sur des exemples** qui coïncident rarement avec l'effluent étudié,
- Le **manque de structure** des données ainsi que la quantité d'informations ne permettent pas aisément à un néophyte du milieu de faire le choix optimal,
- La recherche d'informations **prend du temps** et donc **coûte cher**.

I.3.2 Moyen externe

Les bureaux d'études constituent la deuxième possibilité d'aide au choix des procédés de valorisation. Ils proposent, à partir d'enquêtes sur site présentant les bilans en eau et de pollution générée, différentes orientations possibles pour le traitement et la valorisation des effluents.

Le désavantage principal de cette méthode est le **coût** qu'elle induit. En effet, les études demandent en général un **investissement relativement important** de la part des industriels.

C'est dans le but de palier à tous ces inconvénients que nous avons élaboré une **méthode** qui permet de **structurer les recherches** et **développé un outil informatique** d'aide à la décision qui se base sur cette démarche et qui permet de **capitaliser l'information** nécessaire à la **prise de décision**.

CHAPITRE II : DEMARCHE METHODIQUE POUR LE CHOIX DES PROCEDES DE VALORISATION

La démarche que nous avons développée permet d'aboutir à la solution applicable à l'effluent étudié. La solution obtenue, basée sur la connaissance de l'atelier, sur les objectifs de l'industriel ainsi que sur les caractéristiques des techniques de valorisation, peut être composée de un ou plusieurs procédés de valorisation.

Cette **méthode** n'a pas pour but de donner LE procédé solution mais **d'orienter** la recherche vers **une ou plusieurs techniques applicables**.

II - 1 Compréhension du système de production

Dans tout programme de réduction des rejets, la première étape est la compréhension du système de production de l'atelier. Cette étape permet d'orienter plus facilement les recherches vers le ou les meilleurs procédés de valorisation. L'état des lieux complet de l'atelier permet à l'industriel de connaître son système de production en détail et a une influence importante sur la définition des objectifs de valorisation qui dépendent essentiellement des contraintes réglementaires auxquelles est soumis l'atelier, du type de postes et de la fonction de traitement.

Les informations nécessaires sont des données exploitées à partir d'enquêtes sur le site de production :

- sur la structure de l'atelier (enchaînement des baignoires, type de baignoires et fonction de traitement),
- sur la description des baignoires (paramètres physico-chimiques),
- sur les bilans des rejets en eau et de pollution (espèces et concentrations),
- sur le fonctionnement de l'atelier,
- sur la réglementation à laquelle est soumis l'atelier.

II - 2 Démarche pour le choix des procédés

II.2.1 Contraintes de sélection

L'étude des différents moyens et des différentes étapes pour le choix du ou des procédés de valorisation a mis en évidence un certain nombre de contraintes industrielles, techniques et réglementaires. Elles constituent l'ensemble des critères à prendre en compte lors de la sélection d'un procédé de valorisation. Ces critères permettront de sélectionner les procédés de valorisation effectivement applicables à l'effluent étudié.

- Les contraintes économiques sont très importantes pour les industriels et c'est généralement le facteur déterminant pour le choix du procédé de valorisation. La sélection à partir des contraintes économiques dépend des coûts d'investissement, de fonctionnement ainsi que de la rentabilité du procédé. Les moyens disponibles pour l'investissement et le fonctionnement d'un procédé de valorisation sont très variables d'une entreprise à une autre. Certaines peuvent en effet privilégier un investissement fort avec peu de frais de fonctionnement alors que d'autres peuvent privilégier un investissement inférieur avec des coûts de fonctionnement plus élevés. La pratique veut, néanmoins, que le retour sur investissement soit le plus faible possible.

- La structure des ateliers de traitement peut être un frein à l'implantation de procédés de valorisation par manque de place au sein de la chaîne ou de l'atelier. Mais l'implantation de techniques de traitement peut être l'occasion de déclencher une phase de ré-ordonnancement de l'atelier.

De plus, chaque procédé nécessite un certain espace pour son implantation. Le procédé peut être soit intégré dans la chaîne soit à l'extérieur de la chaîne. L'espace nécessaire aux procédés de valorisation peut être une contrainte importante dans la prise de décision.

- Les contraintes d'ordonnancement sont aussi très importantes dans le choix des procédés de valorisation. En effet, certaines techniques peuvent nécessiter un certain environnement pour leur utilisation dans l'atelier. Les équipements nécessaires n'étant pas obligatoirement

disponibles au sein de l'atelier, il est indispensable de prendre en considération ces contraintes.

- Les contraintes techniques concernent, d'une part, les paramètres limitant l'utilisation des procédés de valorisation et, d'autre part, les paramètres de l'effluent à traiter.
- Certains procédés demandent une maintenance ou/et un suivi qui doivent être effectué par des personnes qualifiées. Cette contrainte nécessite donc souvent un investissement de la part de l'industriel dans la formation ou le recrutement de personnel.
- L'arrêté du 26 septembre 1985 ou l'arrêté préfectoral appliqué à un atelier de traitement de surface présente les seuils de rejets en terme de concentration en espèces chimiques. C'est actuellement la contrainte déclenchant l'idée de valorisation de la part des industriels.
(Le zéro-rejet est de plus en plus souvent imposé par la DRIRE)

La figure 40 récapitule les contraintes auxquelles est soumis le choix d'un procédé de valorisation. De plus, elle compare les différents types de contraintes (industrielles et de procédés de valorisation).

La méthode que nous avons développée va permettre à l'utilisateur de prendre en compte tous les paramètres et les contraintes que nous venons de citer afin d'aboutir à la solution la plus adaptée à l'effluent à traiter. Nous rappelons que la solution est l'ensemble des procédés applicables à un effluent à traiter.

Les étapes de la méthode peuvent être résumées ainsi :

- Une phase de **diagnostic**
- Définition des **objectifs des industriels**
- **Présélection** des procédés de valorisation
- **Sélection** des **procédés** de valorisation effectivement **applicables**.

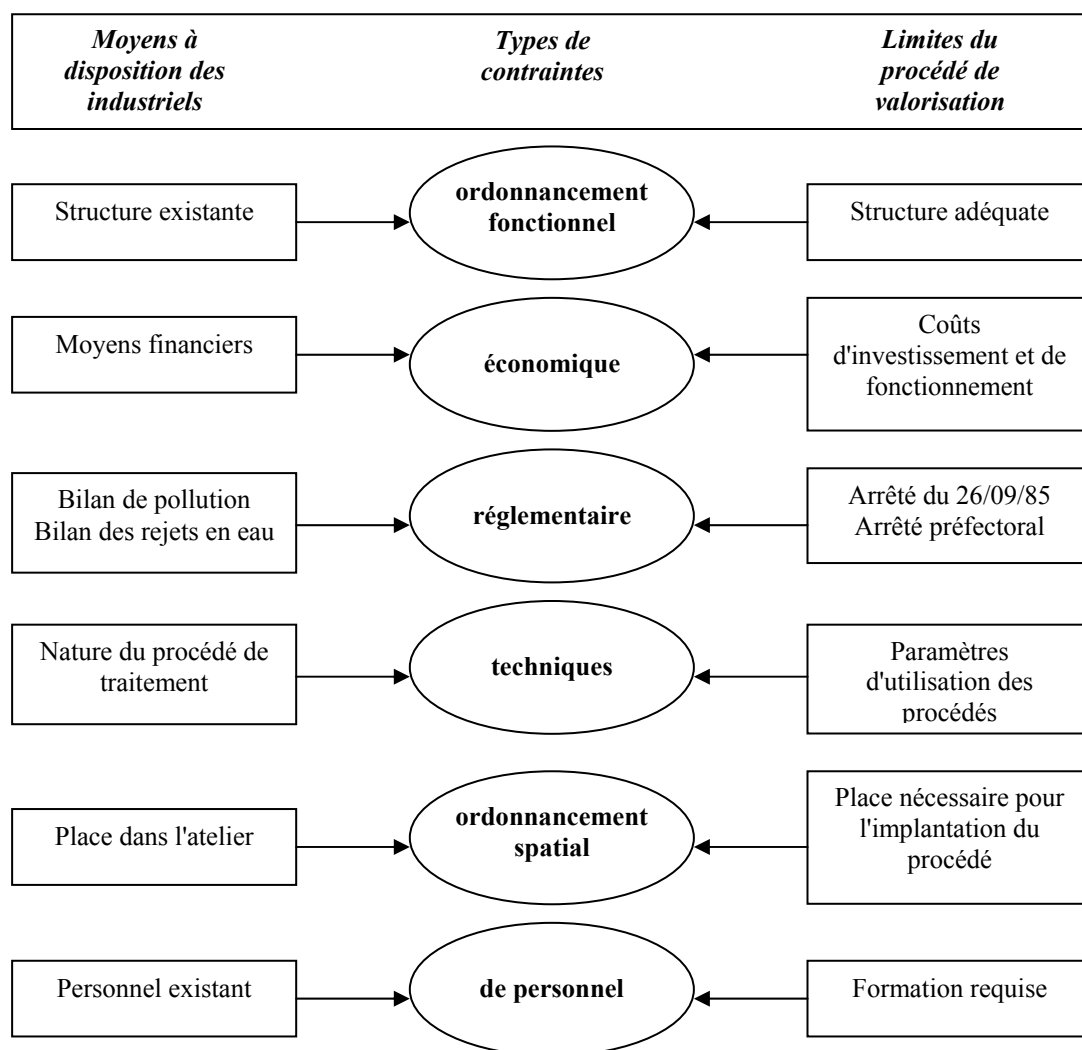


Figure 40 : Visualisation des contraintes industrielles/procédés de valorisation

II.2.2 Première étape : Phase de diagnostic

Le choix des procédés de valorisation étant, entre autre, basé sur la nature du procédé de traitement de surface, une phase de diagnostique de l'atelier est nécessaire. Cette phase concerne la description des cuves de l'atelier de traitement de surface ainsi que leurs différents paramètres physico-chimiques. Tous les critères de description sont relevés lors d'une enquête sur site. La liste des informations nécessaire est :

- le type de cuve (bain de traitement, de rinçage statique ou courant),
- la fonction de traitement (prétraitement tels que dégraissage ou décapage ou traitement tels que dépôts métalliques, etc.),

- la température du bain,
- le pH de la solution,
- la différence de densité entre les phases de la solution,
- les espèces chimiques présentes dans la solution,
- la concentration des espèces chimiques présentes,
- les propriétés spécifiques du bain (exemple : relargant ou dispersant pour un bain de dégraissage)

L'enquête sur site permet à l'industriel de faire un état des lieux de son entreprise et de définir ses objectifs. Elle trouve aussi son utilité dans la présélection et dans la sélection des procédés de valorisation par comparaison avec les paramètres limitant leur utilisation .

II.2.3 Deuxième étape : Objectifs des industriels

Les industriels étant les premiers concernés par cette méthode et demandeurs d'amélioration de leur atelier de production, leur volonté doit être prise en considération.

Les objectifs de réduction des rejets exprimés par les industriels qui doivent être pris en compte peuvent se décliner de différentes façons :

- Des objectifs dictés par la réglementation : ces contraintes sont liées soit à l'arrêté du 26 septembre 1985, soit à l'arrêté d'exploitation.
- Des objectifs économiques : les moyens financiers interviennent dans la définition des objectifs. En effet, les contraintes économiques ont une influence importante sur le choix du procédé aussi bien au niveau investissement que fonctionnement. La notion la plus importante dans un projet de cette envergure est la rentabilité. Elle conditionne souvent le choix.
- Des objectifs concurrentiels : ils sont dépendants d'un climat socio-politique et se basent sur l'image de marque de l'entreprise.

Nous avons constaté que la formulation des objectifs par les industriels est basée sur le diagnostic de l'atelier et qu'elle ne s'exprime pas de la même manière que ceux des procédés de valorisation mais comme suit :

- réduire la concentration des espèces chimiques contenues dans les rejets liquides (exemples : la teneur en Cr^{VI} , en Cd, en CN, etc.),
- atteindre le zéro-rejet liquide,
- réduire la consommation en réactifs nécessaires pour la station de traitement physico-chimique,
- réduire la production de déchets solides (en particulier les boues d'hydroxydes),
- réduire les rejets ou la consommation en eau,
- etc.

Ils reprennent les contraintes d'exploitation de la réglementation à laquelle est soumis l'atelier. L'énumération des objectifs des industriels dévoile une différence importante avec les objectifs des procédés de valorisation (régénération, recyclage, récupération). Afin de pouvoir sélectionner les procédés concordant avec les objectifs des industriels, les deux types d'objectif doivent être comparés.

II.2.4 Troisième étape : Présélection des procédés de valorisation

Comme nous venons de le voir, l'expression des objectifs d'amélioration du procédé de production par les industriels est nettement différente de la définition des objectifs des différents procédés de valorisation. Afin d'effectuer une première sélection, il est nécessaire d'établir une relation entre les deux expressions des objectifs. Le tableau 36 donne la correspondance que nous avons établie entre les différents types d'objectifs.

La confrontation entre les objectifs de valorisation et les objectifs des industriels est peu sélective. La prise en considération des types de bains (bain de traitement, de rinçage statique ou courant) permet néanmoins de réduire le champ de sélection et de limiter ainsi le nombre de techniques de valorisation possibles.

Tableau 34 : Relation entre les objectifs des industriels et les objectifs de valorisation

BT : bain de traitement, RS : rinçage statique, RC : rinçage courant

Objectifs des industriels	Objectifs de valorisation
Réduire les rejets ou la consommation en eau	• régénération (RS, RC) • recyclage (RS, RC)
Réduire la production de déchets solides	• régénération (BT) • recyclage (RC) • récupération (BT, RS, RC)
Réduire la consommation en réactifs	• régénération (BT) • recyclage (RC) • récupération (BT, RS, RC)
Atteindre le zéro-rejet liquide (1)	• régénération (BT, RS, RC) • recyclage (RC)
Réduire la concentration des espèces contenues dans les effluents	• récupération (BT, RS, RC) • recyclage (RC) • régénération (BT, RS, RC)

(1) Peu de techniques de valorisation utilisées seules permettent d'atteindre le zéro-rejet liquide. Seules l'évaporation, les résines échangeuses d'ions et l'électrolyse d'une solution ne contenant pas d'impuretés permettent d'aboutir à un zéro-rejet liquide soit sur des postes bien précis, soit sur l'association de postes de même nature.

Mais cette comparaison reste malgré tout peu efficace en matière de sélection de procédés. Afin d'améliorer la liaison entre les deux types d'objectifs, nous avons explicité les objectifs de valorisation de telle sorte qu'ils soient compréhensibles par l'utilisateur et qu'ils regroupent les objectifs de l'industriel. Les questions posées à l'utilisateur de la méthode sont les suivantes :

- Voulez-vous réutiliser le bain dans sa fonction initiale (réduction des rejets et des consommations en eau) ?
- Voulez-vous récupérer la part active du bain ou éliminer les impuretés (métaux, acides, bases, etc.) ?
- Souhaitez vous réutiliser le bain dans une autre fonction que celle initiale (réduction des rejets et de la consommation en eau) ?

L'adéquation entre les **objectifs de l'utilisateur** renforcée par le **type de bain** sur lequel porte la recherche de solution et les **objectifs de valorisation** des différents procédés permet d'effectuer une **présélection** qui aboutie à une première liste de **techniques** de valorisation.

La compilation des différents paramètres de présélection des procédés de valorisation des effluents issus des bains de dégraissage et de décapage a permis d'établir le tableau récapitulatif 37. Ce dernier représente les différents procédés applicables suivant les critères objectifs, stratégies et type de bain. Ce premier tri peut devenir très efficace en faisant passer la liste de 9 à 2 procédés possibles dans certains cas.

Exemple : Le nombre de procédés de valorisation initialement disponible est 9. Supposons que notre bain est un bain de dégraissage, le nombre de procédés de valorisation applicable tombe à 4. Dans le cas où le bain que nous voulons valoriser est un bain dilué (rinçage courant), le nombre de techniques de valorisation applicables est finalement de 2 si l'objectif est la régénération par extraction ou concentration des impuretés.

L'applicabilité réelle de ces procédés ne peut être démontrée que par la comparaison des paramètres physico-chimiques de l'effluent avec les paramètres limitant l'utilisation des procédés de valorisation.

Cette **première sélection** permet donc d'obtenir une liste de **procédés applicables en terme d'objectif** et doit être complétée par la prise en compte des paramètres limitant l'utilisation des procédés et les caractéristiques physico-chimiques des effluents à traiter.

Tableau 35 : Récapitulatif des objectifs, des stratégies et des procédés en fonction des types de bain et des fonctions de traitement

BAINS CONCENTRES														
TYPE DE BAIN			BAIN DE TRAITEMENT					RINCAGE MORT					BAIN DILUE	
FONCTION DE TRAITEMENT	STRATEGIES		EXTRACTION	INVERSION	DESTRUCTION	CONCENTRATION	EXTRACTION	INVERSION	DESTRUCTION	CONCENTRATION	EXTRACTION	CONCENTRATION	BAIN DILUE	
	PROCEDES													
DEGRAISSAGE	Ultrafiltration Membrane minérale		*			*	*				*	*	*	*
	Ultrafiltration Membrane organique		*			*	*				*	*	*	*
	Centrifugation		*			*								
	Séparateur gravitaire		*											
DECAPAGE	Electrolyse		*	*			*							
	Electrodialyse		*			*	*				*	*	*	*
	Electro-Electrodialyse		*	*		*	*				*	*	*	*
	Résines échangeuses d'ions										*	*	*	*
	Extraction liquide-liquide		*				*					*	*	*
OBJECTIFS			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	
			REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE		REGENERATION		RECYCLAGE	

* procédé applicable
stratégie inenvisageable

II.2.5 Quatrième étape : Sélection des procédés de valorisation effectivement applicables

Nous avons jusqu'à présent sélectionné les procédés en fonction d'un objectif. Les différents critères intervenant dans la suite de la sélection peuvent être divisés en deux catégories. La nature des informations, le type de critère ainsi que la pérennité des valeurs nous ont poussé à distinguer des paramètres décisionnels et informatifs.

Les paramètres *décisionnels* sont les paramètres physico-chimiques limitant l'utilisation du procédé de valorisation. Les valeurs de ces critères sont stables dans le temps. Une évolution ne pourra survenir qu'au cas où une innovation technologique apparaîtrait. Ces paramètres sont les suivants :

- le **pH** avec des valeurs minimales et maximales,
- la **température** avec des valeurs minimales et maximales,
- la **pression** maximale qu'un procédé peut supporter,
- la **différence de densité** entre les deux parties de l'effluent à séparer,
- la quantité de matière en suspension présente (**MES**),
- le **débit de fonctionnement**,
- la présence de certaines **espèces** et leurs **concentrations**,
- les **propriétés intrinsèques** du bain (exemple pour un bain de dégraissage : relargant ou dispersant),

La liste des procédés de valorisation applicables étant dépendante des objectifs de l'utilisateur ainsi que des résultats de l'enquête sur site, si le nombre de procédés la composant est nulle alors l'utilisateur doit revoir ses objectifs ou les résultats de l'enquête sur site. Ces derniers sont souvent source d'erreurs considérables dues essentiellement à la précision des mesures et aux valeurs fournies par les chefs d'atelier.

Les paramètres de type *informatif* regroupent tous les paramètres économiques, de structure, de personnel, etc. qui entrent en considération dans le choix d'un procédé. Ces paramètres sont les suivants :

- la **consommation énergétique** n'étant pas un paramètre chiffrable par l'utilisateur, il nous est paru inintéressant de prendre ce paramètre en considération dans la partie décisionnelle.
- le **rendement** : le rendement de 100% étant quasiment impossible dans les conditions opératoires.
- les **coûts** d'investissement et de fonctionnement fluctuant avec le temps l'utilisateur sélectionnera lui-même les procédés correspondant à ses critères économiques.
- le **retour sur investissement**. Il dépend d'un certain nombre d'information dépendante de la valorisation effectuée.
- la **durée de vie** du procédé dépend aussi de la valorisation effectuée
- la **qualification** du personnel : la formation éventuel du personnel est donné afin de prévoir les éventuels investissements nécessaires.
- la **structure** de l'atelier. Ce paramètre découle de deux faits :
 - Certaines techniques nécessitent d'être utilisées en continu sur les baignoires et occupe donc de la place dans la chaîne de production.
 - Certaines techniques telles que l'électrodialyse ou l'électro-électrodialyse nécessitent la proximité de rinçage pour être opérante. L'utilisateur doit donc connaître les contraintes de structure qu'elles imposent.
- etc.

L'affinage de la sélection s'effectue par la prise en considération des paramètres informatifs : économiques liés à l'installation proposée, des contraintes de formation requise du personnel ou de la structure de l'atelier etc. Ce dernier tri abouti à la liste finale qui correspond à tous les critères de sélection désirés par l'utilisateur.

Le résultat d'une recherche est donc **dépendant de deux entités : des données de l'utilisateur** ainsi que du **concepteur et** du cheminement de sélection développé **sur la base de l'expertise**.

- L'utilisateur définit les objectifs à partir des enquêtes sur site et des contraintes réglementaires puis choisit à partir de la liste des procédés applicables un certain nombre de procédés suivant les critères informatifs (économiques, de personnels et de structure).

- La gestion des informations s'effectue par l'intermédiaire de règles définies par l'expertise en prenant en considération tous les critères de type décisionnel. Il effectue la présélection puis la sélection des procédés applicables.

La gestion des informations étant une étape complexe, composée d'un nombre important de règles et de possibilités, un outil informatique semble nécessaire. Il aurait comme fonction de synthétiser les données et de gérer les règles de sélection en vue d'aboutir à une solution fiable. La figure 41 page 175 schématise la méthode que nous venons de développer.

La première étape est la **définition des objectifs** de l'utilisateur après avoir pris connaissance des **contraintes réglementaires** ainsi que des **résultats de l'enquête sur site**. En effet, l'enquête sur site permet de déterminer la **quantité des rejets** ainsi que leur **composition**. Cette étape permet de **réduire le nombre des procédés applicables suivant les objectifs recherchés**. Elle est **réalisée par l'utilisateur** de la méthode.

Les **deux étapes suivantes qui sont réalisées par l'outil de gestion** prennent en compte tous les critères décisionnels liés aux procédés. La **première met en jeu les objectifs des procédés** qui, **par comparaison avec les objectifs de l'utilisateur**, permet de **réduire le nombre de procédés applicable** : c'est la **présélection**. La **deuxième fait intervenir les paramètres** de type **décisionnel** c'est à dire les paramètres **physico-chimiques limitant l'utilisation des procédés**. Leur **comparaison avec les paramètres physico-chimiques de l'effluent** à traiter provenant de l'enquête sur site **réduit la liste des procédés**. Les techniques de valorisation applicables retenues sont alors **techniquement utilisables** : c'est la phase de **sélection**.

La **dernière étape** de la méthode, **réalisée par l'utilisateur**, est la **finalisation de la sélection**. Elle se **base sur les critères informatifs** (contraintes économiques, de formation et d'ordonnancement). L'**outil précise**, pour chaque procédé, les **coûts d'investissement et de fonctionnement**, le **retour moyen sur investissement**, la **nécessité de formation** et éventuellement la **structure nécessaire**. Par **comparaison**, l'utilisateur a la charge de **choisir le procédé qui lui convient**.

II - 3 Conclusion

La **méthode de sélection** des procédés de valorisation que nous venons de décrire permet d'aboutir à un **résultat conforme** à toutes les exigences des utilisateurs. Les trois phases la composant sont :

- la phase de **définition des objectifs**,
- la phase de **présélection** (premier tri basé sur les objectifs),
- la phase de **sélection des procédés de valorisation retenus** pour l'effluent à traiter (basée sur les paramètres **décisionnels** et **informatifs**).

Ces trois étapes reposent sur un **nombre important d'informations** et de notions concernant d'une part **les procédés de valorisation** et d'autre part le **milieu industriel** (Tableau 38).

La figure 41 schématise le cheminement de la méthode composée de trois étapes pour aboutir à la solution (la liste des techniques réellement applicables) qui contribue à **l'évolution du procédé** de production vers un **procédé propre**.

La variabilité des informations, le nombre de paramètres (toutes natures confondues) ainsi que le temps nécessaire pour aboutir à une solution renforce la nécessité d'élaborer **un outil informatique d'aide à la décision**. Ce logiciel, développé dans la partie suivante, permet de gérer toutes les informations nécessaires au choix des techniques de valorisation. Il permet, de plus, d'aboutir à un résultat applicable aux conditions opératoires de l'effluent à traiter.

Tableau 36 : Récapitulatif des informations nécessaires aux choix des procédés de valorisation

Informations dont dispose l'industriel	Informations sur les procédés de valorisation
• Atelier - structure - caractéristiques - bilan eau - bilan de pollution • contraintes - réglementaires - économiques - spatiales	• objectifs - réduction des rejets - réduction de la toxicité - zéro-rejet liquide - etc.

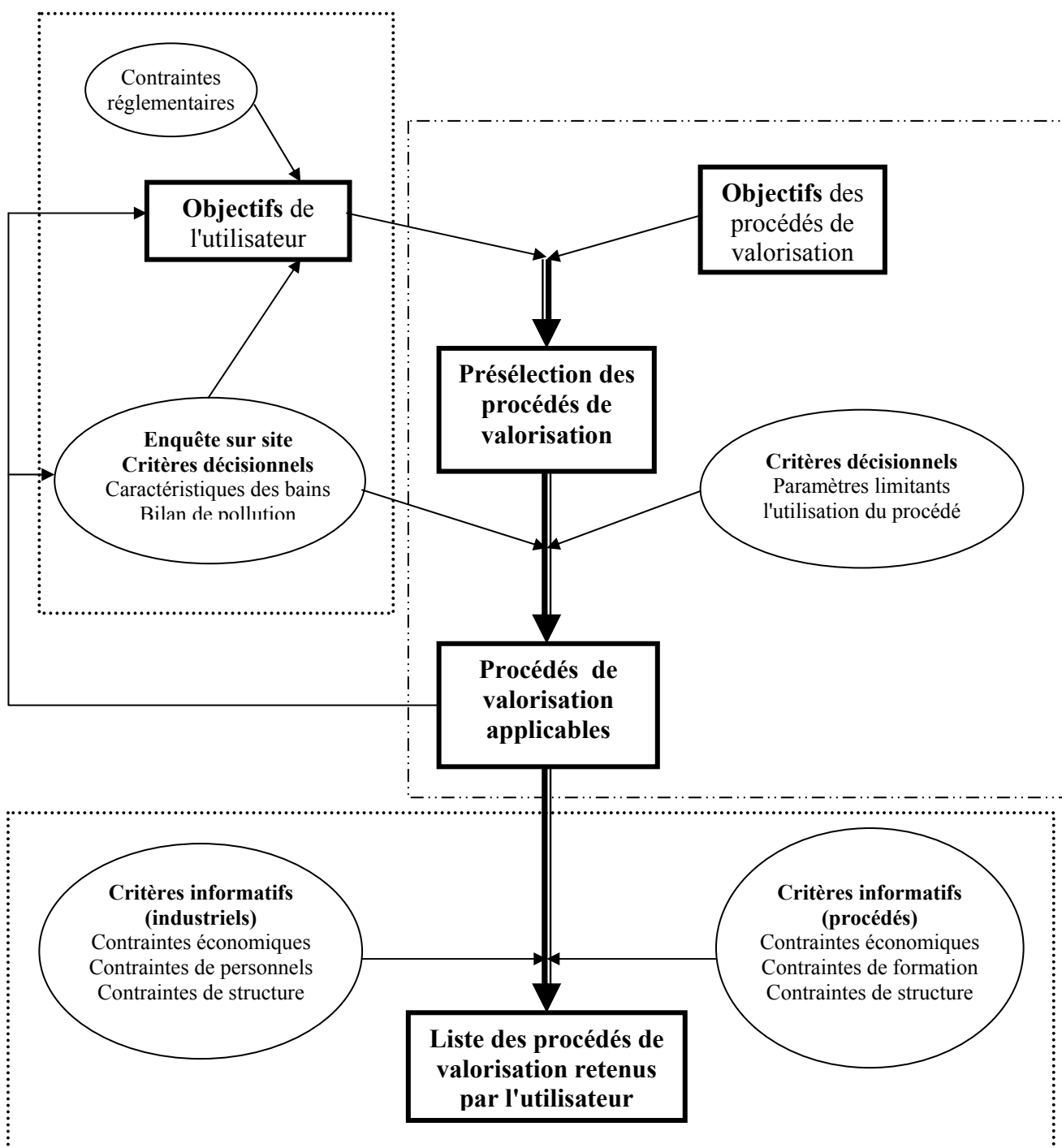


Figure 41 : Méthode de choix des procédés de valorisation des effluents industriels issus des ateliers de traitement de surface

..... tâches réalisées par l'utilisateur
 - - - - - tâches réalisées par l'outil

CHAPITRE III : LOGICIEL DE REGENERATION, RECYCLAGE ET RECUPERATION DES EFFLUENTS DU TRAITEMENT DE SURFACE (Logiciel 3R-ETS)

Les deux chapitres précédents nous ont permis de définir les différents paramètres entrant dans le choix des procédés de valorisation : objectifs, type de bain, paramètres décisionnels et informatifs ; chaque critère correspondant à une étape de la méthode développée. Le nombre de caractéristiques à prendre en considération dans chaque étape nous a permis de mettre en évidence qu'un outil d'aide à la décision est nécessaire.

Les règles de gestion des informations étant issues du raisonnement d'experts, nous avons choisi de développer le système informatique à l'aide du générateur de système expert Sherlock. Nous remercions l'INSA de Lyon d'avoir bien voulu nous prêter Sherlock pour le développement de notre logiciel.

Ce chapitre est consacré à la description de l'outil que nous avons développé pour de deux fonctions de traitement (dégraissage et décapage). Sa structure sera divisée suivant les différentes étapes de la méthode précédemment décrite :

- une phase de diagnostic (description de l'effluent),
- une phase de définition des objectifs de l'utilisateur,
- une phase de présélection,
- une phase de sélection (sélection des procédés de valorisation).

III - 1 Structure de Sherlock

Sherlock est un générateur de système expert capable de gérer des règles et des données pour la réalisation de tâches prédéfinies. Chaque information, règle de gestion et tâche doit être donnée au système afin que ce dernier puisse fournir les solutions à un problème en suivant exactement le cheminement de la méthode élaborée à partir de la connaissance d'experts.

La base de connaissance de Sherlock est de type objet (Figure 42). La structure est divisée en concept dont les paramètres de description sont dits des attributs. Les instances jouent le rôle de variables héritant des attributs du concept dont elles dépendent. Des attributs particuliers peuvent, de plus, être ajoutés à chaque instance.

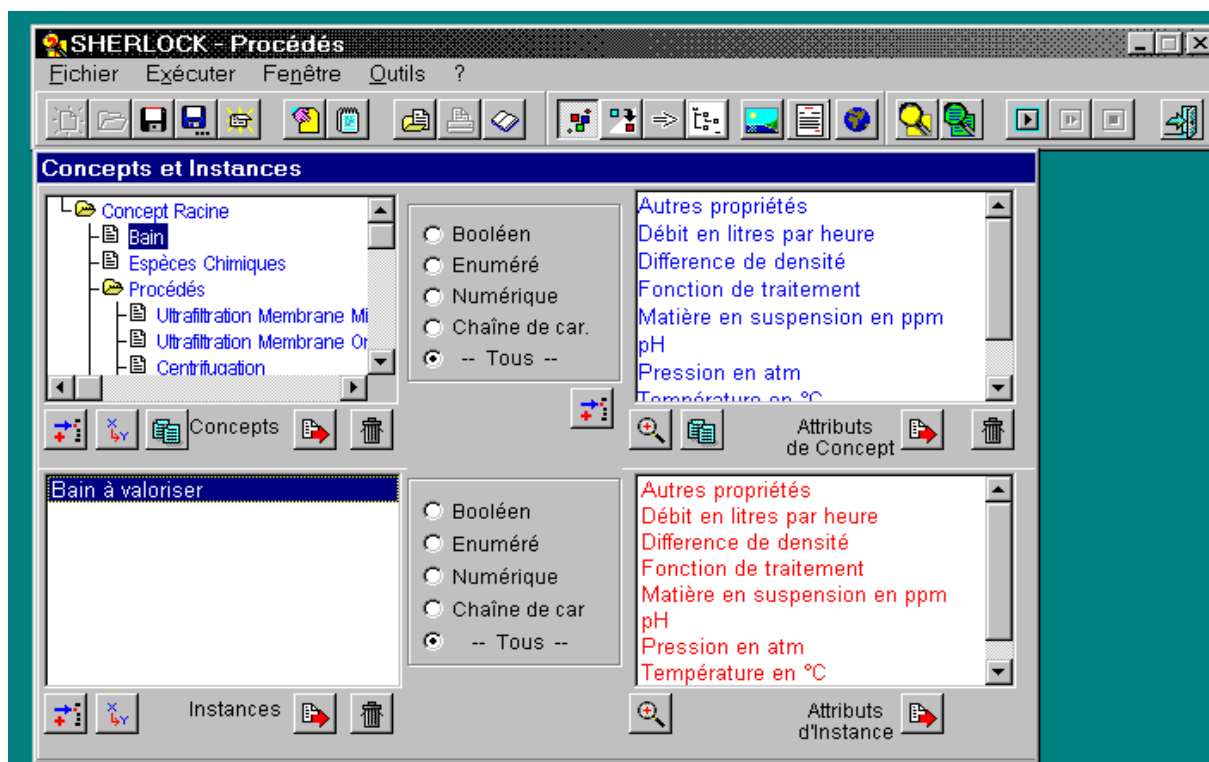


Figure 42 : Définition de la base de connaissance

Les tâches décrivent le cheminement à suivre et permettent de libérer ou d'inhiber des groupes de règles. Les figures 43 et 44 présentent des exemples de tâches et de règles issues du logiciel 3R-ETS.

```
paramètres
    $1 : Bain
    $2 : Résine Echangeuse d'ions
Si
    $1$Type de bain=Bain concentré de traitement
Alors
    Ajouter($2$Pertinence=0)
```

Figure 43 : Exemple de règles extrait du logiciel 3R-ETS

TACHE : Tâche Principale

Méthode :

```
(Activer(Acquisition des objectifs de l'utilisateur) ,  
Saisir(Bain à valoriser$Fonction de traitement) ,  
Saisir(Bain à valoriser$Type de bain) ,  
Saisir(Bain à valoriser$Température en °C) ,  
Saisir(Bain à valoriser$pH) ,  
Saisir(Bain à valoriser$Pression en atm) ,  
Saisir(Bain à valoriser$Débit en litres par heure) ,  
Saisir(Espèces Chimiques$Concentration en grammes par litre) ,  
Libérer(Règles préliminaires) ,  
{(Bain à valoriser$Fonction de traitement=Dégraissage)}  
  (Libérer(Règles1 en rapport avec le type de bain) ,  
    {(Bain à valoriser$Type de bain=Bain concentré de traitement)}  
      (Saisir(Bain à valoriser$Autres propriétés) ,  
        {(Bain à valoriser$Autres propriétés=Relargant)}  
          (Libérer(Règles si bain relargant) ,  
            Saisir(Bain à valoriser$Différence de densité) ,  
              Libérer(Règles en rapport avec la différence de densité) ) ) ) ,  
  Libérer(Règles2 en rapport avec le type de bain) ,  
  Activer(Libération règles finales) )
```

Figure 44 : Exemple de tâche extrait du logiciel 3R-ETS

III - 2 Le choix des procédés de valorisation

III.2.1 Première étape : La phase de diagnostic

Cette phase a pour but de guider l'utilisateur dans la description de l'effluent à étudier. Ces informations permettront, d'une part à l'utilisateur de définir plus précisément ses objectifs et, d'autre part, de guider la sélection des procédés par comparaison avec leurs paramètres d'utilisation.

La liste des paramètres de description est dictée, d'une part, par la liste exhaustive des paramètres limitant l'utilisation des procédés de valorisation et, d'autre part, par des paramètres plus techniques tels que le type de bain ou la fonction de traitement. Nous distinguons donc deux catégories de caractéristiques limitants l'utilisation des techniques de valorisation :

- **les paramètres physico-chimiques**
- le pH avec des valeurs minimales et maximales,
- la température avec des valeurs minimales et maximales,
- la pression maximale qu'un procédé peut supporter,

- la différence de densité entre les deux parties de l'effluent à séparer,
- la quantité de matière en suspension présente (MES),
- le débit de fonctionnement,
- la présence de certaines espèces et leurs concentrations,
- les propriétés intrinsèques du bain (exemple pour un bain de dégraissage : relargant ou dispersant).

- **les paramètres de type technique**

- le type de bain (bain de traitement, de rinçage statique ou courant),
- la fonction de traitement (pour l'instant : bain de dégraissage ou de décapage).

Afin d'être en mesure de prendre tous les procédés en considération dans la phase de sélection, les paramètres composant les deux listes précédentes doivent être demandés. Ces paramètres comprennent tous les critères de type décisionnel. La description des caractéristiques de l'effluent et de sa provenance se fait à l'aide de questions posées à l'utilisateur.

Elles sont du type :

- Quel est le type de bain que vous voulez étudier ?
- Quelle est la fonction de traitement de votre bain ?
- Quelle est la température de votre bain en °C ?
- etc.

Les réponses aux questions sont conservées comme attributs d'une instance appelée "*bain à valoriser*". Chaque attribut a pour dénomination un paramètre décisionnel et pour valeur la réponse à la question (Figure 45). La méthode de décision se divise en deux parties : une phase de présélection et une phase de sélection. Chaque paramètre aura donc sa place soit dans la première phase soit dans la deuxième.

Nous avons choisi de faire la description de tous les paramètres en début de session afin, d'une part, de pouvoir garantir la prise en compte de toutes les possibilités sans éliminer de procédés par manque d'informations et, d'autre part, d'homogénéiser et de simplifier la saisie des données par l'utilisateur afin qu'elle ne soit pas redondante.

```

CONCEPT : Bain
Hérite de Concept Racine
Attributs propres de Bain
  pH      - Numérique dans [ 0.00, 14.00]
  Température en °C    - Numérique dans [-273.15,100.00]
  Différence de densité - Numérique dans [ 0.00,100.00]
  Matière en suspension en ppm - Numérique dans [ 0.00,100.00]
  Fonction de traitement - Monovalué parmi
    Dégraissage
    Décapage
  Type de bain - Monovalué parmi
    Bain concentré de traitement
    Bain concentré de rinçage statique
    Bain dilué de rinçage courant
  Autres propriétés - Monovalué parmi
    Dispersant
    Relargant
    Rien
  Pression en atm - Numérique dans [ 0.00,100.00]
  Débit en litres par heure - Numérique dans [ 0.00,100.00]

Instances de Bain
  Bain à valoriser
    pH ( 7 par défaut)
    Température en °C ( 20 par défaut)
    Différence de densité ( 0,1 par défaut)
    Autres propriétés + par défaut # Dispersant
    Autres propriétés + par défaut # Relargant
    Autres propriétés + par défaut = Rien
    Pression en atm ( 1 par défaut)
    Débit en litres par heure ( 0 par défaut)
  
```

} attributs de l'instance
"bain à valoriser"

Figure 45 : Extrait de la base de connaissances (description des paramètres et stockage des informations)

III.2.2 Deuxième étape : La phase de définition des objectifs

La phase de définition des objectifs est la première étape dans la sélection des procédés de valorisation. Elle a pour but principal d'aider l'utilisateur à définir ce qu'il souhaite faire de ses effluents.

Différentes possibilités lui sont proposées qui explicitent les objectifs des procédés afin qu'ils soient compréhensibles par les utilisateurs du logiciel. La réponse à ces questions va permettre de faire la correspondance avec les objectifs des procédés et en sélectionner une certaine partie.

Les questions posées sont :

a) Voulez-vous réutiliser le bain dans sa même fonction ?

- Réduire la quantité d'effluent rejetée et la quantité d'eau consommée (atteindre le zéro-rejet liquide),
- Réduire la consommation de réactifs de détoxication.

b) Voulez-vous récupérer la part active du bain et /ou éliminer les impuretés ?

- Récupération de métal, acides, bases, etc.
- Réduire la consommation en réactif de détoxication (réduction de la production de boues).

Cette question déclenche l'ouverture d'un formulaire permettant de décrire les différentes espèces que l'utilisateur aimerait récupérer.

c) Voulez-vous réutiliser le bain dans une autre fonction que sa fonction initiale ?

- Réduire la quantité d'effluents rejetée et la consommation en eau

La réponse à chacune des questions permet de déclencher ou non les questions suivantes selon la figure 46. Cet enchaînement permet de prendre en compte toutes les possibilités de valorisation en évitant les redondances telle que régénération et recyclage.

L'enchaînement de ces questions va permettre de structurer les informations et de sélectionner une première liste de procédés.

La figure 47 donne l'exemple d'une page écran de définition des objectifs des industriels.

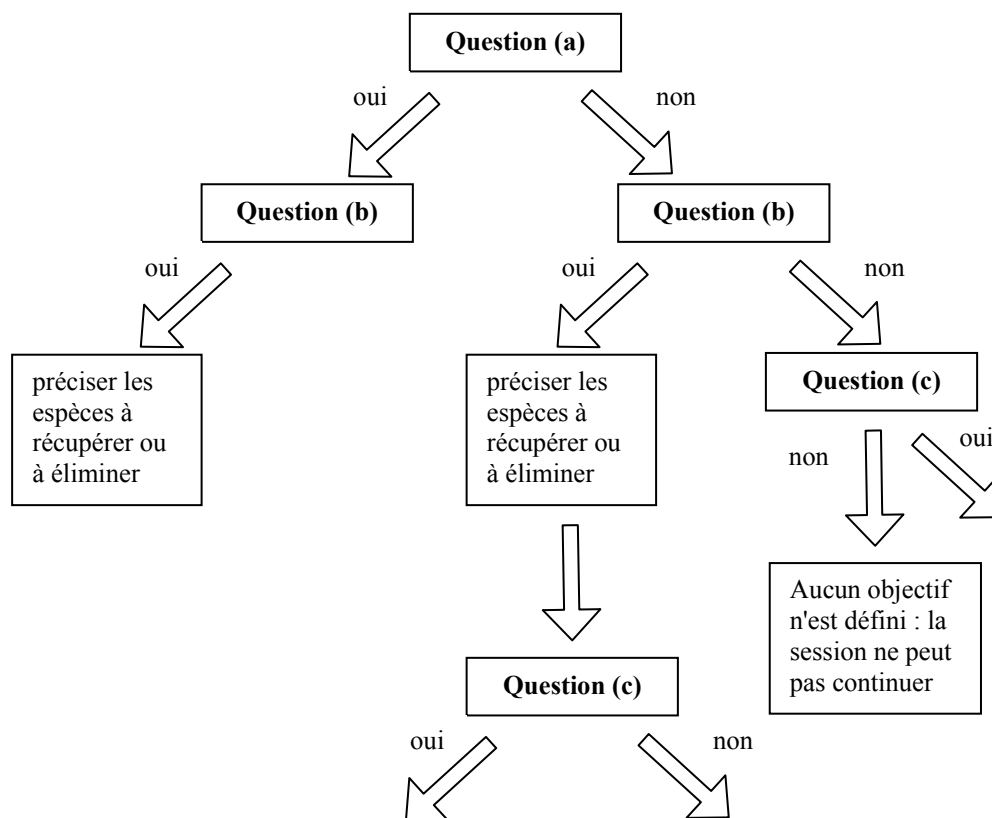


Figure 46 : Enchaînement des questions relatives aux objectifs des utilisateurs

Voulez-vous réutiliser le bain dans sa même fonction ?

Ceci permet de :

- réduire la quantité d'effluent rejetée (atteindre le zéro rejet liquide)
- réduire la consommation en réactif de détoxification (réduction de la production de boues)

Figure 47 : Page écran de définition des objectifs

III.2.3 Troisième étape : La phase de présélection

Cette phase a pour objectif de faire une première sélection des procédés de valorisation applicables.

Les applications que nous avons développées pour élaborer l'outil ont mis en évidence la nécessité d'approfondir la présélection en prenant en considération, outre les objectifs et les types de bain, d'autres paramètres tels que la fonction de traitement et des paramètres spécifiques aux fonctions de traitement (ex : relargant ou dispersant pour le bain de dégraissage). Afin de réduire au maximum la liste des procédés présélectionnés, nous avons, à l'aide des différentes recherches effectuées, trié les procédés par fonction de traitement. Ce classement, croisé avec le tableau 34 (page 155) permet de réduire la liste des procédés sélectionnés.

Pour résumer, la présélection s'effectue suivant les paramètres ci-dessous :

- objectifs de l'utilisateur,
- objectifs des procédés,
- type de bain (bains de traitement, de rinçage statique ou courant),
- fonction de traitement (dégraissage, décapage),
- paramètres spécifiques.

Au niveau de la base de connaissance, nous avons défini, pour chaque procédé de valorisation, une instance appelée "**pertinence**" qui a pour **valeur initiale 2**. Cette instance va permettre de sélectionner les procédés. Lors de la phase de présélection, les règles (Figure 48) vont permettre d'attribuer la valeur 0 à la pertinence de chaque procédé non retenu à partir d'une part du tableau 37 page 170 et d'autre part des paramètres spécifiques aux fonctions de traitement (ex : relargant ou dispersant pour les bains de dégraissage) et de la différence de densité entre les différentes phases de la solution.

```

BASE : Règles1 en rapport avec le type de bain
      (sous base de : Base de Règles)
      (inhibée à l'initialisation)

      REGLE Règle1 de Règles1 en rapport avec le type de bain
      proactive seulement
      ~Les regles de Regles1 en rapport avec le type de bain sont déclenchees quand
la fonction de
      ~traitement est de dégraissage ; sinon elle n'ont pas lieu d'être
      paramètres
          $1 : Bain
          $2 : Centrifugation
          $3 : Séparateur gravitaire
      Si
          $1$Type de bain=Bain concentré de rinçage statique
      Alors
          Ajouter($2$Pertinence=0)
          Ajouter($3$Pertinence=0)

```

Figure 48 : Exemple de règles de mise à jour des pertinences pour la sélection des procédés de valorisation des bains de dégraissage

La présélection de procédés applicables étant faite, l'étape suivante est la sélection des procédés par prise en considération des paramètres physico-chimiques des effluents.

III.2.4 Quatrième étape : La phase de sélection

III.2.4.1 Sélection physico-chimique

Cette phase a pour objectif de sélectionner les procédés effectivement applicables sur des critères essentiellement physico-chimiques.

Pour cela, nous avons doté la base de connaissance du concept procédé qui regroupe en sous-concepts l'ensemble des procédés de valorisation. Chaque instance des procédés de valorisation a pour attributs la liste des paramètres limitant l'utilisation du procédé en question (Figure 49).

Par l'intermédiaire de règles de sélection qui permettent de confronter les paramètres de description de l'effluent et ceux d'utilisation des procédés, il est possible d'établir une liste de techniques de valorisation applicables.

```

CONCEPT : Ultrafiltration Membrane Minérale
Hérite de Procédés
Attributs propres de Ultrafiltration Membrane Minérale

Instances de Ultrafiltration Membrane Minérale
  Procédé Ultrafiltration Membrane Minérale
    Pertinence ( 2 initialement)
    Pertinence ( 2 par défaut)
    pH_min ( 7 par défaut)
    pH_max ( 7 par défaut)
    Types de bains + par défaut = Bain de traitement
    Types de bains + par défaut = Bain de rinçage mort
    Types de bains + par défaut = Bain de rinçage dilué
    poids pH ( 2 par défaut)
    poids température ( 1 par défaut)
    poids débit ( 2 par défaut)
    poids matières en suspension ( 1 par défaut)
    poids espèces concentrations ( 0 par défaut)

```

Figure 49 : Exemple de sous-concept, instance et attributs : l'ultrafiltration à membrane minérale

A partir de l'étude des différents paramètres limitant, nous avons découvert que certains paramètres étaient plus limitant que d'autres.

Si nous prenons le cas d'une ultrafiltration sur membrane minérale dont les paramètres limitants sont essentiellement : le pH, la température et la quantité de matières en suspension. Certains paramètres de l'effluent peuvent être modifiés afin d'avoir la possibilité d'utiliser ce procédé. Les paramètres température et quantité de matière en suspension de l'effluent peuvent en effet être modifiés. Afin de ne pas éliminer la possibilité de sélectionner des procédés dont l'utilisation peut être faite par simple refroidissement ou filtration préalable, nous avons accordé des poids aux différents paramètres de sélection. Les poids sont soustraits à la pertinence qui élimine alors le procédé quand sa valeur atteint 0.

Afin de ne pas avoir à mettre en place des systèmes d'adaptation d'effluent qui demanderait des investissements importants, nous avons limité les possibilités d'adaptation.

La valeur de la pertinence initiale est de 2. Chaque paramètre dont l'adaptation est possible prend un poids de 1, les paramètres non limitant ont un poids de 0 et les paramètres strictement limitants ont un poids de 2. Ce qui limite le nombre de caractéristiques d'adaptation à un maximum de 2.

Par exemple, si nous prenons le cas de l'ultrafiltration sur membrane minérale, le poids des paramètres limitants est :

Poids du pH = 2

Poids de la température = 1

Poids de la quantité de matière en suspension = 1

Donc, si le pH est acceptable il faudra que la température et la quantité de matières en suspension soit en dehors des intervalles acceptables pour que l'ultrafiltration ne soit pas retenue comme solution de l'effluent à valoriser.

De plus, la valeur de la pertinence en fin de sélection permet de hiérarchiser les procédés composant la liste de ceux applicables (plus la valeur de la pertinence est élevée plus le procédé a des chances d'être applicable suivant les paramètres de sélection définis par le système informatique). Les techniques de valorisation sont classées par ordre d'application, du procédé nécessitant le moins d'adaptation au procédé nécessitant le plus d'adaptation. L'utilisateur est alors à même de se rendre compte des procédés applicables suivant les paramètres de description de son atelier ainsi que ses objectifs (pertinence de 2), des procédés moyennement applicables et/ou nécessitant des adaptations (pertinence de 1) et des procédés non adaptés (pertinence de 0).

III.2.4.2 Finalisation de la sélection

La finalisation de la sélection est laissée à l'attention des utilisateurs qui garderont ainsi une certaine liberté de choix du procédé de valorisation applicable. Elle prend en compte tous les critères dits informatifs que sont les contraintes de structure, de personnels et économiques.

- Les contraintes de structure concernent, d'une part, la place dans l'atelier et, d'autre part, l'ordonnancement des cuves. Les procédés nécessitent, en effet, un minimum de place pour leur installation et souvent un environnement bien spécifique. L'utilisateur doit comparer les informations données par les feuilles de résultat de l'outil avec ses possibilités de structure.
- Un certain nombre de procédés nécessite du personnel qualifié pour leur maintenance ou/et leur suivi. Les fiches résultats fournissent des informations concernant la nécessité de personnels qualifiés. L'utilisateur peut ainsi choisir suivant son personnel disponible les procédés les plus adaptés. Nous aurions pu imaginer intégrer cette partie dans l'outil en demandant à l'utilisateur de préciser si son personnel est qualifié ou non. L'outil se serait donc basé, en plus des paramètres décrits dans la phase de sélection, sur les critères de personnel.

- Les contraintes économiques sont de loin les plus importantes. Les fiches résultats donnent des indications sur les coûts d'investissement et d'exploitation ainsi que sur la rentabilité des procédés, le choix restant à la disposition de l'utilisateur suivant ses critères économiques. Notre objectif n'étant pas de dimensionner les installations de valorisation mais de choisir le ou les procédés effectivement applicables, nous avons décidé de ne pas prendre en compte, dans la sélection informatique, les critères économiques.

Cette phase, partie intégrante de la phase de sélection, intervient après la sélection physico-chimique sous la forme de rapports. Les résultats de la sélection physico-chimique des procédés de valorisation sont donnés sous forme de fiches récapitulatives (Figure 50). La structure de ces fiches comprend les informations suivantes :

- le nom du procédé,
- les objectifs des industriels,
- les caractéristiques de l'effluent à traiter,
- les paramètres limitant l'utilisation du procédé,
- la liste des informations données à titre informatif.

L'ensemble des fiches résultats de la solution (ensemble des procédés retenus) est fourni à l'utilisateur qui a donc le libre choix de sélectionner le procédé pour lequel il souhaite plus d'informations.

✓ Suite
Fin Exec

Ultrafiltration membrane minérale

Objectif recherché :

	Choisi
Objectif de l'utilisateur	
L'utilisateur veut Récupérer	faux
L'utilisateur veut recycler	
L'utilisateur veut régénérer	vrai

Caractéristiques de l'effluent

Fonction de traitement	: Dégraissage
Type de bain de traitement	: Bain concentré
Propriété	: Dispersant
pH	: 12
Température	: 90

Paramètres limitant l'utilisation du procédé

0.5 < pH < 14
0°C < T° < 100°C
Pression < 5 bars
Le bain doit être dispersant
Matières en suspension < ---

Pour information

Consommation énergétique	: 1 à 5 kWh/mètre-cube de perméat
Rendement	: 40 à 100 %
Débit de fonctionnement	: 400 à 2000 l/h/m² de surface
Coût	: 100 à 900 kF H.T.
Prix moyen d'une membrane	: 40 kF H.T.
Amortissement	: 2 ans
Durée de vie supérieure	à 5 ans
Ce procédé doit être intégré à la chaîne si le traitement se fait en continu.	
Un personne qualifiée est nécessaire pour la maintenance.	

Figure 50 : Fiche résultat d'une recherche

III - 3 Conclusion

A partir de la description d'un effluent du secteur du traitement de surface et des objectifs de l'utilisateur, 3R-ETS permet d'orienter le choix par l'intermédiaire :

- d'une présélection des procédés par comparaison des objectifs donnés par l'utilisateur avec les objectifs des procédés de valorisation puis en prenant en compte certaines propriétés particulières de l'effluent.
- d'une sélection à partir des paramètres limitants l'utilisation des procédés. Par comparaison de ces caractéristiques avec les paramètres physico-chimiques de l'effluent (critères décisionnels), l'outil sélectionne un certain nombre de procédés de valorisation effectivement applicables.
- d'une sélection finale à la charge du décideur. Une liste d'informations complémentaires (critères informatifs) est donnée et permet d'affiner la sélection.

L'outil informatique permet de synthétiser les données afin de limiter la recherche d'information et de réduire les tâches répétitives de sélection. La sélection des procédés étant basée sur des règles de gestion dictées par des experts, le couplage de la méthode avec le système expert Sherlock permet de représenter fidèlement la connaissance humaine.

L'outil 3R-ETS a été développé dans l'objectif de fournir une aide au choix de la meilleure solution de valorisation des effluents issus des ateliers de traitement de surface. Cet outil fonctionne donc comme un outil d'aide à la décision qui propose une solution composée de procédés envisageables en laissant aux décideurs le choix du procédé le plus adapté.

CHAPITRE IV : ETUDE DE CAS

Ce chapitre est consacré à la validation de l'outil précédemment décrit à l'aide d'exemples. 3R-ETS ayant été développé à partir de deux fonctions de traitement (dégraissage et décapage), nous étudierons deux exemples différents : un bain de dégraissage et un bain de décapage.

Le but de cette étude est de définir la liste des procédés de valorisation effectivement utilisable pour les deux types d'effluent sélectionnés. Dans un premier temps, nous ferons un diagnostic des contraintes de l'atelier afin de définir les objectifs de valorisation de l'industriel et d'obtenir les caractéristiques des effluents. Puis, nous utiliserons l'outil afin d'obtenir une solution qui pourra être constituée de plusieurs procédés de valorisation.

IV-1 Premier exemple : Bain de dégraissage

IV.1.1 Description du bain de dégraissage

Le bain que nous proposons est un bain de prétraitement dont la fonction est le dégraissage. C'est un bain dit "concentré" qui a pour objectif de dégraisser au trempé les pièces avant toute autre modification de surface.

L'analyse de ce bain révèle les caractéristiques suivantes :

$[\text{Na}^+] = 35 \text{ g/l}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = 14,16 \text{ g/l}$

$[\text{PO}_4^{3-}] = 3,6 \text{ g/l}$

$[\text{MES}] = 0,03 \text{ g/l}$

$[\text{graisse}] = 20 \text{ g/l}$

$\text{pH} = 12$

La température du bain est de **90°C**.

Le bain est **dispersant** c'est à dire que l'huile et l'eau sont en émulsion.

La quantité de solution à traiter peut être ramenée à un débit de **450 l/h**.

IV.1.2 Objectifs de la valorisation

De part leur fonction, les bains de dégraissage retirent la graisse des pièces. Le bain va se charger de graisse au cours du temps et sera donc pollué. Le traitement que l'on souhaite réaliser a pour objectif principal la réutilisation du flux dans sa fonction principale en continu. C'est ce que l'on appelle la **régénération** du bain. Dans notre cas, elle s'effectue par extraction des impuretés.

Pour l'installation de régénération, l'industriel possède, d'une part, un montant d'investissement de l'ordre de 200 kF, subvention des Agences de l'Eau comprise et, d'autre part, de l'espace disponible pour intégrer les installations nécessaires. Par contre, cette entreprise ne possède pas d'ouvrier qualifié que nécessiterait la mise en place de certaines techniques.

IV.1.3 Présélection des procédés de valorisation

Cette étape correspond à la sélection des procédés applicables suivant les objectifs de l'utilisateur de l'outil, la fonction de traitement et certaines propriétés du bain telles que bain relargant ou dispersant et la différence de densité.

La liste initiale des procédés de valorisation existants est composée des 9 techniques suivantes :

Ultrafiltration à membrane minérale	Electro-électrodialyse
Ultrafiltration à membrane organique	Résines échangeuses d'ions
Electrodialyse	Extraction liquide/liquide
Centrifugation	Séparateur gravitaire
Electrolyse	

Après avoir défini le bain à traiter à partir des enquêtes sur site, l'outil effectue une première sélection. Les objectifs de valorisation et la prise en compte de la propriété dispersante du bain réduit à deux le nombre de procédé envisageable : ***l'ultrafiltration à membrane minérale*** et ***l'ultrafiltration à membrane organique***.

IV.1.4 Sélection des procédés applicables

Cette sélection se base sur les paramètres physico-chimiques de l'effluent à traiter et sur les paramètres limitant l'utilisation des procédés de valorisation présélectionnés.

La solution de la sélection après confrontation des paramètres physico-chimique est composée des deux procédés présélectionnés classés en fonction de leur pertinence. Le résultat montre que l'ultrafiltration à membrane minérale est le procédé le plus adapté à la régénération du bain de dégraissage étudié (pertinence de 2), l'ultrafiltration à membrane organique peut être utilisée après quelques adaptations (pertinence de 1) et les autres procédés dont la pertinence est 0 ne sont pas conseillés pour la régénération du bain de dégraissage dont les caractéristiques sont données au paragraphe IV.1.1.

IV.1.5 Finalisation de la sélection

Suite à la sélection basée sur les critères que nous avons appelés de type décisionnel, l'outil nous a donné le choix entre deux procédés envisageables avec ou sans adaptations : l'ultrafiltration à membrane minérale et l'ultrafiltration à membrane organique. Le choix final du procédé est laissé à l'appréciation de l'utilisateur suivant les paramètres informatifs donnés dans les fiches résultats.

Nous rappelons que l'utilisateur a les contraintes de type informatif suivantes :

- budget de 200 kF,
- pas de personnel qualifié,
- de l'espace disponible

Les critères informatifs de chacun des procédés sont regroupés dans le tableau 39.

Tableau 37 : Critères de sélection donnés à titre informatif dans les fiches résultats

Ultrafiltration à membranes minérales	Ultrafiltration à membranes organiques
• Consommation énergétique : 1 à 5 kWh/m³ de perméat, • Rendement de 40 à 100%, • Coûts d'investissement de l'ordre de 300 kF pour le traitement de 1 m³/h, service après-vente compris,	• Consommation énergétique : 1 à 5 kWh/m³ de perméat, • Rendement de 40 à 100%, • Coûts d'investissement de l'ordre de 300 kF pour le traitement de 1 m³/h, • Le coût d'une membrane est de l'ordre de

• Le coût d'une membrane est de l'ordre de 40 kF, • Le retour sur investissement est de l'ordre de 2 ans, • La durée de vie d'une membrane est de 5 ans, • L'intégration d'une unité de filtration nécessite de la place, • Une personne qualifiée est nécessaire pour la maintenance et le suivi du traitement.	10 kF, • Le retour sur investissement est de l'ordre de 2 ans, • La durée de vie d'une membrane est de 1 à 2 ans pour un effluent dont le pH est supérieur à 13 et de 3 ans lorsque le pH est inférieur à 13, • L'intégration d'une unité de filtration nécessite de la place, • Une personne qualifiée est nécessaire pour la maintenance et le suivi du traitement.
--	---

- De l'espace étant disponible dans l'atelier, ce critère n'influe pas sur le choix du procédé.
- L'investissement nécessaire pour la mise en place des deux types d'ultrafiltration est de l'ordre de 300 kF pour le traitement d'un m³/h. La quantité d'effluent à traiter étant de 450 l/h, nous pouvons supposer un investissement de l'ordre de 150 kF.
- Les deux types de procédés nécessitent une personne qualifiée pouvant assurer leur suivi et maintenance. L'entreprise doit donc investir, soit dans l'embauche, soit dans la formation d'une personne. Si nous supposons que l'entreprise décide de former deux personnes en interne, le coût s'élève à environ 20kF pour une semaine.
- A ces coûts, il faut ajouter, pour l'ultrafiltration sur membrane organique, un système de refroidissement car leurs membranes ne supporte pas des températures supérieures à 65°C (l'effluent à traiter est à une température de 90°C).
- Nous pouvons constater que la durée de vie d'une membrane minérale est supérieure à celle d'une membrane organique. Par contre le prix d'une membrane minérale est 4 fois supérieure à la membrane organique.

Les coûts d'investissement dans le cas d'une ultrafiltration sur membrane minérale (de l'ordre de 170 kF) sont inférieurs au cas de l'ultrafiltration sur membrane organique puisqu'il faut ajouter, en plus du système de filtration et de la formation, l'investissement dans un système de refroidissement.

Le choix se portera sur le système le plus simple qui est l'ultrafiltration sur membrane minérale.

IV-2 Deuxième exemple : Bain de décapage

IV.2.1 Description du bain de décapage

Le bain de décapage que nous proposons d'étudier est un bain acide qui traite à température ambiante (**20°C**). Il a pour objectif de nettoyer la pièce afin d'éliminer toutes les particules de surface indésirables. Il est souvent placé après un dégraissage.

Ce bain de décapage a un volume de 300 litres et est actuellement vidangé plusieurs fois par an. L'analyse du bain révèle les paramètres suivants :

pH = 1,62,

[H⁺] = 4,94 eq/l,

[Fe] = 10,4 g/l,

[Mn] = 0,5 g/l,

[P] = 70,8 g/l,

[Zn] = 4,4 g/l

IV.2.2 Objectifs de la valorisation

Au cours du temps, le bain de décapage va se charger en ions métalliques provenant des pièces traitées. L'objectif est une **régénération** en continu du bain de décapage par extraction des impuretés et maintien de la composition du bain de traitement.

IV.2.3 Présélection des procédés de valorisation

Comme pour l'exemple précédent, cette phase a pour but de sélectionner un certain nombre de procédé en se basant essentiellement sur les objectifs que nous avons définis et sur le type de bain et de fonction de traitement.

La présélection permet de faire passer le nombre de procédés de 9 à 4. Les procédés présélectionnés par l'outil sont :

- l'électrolyse,
- l'électrodialyse,

- l'électro-électrodialyse,
- l'extraction liquide/liquide.

Cette première approche permet de sélectionner un certain nombre de procédé à partir desquels le choix final pourra être effectué.

IV.2.4 Sélection des procédés de valorisation

Cette sélection met en jeu les paramètres physico-chimiques de description du bain à traiter et les paramètres limitant l'utilisation des procédés. L'adéquation de chaque paramètre du bain avec les paramètres des procédés donne une valeur à l'indicateur de sélection (la pertinence). Les résultats de la session donnent le choix entre deux procédés dont les pertinences ont la valeur 2.

Les procédés retenus par le système sont l'électrolyse et l'électro-électrodialyse.

IV.2.5 Finalisation de la sélection

La sélection des procédés de valorisation a permis d'obtenir une solution composée de deux procédés. Ils ont été choisis sur la base, d'une part, des objectifs de valorisation et, d'autre part, des paramètres physico-chimiques. La finalisation de la sélection prend en compte les paramètres du type économique, de personnel ou d'ordonnancement.

N'ayant pas de données permettant la finalisation de la sélection, nous pouvons seulement affirmer que, parmi les procédés sélectionnés, le choix se portera sur le procédé le plus économiquement viable avec un retour sur investissement le plus faible possible.

IV-3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré à l'aide de deux exemples le cheminement du logiciel 3R-ETS dans le but d'obtenir une solution de valorisation.

- Le premier exemple concernait un bain de dégraissage. L'objectif de la valorisation était la régénération du bain de dégraissage. Les paramètres du bain confrontés aux paramètres d'utilisation des différents procédés ont permis de sélectionner 2 procédés applicables

(l'ultrafiltration à membrane minérale et l'ultrafiltration à membrane organique) parmi les 9 que nous avons implantés dans le logiciel.

- Le deuxième exemple concernait un bain de décapage. L'objectif de la valorisation était la régénération du bain de décapage en continu. Le résultat de la session a dégagé 2 procédés adaptés à la situation étudiée parmi les 9 possibles.

Cet outil permet de **sélectionner rapidement** et **efficacement** les procédés applicables en prenant en compte tous les paramètres de décision en reprenant le **raisonnement humain**. Il permet de **réduire au maximum l'éventail des solutions** afin de **mieux orienter** les recherches.

Ce logiciel n'a **pas pour but de remplacer les experts** mais plutôt **d'accompagner les professionnels** du traitement de surface dans la recherche de solution effectivement applicables. Les résultats d'une session permettent d'orienter leurs recherches en leur donnant des **indications rapide, précises et fiables et à faible coût**.

CONCLUSIONS : Choix des procédés de valorisation

Nous avons choisi de nous intéresser, dans la troisième partie de cette thèse, au **choix des procédés de valorisation** des effluents issus des ateliers de traitement de surface. Cette partie s'intègre dans la mise en place des **technologies propres**.

Nous avons mis en évidence que les caractéristiques des bains et des procédés tiennent la place prépondérante dans le processus de choix. Ils permettent de définir les objectifs de valorisation et orientent le choix vers les procédés de valorisation applicables à l'effluent à traiter.

La démarche que nous avons établie, à partir des **connaissances et des règles de gestion dictées par des experts**, permet une **approche progressive et méthodique** des solutions de valorisation, elle se divise ainsi :

- Le **diagnostic** de l'atelier : cette phase permet de définir l'état des lieux de l'atelier par bain et de se rendre compte des actions à mettre en œuvre.
- La définition des **objectifs** des industriels : cette étape se base essentiellement sur le résultat de l'enquête sur site et sur les contraintes réglementaires de l'atelier.
- La **présélection** des procédés de valorisation : elle est activée par les objectifs de l'utilisateur, le type de bain, la fonction de traitement. Dans les opérations de dégraissage, la propriété relargante ou dispersante et la différence de densité entre les deux phases du bain sont pris en compte dans cette étape. Elle permet de réduire le nombre de procédés à prendre en considération dans la sélection à partir des paramètres d'utilisation.
- La **sélection** des **procédés** de valorisation effectivement **applicables** : cette phase permet d'affiner la sélection des procédés en prenant en compte les paramètres limitant leur utilisation (pH, température, débit, espèces chimiques, concentration, etc.). L'adéquation des paramètres d'utilisation avec les caractéristiques de l'effluent. Nous avons défini un critère d'applicabilité des techniques (la pertinence) qui permet de classer par ordre d'efficacité les procédés de valorisation.

Afin d'aboutir à la solution de valorisation composée des procédés applicables, la méthode nécessite l'application du même raisonnement pour chaque procédé; le redondance des étapes est alors inévitable. Afin d'éviter de répéter plusieurs fois le même scénario, de gérer les

informations fidèlement au raisonnement des experts et d'évaluer rapidement les résultats, nous avons développé, à l'aide du système expert Sherlock, le logiciel 3R-ETS. Grâce à son interface ergonomique et à sa simplicité d'utilisation, cet outil peut rapidement donner la solution de valorisation (composée des procédés de valorisation applicables) la plus adaptée en donnant à l'utilisateur la liberté de choisir lui-même les procédés concordant avec ses critères économiques, de personnel et spatiaux. Cet outil n'a pas pour objectif de remplacer les experts mais a pour vocation d'aider les industriels dans leur quête d'information en leur facilitant l'accès aux résultats.

Conclusion et perspectives

Conclusions et perspectives

Le traitement des eaux est devenu, ces dernières années, une part essentielle des investissements des industriels pour la protection de l'environnement. Les actions envisagées pour l'amélioration des performances industrielles passent par la mise en place des technologies propres permettant l'utilisation la plus rationnelle possible des matières premières et de l'énergie et la minimisation des rejets polluants en vue de réduire l'impact environnemental, pour un coût économiquement acceptable [Roman 99].

Dans un environnement industriel global, les technologies propres peuvent être appliquées suivant trois notions que nous avons définies dans la première partie de ce mémoire :

- optimisation du procédé existant,
- substitution de technologies,
- modification du procédé,

Le choix du secteur d'activité, le traitement de surface, auquel nous nous sommes intéressés pour l'application des technologies propres se justifie par une grande consommation d'eau et de produits chimiques et la génération de grandes quantités d'effluents aqueux composés d'espèces chimiques souvent toxiques pour l'homme et l'environnement.

Afin de réduire d'une façon globale les problèmes liés à l'activité du traitement de surface, nous avons engagé, avec la collaboration de la société USF Astre, une étude de réduction à la source par l'introduction de technologie propre. Cette approche avait comme objectif principal l'optimisation de l'outil de production pour la réduction des rejets (quantité des effluents et concentration en espèces polluantes) et la valorisation des effluents dans le but d'effectuer éventuellement des gains économiques par récupération, régénération et recyclage des flux ou des matières premières, de se conformer à la demande réglementaire, de réduire les impacts environnementaux ou encore d'établir une meilleure image de marque.

Les ouvrages existants sur la réduction des rejets et les procédés de valorisation ne permettent pas de choisir rapidement et efficacement la meilleure voie d'accès à une technologie propre. En effet, d'une part, ils ne prennent pas en considération les caractéristiques des effluents et les objectifs des industriels et, d'autre part, il y a un manque certain de méthode et une trop

grande quantité d'informations non structurées. C'est dans l'optique de palier ces problèmes que nous avons développé deux méthodes de gestion de l'information et d'aide à la décision. Le couplage de ces méthodes avec des outils informatiques d'aide à la décision a permis de développer deux logiciels :

- LoRREATS (Logiciel de Réduction des Rejets en Eau des Ateliers de Traitement de Surface) : outil de diagnostic et d'aide à la minimisation des rejets.
- 3R-ETS (outil de Régénération, Recyclage et Récupération des Effluents des ateliers de Traitement de Surface) : système d'aide au choix des procédés de valorisation.

Les avantages de ces outils par rapport aux méthodes papier sont :

- la synthèse et l'archivage d'information,
- la convivialité de la recherche grâce à des interfaces graphiques ergonomiques,
- la rapidité d'exécution des tâches,
- la gestion des informations et des calculs,
- la non redondance ou répétitions des tâches,
- la recherche basée sur le raisonnement d'experts,
- l'utilisation possible par des non-experts,
- le gain économique (coûts des recherches),
- la mise à jour simplifiée des informations.

L'approche que nous avons eue concernant les rejets en eau fait ressortir un certain nombre de concepts importants sur lesquels se base la méthode de minimisation de la quantité d'effluents rejetée :

- le **diagnostic** de l'atelier
- le **facteur de dilution** : rapport entre la concentration dans le bain de traitement et celle dans le bain de rinçage,
- le **débit** des rinçages courants,
- l'**efficacité** des rinçages permet d'évaluer si le rinçage est optimal,
- le **rendement** des rinçages permet d'évaluer la quantité d'eau rejetée par rapport à la quantité d'eau effectivement nécessaire à un bon rinçage,
- la **compatibilité réglementaire**

L'adéquation optimale de tous ces paramètres conduit à une solution de réduction des rejets.

La méthode que nous avons développée permet donc :

- de faire un **diagnostic** de l'atelier,
- **d'optimiser** les rapports de dilution.
- **d'ajuster** les débits en permettant une efficacité et un rendement optima de chaque rinçage courant,
- de **modifier** la structure de l'atelier de traitement de surface suivant la volonté de l'utilisateur.

Notre deuxième approche vers les technologies propres concerne le choix des procédés de valorisation. Dans le contexte de la valorisation des rejets, l'aide à la décision s'est basée sur :

- le **diagnostic** du bain à étudier (paramètres physico-chimiques, etc.),
- les **objectifs** des industriels et des procédés (régénération, récupération ou recyclage),
- les **règles de gestion** basées sur **l'expertise** et prenant en compte les paramètres limitant l'utilisation des procédés (critères **décisionnels**),
- les paramètres **informatifs**.

Le développement de ces deux outils distincts, en partenariat avec un bureau d'étude, a permis de se baser sur les réalités actuelles du monde industriel. Bien que complémentaires, les deux logiciels ne sont pas destinés au même public.

LoRREATS est destiné à un public d'experts afin de leur apporter une aide dans la gestion des données et les calculs des bilans en eau ou de pollution. Cet outil nécessite, en effet, des connaissances en terme de rapport de dilution et de restructuration de chaîne de traitement de surface.

3R-ETS voit son application auprès de professionnels du traitement de surface ne possédant que de faibles connaissances des techniques de valorisation et désireux de connaître les meilleurs procédés de traitement de leurs effluents.

Les méthodes développées constituent une première étape vers l'implantation des technologies propres. Néanmoins les améliorations suivantes peuvent être envisagées :

- Pour l'outil LoRREATS :
- automatisation complète de la minimisation des rejets,

- prise en compte de l'incertitude sur les mesures faites lors de l'enquête sur site pour les différents diagnostics,
- Pour l'outil 3R-ETS :
 - intégration de nouvelles techniques de valorisation (actuellement seuls 9 procédés sont possibles),
 - intégration de nouveaux types de traitement pour le choix des procédés de valorisation. L'outil n'est actuellement capable de faire le choix que pour les bains de dégraissage et de décapage,
 - la prise en compte de tous les critères, aussi bien ceux décisionnels que ceux informatifs,
 - la création d'un module d'estimation des coûts et de la rentabilité de chaque procédé qui permettrait d'introduire le paramètre économique dans les critères de type décisionnel. Ceci supposerait la création d'un module de dimensionnement des procédés suivant la quantité d'effluent à traiter,
 - l'intégration de fiches techniques sur les procédés par des liens hypertextes,
 - établissement d'un programme de gestion global des flux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[agence 99] <http://www.eaufrance.fr>

[anred 88] **ANRED** (Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des déchets), Les déchets des industries du traitement de surface, 1988, 252p.

[Arden] **Arden T.V., de Dardel F.**, *Opérations Chimiques Unitaires, Echanges d'ions*, Extraits des cahiers techniques de l'ingénieur, ref. J 2 860, J 2861, J 2 862, J 2 +865, non datés.

[arrêté 85] Arrêté du 26 septembre 1985, Ateliers de traitement de surface, J.O. du 16 novembre 1985.

[arrêté 94] Arrêté du 18 février 1994, Modification de l'arrêté du 18 décembre 1992 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles, JO du 26 avril 1994

[arrêté 97] Arrêté du 15 mai 1997 relatif à la classification des déchets dangereux, J.O. n° 118 du 23 mai 1997.

[Bara 88] **Bara J.-C.**, *Traitement de surface, Environnement et compétitivité*, Editions Eyrolles, 1988, 193p

[Biraben 95] **Biraben J.M., Denoyelle L.**, L'ultrafiltration, Technologies propre et sobre, n°1 sept 95.

[Blasberg] **Blasberg**, Le traitement des eaux résiduaires des ateliers d'électrolyse, non daté, 32p.

[Boudene 93] **Boudene C.**, *Ces métaux lourds en question, Pollution Atmosphérique*, juillet/sept 1993, pp 56-62.

[Bourgois 99] **Bourgois J., Debray B., Laforest V.**, "Les traitements chimiques et physico-chimiques des déchets", Les Techniques de l'Ingénieur, Volume G, article 2070, soumis

[Boutin 96] **Boutin C., Emard C., Lalonde G., Lévesque A., Robitaille R., Rollin A.L., Thibeault I.**, *ISO 14000 Système de management environnemental*, Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Collection Formation continue, 1996, 255p.

[Breuil 85] **Breuil J.N.**, Ministère de l'environnement, *Cahiers techniques de la direction de la prévention des pollutions n°18, Traitement de surface et dépollution à la source*, Agence de bassin Loire-Bretagne, 1985, 112p.

[Carême 99] **Carême S.**, Techniques de rinçages + traitement des effluents = Rejet liquide nul, *Galvano-organo Traitement de surface*, avril 1999, n°693, pp 307-308.

[Castagna 99] **Castagna P., Gauduel R.**, Etude par simulation du fonctionnement dynamique d'une chaîne de traitement de surface, *3^{ème} Congrès International de Génie Industriel : l'intégration des ressources humaines et des technologies : le défi*, 25-28 mai 1999, Montréal, Canada, pp 1631-1639

[Catonné] **Catonné J.C.**, *Matériaux métalliques*, Techniques de l'ingénieur, tome M5, n° M1427, non daté, 2p.

[Catonné 93] **Catonné J.C.**, Traitement des effluents par voie électrochimique, *Galvano-organo – Traitement de surface*, dec 93, n° 641, pp 1073-1078.

[CCN 99] <http://www.scc.ca>

[CETIM 95] **CETIM**, *Traitement de surface - Techniques de réduction des déchets - Guide* - Edition du CETIM, 1995.

[Chambon 98] **Chambon F., Juarez D., Pacheco C.**, *Les métaux lourds dans l'eau*, Etude de cas 2^{ème} Année Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, avril 1998, 50p.

[Crittenden 95] **Crittenden B., Kolaczowski S.**, *Waste minimization a practical guide*, IchemE, 1995, 81p.

[Debray 96] **Debray B. et Bourgois J.**, "Base de données pour le traitement, le recyclage et la valorisation des effluents industriels", *Colloque Les nouvelles infrastructures urbaines à l'heure du développement durable*, Neuvièmes entretiens Jacques Cartier, 3 et 4 octobre 1996

[Debray 97] **Debray B.**, *Système d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux*, thèse sci. : INSA de Lyon-ENSM.SE, n° 97ISAL0058, 1997, 316p.

[décret 77] Décret n° 77-1133 du 21 septembre 1977. pris pour l'application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement.

[Degrémont 91] **Degrémont**, *Water treatment Handbook*, Lavoisier Publishing, 1991, 1459p.

[Delobel 82] **Delobel C., Adiba M.**, *Bases de données et systèmes relationnels*, Ed Dunod Informatique, 1982, 449p.

[Deruelle] **Deruelle J.**, *Préparation des surfaces*, Techniques de l'Ingénieur, tome M5, n° M1435, non daté, 4p.

[Dubrovin 87] **Dubrovin L.**, *Système d'aide à la décision : place aux progiciels intégrés*, *Industries et techniques*, n°784, juillet 1987.

[EDF 96] **EDF Industrie** *L'environnement dans les traitements et revêtements de surfaces. Techniques électriques de dépollution*, Editions EDF, 1996, 48p.

[EPA 82] **EPA (Environmental Protection Agency)**, *Development document for effluent limitations, Guidelines and standards for the metal finishing*, EPA 440/1-82/091b, august 1982

[EPA 89] **EPA (Environmental Protection Agency)**, *Guidelines for waste reduction and recycling*, EPA/742/B-89/100, July 1989.

[EPA 93] **EPA (Environmental Protection Agency)**, *Waste minimization for the metal finishing industry*, US EPA/SEDESOL Pollution prevention workgroup, may 1993, EPA/742/B-93/005, 49p.

[EPA 94] **EPA (Environmental Protection Agency)**, *Guide to Cleaner Technologies, Alternative metal finishes*, EPA/625/R-94/007, sept. 94, 60p.

[EPA 96] **EPA (Environmental Protection Agency)**, *International waste minimization, Approaches and policies to metal plating*, EPA 530-R-96-008, August 1996,

[Ermine 89] **Ermine J.L.**, *Systèmes experts, théorie et pratique*, Editions Lavoisier, 1989, 221p.

[Ermine 93] **Ermine J.L.**, *Génie Logiciel et génie cognitif pour les systèmes à base de connaissances*, Editions Lavoisier, Vol 1, 1993, 184p.

[Farreny 85] **Farreny H.**, *Les systèmes experts, principes et exemples, Techniques avancées de l'informatique*, Cepadues éditions, 1985, 254p.

[Feltin 92] **Feltin J.C., Bachot J., Le Roux O.**, L'apport de l'électrodialyse et de l'électro-électrodialyse dans les procédés industriels, *Revue générale de l'électricité*, n°3, 1992; pp 7-11.

[Flory 82] **Flory A.** *Base de données - Conception et réalisation*, Ed. Economica, 1982, 150p.

[Flory 96] **Flory A., Laforest F.**, *Les bases de données relationnelles*, Ed. Economica, 1996, 111p.

[Gaïda 83] **Gaïda B.**, *L'électroplastie en questions et réponses*, Editions Librairie de traitements de surface, 1983, 408p.

[Ganier 95] **Ganier M., Malosse R., Thomas R.**, *Guide des technologies propres et des filières de traitement des déchets, industries mécaniques*, Saint-Etienne, Editions CETIM, 1995, 394p.

[Gardarin 96] **Gardarin G.**, *Bases de données - Les systèmes et leurs langages*, Editions Eyrolles, 1996, 265p.

[Grange 91] **Grange D.**, Valorisation des produits électrolyseurs et techniques annexes, *Galvano-organo - Traitement de surface*, dec. 1991, n° 621, pp 1147-1153.

[Grange 93] **Grange D., Menjeaud C.**, Traitement des effluents industriels par les membranes, *L'eau, l'Industrie, les Nuisances*, n°162, mars 1993, pp 56-59.

[Grange 94] **Grange D.**, *Traitement de surface : gestion de l'eau en production*, Thème électrolyse, Stage Office Internationale de l'Eau, Limoges le 22 novembre 1994, 26p.

[Guillais 91] **Guillais J.C.**, Technologies propres assurance qualité, *Galvano-organo traitement de surface*, déc 1991, n°621, pp 1001-1003.

[Guillais 94] **Guillais J.C.**, Environnement et compétitivité des entreprises de traitement de surface au plan national et européen – contradiction ou complémentarité, *Galvano-organo traitement de surface*, avril 94, n° 645, pp338-340

[Guillais 95] **Guillais J.C.**, Les substitutions de technologies, Remplacement de technologies polluantes par des technologies moins ou non polluantes, *Journées d'informations organisées par le CETIM*, CETIM Senlis, les 4 et 5 décembre 1995.

[Hart 88] **Hart A.**, *Acquisition du savoir pour les systèmes experts*, Sciences cognitives, Editions Masson, 1988, 142p.

[Haveman 96] **Haveman M.**, *Competitive implications of environmental regulation: in the metal finishing industry*, U.S.EPA Cooperative Agreement CR824410-01, The management Institute for Environment & business, june 1996,27p.

[Hiott 87] **Hiott C.**, *La galvanotechnique, Pourquoi et comment?*; Editions Librairie de traitements de surface, 1987, 227p.

[Hirtz 97] **Hirtz R.**, *Techniques électriques - principes et fonctionnement*, Les techniques électriques en dépollution dans les traitements et revêtements de surface, 1997, pp11-16

[Jeanmonod 93] **Jeanmonod et Wiaux**, Electrolyseurs à membranes et à diaphragme. *Galvano-organo - Traitement de surface*, mai 93, n° 636, pp 541-548.

[Lacomme 98] **Lacomme P., Kaba Traoré M.**, Modélisation et simulation du système d'information des ateliers de traitement de surfaces : modèle générique orienté objet et approche multi-agents, *XVI° INFORSID*, Montpellier, 13-15 mai 1998, pp 131-145

[Lacourcelle 97] **Lacourcelle L.**, *Information à l'usage du concepteur*, Editions Librairie du traitement de surface, 1997, 294p.

[Lacourcelle2 97] **Lacourcelle L.**, *Traité de galvanoplastie*, Galva-conseils Editions, 1997, 569p.

[Laforest 98] **Laforest V., Grange D., Bourgois J.**, "Gestion de l'eau dans les ateliers de traitement de surface", *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, avril 1998, n°211, pp 46-49

[Laforest 99] **Laforest V., Debray B., Bourgois J.**, Méthode de réduction des rejets aqueux des ateliers de traitement de surface, *Déchets Sciences et Techniques*, n°13, 1^{er} trimestre 1999, pp 41-45

[Laigre 94] **Laigre JF.**, Réglementation, environnement relative au traitement de surface, *Surface*, avril 94, n°245, pp 31-38

[Larousse 1999] *Le Petit Larousse illustré 1999*. © Larousse, 1998

[Leclerc 91] **Leclerc O.**, Traitement de surface : Techniques électrolytiques de dépollution, *Les cahiers de l'ingénieurs*, n°40, 1991, pp2-7.

[Lefeuvre 87] **Lefeuvre S.**, *Enseignement de l'électrothermie : Procédés électriques de séparation*, Coll. Electra 1987558p.

[Lenfant 95] **Lenfant M.**, Amélioration de la floculation dans une station physico-chimique par électrofloculation, *Les technologies propres en traitement de surface*, CETIM Senlis, les 4 et 5 décembre 1995

[Lewatit 71] **Oehme Ch.**, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface", Lewatit, n°6, 1971, 18p.

[Lewatit 92] **Lewatit** "Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie", Editions Bayer, n°10, 1992, 20p.

[Lorthiois 90] **Lorthiois M., Richard G., Sutter B.**, *Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface*, CETIM, 1990, 156p.

[Loi 75] Loi du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et la récupération des matériaux, loi n° 75-633, J.O. du 16 juillet 1975.

[loi 76] Loi du 19 juillet 1976 relative à la législation des installations classées pour la protection de l'environnement, loi n°76-663, J.O. du 20 juillet 1976.

[loi 92] Loi du 13 juillet 1992 relatif à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux, loi n° 92-646, JO du 14 juillet 1992

[Loucks 95] **Loucks D.P.**, Developing and implementing decision support systems : a critique and a challenge, *Water resources bulletin*, Vol.31, N°4, august 1995, pp 571-582.

[Mabille 93] **Mabille R., Charpentier A., Rouvier B.**, Deshuilage des bains de traitement de surface par centrifugation, *Galvano-organo - Traitement de surface*, dec. 93, n° 641, pp 1087-1091.

[Maes 92] **Maes M.**, *Options déchets*, Editions Johanet, oct. 92, 621p.

[Maes 96] **Maes M.**, *Technologies propres et sobres - l'économie émergente*, Ed Pierre Johanet et ses fils, oct 96, 348p.

[Maystre 94] **Maystre L.Y. et al**, *Déchets urbains, nature et caractérisation*, Collection gérer l'environnement, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994, 219p.

[Ministère 98] **Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement**, Le "rejet zéro" en traitement de surface, mars 1998, 136p.

[Miranda 84] **Miranda S., Busta J.M.**, *L'art des bases de données 1- Introduction aux bases de données*, Editions Eyrolles, 1984, 227p.

[Morier 90] **Morier F.**, Les techniques de récupération des métaux intégrés aux procédés de traitement des effluents, *Surfaces*, 1990, n°212, pp7-14

[Muiras 95] **Muiras J.M., Sutter B.**, *Traitement de surface : techniques de réduction des déchets*, CETIM, 1995, 134p.

[Navarro] **Navarro A.**, *Gestion et traitement des déchets*, Techniques de l'ingénieur, traités Généralités et Construction, A 8 600 – C 4 260, non daté.

[Navarro 95] **Navarro A. et al.**, *Gestion des déchets*, Lamy Environnement - Les déchets, LAMY, Mise à jour d'octobre 1995, non paginé.

[Navarro 98] **Navarro A. et al.**, *Gestion des déchets*, Lamy Environnement - Les déchets, LAMY, Mise à jour de janvier 1998, non paginé.

[Novelect 93] **Novelect**, *Les applications innovantes des techniques membranaires dans l'industrie*, Editions EDF, 1993, 60p.

[Pecqueur 92] **Pecqueur M.**, *Bilan et perspectives des activités industrielles liées à la protection de l'environnement en France : Rapport présenté (au) Conseil économique et social, séances des 11 et 12 Février 1992*, Paris : Direction des Journaux Officiels , 1992 . - 166 p.

[Personne 98] **Personne M.**, *Contribution à la méthodologie d'intégration de l'environnement dans les PME-PMI : Evaluation des performances environnementales*, Thèse sci. : INSA de Lyon-ENSM.SE, 16 janvier 1998, 294p.

[Pignet 90] **Pignet C., Pelouin C.**, *Etat de la technique dans l'industrie du traitement de surface dans le bassin Rhin-Meuse*, Synthèse bibliographique, Agence de l'Eau Rhin Meuse, 1990, 47p

[Quinchaud 95] **Quinchaud M.**, L'électrodialyse en fonctionnement sur une chaîne de traitement de surface, Les technologies propres en traitement de surface, *Journées d'information organisées par le CETIM sous le patronage d'Ecomeca, du SATS et du SITS, CETIM Senlis*, les 4 et 5 décembre 1995.

[Rezzi 88] **Rezzi J.F.**, Traitement des eaux résiduaires, *Galvano-Organo - Traitement de surface*, dec. 1988, n°591, pp 921-923

[Robitaille 91] **Robitaille R., Fiorito G., Sanchez G., Ducasse R.**, *Atelier sur les besoins et priorités en développement technologique environnemental dans le secteur des traitements de surface*, Rapport d'atelier, 5 décembre 1991, 46p.

[Roman 99] **Roman J.**, "Les technologies Propres : transformer la contrainte environnementale en atout industriel", *Les Meilleures techniques disponibles dans le domaine de l'eau*, Colloque organisé par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, Pollutec 99, jeudi 23 septembre 1999.

[Sartore 92] **Sartore H.**, *Techniques de valorisation et récupération de déchets*, oct.92, pas de pagination.

[SATS] **SATS**, *Rapport Les actions - Les Métiers*, non daté, non paginé.

[Service 88] *Nature des déchets produits et des filières d'élimination*, Secrétariat d'Etat auprès du Premier Ministre chargé de l'environnement. Direction de l'eau et de la prévention des pollutions et des risques, Service de l'environnement industriel, dec. 1988, 42p.

[SITS 98] **Rigaud J., Girard L-M.**, *Traitement de surfaces, Epuration des eaux*, Editions SITS, 1998, 287p

[Smith 91] **Smith R. and Petela E.**, Waste minimization in the process industries. Part1: The problem, *The Chemical Engineer*, 31 October 1991, pp 24-25.

[Sulle 93] **Sulle C., Guenard J., Bruneau S., Leclerc O., Petit L.**, L'énergie électrique au bénéfice de l'environnement, *La technique moderne*, n° 5-6-7, 1993, pp 31-40.

[Surface 93] Optimiser la prise en compte de l'environnement dans les procédés de traitement de surface, *Surfaces*, juin-juillet 93, n°239, pp 24-30.

[Sutter 95] **Sutter**, Traitements et revêtements, *CETIM-Informations*, fev. 95, n°142, pp29-35

[Szafnicki 98] **Szafnicki K.**, Real-time supervision of industrial waste-water treatment plants applied to the surface treatment industries, *Water Ressources*, Vol 32, N° 8, 1998, pp 2480-2490.

[Vial 92] **Vial**, *New membrane plants for watertreatment. Technologies innovantes en épuration des eaux*, Editions Lavoisier Technologies et documentation Paris, Toulouse 1992, vol.6.

[Weiner 75] **Weiner R.**, *Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux*. Editions Eyrolles, 1975, 439p.

Annexes

Annexe I.A : Les procédés propres de valorisation

I - Les techniques électrolytiques

I.1 L'électrolyse

Dans le secteur du traitement de surface, l'électrolyse est bien connue pour les procédés de l'électroplacage. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative) (Figure I.1.1).

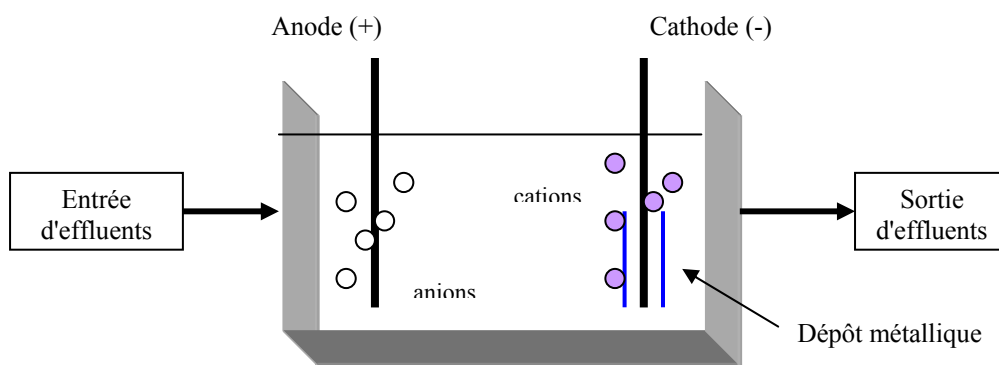
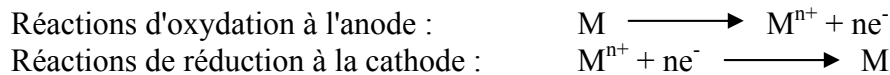


Figure I.1.1 : Schéma d'une électrolyse simple

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydo-réduction suivantes :

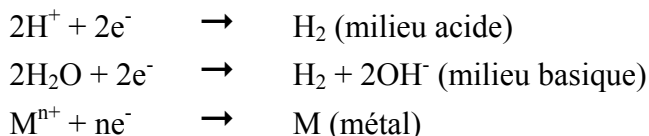


Pour les opérations de placage électrolytique, l'objet à plaquer est utilisé comme cathode qui attire les ions métalliques de la solution (électrolyte) dans laquelle il est plongé [EPA 96].

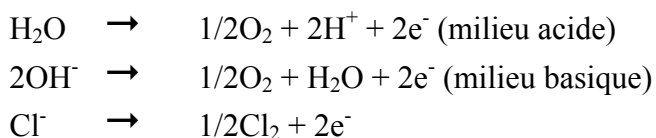
L'utilisation de l'électrolyse en tant que procédé propre de valorisation est assez courante. Elle permet la réduction ou l'oxydation d'espèces chimiques. Pour cela, un courant passe à travers la cathode et l'anode insoluble. La cathode, souvent composée d'acier inoxydable ou de fibre de carbone, est recouverte du métal (contenu initialement dans l'électrolyte) qui se dépose par réduction. A l'anode, on observe la destruction des anions par oxydation [EPA 89].

Les réactions pouvant intervenir en traitement de surface sont du type [SITS 98] :

A la cathode : réduction de l'eau et de certains cations métalliques et formation d'un dépôt de métal sur la cathode.



A l'anode : oxydation de l'eau et de certains anions.



Une fois le métal déposé sur la cathode, celui-ci peut être récupéré soit pour être vendu soit pour être utilisé en tant qu'anode soluble, source de métal, dans une opération de dépôts électrolytiques.

Domaines d'utilisation [Leclerc 91] [Catonné 93] [EPA 82] :

- la récupération des métaux précieux tels que l'or, l'argent et le platine pour lesquels la rentabilité économique est assurée.
- la récupération de certains métaux lourds tels que le cadmium, le chrome, le plomb, le zinc, le nickel ou le cuivre. Pour ces derniers, l'intérêt est plus écologique qu'économique
- la destruction des cyanures par oxydation en cyanates moins toxiques. L'oxydation peut se faire soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un composé capable de réagir sur l'effluent.
- La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent par l'intermédiaire des ions ferriques en milieu acide.

Le taux de récupération des métaux est dépendant de la concentration en ions métalliques de l'électrolyte à électrolyser. Le rendement théorique maximal du dépôt est gouverné par la loi de Faraday et a une fourchette allant de 1,19g/Ah pour le cuivre à 7,35g/Ah pour l'or. L'influence de la concentration est telle que pour une concentration inférieure à 100 mg/l, le taux de placage est, dans la plupart des cas, inférieur à 10% du maximum théorique [EPA 96]. L'électrolyse est alors généralement utilisée sur des bains concentrés (bains de dépôts et bains de rinçages statiques) (Figure I.1.2). De plus, elle peut être utilisée pour la récupération des métaux des eaux de régénération des résines échangeuses d'ions.

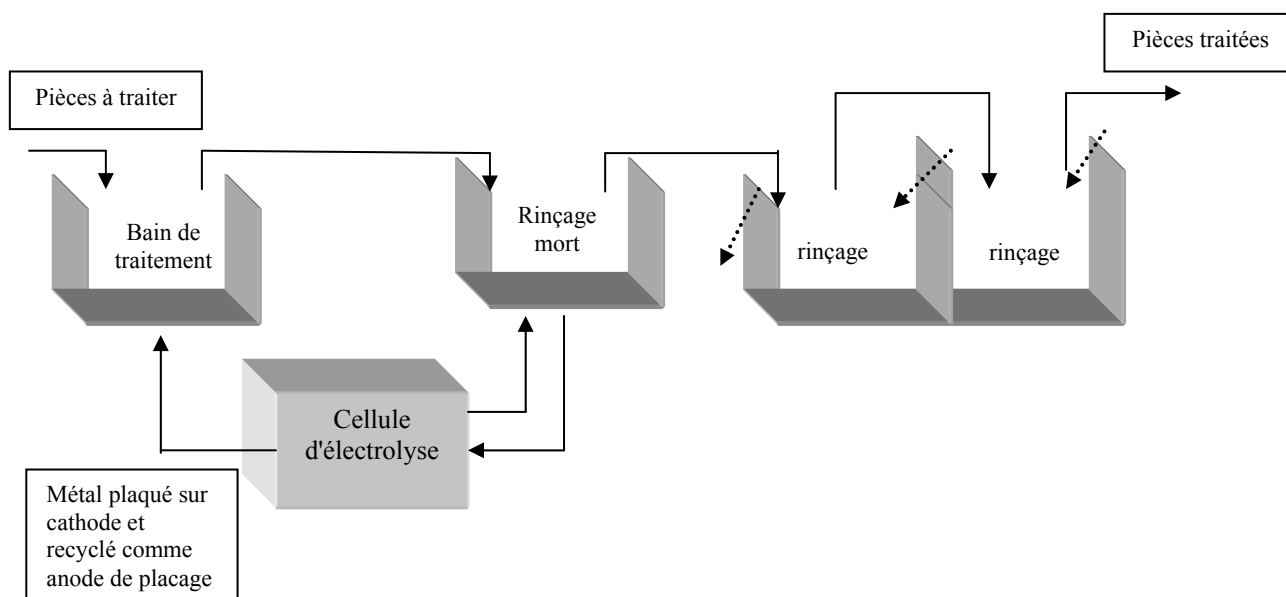


Figure I.1.2 : Place de la cellule d'électrolyse dans une chaîne de traitement

L'électrolyse utilisée comme procédé propre de valorisation permet donc de récupérer la plupart des métaux dissous dans l'électrolyte. Elle a donc pour avantage de réduire la quantité d'eaux usées arrivant en station d'épuration et donc de diminuer les boues générées par le traitement physico-chimique. Les différents avantages et inconvénients de la technique sont regroupés dans le tableau I.1.1.

Tableau I.1.1 Avantages et inconvénients de l'électrolyse simple

Avantages	Inconvénients
• extraction de métaux dissous • coût d'exploitation faible • peu consommatrice d'énergie • permet de soulager la station de détoxification physico-chimique • permet de réduire la quantité de réactifs de précipitation de la station physico-chimique • permet de réduire le volume de boues formé	• le flux hors métal n'est pas changé (présence de sels) • surveillance nécessaire de la concentration du bain • remplacement périodique des cathodes • la concentration en métaux doit être supérieure à 0,1 g/l

I.2 L'électroflottation – l'électrocoagulation- l'électrofloculation

L'électrocoagulation et l'électrofloculation sont deux techniques comparables. Elles consistent à coaguler ou floculer les polluants grâce à une électrolyse à anode métallique consommable en aluminium ou en fer (Figure I.2.1) [SITS 98].

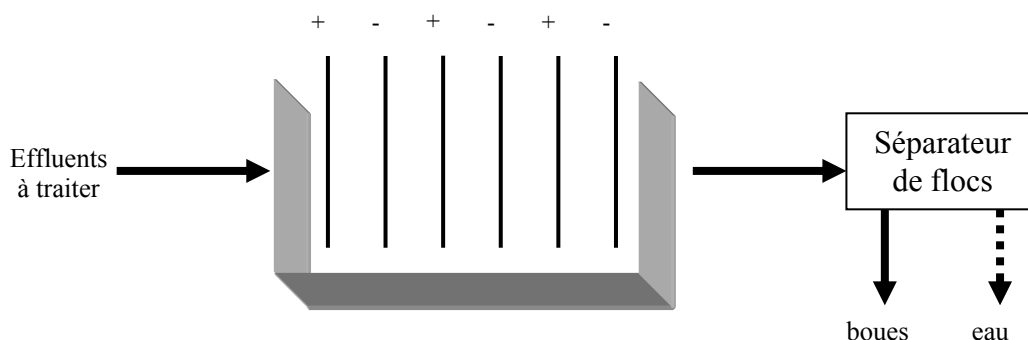
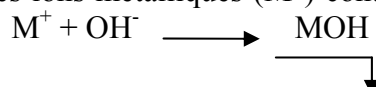


Figure I.2.1 Schéma d'un électrocoagulateur

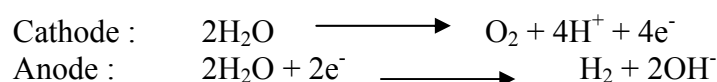
L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode. Les ions métalliques libérés à l'anode se combinent avec les ions hydroxydes OH^- libérés par l'électrolyse de l'eau et génèrent des hydroxydes métalliques selon les réactions suivantes :



Les hydroxydes formés sont favorables à la formation de flocs. De plus, les groupements hydroxydes OH^- libérés à la cathode permettent la formation d'hydroxydes métalliques (MOH) avec les ions métalliques (M^+) contenus dans la solution à traiter selon la réaction suivante :



Si le système n'est pas complété par une technique de flottation, les flocs sont, suivant leur densité, soient récupérés à la surface par racleage soit décantés. Dans le cas où le système d'électrocoagulation ou d'électrofloculation est couplé à un système d'électroflottation, les microbulles d'oxygène ou d'hydrogène formées à l'anode et à la cathode, suivant les réactions énoncées plus bas, permettent de faire remonter à la surface les matières en suspension, les hydrocarbures et les colloïdes. Ce qui permet une clarification totale des solutions [Lenfant 95].



Domaine d'utilisation [EDF 96][Hirtz 97] :

- élimination des métaux lourds (chrome hexavalent, nickel, cuivre, zinc, étain, plomb, cadmium),
- élimination des matières en suspension et des colloïdes,
- élimination des hydrocarbures,
- élimination des colorants et des pigments.

En traitement de surface, cette techniques peut être utilisées sur les eaux de rinçage après dégraissage (cassage d'émulsion) ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques (électrozincage, électrocuivrage, etc.).

Les avantages et inconvénients de la méthode sont capitalisés dans le tableau I.2.1 [Hirtz 97][EDF 96][SITS 98].

Tableau I.2.1 : Avantages et inconvénients de l'électroflottation-électrocoagulation

Avantages	Inconvénients
• Réduction des métaux résiduels • Réduction des MES • Réduction notable de la DCO • Peut être mis en complément ou en substitution d'une partie de la station de détoxification • Réduction du volume de boues produite car le traitement ne nécessite pas l'utilisation de chaux, • La déchromatation se fait directement dans la cuve du réacteur Réduction des phosphates • Oxydation des nitrites, des sulfures et des sulfites, • Coûts de fonctionnement souvent plus faibles que ceux d'une station classique qui nécessite l'ajout périodique de réactifs.	• L'effluent doit avoir une conductivité suffisante, • L'effluent doit avoir une valeur de pH comprise entre 6 et 8 • L'effluent doit être exempt de grosses particules (prétraitement préalable nécessaire) • La température de l'effluent doit être inférieure à 50°C afin de ne pas éclater les microbulles, • L'effluent doit être exempt de cyanures (décyanuration préalable nécessaire).

II - Les techniques électromembranaires ou électrolyse avec séparation

Il existe trois catégories de procédés électrolytiques à membranes :

- l'électrodialyse qui est composée de membranes sélectives et n'utilise les électrodes qui pour faire migrer les ions,
- l'électrolyse compartimentée qui exploite les réactions d'oxydo-réduction aux électrodes et est composée d'une membrane non sélectives,
- l'électro-électrodialyse qui est composée de membranes sélectives et exploitent les réactions d'oxydo-réduction aux électrodes

II.1 L'électrodialyse

Le principe de l'électrodialyse se base sur la séparation ionique à l'aide de membranes échangeuses d'ions semi-perméables sous l'influence d'un champ électrique. Les membranes sélectives sont de deux types :

- membranes anioniques : perméables aux anions et imperméables aux cations
- membranes cationiques : perméables aux cations et imperméables aux anions

L'électrodialyseur placé entre le bain de dépôt et le rinçage statique associé est alimenté par ces derniers (Figure II.1.1). Dans un compartiment circule la solution à appauvrir (le rinçage) et, dans l'autre, la solution à enrichir (le bain de dépôt). Sous l'effet du champ électrique (principe de l'électrophorèse), les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode à

travers les membranes semi-perméables. Il en résulte alors un effet de concentration et de dilution dans des compartiments adjacents (Figure II.1.2) [Feltin 92].

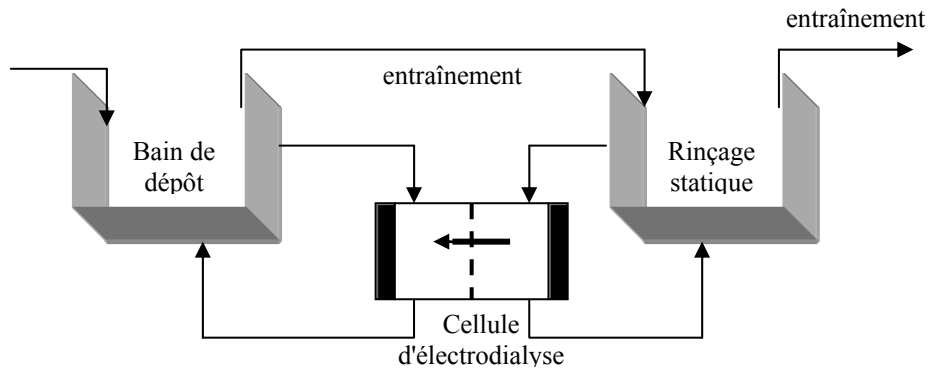


Figure II.1.1 : Emplacement de l'électrodialyse dans une chaîne de traitement de surface

Domaines d'utilisation [Quinchaud 95][Leclerc 91][Robitaille 91] :

L'électrodialyse peut être utilisée sur les bains de cuivre en milieu cyanuré, d'argent en milieu cyanuré, de nickel, de fer, de zinc et pour la purification des solutions d'or.

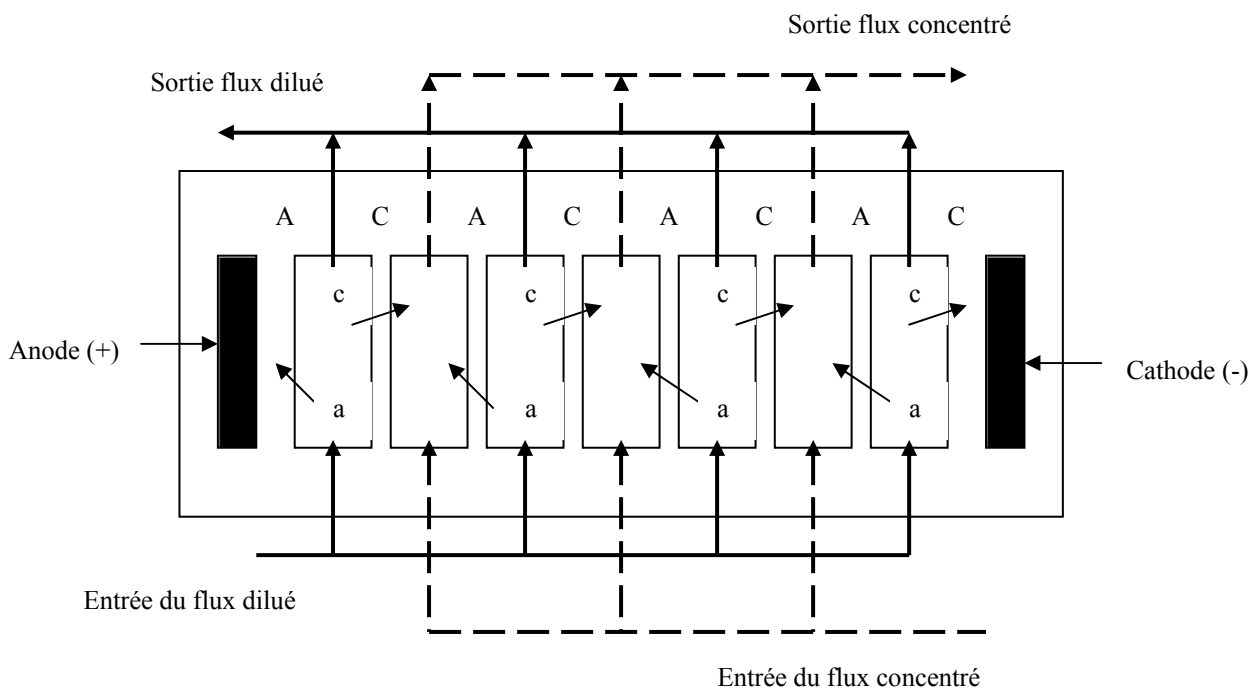


Figure II.1.2 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur
*A : membrane échangeuse d'anions, C : membrane échangeuse de cations
 a : anions, c : cations*

Les avantages et les inconvénients de la méthode sont regroupés dans le tableau II.1.1 [Quinchaud 95][Loire 85][EPA 89][ANRED 88] :

Tableau II.1.1 : Avantages et inconvénients de l'électrodialyse

Avantages	Inconvénients
• recyclage immédiat des matières récupérées • limitation du nombre de rinçage • diminution de la consommation en eau • amélioration de la qualité des traitements • meilleur respect de la réglementation des eaux de rejet • concentration des solutions • bien adaptée à la récupération des électrolytes chauds qui présente une évaporation naturelle • diminution des débits de rinçage • économie sur le traitement anti-pollution des rinçages • rendement de 95 à 97%	• procédé non sélectif • membranes sensibles aux variations de débits, aux MES • préfiltration nécessaire pour enlever les particules solides et les huiles ou graisses qui pourraient colmater la membrane • coûts d'investissement élevés • concentration des produits parasites • mise en place impérative d'un rinçage statique

II.2 L'électrolyse compartimentée

L'électrolyse compartimentée est composée d'une anode et d'une cathode, séparées par une membrane non sélective (Figure II.2.1). Cette technique utilise les réactions d'oxydoréduction dans les buts suivants :

- récupération sélective d'un métal,
- récupération d'un métal dont la déposition en électrolyse classique est difficile,
- épuration des bains.

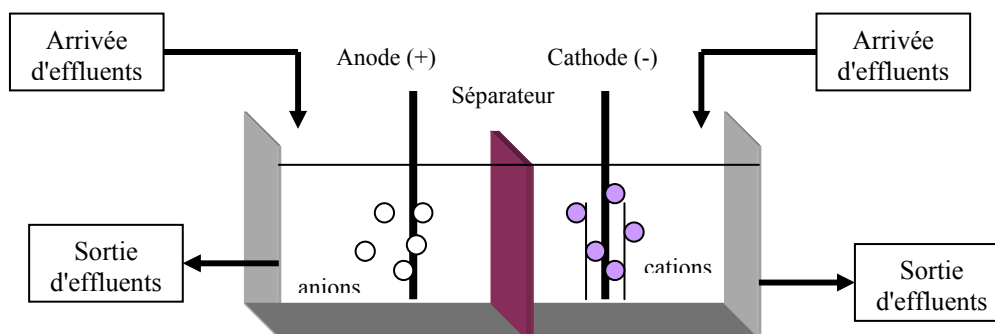


Figure II.2.1 : Schéma d'un électrolyseur compartimenté

L'avantage majeur de cette technique est la réduction de la quantité de boues produite par la station de traitement physico-chimique en fin de chaîne de production [SITS 98].

II.3 L'électro-électrodialyse

L'électro-électrodialyse couple les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse en intercalant une membrane échangeuse d'ions entre deux électrodes. Elle permet d'associer les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et le transfert inversible des ions aux travers des membranes semi-perméables (membranes anioniques ou cationiques). Si cette technique permet de concentrer les solutions, elle permet aussi d'éliminer ou de générer certains produits [Sulle 93]. L'utilisation la plus courant est la production de chlore ou de soude; elle peut aussi être utilisée pour la destruction des cyanures.

L'application actuellement la plus répandue est la régénération de l'acide chromique par oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent à l'anode et la réduction du chrome VI en chrome III à la cathode. Les différentes espèces seront respectivement introduites dans les bains de traitement et de rinçage mort suivant le bain de traitement (Figure II.3.1) [ANRED 88].

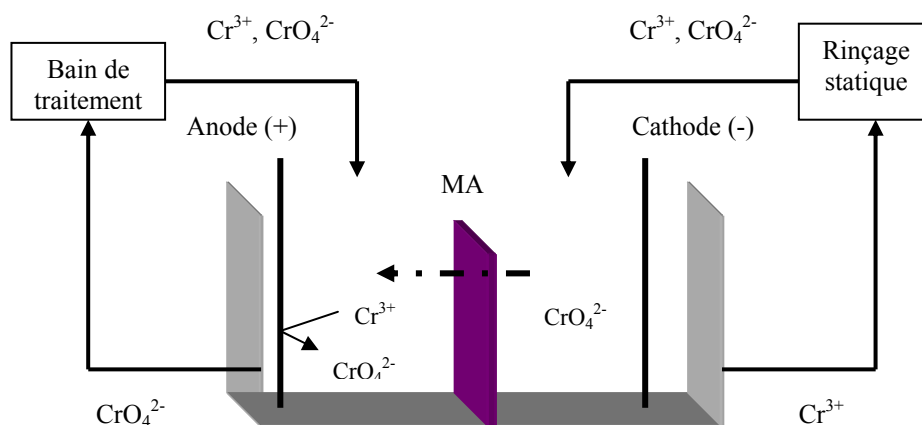


Figure II.3.1 : Schéma de l'électro-électrodialyseur dans le cas de la régénération du chrome VI

Les avantages et les inconvénients de cette technique sont regroupés dans le tableau II.3.1.

Tableau II.3.1 : Avantages et inconvénients de l'électro-électrodialyse

Avantages	inconvénients
• sous-produits réutilisables en atelier • diminution du volume de rinçage • élimination des produits parasites	• coûts d'investissement élevés • mise en place impérative d'un rinçage statique • seuil minimal de la concentration ionique : 0,1 eq/l • colmatage possible des membrane

III – Les techniques membranaires

Les techniques membranaires regroupent 2 grandes familles : les techniques de filtration (ultrafiltration, microfiltration et nanofiltration) et l'osmose inverse. Leurs actions diffèrent suivant la taille des pores constituants des membranes (Figure III.1) [Novelect 93].

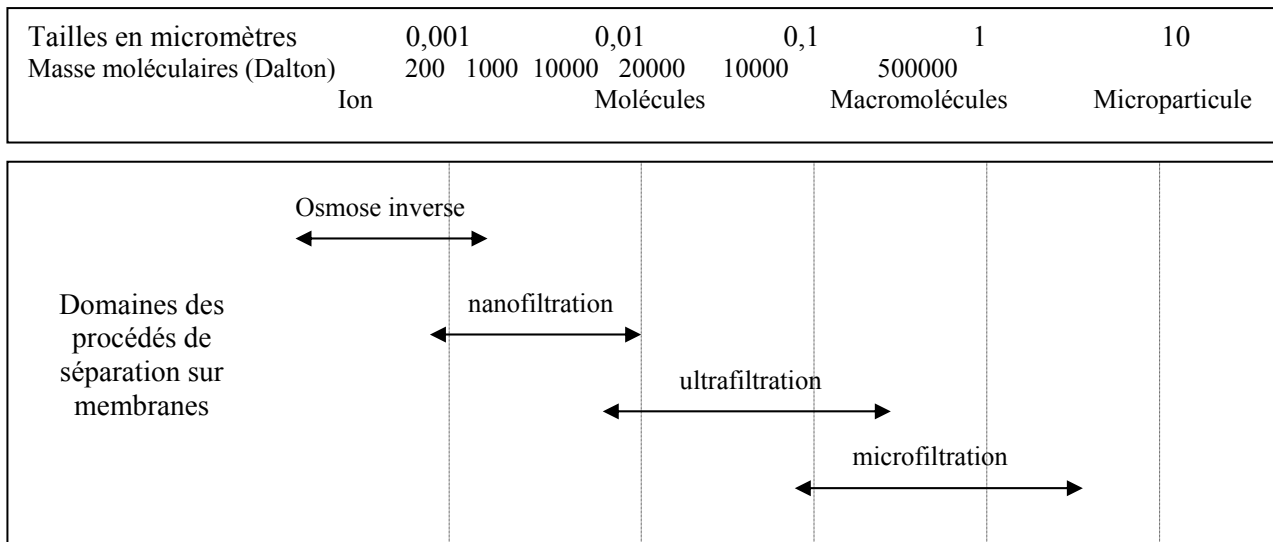


Figure III.1 : Domaine d'applications des procédés membranaires

III.1 Les techniques de filtration

Les techniques de filtration membranaires sont des techniques de séparation à l'aide de membranes non échangeuses. La séparation repose sur les propriétés de rétention sélective vis à vis des molécules du fluide à traiter. Les membranes agissent comme des tamis dont la taille des pores caractérise leur seuil de coupure.

Le mode d'action de la filtration repose sur deux principes (Figure III.1.2)[Grange 93]:

La **filtration frontale** (filtration conventionnelle) : La solution arrive perpendiculairement à la membrane. Cette technique favorise l'accumulation de molécule au niveau de la membrane et donc son colmatage.

La **filtration tangentielle** : La solution arrive parallèlement à la membrane. Le colmatage est presque réduit à néant car la solution circule tangentiellement à la membrane.

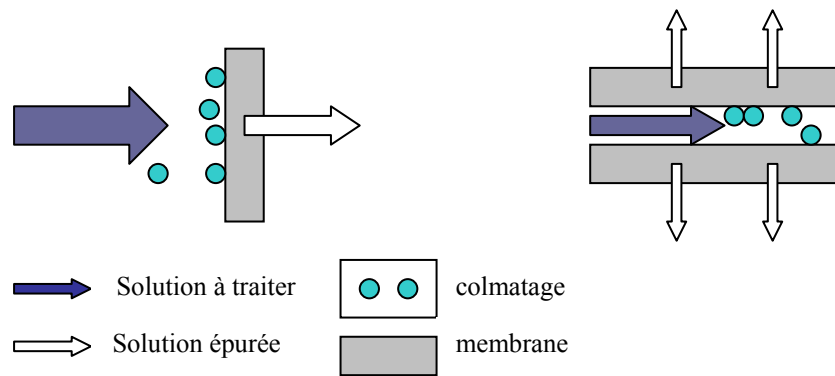


Figure II.1.1 : Principe de fonctionnement des filtrations frontales et tangentielles

Il existe deux types de membranes, les membranes organiques et les membranes minérales qui se distinguent par leurs paramètres d'utilisation.

La technique la plus utilisée en traitement de surface est l'ultrafiltration (pression plus faible et débit plus élevé). Les applications de cette technique sont :

- la régénération de bains de lavage et de dégraissage,
- la récupération des solvants et des lessives dans les bains de dégraissage

Les avantages et les inconvénients des techniques membranaires de filtration sont récapitulés dans le tableau III.1.1[EDF 96].

Tableau III.1.1 : Avantages et inconvénients des techniques de filtration

Avantages	Inconvénients
• augmentation de la durée de vie des bains de dégraissage, • maintien de la qualité du bain de dégraissage, • réduction du volume des rejets produits et économie sur les consommables, • retour sur investissement pouvant être inférieur à un an	• coûts d'investissement importants • fréquence de remplacement des membranes

III.2 L'osmose inverse

L'osmose inverse, constituée de deux compartiments séparés par une membrane uniquement perméable à l'eau, a un seuil de coupure très faible (< 1000 Daltons). Elle se base sur le phénomène d'osmose. Un compartiment est rempli d'eau à traiter (à concentrer) et l'autre d'eau pure.

Le principe de l'osmose inverse est d'appliquer une pression p supérieure à la pression osmotique Π dans le compartiment à concentrer (Figure III.2.1). Ce procédé permet d'obtenir une eau désionisée à partir d'une solution saline [Lefeuvre 87].

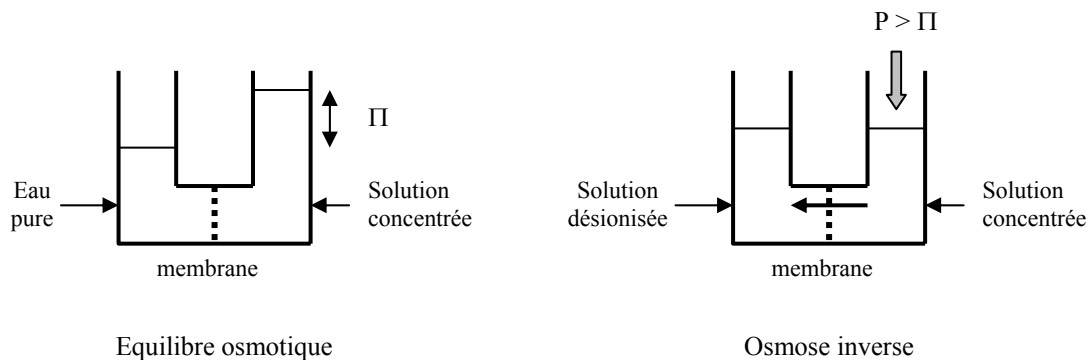


Figure III.2.1 : Principe de l'osmose et de l'osmose inverse

La principale application de l'osmose inverse est la déminéralisation des eaux. Elle est aussi utilisée pour régénérer les bains de traitement par concentration des bains de rinçage statique associés.

Le tableau III.2.1 donne les avantages et inconvénients de l'osmose inverse [ANRED 88].

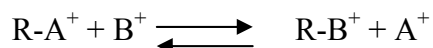
Tableau III.2.1 : Avantages et inconvénients de l'osmose inverse

Avantages	Inconvénients
• pas de dégradation de produits chimiques • facile d'exploitation • sous-produits réutilisable en atelier	• coût d'exploitation élevé • détérioration et colmatage des membranes

IV – Les procédés d'échanges

IV.1 Les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (ex : cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [Arden]. Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : avec R le squelette de la résine



Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

Les échangeurs d'ions actuels sont essentiellement à base de polystyrène ou de polyacrylate réticulés se présentant sous forme de billes de diamètre de 0,3 à 1,2 mm [Lewatit 92].

Les échangeurs d'ions (Figure IV.1.1) sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau, d'eaux résiduelles et autres solutions aqueuses [Lewatit 71].

Classification des échangeurs d'ions [Lewatit 71] :

- Echangeurs de cations: 1) faiblement acides (centres actifs : groupes carboxyliques) ont une préférence pour les cations à valence élevée et ont une très faible affinité pour les ions alcalins monovalents, 2) fortement acides (centres actifs : groupe sulfonique) qui fixent tout,
- Echangeurs d'anions: 1) faiblement basiques fixent de préférence tous les anions dits forts (chlorure, sulfates, nitrates, chromates...) mais ne fixent pas les borates, silicates, cyanures, acétates, 2) fortement basique (Tableaux IV.1.1).

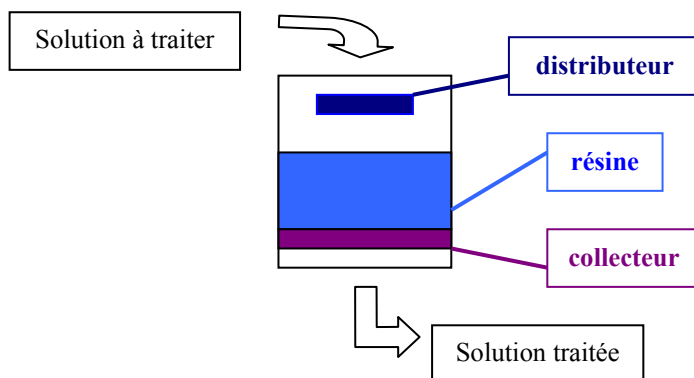


Figure IV.1.1 : colonne échangeuse d'ions

Tableaux IV.1.1 : Caractéristiques des différents types de résines

Résines cationiques	Groupe actif échangeur	Réactifs de régénération	Domaine de pH de travail	Capacité d'échange (ég.g/l de résine)		Sous forme H ⁺ fixe
				Gel	Macroporeux	
Fortement acides	-SO ₃ -H (groupes sulfoniques)	HCl ou H ₂ SO ₄ excès : 1 à 2 fois la quantité stœchiométrique	1 – 13	1,4 – 2,2	1,7 – 1,9	Tous les cations de métaux lourds. (ex : Na ⁺ , Cu ²⁺)
Faiblement acides	-COO-H (groupes carboxyliques)	HCl ou H ₂ SO ₄ pas d'excès	4 – 13	3,5 – 4,2	2,7 – 4,8	Préférence pour les cations valences multiples

	Groupe actif échangeur	Réactifs de régénération	Domaine de pH de travail	Sélectivité
Résines chélatentes	R-EDTA-Na	HCl ou H ₂ SO ₄ Dose d'acide supérieure à la dose stœchiométrique		Haut degré de sélectivité pour les cations métalliques issus des métaux lourds

Résines anioniques	Groupe actif échangeur	Réactifs de régénération	Domaine de pH de travail	Capacité d'échange (ég.g/l de résine)		Sous forme OH ⁻ fixe
Fortement basiques	-N(CH ₃) ₃ ⁺ (groupes ammonium quaternaire)	Lessive de soude excès : 1 à 2 fois quantité stœchiométrique	1 – 12	1,2 – 1,4 (type I) 1,3 – 1,5 (type II)	1,0 – 1,1 (type I) 1,1 – 1,2 (type II)	Tous les anions d'acides faibles (HCO ₃ ⁻ , HSiO ₃ ⁻ , H ₂ BO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻) et forts
Faiblement basiques	N (amines tertiaires)	Lessive de soude excès : 0,5 fois quantité stœchiométrique	1 – 4	1,4 – 2	1,2 – 1,5	Préférence pour les anions d'acides forts (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CN ⁻ complexé)

L'étape de saturation :

Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques, c'est-à-dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions (dans la résine d'une part et dans la solution d'autre part) atteignent certaines proportions précises. Au cours de la phase dite de saturation ou d'épuisement, la solution à traiter établit un équilibre ionique avec la première couche de résine qu'elle rencontre. Cette zone d'équilibre se déplace progressivement vers la sortie de la colonne. Cette saturation progressive, fonction de la salinité de la solution et du débit, finit par atteindre l'extrémité de la colonne. La capacité d'échange de la résine est alors nulle. On dit que la résine est saturée ou épuisée. L'épuisement est en fait stoppé lorsque la concentration résiduelle ou fuite ionique, souvent mesurée par la conductivité électrique de l'eau, atteint un seuil imposé par l'utilisation ultérieure de la solution [Lewatit 1992].

La régénération :

Afin qu'il puisse être réutilisé pour un nouveau cycle, il convient de remettre l'échangeur d'ions sous forme ionique originelle : c'est la séquence de régénération. Celle-ci consiste à faire rétrocéder les réactions d'équilibre chimique en apportant une concentration très importante de l'ion qui sera échangé au cycle suivant (Na^+ , H^+ , OH^- , Cl^-).

On utilise pour ce faire un produit chimique porteur de cet ion et le moins cher possible (appelé régénérant ou réactif de régénération : le chlorure de sodium pour Na^+ ou Cl^- , un acide minéral pour H^+ , la soude caustique pour OH^-). Les sels formés par la réaction d'échange d'ions en retour et l'excès de régénérant, sont ensuite éliminés par lavage à l'eau. Ils constituent le régénérat ou l'éluat. [Lewatit 1992]

Tableau VI.1.2 : Avantages et inconvénients des résines échangeuses d'ions

Type de résine	Avantages	Inconvénients
Résines cationiques fortement acide	- Convient pour tous les types d'eau - Elimination complète des cations - Capacité variable - bonne stabilité physique, - bonne stabilité à l'oxydation, - coût initial faible	- efficacité de fonctionnement
Résines cationiques faiblement acide	- Très grande capacité, - Très grande efficacité de fonctionnement	- Elimination partielle des cations, - Utilisable seulement avec des eaux spécifiques, - Capacité de fonctionnement fixe, - Faible stabilité physique, - Coût initial élevé, - cinétiques faibles.
Résines anioniques fortement basique	- Elimination complète des anions (incluant la silice et CO_2), - Coût initial faible, - Efficacité et qualité variables, - Cinétiques excellentes, - Rinçages court.	- Résistance faible aux polluants organiques, - Vie limitée, - Instable thermodynamiquement,
Résines anioniques faiblement basiques	- Grande capacité d'élimination, - Grande efficacité de régénération, - Excellente résistance aux polluants organiques, - Bonne stabilité thermique, - Bonne stabilité à l'oxydation, - Peut-être régénérée avec : * excès de soude de la résine fortement basique, * sous-produits alcalins, * ammoniacque, * soude et autres bases faibles et effluents usés	- Elimination partielle des anions, - N'élimine ni la silice ni le CO_2, - Rinçage long, - Cinétiques faibles

Applications de l'échange d'ions dans le traitement de surface :

L'échange d'ions est un procédé de séparation très utilisé dans les ateliers du traitement de surface, d'une part pour le recyclage des matières premières et d'autre part pour contrôler la

pollution aqueuse. Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Le tableau VI.1.2 capitalise les différents avantages et inconvénients à l'utilisation des résines échangeuses d'ions.

IV.2 Les résines adsorbantes

Le principe des résines adsorbantes est basé sur la fixation des acides minéraux et élimination des sels métalliques. La désorption à l'eau permet de récupérer les acides correspondants [ANRED 88].

Les avantages et inconvénients de cette technique sont synthétisés dans le tableau IV.2.1.

Tableau IV.2.1 : Avantages et inconvénients des résines adsorbantes

Avantages	Inconvénients
• diminution de la consommation en acides minéraux • élimination des métaux • opération continue • maintien la composition des bains constante	• le flux de métaux est inchangé • huile et solvants organiques nuisibles

V – Autres procédés

V.1 La centrifugation

La centrifugation utilise la force centrifuge pour séparer les phases de densité différente ($\Delta d \geq 0,02$) et non miscible. Elle est très performante lorsqu'elle est utilisée pour une seule séparation à la fois (liquide/liquide ou liquide/solide). Ce procédé permet d'augmenter en moyenne par 6 la durée de vie des bains.

Le tableau V.1.1 donne les avantages et inconvénients d'une telle technique.

Tableau V.1.1 : Avantages et inconvénients de la centrifugation

Avantages	Inconvénients
• Sépare des émulsions fines, • Agit sur toute la gamme de pH, • Permet de maintenir constante la concentration des bains de dégraissage	• filtration préalable, • coûts d'investissement élevé, • nécessite une maintenance périodique

V.2. L'évaporation

La technique d'évaporation a pour objectif de concentrer les contaminant d'une solution aqueuse. Placé entre un rinçage cascade à contre-courant et le bain de traitement (Figure V.2.1), l'évaporateur permet, de compenser les pertes du bain de traitement et d'alimenter le bain de rinçage courant en introduisant dans ceux-ci respectivement le concentrat et le condensât de l'évaporation.

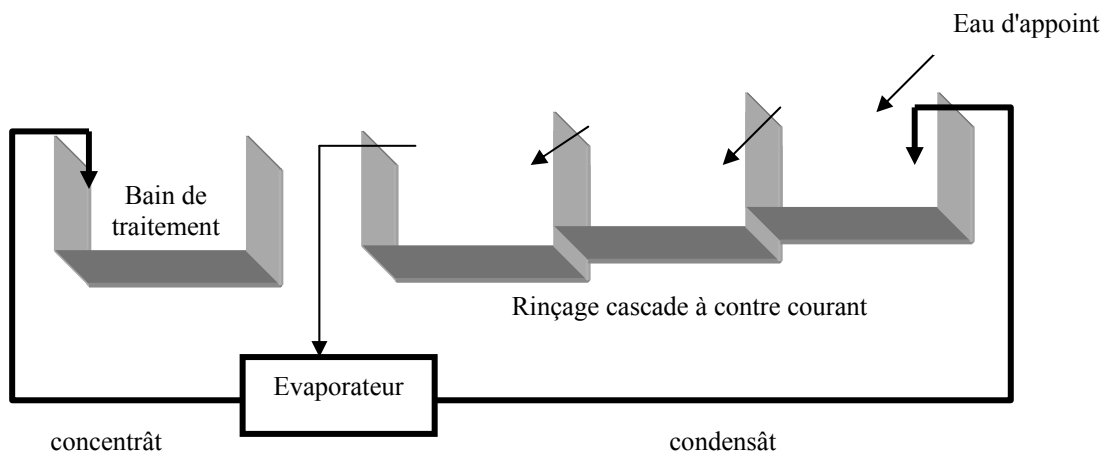


Figure V.2.1 : Place de l'évaporation dans une chaîne de traitement de surface

L'utilisation de l'évaporateur sous vide est plus répandue que l'évaporation sous pression atmosphérique car elle permet de réduire la température d'ébullition de l'eau et donc d'éviter la dégradation de certains composés.

Domaine d'utilisation de l'évaporation :

- concentration de bains usés de dégraissage, décapage, cadmiage, ...
- concentration des éluats de régénération des résines échangeuses d'ions,
- bain chaud de chromage,
- bain de nickel à température ambiante,
- bains métalliques cyanurés,
- etc.

Les avantages et les inconvénients sont regroupés dans le tableau V.2.1 [EDF 96] [ANRED 88].

Tableau V.2.1 : Avantages et inconvénients de la technique d'évaporation

Avantages	Inconvénients
• réduction des volumes polluants à traiter, • recyclage potentiel des condensats, • valorisation ou recyclage potentiel du concentré, • peu de maintenance, • fiable, • simple d'utilisation	• utilisation de beaucoup d'énergie*, • nécessite des changements périodiques de la solution de traitement à cause de la concentration possible d'impuretés, • les impuretés sont concentrées avec la part active du bain

* coût énergétique moindre avec CMV ou pompe à chaleur

V.3 L'extraction liquide/liquide

Le procédé d'extraction liquide-liquide est une opération qui permet d'extraire un composant (soluté) d'un liquide inerte par un autre liquide souvent organique connu comme solvant.

L'opération d'extraction se fait suivant les deux étapes suivantes :

- (1) Transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique
- (2) Décantation de la solution qui permet la séparation des phases qui est d'autant meilleure que le coefficient de partage K_d est important.

$$K_d = \frac{[\text{concentration du soluté dans la phase organique}]}{[\text{concentration du soluté dans la phase aqueuse}]}$$

Le soluté est ensuite récupéré lors de la phase de réextraction qui met en œuvre une nouvelle phase aqueuse. Les étapes de réextraction sont les mêmes que les étapes d'extraction.

La figure V.3.1 montre les différentes étapes générales d'extraction d'un soluté.

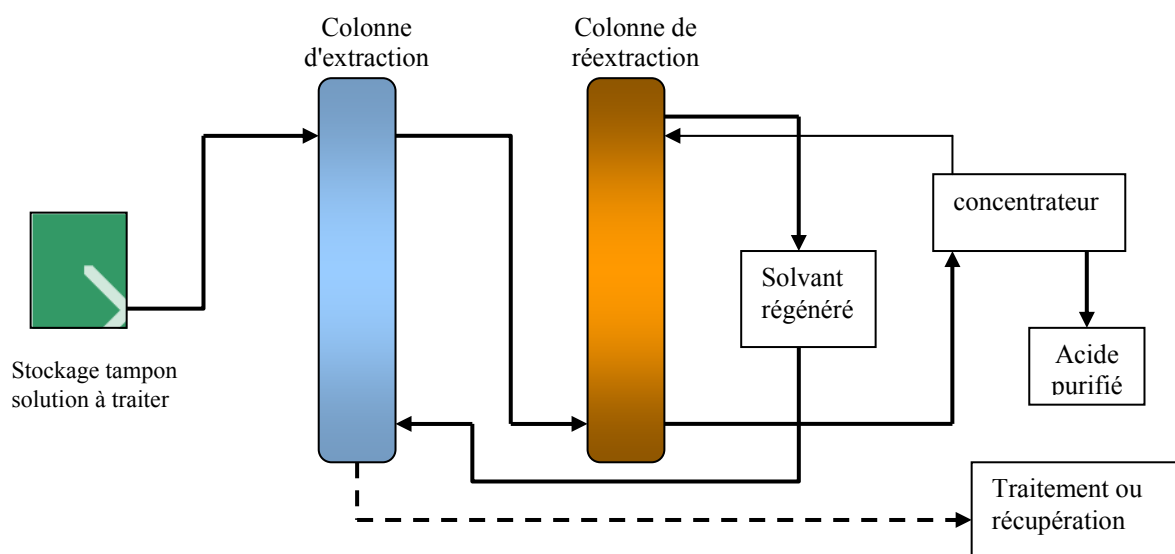


Figure V.3.1 : Etapes d'extraction d'un soluté[SITS 98]

La principale application de l'extraction liquide-liquide est la purification de l'acide phosphorique provenant des bains de brillantage chimique de l'aluminium à l'aide du tri-butyl-phosphate (TBP).

Les avantages et inconvénients sont regroupés dans le tableau V.3.1.

Tableau V.3.1 : Avantages et inconvénients de la technique d'extraction liquide-liquide

Avantages	Inconvénients
• permet la récupération de 95 à 98% de l'acide phosphorique des bains de brillantage • récupération de 99% du TBP	• coût d'investissement élevé

Annexe I.B : Les procédés de traitements physico-chimiques

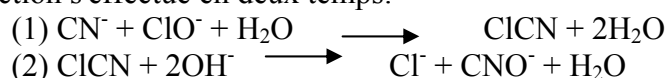
I - La décyanuration

La décyanuration est l'étape de destruction des cyanures contenus dans les eaux usées cyanurées concentrées ou diluées. Le traitement physico-chimique des cyanures se fait par oxydation à l'aide d'oxydant tels que l'hypochlorite de sodium (eau de javel), l'acide persulfurique (acide de Caro) ou le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). Cette oxydation permet de transformer les cyanures, hautement toxiques, en cyanates qui le sont beaucoup moins [Degrémont 91][SITS 98].

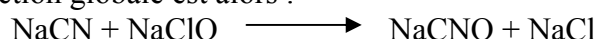
Réactions mises en jeu et conditions opératoires suivant le type d'oxydant :

- **Traitement par l'hypochlorite de sodium NaClO**

La réaction s'effectue en deux temps:



La réaction globale est alors :

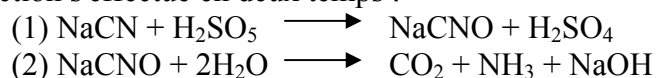


Avec un excès d'oxydant, les cyanates formés (CNO^-) sont transformés en carbonates et en azote, inoffensifs.

Conditions opératoires : La réaction chimique est quasiment instantanée pour un $\text{pH} > 12$. Elle diminue rapidement lorsque le pH diminue (seuil critique $\approx 10,5$). Au dessous de ce pH , le chlorure de cyanogène, très toxique, est stable. Le temps de réaction varie de 15 à 45 minutes suivant la valeur du pH .

- **Traitement par l'acide persulfurique H_2SO_5**

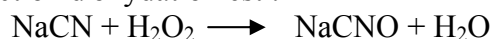
La réaction s'effectue en deux temps :



Conditions opératoires : Le pH de l'oxydation doit être supérieure à 9,5 afin d'éviter la formation d'acide cyanhydrique toxique.

- **Peroxyde d'hydrogène H_2O_2**

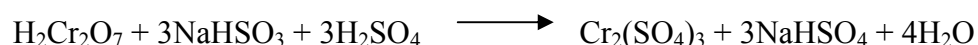
La réaction d'oxydation est :



II – La déchromatation

La déchromatation consiste en la réduction en milieu acide du chrome VI en chrome III moins toxique. Le chrome III peut ensuite être précipité avec les autres métaux lors de l'étape de neutralisation (mise à pH).

Le réducteur le plus utilisé est le bisulfite de sodium. La réaction mise en jeu est [Degrémont 91] :



Conditions opératoires : Pour un pH inférieur à 2,5 la réaction est pratiquement instantanée mais elle diminue rapidement lorsque le pH augmente. Le seuil critique se situe à partir de 3,5. Le temps de réaction est fonction du pH et peut varier de 5 à 15 minutes.

D'autres réducteurs peuvent être utilisés [SITS 98]:

- l'anhydride sulfureux SO_2
- le sulfite de sodium Na_2SO_3
- le pyrosulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
- l'hydrosulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

III – La neutralisation ou mise à pH

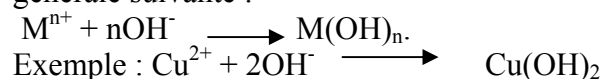
Cette étape a deux objectifs :

- de ramener l'effluent acide ou basique dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur ($6,5 < \text{pH} < 9$),
- de transformer les métaux lourds en composés insolubles par précipitation,
- d'éliminer certains anions (phosphates, sulfates, fluorures)

III.1 Le cas des métaux

Les eaux alcalines (concentrées ou diluées, provenant ou non de l'étape de décyanuration) et les eaux acides (concentrées ou diluées, provenant ou non de l'étape de déchromatation) sont regroupées dans une seule et même cuve pour la mise à pH. L'ajustement du pH se fait par ajout d'acide (en général sulfurique) ou de base (soude, chaux ou carbonate de sodium).

La majorité des ions métalliques précipitent en hydroxydes métalliques suivant la réaction générale suivante :



Les pH de précipitation des métaux ne sont malheureusement pas tous compris entre 6,5 et 9 (Tableau III.1). Ces métaux nécessiteraient des précipitations sélectives. La présence de certaines espèces telle que les ions ferriques modifie les domaines de précipitation en les repoussant vers des valeurs plus basses.

Tableau III.1 : Domaine de précipitation des différents ions métalliques [Lorthiois 90]

N : lessive de soude; K : chaux; S : carbonate de sodium

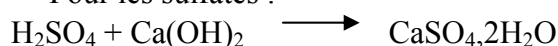
Ion	Début de précipitation à pH	Précipitation quantitative à pH	Redissolution à pH	précipitant
Fe ³⁺	2,8	3,5	-	NKS
Sn ²⁺	3,9	Colloïdal	10,6	N
Al ³⁺	4,3	4,8	8,5	NKS
Cr ³⁺	5,5	6,3-6,5	9,2	NS
	5,5	6,3-6,5	-	K
Cu ²⁺	5,8	7,5	-	NK
	5,8	8,5	-	S
Zn ²⁺	7,6	8,3	>11	N
	7,6	8,3	-	K
	7,4	7,9	>11	S
Ni ²⁺	7,8	9,3	-	NKS
Pb ²⁺	7,0	9,5	-	NK
	5,5	6,5	9,0 colloïdal	S
Cd ²⁺	9,1	9,5-9,8	-	NK
	7,0	7,2	-	S
Ag ²⁺	9,5	colloïdal	colloïdal	N
	9,25			S

III.2 Le cas des anions

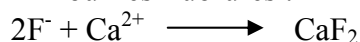
Les fluorures, phosphates et sulfates peuvent être insolubilisés par précipitation d'un sel de calcium. L'insolubilisation est souvent obtenue par l'ajout de lait de chaux dans la cuve de neutralisation. Elle peut aussi être atteinte par l'addition de chlorure de calcium au mélange réactionnel.

Les réactions mises en jeu sont :

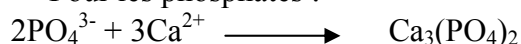
- Pour les sulfates :



- Pour les fluorures :



- Pour les phosphates :



IV – La floculation

La floculation a pour but de faire grossir les particules d'hydroxydes formées lors de la neutralisation en floes afin de faciliter la séparation solide-liquide ultérieure. Les réactifs de floculation sont souvent des polymères organiques artificiels anionique ou cationique qui agissent à des pH compris entre 6,5 et 9.

Après floculation, les solutions sont envoyées dans un décanteur.

V – La décantation

Le décanteur a pour but de séparer les particules en suspension (les floes d'hydroxydes métalliques) de la partie liquide. Il existe différents types de décanteurs. Les plus utilisés sont les décanteurs cylindroconiques (à flux vertical) et les décanteurs lamellaires.

VI – La filtration

Les boues issues de la phase de décantation sont ensuite envoyées dans un système de filtration qui a pour objectif de les déshydrater partiellement.

Le système de filtration le plus utilisé en traitement de surface est le filtre-presse.

Un filtre presse est composé de plaques évidées, verticales, juxtaposées et serrées fortement les unes contre les autres par des vérins hydrauliques. Ces plateaux sont recouverts de toile filtrante. Les boues arrivent dans les chambres de filtration, qui sont serrées jusqu'à la formation d'un gâteau compact. Le filtrat est récupéré et soit envoyé dans le décanteur, soit évacuées dans le réseau. Les boues sont stockées avant d'être envoyées en centre d'enfouissement.

Annexe I.C : Les outils informatiques d'aide à la décision

I- Les Systèmes Interactifs d'Aide à la Décision

Un système d'aide à la décision est un support d'aide à l'élaboration de fonctions de management dans le but de soutenir les décideurs sans les remplacer.

Il existe différents types de SIAD :

- ceux qui permettent d'accélérer à l'information qui seraient difficile à rassembler autrement,
- ceux qui contiennent des modèles explicites qui permettent de structurer l'info

Le développement d'un système d'aide à la décision se fait en plusieurs étapes [Hart 88] [Loucks 95] (Figure III.2) :

I - 1 Etape d'identification et d'acquisition de la connaissance

Cette première étape est une étape d'analyse des problèmes, des informations nécessaires et des tâches à accomplir. Elle permet de caractériser les objectifs. Pour cela, il est nécessaire de se poser quelques questions en développant des scénarii :

- Qui est concerné ?
- Quelles informations avons-nous, sous quelle forme ?
- Quelles sont les relations entre les différentes données ?
- Quelle est l'importance et quelle est la précision des diverses données ?
- Quels sont les problèmes ?
- Comment se caractérisent les problèmes ?
- Quels modèles sont nécessaires pour examiner les problèmes ?
- Quelles sont les contraintes ?
- Qui fournit l'information et comment l'obtenir ?
- Comment se caractérise la solution ?
- Qui est en mesure de nous répondre ?
- Quelles sont les relations entre les concepts et les hypothèses ?
- Comment l'expert passe-t-il d'un stade d'opinion à un autre ?
- Quels sont les problèmes faciles, fréquents, difficiles, intéressants, etc. ?
- Etc.

Cette liste de questions non exhaustives est à se poser avant de commencer la conception d'un système expert. Elle permet de cerner le problème et d'extraire le maximum d'informations nécessaires à l'élaboration de l'outil informatique.

A partir de ces questions, on distingue deux types de connaissances : la connaissance statique et la connaissance dynamique [Ermine 93].

- La *connaissance statique* permet de modéliser le domaine par une description rigoureuse et complète. Elle est indépendante de l'utilisation, et sera stockée dans la base de faits.
- la *connaissance dynamique* qui représente la stratégie de l'expert. Elle permet de résoudre les problèmes par manipulation de la connaissance statique. Elle sera stockée dans la base de règles.

I - 2 La conception du modèle de SIAD

C'est une étape de choix des structures appropriées pour représenter la base de connaissance et le mécanisme d'inférence du système cognitif.

La conception du SIAD se fait à l'aide des différentes informations capitalisées lors de l'étape précédente.

I - 3 Développement du SIAD et validation

C'est l'étape de programmation proprement dite. Elle est généralement effectuée par un programmeur et est suivie de phases de tests qui permettent de valider le système.

I - 4 Utilisation

L'étape d'utilisation est la dernière étape dans la réalisation d'un SIAD. Elle intervient lorsque le système peut être utilisé. Cette étape nécessite des évaluations intermédiaires ainsi que des mises au point régulières.

Chacune des étapes fait intervenir des personnes de qualifications différentes (utilisateurs, cognitiens et programmeurs). Ceci permet d'optimiser les étapes d'élaboration.

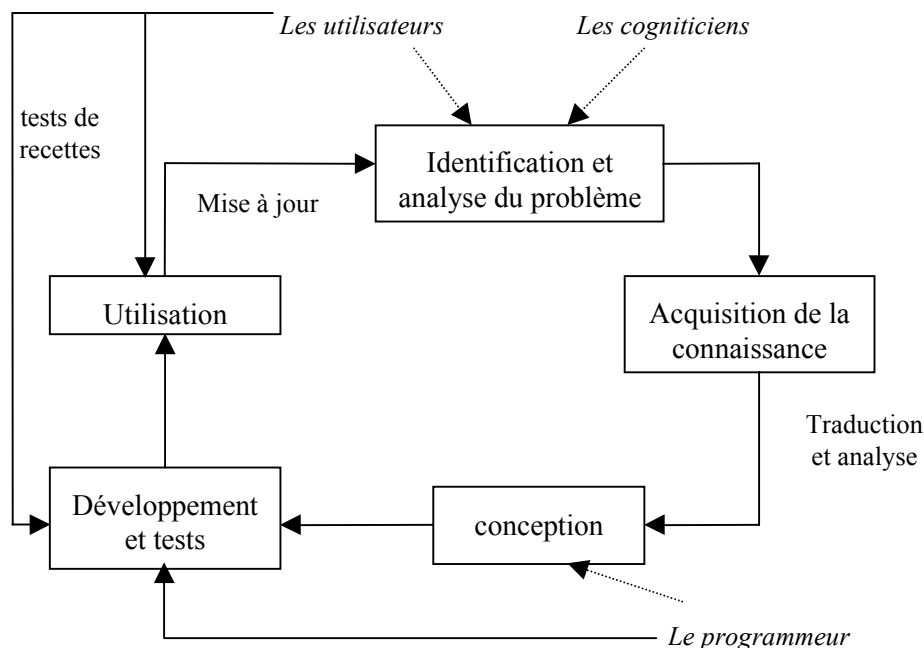


Figure III.2 : Etape de la conception d'un SIAD

La constitution d'un SIAD passe donc par des phases d'acquisition, de structuration et de modélisation de la connaissance.

I - 5 Outils de développement d'un SIAD

Il existe différents types de supports informatiques pour l'élaboration d'un SIAD. Leur choix dépend d'une part de la quantité et de l'importance des différents types de connaissances (statiques ou dynamiques) l'un par rapport à l'autre, d'autre part du type d'information que l'on recherche.

Chaque module décrit précédemment dans l'architecture d'un système expert a des caractéristiques propres, qui font que le développement du système expert intégral peut être décomposé en plusieurs parties.

En effet, la base de connaissances doit être persistante, c'est-à-dire que les éléments stockés doivent être conservés entre chaque utilisation du système. On utilise souvent un système de gestion de bases de données pour manipuler et conserver cette base. Un système de gestion de bases de données a plusieurs avantages : il gère la persistance, l'accès concurrent (plusieurs utilisateurs à la fois), la protection contre les accès intrusifs, la sécurité face aux pannes, il propose également un langage de description et de manipulation des informations simple et efficace, etc. L'utilisation d'un tel système pour la gestion des connaissances permet de s'affranchir de la gestion de ces problématiques complexes.

Le moteur d'inférence et l'espace de travail sont des outils dont le but principal est le traitement. Ils sont souvent rédigés dans un langage spécifique permettant une optimisation de sa rapidité d'exécution. Le C est fréquemment utilisé, ainsi que des langages objet (Smalltalk) ou des langages spécifiques comme le prolog. Cependant, tout langage de développement peut être utilisé.

Le système d'interface utilisateur a des besoins encore différents, principalement de gestion du dialogue avec l'utilisateur. On ne conçoit plus aujourd'hui d'interface autre que graphique. Les caractéristiques principales de ce module sont sa réactivité et sa convivialité. Il peut être développé à l'aide d'un système spécifique aux interfaces graphiques (comme Visual Basic), ou de toute plate-forme de développement "moderne".

II- Les systèmes experts

II -1 Définition

D'après Edward Feigenbaum [Farreny 85], les systèmes experts sont "*...des programmes conçus pour raisonner habilement à propos de tâches dont on pense qu'elles requièrent une expertise humaine considérable...*". Les systèmes experts sont donc des outils informatiques destinés soit à remplacer soit à assister l'homme dans le cas où il est difficile d'établir une procédure sûre et complète.

Ils permettent, après implantation du raisonnement d'un expert, de fournir une ou plusieurs solutions, ou au moins des éléments de réponse aux problèmes posés. L'aide à la décision est entre autres une des applications des systèmes experts, mais leur intérêt ne s'arrête pas là. Ils peuvent par exemple également servir dans des domaines de régulation où l'intervention de l'homme n'est pas possible (cœur des centrales nucléaire, etc.).

Les applications décisionnelles sont des outils d'assistance au décideur. Ils permettent de travailler sur des informations fiables et de fournir à l'utilisateur des outils simples et conviviaux capables de donner des informations précises [Dubrovin 87]. Ces SIAD (systèmes interactifs d'aide à la décision) permettent de modéliser les connaissances (données et règles

de gestion) en utilisant des hiérarchies et des règles de gestion, ils permettent de gérer de l'information mal structurée ou des domaines où la prise de décision est complexe.

II - 2 Architecture d'un système expert

Le système expert est constitué de quatre modules représentés sur la figure III.1 [Ermine 89] :

- La base de connaissance permet, d'une part, de stocker les connaissances permanentes du domaine d'application et, d'autre part, au système d'agir comme un expert. Elle regroupe :
 - la base de faits qui décrit la structure des données et contient les faits initiaux et déduits nécessaires à l'application,
 - la base de règles qui définit les règles de l'application.
- Le système cognitif représente l'élément actif du système. Il imite le raisonnement de l'expert humain dans ses capacités déductives et explicatives, en se fondant sur les éléments enregistrés dans la base de connaissances. Il existe plusieurs types de systèmes cognitifs, se fondant sur des stratégies de résolution différentes (on parle de mécanisme d'inférence).
- L'espace de travail est l'espace dynamique où s'effectue le raisonnement du système. Il permet d'enregistrer les hypothèses et les décisions manipulées par le système expert lors d'une session.
- L'interface est le module d'acquisition des données et de restitution des déductions. Il permet de communiquer avec les utilisateurs, de visualiser les solutions aux problèmes à résoudre et d'introduire de nouvelles connaissances.

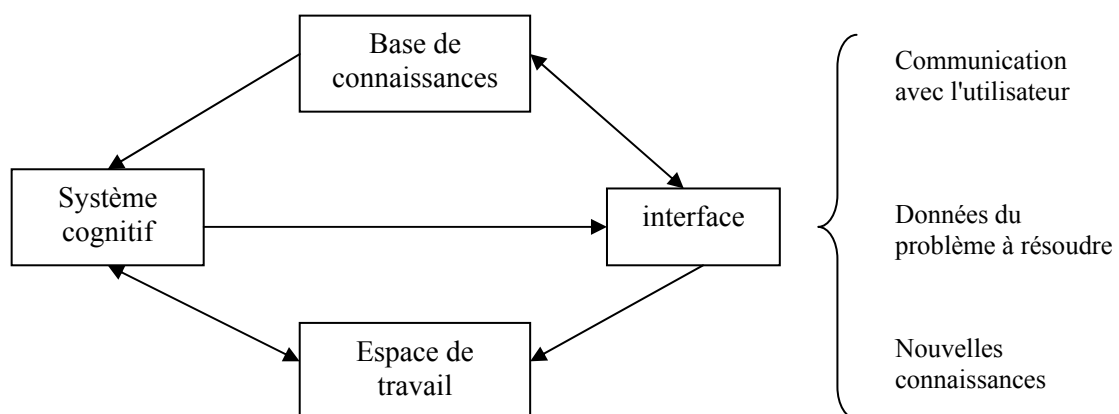


Figure III.1 : Architecture d'un système expert

La base de connaissances est un module dépendant complètement de l'application développée. Par contre, le système cognitif, l'espace de travail et l'interface utilisateur sont des modules indépendants du domaine d'application, et en cela largement réutilisables. Il faut d'ailleurs bien différencier :

- les moteurs de systèmes experts contenant ces trois derniers modules, que l'on peut acheter dans le commerce, mais qui ne sont pas directement exploitables (une phase de description et mise en place de la base de connaissances est nécessaire),
- les systèmes experts contenant les 4 modules, et dont le domaine d'application est déjà figé. Ces systèmes sont directement exploitables, mais sont définis de manière générique à un domaine d'application. Des aménagements de la base de connaissance peuvent s'avérer utiles pour adapter le système à l'organisation qu'il représente.

II - 3 Avantages et inconvénients des systèmes experts

Les avantages et inconvénients des systèmes experts sont regroupés dans le tableau III.1 [Hart 88].

Tableau II.1 Avantages et inconvénients des systèmes experts

Avantages	Inconvénients
• disponibilité par rapport à un expert humain • cohérence dans le raisonnement du système expert si son programme est cohérent • ampleur de l'information : le système expert permet de capitaliser l'information de plusieurs experts.	• acceptabilité, confiance • mise à jour nécessaire pour rester d'actualité • limites : tendance au sur diagnostic • tests de contrôle nécessaires pour la fiabilité de l'information donnée • comportement : consultations souvent orientées par le programme • acquisition du savoir : tout le savoir doit être acquis avant l'élaboration du système expert • incertitude : une incertitude existe dans le raisonnement de l'expert. Elle tend à devenir ad hoc avec les systèmes experts

III - Les systèmes de gestion de bases de données

III - 1 Le concept de base de données

Une base de données représente un ensemble de données mémorisé par un ordinateur qui est utilisé par de nombreuses personnes et dont l'organisation est régie par un modèle de données. Elle contient toutes les informations nécessaires à la gestion d'une activité. Chaque élément de la base de données représente donc un intérêt pour l'activité considéré et permet de réaliser un système d'information utile et efficace qui ne représente bien évidemment pas un ensemble figé mais une entité vouée à être modifiée et où certains de ses composants sont appelés à être supprimés ou créés [Flory 82].

La base de données permet donc de passer d'un univers réel sur lequel on a une certaine connaissance à un ensemble de données répertoriées de manière informatique (Figure AIII.1).

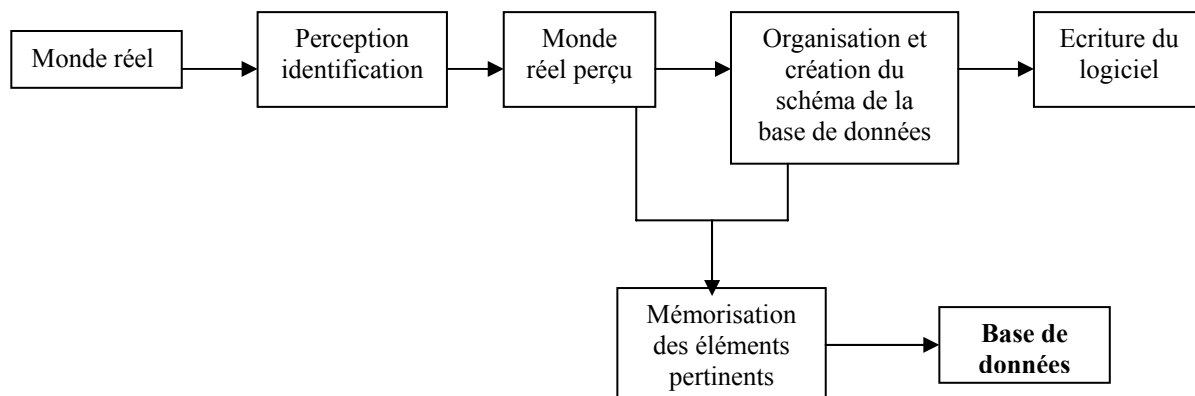


Figure AIII.1 : Méthodologie de conception d'une base de données (Flory 96)

Les bases de données doivent satisfaire aux cinq critères suivants [Flory 96][Miranda 84] :

1) Bonne représentation du monde réel

La base de données doit être capable de fournir une image du monde réel aussi fidèle que possible afin d'obtenir des informations fiables.

2) Non redondance de l'information

La base de données permet une saisie unique des informations.

3) Flexibilité et indépendance des programmes par rapport aux données

L'indépendance des programmes par rapport aux données permet le partage des données entre de nombreuses applications.

4) Sécurité et confidentialité des données

La base de données doit être sécurisée notamment dans le cas de multi-utilisateurs par des systèmes de sauvegarde. Il faut aussi s'assurer de la protection des supports physiques des informations contre toute altération ou destruction.

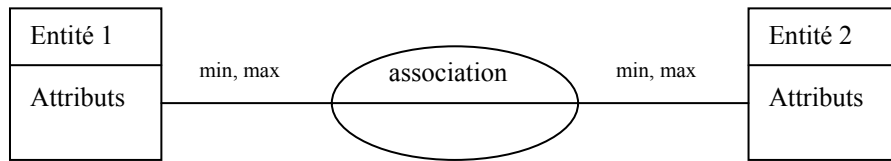
5) Performance des applications

Les applications doivent, même si elles partagent des ressources communes, être performantes. Les réponses doivent, par exemple, être aussi rapides que possible. La base de données permet un accès limité aux personnes autorisées afin de respecter la confidentialité des données.

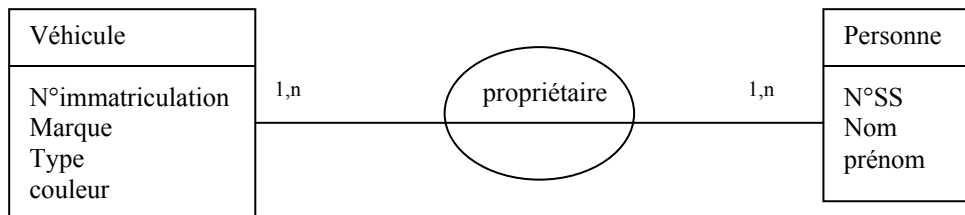
III - 2 Le modèle entité-relation

C'est un modèle de représentation et de structuration de l'information qui est employé dans la plupart des méthodes de conception. La méthode de représentation Entité-Relation la plus utilisée en France est la méthode Merise.

La représentation du modèle entité-relation est la suivante :



Exemple :



Tout véhicule enregistré dans la base le sera avec les informations suivantes : n° immatriculation, marque, type, couleur. Le propriétaire permet de relier un véhicule à son (ses) propriétaires. Un véhicule a au moins un propriétaire et au plus n.

Le modèle entité-relation est un modèle conceptuel permettant de lister de façon exhaustive les informations utiles à l'organisation et de définir leur interrelation. C'est un modèle aidant à la réflexion. L'implantation d'un tel modèle se fait la plupart du temps sous forme de tables dans un SGBD relationnel.

III - 3 Les systèmes de gestion de bases de données (SGBD)

Un SGBD représente un ensemble coordonné de logiciels qui permet de décrire, mémoriser, insérer, modifier, manipuler et traiter efficacement des données spécifiques dans une grande masse d'informations. Le SGBD se distingue des systèmes de fichiers par le fait qu'ils permettent la description des données de manière séparée de leur utilisation. Le SGBD permet à l'utilisateur d'interagir avec la base de données sans se préoccuper des problèmes techniques de fiabilité, sécurité, etc. [Gardarin 96][Delobel 82].

Outre ces fonctions, il assure la sécurité et la confidentialité des données dans un environnement multi-utilisateur.

Les SGBD peuvent être utilisés comme composants d'applications (dites clientes) ou interactivement par un utilisateur.

a) Objectifs d'un SGBD

Les objectifs principaux des SGBD sont [Gardarin 96] :

- Indépendance physique : indépendance des structures de stockage aux structures de données du monde réel,
- Indépendance logique : permet à chaque groupe de travail de voir les données sous un angle qui les intéresse et permet l'évolution de cette vision (techniquement des vues),
- Manipulation des données par des non-informaticiens grâce à des langages d'interrogation non procéduraux,

- Efficacité des accès aux données via des optimisations automatiques
- Administration cohérente des données : Désignation de personnes qualifiées pour permettre un contrôle efficace des données, résoudre les conflits entre les divers points de vues pas toujours cohérents,
- Non redondance des données : une information est stockée à un unique endroit accessible par toutes les personnes autorisées,
- Cohérence des données : un SGBD doit veiller à ce que les applications respectent les règles de cohérence lors des modifications de données,
- Partageabilité des données : afin qu'une application ou l'utilisateur puisse accéder aux données comme si elle était seule à les utiliser
- Sécurité des données

b) Architecture d'un SGBD

De manière simplifiée, un SGBD est composé de trois couches successives de fonction empilées depuis les mémoires secondaires vers les usagers (Figure BIII.1) [Gardarin 96].

- **Le système de gestion des fichiers** : le SGBD stocke les informations sur fichiers
- **Le SGBD interne** qui correspond à la gestion des données stockées dans les fichiers, le placement et l'assemblage de ces données, la gestion des liens entre les données et des structures permettant de les retrouver rapidement,
- **Le SGBD externe** assure l'analyse et l'interprétation des requêtes des usagers et la mise en forme des données échangées avec le monde extérieur.

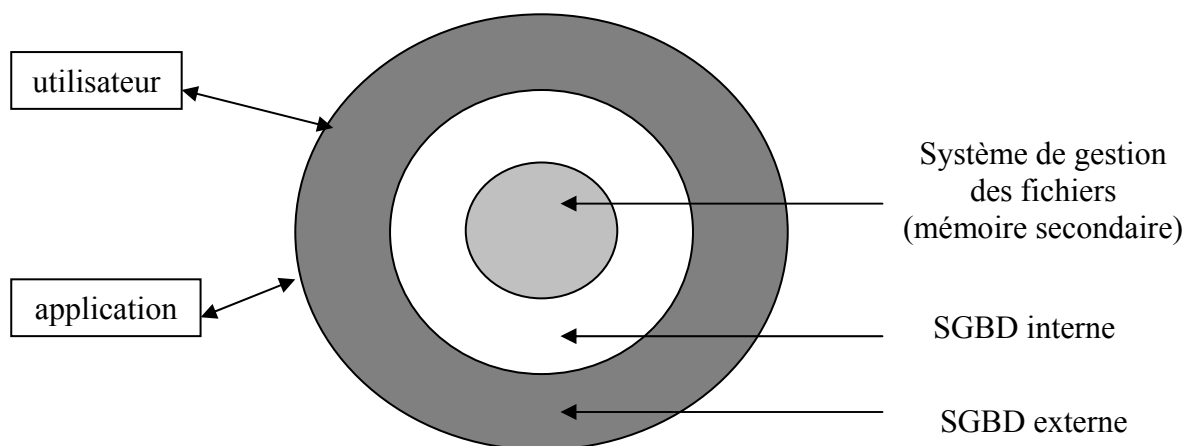


Figure BIII.1 : Vue générale d'un SGBD

c) Différents types de SGBD

Les SGBD ont une vue logique conforme à un certain modèle. Il existe aujourd'hui deux modèles principaux :

Le modèle relationnel où les entités et les associations sont représentées sous forme de tables dont les colonnes ont des types simples (entier, réel, chaîne de caractères). C'est le modèle le plus couramment utilisé, notamment dans Access®.

Le modèle objet, plus récent, représente les entités sous forme de structures pouvant contenir des éléments de types simples ou complexes (listes, ensembles, sous-structures, etc.). Ce modèle est donc plus adapté aux nouvelles applications gérant des

données multimédia; les SGBD fondés sur les modèles objet ont cependant encore du mal à percer le marché.

d) Intérêt des SGBD

Par ses différentes fonctionnalités, un SGBD est un logiciel qui étend de façon très importante les possibilités du système d'exploitation de l'ordinateur pour les applications de gestion. Il permet en particulier d'écrire beaucoup plus rapidement qu'avec des langages de programmation classiques des applications de gestion sans se soucier des problèmes de gestion des fichiers qui lui sont délégués. Il facilite, en outre, la mise en œuvre de la fiabilité des données, de leur sécurité et confidentialité. Les SGBD représentent aujourd'hui les outils les plus puissants que l'on connaisse pour mémoriser et manipuler de grands ensembles de données [Flory 96].

IV - Outils de développement

Comme nous le verrons par la suite, nous avons choisi de développer notre premier outil de gestion des rejets en eau à l'aide Access. Access est un outil de développement associant un SGBD relationnel, un langage de programmation et de construction d'interfaces graphiques. Il comporte donc tous les éléments nécessaires au développement d'un SIAD.

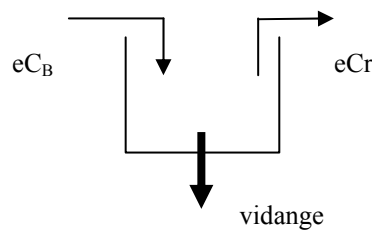
ANNEXES A LA DEUXIEME PARTIE

Annexe II.A : Modélisation des rinçages

La modélisation des rinçages se traduit ici par la représentation mathématique de l'efficacité du rinçage.

I - Le rinçage statique

Un rinçage statique est composé d'un bain de rinçage non alimenté en continu en eau claire mais vidangé périodiquement.



Où e est l'entraînement, C_B est la concentration dans le bain de traitement et C_r la concentration dans le bain de rinçage.

Le bilan matière donne :

$$\frac{dC_r}{dt} = \frac{C_B \cdot e}{V} - \frac{C_r \cdot e}{V} \quad \text{où } V \text{ est le volume de la cuve.}$$

$$\frac{dC_r}{C_B - C_r} = \frac{e}{V} dt$$

Par intégration, on obtient : $\ln(C_B - C_r) = -\frac{e}{V} t + K$

Les conditions initiales sont : quand $t = 0$, $K = \ln C_B$

$$\ln\left(\frac{C_B - C_r}{C_B}\right) = -\frac{e \cdot t}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{C_B - C_r}{C_B} = \exp\left(-\frac{e \cdot t}{V}\right)$$

L'expression de l'évolution de la concentration dans le bain de rinçage est alors :

$$C_r = C_B \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{e \cdot t}{V}\right) \right)$$

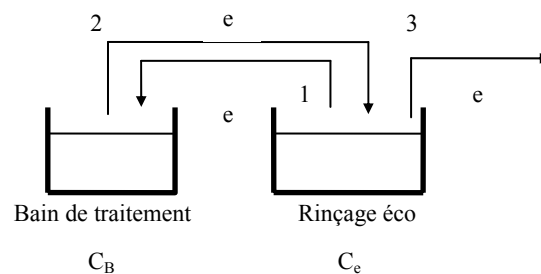
L'expression du rapport de dilution est alors :

$$R_d = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{et}{V}\right)}$$

II - Le rinçage éco

II -1 Le rinçage éco sans vidange

a) Un rinçage éco



La pièce passe une première fois dans le rinçage éco puis dans le bain de traitement puis passe à nouveau dans le rinçage éco avant d'être plongé dans les autres bains de rinçage de la chaîne.

Le bilan matière donne : $\frac{dC_e}{dt} = \frac{eC_B}{V} - \frac{2eC_e}{V}$

D'où, $\frac{dC_e}{C_B - 2C_e} = \frac{e}{V} dt$

Par intégration, on obtient $\frac{1}{2} \ln(C_B - 2C_e) = -\frac{e}{V} t + K$

Les conditions initiales : $t = 0, C_e = 0, \Rightarrow K = 1/2 \ln C_B$ permettent d'obtenir

$$\frac{1}{2} \ln(C_B - 2C_e) = -\frac{e}{V} t + \frac{1}{2} \ln C_B \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2} \ln\left(\frac{C_B - 2C_e}{C_B}\right) = -\frac{e}{V} t$$

$$\Rightarrow \quad \frac{C_B - 2C_e}{C_B} = \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)$$

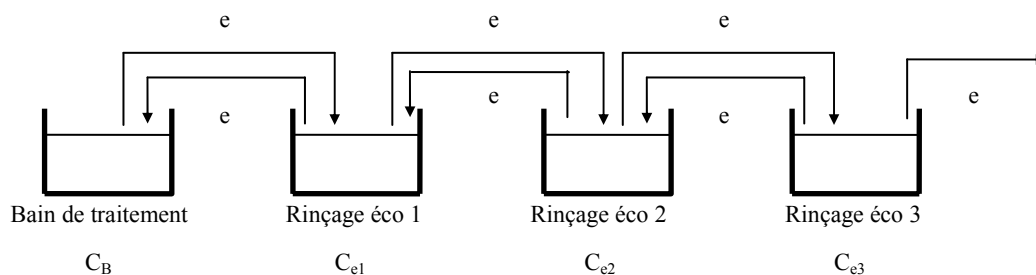
$$\Rightarrow \quad C_e = \frac{1}{2} C_B \left(1 - \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)\right)$$

Sans vidange, t tend vers l'infini d'où : $C_B = 2C_e$

D'où l'expression du rapport de dilution :

$$\boxed{R_d = 2}$$

b) Cas de trois rinçages éco à suivre



Nous considérons un régime permanent et qu'aucun rinçage éco n'est vidangé :

Le bilan matière sur chaque rinçage donne :

$$(1) \quad eC_B + eC_{e2} = 2eC_{e1}$$

$$(2) \quad eC_{e1} + eC_{e3} = 2eC_{e2}$$

$$(3) \quad eC_{e2} = 2eC_{e3}$$

$$\Rightarrow \quad eC_B = 2(2.e.C_{e2} - e.C_{e3}) - 2.e.C_{e3}$$

$$\Rightarrow \quad eC_B = 2(2 \times 2.e.C_{e3} - e.C_{e3}) - 2.e.C_{e3}$$

$$\Rightarrow \quad eC_B = 6.e.C_{e3} - 2.e.C_{e3}$$

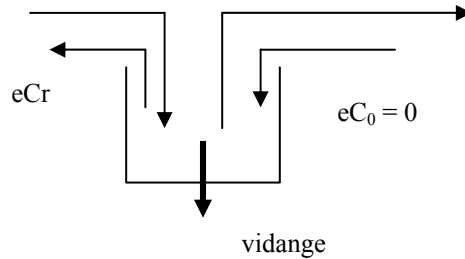
$$\Rightarrow \quad \boxed{C_B = 4.C_{e3}}$$

L'expression du rapport de dilution après les quatre rinçages éco est

$$R_d = 4$$

II - 2 Le rinçage éco avec vidange

Le rinçage éco avec vidange fonctionne comme un rinçage éco sans vidange. Il est en plus vidangé périodiquement.



Le bilan matière donne :

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{eC_0}{V} + \frac{eC_B}{V} - \frac{2eC_e}{V}$$

D'où, $\frac{dC_e}{dt} = \frac{eC_B}{V} - \frac{2eC_e}{V}$ et $\frac{dC_e}{C_B - 2C_e} = \frac{e}{V} dt$

Par intégration, on obtient $\frac{1}{2} \ln(C_B - 2C_e) = -\frac{e}{V} t + K$

Les conditions initiales : $t = 0, C_e = 0, \Rightarrow K = 1/2 \ln C_B$ permettent d'obtenir

$$\frac{1}{2} \ln(C_B - 2C_e) = -\frac{e}{V} t + \frac{1}{2} \ln C_B \Rightarrow \frac{1}{2} \ln\left(\frac{C_B - 2C_e}{C_B}\right) = -\frac{e}{V} t$$

$$\Rightarrow \frac{C_B - 2C_e}{C_B} = \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)$$

L'évolution de la concentration dans le bain de rinçage éco varie alors suivant l'expression suivante :

$$C_e = \frac{1}{2} C_B \left(1 - \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)\right)$$

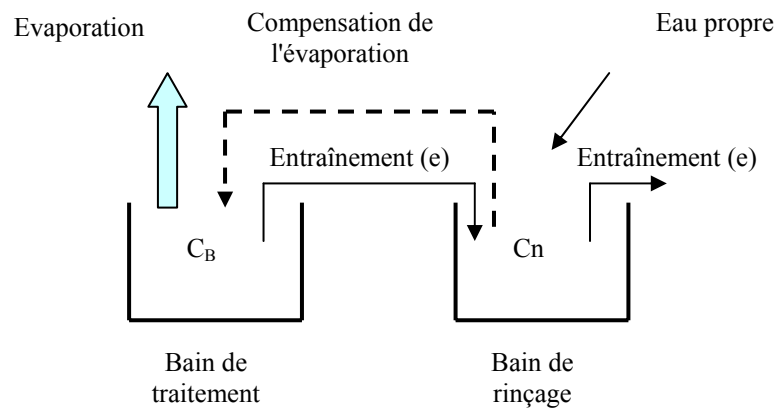
Où t est le temps entre deux vidanges.

L'expression du rapport de dilution est alors :

$$Rd = \frac{C_B}{C_e} = \frac{2}{1 - \exp\left(-\frac{2et}{V}\right)}$$

III - Le rinçage statique de compensation

Le rinçage statique de compensation a pour objectif d'une part de rincer les pièces et d'autre part de compenser les pertes en eau du bain de traitement par compensation.



Le bilan matière donne : $\frac{dC_n}{dt} = \frac{eC_B - eC_n}{V}$

D'où $\frac{dC_n}{C_B - C_n} = \frac{edt}{V}$ et par intégration : $\ln(C_B - C_n) = -\frac{et}{V} + Cte$

$$C_n = C_B - K \cdot \exp\left(-\frac{et}{V}\right)$$

Les conditions initiales sont : à $t = 0$ $C_n = \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V}$

alors $C_B - K = \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V}$ et $K = C_B - \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V}$

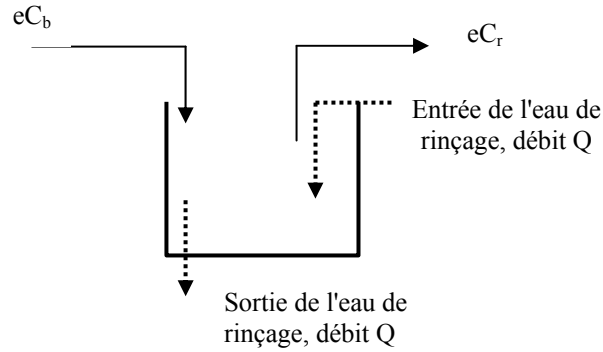
d'où

$$C_n = C_B \left(1 - e^{-\frac{et}{V}}\right) + \frac{VC_{n-1} - V_R C_{n-1}}{V} e^{-\frac{et}{V}}$$

IV - Les rinçages courants

IV - 1 Le rinçage courant simple

Un rinçage courant est un bain alimenté en continu d'un débit d'eau Q .



Le bilan matière donne :
$$dC_r = \left(\frac{C_B \cdot e - C_r \cdot Q}{V} \right) dt$$

$$\frac{V \cdot dC_r}{(C_B \cdot e - C_r \cdot Q)} = dt$$

D'où, par intégration :
$$-\frac{V}{Q} \cdot \ln(-C_r \cdot Q + C_B \cdot e) = t + K$$

Les conditions initiales sont : à $t = 0$, $K = -\frac{V}{Q} \cdot \ln C_B \cdot e$

D'où :
$$-\frac{V}{Q} \cdot \ln(-C_r \cdot Q + C_B \cdot e) = t - \frac{V}{Q} \cdot \ln C_B \cdot e$$

$$\Rightarrow -\frac{V}{Q} \cdot \ln \frac{-C_r \cdot Q + C_B \cdot e}{C_B \cdot e} = t$$

$$\Rightarrow -C_r \cdot Q + C_B \cdot e = C_B \cdot e \cdot \exp\left(-\frac{t \cdot Q}{V}\right)$$

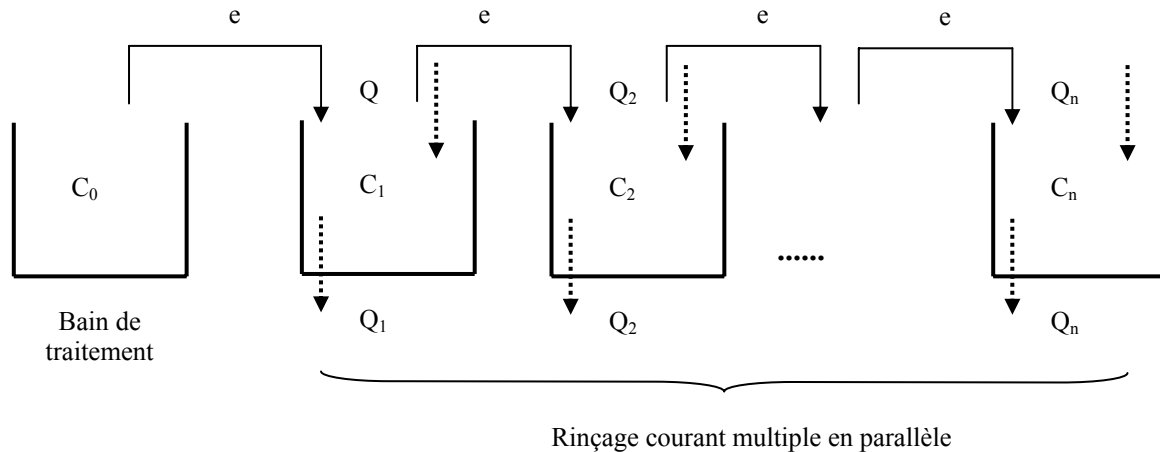
L'évolution de la concentration dans le bain de rinçage se fait comme suit :

$$C_r = \frac{C_B \cdot e}{Q} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t \cdot Q}{V}\right) \right)$$

En régime permanent, quand t tend vers l'infini, $C_r = \frac{C_B \cdot e}{Q}$

D'où l'expression du rapport de dilution pour un rinçage courant simple : $R_d = \frac{Q}{e}$

IV - 2 Rinçage courant multiple parallèle



Le débit total est $Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$

De plus, pour un rinçage courant, nous avons démontré que $R_d = \frac{Q}{e}$

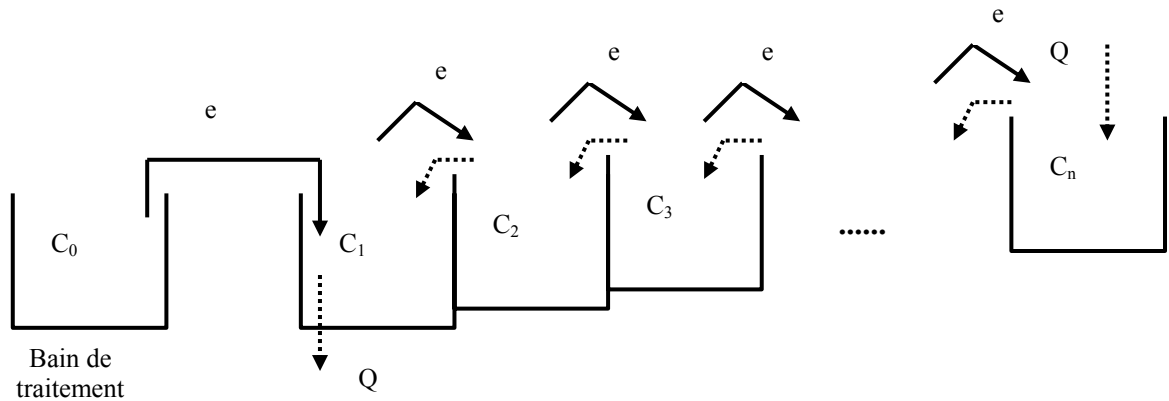
La relation du débit devient alors : $Q = eR_{d1} + eR_{d2} + \dots + eR_{dn}$

Comme : $R_{di} = \frac{C_{i-1}}{C_i}$, la relation peut s'écrire : $Q = e \left(\frac{C_0}{C_1} + \frac{C_1}{C_2} + \dots + \frac{C_{n-1}}{C_n} \right)$

En supposant que les R_{di} sont équivalents, on obtient la relation pour le rapport de dilution globale :

$$R_d = \left(\frac{Q}{ne} \right)^n$$

IV - 3 Rinçage courant multiple en série (cascade)



Le débit d'eau étant le même pour chaque rinçage et les rinçages étant montés en série, l'expression du débit est : $Q = eR_{d1} = eR_{d2} = \dots = eR_{dn}$

L'expression du rapport de dilution total étant $R_d = R_{d1} \times R_{d2} \times \dots \times R_{dn}$

L'expression en fonction du débit, de l'entraînement et du nombre de rinçage n est :

$$R_d = \left(\frac{Q}{e} \right)^n$$

Annexe II.B : Norme ISO 14000 et Etude déchets

I - Norme ISO 14000

Les normes de la série ISO 14000 sont des normes internationales de gestion environnementales qui permettent d'évaluer et de maîtriser l'impact sur l'environnement de l'activité, des produits et services d'un organisme.

L'objectif global est d'équilibrer la protection de l'environnement et la prévention de la pollution avec les besoins socio-économiques.

L'ensemble des normes ISO 14 000 traitent [CCN 99] :

- des systèmes de management environnemental,
- de l'audit environnemental,
- des étiquettes et des déclarations environnementales,
- de l'évaluation et de la performance environnementale,
- de l'analyse du cycle de vie.

La norme ISO 14 001 définit les systèmes de management environnemental en donnant le fil directeur pour son utilisation. Les exigences de celle-ci portent sur les points suivants [Boutin 99][Personne 98]:

- 1) Politique environnementale : amélioration continue du système de gestion et des performances environnementales de l'entreprise.
- 2) Planification : réalisation d'une analyse environnementale, permettant l'identification des facteurs d'impact significatifs et des exigences réglementaires.
- 3) Mise en œuvre et fonctionnement : élaboration et application de processus concourant à atteindre des buts et des objectifs liés à l'environnement.
- 4) Contrôle et action corrective : La surveillance du système permet l'identification les non-conformités, organise la programmation d'action corrective et d'action préventive.
- 5) Évaluation : des audits environnementaux vérifiant la conformité du système aux exigences de la norme sont périodiquement conduits.
- 6) Revue de direction : l'ensemble du système est périodiquement revu par la direction, en vue de son amélioration.

En résumé, la norme ISO 14001 prescrit *"les exigences relatives à un système de management environnemental permettant à un organisme de formuler une politique et des objectifs prenant en compte les exigences législatives et les informations relatives aux impacts environnementaux significatifs. Elle s'applique aux aspects environnementaux que l'organisme peut maîtriser et sur lesquels il est censé avoir une influence. Elle n'instaure pas en elle-même de critères spécifiques de performance environnementale."* [Boutin 96].

II - Etude déchets

L'étude déchet est apparue avec la circulaire du 28 décembre 1990 [circulaire 90]. Les grands objectifs de ce programme sont :

- limiter la production de déchets,
- encourager la valorisation et le traitement de leurs déchets,
- n'envoyer en centre de stockage que des déchets ultimes,
- engager des réflexions techniques et économiques sur la production, le recyclage et l'élimination des déchets.

Pour cela, les industriels doivent se livrer à une étude approfondie :

- du mode de gestion des déchets
- des possibilités de valorisation et de recyclage,
- du choix optimal des filières d'élimination

Pour cela, le contenu de l'étude est divisé en trois volets :

- 1) Une description de la situation existante dans l'entreprise en ce qui concerne la production, la gestion et l'élimination des déchets,
- 2) Une étude technico-économique des solutions alternatives pour diminuer les flux et la nocivité résiduelle des déchets,
- 3) Une présentation et une justification des filières retenues pour l'élimination des déchets.

Les trois phases de l'étude doivent être menées en considérant les quatre niveaux de déchets suivants :

- Niveau 0 : Réduction à la source de la quantité et de la toxicité des déchets produits
- Niveau 1 : Recyclage ou valorisation des sous-produits de fabrication
- Niveau 2 : Traitement ou prétraitement des déchets.
- Niveau 3 : Mise en décharge ou enfouissement en site profond

L'objectif de l'étude étant de faire passer les déchets traités d'un niveau de gestion n (par exemple mise en décharge) à un niveau d'au moins n-1 (par exemple traitement ou prétraitement).

Remarque : Les études déchets relèvent soit d'une procédure imposée par l'administration pour un certain nombre d'entreprises désignées soit d'une démarche volontaire de la part des entreprises.

Annexe II.C : Liste des fonctions de traitement

La liste des fonctions de traitement est inspirée du classement effectué par l'ANRED [ANRED 88]. Elle regroupe toutes les fonctions de dépôts métalliques, de modification de surface, de prétraitement ainsi que les autres fonctions de traitement utilisées dans le domaine du traitement de surface.

Tableau des fonctions de traitement.

Dépôts métalliques		étain-zinc	électrolytique	désétamage- dénickelage	électrolytique	Décapage (atelier de)
Argenture	chimique	nickel-fer	électrolytique	désétamage-dézincage	chimique	attente
	électrolytique	palladium-nickel	électrolytique	dénickelage chimique	chimique	séchage
Cadmiage	chimique	zinc-cobalt	électrolytique	dordorage	chimique	mise en teinte
	électrolytique	Modification de surface			électrolytique	autre
Chromage	chimique	Anodisation	Sulfurique	déplombage	chimique	
	électrolytique		Chromique		électrolytique	
Cuivrage	chimique	Colmatage		dérhodiage	chimique	
	électrolytique	Coloration	Minérale		électrolytique	
Dorure	chimique		Organique	Traitements thermiques		
	électrolytique	Passivation	Acide	Sels fondus		
Etamage	chimique		Alcaline	Aqueux		
	électrolytique	Chromatation		Prétraitements, intertraitements		
Nickelage	chimique	Finition		Dégraissage	chimique	
	électrolytique	Brillantage			électrolytique	
Zingage	chimique	Gravure	Acide		ultra-sons	
	électrolytique		Alcaline	Décapage	chimique	
Plombage	chimique	Polissage électrochimique			mécanique	
	électrolytique	Usinage chimique		Préparation plastique		
laitonage	chimique	Démétallisation		Sensibilisation		
	électrolytique	Désargenture	chimique	Activation chlorhydrique		
bonzage	chimique		électrolytique	Activation Chromique		
	électrolytique	Décadmiage	chimique	Dépassivation		
Rhodium	chimique		électrolytique	Neutralisation	acide	
	électrolytique	Déchromage	chimique		alcaline	
cobalt	chimique		électrolytique	préargentine		
	électrolytique	Décuivrage	chimique	Prédorure		
palladium	chimique		électrolytique	Précuvrage		
	électrolytique	Désétamage-déplombage	chimique	circuits imprimés		
platine	électrolytique	Dénickelage	chimique	Dissolution chimique		
fer	électrolytique		électrolytique	impression		
ruthenium	électrolytique	Dézingage	chimique	Autre fonction		
étain-cobalt	électrolytique		électrolytique	machine à laver		
étain-nickel	électrolytique	désétamage	chimique	tribofinition		
étain-plomb	électrolytique		électrolytique	polissage		

Annexe II.D : Dimensionnement des résines échangeuses d'ions

Le dimensionnement des résines échangeuses d'ions est fonction des flux de pollution cationiques hors ions hydrures et anioniques hors ions hydroxydes. L'utilisateur a la liberté de choisir le nombre et le volume des bonbonnes de chaque type de résines. Le débit, le nombre de régénération par an ainsi que le volume de régénération des résines sont ensuite calculés par l'outil.

- Le volume de résines anioniques et cationiques nécessaire dépend de la quantité d'anions et de cations présents dans la solution à traiter.

Volume de résines cationiques nécessaires (en litre/an):

$$V_{cat.} = ((\text{Flux total de cations}) - (\text{flux de } H^+))$$

Volume de résines anioniques nécessaires (en litre/an):

$$V_{an.} = \frac{1}{0,8} ((\text{flux total anions}) - (\text{flux } OH^-))$$

Le nombre de bonbonnes (N) et le volume de chaque bonbonne doit être choisi par l'utilisateur.

- Le débit de recyclage est fonction soit du volume de la bonbonne cationiques, soit du volume de la bonbonne anionique tel que :

Si le volume de la bonbonne cationique est inférieur au volume de la bonbonne anionique alors le débit Q a pour expression (en litre/heure):

$$Q = 20 \times V_{BC}$$

sinon :

$$Q = 20 \times V_{BA}$$

Où V_{BC} est le volume de la bonbonne cationique et V_{BA} le volume de la bonbonne anionique.

- Le nombre de régénération par an (N_R) des résines est fonction du volume de résines nécessaires :

Si le volume de résines cationiques nécessaire est supérieur au volume de résines anioniques alors :

$$N_R = \frac{V_{cat.}}{V_{BC}}$$

Sinon,

$$N_R = \frac{V_{an.}}{V_{BA}}$$

- Le volume V_R de solution nécessaire à la régénération des résines échangeuses d'ions est dépendant du nombre de bonbonnes présentes et se calcule comme suit (litre / an) :

Si le nombre de bonbonnes est égal à 2 :

$$V_R = (10 \times V_{BC} + 15 \times V_{BA}) \times N_R$$

Sinon :

$$V_R = (10 \times V_{BC} + 15 \times 2 \times V_{BA}) \times N_R$$

Annexe II.E : Etude de cas : minimisation des rejets en eau

Les annexes suivantes correspondent aux différents rapports que l'on peut extraire de LoRREATS. Vous trouverez, les résultats des rejets en eau et des rapports de dilution pour l'atelier avant modification, après modification des rapports de dilution et après modification de la structure de l'atelier.

**Bilan eau et rapport de dilution pour l'atelier avant
modification**

Bilan des rejets en eau de l'atelier

28-jun-99

nom de la chaîne	nom de la gamme	nature des pièces	nombre de fonctions de rinçages	surface mouillée en m²/an	Rejet en l/m²/fonction de rinçage	Rejet en m³/an	Rejet autorisé en m³/an	
préparation								
	argent	laiton	1	4000	34,80	139,19	4,22%	32,00
	bronze	laiton	3	10600	26,11	830,36	25,20%	254,40
	dorure-bronze	laiton	4	10600	15,05	637,96	19,36%	339,20
	dorure	laiton	5	13900	24,28	1687,20	51,21%	556,00

nom de la chaîne	nom de la gamme	nature des pièces	nombre de fonctions de rinçages	surface mouillée en m ² /an	Rejet en l/m ² /fonction de rinçage	Rejet en m ³ /an	Rejet autorisé en m ³ /an
------------------	-----------------	-------------------	---------------------------------	--	--	-----------------------------	--------------------------------------

39100

3294,70

1181,60

Autres postes à rejet en eau

autre(s) poste(s)

0

compresseur

0

fonderie

0

nettoyage-entretien

0

peinture

0

refroidissement des pi

0

0

l/an

Rejet global de l'atelier
en m³/an
3294,70

Rapport de dilution actuel

28-jun-99

nom de la chaîne	numéro cuve	Poste	fonction de traitement	dilution	numéro opérations
préparation					
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,0E+00	1
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,1E+05	2
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,1E+05	3
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,6E+04	4
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,6E+04	5
	6	Bain de traitement	Neutralisation	8,1E+01	6
	7	Rinçage courant	Neutralisation	8,1E+01	7
	8	Bain de traitement	Cuivrage	2,6E+04	8
	10	Rinçage statique	Cuivrage	5,6E+00	9
	11	Rinçage cascade (2 bains)	Cuivrage	4,6E+03	10
	12	Bain de traitement	Prédorure	1,6E+06	11
	13	Rinçage statique	Prédorure	5,6E+00	12
	14	Rinçage cascade (2 bains)	Prédorure	2,9E+05	13
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,0E+00	14
	2	Bain de traitement	Dégraissage	2,0E+05	15
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	2,0E+05	16
	4	Bain de traitement	Dégraissage	2,7E+04	17
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	2,7E+04	18
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,1E+02	19
	7	Rinçage courant	Neutralisation	1,1E+02	20
	8	Bain de traitement	Cuivrage	5,6E+04	21
	10	Rinçage statique	Cuivrage	7,2E+00	22

nom de la chaîne	numéro cuve	Poste	fonction de traitement	dilution	numéro opérations
	11	Rinçage cascade (2 bains)	Cuivrage	7,9E+03	23
	4	Bain de traitement	Dégraissage	2,7E+04	24
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	2,7E+04	25
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,1E+02	26
	7	Rinçage courant	Neutralisation	1,1E+02	27
	12	Bain de traitement	Prédorure	3,5E+06	28
	13	Rinçage statique	Prédorure	7,2E+00	29
	14	Rinçage cascade (2 bains)	Prédorure	4,9E+05	30
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,0E+00	31
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,4E+06	32
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,4E+06	33

**Bilan eau et rapport de dilution pour l'atelier après
modification des rapports de dilution**

Bilan des rejets en eau du nouvel atelier

06-jul-99

nom de la chaîne	nom de la gamme	nature des pièces	nombre de fonction de rinçage	surface mouillée en m²/an	rejet en l/m²/fonction de rinçage	rejet en m3/an	rejet autorisée en m3/an
préparation	bronze		3	10600	28,89	918,74	254,40
	dore-bronze		4	10600	22,89	970,67	339,20
	argent		1	4000	4,90	19,59	32,00
	dore		5	13900	19,15	1330,74	556,00

nom de la chaîne	nom de la gamme	nature des pièces	nombre de fonction de rinçage	surface mouillée en m²/an	rejet en l/m²/fonction de rinçage	rejet en m3/an	rejet autorisée en m3/an
------------------	-----------------	-------------------	-------------------------------	---------------------------	-----------------------------------	----------------	--------------------------

13	39100	3239,75	1181,60
----	-------	---------	---------

Autres postes à rejet en eau

Rejet globale de l'atelier en m3/an
3239,75

autre(s) poste(s)	0
compresseur	0
fonderie	0
nettoyage-entretien	0
peinture	0
refroidissement des pièces	0
	0
	l/an

Nouveau rapport de dilution

06-jul-99

nom	numérocuve	Poste	fonction de traitement	dilution	numéro opérations
préparation	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+00	1
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	2
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,00E+03	3
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	4
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,00E+03	5
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,00E+03	6
	7	Rinçage courant	Neutralisation	1,00E+03	7
	8	Bain de traitement	Cuivrage	5,00E+03	8
	10	Rinçage statique	Cuivrage	5,00E+00	9
	11	Rinçage cascade (2 bains)	Cuivrage	1,00E+03	10
	12	Bain de traitement	Prédorure	5,00E+03	11
	13	Rinçage statique	Prédorure	5,00E+00	12
	14	Rinçage cascade (2 bains)	Prédorure	1,00E+03	13
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+00	14
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	15
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,21E+04	16
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+00	17
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	18
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,72E+03	19
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	20
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,72E+03	21
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,00E+03	22

nom	numérocuve	Poste	fonction de traitement	dilution	numéro opérations
	7	Rinçage courant	Neutralisation	1,31E+03	23
	8	Bain de traitement	Cuivrage	5,00E+03	24
	10	Rinçage statique	Cuivrage	5,00E+00	25
	11	Rinçage cascade (2 bains)	Cuivrage	1,72E+03	26
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	27
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,72E+03	28
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,00E+03	29
	7	Rinçage courant	Neutralisation	1,31E+03	30
	12	Bain de traitement	Prédorure	5,00E+03	31
	13	Rinçage statique	Prédorure	5,00E+00	32
	14	Rinçage cascade (2 bains)	Prédorure	1,72E+03	33

**Bilan eau et rapport de dilution pour l'atelier après
modification de la structure de l'atelier**

Bilan des rejets en eau du nouvel atelier

28-jun-99

nom de la chaîne	nom de la gamme	nature des pièces	nombre de fonction de rinçage	surface mouillée en m ² /an	rejet en l/m ² /fonction de rinçage	rejet en m ³ /an	rejet autorisée en m ³ /an
préparation							
	argent		1	4000	4,90	19,59	32,00
	bronze		3	10600	3,33	105,75	254,40
	dorure-bronze		4	10600	3,72	157,67	339,20
	dorure		5	13900	3,81	264,64	556,00

nom de la chaîne	nom de la gamme	nature des pièces	nombre de fonction de rinçage	surface mouillée en m²/an	rejet en l/m²/fonction de rinçage	rejet en m³/an	rejet autorisée en m³/an
------------------	-----------------	-------------------	-------------------------------	---------------------------	-----------------------------------	----------------	--------------------------

13	39100	547,66	1181,60
----	-------	--------	---------

Autres postes à rejet en eau

autre(s) poste(s)	0
compresseur	0
fonderie	0
nettoyage-entretien	0
peinture	0
refroidissement des pièces	0
	0 l/an

Rejet globale de l'atelier en m3/an
547,66

Nouveau rapport de dilution

28-jun-99

nom	numérocuve	Poste	fonction de traitement	dilution	numéro opérations
préparation					
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	1
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	2
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,00E+03	3
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	4
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,00E+03	5
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,00E+03	6
	7	Rinçage cascade (2 bains)	Neutralisation	1,00E+03	7
	8	Bain de traitement	Cuivrage	5,00E+03	8
	10	Rinçage statique	Cuivrage	5,00E+00	9
	11	Rinçage cascade (2 bains)	Cuivrage	1,00E+03	10
	12	Bain de traitement	Prédorure	5,00E+03	11
	13	Rinçage statique	Prédorure	5,00E+00	12
	14	Rinçage cascade (2 bains)	Prédorure	1,00E+03	13
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	14
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	15
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,72E+03	16
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	17
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,72E+03	18
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,00E+03	19
	7	Rinçage cascade (2 bains)	Neutralisation	1,72E+03	20
	8	Bain de traitement	Cuivrage	5,00E+03	21
	10	Rinçage statique	Cuivrage	5,00E+00	22

nom	numérocuve	Poste	fonction de traitement	dilution	numéro opérations
	11	Rinçage cascade (2 bains)	Cuivrage	1,72E+03	23
	4	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	24
	5	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,72E+03	25
	6	Bain de traitement	Neutralisation	1,00E+03	26
	7	Rinçage cascade (2 bains)	Neutralisation	1,72E+03	27
	12	Bain de traitement	Prédorure	5,00E+03	28
	13	Rinçage statique	Prédorure	5,00E+00	29
	14	Rinçage cascade (2 bains)	Prédorure	1,72E+03	30
	1	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	31
	2	Bain de traitement	Dégraissage	1,00E+03	32
	3	Rinçage cascade (2 bains)	Dégraissage	1,21E+04	33