



**HAL**  
open science

# Méthodologie de minimisation de la pollution appliquée au traitement de surface : étude de l'entraînement comme vecteur de pollution

Florine Leveillard

► **To cite this version:**

Florine Leveillard. Méthodologie de minimisation de la pollution appliquée au traitement de surface : étude de l'entraînement comme vecteur de pollution. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0598 . tel-00669667

**HAL Id: tel-00669667**

**<https://theses.hal.science/tel-00669667>**

Submitted on 13 Feb 2012

**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.

NNT : 2011 EMSE 0598

## **THÈSE**

présentée par

**Florine LEVEILLARD**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

**METHODOLOGIE DE MINIMISATION DE LA POLLUTION  
APPLIQUEE AU TRAITEMENT DE SURFACE :  
ETUDE DE L'ENTRAINEMENT COMME VECTEUR DE  
POLLUTION**

soutenue à Saint-Etienne, le 3 février 2011

### Membres du jury

Président :	Pierre BUFFIERE	Professeur, INSA, Lyon
Rapporteurs :	Yves PERRODIN	Professeur, ENTPE, Vaulx-en-Velin
	Mathias GLAUS	Professeur, ETS, Montréal (Québec)
Examineurs	Jacques BOURGOIS	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Valérie LAFOREST	Maître de recherche, ENSM, Saint-Etienne
	Eric PIATYSZEK	Chargé de recherche, ENSM, Saint-Etienne
Invités	Sébastien FRAISSE	Chef d'entreprise, SFTS, Sury le Comtal
	Patricia SIRE	Ingénieur, CETIM, Saint-Etienne

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> classe
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

**Centres :**

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé



NNT : 2011 EMSE 0598

## THÈSE

présentée par

Florine LEVEILLARD

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

**METHODOLOGIE DE MINIMISATION DE LA POLLUTION  
APPLIQUEE AU TRAITEMENT DE SURFACE :  
ETUDE DE L'ENTRAINEMENT COMME VECTEUR DE  
POLLUTION**

soutenue à Saint-Etienne, le 3 février 2011

### Membres du jury

Président :	Pierre BUFFIERE	Professeur, INSA, Lyon
Rapporteurs :	Yves PERRODIN	Professeur, ENTPE, Vaulx-en-Velin
	Mathias GLAUS	Professeur, ETS, Montréal (Québec)
Examineurs	Jacques BOURGOIS	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Valérie LAFOREST	Maître de recherche, ENSM, Saint-Etienne
	Eric PIATYSZEK	Chargé de recherche, ENSM, Saint-Etienne
Invités	Sébastien FRAISSE	Chef d'entreprise, SFTS, Sury le Comtal
	Patricia SIRE	Ingénieur, CETIM, Saint-Etienne



# Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein du centre SITE (Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Jacques Bourgois, professeur, de Valérie Laforest, maître de recherche et d'Eric Piatyszek, chargé de recherche. Je leur adresse mes sincères remerciements pour avoir encadré cette thèse, pour leur patience et leur soutien.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Yves Perrodin et Mathias Glaus pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également à Pierre Buffiere et à Patricia Sire qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Didier Graillot, directeur du centre SITE, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie également Jean-charles Pinoli, Alain Vautrin et Didier Bernache pour leurs encouragements ainsi que pour avoir pris le temps de me recevoir et m'avoir permis de terminer ce travail.

Un grand merci également à la Société Forézienne de Traitement de Surface sans qui ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Je remercie toute l'équipe de SFTS pour son accueil et l'aide qu'ils m'ont apportée. Je remercie en particulier Roger et Sébastien Fraisse de m'avoir ouvert les portes de leur usine et donner de leur temps. Je les remercie également d'avoir participer au jury de soutenance.

Je remercie les membres du département génie biologique - Génie de l'Environnement de l'IUT de Saint-Etienne pour m'avoir accueillie lors des phases expérimentales de ce travail. Je remercie tout particulièrement Alain Piot pour sa gentillesse, ses précieux conseils et sa disponibilité.

J'adresse un grand merci à l'ensemble des membres du centre SITE qui ont contribué à rendre le cadre de travail convivial et agréable.



## Résumé

Dans un contexte réglementaire incitant fortement à la mise en œuvre de stratégies de réduction de la pollution à la source (ICPE, IPPC, IED), les industriels se trouvent parfois démunis face aux différentes solutions techniques proposées. L'application de stratégies simples de production plus propre telles que de bonnes procédures opérationnelles et de bonnes pratiques de management permettent de répondre à ces contraintes. Le traitement de surface par voie aqueuse est une activité grande consommatrice d'eau et de produits chimiques et donc génératrice de rejets aqueux pollués. L'objectif de ce travail est de proposer à ce secteur d'activité une méthodologie simple de limitation des flux de pollution ainsi que de la consommation spécifique en eau. Cette méthodologie se base notamment sur le postulat que l'entraînement est le vecteur principal de la pollution au sein d'une chaîne de traitement de surface.

Ainsi, des études expérimentales ont permis d'une part de créer une méthode rapide de calcul de l'entraînement et, d'autre part, de montrer et de quantifier l'influence de la forme et de la rugosité des pièces traitées, du temps d'égouttage, de la tension superficielle des solutions de traitement ou encore du type et de la durée du rinçage des pièces sur l'entraînement aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

L'ensemble de ces éléments, intégrés à la méthodologie de minimisation de la pollution, permet d'une part de réaliser un diagnostic de la chaîne mais aussi et surtout d'estimer l'impact d'une modification de cette chaîne sur la consommation spécifique en eau, le bilan de pollution ainsi que sur la qualité des rinçages. Ainsi, cette méthodologie peut aider à optimiser et limiter les consommations d'eau et de réactifs non seulement sur la chaîne mais également en station de détoxication, diminuant ainsi non seulement les impacts environnementaux mais également les coûts de fonctionnement.

Mots clefs : production plus propre, traitement de surface, entraînement, qualité de rinçage, bilan eau, bilan de pollution



## Abstract

Currently, via the prevention principle, environmental regulations incite industries to implement strategies to reduce the pollution at the source (ICPE, IPPC, IED). Industries are sometimes lost in front of various proposed technical solutions. The application of cleaner production strategies such as good operational procedures and good practices of management allow to answer these constraints.

The metal finishing activity uses a lot of water and chemicals and thus generates polluted effluents. The objective of this work is to propose a simple methodology of limitation of the pollution flows and of the water specific consumption of metal finishing workshops.

Then, experimental studies have allowed, on one hand, to create an easy method of the drag-out calculation and, on the other hand, to show and to quantify the influence of different parameters on the drag-out, from a qualitative and quantitative point of view. They are, for example, the shape and the roughness of the treated pieces, the draining time, the superficial tension of the treatment solutions but also the stirring type and duration of rinsing.

All these elements, integrated into the methodology of pollution minimization, allow to realize a diagnosis of the process line. Moreover, it permits to estimate the impact of a modification of this installation on the specific consumption of water, on the pollution balance assessment and on the rinsing quality. So, this methodology can help to optimize and to limit consumptions of water and chemicals not only on the process line but also in wastewater treatment plant, so decreasing the environmental impacts and the running costs.

**Keywords :** cleaner production, metal finishing, drag-out/drag-in, rinsing quality, water consumption, pollution balance assessment



# Table des matières

<b>Remerciements.....</b>	<b>ii</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>vi</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>xiv</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>xviii</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Partie 1 : Le traitement de surface face à la réduction de la pollution à la source : Etat des lieux et problématique .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I : Le secteur d'activité du traitement de surface .....</b>	<b>8</b>
I.1    Présentation .....	8
I.2    Diversité des traitements de surface.....	9
I.3    Le traitement de surface par voie aqueuse .....	10
I.3.1    Définition du traitement de surface par voie aqueuse .....	10
I.3.2    Les bains de traitement.....	11
I.3.3    Les bains de rinçage .....	12
I.3.4    Les gammes de production.....	13
I.4    Les ateliers façonniers et intégrés .....	16
I.5    Les enjeux du secteur .....	18
I.5.1    Les enjeux économiques .....	18

I.5.2	Les enjeux sociaux .....	19
I.5.3	Les enjeux environnementaux.....	19
I.6	La réglementation.....	22
I.6.1	Au niveau européen.....	22
I.6.2	Au niveau français.....	22
I.7	Conclusion.....	25
<b>Chapitre II : Prévention et réduction intégrées de la pollution .....</b>		<b>27</b>
II.1	La production plus propre .....	27
II.1.1	Généralités.....	27
II.1.2	Les bonnes pratiques et le meilleur contrôle des procédés .....	30
II.2	La dépollution .....	32
II.3	Les Meilleures Technologies Disponibles (MTD).....	34
II.4	Les principaux flux de pollution aqueuse sur une chaîne de traitement de surface .	35
II.5	L'entraînement .....	36
II.5.1	Paramètres pouvant influencer l'entraînement.....	39
II.5.2	Modèles d'entraînement .....	48
II.6	Le bilan eau .....	50
II.6.1	Présentation .....	50
II.6.2	Principaux postes d'utilisation d'eau : les rinçages .....	52
II.6.3	Conclusion.....	56
II.7	Le bilan de pollution .....	57
II.7.1	Etape 1 : description du contexte .....	58
II.7.2	Etape 2 : réalisation des analyses .....	60
II.7.3	Etape 3 et 4 : estimation de l'entraînement et du volume récupéré .....	61
II.7.4	Etape 5 : bilan de pollution .....	63
II.8	Conclusion.....	64
<b>Chapitre III : Les outils d'aide à la décision .....</b>		<b>65</b>
III.1	Les outils génériques .....	65
III.2	Les outils sectoriels .....	66
III.2.1	Les ouvrages.....	66
III.2.2	Les outils informatiques d'aide à la décision .....	67
III.3	Conclusion.....	70

<b>Conclusion.....</b>	<b>71</b>
------------------------	-----------

<b>Partie 2 : Etudes expérimentales et analyses de facteurs influençant les flux de pollution au sein d'une chaîne de traitement de surface.....</b>	<b>73</b>
--	-----------

<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
---------------------------	-----------

<b>Chapitre I : Choix des paramètres étudiés .....</b>	<b>76</b>
--	-----------

I.1	Objectifs .....	76
I.2	Les bains de traitement.....	77
I.2.1	Composition .....	77
I.2.2	Température .....	78
I.3	Les pièces traitées.....	79
I.3.1	La conception des pièces.....	79
I.3.2	La forme des pièces.....	79
I.3.3	La taille des pièces .....	79
I.3.4	La rugosité des pièces .....	80
I.3.5	La nature de la surface du matériau traité .....	80
I.4	La gestion de la chaîne .....	80
I.4.1	L'égouttage.....	80
I.4.2	Les portants .....	81
I.5	Les rinçages.....	81
I.5.1	Les types de rinçage .....	81
I.5.2	La qualité des rinçages .....	82
I.6	Conclusion.....	82

<b>Chapitre II : Principe général de mesure de l'entraînement .....</b>	<b>84</b>
---	-----------

II.1	Dispositif expérimental .....	84
II.2	Contraintes .....	84

<b>Chapitre III : Influence des pièces traitées sur l'entraînement.....</b>	<b>86</b>
---	-----------

III.1	Forme des pièces traitées.....	86
-------	--------------------------------	----

III.1.1	Protocole expérimental.....	87
III.1.2	Résultats .....	90
III.1.3	Méthode d'estimation de l'entraînement.....	91
III.2	Etat de surface des pièces : rugosité et stade de traitement.....	97
III.2.1	Protocole expérimental.....	98
III.2.2	Résultats .....	100
<b>Chapitre IV : Influence de l'égouttage sur l'entraînement .....</b>		<b>103</b>
IV.1	Protocole expérimental.....	103
IV.2	Résultats .....	106
<b>Chapitre V : La qualité des rinçages .....</b>		<b>111</b>
V.1	Influence de la durée du rinçage .....	111
V.1.1	Protocole expérimental.....	111
V.1.2	Résultats .....	112
V.2	Influence de l'agitation.....	114
V.2.1	Protocole expérimental.....	114
V.2.2	Résultats .....	115
<b>Chapitre VI : Caractéristiques des bains de traitement .....</b>		<b>120</b>
VI.1	La viscosité.....	120
VI.1.1	Protocole expérimental.....	120
VI.1.2	Résultats .....	122
VI.2	La tension de surface.....	125
VI.2.1	Tension de surface et angle de contact.....	125
VI.2.2	Protocole expérimental.....	126
VI.2.3	Résultats .....	127
<b>Conclusion.....</b>		<b>137</b>

## **Partie 3 : Méthodologie de minimisation de la pollution sur une chaîne de traitement de surface.....139**

### **Introduction ..... 141**

### **Chapitre I : Méthodologie de minimisation de la pollution générée par une chaîne de traitement de surface ..... 142**

I.1	Description de la chaîne de traitement étudiée – phase d’acquisition d’informations	144
I.2	Modèle d’entraînement .....	146
I.2.1	Etape 1 : répertorier les pièces revêtues sur la chaîne.....	146
I.2.2	Etape 2 : estimer l’entraînement pour un temps d’égouttage et une tension superficielle des bains donnés .....	147
I.2.3	Etape 3 : calculer l’entraînement en fonction de la tension superficielle et du temps d’égouttage .....	148
I.3	Modèle de qualité des rinçages .....	153
I.3.1	Calcul des rapports de dilution pour des rinçages avec dilution complète .....	156
I.3.2	Prise en compte de l’agitation du rinçage .....	156
I.3.3	Détermination de l’efficacité des rinçages.....	159
I.4	Le bilan de pollution .....	160
I.4.1	Etape 3 : estimation de l’entraînement : utilisation du modèle d’entraînement. ....	160
I.4.2	Etape 4 : volume entraîné récupéré.....	160
I.4.3	Etape 5 : réalisation du bilan de pollution.....	161
I.5	Le bilan eau ou consommation spécifique en eau.....	163
I.6	Synthèse de l’étape de diagnostic.....	164
I.7	La phase d’optimisation .....	166
I.7.1	Actions de diminution de l’entraînement .....	166
I.7.2	Actions sur les rinçages.....	167
I.7.3	Impacts des actions sur le bilan de pollution.....	168
I.7.4	Impacts des actions sur le bilan eau .....	168
I.8	Conclusion.....	170

## **Chapitre II : Application du modèle pour une chaîne de traitement de surface 171**

II.1	Validation des classes d'entraînement .....	171
II.1.1	Méthode utilisée .....	171
II.1.2	Résultats des volumes entraînés obtenus expérimentalement.....	173
II.1.3	Calculs des volumes entraînés à l'aide des classes d'entraînement.....	173
II.1.4	Comparaison des résultats expérimentaux et fournis par le modèle .....	176
II.2	Diagnostic de la chaîne .....	178
II.2.1	Collecte des données .....	178
II.2.2	Estimation de l'entraînement .....	180
II.2.3	Estimation de la qualité des rinçages .....	185
II.2.4	Réalisation du bilan de pollution.....	187
II.2.5	Réalisation du bilan eau .....	193
II.3	Modification de la chaîne : prolongement des temps d'égouttage.....	196
II.3.1	Impacts sur l'entraînement .....	196
II.3.2	Impacts sur les rinçages.....	197
II.3.3	Impacts sur le bilan de pollution .....	198
II.3.4	Impacts sur le bilan eau .....	203
II.4	Conclusion.....	204
<b>Conclusion et perspectives .....</b>		<b>205</b>
<b>Bibliographie.....</b>		<b>211</b>
<b>Annexes.....</b>		<b>219</b>
<b>Annexe 1 : Questionnaire ateliers de traitements de surface intégrés/façonniers.....</b>		<b>221</b>
<b>Annexe 2 : Exemples de pièces de chaque classes d'entraînement.....</b>		<b>226</b>
<b>Annexe 3: Description des essais 1 à 9.....</b>		<b>228</b>

## Liste des figures

Figure 1.	Répartition par fonction du traitement appliqué [MATE, 1998] .....	9
Figure 2.	Répartition des types de traitement de surface en France, en chiffre d'affaires [SESSI, 2005].....	10
Figure 3.	Structure générale d'une chaîne de traitement de surface [LAFOREST, 1999]..	11
Figure 4.	Les différents types de rinçage d'après [LAFOREST, 1997] .....	13
Figure 5.	Schéma général d'un procédé physico-chimique de détoxification [LAFOREST, 1999]	33
Figure 6.	Schéma des flux entrants et sortants pour un bain de traitement et pour un rinçage associé d'après [LAFOREST, 1999].....	36
Figure 7.	Flux de pollution passant d'un bain à l'autre par l'intermédiaire des pièces traitées	37
Figure 8.	Les différentes étapes de réalisation d'un bilan de pollution.....	58
Figure 9.	Schéma de principe des rinçages éco et de compensation .....	62
Figure 10.	Dispositif expérimental général de mesure de l'entraînement.....	84
Figure 11.	Exemples de pièces traitées sur la chaîne de zincage.....	86
Figure 12.	Schématisation de l'installation industrielle de la chaîne Zn1 pour la mesure de l'entraînement.....	87
Figure 13.	Entraînement mesuré pour 22 pièces traitées sur une chaîne de zingage.....	90
Figure 14.	Exemple d'un tube avec insert limitant l'égouttage et d'une plaque .....	91
Figure 15.	Entraînement mesuré et classes d'entraînement.....	94
Figure 16.	Profil de rugosité et paramètres de rugosité [PALU, 2002].....	98
Figure 17.	Emplacement des mesures de rugosité.....	99
Figure 18.	Protocole d'estimation de l'impact de l'état de surface des pièces sur l'entraînement.....	100
Figure 19.	Variation de la rugosité des pièces après chaque stade de traitement.....	101
Figure 20.	Schématisation de l'installation pilote .....	104

Figure 21.	Diagramme logarithmique des concentrations en $\text{CO}_{2\text{aqueux}}$ , ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}$ et l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3$ en fonction du pH et courbe d'acidification par l'acide sulfurique.....	105
Figure 22.	Variation de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage.....	108
Figure 23.	Pourcentage de diminution de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage, par rapport à l'absence d'égouttage.....	109
Figure 24.	Description des pièces utilisées.....	112
Figure 25.	Masse de nitrite dilué dans le bain de rinçage lors du passage des autres pièces en fonction de la durée de rinçage.....	113
Figure 26.	Masse de nitrite apportée dans BR1 par pièces et par type d'agitation.....	115
Figure 27.	Gradient de concentration de la solution entourant la pièce dans un bain de rinçage	118
Figure 28.	Schéma de principe du viscosimètre rotatif .....	121
Figure 29.	Viscosité dynamique des différents bains de traitement de la chaîne en mPa.s	123
Figure 30.	Viscosité spécifique des bains de traitement mesurée par la méthode de la burette de Mohr. ....	124
Figure 31.	Angle de contact et exemples de mouillage d'un corps.....	126
Figure 32.	Pièces dont l'entraînement a été mesuré pour 5 solutions de concentration en tensioactif différentes. ....	127
Figure 33.	Angle de contact des solutions des différents bains de traitement sur la pièce 7 en acier brute de traitement .....	129
Figure 34.	Angle de contact formé par 5 solutions de concentration en tensioactifs différentes sur la pièce 11 pour chaque stade de traitement.....	130
Figure 35.	Entraînement des 3 pièces de rugosités différentes après décapage en fonction de l'angle de contact.....	131
Figure 36.	Entraînement des 3 pièces de rugosités différentes après zingage.....	131
Figure 37.	Mouillabilité de la pièce en acier n°7 par les solutions testées .....	133
Figure 38.	Entraînement des pièces 1, 2, 6 et 7 en fonction de la présence de tensioactifs	134
Figure 39.	Forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant pour des pièces plates (pièces 6 et 7).....	135

Figure 40.	Forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant pour la pièce 2. 136	
Figure 41.	Forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant pour une pièce moyennement entraînante (pièce 1) .....	136
Figure 42.	Schéma simplifié de la méthodologie de minimisation de la pollution .....	143
Figure 43.	Les différentes étapes du calcul de l'entraînement .....	146
Figure 44.	Mesure de l'angle de contact formé par des solutions de différentes concentrations sur la surface d'une même pièce à différents stades de traitement et niveaux associés .....	148
Figure 45.	Rappel de la forme des pièces utilisées .....	149
Figure 46.	Pourcentage de diminution de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage, par rapport à l'absence d'égouttage.....	151
Figure 47.	Schéma du modèle d'entraînement .....	153
Figure 48.	Les différentes étapes de l'évaluation de la qualité de rinçage.....	155
Figure 49.	Schéma du modèle de rinçage .....	160
Figure 50.	Schéma de réalisation du bilan de pollution.....	163
Figure 51.	Schéma de réalisation du bilan eau .....	164
Figure 52.	Enchaînement des différentes étapes permettant le diagnostic d'une chaîne de traitement de surface .....	165
Figure 53.	Rétroactions permettant la minimisation de la pollution produite par la chaîne 169	
Figure 54.	Comparaison entre volume entraîné théorique et volume entraîné expérimental (en L) [essai 2 en pointillés] .....	177
Figure 55.	Feuille de chaîne de Zn1 .....	179
Figure 56.	Angle de contact des solutions des différents bains de traitement sur une pièce en acier brut.....	180
Figure 57.	Calcul des proportions de portants passant dans le bain .....	184
Figure 58.	Bilan de pollution par réseaux pour des bains neufs (BP1) et bains usés (BP1') 192	
Figure 59.	Variation de l'entraînement, en L/h, pour une augmentation des temps d'égouttage à 10 secondes minimum .....	197
Figure 60.	Bilan DCO.....	201
Figure 61.	Bilan Fe <sup>2+</sup> .....	201

Figure 62.	Bilan $Zn^{2+}$ .....	202
Figure 63.	Bilan $Cr^{3+}$ .....	202
Figure 64.	Photo des pièces 44, 30 et 50, classe 0.....	226
Figure 65.	Photo des pièces 48 et 39, classe 1.....	226
Figure 66.	Photo des pièces 43 et 34, classe 2.....	227
Figure 67.	photos des pièces 46 et 52, niveau 3 et 4 .....	227

## Liste des tableaux

Tableau 1.	Exemple de feuille de chaîne .....	15
Tableau 2.	Différences et similitudes entre ateliers de traitements de surface intégrés et façonniers .....	17
Tableau 3.	Produits chimiques utilisés par l'industrie de traitement de surface et exemples de risques associés (d'après : [BREF, 2006, SITS, 1999; fiches toxicologiques de l'INRS ; INERIS, 2007]).....	21
Tableau 4.	Valeurs limites de rejets selon les arrêtés ministériels du 2 février 1998 et du 30 juin 2006.....	24
Tableau 5.	Exemples de bonnes pratiques et de meilleur contrôle des procédés [CRITTENDEN, 1995 ; CARPP, 2002, MATE, 1998 ; KHYATI, 2004 ; BREF, 2006]	31
Tableau 6.	Exemples de valeurs d'entraînements pour des traitements sur portants.....	38
Tableau 7.	Synthèse des paramètres influençant les flux de pollution [HARTINGER, 1994], [KUSHNER, 1994], [LACOURCELLE, 1996], [ROBINSON, 1999] .....	41
Tableau 8.	Paramètres influençant les flux de pollution dans la bibliographie .....	42
Tableau 9.	Entraînement de plaques de circuits imprimés en fonction du temps d'égouttage [ROBINSON, 2001].....	44
Tableau 10.	Effet de l'angle d'inclinaison des supports du portant sur l'entraînement du portant vide [SUß, 1992].....	45
Tableau 11.	Entraînement en fonction du positionnement de la plaque .....	45
Tableau 12.	Rapports de dilution optima en fonction des opérations de traitement [Breuil, 1985]	53
Tableau 13.	Rapport de dilution par type de rinçage [Laforest, 1999] .....	54
Tableau 14.	Débit des rinçages courants pour 4 structures de fonctions de rinçages différents pour un même entraînement et un même rapport de dilution [Laforest, 1999]	56
Tableau 15.	Pourcentage du volume entraîné récupéré dans le bain de traitement en fonction du nombre de cuves de rinçage éco associées [LAFOREST, 1999].....	62

Tableau 16.	Bilan des ouvrages papier concernant l'amélioration environnementale des industries du traitement de surface.....	66
Tableau 17.	Intérêts et limites de ces différents outils .....	70
Tableau 18.	Densité calculée de quelques bains de traitement .....	78
Tableau 19.	Paramètres influençant les flux de pollution et étudiés expérimentalement dans le cadre de ce travail (en gras).....	83
Tableau 20.	Protocole expérimental pour l'évaluation de l'entraînement des pièces.....	88
Tableau 21.	Description des pièces dont l'entraînement a été mesuré .....	89
Tableau 22.	Calcul des différences secondes.....	93
Tableau 23.	Différences secondes positives ordonnées .....	93
Tableau 24.	Intervalles et valeurs moyennes expérimentales des classes d'entraînement ..	95
Tableau 25.	Comparaison entre l'estimation <i>a priori</i> de l'industriel et la classe affectée après mesure de l'entraînement.....	96
Tableau 26.	Entraînement (en mL/m <sup>2</sup> ) et pourcentage de réduction d'entraînement par rapport à une absence d'égouttage pour des pièces de classe 0 (n° 55 et 56) et des pièces de classe 3 (n° 52, 53 et 54) en fonction du temps d'égouttage.....	109
Tableau 27.	Concentration dans les deux rinçages sans agitation et avec une agitation à l'air pour 3 types de pièces et entraînement estimé correspondant .....	117
Tableau 28.	Viscosité dynamique de différents fluides courants [WIKIPEDIA, 2010]....	124
Tableau 29.	Facteur multiplicatif de l'entraînement en fonction de l'angle de contact par rapport à un angle de référence (34,93°) .....	134
Tableau 30.	Principaux résultats des expérimentations concernant l'influence des paramètres testés sur l'entraînement. ....	138
Tableau 31.	Récapitulatif des données nécessaires à l'application de chaque modèle.....	145
Tableau 32.	Facteurs multiplicatifs de l'entraînement en fonction de la tension superficielle et de la classe d'entraînement.....	150
Tableau 33.	Calcul de l'entraînement corrigé en fonction du niveau de mouillabilité.....	150
Tableau 34.	Description des essais utilisés pour valider le modèle d'entraînement.....	172
Tableau 35.	Résultats des analyses en fer et volume entraîné expérimental .....	173
Tableau 36.	Volume entraîné lors des différents essais .....	174
Tableau 37.	Niveau de mouillabilité des différents bains de traitement .....	181
Tableau 38.	Entraînement corrigé en fonction du niveau de mouillabilité pour un temps d'égouttage de 8s.....	181

Tableau 39.	Volumes entraînés théoriques (L) lors des différents essais en fonction du niveau de mouillabilité et pour un égouttage de 8 secondes.....	182
Tableau 40.	Entraînement calculé en L/h lors des différents essais.....	183
Tableau 41.	Entraînement (en L/h) des différents bains de traitement pour l'ensemble des essais	184
Tableau 42.	Rapport de dilution des fonctions de rinçage.....	185
Tableau 43.	Les bains vidangés régulièrement.....	187
Tableau 44.	Concentration des bains de traitement.....	188
Tableau 45.	Répartition des réseaux.....	189
Tableau 46.	Résultats du bilan de pollution de la chaîne lorsque les bains régulièrement vidangés sont neufs.....	190
Tableau 47.	Résultats du bilan de pollution de la chaîne lorsque les bains régulièrement vidangés sont usés.....	191
Tableau 48.	Valeurs utilisées pour la réalisation du bilan eau pendant les essais.....	194
Tableau 49.	Valeurs utilisées pour la réalisation du bilan eau pendant les essais.....	195
Tableau 50.	Augmentation des durées d'égouttage au-dessus des différents bains.....	196
Tableau 51.	Modification des débits rejetés dans les différents réseaux.....	198
Tableau 52.	Résultats du bilan de pollution de la chaîne avec une durée d'égouttage de 10 secondes minimum et les bains neufs.....	199
Tableau 53.	Résultats du bilan de pollution de la chaîne avec une durée d'égouttage de 10 secondes minimum et les bains usés.....	200
Tableau 54.	Concentration (en mg/L) et débit des rejets dans les différents réseaux, pour les bilans de pollution présentés et impact de l'augmentation du temps d'égouttage sur les concentrations.....	202



# **INTRODUCTION GENERALE**



Notre planète est aujourd'hui confrontée à d'importants défis environnementaux. Face aux problématiques du développement durable, il est primordial d'imaginer et de mettre en œuvre des solutions afin de réduire les impacts liés à l'activité humaine. Une réelle prise de conscience des industriels ainsi que des donneurs d'ordre amène un besoin de solutions concrètes et efficaces permettant de diminuer les impacts environnementaux des procédés de fabrication. Ces solutions passent par la mise en place de stratégies de production plus propre.

Ces stratégies de production plus propre peuvent être des changements substantiels dans le process, mais aussi l'optimisation de l'existant. En effet, il n'est pas toujours possible, ni utile, de modifier l'intégralité des méthodes de production afin de les remplacer par de nouvelles technologies considérées comme plus propres. Une autre démarche consiste alors à rationaliser l'utilisation des moyens existants afin de limiter au maximum les impacts environnementaux.

Le secteur industriel du traitement de surface par voie aqueuse doit faire face à d'importants enjeux environnementaux, notamment en ce qui concerne la pollution des eaux. Cette activité nécessite l'utilisation de nombreux composés chimiques souvent dangereux dont les rejets doivent en être au maximum exempts. De nombreuses dispositions se mettent en place afin de permettre de réduire la pollution générée par les processus industriels, mais les entrepreneurs ont besoin d'outils concrets directement applicables à leur outil de fabrication.

Ce mémoire s'attache à répondre plus particulièrement à la question : comment, sans réaliser d'importants investissements (tels que la mise en place de nouveaux procédés), limiter les flux de pollution issus du traitement de surface par voie aqueuse ? Pour aller au-delà des études déjà menées sur ce sujet et apporter des réponses opérationnelles, il nous est apparu nécessaire de mener des expérimentations directement sur des fabrications de séries de pièces sur sites industriels, et de proposer une méthodologie liée aux résultats expérimentaux. Ce travail, bibliographique et surtout expérimental, permet de mieux cerner l'impact de différents facteurs et ainsi de pouvoir proposer des moyens d'action sur l'entraînement, facteur prépondérant de la pollution émise par une chaîne de traitement de surface afin d'optimiser, ici minimiser les émissions polluantes des chaînes de production.

Dans la première partie du mémoire, nous aborderons le contexte industriel du traitement de surface en soulignant plus particulièrement ses enjeux environnementaux liés à la consommation d'eau et à la pollution générée, en insistant sur les mécanismes physicochimiques à l'origine des flux polluants de ce secteur industriel. Nous verrons l'importance de l'entraînement comme vecteur de pollution sur la chaîne ainsi que les liens

entre ce phénomène, la consommation en eau d'une chaîne de traitement de surface et la qualité des rinçages. Le point sur l'état des connaissances bibliographiques sur ce phénomène complexe sera alors réalisé et mettra en évidence des lacunes concernant les connaissances actuelles sur ce phénomène.

La seconde partie décrira les expériences réalisées afin de combler les lacunes identifiées. Ces expériences ont pour objectif d'évaluer l'influence de différents paramètres sur l'entraînement, comme la forme des pièces, la durée d'égouttage, la présence de tensioactifs, ou sur la qualité des rinçages, comme leur durée et leur agitation.

En dernier lieu et dans une troisième partie, nous décrirons dans un premier temps, les modèles empiriques élaborés grâce aux résultats expérimentaux. Puis dans une deuxième phase, nous présenterons la méthodologie de minimisation de la pollution pour une chaîne de traitement de surface. Cette méthodologie permettra d'aboutir aux trois objectifs suivants :

- la conformité réglementaire vis-à-vis des consommations spécifiques en eau,
- la bonne qualité des rinçages,
- la diminution des flux de pollution.

Enfin, la validation de la méthode rapide de détermination de l'entraînement et de la méthodologie de minimisation de la pollution sera présentée.

Nous terminerons ce mémoire de thèse de doctorat par une conclusion générale et des perspectives.

**PARTIE 1 :**

**LE TRAITEMENT DE SURFACE FACE  
A LA REDUCTION DE LA POLLUTION  
A LA SOURCE : ETAT DES LIEUX ET  
PROBLEMATIQUE**



# Introduction

Devant les problématiques environnementales auxquelles doit faire face notre société, chaque entité et chaque industrie est tenue d'améliorer ses performances environnementales.

C'est le cas du traitement de surface des métaux, secteur industriel transversal et indispensable au bon fonctionnement de notre société. En effet, il permet non seulement d'augmenter la durée de vie des matériaux en les protégeant mais également de modifier leurs propriétés en fonction des besoins. Ce secteur nécessite l'utilisation de matières premières métalliques ainsi que de produits chimiques dangereux qui peuvent être à l'origine d'une forte pollution, en particulier aqueuse. Pour cette activité, la prise en compte des enjeux environnementaux, notamment des risques de pollution des eaux, est donc particulièrement importante et nécessaire.

Le premier chapitre de cette partie présente le secteur industriel du traitement de surface par voie aqueuse, ses enjeux et caractéristiques. Nous verrons ainsi que les enjeux environnementaux font partie intégrante de cette activité notamment par le fait d'importants rejets d'effluents aqueux ainsi que par les contraintes réglementaires existantes.

Le deuxième chapitre détaillera les consommations d'eau ainsi que les différents flux de pollution au sein d'une chaîne de traitement de surface par voie aqueuse. Nous nous intéresserons au principal vecteur de pollution sur une chaîne de traitement de surface : l'entraînement. L'étude portera ensuite sur les solutions pouvant être mises en œuvre afin de limiter les impacts environnementaux de cette activité et nous définirons des indicateurs qui permettent de caractériser les consommations d'eau (bilan eau) et les flux de pollution (bilan de pollution).

Un troisième chapitre résumera les sources d'informations et les outils d'aide à la décision permettant aux industriels du traitement de surface de réduire leurs impacts sur l'environnement.

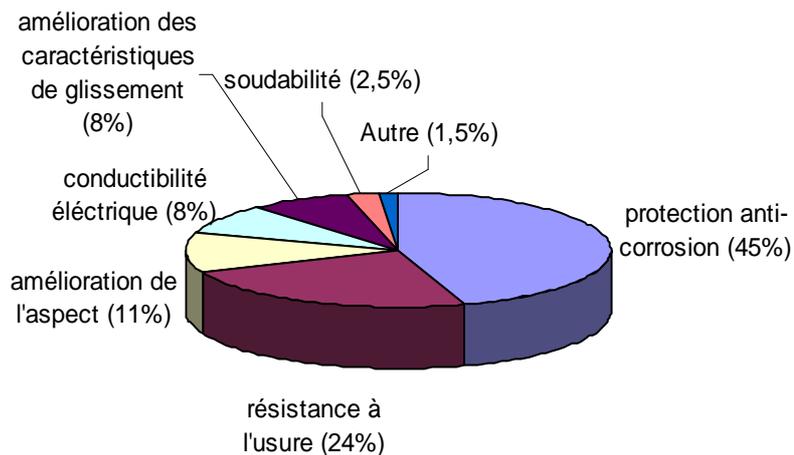
# Chapitre I : Le secteur d'activité du traitement de surface

Ce chapitre présente le secteur industriel du traitement de surface. Il met en évidence ses spécificités, tant au niveau de la diversité des activités et des ateliers de traitement de surface que de leurs enjeux particuliers. Pour terminer, nous présenterons les obligations et contraintes réglementaires auxquelles sont soumis les industriels de ce secteur.

## I.1 Présentation

Le traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique appliquée sur un matériau en vue de lui conférer des propriétés de surface spécifiques. Ainsi, sont regroupées sous la dénomination « traitement de surface », toutes les activités de modification et de transformation de la surface d'un objet. Les objectifs d'un traitement de surface sont d'apporter à l'objet traité des propriétés nouvelles telles que [MATE, 1998] (figure 1) :

- amélioration de la résistance à la corrosion (45%),
- protection contre l'usure des pièces (dans les zones de frottement) (24%),
- modification de l'aspect de l'objet, (rugosité, couleur, brillance ...) (11%),
- modification de la conductibilité électrique ou thermique (8%),
- autres caractéristiques diverses (modification des caractéristiques de glissement, des caractéristiques optiques, amélioration de la tenue en fatigue, soudabilité...) (12%).



**Figure 1. Répartition par fonction du traitement appliqué [MATE, 1998]**

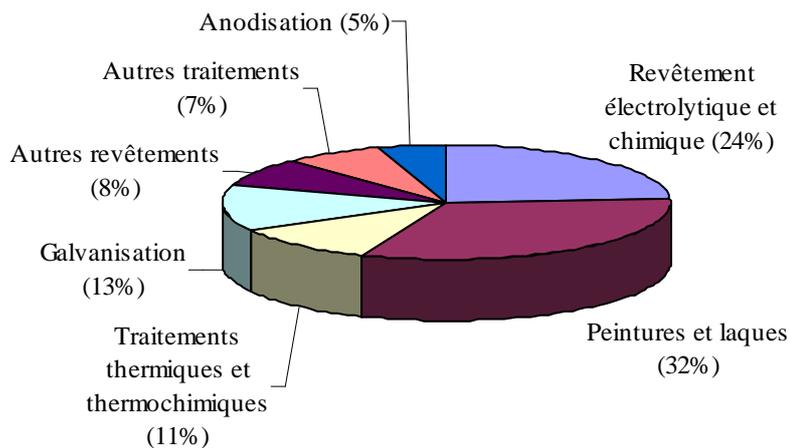
Cette activité, à forte valeur ajoutée, est dispersée dans une multitude d'ateliers et concerne des secteurs industriels aussi divers que l'industrie automobile, l'électricité, le mobilier, l'électroménager, l'éclairage, les bijoux, les armes, le bâtiment, l'outillage...

Le traitement de surface constitue donc une activité transversale réalisée par des sous-traitants dans des ateliers façonniers qui sont principalement des petites et moyennes entreprises, ou dans des ateliers intégrés d'entreprises plus importantes en termes de chiffre d'affaires et de moyens humains. Pour répondre au mieux à l'ensemble des objectifs recherchés, de nombreuses techniques existent. Le paragraphe suivant présente la diversité de ce secteur industriel.

## **I.2 Diversité des traitements de surface**

Les différentes modifications de surface peuvent être classées, soit selon les objectifs recherchés (figure 1), soit selon le type de traitement appliqué (figure 2).

Deux familles de procédés de revêtements de surface sont prépondérantes en terme de chiffre d'affaires (CA) (figure 2) : les peintures et laques qui représentent près d'un tiers du CA et les revêtements électrolytiques et chimiques (ou traitement de surface par voie aqueuse) qui, eux, représentent un quart du CA du secteur. Le reste est fourni par les autres procédés de traitement de surface (traitements thermiques et thermochimiques, la galvanisation, l'anodisation).



**Figure 2. Répartition des types de traitement de surface en France, en chiffre d'affaires [SESSI, 2005]**

Ce sont les applications et les propriétés recherchées qui guident le choix du traitement. Ainsi, les traitements par voie aqueuse gardent une place prépondérante pour de nombreuses applications [CETIM, 2005]. Leur intérêt réside entre autres dans la diversité des revêtements possibles et dans la variété de formes et de tailles d'objets pouvant être traités par ces techniques [CATONNE, 1995]. C'est sur ce type de traitement que nous avons concentré nos recherches.

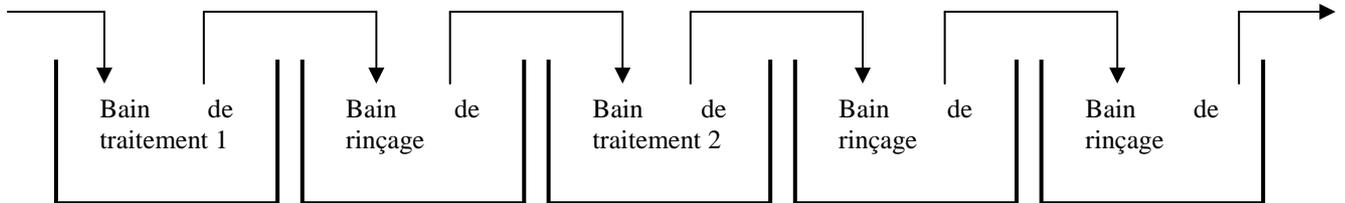
## **I.3 Le traitement de surface par voie aqueuse**

### **I.3.1 Définition du traitement de surface par voie aqueuse**

Le traitement de surface par voie aqueuse s'effectue grâce à une chaîne de production composée d'une succession de bains de traitement et de bains de rinçage. Les pièces à traiter subissent une succession de trempages dans les différents bains (figure 3). Un traitement de surface comprend plusieurs étapes, se décomposant généralement en :

- un prétraitement qui comprend, par exemple, un dégraissage alcalin et un décapage acide des pièces : il permet de nettoyer et préparer la surface de la pièce pour recevoir le traitement désiré,

- le traitement lui-même : il s'agit des revêtements de surface tels que la dorure, le zingage, le nickelage, etc,
- le post-traitement qui permet de finir le traitement : ce peut être une passivation au chrome, un vernis...



**Figure 3. Structure générale d'une chaîne de traitement de surface [LAFOREST, 1999]**

Les caractéristiques générales les plus importantes pour décrire une chaîne de traitement sont :

- la nature du traitement de surface (chromage, nickelage, zingage...),
- le nombre de postes (bains de traitement et de rinçage),
- les supports de pièces, généralement des cadres (ou portants) sur lesquels les pièces sont suspendues, ou des tonneaux (récipients ajourés, souvent octogonaux, fermés et mis en rotation autour d'un axe),
- les pièces traitées (forme, matériau, surface).

### I.3.2 Les bains de traitement

Les bains de traitement permettent de modifier l'état de surface des pièces par l'action de différents réactifs en phase aqueuse. En général, les chaînes de traitement de surface possèdent plusieurs types de bains de traitement permettant de réaliser un traitement complet des pièces.

Parmi les caractéristiques importantes des bains de traitement, nous pouvons citer :

- la nature et la formulation des bains de traitement,
- le volume des bains,
- la fréquence de recharge des bains en réactifs,
- la fréquence de vidange,

- la température des bains.

### I.3.3 Les bains de rinçage

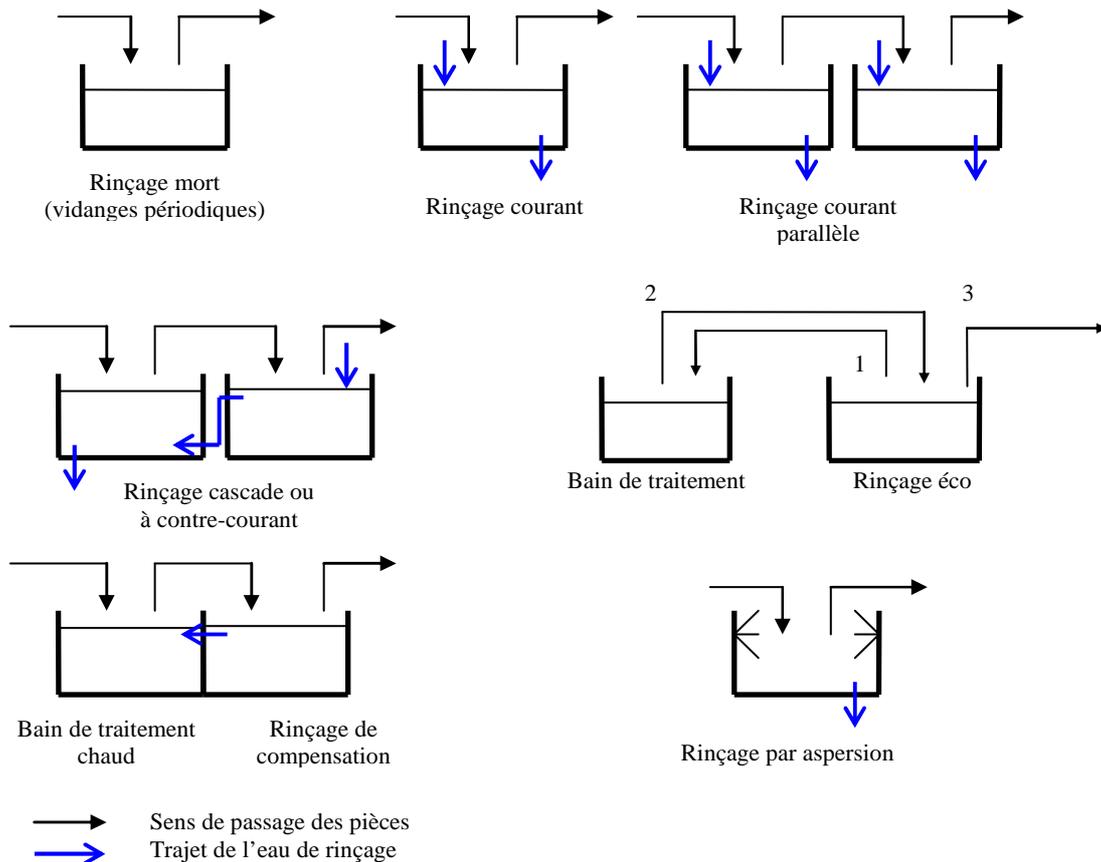
Des rinçages sont intercalés entre les différents bains de traitement. Ils permettent de stopper les réactions chimiques par dilution et d'éviter également la contamination des bains avals par les bains amonts.

#### I.3.3.1 Descriptif

Les rinçages peuvent être regroupés en deux grandes familles [LAFORST, 1999] :

- les rinçages par immersion dans lesquels les pièces sont entièrement immergées, qui comprennent de nombreux types de rinçage différents :
  - les rinçages courants : cuve alimentée en continu en eau propre,
  - les rinçages cascades ou à contre-courant : association de plusieurs cuves de rinçage avec circulation de la pièce à contre-courant par rapport à l'eau,
  - les rinçages morts ou statiques : cuve sans alimentation en eau propre, vidangée périodiquement,
  - les rinçages éco : rinçage utilisé avant et après le bain de traitement, généralement jamais vidangé,
  - les rinçages statiques de compensation : rinçages morts placés à la suite d'un bain chaud dont la solution est réintroduite dans le bain de traitement afin de compenser les pertes par évaporation.
- les rinçages par aspersion de type douchette qui permettent de rincer très efficacement les pièces, mais ceux-ci ne sont pas adaptés aux pièces très anguleuses ou creuses.

Ces différents types de rinçage sont schématisés sur la figure 4.



**Figure 4. Les différents types de rinçage d'après [LAFORREST, 1997]**

### I.3.3.2 Les fonctions de rinçage

Une fonction de rinçage est l'ensemble des bains de rinçage associés à un bain de traitement. Elle est caractérisée par :

- le type et le nombre de rinçages utilisés,
- les débits des rinçages courants et cascades,
- la fréquence de vidange des rinçages morts (ou rinçages statiques).

### I.3.4 Les gammes de production

Les gammes de production définissent l'ordre dans lequel une pièce donnée sera traitée, rincée, finie dans les différents bains de la chaîne. Les pièces sont amenées d'un bain à un autre grâce à un robot programmé selon la gamme de production choisie par l'entreprise. Souvent, plusieurs types de traitement sont possibles sur une même chaîne, permettant d'adapter le traitement aux exigences des clients. Par exemple, différentes finitions peuvent

être disponibles après un traitement, ce qui permet de modifier l'aspect, la résistance à la corrosion...

La plupart de ces informations peuvent être regroupées dans une feuille de chaîne dont un exemple est présenté sur le tableau 1.

### Tableau 1. Exemple de feuille de chaîne

SOCIETE : X

CHAINE : 2

Gamme : BINi + Cr6 (G1)

MODE DE TRAITEMENT : au cadre

NATURE DES PIECES : acier

Rythme de production :	h/j :	16
en 2003 :	j/an	141
en 2004 :	j/an	102

Temps de cycle :	4'53"
------------------	-------

Poste	Nature du bain	Gamme G1	Composition	Temp. EP °C	Temp. HP °C	Vol. L	Freq. vid.	Débit L/h	temps d'aspersion (s)	temps d'égouttage (s)	Observation	surface des cuves m²	débit d'aspersion en m³/h
1	chargement												
2	déchargement												
3	rinçage aspersion	X							10,2	11,5	estimation des débits impossible : fuite des vannes		
4	déchromatation (montages)	X	nitrate de sodium 300g/L	amb		2600	jamais			8,9	récupération des boues de fond de cuve et envoi en centre de traitement	2,26	3170
5	déchromatation (montages)	X	nitrate de sodium 300g/L										
6	étuve	X											
7	étuve	X											
8	rinçage chaud (RM)	X		60	30	1000	tous les j.			9,7		0,94	3170
9	rinçage chaud (RM)	X		55	30	1600	tous les j.			6,7		1,1	3170
10	rinçage froid par aspersion	X				1000			4,69	75	pas de rinçage réalisé		
11	dégraissage chimique	X	prélig 1760 à 70g/L	50	30	1800	tous les 40 j.			5,67		1,54	3170
12	dégraissage anodique	X	prélig 1760 à 80g/L	50	30	1800	tous les 40 j.			12,7		1,2	Oui
13	rinçage mort	X				1000				5,94			
14	rinçage aspersion	X							6,9	7,2	estimation des débits impossible : fuite des vannes		
15	neutralisation	X	bisulfite 6%	amb		1000	tous les 20 j.			4,94		0,84	
16	rinçage aspersion	X				15*		5120	(16 à 15 = 9,19+11,44) ; (16 à 10 = 11,49)	(16 à 15 : 8,5) ; (16 à 10 : 5,3)			
17	récupération Cr6	X				1000				(17 à 18 : 9,9) ; (17 à 16 : 14,1)			
18	chromatation Cr6	X	acide chromique 220g/L + additifs	30		2000						1,75	3170
19	rinçage aspersion Cr3	X				10*		3200			débit estimé compte tenu d'une légère fuite		
20	chromatation Cr3	X		32		2000						1,75	3170
21	dépassivation avant Cr3	X	HCl 15%			1000					t = 6s et t (égouttage) = 10s	0,77	
22	dépassivation avant Ni	X	HCl 18% + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6%			1000	tous les 30 j.			8,81		0,86	
23	rinçage aspersion	X				11*		2095	18,74	10,8			
24		X								14,2			
25	Ni semi-brillant	X	sulfate de Ni à 250 g/L + chlorure de Ni à 50g/L + acide borique à 45g/L	55	40	4800	jamais			14,1		3,4	4666
26		X								13,35			
27		X								12,93			
28	Ni brillant	X	sulfate de Ni à 300 g/L + chlorure de Ni à 60g/L + acide borique à 45g/L	60	40	3400	jamais			12,1		2,4	4666
29	récupération Ni brillant	X		amb		1000	tous les 3 j.			11,6			
30	rinçage aspersion	X				25*		4300	19,88	10,4			
31	récupération Ni satin	X		amb		1000					compensation évaporation		
32													
33	Ni satin		sulfate de Ni à 450 g/L + chlorure de Ni à 50g/L + acide borique à 45g/L	55	40	3000	jamais					2,64	4666
34	dépassivation avant Ni satin		HCl 15%	amb		1000							

\* volume d'une aspersion

EP : en production

HP : hors production (soir et WE)

## **I.4 Les ateliers façonniers et intégrés**

**Les ateliers intégrés** ont la particularité d'appartenir à l'usine de fabrication des pièces à traiter. En France, ils emploient 38 000 personnes et représentent plus de 80% du chiffre d'affaires global et 66% des ateliers de traitement de surface [SITS, 2002]. Pour ce type d'entreprise, le traitement de surface ne constitue qu'une étape dans la chaîne de production. Par ailleurs, on observe une faible variabilité en type de pièces traitées et les chaînes de traitement utilisées peuvent être conçues et optimisées pour leur production spécifique.

**Les ateliers façonniers** sont des sous-traitants. Ils représentent 34 % du nombre d'ateliers en France [MATE, 1998]. Une grande variété de pièces peut être traitée sur une même chaîne de traitement.

Afin de caractériser et de comparer les différents types d'atelier de traitement de surface, nous avons procédé à des visites de deux sites façonniers (F1 et F2) et deux sites intégrés (I1 et I2). Un questionnaire a été établi et utilisé pour cette analyse (annexe 1)

Les résultats de ces enquêtes de terrain associés à des données bibliographiques du domaine étudié sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2. Différences et similitudes entre ateliers de traitements de surface intégrés et façonniers**

<b>Catégories</b>	<b>Façonniers</b>	<b>Intégrés</b>
<b>Caractéristiques</b>		
<b>Traitement de surface</b>	Activité principale	Etape de la chaîne de production
<b>Nombre d'ateliers (%)</b>	1 500 (34%) [SITS, 2002]	2 900 (66%) [SITS, 2002]
<b>Emplois</b>	22 600 [SESSI, 2005]	38 000 [SITS, 2002]
<b>Particularité</b>	Souplesse et capacité de réaction	Adaptation à la production de l'entreprise
<b>Coûts de l'environnement</b>	Environnement : 20 à 25 % du coût de l'investissement 10 à 15% du chiffre d'affaires [MATE, 1998]	Part de l'environnement moindre : 10 à 25% [MATE, 1998]
<b>Possibilité de prévision de la production</b>	Faible	Connaissance plusieurs jours en avance de la charge de travail et des pièces à traiter
<b>Procédé de traitement de surface</b>	Procédés robustes, utilisables pour un grand nombre de pièces	Procédés spécifiques, adaptés à la production de l'entreprise
<b>Séries de pièces</b>	Généralement petites, plus ou moins récurrentes	Généralement importantes et récurrentes
<b>Types de pièces traitées</b>	Très variées	peu variées
<b>Détermination de la surface de pièce traitée</b>	Calcul difficile, estimation approximative	Plus facile à connaître du fait de la maîtrise des pièces traitées
<b>Contraintes de production</b>	Importante du fait de la diversité des pièces traitées	Bonne prise en compte
<b>Possibilités d'optimisation</b>	Traitement afin d'obtenir une qualité conforme au cahier des charges sur les pièces les plus « contraignantes »	Possibilité d'ajustement des chaînes pour chaque pièce ou lot de pièces
<b>Supports</b>	Création des supports en fonction des pièces ; Accrochage des pièces selon possibilités afin de limiter au maximum l'entraînement.	Supports adaptés aux pièces traitées et à l'entraînement
<b>Huiles de protection Impureté à la surface des pièces</b>	Quantités et compositions inconnues et variables	Quantités et compositions connues et relativement constantes

La principale différence entre les deux types d'ateliers réside dans le fait que les ateliers intégrés ont la possibilité de connaître à l'avance leur charge de travail et les types de pièces à traiter : par exemple, dans l'entreprise I1, la charge de travail et la production peuvent être estimées avec 3 mois d'avance et connues précisément 8 jours à l'avance (3 pour l'entreprise I2) alors que chez les façonniers (F1 et F2), celles-ci ne peuvent être connues précisément que la veille.

Les deux catégories d'ateliers ont des besoins et intérêts divergents :

- Le façonnier doit posséder des chaînes de traitement souples d'utilisation pouvant s'adapter au maximum de types de pièces différentes. Il peut ainsi diversifier sa production et ses clients afin d'être moins vulnérable aux fluctuations des différents marchés. L'optimisation de son outil de production doit être adaptée aux variations des pièces traitées.
- Les industries possédant des ateliers intégrés recherchent au contraire le procédé le mieux adapté à la production de leur entreprise et peuvent optimiser les chaînes de traitement de façon plus fine.

Les attentes des industriels des ateliers intégrés et façonniers sont donc différentes, mais des similitudes entre les 2 types d'ateliers existent également :

- Optimisation du traitement réalisée généralement de façon empirique,
- Recherche de la qualité tout en réduisant les temps de cycle (augmentation de la productivité),
- Réalisation d'économies d'eau et d'énergie,
- Limitation de la consommation de matières premières,
- Réduction des flux de pollution.

## **I.5 Les enjeux du secteur**

### **I.5.1 Les enjeux économiques**

En 2005, les entreprises de traitement de surface à façon de 20 personnes et plus emploient 22600 salariés et engendrent un chiffre d'affaires de l'ordre de 2 milliards d'Euros [SESSI, 2005]. Cependant, il s'agit d'une activité exercée par de nombreuses entreprises de petite taille (82% de celles-ci emploient moins de 20 salariés mais représentent seulement un quart du chiffre d'affaires de l'activité) [SESSI, 2005].

Il existe d'autre part un nombre important d'entreprises qui ont un atelier de traitement de surface intégré dans lequel elles effectuent divers traitements. Ce secteur d'activité représente donc un réel enjeu économique du fait du nombre d'emplois et du chiffre d'affaires généré.

Les ateliers de traitement de surface sont répartis sur l'ensemble du territoire français mais deux pôles importants se détachent : il s'agit de l'Ile-de-France (24% de l'activité) et de la région Rhône-Alpes (16%) [MATE, 1998]. Le climat économique actuel peu favorable

(diminution de l'activité, réduction des marges, délocalisation d'entreprises clientes...), peut entraîner des risques de fermetures ou de délocalisation d'ateliers.

En France, les ateliers supportent un coût non négligeable lié à la protection de l'environnement, qui représente :

- Jusqu'à 25% de l'investissement selon l'importance de l'atelier, la nature des traitements et le nombre de traitements réalisés [MATE, 1998],
- 10 à 15 % du chiffre d'affaires en exploitation [MATE, 1998].

Pour les ateliers façonniers, qui sont souvent fragiles du point de vue économique, la part des investissements et des coûts d'exploitation se situe dans la fourchette haute des chiffres précédemment cités, cette part étant plus faible pour les ateliers intégrés. Ces valeurs prennent en compte les coûts directs (traitements des effluents, cotisations Agences de l'Eau...) liés à la protection de l'environnement mais pas les coûts indirects représentés par les consommations de produits chimiques, les pertes de production, la modification des procédés [MATE, 1998].

## I.5.2 Les enjeux sociaux

Les enjeux sociaux de la profession sont de deux types :

- Au niveau de l'emploi : cette profession représente 56 000 emplois tous types d'ateliers confondus et est composée d'une main-d'œuvre majoritairement peu qualifiée [SESSI, 2005].
- Au niveau de la sécurité : outre le risque d'accident, l'utilisation de produits chimiques potentiellement dangereux peut présenter des risques pour la santé des travailleurs sur le long terme, d'où l'importance de maîtriser et de mettre en place des mesures de prévention et de bonnes pratiques au sein des ateliers.

## I.5.3 Les enjeux environnementaux

Les pollutions et nuisances engendrées par le traitement de surface sont dues essentiellement à l'utilisation de produits chimiques plus ou moins dangereux. Ces polluants proviennent des réactifs utilisés pour réaliser les différents traitements (acides, bases, métaux, cyanure, additifs divers ...) ainsi que de la surface des pièces à traiter (huile, graisse, calamine) [BREF, 2006]. Les principaux polluants rencontrés sont présentés dans le tableau 3.

Les rejets se retrouvent sous forme aqueuse, solide ou gazeuse. Selon le Centre d'Activité Pour la Production Plus Propre [CARPP, 2002], leur importance relative est respectivement de 50%, 40% et 10%, ce qui montre l'importance et l'intérêt particulier de la prise en compte des rejets aqueux.

**Tableau 3. Produits chimiques utilisés par l'industrie de traitement de surface et exemples de risques associés (d'après : [BREF, 2006, SITS, 1999; fiches toxicologiques de l'INRS ; INERIS, 2007])**

<b>Polluants</b>	<b>Origine</b>	<b>Exemples d'effets associés (toxicité/écotoxicité)</b>
Matières organiques (huiles, graisses, mouillants, solvants, brillanters,...)	Pièces traitées, Réactifs	Asphyxie du milieu par consommation de l'oxygène dissous, Toxicité de la charge organique faiblement biodégradable
Composés organo-halogénés	Solvants de dégraissage, Huiles chlorées	Nombreux effets toxiques et écotoxiques (exemple : mutagène, cancérigène, tératogène)
Matières en suspension	Préparations de surface, Bains de dépôts	Augmentation de la turbidité préjudiciable à la photosynthèse, à la respiration des poissons et colmatant les milieux aquatiques
Métaux en solution (dont : chrome, zinc, cuivre, nickel, aluminium, fer, cadmium, étain)	Préparation de surface, Dépôts chimiques, Dépôts électrolytiques, Conversion, Anodisation, Traitement thermique, Démétallisation	Bio-accumulation, Toxicité en fonction du métal considéré (exemples : Cd <sup>++</sup> : atteinte sélective des reins et du foie, Cr <sup>VI</sup> : cancérigène, ralentissement de la croissance ; Pb <sup>++</sup> : anomalies biochimiques et saturnisme (atteint particulièrement les enfants) ; Cu <sup>++</sup> : gastro-entérites, cirrhose du foie, nécroses et scléroses)
Composés cyanurés (CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> )	Dégraissage, Dépôts, Traitement thermique	Toxicité aiguë et chronique Empêche la fixation de l'oxygène, Atteint le système nerveux central puis paralyse les centres respiratoires
Matières phosphorées	Dégraissage, phosphatation, Traitement thermique, Brillantage	Risque d'eutrophisation des milieux aquatiques naturels
Matières azotées (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Dégraissage, décapage, Dépôt, Phosphatation, Traitement thermique	Risque d'eutrophisation des milieux aquatiques naturels, Toxicité de l'ammoniacque sur la faune aquatique
Fluorures	Décapage, passivation, Polissage, Dépôt	Toxique en cas d'ingestion Irritant
Bases et acides	Diverse	Modification du métabolisme des êtres vivants, Déshydratation des tissus
Autres sels : Cl <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ...	Diverse	Modification de la salinité du milieu récepteur

Les effets décrits dans le tableau 3 justifient la mise en place d'une réglementation spécifique destinée à limiter au maximum les rejets des ateliers de traitement de surface dans

le milieu naturel et la nécessité pour les ateliers de limiter les risques liés à la pollution induits par leur activité.

## **I.6 La réglementation**

Les ateliers de traitement de surface sont soumis à une réglementation drastique aussi bien européenne, qui pose le cadre législatif, que française.

### **I.6.1 Au niveau européen**

La directive européenne n°2008/1/CE du 15/01/2008 relative à la prévention et au contrôle intégré de la pollution, dite directive IPPC, vise notamment « à la prévention, la réduction et, dans la mesure du possible, l'élimination de la pollution, en agissant par priorité à la source ». Cette directive impose, entre autre, aux Etats membres de soumettre à une procédure d'autorisation certaines installations parmi lesquelles figurent les installations de traitement de surface par voie aqueuse dont le volume total des cuves de traitement est supérieur à 30 m<sup>3</sup>. Les autorisations doivent spécifier des valeurs limites d'émission des différents polluants, fondées sur les performances atteignables en mettant en œuvre les meilleures techniques disponibles.

### **I.6.2 Au niveau français**

#### **I.6.2.1 Les textes réglementaires**

Deux niveaux de réglementations s'appliquent aux industries :

- une réglementation « intégrée » : la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), définie dans le code de l'environnement livre V-titre I, et l'arrêté du 30 juin 2006 relatif aux ateliers de traitement de surface,
- une réglementation spécifique à chaque thème environnemental (déchets, air, eau, etc.) en application de la réglementation ICPE.

Pour le thème eau, le texte de référence ICPE est l'arrêté ministériel du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. Cependant les ateliers de traitement de surface ne sont pas concernés par ce texte

du fait de leur spécificité et complexité. Ainsi c'est **l'arrêté ministériel du 30 juin 2006** qui fixe le cadre réglementaire applicable aux ateliers de traitement de surface soumis à autorisation. Il concerne les ateliers procédant à des traitements de revêtements électrolytiques et chimiques, des traitements thermiques en bains de sels fondus et des préparations de surface telles que décapage ou dégraissage. En France, 2250 ateliers sont soumis à autorisation selon la réglementation française sur les ICPE [BREF, 2006].

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. Il soumet chaque atelier dont le volume total des cuves est supérieur à 1,5 m<sup>3</sup> au régime d'autorisation. La réglementation française est, dans ce cas, plus contraignante que les préconisations européennes.

Les différents points abordés par cet arrêté sont :

- la prévention de la pollution des eaux,
- la limitation des risques d'accidents,
- l'élimination des déchets,
- la réduction des nuisances sonores.

En ce qui concerne la pollution des eaux, l'arrêté définit à la fois des valeurs limites de teneurs en polluants dans les effluents et une limitation en terme de consommation spécifique d'eau. Cette limitation du volume d'eau utilisée constitue une spécificité française. Elle est fixée à 8 litres par mètre carré de surface traitée et par fonction de rinçage et correspond à la quantité d'eau rejetée par l'entreprise.

Le tableau 4 présente les valeurs limites de rejets par indicateur de pollution pour les arrêtés du 2 février 1998 et du 30 juin 2006. Ces seuils sont des valeurs maximales préconisées pour l'établissement des arrêtés préfectoraux d'autorisation, mais ces derniers peuvent être plus contraignants en fonction des caractéristiques du rejet et de la sensibilité du milieu récepteur.

**Tableau 4. Valeurs limites de rejets selon les arrêtés ministériels du 2 février 1998 et du 30 juin 2006**

Indicateurs	Valeurs limites de rejet selon l'arrêté du 2/02/1998 (mg/L)	Valeurs limites de rejet selon l'arrêté du 30/06/2006 (mg/L)	Seuil de flux journalier pour l'application des valeurs limites de l'arrêté du 30/06/2006 (g/jour)*
Ag		0,5*	1
Al	5*	5*	10
As		0,1*	0,2
Cd		0,2	
CrVI CrIII Chrome et composés	0,1* 1,5*	0,1 2*	4
Cu	0,5*	2*	4
Fe	5	5*	10
Hg		0,05	
Ni	2*	2*	4
Mn	1,0*		
Pb et composés	0,5*	0,5	
Sn	2,0*	2*	4
Zn	2,0*	3*	6
Somme des métaux			
MES	100 mg/L ou 35 mg/L**	30*	60
CN (aisément libérables)	0,1*	0,1	
F	15,0*	15*	30
Nitrites		20* (rejet direct)	40
Azote global	30 mg/L*	50* (rejet direct) 150* (rejet indirect)	50
Phosphore total	10*	10* (rejet direct) 50* (rejet indirect)	20 (rejet direct) 100 (rejet indirect)
DCO		300 (rejet direct) 600 (rejet indirect)	
DBO 5	100 mg/L ou 30 mg/L**		
Composés organiques halogénés	1,0	5*	10
Hydrocarbures totaux	10,0	5*	10
Tributylphosphate		4*	8
pH	5,5-8,5 (9,5 s'il y a neutralisation alcaline)	6,5-9	
Température	<30°C	<30°C	
Consommation spécifique d'eau		8 L/m <sup>2</sup> /fonction de rinçage	

\* Les limites de concentration s'appliquent si le flux journalier de l'élément considéré dépasse le seuil.

\*\* La limite de concentration des rejets varie en fonction du flux journalier maximal autorisé par l'arrêté préfectoral.

NB : Dans ces textes, la spéciation des métaux n'est pas précisée.

Néanmoins, les valeurs limites peuvent être adaptées en fonction de la consommation spécifique de l'entreprise :

- si cette consommation est supérieure à 8 L/m<sup>2</sup>/fonction de rinçage, des valeurs limites d'émission plus contraignantes sont fixées par l'arrêté préfectoral.
- Au contraire, si la consommation est inférieure à 8 L/m<sup>2</sup>/fonction de rinçage, des valeurs limites moins contraignantes peuvent être fixées, dans la limite de 3 fois la valeur limite d'émission définie dans l'arrêté du 30 juin 2006.

### I.6.2.2 Les pénalités

Outre les seuils de rejets définis dans la réglementation, des redevances et des pénalités ont été mises en place afin d'inciter les industriels à diminuer leur consommation d'eau et leurs rejets.

Les pénalités sont de deux types :

1. Des taxes et des redevances qui se basent sur le **principe pollueur-payeur** [DRIRE, 2009]. Ce principe consiste à faire payer les pollueurs pour les dommages qu'ils causent à l'environnement du fait de leurs activités, notamment des impacts des rejets liquides, gazeux et solides. La Taxe Générale sur les Activités Polluantes et la redevance due aux Agences de l'Eau [RMC, 2009] en sont des exemples.
2. Des sanctions liées aux infractions à la législation des installations classées. Ces sanctions peuvent être : [MEEDDM, 2009]
  - des sanctions administratives telles que des mises en demeure de se conformer à l'arrêté d'exploitation, des consignations de somme, l'obligation de réaliser des travaux, allant jusqu'à la suspension de l'activité.
  - des sanctions pénales qui peuvent être des amendes ou de la prison en fonction de la gravité de l'infraction.

Des aides sont également prévues et permettent de faciliter le financement des projets des industriels (par exemple une étude préalable à des travaux de réduction des rejets aqueux peut être subventionnée à hauteur de 50%, les travaux eux-mêmes étant aidés à hauteur de 30%) [RMC, 2009].

## I.7 Conclusion

L'activité de traitement de surface est une activité transversale qui concerne la plupart des secteurs industriels. Elle doit faire face à de nombreux enjeux, aussi bien économiques, sociaux qu'environnementaux ainsi qu'à de fortes contraintes réglementaires.

Parmi les différentes techniques existantes, le traitement de surface par voie aqueuse est actuellement très utilisé. Cette activité potentiellement polluante est à l'origine de rejets aqueux qui peuvent être toxiques pour l'homme et le milieu naturel et qui nécessite par conséquent un traitement adapté.

Les réponses aux différentes contraintes passent par le développement de diverses approches de réduction de la pollution telles que la mise en place de meilleures technologies disponibles (MTD) ou de stratégies de production plus propre, concepts qui seront développés dans le chapitre suivant.

Ainsi, afin de limiter les coûts induits par ces approches, il est important de maîtriser les flux de pollution au sein d'un atelier, d'optimiser les chaînes de traitement de surface et de mettre en place des technologies propres permettant de réduire les dépenses liées à la protection de l'environnement.

## **Chapitre II : Prévention et réduction intégrées de la pollution**

Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, le respect de l'environnement correspond à un défi majeur auquel doit répondre l'industrie du traitement de surface. Dans une optique de développement durable et afin d'améliorer la prise en compte de l'environnement dans l'industrie, des concepts ont été développés tels que les meilleures technologies disponibles (MTD) et la production plus propre (P+P) [LAFOREST, 2000].

L'application de ces concepts nécessite une bonne connaissance des flux de pollution engendrés par l'activité industrielle. En effet, cette connaissance permet de déterminer les leviers sur lesquels agir afin de réduire les impacts environnementaux. Après une présentation des meilleures technologies disponibles et des technologies propres, ce chapitre a pour objet l'étude des flux de pollution sur une chaîne de traitement de surface, et, en particulier, de l'entraînement qui constitue le vecteur principal de pollution sur une chaîne en fonctionnement. Enfin, les indicateurs bilan eau et bilan de pollution seront définis.

### **II.1 La production plus propre**

#### **II.1.1 Généralités**

Le Programme des Nations Unies pour l'Environnement définit la production plus propre « comme l'application continue d'une stratégie préventive intégrée à tous les procédés, produits, et services dans une perspective de progrès dans le domaine de l'économie, de la vie sociale, de la santé, de la sécurité et de l'environnement. » [PNUE, 2006]. Cette définition, très large, englobe tous les aspects du développement durable.

La production plus propre consiste en la prévention des pollutions, la réduction de la production de déchets et la réduction des risques. Elle permet de traiter les problèmes environnementaux à la source au lieu de mettre en place des mesures curatives, réduisant ainsi le coût des actions de dépollution. Elle passe par la mise en œuvre de technologies propres ainsi que par la recherche d'une amélioration continue.

Contrairement aux technologies de fin de chaîne, la mise en place de technologies propres, dont certaines peuvent représenter des investissements importants, permet généralement un retour sur investissement, grâce aux économies de matières premières, d'énergie et à la baisse des coûts de traitement des déchets. A défaut d'un retour sur investissement rapide, les technologies propres permettent de répondre à la réglementation, d'améliorer l'image de l'entreprise et de répondre aux demandes des donneurs d'ordre.

Il existe huit stratégies de production plus propre [PNUE, 2009] :

- Les bonnes pratiques : elles impliquent des mesures opérationnelles qui peuvent être prises pour minimiser les rejets et les déchets produits.
- Un meilleur contrôle des procédés : amélioration du contrôle des procédés afin d'améliorer leur efficacité.
- Le remplacement d'intrants : substitution de matières premières par des matières premières moins polluantes, moins dangereuses, moins génératrices d'impact, par des matériaux recyclés, renouvelables ou ayant une durée d'utilisation plus longue dans les processus de fabrication. (Exemple : remplacement du chrome VI par du chrome III, moins polluant).
- La modification des procédés : modification du matériel de fabrication et des systèmes d'alimentation existants pour améliorer le rendement des procédés. Par exemple, une modification de la structure des rinçages telle que le remplacement de rinçages courants par des rinçages cascades ou des aspersions.
- La valorisation sur place : réutilisation des flux dans le même procédé ou dans un autre procédé. Il existe une grande variété de procédés parmi lesquels nous pouvons citer :
  - Les techniques électrochimiques telles que l'électrolyse ou l'électrofloculation (l'électricité permet d'oxyder ou de réduire les espèces dissoutes dans le but de régénérer un flux ou d'en extraire les métaux valorisables)
  - Les techniques membranaires, telles que les ultra, micro et nano-filtration et l'osmose inverse
  - Les techniques électro-membranaires telles que l'électrodialyse, l'électro-électro-dialyse, l'électrolyse à membrane bipolaire
  - Les résines échangeuses d'ions qui permettent d'échanger les ions polluants d'un effluent contre d'autres ions non polluants
  - La centrifugation, l'extraction liquide/liquide, l'évaporation....

- La valorisation des sous-produits : certains sous-produits peuvent être vendus comme matière première.
- Le changement de technologie : remplacement de la technologie par une autre technologie répondant mieux aux critères de la production plus propre (moins énergivore, moins productrice de déchets, moins génératrice de risques pour les hommes et l'environnement...) par exemple utilisation d'un dépôt physique en phase vapeur pour réaliser le revêtement d'une pièce à la place d'un dépôt par voie aqueuse.
- La modification du produit : modification des caractéristiques du produit pour minimiser son impact sur l'environnement pendant son cycle de vie. Cette stratégie est peu utilisée dans ce secteur : les concepteurs, par conséquent les clients des ateliers de traitement de surface, sont les acteurs principaux dans la modification du produit [DAOUD, 2009]. Cependant les nécessités du revêtement de surface devraient être prises en compte lors de la conception des produits [DELVAUX, 1994].

L'utilisation de procédés plus propres présente de nombreux avantages pour les entreprises. D'une part, ceux-ci apportent une amélioration de la situation environnementale de l'entreprise, ce qui facilite le dialogue avec les institutions, le public et apporte un avantage compétitif. D'autre part, ils réduisent, généralement, à long terme, les coûts de production [CARPP, 2002]. La mise en œuvre de ces procédés peut aboutir à un rejet zéro : les effluents aqueux sont alors supprimés [ARIST, 2004]. Cependant la mise en place de ces procédés est freinée par plusieurs obstacles comme le manque de sensibilisation et d'information, les coûts d'investissement souvent importants et un temps de retour sur investissement long, ou encore le risque lié à un changement de procédé pour la production elle-même [RAYMOND, 2009].

En général, les stratégies de production plus propre ne permettent pas d'arriver à un zéro rejet polluant : en effet, cette approche « zéro rejet » s'avère particulièrement coûteuse et entraîne d'autres nuisances environnementales telles qu'une importante consommation d'énergie [MATE, 1998 ; EROL, 2006]. Il est donc indispensable de compléter le système de traitement par des traitements de fin de chaîne dits traitements de dépollution.

→ Les procédés propres peuvent apporter des avantages compétitifs importants mais leur utilisation peut s'avérer délicate et les investissements nécessaires sont généralement conséquents.

Afin de ne pas surcharger ce mémoire, nous n'aborderons en détail que deux des huit stratégies de production plus propre qui concernent plus particulièrement notre étude : les bonnes pratiques environnementales et le meilleur contrôle des procédés.

## II.1.2 Les bonnes pratiques et le meilleur contrôle des procédés

La mise en œuvre de bonnes pratiques environnementales constitue un premier pas vers la mise en œuvre de stratégies de production plus propre [BREF, 2006]. Elles visent la réduction des déchets par l'amélioration du management opérationnel et une bonne maîtrise des procédures de travail.

Les bonnes pratiques, ainsi que le meilleur contrôle des procédés, ont pour buts principaux :

- la réduction de la consommation en eau,
- la maîtrise des flux polluants générés,
- la maîtrise et la diminution de l'utilisation de matières premières.

La sensibilisation, la formation et l'adhésion du personnel de l'entreprise permettent déjà d'améliorer les pratiques environnementales.

Le tableau 5 donne des exemples de bonnes pratiques qui peuvent être mises en œuvre dans le cadre d'une stratégie de production plus propre.

**Tableau 5. Exemples de bonnes pratiques et de meilleur contrôle des procédés**  
**[CRITTENDEN, 1995 ; CARPP, 2002, MATE, 1998 ; KHYATI, 2004 ; BREF, 2006]**

<b>Domaine</b>	<b>Objectifs</b>	<b>Exemple d'applications</b>
<b>Eau</b>	Connaissance et contrôle de la consommation en eau	Mise en place de compteur d'eau, débitmètre
	Réduction de la consommation en eau	Installation de vannes à fermeture automatique, Optimisation des rinçages Lavage à haute pression Réutilisation de l'eau contaminée pour des tâches moins nobles
<b>Entraînement</b>	Diminution de l'entraînement par récupération des égouttures	Réceptacles entre les cuves avec pente orientée vers le bain de traitement Addition d'agents mouillants Choix des supports Maximisation du temps d'égouttage
<b>Matières premières</b>	Optimisation de l'utilisation des matières premières et produits	Choisir les concentrations les plus basses possible Contrôle régulier des bains Contrôle des déversements par des alarmes de niveau Réalisation des vidanges en fonction de critères de concentrations
<b>Energie</b>	Réduction des consommations énergétiques	Isolation des cuves chauffées Couverture des bains chauds hors fonctionnement Utilisation de sphères couvrantes si possible Contrôle de la température de fonctionnement des bains
<b>Déchets</b>	Diminution des déchets produits	Réduction des déchets d'emballage par du transport en vrac, l'utilisation d'emballages réutilisables Tri des déchets Diminution autant que possible des fréquences de vidange Réduction des entraînements
<b>Stockage des matières dangereuses</b>	Diminution des risques liés au stockage de matières dangereuses	Disposer de zones séparées et appropriées de stockage. Définition de procédures opérationnelles de stockage Disposer de matériaux absorbants
<b>Général</b>	Contrôle des procédés	Définition de procédures opérationnelles, Maintenance des installations
	Sensibilisation, formation et adhésion du personnel	Actions de sensibilisation, formation du personnel

Le Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM) et le Syndicat national des entreprises d'Applications de revêtements et de Traitements de Surfaces (SATS) (devenu l'Union des Industries de Traitements de Surfaces) estiment que la mise en œuvre de bonnes pratiques en faveur de l'environnement permet de réduire de plus de 10% les coûts de fonctionnement [SATS, 1999].

La mise en place de bonnes pratiques environnementales dans un atelier de traitement de surface permet non seulement d'améliorer les performances environnementales mais

également la qualité de la production et la sécurité des travailleurs. Le coût d'investissement nécessaire est relativement faible et le retour sur investissement généralement rapide [CARPP, 2002]. Ces bonnes pratiques peuvent être traduites par la mise en œuvre d'un système de management environnemental de type ISO 14001 ou EMAS (Eco-Management and Audit Scheme).

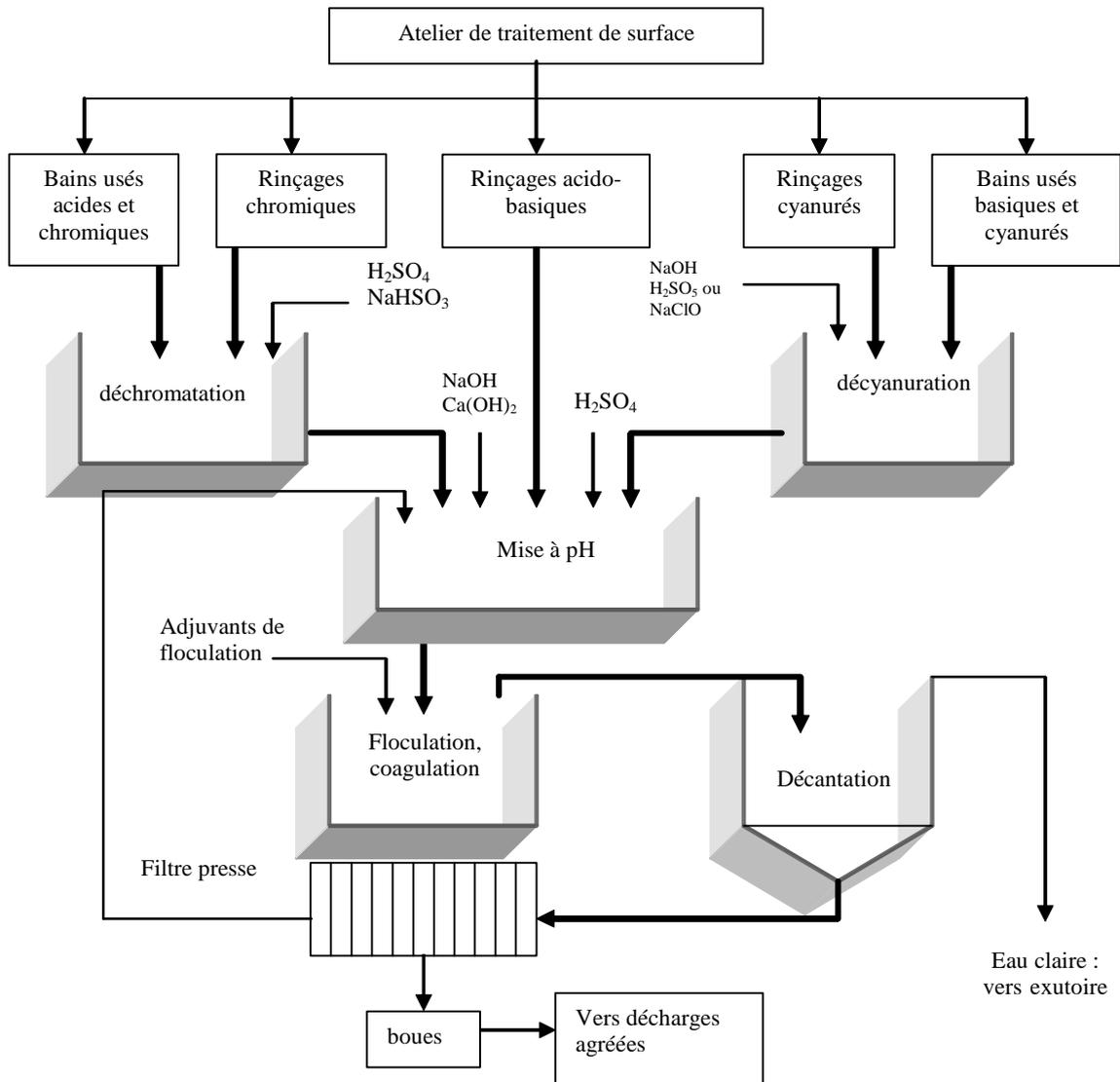
→ Les **bonnes pratiques et le contrôle des procédés** constituent une première étape vers la production plus propre. L'investissement nécessaire est limité et, par conséquent, ne constitue pas en général un frein.

La mise en œuvre de stratégies de production plus propre permet de réduire à la source la génération de polluants. Cependant il est rare, voire impossible d'atteindre un zéro rejet liquide polluant. De ce fait, les techniques curatives de dépollution sont indispensables.

## **II.2 La dépollution**

Les techniques de dépollution en fin de chaîne ont constitué la première méthode de lutte contre la pollution : elles permettent de limiter l'impact environnemental des effluents produits sans modifier les outils de production. La pollution générée est traitée afin de rejeter des effluents conformes aux seuils de rejet.

La détoxification des effluents aqueux du traitement de surface est généralement réalisée par des procédés physico-chimiques associés ou non à des procédés de valorisation [MATE, 2001]. Le procédé usuel de traitement des effluents d'un atelier de traitement de surface consiste à éliminer les métaux en les précipitant sous forme d'hydroxydes métalliques peu solubles. Le schéma habituel d'une station de détoxification d'un atelier de traitement de surface est présenté figure 5.



**Figure 5. Schéma général d'un procédé physico-chimique de détoxification [LAFOREST, 1999]**

Ces procédés présentent l'avantage d'être bien connus et maîtrisés, relativement simples à mettre en œuvre, et de s'adapter aux différents effluents. Cependant ils présentent quelques inconvénients [SITS, 2002; NARCE, 2005] :

- production de boues d'hydroxydes, dont l'élimination en centres spécialisés est de plus en plus onéreuse,
- consommation importante de réactifs,
- perte de matières premières,

- difficulté à traiter des bains complexes,
- nécessité d'un suivi constant d'où des coûts élevés en main d'œuvre.
- De plus, un dysfonctionnement au niveau d'une station de détoxification peut entraîner le rejet d'effluents non conformes et nécessiter l'arrêt momentané de la production [SITS, 2002].

Ainsi, la dépollution des effluents ne doit être envisagée qu'après une réflexion sur les moyens de réduction des débits et des flux polluants au sein des procédés de fabrication [BOEGLIN, 1999]. Une gestion efficace des ateliers de traitement de surface passe donc par l'utilisation de pratiques de réduction de la pollution à la source, les technologies propres associées à des installations de dépollution dites « traitements curatifs ». Aujourd'hui, les deux approches se regroupent dans le concept de meilleures technologies disponibles.

## **II.3 Les Meilleures Technologies Disponibles (MTD)**

L'article 2 de la directive 2008/1/CE relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (dite directive IPPC) définit les meilleures techniques disponibles (MTD) comme étant « le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble » [IPPC, 2008].

Ces meilleures techniques disponibles sont décrites pour chaque secteur industriel dans des documents de référence européens : les BREF (Best Available Techniques Reference documents). Concernant le traitement de surface, le BREF final intitulé « Traitement de surface des métaux et matières plastiques » a été adopté en août 2006. Ce document n'est pas limitatif et propose des valeurs de consommation de matière première et d'émissions de polluants de référence. Une technique, même non décrite dans ce document, pourra être retenue comme MTD si elle parvient aux mêmes performances. Les industriels ont l'obligation de prouver que les performances de leurs outils de production correspondent aux performances des MTD [IPPC 2008].

Les MTD sont intégrées au sein même de l'outil de production ou mises en œuvre en bout de chaîne au sein d'une station de détoxification (techniques de dépollutions dites end-of-pipe).

Elles ne consistent pas seulement à intégrer de nouveaux procédés ; la mise en œuvre de bonnes pratiques, une gestion réfléchie et rigoureuse des outils de production, des consommations et des rejets sont également considérées comme des MTD.

→ Les MTD sont des techniques éprouvées industriellement dans des conditions techniquement et économiquement viables, qui permettent de diminuer les impacts environnementaux de l'activité considérée.

Afin de pouvoir identifier les actions à mettre en œuvre par les ateliers de traitement de surface, il est important de présenter les principaux flux de pollution aqueuse générés par les chaînes de traitement de surface.

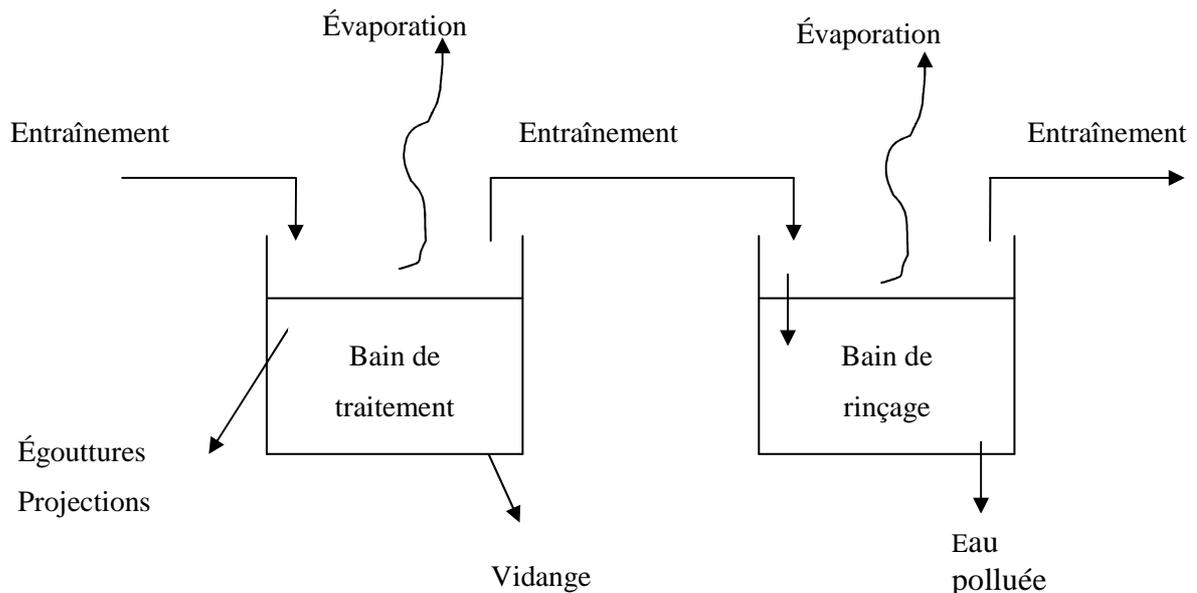
## II.4 Les principaux flux de pollution aqueuse sur une chaîne de traitement de surface

Les principaux flux de pollution des ateliers de traitement de surface proviennent :

- **Des vidanges des baignoires de traitement** : elles représentent un volume relativement faible mais très fortement concentré et donc une quantité de polluants généralement importante. Ces vidanges ne sont pas forcément réalisées selon des critères liés au traitement (lorsque la composition du bain ne permet plus un traitement optimal des pièces) mais plutôt selon des critères comme des vidanges à dates fixes afin de faciliter l'exploitation ou à la suite d'incidents sur la chaîne...
- **Des eaux de rinçages** : leur contribution à la pollution émise par une chaîne de traitement de surface est majeure. Cette contribution est due soit à leur vidange pour les baignoires mortes soit à un flux continu pour les rinçages courants. La pollution de ces baignoires provient notamment de l'apport de produits par le passage des pièces d'un bain à un autre, phénomène appelé entraînement.
- Des opérations annexes (lavage des sols, raclage des fonds de cuves...) indispensables à l'entretien et à la maintenance des différentes unités d'un atelier de traitement de surface.
- Des éluats, rinçages et purges des systèmes de recyclage, de régénération et de traitement spécifique des effluents.
- Des évaporations des baignoires chaudes qui induisent une perte d'eau et de matières volatiles.
- Des égouttures et projections qui peuvent survenir, par exemple lors du transfert des pièces d'un bain à un autre et des surverses lorsqu'un bain déborde, de façon volontaire

(évacuation de la pellicule huileuse à la surface d'un bain de dégraissage) ou involontaire (oubli de l'arrêt de l'alimentation en eau lors de la remontée d'un bain chauffé par exemple). Les industriels cherchent à limiter voire à éliminer les pertes par égouttures, projections ou débordements involontaires. En fonctionnement normal, les volumes concernés sont donc faibles.

La figure 6 schématise ces différents flux au niveau d'un bain de traitement associé à un bain de rinçage. Pour la suite de l'étude, les effluents gazeux n'ont pas été pris en compte.



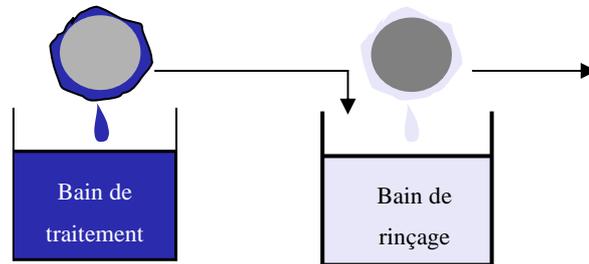
**Figure 6. Schéma des flux entrants et sortants pour un bain de traitement et pour un rinçage associé d'après [LAFORÉST, 1999]**

Ainsi, sur une chaîne de traitement de surface en fonctionnement, les principaux flux de pollution en direction de la station d'épuration proviennent du passage des pièces traitées d'un bain à un autre c'est-à-dire de l'entraînement. Une étude plus approfondie de ce phénomène est donc nécessaire.

## **II.5 L'entraînement**

L'entraînement est le volume de liquide entourant la pièce lors du passage d'un bain à un autre, il est exprimé en unité de volume par unité de surface ou par unité de temps.

Sur une chaîne en fonctionnement normal, l'entraînement constitue la principale source de flux de pollution. La figure 7 schématise ce flux entre deux bains.



**Figure 7. Flux de pollution passant d'un bain à l'autre par l'intermédiaire des pièces traitées**

Ce flux de pollution sur la chaîne dépend à la fois de l'entraînement, qui est le volume de liquide transféré d'un bain à un autre par l'intermédiaire des pièces traitées, et de la composition chimique du film entraîné.

L'entraînement peut être mesuré de façon indirecte de la manière suivante : la concentration d'une espèce chimique présente est mesurée dans le bain de traitement ainsi que dans le rinçage statique associé. La concentration du bain de traitement est supposée constante au cours du temps, la concentration dans le bain de rinçage, quant à elle, évolue au fur et à mesure du passage des pièces mais est considérée homogène entre chaque passage de pièces. En effet, l'hypothèse communément retenue concernant la composition du film entraîné est que cette dernière est identique à la composition du dernier bain dont est issue la pièce traitée. [KUSHNER, 1994]

La valeur de l'entraînement (en L/m<sup>2</sup>) peut alors être calculée par l'équation 1 [LAFOREST, 1999] :

Equation 1. 
$$e = \frac{(c_{BRf} - c_{BRi}) \cdot V_{BR}}{c_{BT} \cdot S}$$

Avec :

e : le volume entraîné par unité de surface traitée (L/m<sup>2</sup>)

V<sub>BR</sub> : le volume du bain de rinçage (L)

c<sub>BRf</sub> : la concentration finale dans le bain de rinçage (mg/L)

$c_{BRi}$  : la concentration initiale dans le bain de rinçage (mg/L)

$c_{BT}$  : la concentration dans le bain de traitement. (mg/L)

S : la surface entraînée ( $m^2$ ) (pièce et portant)

L'entraînement peut également être mesuré en fonction du temps, l'expression est alors la suivante (en L/h) (équation 2) [LAFOREST, 1999] :

$$e = \frac{(c_{BRf} - c_{BRi}) \cdot V_{BR}}{c_{BT} \cdot t}$$

Equation 2.

Avec t, le temps en heure.

La valeur de l'entraînement ainsi que les possibilités de réduction de celui-ci sont des données nécessaires pour optimiser le fonctionnement d'une chaîne de traitement de surface : en effet, des paramètres tels que la structure des fonctions de rinçage, les débits de rinçage, la fréquence de vidange des bains dépendent de l'entraînement global sur la chaîne. Par ailleurs, une des premières étapes permettant la réduction des rejets de produits chimiques consiste en la réduction de l'entraînement [ROBINSON, 1999].

Le tableau 6 présente quelques valeurs d'entraînement proposées dans la littérature.

**Tableau 6. Exemples de valeurs d'entraînements pour des traitements sur portants.**

Référence	Caractéristiques des pièces	Autres informations	mL/m <sup>2</sup>
Kushner, 1994	Vertical	bien égoutté	16
		très peu égoutté	163
	Horizontal	bien égoutté	33
		très peu égoutté	408
	Forme avec des rétentions	bien égoutté	326
		très peu égoutté	979
Hartinger, 1994		Entraînement moyen	150
OCDE, 2004		Entraînement moyen	50
BREF, 2006	Pièces plates		100
	Pièces striées		200
	Pièces avec des rétentions		1000
Lacourcelle, 1996		Entraînement moyen	200

Toutefois, il faut souligner que les valeurs d'entraînement présentées dans le tableau 6 sont souvent données sans préciser le protocole expérimental utilisé. Certains auteurs citent un entraînement moyen mais la variation de cette valeur en fonction des auteurs (entre 50

[OCDE, 2004] et 200 mL/m<sup>2</sup> [LACOURCELLE, 1996]) met en évidence la difficulté de déterminer une valeur standard de l'entraînement. Nous pouvons aussi remarquer que les informations complémentaires données par les auteurs restent très qualitatives et ne permettent pas une évaluation précise des conditions expérimentales. L'entraînement pour une chaîne de traitement de surface spécifique est inconnu ou indéterminé par la majorité des entreprises du secteur, bien qu'il s'agisse d'une donnée clef [CARPP, 2002].

## II.5.1 Paramètres pouvant influencer l'entraînement

De nombreux facteurs pouvant avoir une influence sur l'entraînement sont cités dans différents ouvrages [HARTINGER, 1994; ROBINSON, 1999, BREF, 2006]. Nous les avons classés selon 4 catégories.

- **Les bains de traitement** : les compositions et les concentrations des bains de traitement influent sur la qualité du volume entraîné mais aussi sur les propriétés physico-chimiques des bains de traitement telles que la viscosité, la densité ou la tension de surface. Ces propriétés peuvent modifier le volume entraîné. De même la température de travail du bain modifie ces propriétés et peut donc influencer l'entraînement de manière indirecte.
- **les pièces traitées** : la taille et la forme des pièces sont prépondérantes. De plus, l'existence de rétentions au niveau des pièces va augmenter de manière très importante l'entraînement. L'étape de traitement de surface est rarement prise en considération lors de la conception de nouvelles pièces et c'est souvent aux industriels de ce secteur d'adapter leurs équipements [DELVAUX, 1994]. Ils ont souvent beaucoup de difficultés à faire remonter en amont les informations concernant leurs besoins. Néanmoins, un élément important dans la réduction de l'entraînement est de s'assurer que les pièces traitées sont conçues de manière à minimiser les rétentions de liquide [DGTRE, 1994]. Pour cela, plusieurs aspects peuvent être pris en compte : éviter autant que possible que les pièces ne comportent des concavités superflues, des trous aveugles, des sections filetées, des configurations où l'action capillaire peut opérer. La rugosité peut être aussi un facteur d'impact sur l'entraînement ; en effet, d'après [HARTINGER, 1994], une surface rugueuse retient plus de liquide qu'une surface lisse. Cette information est contradictoire avec les informations données dans le BREF sur les traitements de surface. En effet, il y est mentionné que la rugosité des pièces n'influençait pas l'entraînement [BREF, 2006]. Le matériau composant la pièce traitée peut lui aussi modifier l'entraînement : le phénomène de tension de surface est à l'origine d'un écoulement différent d'un liquide sur une surface en acier ou une surface en plastique [HARTINGER, 1994].

- **la gestion de la chaîne de traitement** : les temps de remontée et d'égouttage des portants influent également fortement sur les volumes entraînés. Par exemple, d'après [LACOURCELLE, 1996], un temps d'égouttage de 10 secondes est souvent nécessaire. Une légère secousse du portant à la fin de l'égouttage permet de faire tomber les gouttes qui se sont formées à la base du montage. La conception des montages doit répondre aux mêmes principes que les pièces traitées. Le design et le positionnement des pièces sur le portant, la présence d'un revêtement particulier influent sur la valeur de l'entraînement : par exemple, il est préférable que les pièces du haut du portant ne s'égouttent pas sur les pièces du bas du portant pour éviter de multiplier les séquences d'égouttage. De plus, le revêtement des portants devrait être hydrophobe afin de minimiser l'entraînement [HARTINGER, 1994]. Une mauvaise maintenance des portants peut augmenter l'entraînement car il se forme à la surface des portants des pores qui augmentent l'entraînement [HARTINGER, 1994].
- **les bains de rinçage** : le type de rinçage (rinçage éco, rinçage par aspersion au-dessus d'un bain chaud, rinçage de compensation) peut permettre de récupérer une partie du volume entraîné. Pour les rinçages éco, les pièces sont plongées dans le bain de rinçage avant et après le bain de traitement, elles transfèrent donc dans le bain de traitement une partie des polluants précédemment entraînés dans le rinçage concerné. Les rinçages par aspersion au-dessus du bain chaud permettent de diluer directement le film entraîné tout en compensant l'évaporation. Dans le cas des rinçages de compensation, le rinçage immédiatement après le bain de traitement sert à compenser les pertes par évaporation ramenant ainsi dans le bain les réactifs qui avaient été précédemment entraînés. La durée ainsi que l'agitation des rinçages peuvent modifier la concentration du film entraîné en améliorant le mélange film entraîné/eau de rinçage. C'est donc sur la qualité de l'entraînement que ces paramètres peuvent avoir une influence.

Les flux de pollution dépendent donc de plusieurs paramètres résumés sur le tableau 7. Ces paramètres sont regroupés en familles selon qu'ils se rapportent aux bains de traitement, aux pièces traitées, à la gestion de la chaîne ou aux bains de rinçage.

**Tableau 7. Synthèse des paramètres influençant les flux de pollution [HARTINGER, 1994], [KUSHNER, 1994], [LACOURCELLE, 1996], [ROBINSON, 1999]**

Les bains de traitement	Les pièces traitées	La gestion de la chaîne	Les rinçages
Composition Concentration Viscosité Température Densité	Conception Forme Rugosité Taille Matériau	Temps d'égouttage A-coups/secousses pendant l'égouttage Formes des portants Entretien des portants	Aspersions Présence de rinçage de compensation et de rinçage éco Agitation des rinçages Durée des rinçages Qualité des rinçages
La tension de surface			
	Positionnement des pièces (angle d'inclinaison, absence de rétention)		

Il est très difficile de déterminer les relations entre l'entraînement et ces différents paramètres [LUO, 1997]. Cependant, plusieurs études concernant l'influence relative de ces différents paramètres sur le volume entraîné et la composition de ce volume ont été menées. Leur synthèse est présentée dans le tableau 8.

**Tableau 8. Paramètres influençant les flux de pollution dans la bibliographie**

Catégories d'influence	Paramètres	Hartinger, 1994	Süß, 1992 et 1993	Robinson, 2001	Kushner, 1994	Pagel, 1992	Cook, 1984	CARPP, 2002	Lacourcelle, 1996	BREF, 2006
Pièces traitées	Hauteur du portant avec les pièces				MT ++					
	Hauteur de la pièce						ME ++			
	Forme	C			E ++		ME ++	C	C	E +
	Conception			E					C	
	Taille des pièces				MT +			C		
	Rugosité	C	E 0		C +					
Gestion de la chaîne	Temps d'égouttage	C	E ++	E ++		E +				E
	Vitesse de remontée des portants		E +	E		E +				
	Temps de transfert (remontée + égouttage)				MT ++	E ++				
	Angle d'inclinaison des pièces	C	E ++	E						
	Forme/design des portants	C	E ++					C		C
	Positionnement des pièces	C							C	E
	Secousses/agitation des portants	C		E					C	C
	Entretien des portants	C								C
Bain de traitement	Soufflage							C	C	
	Température du BT	C		C			ME			
	Densité	C		C	MT ++					
	Viscosité	C	E 0	C	MT ++			C	C	
	Composition			C	C			C	C	
Rinçages	Présence de tensioactifs/mouillants	C		C			ME	C		C
	Aspersion au dessus des bains chauds	C						C		C
	Rinçage de compensation							C		C
	Rinçage éco							C		C
	Agitation des rinçages				C ++					C

C : paramètre cité dont l'influence n'est pas mesurée

E : estimation expérimentale

ME : intégré dans un modèle mathématique expérimental

MT : intégré dans un modèle mathématique théorique

++ : Effet important, paramètre prépondérant

+ : effet peu important mais existant

0 : pas d'effet ou effet négligeable

### II.5.1.1 Les pièces traitées

Certaines études [SUß, 1992, PAGEL, 1992 et ROBINSON, 2001] citées dans le tableau 8 ne prennent pas en compte la forme des pièces traitées : en effet, ces auteurs se sont intéressés à l'impact de différents facteurs sur des pièces plates. Pour les autres auteurs [HARTINGER, 1994, KUSHNER, 1994 et COOK, 1984], ainsi que dans le BREF (2006), la forme des pièces traitées est un des facteurs d'influence prépondérants sur l'entraînement.

Selon les différents auteurs, l'impact de la rugosité sur l'entraînement n'est pas le même : en effet, pour Süß celle-ci n'a pas d'influence significative [SUß, 1992], contrairement à Kushner et Hartinger qui la considèrent a priori comme un paramètre ayant une influence sur l'entraînement [KUSHNER, 1994 et HARTINGER, 1994].

Robinson a mesuré la différence d'entraînement entre deux plaques d'égales dimensions, l'une d'entre elles comportant des trous, pour deux bains différents. Il a constaté une augmentation de l'entraînement de 35% pour le bain de dégraissage alcalin et de 50% pour le bain de décapage pour la pièce avec les trous [ROBINSON, 2001].

### II.5.1.2 La gestion de la chaîne

- Les durées d'égouttage et de transfert

La durée de transfert des pièces d'un bain à l'autre correspond au temps de remontée des pièces au-dessus du bain, d'égouttage (temps pendant lequel la pièce est statique au dessus du bain) et de passage au bain suivant. Pagel a réalisé des expériences concernant l'entraînement dans le cas des circuits imprimés pour déterminer si la vitesse de remontée au-dessus des bains influait sur l'entraînement. En effet, d'après Kushner l'épaisseur du film entraîné dépend de la vitesse de remontée [KUSHNER, 1994]. Pagel a mesuré l'entraînement dans deux situations différentes : en ralentissant la vitesse de retrait des portants, puis en augmentant le temps d'égouttage mais en gardant un temps de transfert (comprenant le temps de remontée et l'égouttage) similaire (de 16,4 à 17,3 secondes) [PAGEL, 1992].

Les résultats montrent que, dans les deux cas, l'entraînement ne varie pas : Pagel en conclut que le temps de transfert (remontée et égouttage) constitue le paramètre important.

Robinson s'est intéressé à l'entraînement des circuits imprimés. Il a mesuré l'entraînement d'une plaque (0,457 m x 0,610 m et comportant 7824 trous) pour 3 temps d'égouttage

différents après un bain de dégraissage alcalin et un bain de décapage avec une incertitude inférieure à 5% (tableau 9) [ROBINSON, 2001]. Dans ce cas, l'augmentation du temps d'égouttage de 10 à 20 secondes a permis une réduction d'entraînement de respectivement 12 % et 5% pour les bains de dégraissage alcalin et pour un bain de décapage. La réduction d'entraînement lors du passage de 20 à 30 secondes est respectivement de 5 et 4%. Les réductions d'entraînement observées peuvent paraître faibles mais, dans la pratique industrielle, les temps d'égouttage sont souvent inférieurs à 10 secondes : en 10 secondes, les pièces ont déjà eu le temps de s'égoutter.

**Tableau 9. Entraînement de plaques de circuits imprimés en fonction du temps d'égouttage [ROBINSON, 2001]**

Temps d'égouttage (s)	Dégraissage alcalin		Décapage	
	Entraînement (mL/m <sup>2</sup> )	Pourcentage de réduction	Entraînement (mL/m <sup>2</sup> )	Pourcentage de réduction
10	77,8	-	103	-
20	68,2	- 12 %	98,1	- 5 %
30	64,5	- 5 %	94,4	- 4 %

Il est également intéressant de noter que l'entraînement du bain de dégraissage alcalin est largement inférieur à celui du décapage. Ceci montre l'influence des caractéristiques physiques des solutions constituant les bains de traitement sur le volume entraîné.

Le temps d'égouttage conseillé est souvent de 10 secondes [BREF, 2006]. Cependant pour certains auteurs ce temps d'égouttage est encore insuffisant, le temps d'égouttage optimal défini allant jusqu'à 30 secondes [McKESSON, 1998] voire une minute [COOK, 1984]. Dans certains traitements, la durée d'égouttage peut affecter la qualité de la surface traitée, par exemple un temps de transfert trop long peut provoquer une désactivation de la surface ou aboutir à une oxydation de la surface entre les traitements (par exemple après une étape de nickelage suivie d'un chromage) [LACOURCELLE, 1994].

- La forme des portants et l'angle d'inclinaison

Süß a étudié l'influence de l'angle d'inclinaison des supports de pièces sur l'entraînement des portants vides. Les résultats sont présentés dans le tableau 10 : d'après ces résultats, un angle d'inclinaison de 45° par rapport à l'horizontale des supports de pièces permet de réduire de 64% l'entraînement par rapport à des supports horizontaux [SUß, 1992].

**Tableau 10. Effet de l'angle d'inclinaison des supports du portant sur l'entraînement du portant vide [SUB, 1992]**

Angle par rapport à l'horizontale (°)	Entraînement (mL/m <sup>2</sup> )	% de réduction
0	44	0
15	35	20
30	25	43
45	16	64
90	22	50

Ainsi la position horizontale est à l'origine d'un entraînement plus élevé qu'une position verticale, elle-même moins efficace qu'une position inclinée. En effet, avec une inclinaison, un seul point bas est obtenu ce qui permet d'éviter que plusieurs gouttes ne se forment au bas de la pièce traitée. Dans cette expérience, la meilleure option est l'inclinaison à 45°.

Robinson a étudié l'angle d'inclinaison des pièces traitées pour des plaques pour circuits imprimés mesurant (0,457x0,610 m) et comportant 7824 trous. Il a mesuré l'entraînement à la sortie d'un bain de décapage dans les 3 cas présentés dans le tableau 11 toute chose égale par ailleurs [ROBINSON, 2001].

**Tableau 11. Entraînement en fonction du positionnement de la plaque**

	Entraînement (mL/m <sup>2</sup> )
Egouttage avec un angle de 45°	108 ± 4%
Egouttage bord long à l'horizontale	121 ± 0,6%
Egouttage bord long à la verticale	113 ± 0,6%

L'entraînement mesuré est le plus faible pour un angle de 45° et le plus important lorsque le bord le plus long est à l'horizontale. Cependant les variations d'entraînement observées en modifiant le positionnement des pièces restent relativement faibles (inférieures à 10%) [ROBINSON, 2001].

Les paramètres **secousses des portants, soufflage et entretien des portants** sont cités par plusieurs auteurs comme influençant l'entraînement mais sans estimation des variations d'entraînement liées à ces facteurs. En ce qui concerne l'impact d'une secousse du cadre pendant l'égouttage, les seuls résultats disponibles concernent l'égouttage de circuits imprimés et ne montrent pas de différences entre l'égouttage avec et sans secousses [ROBINSON, 2001].

### II.5.1.3 Les bains de traitement

- La viscosité

La viscosité est la propriété qu'a tout fluide d'opposer une résistance aux forces qui tendent à déplacer les unes par rapport aux autres les particules qui le constituent. La viscosité dynamique est « le coefficient, caractéristique d'un fluide, égal à la force nécessaire au déplacement de l'unité de surface plane du fluide, avec une vitesse unité, par rapport à une autre surface plane du même fluide qui lui est parallèle à une distance unité. » [Larousse.fr]

La viscosité cinématique est « le quotient de la viscosité dynamique d'un fluide par sa masse volumique ( $\rho$ ) à la température considérée ». [Larousse.fr]

La viscosité cinématique  $\nu$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et la viscosité dynamique  $\eta$  (Pa.s) sont donc liées par l'équation 3 [LE NEINDRE, 2004] :

Equation 3. 
$$\nu = \eta / \rho$$

En ce qui concerne la viscosité des bains de traitement, les différents auteurs n'aboutissent pas au même résultat : en effet, pour [KUSHNER, 1994], il s'agit d'un des paramètres d'influence les plus importants. D'autres sources, [HARTINGER, 1994, EPA, 2001], la citent comme un paramètre d'importance. Au contraire, Süß a réalisé des essais en faisant varier la viscosité cinématique des bains de traitement de 0,7 à plus de 2,5  $\text{m}^2/\text{s}$ . Ses conclusions étaient qu'il n'observait pas de variations de l'entraînement en modifiant la viscosité. Toutes les valeurs d'entraînement mesurées, à l'exception de deux d'entre elles, sont comprises entre 40 et 60  $\text{mL}/\text{m}^2$ , les variations n'étant pas corrélées aux variations de viscosité. Il ne semble donc pas y avoir de corrélation entre la viscosité et l'entraînement pour la gamme de viscosité habituelle des bains de traitement [SUß, 1992].

- La température

Ce paramètre est considéré comme ayant un impact indirect sur l'entraînement : l'augmentation de la température permet de diminuer la viscosité des bains de traitement, aboutissant à une diminution de l'entraînement. Ce paramètre est cité par les auteurs [HARTINGER, 1994 ; ROBINSON, 2001 ; COOK, 1984] considérant que la viscosité

influence de manière significative l'entraînement. Cependant, ceux-ci n'ont pas évalué cet impact indirect.

- La composition des bains de traitement

Ce paramètre agit sur les flux de pollution par l'intermédiaire de la concentration du film entraîné. En effet, plus un bain est concentré en éléments polluants, plus le film entraîné est concentré, et, par conséquent, plus le flux de pollution est important pour un entraînement équivalent.

La composition du bain peut également avoir un impact sur l'entraînement par les caractéristiques physiques induites par ce paramètre, telles que la viscosité, la densité, et la tension superficielle : en effet, celles-ci influencent l'épaisseur du film entraîné, sa vitesse d'égouttage et donc son volume.

Nous pouvons donner comme exemple la comparaison de l'entraînement issu d'un bain de décapage acide et d'un bain de dégraissage alcalin (tableau 9), tout autre paramètre étant identique : l'entraînement du dégraissage alcalin était inférieur d'environ 25 % (pour un temps d'égouttage de 10 secondes, l'entraînement du décapage et du dégraissage était respectivement d'environ 103 mL/m<sup>2</sup> et de 78 mL/m<sup>2</sup>). [ROBINSON, 2001]

D'autre part, selon [CARPP, 2002], l'addition d'agents mouillants réduit la tension superficielle du bain permettant ainsi de diminuer l'entraînement jusqu'à 50%.

#### II.5.1.4 Les rinçages

Le flux de pollution peut être diminué grâce aux rinçages par la mise en place de différents systèmes :

- L'aspersion au-dessus des bains chauds : le volume qui s'évapore des bains chauffés est compensé par l'aspersion des portants au-dessus du bain permettant ainsi un pré-rinçage et la récupération d'une partie du film entraîné directement dans le bain de traitement, (jusqu'à 50%) [CARPP, 2002]
- La mise en place de rinçages de compensation et de rinçages éco qui permettent également la récupération d'une partie de l'entraînement.

De plus, l'agitation des rinçages agit sur la composition du film entraîné en sortie des bains de rinçage [KUSHNER, 1994]. Elle permet, en accélérant la dilution du film entraîné dans

l'eau de rinçage, d'améliorer la qualité du rinçage et, par conséquent, de diminuer les risques de pollution d'un bain de traitement par le précédent. En effet, d'après plusieurs auteurs [KUSHNER, 1994 ; MANDICH, 2004], un rinçage sans agitation ne permet pas d'obtenir la dilution complète du film entraîné dans le bain de rinçage. Ceci est confirmé à une échelle industrielle par des tests réalisés sur une chaîne de traitement au panier [NGUYEN, 2009] : Nguyen a observé que les turbulences provoquées par les entrées et sorties d'un panier ne suffisaient pas pour homogénéiser le bain de rinçage alors qu'avec un mélangeur à bulle, le bain était homogène au bout de 5 secondes.

## II.5.2 Modèles d'entraînement

Afin de faciliter l'estimation de l'entraînement, des modèles mathématiques permettant de prévoir l'entraînement sur une chaîne de traitement de surface ont été définis par certains chercheurs [COOK, 1984; KUSHNER, 1994; PAGEL, 1992; ROBINSON, 1999; STELTER, 2003]. Ces modèles ne prennent en compte que quelques paramètres. Ils ne sont généralement pas directement applicables pour chaque atelier de traitement de surface.

Le modèle proposé par Kushner est le plus utilisé (équation 4) : il a été repris par plusieurs auteurs [BREF, 2006; HARTINGER, 1994; ROBINSON, 1999] . Il s'agit d'une équation empirique de calcul de l'entraînement, pour des pièces plates avec leur portant :

Equation 4. 
$$f = 0,02 \sqrt{\frac{l}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho}}$$

avec :

f : épaisseur du film adhérent à la surface (cm)

l : la hauteur de la pièce et du portant (cm)

t : le temps de transfert (s)

$\eta$  : la viscosité dynamique du bain de traitement (g/cm.s)

$\rho$  : la masse volumique (mg/cm<sup>3</sup>)

0,02 est une constante déterminée expérimentalement.

En multipliant f par la surface traitée, on peut estimer le volume entraîné par les pièces traitées et leurs montants (équation 5) :

Equation 5.

$$V=2.10^{-5}.A.z.\sqrt{\frac{l.\eta}{t\rho}}$$

Avec :

V : volume entraîné (L)

A : surface totale des pièces et du portant (m<sup>2</sup>)

z : le nombre de montages par unité de temps.

Nous pouvons conclure de cette équation que, pour des pièces plates, le volume entraîné est :

- proportionnel à la surface traitée et à la racine carrée de la viscosité dynamique du bain,
- inversement proportionnel à la racine carrée du temps de transfert et de la masse volumique du bain.

D'après ce modèle, l'entraînement pour des pièces plates dépend donc principalement :

- de la surface traitée,
- des paramètres de la solution étudiée (viscosité et densité).

Cependant l'impact de facteurs tels que la tension de surface, la forme et la rugosité des pièces n'est pas pris en compte par ces équations : d'après Hartinger, les ajustements nécessaires ne peuvent être réalisés que sur une base expérimentale [HARTINGER, 1994]. Aussi ces équations ne permettent pas de prédire de façon exacte l'entraînement sur une chaîne.[ROBINSON, 2001]

Par ailleurs, Süß a comparé les résultats obtenus grâce à l'équation 5 à des résultats expérimentaux et a trouvé une faible corrélation entre les équations prédictives et ses résultats expérimentaux. D'après lui, une des raisons de cette faible corrélation est liée à la faible variation qu'il a montrée entre viscosité et entraînement [Süß, 1992].

Il convient de noter que l'entraînement n'implique pas seulement les effets négatifs décrits (consommation d'eau, perte de matière première et génération de polluants) : l'entraînement n'entraîne pas que les matières premières hors du bain de traitement mais aussi les éventuels contaminants présents dans ce dernier, provoquant ainsi un effet de dilution. Par exemple, les impuretés présentes dans les anodes passent dans le bain de revêtement ; l'entraînement permet de maintenir la concentration de ces impuretés à un niveau tel qu'il n'affecte pas le fonctionnement du bain [CARPP, 2002]. Ainsi, une réduction de l'entraînement peut aboutir à

une accumulation de polluants dans le bain qui rendra nécessaire sa vidange[BREF, 2006] [KUSHNER, 1994].

En résumé, certains paramètres présentent une influence avérée sur l'entraînement. Il s'agit de :

- La forme et la taille des pièces
- Le positionnement des pièces
- Le temps d'égouttage
- La tension de surface

Pour ces paramètres, quelques données expérimentales sont disponibles mais ne permettent pas une estimation directe et fiable de l'entraînement sur une chaîne donnée.

D'autres paramètres ont une influence indirecte :

- La composition et la température des bains de traitement
- La conception des pièces

Enfin, l'influence d'autres paramètres semble moins importante :

- Les à-coups et secousses pendant l'égouttage
- La forme des portants et le positionnement des pièces sur ceux-ci

L'importance de l'influence de la rugosité des pièces et de la viscosité des bains sur l'entraînement est sujette à controverses.

→ L'estimation de l'entraînement, étape indispensable pour la connaissance des flux de pollution, reste problématique de par le nombre de paramètres l'influençant.

## **II.6 Le bilan eau**

### **II.6.1 Présentation**

Le bilan eau est un indicateur indispensable à la réalisation d'un état des lieux environnemental d'une chaîne de traitement de surface. Il correspond à la consommation spécifique d'eau d'une chaîne de traitement de surface (en L/m<sup>2</sup>/fdr). Conformément à l'arrêté

ministériel du 30 juin 2006, les quantités prises en compte pour la réalisation d'un bilan eau correspondent principalement aux effluents de l'atelier de traitement de surface. Plus précisément, ce sont :

- le débit des eaux de rinçage,
- les vidanges de cuves de rinçage et de traitement,
- les éluats, rinçages et purges des systèmes de recyclage, de régénération et de traitement spécifiques des effluents,
- les eaux de lavage des sols,
- les rejets de procédés de traitement des effluents atmosphériques.
- Les flux suivants ne sont pas pris en compte :
- les eaux de refroidissement,
- les eaux pluviales,
- les effluents issus de la préparation d'eaux d'alimentation de procédés.

Ainsi, établir le bilan eau d'une chaîne de traitement de surface permet de recenser et de connaître les flux aqueux sur cette chaîne. L'équation 6 présente le calcul du bilan eau sur une année [LAFOREST, 1999].

Equation 6.

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

Avec :

i est le numéro du bain

$B_{eau}$  est le bilan eau en  $m^3/an$

$F_i$  est le nombre de vidanges par an du bain i

$V_i$  est le volume du bain i en  $m^3$

$Q_i$  est le débit en  $m^3/h$  du bain i

$W_i$  est la durée de fonctionnement en h/an du bain i

$V_{reg}$  est le volume de régénération de la résine en  $m^3/an$

A est la quantité d'eau rejetée par les postes annexes en  $m^3/an$ .

a, r, x=0 ou 1 respectivement s'il y a compensation, récupération d'eau recyclée (sur résine ou autre), et si la résine est régénérée sur place ou non.

Il est ainsi possible de calculer les rejets en eau grâce à l'équation 7 ; ils sont directement comparables à la valeur du seuil réglementaire imposé ou à la valeur objectif [LAFOREST, 1999].

Equation 7. 
$$X_{eau} = \frac{B_{eau}}{S_t} \times \frac{1000}{n_{fdr}}$$

Avec :

$X_{eau}$  est la quantité d'eau rejetée en L/m<sup>2</sup>/fdr

$B_{eau}$  est le bilan en eau rejetée en m<sup>3</sup>/an,

$S_t$  est la surface traitée en m<sup>2</sup>/an

$n_{fdr}$  est le nombre de fonctions de rinçage.

Au cas où le volume des rejets s'avère supérieur au seuil, il est nécessaire de chercher à limiter les rejets. Dans le cas contraire, une réduction des consommations en eau peut conduire à la réalisation d'économies non négligeables. Ainsi, la recherche d'une optimisation des consommations d'eau est utile dans tous les cas [MATE, 1998].

## II.6.2 Principaux postes d'utilisation d'eau : les rinçages

### II.6.2.1 Qualité des rinçages

Les étapes de rinçage constituent des étapes primordiales afin d'obtenir des revêtements de bonne qualité. En effet, de mauvais rinçages peuvent provoquer différents défauts de revêtement comme des taches, une rugosité inadaptée, une mauvaise adhérence ou une tenue à la corrosion des dépôts aléatoire [LACOURCELLE, 1996].

De plus, si les rinçages sont insuffisants, les bains de traitement situés en aval risquent d'être pollués par les bains amont, ce qui peut entraîner la nécessité de les vidanger plus souvent : outre l'impact environnemental que cela engendre (effluents concentrés à traiter et utilisation de matières premières), cela représente un surcoût important pour les industriels

(coûts de remontage des baigns et coûts de détoxication dans la station d'épuration en interne ou en centre de traitement externe).

- Afin que les pièces puissent répondre à un cahier des charges précis, il est important que les rinçages soient adaptés en terme de qualité. L'indicateur de qualité des rinçages est le rapport de dilution  $Rd$  [LAFOREST, 1999]. Il est égal au rapport de la concentration d'une espèce dans le bain de traitement ( $C_b$ ) et la concentration de la même espèce dans le film entraîné par les pièces traitées hors du bain de rinçage associé ( $C_f$ ). Pour simplifier les échantillonnages, les analyses et les calculs, il est commun d'utiliser la concentration des espèces dans les baigns de traitement et de rinçage ( $C_r$ ) en considérant que tout le film est renouvelé et que le bain est homogène (équation 8).

$$Rd = \frac{C_b}{C_f} = \frac{C_b}{C_r}$$

Equation 8.

Plus sa valeur est élevée, meilleure est la qualité du rinçage. Cependant un rapport de dilution trop élevé implique souvent une consommation d'eau excessive. Afin d'évaluer l'efficacité des rinçages, en alliant qualité des rinçages et quantité d'eau utilisée, des fourchettes de rapports de dilution ont été déterminées de façon expérimentale. Le tableau 12 regroupe des valeurs optimales de rapports de dilution associées à des opérations de traitement de surface.

**Tableau 12. Rapports de dilution optima en fonction des opérations de traitement [Breuil, 1985]**

<b>Opérations de traitement</b>	<b>Rapports de dilution</b>
Préparation de surface	500 à 5000
Entre différents baigns de dépôts multicouches	5 000 à 10 000
Après la plupart des baigns de dépôts	5 000 à 10 000
Après un bain de passivation au chrome	1 000 à 2 000
Après les baigns de phosphatation d'oxydation anodique de l'aluminium	2 000 à 5 000

Les rapports de dilution sont généralement calculés à partir des débits (ou fréquence de vidange selon les types de rinçages) et de l'entraînement. Ceci permet de s'affranchir des mesures chimiques. Les différents types de rinçage par immersion ainsi que les expressions du rapport de dilution associées sont présentés dans le tableau 13. En ce qui concerne les

rinçages par aspersion, leur efficacité est généralement considérée de l'ordre de celle d'un rinçage cascade double [LAFOREST, 1999].

**Tableau 13. Rapport de dilution par type de rinçage [Laforest, 1999]**

Type de rinçage	Propriétés	Expression des rapports de dilution
Rinçage statique ou mort	Cuve sans alimentation continue en eau propre Vidanges périodiques	$R_d = \frac{C_B}{C_M} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{et}{V}\right)}$
Rinçage courant	Cuve alimentée en continue en eau propre	$R_d = \left(\frac{Q}{ne}\right)^n$
Rinçage éco	Rinçage utilisé avant et après le bain de traitement Généralement jamais vidangé Permet de diminuer fortement les entraînements de polluants	Sans vidange (cas général) Rd=2 Avec vidange (cas exceptionnel) $R_d = \frac{2}{1 - \exp\left(\frac{-2et}{V}\right)}$
Rinçage cascade	Association de plusieurs cuves de rinçage avec circulation de la pièce à contre courant par rapport à l'eau	$R_d = \left(\frac{Q}{e}\right)^n$
Rinçage statique de compensation	Rinçage placé à la suite d'un bain chaud Utilisé pour compenser les pertes par évaporation Permet de diminuer les pertes par entraînement	$R_d = \left(\frac{Q}{e}\right)^n$ (*)
Fonction de rinçage	Ensemble des bains de rinçage suivant un bain de traitement	$R_{dfdr} = \prod_i R_{di}$

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

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

e est l'entraînement (L/h), V le volume vidangé (L/h), Q est le débit (L/h), le temps (h), C<sub>B</sub> la concentration dans le bain de traitement (g/L) et C<sub>M</sub> la concentration dans le bain de rinçage mort (g/L)

Les débits dans les rinçages comprennent l'ensemble des apports d'eau (Q) dans le bain : pour les rinçages courants, il est donc égal aux débits d'arrivée d'eau (q) plus les apports par

entraînement ( $e$ ) donc  $Q = q+e$ . Dans le cas général, l'apport d'eau est très supérieur au volume entraîné et l'on considère que  $Q = q$ .

Cependant, dans le cas d'un rinçage de compensation, le renouvellement de l'eau de rinçage est faible (égal à l'évaporation) et l'entraînement n'est plus négligeable.

A l'équilibre, le rapport de dilution est donc égal à (équation 9) :

Equation 9. 
$$Rd = \frac{e + q}{e}$$

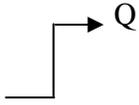
Comme le montrent les expressions des rapports de dilution associées aux différents types de bains de rinçage, l'entraînement influe sur la valeur de cet indicateur. Les fréquences des vidanges des bains de rinçage statique ainsi que les débits dans les rinçages courants doivent donc être déterminés en prenant en compte l'entraînement qui doit être maîtrisé et réduit le plus possible.

### II.6.2.2 Modification des rinçages

Il est possible de modifier la consommation en eau des chaînes de traitement de surface en agissant sur les rinçages :

- soit par la modification de la structure et de l'agencement des fonctions de rinçage. Le tableau 14 montre que les débits des rinçages peuvent être très différents pour un même entraînement et un même rapport de dilution en fonction de la structure de la fonction de rinçage.

**Tableau 14. Débit des rinçages courants pour 4 structures de fonctions de rinçages différents pour un même entraînement et un même rapport de dilution [Laforest, 1999]**

Rinçage courant simple	Rinçage cascade triple	Rinçage éco + cascade double	Rinçages éco + statique électrolysé + cascade double
Cadmiage RC → Q	Cadmiage RC RC RC 	Cadmiage R éco RC RC 	Cadmiage R éco RS (électrolysé)* RC RC 
Débit de rinçage courant nécessaire pour assurer une qualité de rinçage Rd = 10 000, si l'entraînement est de 3L/h			
30000 L/h	65 L/h	210 L/h	48 L/h

RC : rinçage courant

RS : rinçage statique

R éco : rinçage éco

Q : débit

- soit en faisant varier la fréquence des vidanges ou les débits d'eau d'alimentation des bains de rinçage. En effet, les débits dans les rinçages peuvent être trop élevés, entraînant une surconsommation d'eau ou au contraire trop faibles provoquant un mauvais rinçage et le risque d'une contamination des bains de traitement ultérieurs.

### II.6.3 Conclusion

La réalisation du bilan eau permet de vérifier la conformité réglementaire de l'entreprise en ce qui concerne ses consommations spécifiques en eau. De plus, une bonne connaissance du fonctionnement des rinçages aide à l'identification des postes les plus consommateurs d'eau et met en évidence, grâce au calcul des rapports de dilution, une consommation d'eau trop importante qui n'apporte pas d'amélioration à la qualité du traitement.

- Par ailleurs, il est important de rappeler que les débits nécessaires ainsi que les fréquences de vidanges des bains de rinçage sont fonction de l'entraînement, paramètre qui influe directement sur le bilan de pollution. Ainsi le système de rinçage devrait être conçu en fonction de cet entraînement lorsque celui-ci a été réduit au maximum.

\* Ce rinçage statique est équipé d'un électrolyseur qui permet de récupérer le cadmium ; son rapport de dilution est de 20.

## II.7 Le bilan de pollution

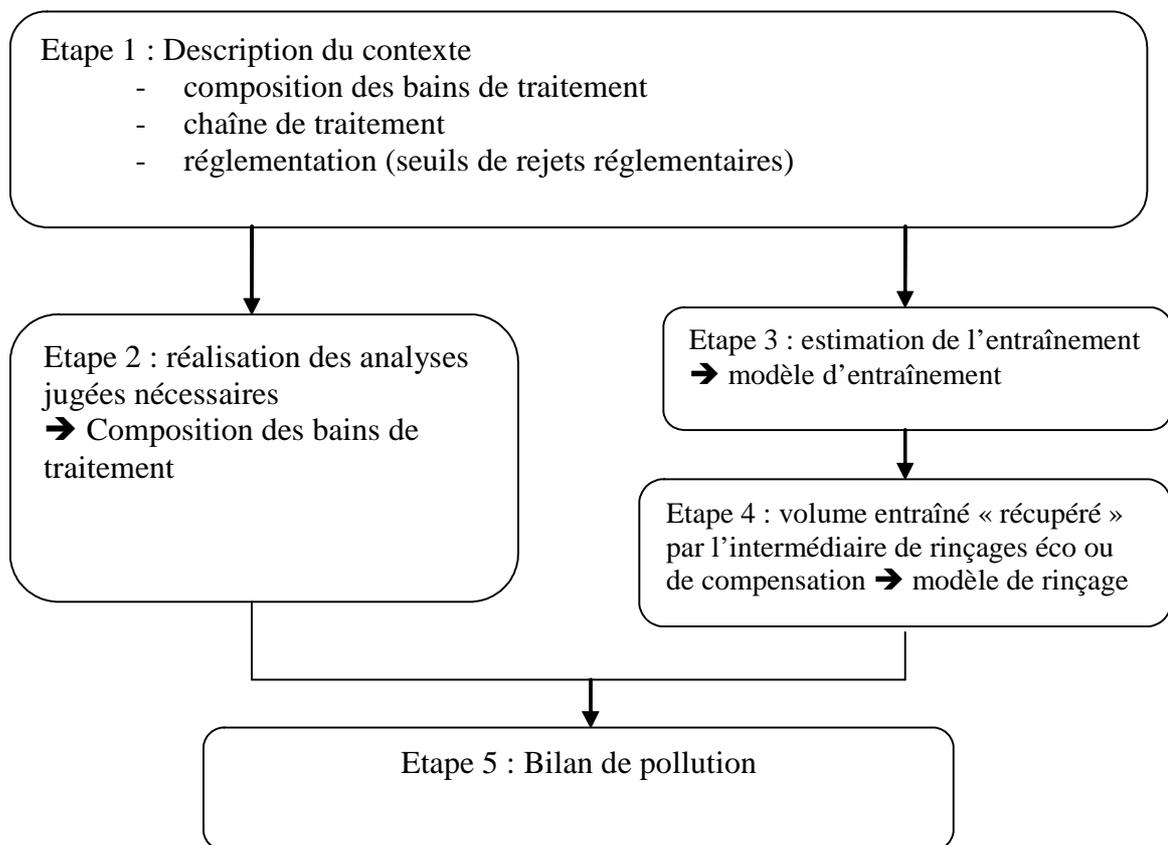
« L'industriel doit tenir compte de toutes les eaux résiduelles générées aux divers points de la ligne galvanique » [CARPP, 2002]. Le bilan de pollution est le récapitulatif complet de la pollution aqueuse émise par la chaîne de traitement de surface. Il permet de [BOEGLIN, 1998] :

- recenser l'ensemble des éléments chimiques sortant d'une chaîne de traitement,
- connaître les flux d'éléments chimiques en sortie d'une chaîne de traitement de surface,
- aider au choix et au dimensionnement des installations de dépollution ou de valorisation.

La réalisation des bilans de pollution ne peut être basée uniquement sur l'analyse des polluants dans les rejets car les flux peuvent varier. En effet, les variations des concentrations des effluents étant importantes, la détermination des concentrations en sortie de baignoires de rinçage nécessiterait d'effectuer des échantillonnages en continu, ce qui, d'un point de vue pratique et financier, n'est pas toujours possible [MATE, 1998].

Pour Robinson, le bilan de pollution est l'approche la mieux appropriée pour estimer la charge de chaque polluant émanant d'une ligne de traitement de surface donnée. [ROBINSON, 1991] De plus, l'approche par le bilan de pollution permet de connaître la participation de chaque bain à la génération des effluents de la chaîne de traitement.

La réalisation du bilan de pollution se fait suivant les cinq étapes présentées sur la figure 8. La démarche proposée permet, à partir de la description du contexte (étape 1), de l'analyse des éléments présents dans les baignoires de traitement (étape 2), de l'estimation de l'entraînement (étape 3) et des volumes réutilisés (étape 4), d'évaluer le bilan de pollution (étape 5).



**Figure 8. Les différentes étapes de réalisation d'un bilan de pollution**

Les différentes étapes de réalisation d'un bilan de pollution sont détaillées dans la suite du paragraphe.

## II.7.1 Etape 1 : description du contexte

Afin de réaliser le bilan de pollution de la chaîne, il est nécessaire, dans un premier temps, de connaître la composition de chaque bain ainsi que les caractéristiques de la chaîne étudiée.

### II.7.1.1 La composition des baigns

Les indicateurs pris en compte sont ceux pour lesquels des valeurs limites d'émission sont définies dans la réglementation à savoir :

- Pour les métaux : Ag, Al, As, Cd, Cr<sup>VI</sup> et Cr<sup>III</sup>, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb, Sn, Zn, ainsi que la somme des métaux.
- Pour les autres indicateurs : MES, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, P, azote global, , DCO et DBO<sub>5</sub>, composés organiques halogénés, hydrocarbures totaux, tributylphosphate et le pH. Les concentrations de certaines espèces sont caractérisées par des indicateurs génériques tels que les hydrocarbures totaux, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la Demande Biologique en Oxygène obtenue après 5 jours d'incubation (DBO<sub>5</sub>) et les matières en suspension (MES).

Les espèces chimiques composant un bain peuvent être scindées en deux groupes :

- **Les réactifs** utilisés dans les bains de traitement qui sont :
  - soit des substances simples connues (bases, acides, sels),
  - soit des formulations industrielles de composition précise mais inconnue dans le détail, pour lesquelles les seules données disponibles sont celles mentionnées par les fiches-produits et les fiches de données de sécurité.
- **Les polluants des bains** : lors du fonctionnement de la chaîne, certains composés chimiques peuvent s'accumuler dans les bains. Ils peuvent provenir :
  - de la pièce (toutes les impuretés présentes à la surface des pièces traitées, telles que des graisses, des huiles ou des poussières ainsi que des ions métalliques provenant du décapage),
  - de l'entraînement (si le rinçage est insuffisant, les composants d'un bain peuvent être entraînés dans le bain suivant),
  - de l'eau d'alimentation des bains, que ce soit de l'eau de ville ou de l'eau recyclée.

Par conséquent, la détermination de la nature et de la concentration des différents éléments chimiques dans les bains de traitement commence par la synthèse des données disponibles concernant chaque bain, à savoir :

- les produits utilisés et leurs concentrations théoriques dans le bain,
- les analyses d'éléments chimiques des bains réalisées dans le cadre du suivi des bains de traitement en interne ou en externe,
- la nature des éléments indésirables pouvant se trouver dans les différents bains,

- la consultation des fiches-produits et des fiches de données de sécurité (FDS) des formulations chimiques utilisées.

### II.7.1.2 Descriptif de la chaîne de traitement

Il est nécessaire d'établir un récapitulatif de la succession de cuves de traitement et de rinçage, ainsi que des différentes gammes de traitement existantes, c'est-à-dire les mouvements des pièces traitées sur la chaîne. Différentes informations sont indispensables afin d'aboutir à une description précise et exhaustive de la chaîne :

- composition des bains comme établie au paragraphe précédent,
- destination des effluents (décyanuration, déchromation, neutralisation, résines échangeuses d'ions...),
- température de fonctionnement des bains,
- fréquence de vidange des bains de traitement et des rinçages morts,
- débit des rinçages courants et cascades,
- temps d'égouttage au-dessus des bains,
- dimensions des cuves de traitement (permettant de connaître le volume des bains et d'estimer les pertes par évaporation des bains chauffés).

La plupart de ces informations sont déjà connues car elles ont permis de déterminer la qualité des rinçages et de réaliser le bilan eau.

### II.7.1.3 Réglementation

- Les éléments chimiques pour lesquels une valeur limite de rejet réglementaire est définie sont pris en compte prioritairement.

## II.7.2 Etape 2 : réalisation des analyses

Afin de préciser la composition de chaque bain, une campagne d'analyses chimiques peut être réalisée ; elle permet d'établir le bilan de pollution de la chaîne le plus précis possible. La reprise de résultats anciens d'analyses ne permet pas d'obtenir des résultats fiables. En effet, les concentrations dans les bains peuvent varier du fait de plusieurs facteurs :

- **Le vieillissement des bains** : il correspond à l'accumulation des impuretés dans un bain de traitement au cours de son utilisation ; il doit être vidangé lorsqu'il est usé : il s'agit principalement des bains de prétraitement qui préparent les pièces à recevoir le dépôt c'est-à-dire, par exemple, des bains de décapage et de dégraissage chimique et électrolytique.
- **La remise à niveau des bains** : Une autre source de variation provient de la gestion des bains : en effet ceux-ci sont remis à niveau régulièrement par ajout d'eau (en particulier pour les bains chauds, l'évaporation devant être compensée). Cependant, cette remise à niveau n'influe pas de manière significative sur la concentration dans les bains de traitement puisqu'il s'agit simplement de remplacer de l'eau évaporée (l'évaporation ou l'entraînement de molécules volatiles n'est pas pris en compte).
- **Le rajout de réactifs** : Les bains sont réajustés régulièrement en réactifs pour compenser les pertes par entraînement ainsi que la consommation de réactifs (principalement pour les bains de dépôt tels que les bains de zincage et de chromatisation). Des analyses sont réalisées régulièrement sur chaque bain afin de déterminer la quantité de produit à rajouter. Elles sont plus ou moins fréquentes en fonction de la criticité du bain considéré et des variations observées. Deux types d'analyses sont réalisés sur les différents bains :
  - Des analyses d'entretien courant : mesures de pH ou de concentration de produit chimique selon un protocole proposé par le fournisseur du produit. Les concentrations mesurées sont généralement celles de préparations chimiques dont la composition n'est pas connue. Elles ne peuvent par conséquent pas être utilisées dans le cadre du bilan de pollution.
  - Des analyses régulières mais moins fréquentes de concentrations en certains éléments comme les métaux qui peuvent servir dans le cadre du bilan de pollution mais ces analyses ne sont pas suffisantes.

### II.7.3 Etape 3 et 4 : estimation de l'entraînement et du volume récupéré

Il est nécessaire d'estimer l'entraînement afin d'évaluer les flux en sortie de chaîne de traitement. De plus, la mise en place de rinçages particuliers permet de récupérer une partie du volume entraîné : il s'agit des rinçages éco, des rinçages de compensation et des rinçages par aspersion au-dessus des bains chauds :

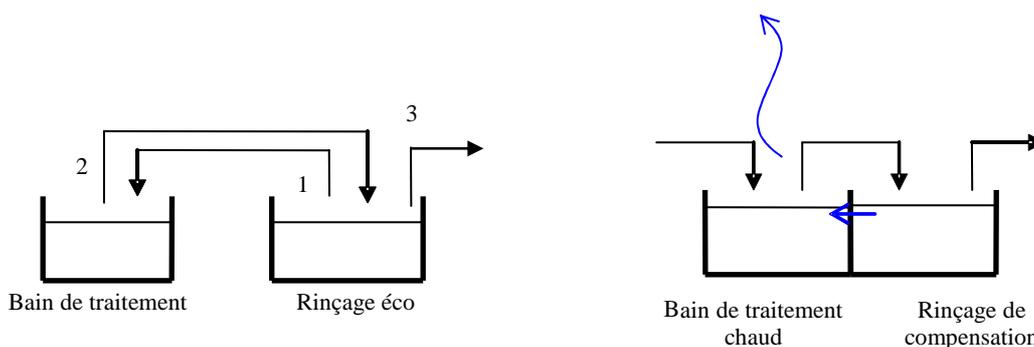
- **Les rinçages éco** : ces rinçages sont utilisés avant et après l’immersion dans les bains de traitement (figure 9). Dans le cas général, ces rinçages ne sont jamais vidangés. Dans l’hypothèse où les temps d’égouttage sont les mêmes avant et après le bain de traitement, la concentration d’un rinçage éco composé d’une cuve se stabilise à 50% de la concentration du bain de traitement associé [LAFOREST, 1999]. Le film entraîné dans le bain de traitement par les pièces est donc composé des mêmes éléments que le bain de traitement, concentrés à 50%.

Par conséquent, un rinçage éco permet de récupérer 50% du volume entraîné. Dans le cas de rinçages éco multiples, la proportion d’entraînement récupérée augmente : cette proportion est de 66% dans le cas de deux rinçages éco successifs et de 75% dans le cas de trois rinçages successifs (tableau 15).

**Tableau 15. Pourcentage du volume entraîné récupéré dans le bain de traitement en fonction du nombre de cuves de rinçage éco associées [LAFOREST, 1999]**

Nombre de rinçages éco	1	2	3	4
Ri	50	66	75	80

- **Les rinçages de compensation** : ces rinçages ne sont généralement jamais vidangés et sont utilisés pour compenser l’évaporation des bains chauds ce qui permet également de récupérer une partie de l’entraînement (figure 9).



**Figure 9. Schéma de principe des rinçages éco et de compensation**

Le volume recyclé  $V_R$  est égal au volume évaporé au-dessus du bain chaud. Ce volume est calculé avec les équations 10 et 11 établies à partir de courbes d'évaporation. [BREUIL, 1985] :

- Si le bain est muni d'une aspiration :

Equation 10. 
$$V_R = (0,74 \times \exp(0,04T - 0,1) - 1,1) \times S_{cuve} \times t_r$$

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

Equation 11. 
$$V_R = (0,76 \times \exp(0,0365T - 0,1) - 2,2) \times S_{cuve} \times t_r$$

Avec :

$V_r$  : volume recyclé (en L)

$T$  : la température du bain de traitement (en °C)

$S_{cuve}$  : la surface de la cuve (m<sup>2</sup>)

$t_r$  : le temps entre deux remontées de bain (en h)

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

- **Aspersion au-dessus du bain** : cette alternative consiste à effectuer un pré-rinçage par aspersion au-dessus d'un bain chaud, le volume de l'aspersion compensant l'évaporation. Nous avons attribué une valeur de récupération de l'entraînement ( $R_i$ ) par défaut de 50%, valeur proposée par le CARPP, 2002. Cette valeur devrait être mieux précisée (en fonction du débit d'aspersion - et donc de la température du bain de traitement et du volume d'évaporation - et de la forme des pièces concernées). Par exemple si des espaces intérieurs aux pièces existent, le nuage d'aspersion ne pourra pas les atteindre.

## II.7.4 Etape 5 : bilan de pollution

A partir des résultats précédents, les flux des paramètres étudiés sont calculés. Les résultats peuvent être présentés :

- soit bain par bain, afin de déterminer ceux ayant la plus forte participation au bilan de pollution et l'opportunité de mettre en place des systèmes de récupération (rinçage éco, de compensation, ou traitement spécifique au bain de traitement concerné tel qu'un rinçage statique électrolysé)
- soit par réseaux c'est-à-dire par destination des effluents. Les effluents peuvent être destinés à être traités en interne dans la station de détoxification de l'atelier, sur résine échangeuse d'ions, ou en externe en centres de traitement agréés. Les effluents dilués sont

généralement traités en interne alors que la destination des effluents concentrés varie d'un atelier à l'autre. Qu'ils soient dilués ou concentrés, ceux-ci peuvent être envoyés :

- en déchromatation,
- en décyanuration
- dans la cuve de précipitation,
- sur des résines échangeuses d'ion,
- vers d'autres traitements internes,
- en traitement externe, principalement pour les faibles volumes fortement concentrés c'est-à-dire les vidanges de bain de traitement ou des rejets spécifiques.

## **II.8 Conclusion**

Les industriels sont de plus en plus sollicités afin de limiter les impacts environnementaux de leurs outils de production. La réponse peut passer par la mise en place de nouvelles technologies plus propres. Cependant, celles-ci ne sont pas toujours économiquement viables. C'est pourquoi il est également intéressant de chercher à optimiser les chaînes de traitement existantes en termes de consommation d'eau et de production de flux polluants. Ceci permet de réduire la pollution produite par une chaîne de traitement de surface à « moindre frais ».

La recherche d'une production plus propre passe par une bonne connaissance des phénomènes à l'origine des flux polluants. L'entraînement constitue le principal vecteur de pollution sortant d'une chaîne de traitement de surface en fonctionnement. L'entraînement, associé à la composition du film entraîné, permet de réaliser le bilan de pollution. Il constitue également une donnée importante pour l'optimisation des rinçages.

Les bilans eau et de pollution permettent d'établir un état des lieux environnemental d'une chaîne de traitement de surface et d'évaluer les consommations d'eau ainsi que les flux de pollution.

## **Chapitre III : Les outils d'aide à la décision**

Les industriels du traitement de surface peuvent s'appuyer sur différents outils afin de mieux identifier et maîtriser leurs impacts environnementaux. Il existe des outils génériques permettant de réaliser l'évaluation environnementale et de réduire les impacts environnementaux de l'activité, et des outils sectoriels spécifiques au traitement de surface. Nous ne développerons par la suite que les outils répondant à notre domaine spécifique de recherche.

### **III.1 Les outils génériques**

Parmi ces outils, nous pouvons citer :

- Les référentiels pour les systèmes de management environnemental (Norme ISO 14001 ainsi que l'ensemble des normes ISO associées qui constituent une référence et l'Eco Audit Européen EMAS) [ISO 14001 ; BEZOU, 1997].
- L'évaluation des performances environnementales (selon la norme ISO 14031) qui est une méthode pour identifier des indicateurs environnementaux, afin de renseigner sur la performance environnementale d'un site de production [ISO 14031].
- DIESE - qui remplace le Plan Environnement Entreprise [ADEME, 1995] - permet d'intégrer des démarches de qualité/sécurité/environnement. Cet outil, conçu par l'ADEME, fournit une méthodologie et un ensemble de fiches sur CD ROM pour réaliser un état des lieux ou mettre en place un système de management dans les domaines environnement et/ou qualité et/ou santé/sécurité au travail. DIESE propose des outils pratiques et concrets, directement utilisables par l'entreprise. Il peut faciliter la mise en place d'un système de management selon la norme ISO 14001 [ADEME, 2009].

Ces outils ont pour objectif commun l'amélioration continue des performances environnementales d'un site industriel. Ils apportent un cadre méthodologique à toute entreprise désireuse d'améliorer ses impacts sur l'environnement, mais ils sont prévus pour toutes activités et ne peuvent donc pas apporter de réponses précises aux problématiques spécifiques de chaque secteur d'activité. Il est donc indispensable, parallèlement à ces outils génériques, de prévoir des outils sectoriels.

## III.2 Les outils sectoriels

### III.2.1 Les ouvrages

Plusieurs ouvrages et outils ont été publiés dans le but d'aider les industriels du traitement de surface dans leur besoin d'information et dans la prise en compte de l'environnement. Le tableau 16 présente des ouvrages et outils ayant pour objectif d'aider les industriels du traitement de surface à prendre en considération et à améliorer leurs performances environnementales.

**Tableau 16. Bilan des ouvrages papier concernant l'amélioration environnementale des industries du traitement de surface**

Titre	Prévention et réduction des rejets	Prise de décision
Traitement de surface- épuration des eaux [SITS, 2002]	Description des procédés physico-chimiques de dépollution et des paramètres d'utilisation associés	Sur la base d'exemple
Waste minimization - a practical guide [CRITTENDEN, 1995]	Méthodologie de minimisation de la pollution (méthodologie globale)	Sur la base d'études de cas Fiche pratique aidant à l'application de la méthodologie
Guide des technologies propres et des filières de traitement des déchets [CETIM, 1995]	Description des procédés et technologies propres	Fiches descriptives avec les avantages et limites de chaque technologie.
Alternatives de prévention de la pollution dans le secteur du traitement de surface [CARPP, 2002]	Description des bonnes pratiques et procédés propres et des paramètres d'utilisation associés	Sur la base d'études de cas
Environmental management systems : a guide for metal finishers [BRANSON, 1998]	Basé sur l'objectif d'amélioration continu Application de l'ISO 14001 au secteur du traitement de surface	Déclinaison de chaque étape de la norme ISO 14001 adaptée au traitement de surface.
Document de Référence relatif aux Meilleurs Techniques Disponibles pour le traitement de surface des métaux et matières plastiques [BREF, 2006]	Document de référence sur les meilleures techniques disponibles	De l'avis des industriels, document complexe et difficile à exploiter

La lecture de ces ouvrages fait ressortir la variété de critères intervenant dans le choix d'une solution de réduction de la pollution à la source. Tous citent la réduction de l'entraînement comme étant un des premiers critères permettant de diminuer la pollution

aqueuse émise par une chaîne de traitement. Certains fournissent des pistes et des conseils pour y parvenir comme, par exemple, le Waste minimization, a practical guide, [CRITTENDEN, 1995]. Il propose une méthodologie de minimisation des effluents. Cette méthodologie est très globale et a pour objectif l'amélioration continue de l'atelier de traitement de surface dans son ensemble. Les sources de pollution potentielles sur une chaîne de traitement sont citées mais pas étudiées. Ainsi aucun ouvrage ne propose de démarche méthodologique structurée permettant de diminuer l'entraînement.

## III.2.2 Les outils informatiques d'aide à la décision

### III.2.2.1 Les autodiagnostic

Des autodiagnostic simples et rapides sont proposés par le site Internet des technologies propres et sobres [<http://www.technologies-propres.com/>]. Ils permettent par l'intermédiaire de quelques questions de faire le point sur les bonnes pratiques mises en place dans les ateliers ainsi que sur les points de vigilance sur lesquels un travail serait utile pour améliorer les performances environnementales de l'atelier étudié. Il s'agit d'une évaluation grossière permettant une première approche en vue de minimiser les impacts environnementaux.

### III.2.2.2 La méthodologie L-BAT

La méthodologie L-BAT (Local Best Available Techniques), [CIKANKOWITZ, 2008] permet de répondre à la question : « Comment évaluer les performances environnementales des procédés en vue de les comparer puis de les valider Meilleures Techniques Disponibles ? »

Cette méthodologie permet de comparer les performances d'une installation vis-à-vis des performances des MTD et ainsi de répondre aux exigences de la directive IPPC.

L'évaluation effectuée est basée sur des critères décrivant les MTD selon une démarche générale en quatre étapes :

3. Analyse du niveau de performance des technologies au cas par cas,
4. Analyse du niveau de performance du système de gestion de l'environnement et des risques,

5. Analyse du niveau de performance globale de l'installation,
6. Analyse du niveau de performance de l'installation avec prise en compte de la sensibilité des milieux.

Pour cela, trois outils ont été créés :

- un système de gestion environnementale et de risque (SGER) permettant l'évaluation des mesures de prévention et de réduction des impacts environnementaux d'une installation de traitement de surface
- une grille de lecture simplifiée du BREF relatif au traitement de surface
- un questionnaire pour l'évaluation de la sensibilité du contexte local.

Ces outils permettent d'évaluer les technologies et les systèmes de gestion de l'environnement et des risques d'un point de vue qualitatif au regard du BREF et de la réglementation française IPPC compatible. Le résultat obtenu permet l'évaluation de l'ensemble de l'entreprise. Cette méthodologie s'inscrit dans une démarche d'amélioration continue en identifiant notamment les points d'amélioration [CIKANKOWITZ, 2008].

### III.2.2.3 Méthodologie d'évaluation des impacts de pratiques de 4PS

Raymond [RAYMOND, 1999] propose une méthodologie d'évaluation des impacts de pratiques de 4PS (Production Plus Propre et Plus Sûre) basée sur une modélisation systémique de l'entreprise et de son environnement. Cette méthodologie est adaptée au secteur du traitement de surface pour laquelle deux méthodes spécifiques ont été développées :

- une méthode de **diagnostic des impacts** d'un atelier de traitement de surface qui repose sur l'utilisation de 38 indicateurs renseignant 15 critères de production plus propre et plus sûre. Cette méthode comprend une grille de collecte des données ainsi qu'un tableau de bord permettant la synthèse de ces données.
- une méthode **d'aide au choix des pratiques** qui fait émerger les pratiques les plus adaptées à chaque entreprise en comparant leurs performances sur les critères de 4PS.

Cette méthodologie a pour objectif l'évaluation des pratiques de production plus propre et plus sûre. Elle permet de réaliser un diagnostic global au niveau d'un atelier de traitement de

surface et de comparer plusieurs pratiques alternatives, mais ne permet pas d'estimer précisément les gains au niveau d'une chaîne de traitement particulière.

Ces outils constituent donc une aide à la décision pour les industriels. Ils sont utiles pour l'évaluation des techniques utilisées ainsi que dans le cas d'une volonté de l'industriel de mettre en œuvre de nouvelles technologies.

#### III.2.2.4 LoRREATS

Le Logiciel de Réduction des Rejets en Eau des Ateliers de Traitement de Surface (LoRREATS) [LAFOREST, 1999] a pour objectif d'aider les industriels à optimiser leur consommation en eau et, en particulier, à respecter la consommation spécifique réglementaire de  $8L/m^2/fdr$ . Une démarche méthodique pour la réduction des rejets en eau est proposée. Elle est basée sur les rapports de dilution et sur les équations de rinçage présentés dans le tableau 13.

Dans cet outil, l'entraînement est considéré comme une donnée et non comme une fonction dépendant de différents paramètres.

Cet outil s'applique aux chaînes de traitement elles-mêmes alors que les précédents portent sur l'évaluation de l'entreprise.

#### III.2.2.5 Avantages et limites de ces outils

Le tableau 17 résume les principaux avantages et inconvénients de ces différentes méthodes.

**Tableau 17. Intérêts et limites de ces différents outils**

<b>Outil</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Les autodiagnostic	Evaluation des pratiques de l'atelier, simple et rapide	Evaluation superficielle des pratiques
L-BAT	Evaluation des pratiques d'un atelier, par rapport aux MTD Prise en compte de la sensibilité des milieux	Evaluation qualitative
Méthodologie d'évaluation des impacts de pratiques de 4PS	Méthodologie très détaillée, Permet de faire le diagnostic et de comparer des techniques alternatives en intégrant les aspects environnement, santé et économique	Evaluation qualitative de l'impact des bonnes pratiques et de la gestion des chaînes de traitement Pas d'évaluation précise des flux de pollution
LoRREATS	Optimisation des consommations en eau d'une chaîne et des rapports de dilution	Entraînement considéré comme une donnée et non comme une fonction dépendant d'autres paramètres

### **III.3 Conclusion**

Si la plupart des outils concernant le traitement de surface citent la diminution des entraînements comme une étape importante de la réduction des rejets d'une chaîne de traitement de surface, aucun ne propose de méthodologie pour y parvenir en étudiant l'entraînement comme une fonction dépendant de plusieurs facteurs. L'outil que nous proposons dans la suite de ce mémoire de thèse de doctorat a pour objectif, non seulement de proposer une démarche structurée permettant d'optimiser l'étape de diminution de l'entraînement dans le cadre d'une réduction de la consommation en eau, mais également de réduire la pollution en sortie de la chaîne de traitement.

## Conclusion

Le traitement de surface doit faire face à d'importants enjeux, tant économiques et humains qu'environnementaux. Ce secteur industriel doit donc s'adapter continuellement aux nouvelles contraintes, qu'elles soient réglementaires ou concurrentielles. La mise en place d'une démarche de production plus propre constitue une réponse possible à ces contraintes.

La réduction des flux de pollution sur une chaîne passe par une bonne maîtrise de l'entraînement, principal vecteur de pollution. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à ce phénomène afin de déterminer des actions contribuant à le réduire. En effet, il existe un manque en termes de données disponibles, d'outils, méthodes et méthodologies d'aide à la décision pour l'optimisation des chaînes de traitement de surface. De plus, dans une usine existante, il n'est pas toujours possible ni économiquement viable de modifier l'intégralité des procédés, cependant une optimisation de l'existant est possible, à moindres frais.

Nous avons donc effectué une étude expérimentale concernant les paramètres d'influence des flux de pollution au sein d'une chaîne de traitement. Ces résultats expérimentaux complétés par les connaissances bibliographiques vont permettre dans un deuxième temps de proposer une méthodologie de minimisation des flux de pollution.

La suite de ce mémoire s'articule autour de ces deux phases, puisque la partie suivante présente une étude expérimentale des flux de pollution sur une chaîne de traitement de surface et particulièrement de l'entraînement et des paramètres l'influençant. Puis la dernière partie de ce mémoire sera consacrée à la description de la méthodologie de réduction des flux de pollution sur la chaîne de traitement de surface.



**PARTIE 2 :**  
**ETUDE EXPERIMENTALE ET**  
**ANALYSE DE FACTEURS**  
**INFLUENÇANT LES FLUX DE**  
**POLLUTION AU SEIN D'UNE CHAINE**  
**DE TRAITEMENT DE SURFACE**



# Introduction

Le respect de l'environnement correspond à un défi majeur auquel doit répondre l'industrie du traitement de surface. Cette réponse peut passer par la mise en place de nouvelles technologies plus propres. Cependant, celles-ci nécessitent souvent des investissements importants et ces techniques alternatives peuvent manquer de robustesse par rapport à la variabilité des pièces à traiter (forme, taille...). Par conséquent l'utilisation de ces nouvelles technologies se heurte à des freins tant techniques qu'économiques. Il est cependant souvent possible, dans une démarche de production plus propre, d'améliorer l'existant, c'est-à-dire d'optimiser le fonctionnement des installations présentes sur le site industriel. Dans le cas d'un traitement de surface par voie aqueuse, il est donc intéressant de chercher à optimiser les chaînes de traitement existantes en termes de consommation d'eau et de production de flux polluants : ceci peut permettre de limiter, à moindre frais, la pollution produite par une chaîne de traitement de surface.

Afin de parvenir à ces objectifs, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il est nécessaire de quantifier l'entraînement, principal vecteur de pollution sur une chaîne de traitement de surface. Les campagnes expérimentales que nous avons menées permettent de quantifier l'entraînement, puis d'identifier des facteurs d'influence, et ainsi de compléter les données bibliographiques présentées dans la première partie de ce mémoire.

Cette deuxième partie est structurée en 6 chapitres : le premier explique le choix des paramètres dont l'influence sur les flux de pollution a fait l'objet d'une étude expérimentale dans le cadre de ce travail. Les chapitres suivants détaillent, pour chaque paramètre, le protocole expérimental ainsi que les résultats obtenus.

# Chapitre I : Choix des paramètres étudiés

## I.1 Objectifs

L'estimation de l'entraînement global d'une chaîne de traitement de surface est une étape importante pour réussir son optimisation : sa connaissance permet de réaliser le bilan de pollution ainsi que d'optimiser les débits des fonctions de rinçage [LAFOREST, 1999]. En dépit d'un certain nombre d'études sur le sujet [SÜß 1992, PAGEL, 1992, COOK, 1984, KUSHNER, 1994, HARTINGER, 1994], cette estimation reste problématique et certains paramètres d'influence doivent être étudiés plus en détail.

Notre étude se concentre donc sur la détermination des principaux paramètres permettant une réduction des flux de pollution. La connaissance de l'impact de ceux-ci sur l'entraînement permettra de choisir sur lesquels agir pour réduire le volume entraîné ou pour améliorer la qualité du film entraîné.

Les paramètres résumés dans le tableau 7 (partie 1, § 2.5.1) peuvent avoir une influence sur les flux de pollution en agissant soit sur l'entraînement, soit sur la concentration du film entraîné. Les bains de traitement, de par leur composition ou leur température, ainsi que les rinçages (types, durée, agitation) ont une influence sur la concentration en éléments polluants du film entraîné par la pièce en mouvement le long de la chaîne. Par contre la nature et la mouillabilité potentielle des pièces traitées, la gestion de la chaîne de traitement et le positionnement des pièces sur les portants ont une influence sur le volume du film entraîné. Le choix des paramètres faisant l'objet d'une étude expérimentale dans le cadre de ce mémoire a été réalisé en fonction de plusieurs critères, détaillés dans les paragraphes suivants.

## I.2 Les bains de traitement

### I.2.1 Composition

La composition chimique des bains de traitement a une influence directe sur d'autres paramètres influençant l'entraînement : concentration en molécules actives, masse volumique, viscosité et tension de surface.

#### I.2.1.1 Concentration

La quantité de polluants rejetés par une chaîne de traitement de surface est directement proportionnelle à la concentration des bains : pour un entraînement identique, un bain concentré sera à l'origine d'une pollution plus importante qu'un bain peu concentré. Ce paramètre est donc très important dans la détermination des flux de pollution. La connaissance des concentrations en espèces chimiques dans les bains de traitement est indispensable pour la réalisation d'un bilan de pollution. Cependant, ce paramètre ne fait pas l'objet d'un chapitre particulier dans cette partie car il s'agit simplement d'effectuer les analyses physico-chimiques nécessaires au bilan de pollution. La composition, donc la concentration des bains de traitement, est définie par le fournisseur et peut être ajustée en fonction de l'expérience de l'atelier de traitement de surface.

#### I.2.1.2 Viscosité

En ce qui concerne les caractéristiques des différents bains de traitement, nous avons étudié leur viscosité directement sur une chaîne industrielle. D'après la bibliographie [KUSHNER, 1994, SÜß, 1992], les conclusions sont contradictoires. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce mémoire, [KUSHNER 1994] considère que l'entraînement est proportionnel à la racine carrée de la viscosité dynamique du bain, alors que [SÜß 1992] n'a pas trouvé de corrélation entre la viscosité et l'entraînement. Nous avons donc étudié ce paramètre afin de lever l'ambiguïté de ces résultats.

### I.2.1.3 Densité

Etant donné que les bains de traitements sont des solutions aqueuses, nous pouvons, en première approximation, considérer que leur densité est voisine de l'unité (tableau 18 : les densités ont été calculées à partir de la composition des bains). L'influence de leur masse volumique a donc été considérée comme négligeable devant les autres paramètres.

**Tableau 18. Densité calculée de quelques bains de traitement**

Nature des bains	Décapage	Dégraissage	Dépassivation	Zingage acide
Densité	1,13	1,06	1,04	1,32 à 1,44

### I.2.1.4 Tension de surface

La tension de surface caractérise la mouillabilité des pièces par les bains de traitement : le volume entraîné par une pièce d'un bain à l'autre dépend du comportement du liquide à la surface de la pièce : plus il y aura d'interactions positives entre un solide (la pièce) et un liquide (le bain) plus il y aura d'entraînement. Parallèlement, la présence d'agents mouillants abaisse la tension superficielle du bain, facilitant l'égouttage et diminuant ainsi le volume du film entraîné [BREF, 2006]. Une étude expérimentale a été menée dans le cadre de ce travail afin de déterminer dans quelle mesure ce paramètre peut modifier l'entraînement.

## I.2.2 Température

La température des bains n'a pas été étudiée bien qu'elle puisse influencer l'entraînement. En effet, elle a un impact indirect sur la viscosité des bains et ne nécessite donc pas d'étude particulière. De plus, la température du film liquide entourant la pièce en mouvement a un impact sur le volume entraîné dû à son évaporation. Cette dernière est liée à la durée que passe la pièce entre deux bains successifs : cette durée est optimisée sur une chaîne industrielle et ne peut donc être modifiée.

## **I.3 Les pièces traitées**

### **I.3.1 La conception des pièces**

La conception des pièces est importante dans la mesure où les espaces de rétention peuvent, dans certains cas, être évités. L'écoulement des solutions hors de la pièce traitée peut par exemple être facilité dès la conception en prévoyant des trous permettant l'écoulement des liquides, mais ne modifiant pas la fonctionnalité des dites pièces. L'étude expérimentale de ce paramètre se heurte à des difficultés de mise en œuvre : il faudrait modifier les pièces pour appréhender l'impact de cette modification sur l'entraînement, ce qui est impossible dans le cadre de cette étude. Ce paramètre peut être indirectement appréhendé grâce à l'étude réalisée sur la forme des pièces traitées.

### **I.3.2 La forme des pièces**

La forme des pièces traitées constitue l'un des paramètres prépondérants d'influence sur l'entraînement. En effet, l'existence de concavités peut augmenter de façon considérable le volume entraîné. Par exemple, d'après la bibliographie, une pièce plate entraîne 100 mL/m<sup>2</sup> alors qu'une pièce présentant des rétentions peut entraîner jusqu'à 1 L/m<sup>2</sup> [BREF, 2006]. Par ailleurs, la plupart des ateliers de traitement de surface, en particulier les ateliers façonniers, traitent un grand nombre de pièces de formes très différentes. Cette variabilité rend difficile d'une part l'adéquation entre les supports et le positionnement optimal des pièces sur ces derniers et d'autre part, l'estimation expérimentale de l'entraînement de chaque type et de l'ensemble des pièces.

L'établissement du bilan de pollution nécessite de connaître l'entraînement de chaque type de pièce traitée. Ainsi, nous nous proposons de définir une méthode simplifiée permettant de quantifier l'entraînement en fonction de la forme des pièces.

### **I.3.3 La taille des pièces**

La taille des pièces traitées est déjà prise en compte du fait que l'entraînement est ramené à un volume de liquide par unité de surface solide. Cependant la hauteur de la pièce a une influence sur la durée nécessaire à l'égouttage. En effet, toute chose égale par ailleurs, plus une pièce aura une dimension verticale importante, la vitesse d'écoulement du film de liquide

le long de la pièce étant approximativement identique quelle que soit la dimension, plus le temps nécessaire à la chute du film de liquide sera élevé.

### I.3.4 La rugosité des pièces

Les irrégularités de surface peuvent créer des micro-rétentions d'eau augmentant ainsi l'entraînement. Selon différents auteurs [SÜß, 1992, KUSHNER, 1994], l'impact de ces micro-rétentions sur l'entraînement est, ou non, significatif. Face à ce constat contradictoire, ce paramètre a été étudié de manière à essayer de lever cette ambiguïté.

### I.3.5 La nature de la surface du matériau traité

La nature du matériau traité agit de manière indirecte sur l'entraînement. En effet, il influence les interactions entre la surface à traiter et le bain de traitement.

La totalité des pièces traitées dans les entreprises étudiées sont en acier. La principale variation de la nature de la surface des pièces est liée aux différentes étapes de traitement, notamment après le zincage puis la passivation au chrome. Cet aspect a fait l'objet d'une étude expérimentale dans le cadre de ce travail afin de vérifier si un prétraitement ou un traitement a un effet sur la rugosité de la pièce ainsi que sur le volume du film entraîné.

## I.4 La gestion de la chaîne

### I.4.1 L'égouttage

Le volume entraîné d'un bain à l'autre est logiquement dépendant du temps d'égouttage. Des paramètres tels que la vitesse de remontée des portants, la création de secousses pendant l'égouttage au-dessus des bains de traitement, ainsi que la présence d'un rinçage par aspersion au-dessus d'un bain de traitement chaud, sont des paramètres sur lesquels nous n'avons pas de possibilités d'agir : en effet, le mouvement des robots est commandé par un automate dont le programme est difficilement modifiable sur une chaîne en activité.

Un temps d'égouttage insuffisant provoque un entraînement élevé, mais un temps d'égouttage trop long peut nuire à la productivité de la chaîne ou à la qualité du traitement. En effet, dans ce cas il peut se produire un phénomène d'évaporation d'eau entraînant un risque

de précipitation de sels métalliques et/ou d'augmentation des concentrations acides ou basiques dans le volume de liquide entourant les pièces, ce qui entraîne une possible attaque du matériau. De plus, si la pièce a le temps de sécher entre deux traitements, des phénomènes d'oxydation peuvent se produire. La recherche d'un temps d'égouttage optimal peut donc permettre de réaliser un compromis entre ces différents impératifs, et ainsi réduire les flux de pollution sans augmentation du temps de cycle de la chaîne et sans impact sur la qualité du revêtement. Nous avons donc étudié l'impact de ce paramètre sur l'entraînement.

## I.4.2 Les portants

Dans le cadre de notre étude, les portants sont créés par l'entreprise afin d'optimiser l'accroche des pièces selon différents critères tels que :

- un nombre optimal de pièces par portant,
- une accroche des pièces aisée et fiable : l'accroche doit être, autant que possible, aisée pour l'opérateur, tout en étant suffisamment stable pour ne pas risquer de perdre des pièces dans l'un des bains de la chaîne lors de leurs transferts,
- un dépôt de bonne qualité : un mauvais positionnement des pièces traitées peut entraîner des défauts de revêtements liés à une mauvaise répartition des champs électriques dans la cuve,
- un positionnement optimal des pièces sur les supports ainsi qu'un bon entretien de ces portants revêtus de téflon.

La conception des portants est donc réalisée prioritairement en fonction de critères de production. Ainsi la diminution de l'entraînement du portant seul ne constitue pas un critère prépondérant lors de sa conception. De plus, il n'est pas possible de les modifier dans le cadre de cette étude. Nous n'avons par conséquent pas étudié les paramètres liés aux portants.

## I.5 Les rinçages

### I.5.1 Les types de rinçage

Certains types de rinçage permettent de réduire les flux de pollution en récupérant une partie du volume entraîné : il s'agit principalement des rinçages éco et des rinçages de

compensation. Le fonctionnement de ces rinçages ainsi que leur efficacité ont été présentés dans la première partie de ce mémoire (§ II.6.2).

Les sites industriels d'étude n'ayant pas ces usages spécifiques, nous ne les avons pas étudiés précisément de manière expérimentale.

## I.5.2 La qualité des rinçages

L'étude de la qualité des rinçages permet d'estimer la composition du film entraîné en sortie des bains de rinçage et donc le transfert de pollution d'un bain à un autre. En effet, la qualité des rinçages est mesurée grâce à l'indicateur du rapport de dilution décrit dans le paragraphe II.6.2.1 de la première partie. Cet indicateur permet d'évaluer la qualité du rinçage de façon théorique : il se base sur l'hypothèse d'un rinçage idéal (dilution immédiate et infinie du film entraîné). Or lors d'un rinçage réel, le mélange film entraîné/eau de rinçage ne se fait pas de façon immédiate. Ainsi, si le rinçage est incomplet, le film entraîné dans le bain de traitement suivant peut contenir des éléments polluants en concentrations plus importantes que celles normalement espérées, aboutissant à une augmentation des risques d'une contamination des bains ultérieurs, et ceci malgré des indicateurs indiquant un bon rinçage. Ce phénomène peut provoquer des dysfonctionnements sur la chaîne, diminuant la qualité du traitement et pouvant aller jusqu'à rendre nécessaire la vidange des bains, augmentant ainsi la pollution produite. Il est donc important d'analyser également les paramètres qui influent sur la qualité des rinçages.

La présence d'agitation dans la cuve de rinçage ou l'augmentation de la durée des rinçages peut permettre d'améliorer la qualité des rinçages en se rapprochant du rinçage idéal. Ces deux paramètres seront donc étudiés afin de déterminer dans quelle mesure ils peuvent influencer la qualité du rinçage. Il convient également de noter que la présence de surfactant modifiant les tensions de surface ou le positionnement des pièces sur les supports jouent un rôle dans la qualité du rinçage puisque modifiant la quantité de liquide entraîné.

## I.6 Conclusion

A partir de la liste des paramètres d'influence identifiés dans la littérature, nous avons étudié expérimentalement l'effet de certains d'entre eux sur les flux de pollution. Les paramètres choisis répondent à deux critères : ils peuvent avoir une influence directe sur le flux de pollution par la modification de l'entraînement ou de la composition du film entraîné

et ils sont donc pertinents et adaptés au contexte de ce travail de recherche en relation avec une chaîne industrielle réelle.

**Tableau 19. Paramètres influençant les flux de pollution et étudiés expérimentalement dans le cadre de ce travail (en gras)**

Les bains de traitement	Les pièces traitées	La gestion de la chaîne	Les rinçages
Composition Concentration <b>Viscosité</b> Température Densité	Conception <b>Forme</b> <b>Rugosité</b> Taille Matériau	<b>Temps d'égouttage</b> A-coups/secousses pendant l'égouttage Formes des portants Entretien des portants	Aspersions Présence de rinçage de compensation et de rinçage éco <b>Agitation des rinçages</b> <b>Durée des rinçages</b> <b>Qualité des rinçages</b>
<b>La tension de surface</b>			
	Positionnement des pièces (angle d'inclinaison, absence de rétention)		

Les paramètres choisis, figurant en gras dans le tableau 19, sont :

- Paramètres ayant un impact sur le volume entraîné :
  - la viscosité des bains de traitement,
  - la forme et la rugosité des pièces traitées,
  - la tension de surface,
  - les temps d'égouttage,
- Paramètres ayant un impact sur la concentration du film entraîné :
  - l'agitation des rinçages,
  - les durées de rinçage,

Ces paramètres font l'objet d'études expérimentales présentées dans les chapitres suivants.

# Chapitre II : Principe général de mesure de l'entraînement

Les protocoles expérimentaux utilisés pour étudier l'incidence des paramètres sur les flux de pollution obéissent tous au même principe général permettant de mesurer l'entraînement.

## II.1 Dispositif expérimental

Le principe général de mesure du volume entraîné est le même quels que soient les paramètres étudiés. Dans chaque cas, nous avons simulé un bain de traitement suivi d'une fonction de rinçage constituée d'un rinçage mort (figure 10). Des pièces en acier sont transférées du bain de traitement au bain de rinçage. La quantité de liquide ainsi transférée est déterminée par la mesure de la concentration d'une espèce chimique dans le bain de traitement et dans le bain de rinçage avant et après le passage de la pièce selon l'équation 1 (partie 1 § II.5).

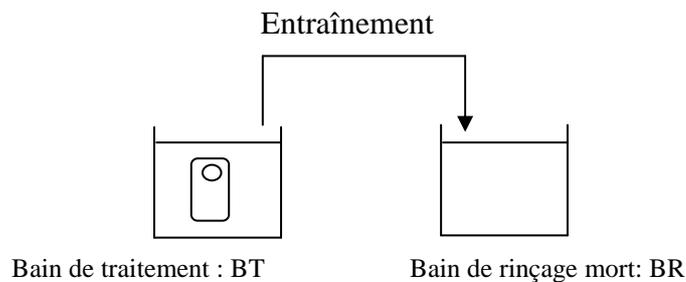


Figure 10. Dispositif expérimental général de mesure de l'entraînement

## II.2 Contraintes

Il est difficile d'isoler chacun des paramètres étudiés sur une chaîne de traitement de surface en fonctionnement. En effet, l'étude de ce phénomène se heurte aux préoccupations de production des industriels. C'est pourquoi, en fonction des paramètres étudiés, ce dispositif expérimental a été mis en place à trois échelles d'études :

- à l'échelle laboratoire avec des béciers simulant des cuves et en utilisant des pièces de petite taille.
- à l'échelle pilote industriel avec des cuves de la taille de celles utilisées sur la chaîne de traitement étudiée mais contenant une solution de traitement synthétique.
- à l'échelle de la chaîne de traitement elle-même, fonctionnant en mode dégradé (le bain de rinçage en aval du bain de décapage, fonctionnant habituellement en rinçage courant est modifié en rinçage mort afin de pouvoir mesurer l'évolution de sa concentration en polluants.)

L'espèce chimique mesurée doit répondre à plusieurs impératifs : (i) sa concentration dans le bain de traitement doit être importante et sa mesure suffisamment précise et rapide, (ii) la méthode d'analyse doit être adaptée aux faibles concentrations des bains de rinçage.

En fonction de l'échelle d'étude, différents paramètres ont été analysés :

- En laboratoire : les expériences ont été réalisées avec les ions nitrites dont les propriétés répondent à ces contraintes. Les mesures de concentration ont été réalisées selon la norme NF 26777, 1993, par spectrométrie d'absorption moléculaire.
- Sur le pilote industriel, la mesure de l'entraînement a été réalisée grâce à la mesure de variation de pH. En effet, il était délicat d'utiliser un élément chimique concentré classiquement utilisé dans les ateliers de traitement de surface et généralement onéreux et toxique dans le bain de traitement : cela aurait demandé trop de matière première et de nombreuses vidanges du bain de rinçage (1700L) qu'il aurait fallu traiter ultérieurement avant rejet.
- Sur la chaîne de traitement : les bains de décapage se chargent au fur et à mesure en fer et en zinc amenés par les pièces traitées. Les concentrations en fer et zinc étant importantes, ce sont ces éléments qui ont été analysés afin de déterminer l'entraînement. Bien que ces concentrations évoluent au cours du temps du fait de l'apport constant de métal, il est possible d'utiliser un tel bain puisque la durée entre deux expériences est courte (variation faible des concentrations en métaux) en prenant la précaution de ne pas utiliser un bain de décapage neuf (concentration en métaux nulle ou négligeable).

Les différentes expériences menées (protocoles expérimentaux, résultats et discussion) seront détaillées pour chacun des paramètres étudiés dans les chapitres suivants.

# Chapitre III : Influence des pièces traitées sur l'entraînement

Nous avons signalé précédemment que la nature des pièces traitées (forme, dimensions, nature, ...) pouvait avoir une influence notable sur le volume de liquide entraîné d'un bain à un autre, c'est pourquoi l'étude suivante a été réalisée.

## III.1 Forme des pièces traitées

Les pièces traitées sur la chaîne étudiée sont de formes très diverses. Ce sont des tôles d'acier plus ou moins anguleuses, des barres, des grilles, des tubes avec ou sans inserts ; la figure 11 en présente quelques exemples. Leur surface varie de quelques cm<sup>2</sup> à 6 m<sup>2</sup>. Afin d'évaluer l'importance de cette diversité dans la qualité du flux de pollution, l'entraînement de plusieurs pièces représentatives de la diversité du parc de pièces traitées a été mesuré. Cette étude a pour finalité de permettre d'estimer l'entraînement quelles que soient les pièces traitées.



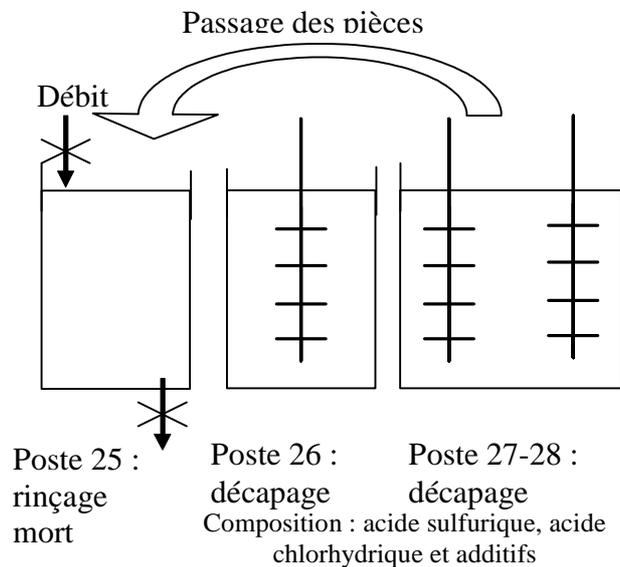
Figure 11. Exemples de pièces traitées sur la chaîne de zincage

### III.1.1 Protocole expérimental

Les mesures d'entraînement des différentes pièces ont été réalisées à l'échelle industrielle sur une chaîne de zincage acide en fonctionnement dégradé : en effet, pour les besoins de l'étude, le bain de rinçage courant suivant le bain de décapage, dans lequel les prélèvements sont réalisés, est transformé comme nous l'avons déjà indiqué en rinçage mort. De plus, ce bain de rinçage est vidangé au préalable et rempli d'eau.

La fonction décapage de la chaîne Zn1 sur laquelle les essais sont réalisés est composée de 3 postes de décapage répartis dans 2 cuves différentes ce qui permet le traitement simultané de 3 portants (figure 12). Le temps d'égouttage au-dessus de ces bains est de 8 secondes. Des prélèvements de 50 mL sont réalisés après chaque passage d'un portant dans le bain de rinçage agité manuellement, à l'aide d'un bécher, à dix centimètres de profondeur et au centre de la cuve.

Lorsque cela était possible, les opérateurs préparaient plusieurs portants identiques (même cadre, mêmes type et nombre de pièces) à la suite afin d'améliorer la précision des résultats. Les séries de pièces étant généralement petites, et le nombre de cadres identiques restreints, cela n'était possible que pour deux ou trois portants.



**Figure 12. Schématisation de l'installation industrielle de la chaîne Zn1 pour la mesure de l'entraînement.**

Les protocoles expérimentaux se déroulent selon les étapes présentées sur le tableau 20 :

**Tableau 20. Protocole expérimental pour l'évaluation de l'entraînement des pièces**

Étape	Description	Lieux
Préparation	Préparation du bain de rinçage : remplissage de la cuve par de l'eau propre et mise en fonctionnement de type rinçage mort.	Sur chaîne de traitement industrielle
Prélèvement	Prélèvement des bains de décapage et du bain de rinçage à l'instant t=0, avant tout passage de cadres dans les différents bains.	
	Agitation manuelle des bains de prétraitement et de rinçage puis prélèvement d'échantillons du bain de rinçage entre chaque passage de cadre.	
	Nouveau prélèvement des bains de décapage après le dernier passage de cadres dans le bain de rinçage.	
Analyse	Analyse des concentrations en Fe <sup>2+</sup> et en Zn <sup>2+</sup> par ICP selon la norme NFT 11885	Laboratoire d'analyse

A chaque session, les prélèvements sont arrêtés après le passage d'une vingtaine de portants : le bain de rinçage fonctionnant en rinçage mort se charge en polluants, ce qui rend nécessaire la réouverture de l'alimentation en eau du bain de rinçage. Les échantillons, conservés en chambre froide, sont analysés par ICP après étalonnage avec une solution synthétique de référence, les métaux suivis sont le fer et zinc. En effet, la solution acide du bain de traitement s'infiltré dans les fissures de la calamine pour attaquer l'oxyde ferreux (FeO présent à la surface du métal) avec production d'ions ferreux et de gaz hydrogène. Ce dernier va 'décoller' les autres oxydes de fer (ferrique et magnétique) ainsi que la calamine de la pièce. Même en excès d'acide, le métal de la pièce n'est pas modifié grâce à la présence d'agent inhibiteur d'attaque évitant une dissolution excessive du fer et limitant ainsi l'inclusion d'hydrogène miscible qui fragiliserait les aciers à forte teneur en carbone. Le zinc

provient de deux sources : la première, constante, est le décapage des zones d'attaches des pièces qui sont zinguées et dézinguées à chaque cycle, la deuxième très variable et plus rare, provient du dézingage de certaines pièces dont le revêtement initial présente un défaut.

L'entraînement est déterminé de la manière décrite dans le chapitre 2 de la présente partie. Plus précisément, les concentrations en fer et en zinc sont mesurées dans les bains de décapage de la chaîne de zincage étudiée ainsi que dans le bain de rinçage associé avant et après le passage de chaque pièce. Nous avons échantillonné les bains de décapage avant et après chaque série de prélèvements afin de connaître et de vérifier l'évolution des concentrations dans les bains de traitement, et de les prendre en compte. L'entraînement est ensuite calculé en utilisant l'équation 1 (partie 1 § II.5).

L'entraînement a été mesuré pour les pièces métalliques présentées dans le tableau 21.

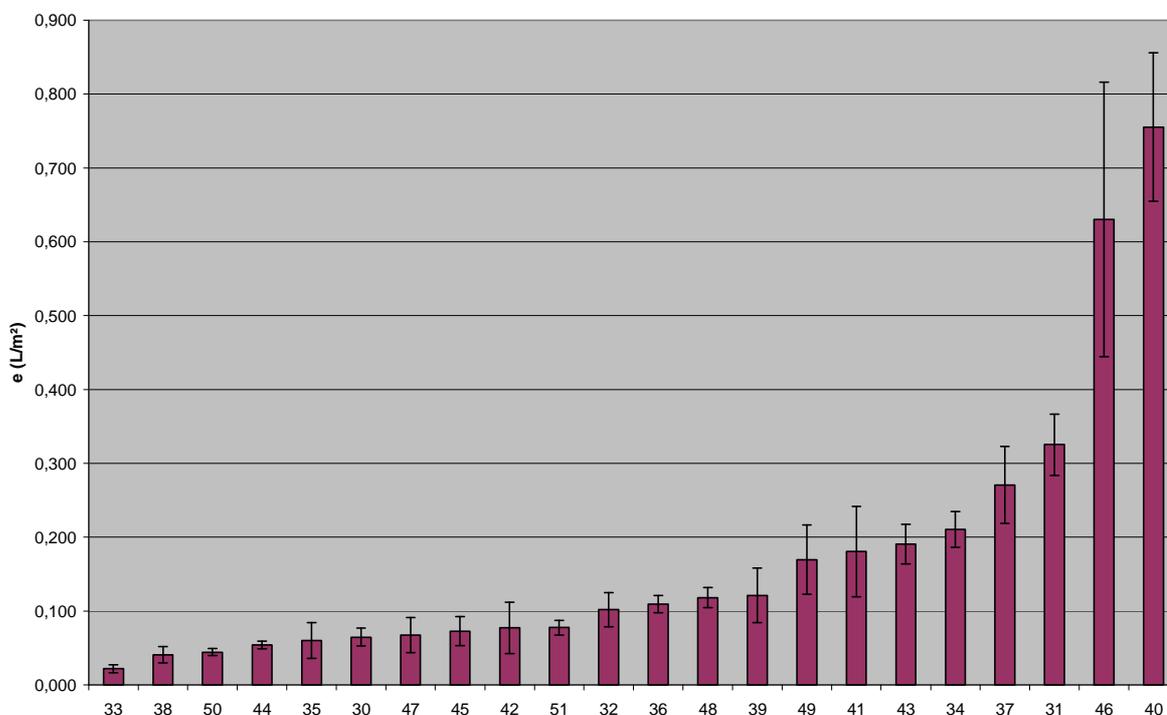
**Tableau 21. Description des pièces dont l'entraînement a été mesuré**

n° pièce	Description rapide	Surface entraînée par pièce (cm <sup>2</sup> )	Nombre de pièces par cadre	Nombre de cadres
33	Trépied tubulaire n° 1	12700	2	2
38	Equerre	815	25	2
50	Tôle avec bordures	2112	40	2
44	Tôle	2000	30	2
35	Trépied tubulaire n° 2	3700	7	2
30	Tube de section carrée	184	168	7
47	Barre avec tôle	1200	13	1
45	Tube	960	60	2
42	Support de composant électrique	2190	12	3
51	Tôle anguleuse	725	28	2
32	Trépied tubulaire n° 3	3225	8	2
36	Embout plancher (tôle anguleuse)	1145	60	2
48	Châssis type 1	8050	5	3
39	Assise (Tôle et tube de section carrée associé)	5160	12	2
49	Tôle (pièce en forme de A)	5210	6	2
41	Grille et tubes sans inserts mais dont l'égouttage est lent	7780	5	3
43	Tôle en forme de Z	220	36	2
34	Châssis type 2	8080	5	2
37	Châssis type 3	9610	5	2
31	Marchepied (grille et tubes avec insert)	15731	2	2
46	Tubes avec insert n° 1	2628	20	3
40	Tubes avec insert n° 2	3860	5	2

La surface des pièces a été déterminée après mesure manuelle de leurs dimensions à l'aide d'un mètre, d'un régllet et d'un pied à coulisse. La surface entraînant correspond à la totalité de la surface en contact avec la solution des bains : la surface interne des pièces est prise en compte le cas échéant pour les tubes par exemple. La surface entraînant est donc supérieure à la surface traitée dans le cas de pièces creuses.

### III.1.2 Résultats

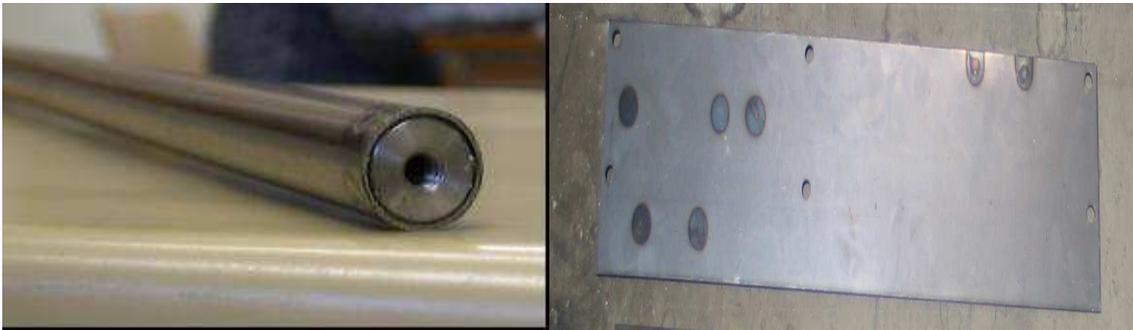
La figure 13 présente l'entraînement mesuré sur la chaîne de traitement pour les 22 pièces présentées dans le tableau 21. Ces pièces sont représentatives de la diversité du parc de pièces traitées dans l'entreprise d'étude.



**Figure 13. Entraînement mesuré pour 22 pièces traitées sur une chaîne de zingage**

Les incertitudes des résultats figure 13 importantes sur les valeurs d'entraînement, en particulier pour les pièces 46 et 40, sont dues au fait que, lors des manipulations sur la chaîne, les prélèvements réalisés ont été effectués après le passage de plusieurs portants, alors que le bain de rinçage mort était déjà chargé en polluant ; la différence de concentration observée après le passage du portant est alors trop faible pour obtenir un résultat plus précis.

La figure 13 montre une forte disparité entre les entraînements mesurés : de 0,030 mL/m<sup>2</sup> à 0,750 mL/m<sup>2</sup> et ceci pour des conditions de mesures identiques. Les pièces les plus et les moins entraînant sont respectivement des tubes avec insert ou des plaques (figure 14). Le calcul de l'entraînement passe donc par des mesures expérimentales. En général, la mesure de l'entraînement se réalise sur le bain le plus défavorable, ce qui surestime l'entraînement réel. Dans le cas d'une estimation plus proche de la réalité, il conviendrait de mesurer l'entraînement pour chaque type de pièces et chaque bain, ce qui est difficilement réalisable sur une chaîne de production. Du fait de la grande diversité et du grand nombre de pièces traitées par un façonnier, il est ainsi utile de proposer une méthode simple de quantification de l'entraînement.



**Figure 14. Exemple d'un tube avec insert limitant l'égouttage et d'une plaque**

### III.1.3 Méthode d'estimation de l'entraînement

En concertation avec les industriels partenaires du projet, les pièces étudiées ont été préalablement classées en 4 modalités selon une estimation de leur entraînement grâce à leur savoir-faire :

- faiblement entraînant (ce sont principalement les plaques, les tôles très peu anguleuses, les grilles simples, les barres et les tubes droits ou légèrement courbés).
- moyennement entraînant (ce sont les tôles anguleuses ou striées mais ne présentant pas de zones de rétention).
- fortement entraînant (ce sont les tôles anguleuses présentant des zones de rétention).
- très fortement entraînant (ce sont des pièces présentant un grand volume intérieur et un petit espace de communication vers l'extérieur).

Des classes d'entraînement ont ensuite été définies à partir des mesures d'entraînement présentées en figure 13. Elles permettront d'établir une estimation de l'entraînement pour chaque pièce à partir de sa géométrie.

Les limites des différentes classes ont été déterminées visuellement (figure 15) puis confirmées par l'algorithme des différences secondes de recherche de coude/palier.

Cet algorithme consiste à ordonner la série des pièces étudiées en ordre croissant d'entraînement (la première pièce indiquée  $i=1$  est celle entraînant le moins ici la pièce 33 (figure 13). L'algorithme consiste alors à calculer pour chaque pièce  $i$ , la différence seconde  $D(i)$  (Equation 12):

Equation 12. 
$$D(i) = (e(i+1) - e(i)) - (e(i) - e(i-1)))$$

avec  $e(i)$ , l'entraînement de la pièce  $i$ . Les différences  $D(i)$  sont ensuite calculées (tableau 22) et ordonnées de manière décroissante en ne retenant que les positives (classement croissant) (tableau 23).

**Tableau 22. Calcul des différences secondes**

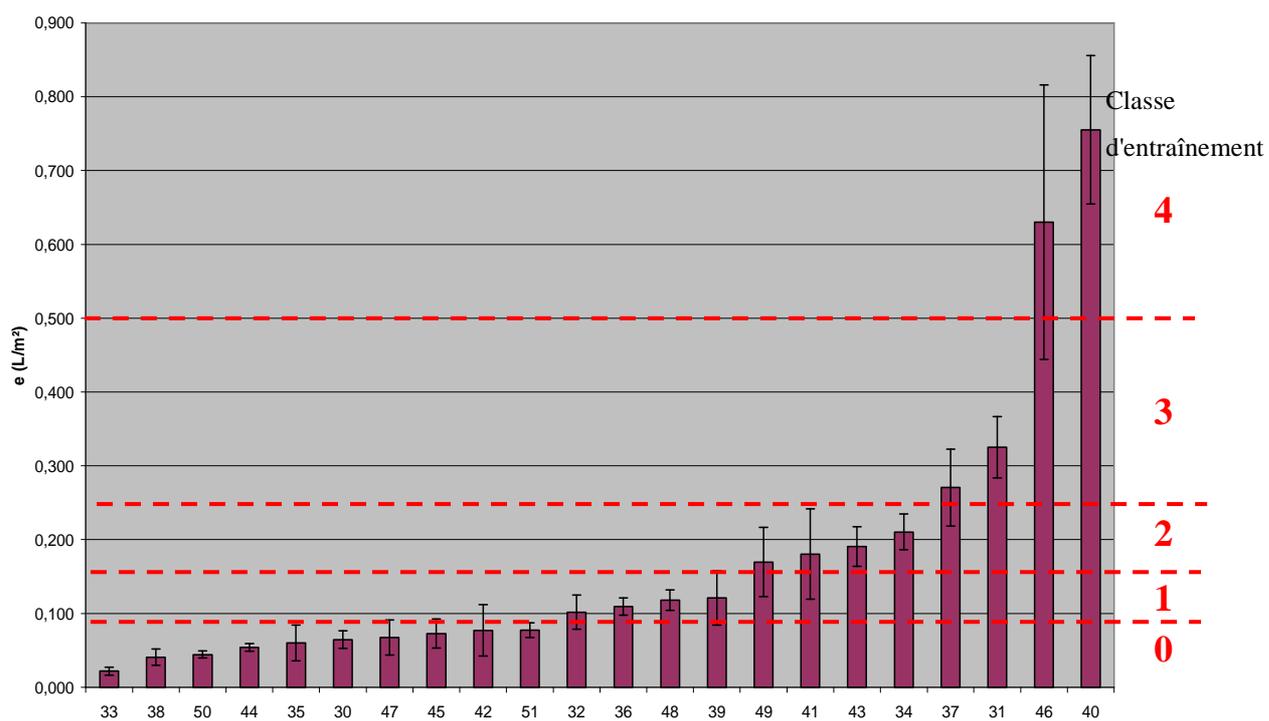
	Entraînement (mL/m <sup>2</sup> ) e(i)	Différence seconde (Di)
33	0,022	
38	0,041	-0,016
50	0,044	0,007
44	0,054	-0,004
35	0,060	-0,001
30	0,065	-0,002
47	0,067	0,003
45	0,073	-0,001
42	0,077	-0,004
51	0,078	0,024
32	0,102	-0,017
36	0,109	0,001
48	0,118	-0,006
39	0,121	0,046
49	0,170	-0,038
41	0,181	-0,001
43	0,191	0,010
34	0,210	0,040
37	0,271	-0,006
31	0,325	0,250
46	0,630	-0,180
40	0,755	

**Tableau 23. Différences secondes positives ordonnées**

	Différence seconde (D(i))
entre 31 et 46	0,250
entre 39 et 49	0,046
entre 34 et 37	0,040
entre 51 et 32	0,024
entre 43 et 34	0,010
entre 50 et 44	0,006
entre 47 et 45	0,003
entre 36 et 48	0,001

Ces différences secondes permettent de mettre en évidence les « sauts » importants d'entraînement entre une pièce et sa voisine et donc d'identifier les limites de classe (figure 15). Pour les 22 pièces dont l'entraînement a été mesuré, les limites de classe se situent : entre 51 et 32, puis entre 39 et 49, 34 et 37, 31 et 46. Au final 4 limites sont identifiées permettant de déterminer 5 niveaux d'entraînement.

L'objectif de ce travail étant de pouvoir attribuer une classe d'entraînement à chaque pièce traitée, il est nécessaire que chaque classe d'entraînement corresponde à des géométries de pièces différentes. Ainsi, la définition d'un plus grand nombre de classes ne permettrait pas de choisir la classe la mieux adaptée à partir de la seule observation de la forme des pièces.



**Figure 15. Entraînement mesuré et classes d'entraînement**

Le tableau 24 récapitule les intervalles et valeurs moyennes de chaque niveau d'entraînement.

**Tableau 24. Intervalles et valeurs moyennes expérimentales des classes d'entraînement**

<b>Classe d'entraînement</b>	<b>Entraînement</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Plage (mL/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Entraînement moyen mesuré (mL/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Nombre de type de pièces dont l'entraînement est mesuré</b>
0	Très faible	Plaque, tôle peu anguleuse, tube droit, grille simple	30-90	60	10
1	Faible	Tôle anguleuse	90-150	110	4
2	Moyen	formes très anguleuses pouvant former des rétentions	150-250	180	4
3	Fort	Pièces présentant de fortes rétentions ou avec un égouttage difficile et long	250-500	430	2
4	Très fort	Pièces présentant de très fortes rétentions	500-900	700	2

En connaissant la surface traitée et en affectant à chaque pièce traitée sur sa chaîne de traitement une classe d'entraînement, l'industriel peut estimer le volume entraîné. Ces valeurs sont applicables dans des conditions d'exploitation précises : temps d'égouttage de 8 secondes, hauteur de portants : 1,10 m et dans le cas d'un bain de décapage.

**Tableau 25. Comparaison entre l'estimation *a priori* de l'industriel et la classe affectée après mesure de l'entraînement**

n° pièce	Type de pièce	Description rapide	Classe prédéterminée	Classe après mesure
33	Trépied tubulaire n°1	Tubes se croisant	0	0
38	Equerre	Equerre	1	0
50	Tôle avec bordures	Tôle avec bordures	1	0
44	Tôle	Tôle	1	0
35	Trépied tubulaire n°2	Tubes se croisant	0	0
30	Tube de section carrée	Tube de section carrée	0	0
47	Barre avec tôle	Barre avec tôle	1	0
45	Tube	Tube	0	0
42	Support de composant électrique	Tôle anguleuse	0	0
51	Tôle anguleuse	Tôle anguleuse	0	0
32	Trépied tubulaire n°3	Tubes se croisant reliés par des tubes creux	1	1
36	Embout plancher (tôle anguleuse)	Tôle anguleuse	1	1
48	Châssis n°1	Tôle	1	1
39	Assise (Tôle et tube de section carrée associé)	Tôle et tube de section carrée associé	2	1
49	Tôle (pièce en forme de A)	Tôle	2	2
41	Grille et tubes sans inserts mais dont l'égouttage est lent	Grille et tubes sans inserts mais dont l'égouttage est lent	2	2
43	Tôle en forme de Z	Tôle en forme de Z	2	2
34	Châssis n°2	Tôle et tube avec peu de trous pour l'égouttage	1	2
37	Châssis n°3	Tôle et tube avec peu de trous pour l'égouttage	1	3
31	Marchepied (grille et tubes avec insert)	Grille et tubes avec insert	3	3
46	Tubes avec insert n°1	Tubes avec insert	4	4
40	Tubes avec insert n°2	Tubes avec insert	4	4

Une comparaison (tableau 25) entre nos classes, définies en fonction de l'entraînement mesuré, et l'entraînement estimé *a priori* par l'industriel montre une assez bonne adéquation : pour 68% des pièces (15 sur 22) dont l'entraînement a été mesuré, la classe définie correspond à celle déterminée expérimentalement. Il existe cependant plusieurs pièces (n° 38, 50, 44 et 47) définies comme moyennement entraînante qui devraient être dans la classe d'entraînement 0. Ce sont des pièces présentant des arêtes mais dont l'égouttage se fait bien.

La pièce 39, classée fortement entraînante par l'industriel mais classée 1 présente un entraînement à la limite de deux classes.

Les différences les plus importantes sont constatées pour les pièces 34 et 37 dont l'entraînement est sous-estimé par l'industriel. Ceci est probablement dû au fait que ces pièces possèdent des tubes pour lesquels l'égouttage est difficile.

Les classes que nous avons définies correspondent en première approximation à la classification réalisée a priori avec les industriels.

Dans l'annexe 2 se trouvent quelques exemples de pièces que l'on peut trouver dans les différents niveaux.

**L'intérêt de cette classification est de pouvoir estimer l'entraînement sur la chaîne pendant une période donnée et en connaissant la production. Il est donc possible d'appréhender les flux de pollution en sortie de chaîne.**

Cette classification ne peut être universelle, elle correspond au site industriel étudié et à la diversité des pièces traitées.

En conclusion, la géométrie des pièces constitue un paramètre d'influence important sur l'entraînement : en effet en fonction de la forme des pièces, des zones de rétention de liquide peuvent se créer augmentant de façon importante l'entraînement. Il existe un entraînement minimal, qui ne peut être totalement évité et qui est celui observé pour les pièces classées dans le niveau d'entraînement 0. Pour les autres pièces, plus les formes donnent lieu à des rétentions, plus l'entraînement augmente.

## **III.2 Etat de surface des pièces : rugosité et stade de traitement**

Afin de déterminer l'impact de l'état de surface des pièces traitées sur le volume entraîné, l'influence de la rugosité des pièces a été étudiée. Pour cela, 3 pièces plates de forme et de taille identiques mais de rugosité a priori différente ont été utilisées. De plus, afin de déterminer si le stade de traitement influence de manière significative la rugosité de la pièce et si la modification de la surface de la pièce liée au revêtement a un impact sur l'entraînement, nous avons également étudié le stade de traitement des pièces c'est-à-dire : les pièces brutes, après le décapage, après le zincage puis la pièce finie en sortie de chaîne (pièces chromées).

### III.2.1 Protocole expérimental

Les 3 pièces utilisées, nommées 11, 12 et 13, sont trois plaques de forme et de taille identiques, en acier et de dimensions 100x30x1 mm mais dont la rugosité semble légèrement différente. La rugosité des pièces a été estimée par la mesure du paramètre Ra qui est égal à la moyenne des valeurs absolues des altitudes par rapport à la ligne médiane des différents points constituant le profil de rugosité à l'intérieur d'une longueur de base (figure 16). Ce paramètre 'moyen' permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité (Rp, Rmax et Rc) d'une surface donnée et est par conséquent le plus utilisé dans la littérature [PALU, 2002]. C'est pourquoi le paramètre de rugosité Ra a été choisi pour caractériser les surfaces des pièces dans le cadre de notre étude.

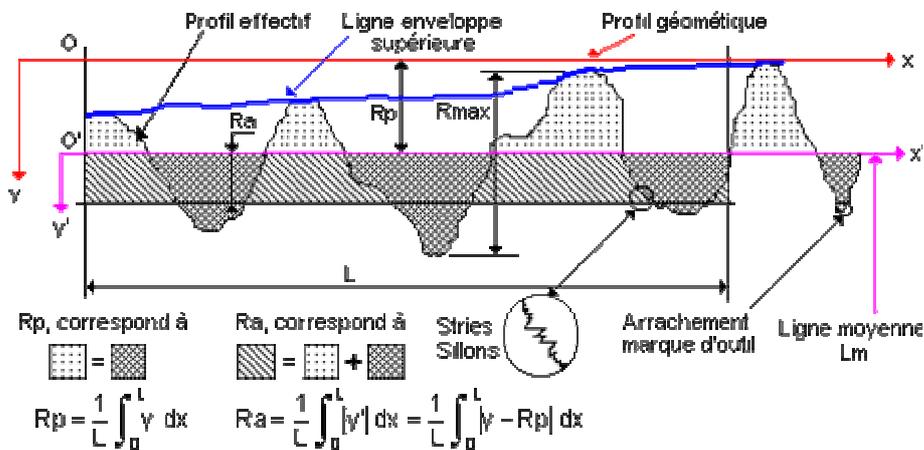
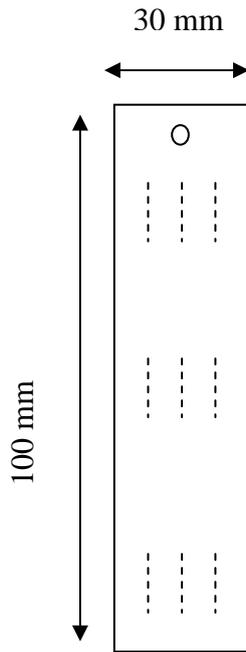


Figure 16. Profil de rugosité et paramètres de rugosité [PALU, 2002]

Ra a été déterminé à l'aide du rugosimètre portable SURFTEST SJ201 avec une longueur d'évaluation de 0,8 mm, répétée cinq fois. Dix-huit mesures de rugosité ont été réalisées pour chaque pièce selon le schéma de la figure 17 (mesures sur les deux faces des pièces).



**Figure 17. Emplacement des mesures de rugosité**

Les expériences nécessaires pour la mesure de l'entraînement se sont déroulées à l'échelle laboratoire. Comme cela a été décrit dans le protocole expérimental général (chapitre 2), les pièces brutes sont plongées dans un premier béccher (BT) simulant un bain de traitement et contenant une solution concentrée à 1,5 g/L de nitrite de sodium soit 1,0941 g/L d'ions nitrite. Elles sont ensuite égouttées puis transférées dans un deuxième béccher simulant le bain de rinçage (BR1) d'une contenance de 0,5 L contenant de l'eau distillée et agité sans vortex à l'aide d'un agitateur magnétique. La concentration en ions nitrites de BR1 est alors mesurée par spectrométrie d'absorption moléculaire, ce qui permet de déterminer l'entraînement de la pièce étudiée grâce à l'équation 1 avec  $C_{BRi}=0$  (équation 13).

Equation 13. 
$$e = \frac{c_{BRf} \cdot V_{BR}}{c_{BT} \cdot S}$$

Avec :

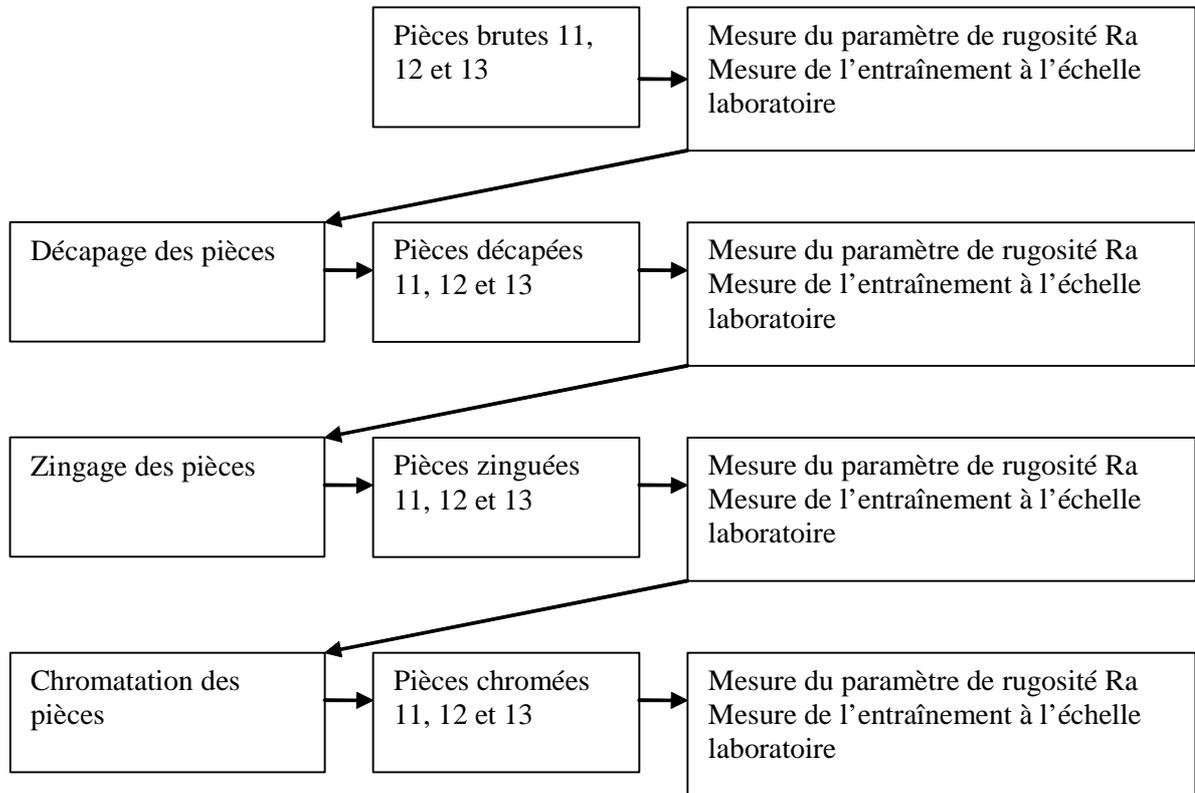
$e$  : le volume entraîné (L/m<sup>2</sup>)

$C_{BRf}$  : la concentration finale dans le bain de rinçage (mg/L)

$C_{BT}$  : la concentration dans le bain de traitement. (mg/L)

$S$  : la surface entraînante (m<sup>2</sup>) (pièce + portant)

Les mêmes expériences sont réalisées pour chaque stade de traitement selon les étapes décrites figure 18.



**Figure 18. Protocole d'estimation de l'impact de l'état de surface des pièces sur l'entraînement**

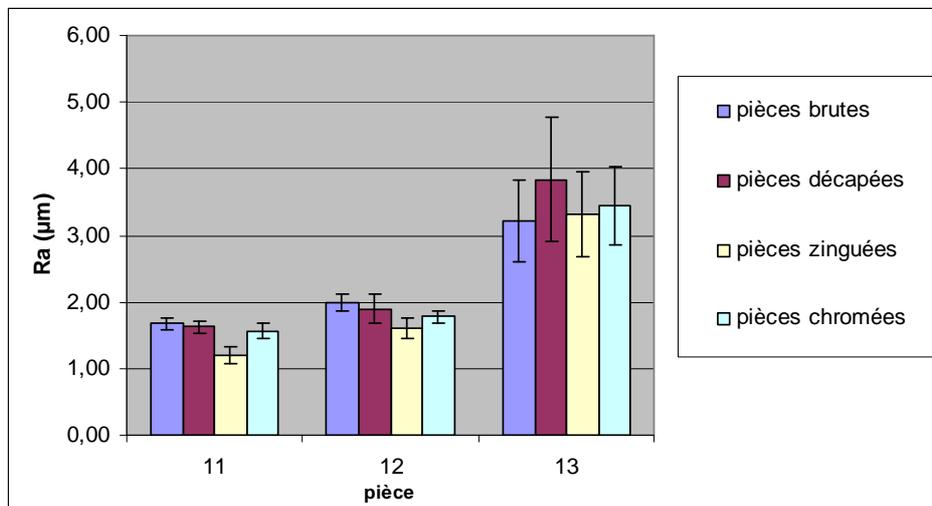
Chaque mesure d'entraînement est répétée au moins 3 fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

## III.2.2 Résultats

### III.2.2.1 Evolution de la rugosité des pièces

L'importance de la rugosité des pièces sur l'entraînement est un facteur controversé [KUSHNER, 1994, SÜß, 1992]. Par ailleurs, le traitement de surface, comme son nom l'indique, modifie l'état de la surface des pièces, donc a priori la rugosité. Les résultats de

rugosité obtenus pour 3 types de pièces identiques (plaques de 100x30 mm) à divers stades de traitement (après décapage, zincage et chromatisation) sont présentés figure 19.



**Figure 19. Variation de la rugosité des pièces après chaque stade de traitement**

Du fait de l'incertitude sur les résultats, la variation de la rugosité en fonction des stades de traitement est peu significative.

### III.2.2.2 Influence sur l'entraînement

Pour la mesure de l'entraînement des pièces 11, 12 et 13, nous avons travaillé en laboratoire, en utilisant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II de cette partie. L'égouttage est de 10 secondes : il peut être considéré comme 'total' car au bout de cette durée nous n'avons plus constaté d'égouttage par simple effet de la gravité.

Les résultats obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une variation significative de l'entraînement, les variations observées étant inférieures aux incertitudes de mesure. Ce résultat est normal compte tenu que la rugosité n'évolue pas avec le traitement subi par la pièce. De plus, comme nous le verrons par la suite, les énergies de surface du chrome, du zinc et de l'acier sont très voisines, la mouillabilité de ces trois métaux par un liquide donné est donc pratiquement identique. Ainsi, il est normal qu'à même rugosité et même mouillabilité, ces trois matériaux de nature différente présentent un entraînement très voisin.

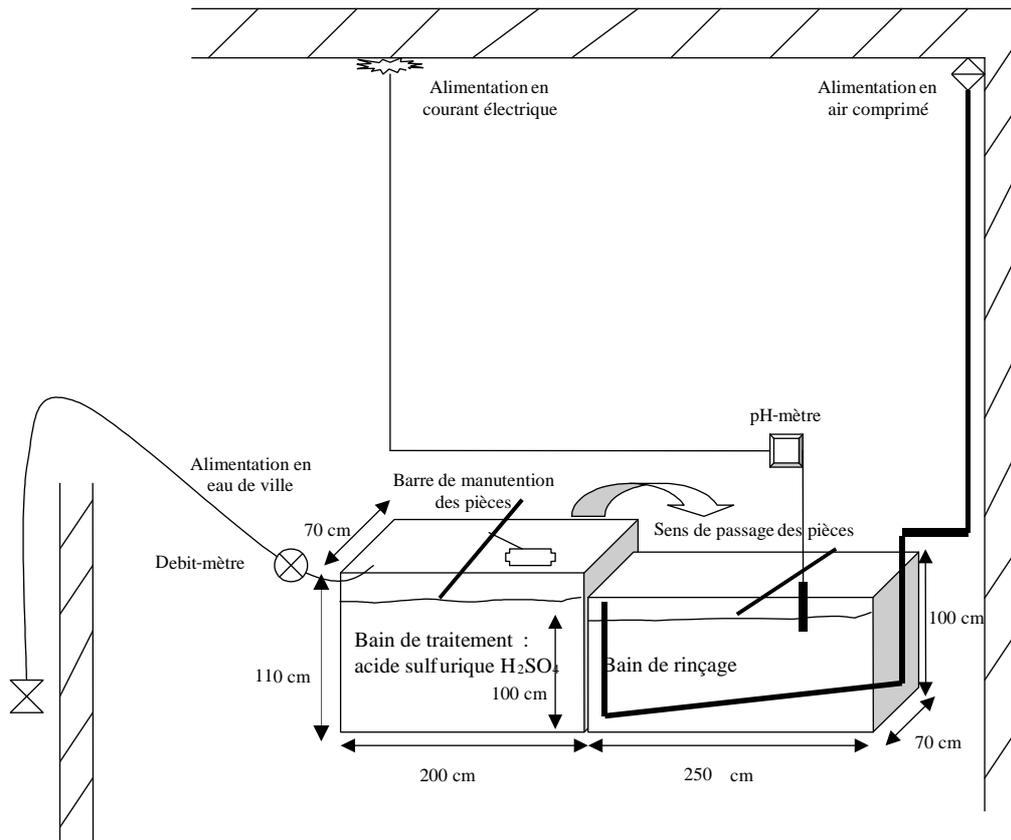
**Par conséquent, dans les conditions expérimentales mises en œuvre, nous n’observons pas de modification significative de la rugosité des pièces en fonction du traitement appliqué. Par conséquent, l’entraînement reste identique (échelle laboratoire, bain d’ion nitrite), et il est donc possible de supposer que celui-ci restera constant, pour une pièce donnée, tout au long de la chaîne de traitement.**

# **Chapitre IV : Influence de l'égouttage sur l'entraînement**

## **IV.1 Protocole expérimental**

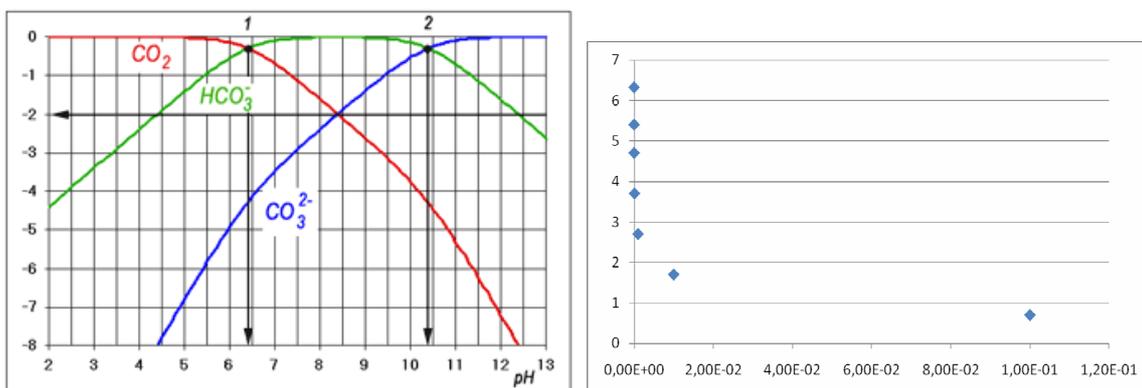
Les temps d'égouttage ont été mesurés non pas en laboratoire mais sur une installation pilote industrielle afin de se rapprocher des conditions réelles et de minimiser les erreurs expérimentales. Il n'était pas possible de les faire varier à volonté sur la chaîne de traitement elle-même pour des raisons de production industrielle. Etant nécessaire de s'approcher au plus près des conditions d'exploitation réelles, ce sont donc des pièces réellement traitées par l'atelier que nous avons utilisées pour étudier l'influence des temps d'égouttage sur les valeurs d'entraînement.

L'installation pilote est constituée de deux cuves de volume  $V_t = 1500L$  et  $V_r = 1730L$  correspondant respectivement aux baignoires de traitement et de rinçage et de tailles similaires aux cuves présentes sur la chaîne exploitée. La figure 20 schématise l'installation pilote.



**Figure 20. Schématisation de l'installation pilote**

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, le paramètre mesuré a été le pH. La cuve correspondant au bain de traitement est mise à un pH de 1 avec de l'acide sulfurique concentré 36N alors que celle correspondant au bain de rinçage est mise à pH=6 (acide identique). Ces deux valeurs de pH ont été choisies du fait du mode d'agitation par brassage à l'air de la cuve dite de rinçage. En effet, l'air contenant du gaz carbonique, ce dernier va être dissous dans l'eau et pourra donc entraîner une modification de pH dans le temps (cinétique de solubilisation du gaz et acidification figure 21). La valeur de 6 correspond à un pH inférieur à la valeur du  $pK_1$  de l'acide carbonique où ions bicarbonate et molécules de gaz carbonique sont équiconcentrés. A ce pH, le gaz carbonique n'est pratiquement plus soluble (figure 21). Cette valeur correspond également à la zone de la courbe d'acidification où le saut de pH est le plus important pour un petit écart de concentration en ion hydronium.



Source du diagramme: [PIRONIN, 2004]

**Figure 21. Diagramme logarithmique des concentrations en  $\text{CO}_{2\text{aqueux}}$ , ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  en fonction du pH et courbe d'acidification par l'acide sulfurique**

La valeur de 1 pour le bain dit de traitement permet une variation de pH, due à l'entraînement, mesurable dans le bain de rinçage, tout en restant non dangereux. Le transfert d'une pièce d'un bain à l'autre entraîne une variation du pH du bain de rinçage qui permet d'appréhender l'entraînement selon l'équation 14 découlant de l'équation 1 ( $C=0,5.\log 10^{-\text{pHi}}$ ).

Equation 14. 
$$e = \frac{(10^{-\text{pHra}} - 10^{-\text{pHrd}})}{10^{-\text{pHt}}} \times \frac{V_r}{S}$$

Avec :

e : l'entraînement en L/m<sup>2</sup>

V<sub>r</sub> : le volume du bain de rinçage en L

S : la surface des pièces passées pour l'expérience en m<sup>2</sup>

pH<sub>ra</sub> : pH du bain de rinçage après passage des pièces

pH<sub>rd</sub> : pH initial du bain de rinçage

pH<sub>t</sub> : pH du bain de traitement

L'utilisation du pilote n'est envisageable que si les conditions expérimentales sont identiques à celles observées sur la chaîne de traitement. C'est pourquoi :

- les positions des pièces sont similaires à celles de la chaîne de production. Un système d'accroche des pièces adéquat est utilisé permettant de se rapprocher au plus près des conditions industrielles.

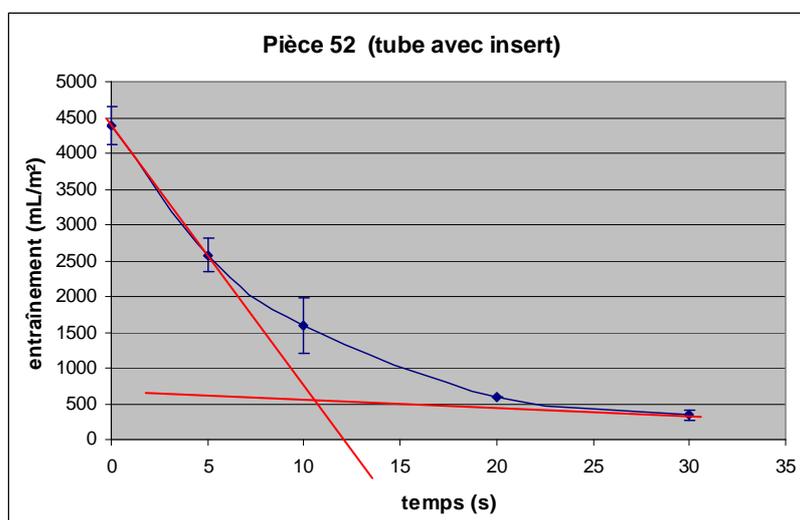
- le bain de rinçage est agité par bullage d'air comprimé afin d'assurer son homogénéité (permettant une dispersion de la solution d'acide sulfurique). L'agitation est arrêtée lors de la prise de mesure afin de ne pas perturber le fonctionnement de l'électrode de mesure.

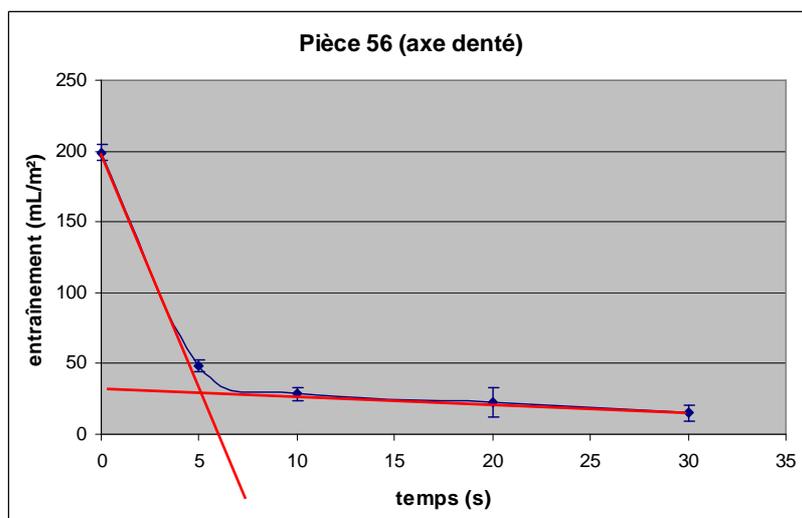
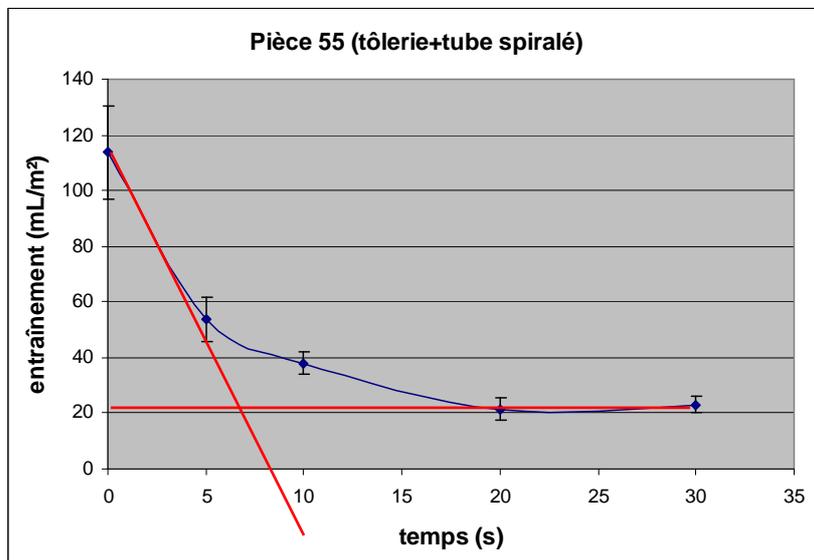
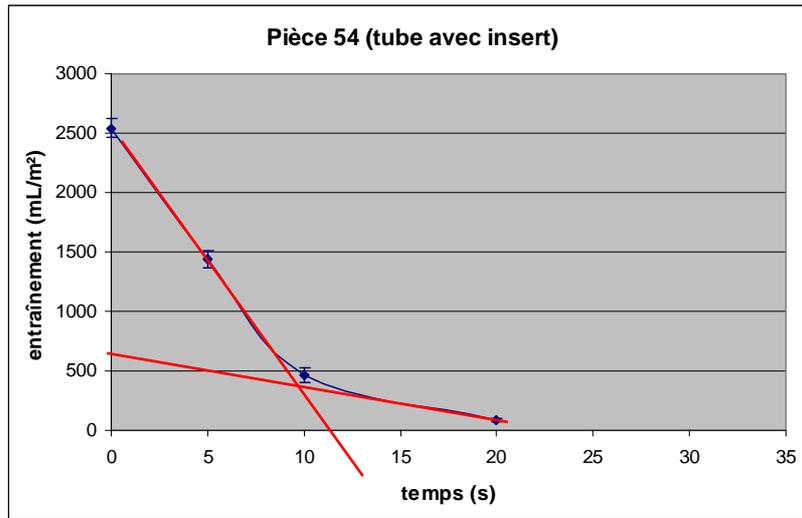
Il convient de noter que l'agitation à l'air dans le bain de rinçage doit durer un temps minimum afin de s'affranchir de la dissolution possible du gaz carbonique dans la solution acide malgré la valeur de pH imposée.

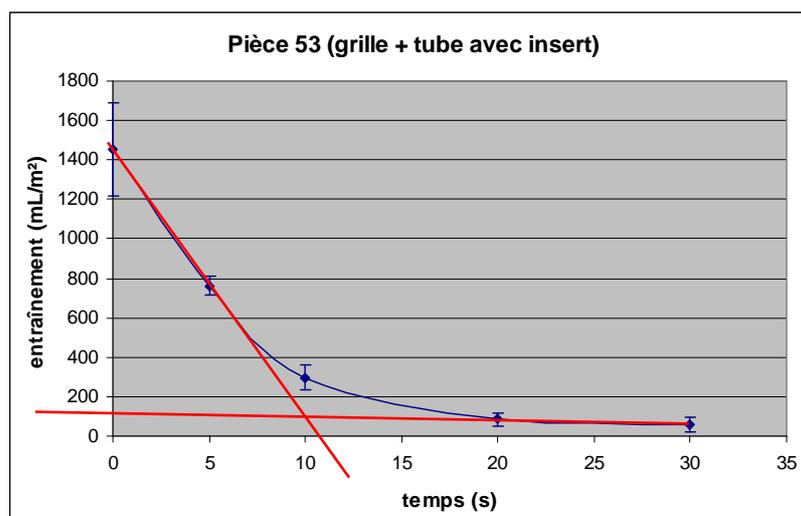
Seul les temps de montée des pièces au-dessus du bain de traitement, de passage du bain de traitement au bain de rinçage et de descente dans le bain de rinçage sont constants et sont voisins d'1 seconde. Le temps d'égouttage au-dessus du bain de traitement varie de 0 à 30 secondes. Trois essais ont été réalisés par pièce et par durée d'égouttage afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

## IV.2 Résultats

L'entraînement en fonction des temps d'égouttage est mesuré sur le pilote pour des temps variant de 0 seconde (passage direct des portants d'un bain à l'autre) à 30 secondes. Les résultats sont présentés sur la figure 22. Rappelons que pour chaque durée 3 mesures sont réalisées.







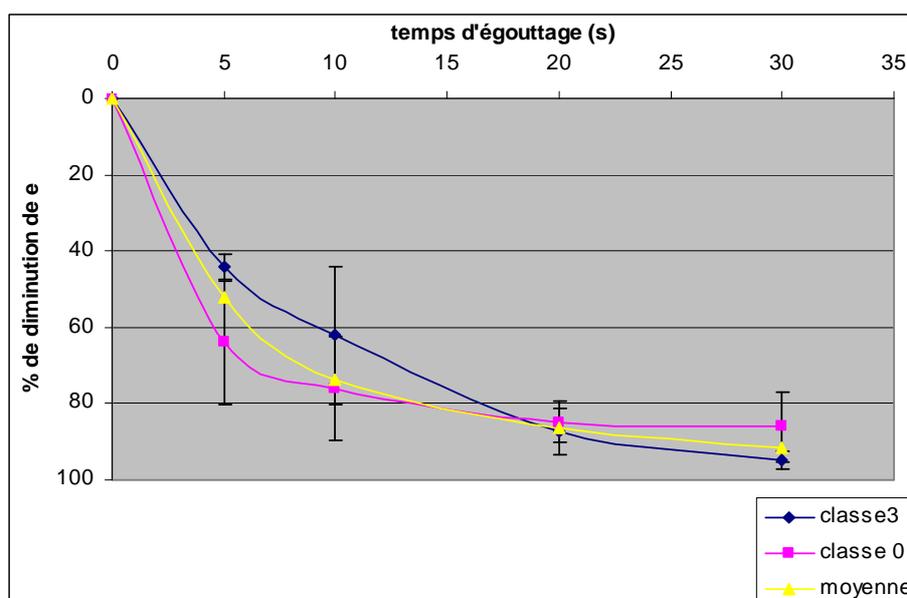
**Figure 22. Variation de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage**

Les courbes de la figure 22 présentent une rupture entre 5 et 10 secondes. Le tube avec insert (pièce n°52) ne présente pas de rupture franche mais cela n'est pas surprenant, le tube se remplit de liquide dans la cuve de traitement. Dans ce cas, l'égouttage a pour but non seulement de laisser un volume minimum de liquide à l'extérieur de la pièce mais également de vider le tube. Au-delà de cette durée de rupture, l'entraînement atteint pratiquement un plateau et n'évolue que très peu. Le tableau 26 montre l'évolution de l'entraînement en fonction de la durée d'égouttage pour les pièces de classe 0 entraînant peu (pièces n°55 et 56) et de classe 3 entraînant beaucoup (pièces n°52, 53 et 54). Par exemple, pour la pièce 55, alors qu'un égouttage de 5 secondes abaisse l'entraînement d'environ 50%, une augmentation supplémentaire de 5 secondes abaisse l'entraînement de 15% supplémentaire et une nouvelle augmentation de 10 secondes abaisse encore l'entraînement de 14%.

**Tableau 26. Entraînement (en mL/m<sup>2</sup>) et pourcentage de réduction d'entraînement par rapport à une absence d'égouttage pour des pièces de classe 0 (n° 55 et 56) et des pièces de classe 3 (n° 52, 53 et 54) en fonction du temps d'égouttage**

Classe d'entraînement	Pièces traitées	temps d'égouttage (s)									
		0		5		10		20		30	
		e (mL/m <sup>2</sup> )	e (mL/m <sup>2</sup> )	% de réduction	e (mL/m <sup>2</sup> )	% de réduction	e (mL/m <sup>2</sup> )	% de réduction	e (mL/m <sup>2</sup> )	% de réduction	
3	52	4389	2579	41	1593	64	590	87	340	92	
	53	1454	763	48	297	80	87	94	59	96	
	54	2542	-	-	1441	43	465	82	87	97	
	Moyenne			<b>44,5±4</b>		<b>62,3±18</b>		<b>87,7±6</b>		<b>95±3</b>	
0	55	114	54	52	38	67	22	81	23	80	
	56	199	49	76	28	86	22	89	15	92	
	Moyenne			<b>64±12</b>		<b>76,5±10</b>		<b>85±4</b>		<b>86±6</b>	

Afin de déterminer si le temps d'égouttage optimal varie en fonction du niveau d'entraînement des pièces, les courbes de la figure 23 montrent le pourcentage de diminution d'entraînement que l'on peut obtenir pour les pièces faiblement entraînantes (classe 0) ainsi que pour les pièces ayant un fort entraînement (classe 3).



**Figure 23. Pourcentage de diminution de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage, par rapport à l'absence d'égouttage**

Au vu des incertitudes de mesure, les courbes de diminution de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage sont similaires pour les classes 0 et 3. Ainsi, il semble pertinent, en première approche, de considérer une courbe moyenne qui offre une bonne représentation de la cinétique d'égouttage quelle que soit la classe d'entraînement considérée.

**Il en résulte qu'un temps d'égouttage de 10 secondes permet d'avoir une réduction significative de l'entraînement de près de 70 % en moyenne. Cette durée d'égouttage diminue donc notablement l'entraînement sans trop ralentir le cycle de production. Cependant pour les pièces les plus entraînant (classe 3), un temps d'égouttage plus long peut s'avérer utile.**

## **Chapitre V : La qualité des rinçages**

La qualité des rinçages est un élément important pour obtenir un bon revêtement : en effet, des rinçages insuffisants peuvent être à l'origine de pollutions d'un bain de traitement par un autre et ainsi entraîner un dysfonctionnement [LACOURCELLE, 1996]. La qualité du rinçage dépend notamment de l'agitation et du temps de rinçage. Elle est calculée par le rapport de dilution. Ce chapitre étudie donc l'influence de ces deux paramètres sur l'entraînement et la qualité du rinçage.

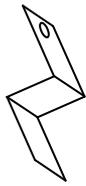
### **V.1 Influence de la durée du rinçage**

#### **V.1.1 Protocole expérimental**

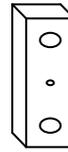
Afin d'évaluer l'incidence de la durée du rinçage sur la qualité des rinçages, une série d'expériences a été réalisée en utilisant des béciers simulant un bain de traitement puis un bain de rinçage mort (BR) non agité dans un premier temps, et en faisant varier le temps de trempage de 1 s à 60 s. La solution du bain de rinçage est agitée après le retrait de la pièce afin d'homogénéiser le mélange. Les ions nitrites présents sont dosés par spectrométrie d'absorption moléculaire. Les pièces pour lesquelles ces expériences ont été réalisées sont celles présentées sur la figure 24. Pour les pièces 6 et 7, cette durée a été prolongée jusqu'à 5 minutes, afin de vérifier si un temps de rinçage plus long par rapport aux durées habituelles sur une chaîne de traitement améliorerait significativement la qualité du rinçage.

La concentration du bain de traitement en nitrite de sodium était de 1,094 g/L d'ion nitrite à l'exception des expériences concernant la pièce 2 pour laquelle cette concentration était de seulement 0,505 g/L, en effet, cette pièce entraînant plus que les autres, cette plus faible concentration évitait d'en obtenir une trop élevée dans le bain de rinçage.

Ces expériences ont été réalisées pour 6 pièces de formes différentes (figure 24), leur surface a été déterminée après mesure manuelle de leurs dimensions à l'aide d'un double-mètre, d'un régllet et d'un pied à coulisse.



Pièce 1 : tôle en forme de « Z »  
avec un trou  
dimensions : L : 8,5 cm ; l : 2,5  
cm ; e : 0,1 cm  
Surface entraînée : 42,5 cm<sup>2</sup>



Pièce 2 : bloc avec 3 trous  
dimensions : L : 7,8 cm ; l : 2  
cm ; e : 1 cm ;  $\phi_1$  : 1 cm ;  $\phi_2$  :  
0,6 cm  
Surface entraînée 47 cm<sup>2</sup>



Pièce 6 : plaque avec un trou  
dimensions : L : 7 cm ; l : 2,5  
cm ; e : 0,1 cm  
Surface entraînée 35 cm<sup>2</sup>

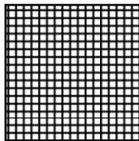


Pièce 5 : 4 petits tubes utilisés  
simultanément

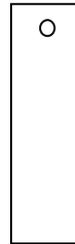


dimensions : L : 2,5 cm ;  $\phi$  : 0,8  
cm

Surface entraînée : 12,56 cm<sup>2</sup>  
Surface entraînée totale : 50  
cm<sup>2</sup>



Pièce 9 : grille à mailles fines  
dimensions : L et l : 6 cm  
longueur entre fils : 1 mm  
Surface entraînée : 12,56 cm<sup>2</sup>



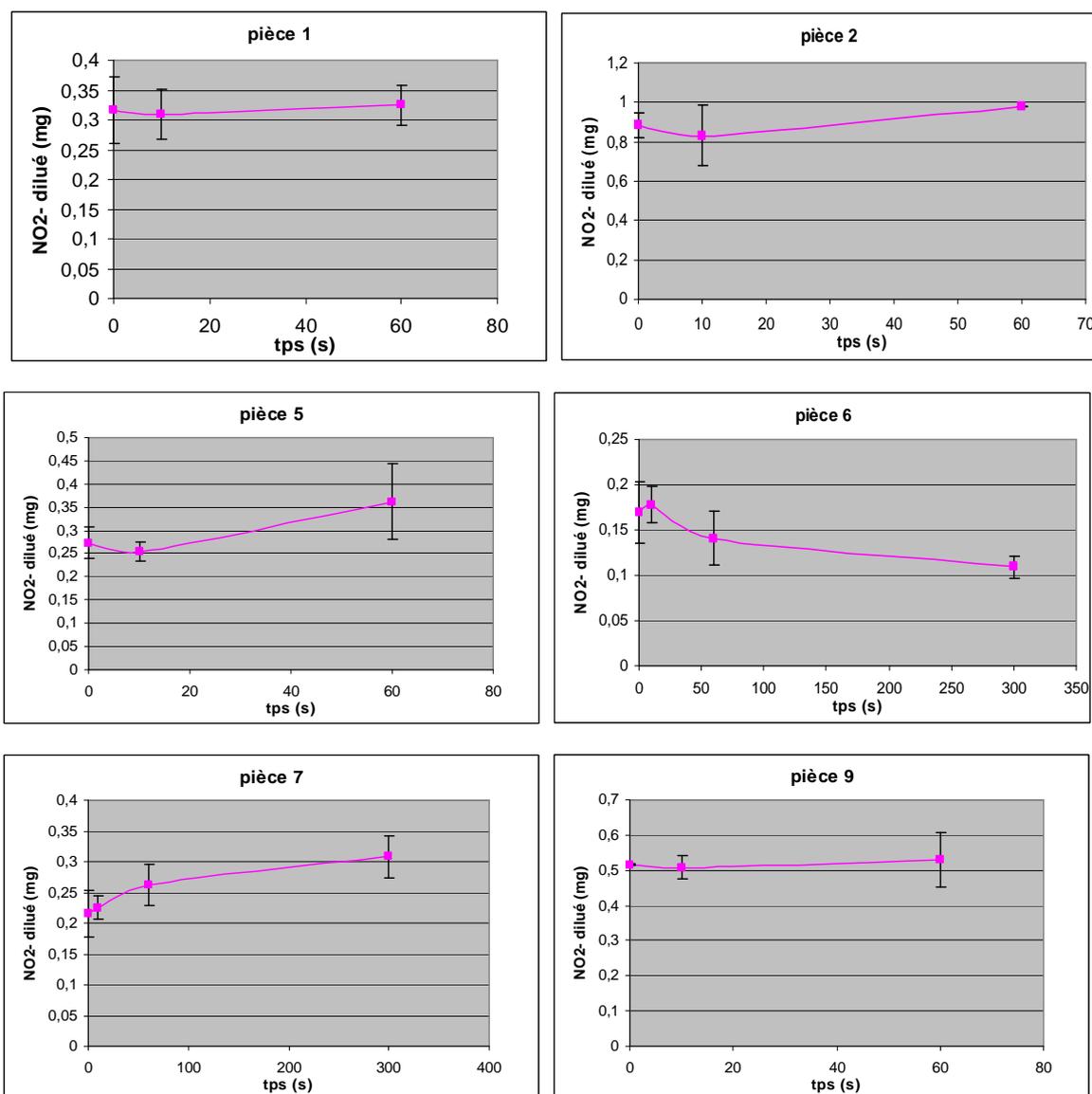
Pièce 7 : plaque avec un trou  
dimensions : L : 10 cm ; l : 2 cm ;  
e : 0,1 cm ;  $\phi$  : 0,5 cm  
Surface entraînée : 100 cm<sup>2</sup>

#### Figure 24. Description des pièces utilisées

Toutes ces pièces sont en acier non revêtu.

### V.1.2 Résultats

La figure 25 présente la masse de nitrite présente dans le rinçage lors du passage des différentes pièces en fonction du temps de rinçage. Au total 6 pièces ont été étudiées. Pour chaque durée de rinçage, les manipulations ont été répétées 3 fois.



**Figure 25. Masse de nitrite dilué dans le bain de rinçage lors du passage des autres pièces en fonction de la durée de rinçage**

Nous constatons que la qualité du rinçage n'est pas modifiée, aux erreurs expérimentales près, lorsque la durée du rinçage augmente sans agitation du bain. En effet, le coefficient de diffusion des ions nitrite à dilution infinie étant de  $D=1,912 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , [LIDE, 1993] et surtout la durée des rinçages étant faible (5 minutes maximum pour nos expériences mais en général, beaucoup plus faible en atelier), un mélange homogène n'a pas le temps de se réaliser dans le bain de rinçage. En effet, le rayon de la sphère de diffusion pour un contact de 5 minutes étant de 0,04 cm à dilution infinie, le phénomène de diffusion est négligeable dans le

cas des rinçages non agités. De plus, la mise en place des pièces dans le bain a été effectuée verticalement et lentement de manière à ne perturber qu'au minimum le film liquide entourant les pièces, les perturbations engendrées ne pouvant être totalement supprimées.

Si des différences sont visibles pour une même pièce, cela doit être dû au fait que leur mise en place dans le bain de rinçage et leur remontée ont créé un régime non laminaire et donc un mélange film/solution de rinçage. Ainsi, la variabilité des résultats pour une pièce donnée, descente et montée de pièces se faisant manuellement, s'explique par le fait que les turbulences créées ne sont pas répétitives. Elles dépendent également de la géométrie des pièces traitées.

→ En conclusion, une augmentation du temps de rinçage (inférieure à 5 minutes dans les conditions expérimentales choisies) ne permet pas d'améliorer significativement le mélange du film entraîné avec l'eau de rinçage et, en conséquence, la qualité du rinçage.

## **V.2Influence de l'agitation**

La durée de trempage n'ayant pas d'influence sur la qualité du rinçage, ce paragraphe a pour objet de vérifier dans quelle mesure l'agitation du bain de rinçage permet une meilleure dilution du film entraîné par la pièce traitée.

### **V.2.1 Protocole expérimental**

Les expériences suivantes ont été effectuées selon le protocole laboratoire. A partir de la concentration en ion nitrite mesurée dans le bain BR1 agité ou non, il est possible de déterminer la quantité de nitrite apportée par la pièce venant du bain de traitement BT (de concentration en nitrite 1,0941 g/L) : tous les paramètres autres que l'agitation des bains de rinçage restant constants, nous émettrons l'hypothèse que la quantité de nitrite entraînée hors du bain de traitement est constante pour une même pièce.

Afin d'évaluer l'influence de l'agitation sur la composition du bain de rinçage, nous avons comparé 3 situations :

- Sans agitation
- Avec agitation magnétique sans vortex

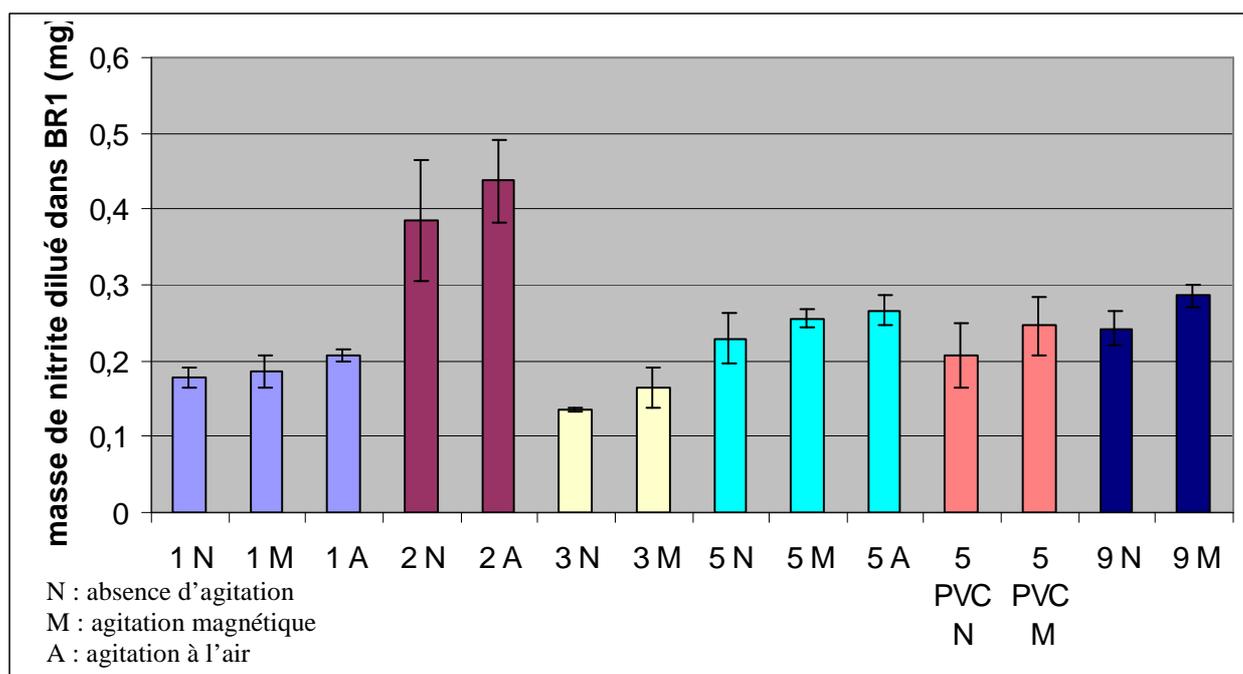
- Avec agitation à l'air avec un bulleur de laboratoire (diamètre des bulles d'air de l'ordre du dixième de millimètre)

De plus, un second bain de rinçage mort agité a été placé en aval du dispositif précédent afin de vérifier si la dilution était parfaite dans le bain BR1.

Trois essais sont réalisés pour chaque situation afin de vérifier la répétitivité des résultats. Les pièces étudiées sont les mêmes que celles du paragraphe précédent.

## V.2.2 Résultats

La figure 26 présente la masse d'ion nitrite apportée dans le bûcher (BR1) par type de pièces (n° 1, 2, 3, 5 et 9) et selon l'absence (N) ou la présence d'agitation magnétique (M) ou à l'air (A).



**Figure 26. Masse de nitrite apportée dans BR1 par pièces et par type d'agitation**

Nous observons que, pour toutes les pièces testées, la masse de nitrite mesurée dans le bain BR 1 en absence d'agitation semble, en première approche, inférieure à celle mesurée avec une agitation, que celle-ci soit magnétique ou à l'air.

Le volume du film entraîné en sortie du bain de traitement étant supposé constant pour une même pièce (matériau, géométrie, solution, température identiques), il est possible de conclure que l'agitation a une influence significative sur la qualité du rinçage en diluant plus ou moins complètement le film entraîné. En plus des turbulences apportées par l'agitation, les bulles d'air agissent mécaniquement sur le film en favorisant sa dispersion dans le mélange constituant le bain de rinçage.

Dans le but de vérifier si la dilution du film entraîné était totale, nous avons placé en aval du bain de rinçage agité, un second bain de rinçage agité (BR2) (durée de rinçage égale à 60 secondes). Si la dilution était parfaite dans le premier rinçage, alors elle le serait dans le second et sa concentration en ion nitrite ne serait pas mesurable (limite de détection de l'analyseur = 5 µg/L). Pour la pièce n°2 (pièce la plus entraînée), la concentration en ion nitrite de BR1 après rinçage est de 0,8 mg/L. Après dilution totale dans BR2 du volume de film entraîné ( $8 \cdot 10^{-4}$  L), la concentration attendue dans BR2 devrait être de 2,5 µg/L, valeur inférieure au seuil de détection.

Les expériences se déroulent en trois étapes successives décrites ci-dessous :

**Etape 1** : la pièce est plongée dans un bécher (BT) contenant une solution concentrée nitrite de sodium. La concentration du bain de traitement (505 ou 1094 mg/L d'ion nitrite) est choisie en fonction du volume estimé a priori de l'entraînement afin d'obtenir une concentration dans BR 1 comprise entre 0,1 et 1 mg/L.

**Etape 2** : la pièce est transférée dans le bain de rinçage 1 (BR1 de volume 0,5L) contenant de l'eau distillée. Ce bain de rinçage est, selon les cas :

- non agité,
- agité magnétiquement avec un barreau aimanté,
- agité à l'air.

Le temps de trempage est fixé à 10 secondes.

**Etape 3** : la pièce est transférée dans un deuxième bûcher (BR2 de volume 0,5L) contenant de l'eau distillée et agitée mécaniquement ou à l'air, avec un temps de trempage de 60 secondes.

Avant analyse, les solutions sont agitées à l'aide d'un barreau aimanté afin de s'assurer de leur homogénéisation.

Les résultats, présentés dans le tableau 27, montrent que la masse de nitrites dans le BR2 est dans tous les cas mesurable. L'agitation joue cependant son rôle puisque la masse en ion nitrite dans BR2 est toujours largement inférieure à celle dans BR1.

**Tableau 27. Concentration dans les deux rinçages sans agitation et avec une agitation à l'air pour 3 types de pièces et entraînement estimé correspondant**

pièce	type d'agitation	[NO <sub>2</sub> ] (mg/L)		e (mL/m <sup>2</sup> ) calculé après BR2	% du film dilué dans BR1
		BR1	BR2		
1	N	0,334	0,083	88,3	88,9
	A	0,413	0,007	98,0	99,2
2	N	0,696	0,113	159,9	92,5
	A	0,875	0,008	186,7	99,6
5	N	0,363	0,064	78,7	91,9
	A	0,451	0,012	90,9	98,7

Les valeurs de l'entraînement (e) calculé après le deuxième bain de rinçage ainsi que le pourcentage (P) du film dilué dans le premier bain de rinçage sont calculés en utilisant les équations 15 et 16 :

Equation 15.

$$e = \frac{c_{BR1} * V_{BR1} + c_{BR2} * V_{BR2}}{c_{BT} * S}$$

Avec e : l'entraînement calculé après BR2 (en L/m<sup>2</sup>)

c<sub>BT</sub> : la concentration du bain de traitement (en mg/L)

c<sub>BR1</sub> et c<sub>BR2</sub>: les concentrations respectives des bains de rinçage 1 et 2 (en mg/L)

V<sub>BR1</sub> et V<sub>BR2</sub> : les volumes respectifs des bains de rinçage 1 et 2 (en L)

S : la surface entraînée (m<sup>2</sup>)

Equation 16.

$$P = \frac{m_{BR1} - m_{BR2}}{m_{BR1}} * 100$$

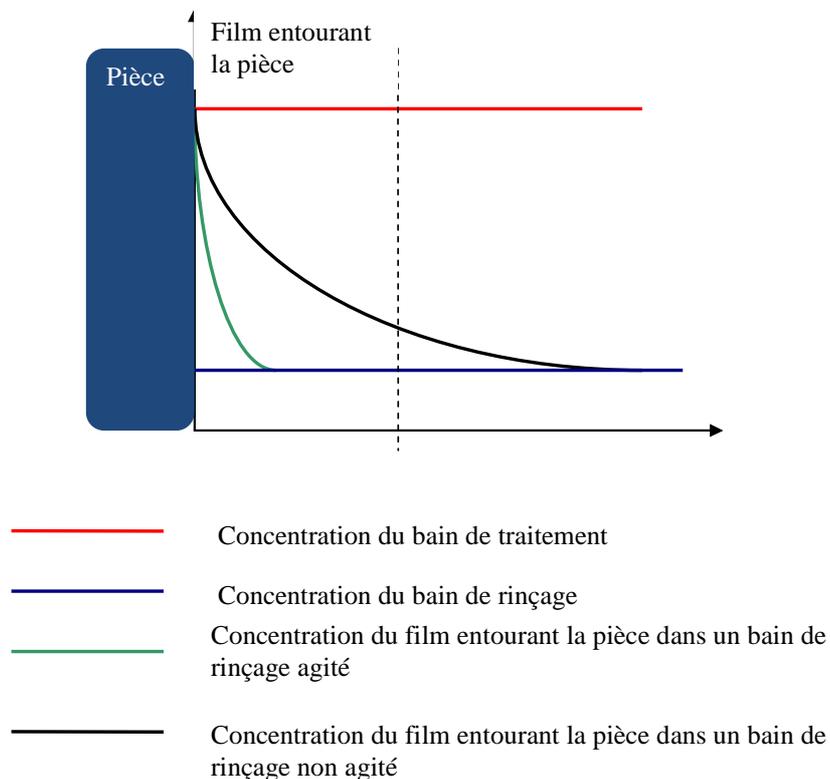
Avec : P : le pourcentage du film dilué dans le premier bain de rinçage

m<sub>BR1</sub> et m<sub>BR2</sub> : les masses de nitrites respectivement contenues dans les bains de rinçage 1 et 2

Ces équations ont été définies en prenant en compte le fait que le volume entraîné d'un bain à l'autre par la pièce est négligeable devant le volume des différents bains.

Ce résultat signifie que même si le BR1 est agité, la dilution du film entraîné par les pièces n'est pas totale. L'agitation joue cependant son rôle puisque la masse en ion nitrite dans BR2 avec agitation est toujours largement inférieure à celle mesurée dans BR2 sans agitation. Nous observons ainsi que lorsque le bain est agité, environ 99% du film est dilué dans le premier rinçage alors que sans agitation, seul 90% du film est dilué ce qui signifie que le rinçage n'est pas optimal.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il existe un gradient de concentration en ion nitrite autour de la pièce rincée, gradient d'autant plus faible en présence d'agitation (figure 27).



**Figure 27. Gradient de concentration de la solution entourant la pièce dans un bain de rinçage**

Sur une chaîne de traitement de surface, ces résultats signifient que, avec des rinçages non agités, même avec un rapport de dilution élevé, le passage des pièces d'un bain à l'autre peut

entraîner une quantité non négligeable, supérieure à ce qui est prévisible, de polluants dans les bains suivants.

En conclusion, la totalité du film entraîné n'est pas dilué dans un premier bain de rinçage lorsque celui-ci n'est pas agité car une partie du film entraîné ne se mélange pas au bain de rinçage. Pour obtenir le meilleur rinçage possible, il est nécessaire d'agiter le bain de rinçage, il existe cependant toujours un gradient de concentration autour de la pièce.

Par ailleurs, la qualité du rinçage varie en fonction du mode d'agitation. En effet, l'agitation à l'air permet un rinçage en profondeur du fait des bulles d'air qui détachent la partie du film adhérente à la surface de la pièce par action mécanique.

# Chapitre VI : Caractéristiques des bains de traitement

Deux paramètres concernant les bains de traitement ont été étudiés :

- la viscosité des bains,
- la présence de tensioactifs dans les bains de traitement.

## VI.1 La viscosité

### VI.1.1 Protocole expérimental

Les viscosités des différents bains de traitement ont été mesurées selon 2 méthodes différentes :

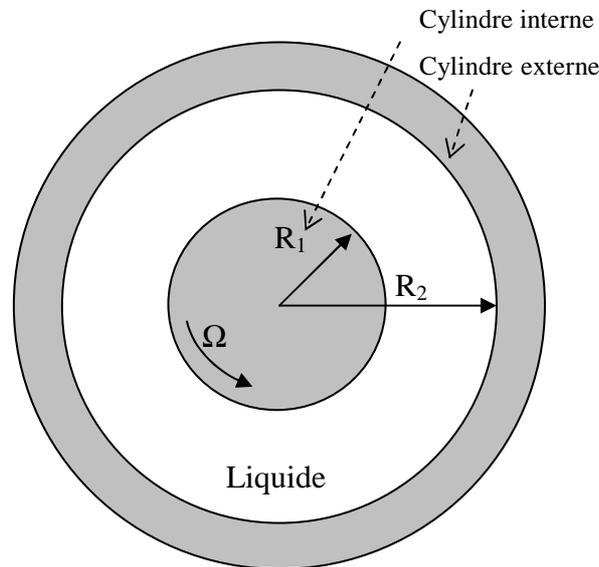
- dans un premier temps, les viscosités des différents bains ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre rotatif de Couette,
- dans un deuxième temps, afin de préciser les résultats obtenus, elles ont été estimées par la méthode des temps de chute à travers une burette de Mohr.

#### VI.1.1.1 Le viscosimètre rotatif

La viscosité dynamique des solutions des bains industriels a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif de Couette (Rotovisco RV 1).

Le liquide de viscosité  $\eta$  est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux. Le cylindre extérieur (rayon  $R_2$ ) est fixe tandis que le cylindre intérieur (rayon  $R_1$ ) est animé d'un mouvement de rotation qui peut être à vitesse de rotation constante  $\Omega$  imposée (on mesure alors la contrainte  $t$ ) ou bien à contrainte  $\tau$  imposée (on mesure alors la vitesse de rotation  $\Omega$ ). Il est possible de montrer (en admettant l'hypothèse de non glissement à la paroi) que la contrainte  $\tau$  à laquelle est soumis le cylindre intérieur lorsqu'il tourne à la vitesse  $\Omega$  est

proportionnelle à la viscosité  $\eta$  et à la vitesse de rotation  $\Omega$  via un coefficient prenant en compte les caractéristiques géométriques de l'appareil (rayons et hauteur  $h$  des deux cylindres) (figure 28).



**Figure 28. Schéma de principe du viscosimètre rotatif**

Le fonctionnement du viscosimètre comprend 2 étapes :

- la première a une durée de 200 s où la vitesse de rotation du rotor augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur maximale de  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ .
- puis la vitesse se stabilise à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  pendant 60 secondes

Pendant ces 2 étapes, grâce à la mesure en continu du couple résistant  $\Gamma$  et connaissant la géométrie du viscosimètre, il est aisé de calculer la viscosité  $\eta$  (équation 17) [UPS11, 2008].

Equation 17. 
$$\Gamma = h \frac{4\pi\eta\Omega R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

Avec :

$\Gamma$  : couple résistant (N.m)

$h$  : hauteur des cylindres (m)

$\eta$  : viscosité dynamique (en Pa.s)

$\Omega$  : vitesse de rotation ( $\text{s}^{-1}$ )

$R_1$  : rayon du cylindre intérieur (m)

$R_2$  : rayon du cylindre extérieur (m)

Nous avons mesuré les viscosités des différents bains à l'aide du viscosimètre, à l'exception des bains de décapage qui risquaient d'endommager l'appareil de mesure du fait de leur acidité importante.

### VI.1.1.2 Méthode du temps de chute à travers une burette de Mohr

Une première approche de la viscosité des différents bains a été réalisée par la méthode des temps de chute à travers une burette de Mohr. Cette méthode consiste à faire s'écouler un volume de 25 mL des différents bains de traitement à travers une burette graduée en mesurant le temps de chute à l'aide d'un chronomètre de précision 1/100 de seconde. Le chronomètre est déclenché à l'instant où l'on ouvre la burette et est arrêté lorsque le volume souhaité est passé. Tous les bains de traitement sont testés. De l'eau distillée sert de témoin.

La viscosité spécifique a été calculée selon l'équation 18 :

Equation 18. 
$$v = \frac{(t_i - t_0)}{t_0}$$

Avec :

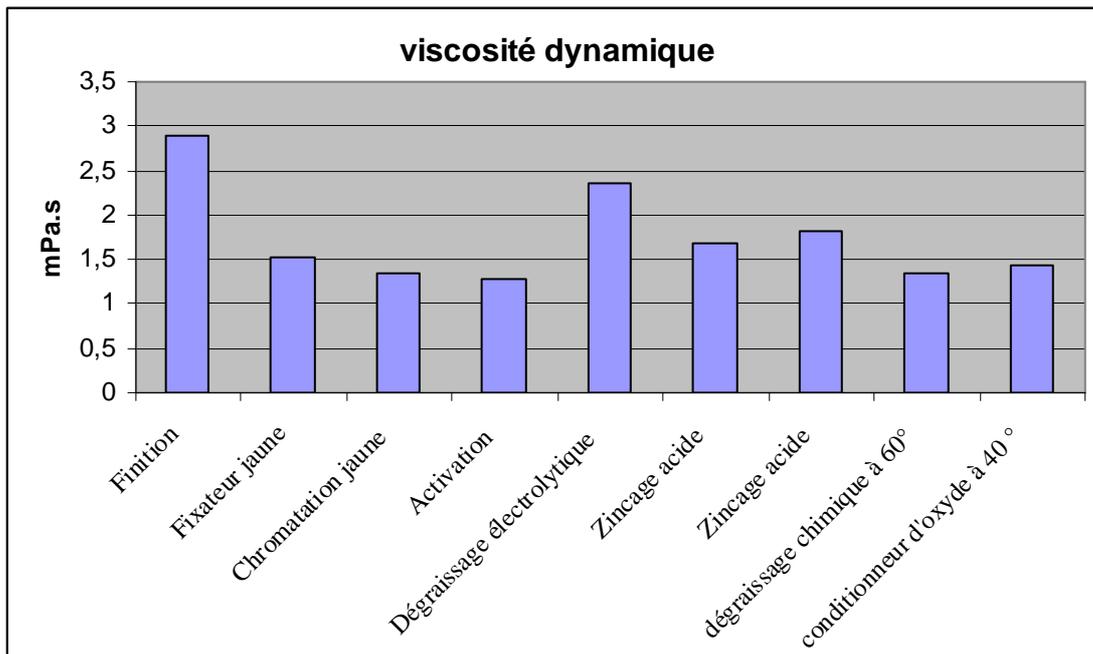
$v$  : la viscosité spécifique

$t_0$  : le temps de chute de l'eau (s)

$t_i$  : le temps de chute du bain i (s)

## VI.1.2 Résultats

La figure 29 présente les viscosités dynamiques des différents bains utilisés sur la chaîne de traitement.



**Figure 29. Viscosité dynamique des différents bains de traitement de la chaîne en mPa.s**

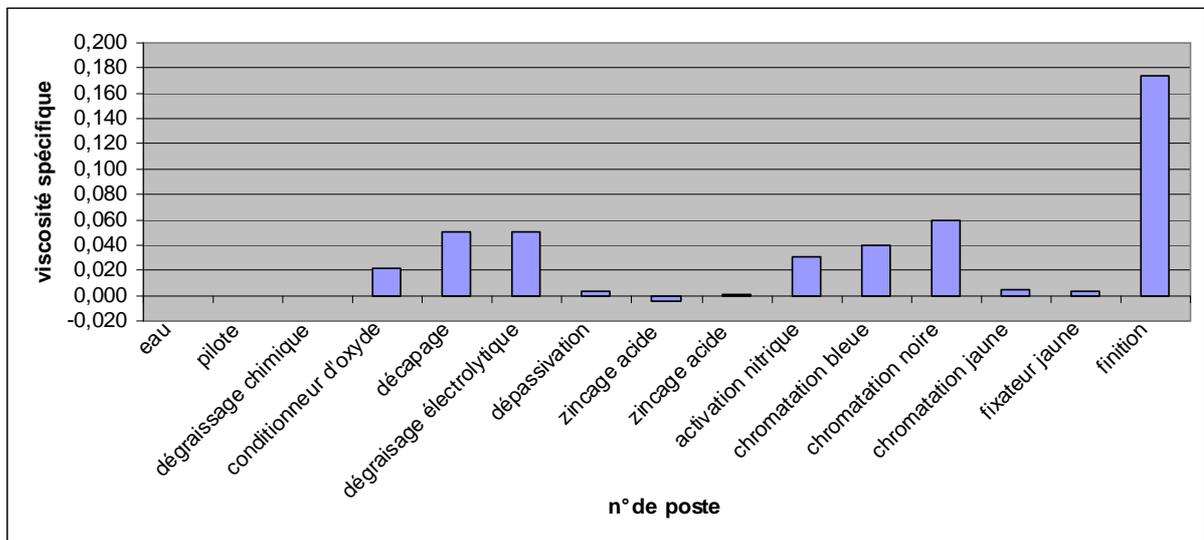
Dans le cas des bains présents sur la chaîne étudiée, la viscosité des différents bains varie relativement peu. En effet, ce sont des solutions salines aqueuses, la différence de viscosité venant de leur concentration en sels. Dans le tableau 28 sont rassemblées les valeurs de viscosité pour quelques fluides courants, permettant de relativiser les résultats que nous avons obtenus.

Il a été montré que la viscosité avait une influence significative sur l'entraînement [KUSHNER, 1994] à même durée d'égouttage. Dans le cas du traitement de surface par voie aqueuse, ce paramètre n'aura pas d'influence puisque la viscosité des différents bains n'est pas un facteur prépondérant sauf peut-être pour le bain de finition. Ce dernier bain ne participe pas au flux polluant entrant dans la station d'épuration puisque le fluide de finition n'est pas rincé et sèche directement sur la pièce.

**Tableau 28. Viscosité dynamique de différents fluides courants [WIKIPEDIA, 2010]**

Fluide	$\eta$ (Pa·s)
eau (0 °C)	$1,787 \times 10^{-3}$
eau (20 °C)	$1,002 \cdot x 10^{-3}$
eau (100 °C)	$0,2818 \cdot x 10^{-3}$
huile d'olive (20 °C)	0,8 à 1
glycérol (20 °C)	1,49
Bitume (20°C)	$10^8$
Miel (20°C)	10
Pétrole (20°C)	$0,65 \times 10^{-3}$
Acétone (20°C)	$0,33 \times 10^{-3}$

Les résultats précédents ont été corroborés par des expériences de mesure de durée de chute de burette avec les mêmes solutions aqueuses représentant mieux le phénomène d'égouttage (figure 30). La viscosité spécifique des différents bains a été calculée selon l'équation 18.



**Figure 30. Viscosité spécifique des bains de traitement mesurée par la méthode de la burette de Mohr.**

Les conclusions sont similaires aux résultats précédents (figure 30) : nous n'observons pas de différences significatives à l'exception du bain de finition qui, comme nous l'avons vu, ne participe pas à l'entraînement.

## VI.2 La tension de surface

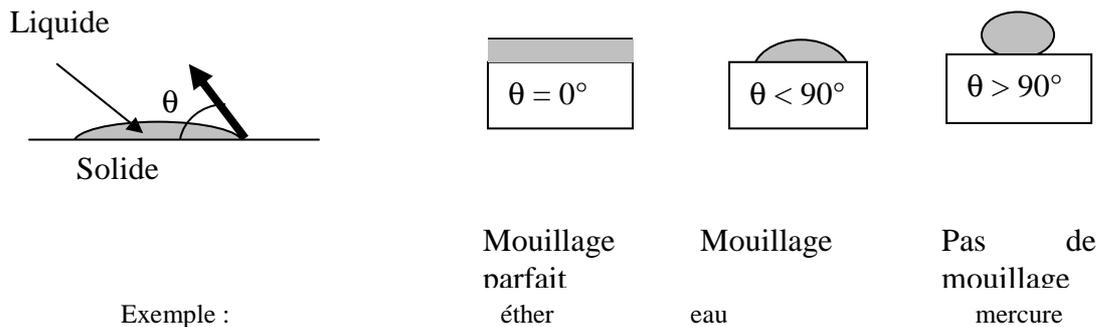
Ce paramètre dépend à la fois de la composition de la surface des pièces traitées et des caractéristiques des bains de traitement. C'est pourquoi les principales variations de tensions de surface au sein de la chaîne de traitement étudiée sont dues aux propriétés des bains de traitement, et à la présence ou à l'absence d'agents tensioactifs dans les bains.

### VI.2.1 Tension de surface et angle de contact

Le volume d'eau entraîné d'un bain à un autre par une pièce dépend, non seulement de la nature des pièces ou de leur forme, mais également du comportement du liquide à la surface de la pièce : en effet, les interactions entre la pièce et le liquide dépendent de leurs propriétés respectives. « On définit la tension superficielle comme la tension qui existe à la surface de la séparation liquide-air, la tension interfaciale comme celle qui existe à la surface de séparation entre deux liquides et entre un métal et un liquide. Les propriétés des tensioactifs (appelés également : « mouillants », « abaisseurs de tension », « surfactants », « agents de surface ») découlent de leur aptitude à s'immiscer aux interfaces et à rendre la surface « mouillable » grâce à l'abaissement de la tension interfaciale. » [LACOURCELLE, 1996] Cette propension est due au caractère amphiphile des tensioactifs, qui possèdent la particularité d'avoir une structure moléculaire avec des groupements à caractères lipophiles et hydrophiles.

Le mouillage est l'étude du comportement des liquides sur les solides [QUERE, 2003]. Les mesures d'angles de contact (figure 31), décrites en premier par Thomas Young en 1805, restent encore aujourd'hui la plus simple des méthodes pour caractériser les propriétés de surface des solides et déterminer les énergies d'interactions entre un liquide et un solide. Une goutte de liquide posée sur un solide prend la forme d'une calotte sphérique dont l'angle de contact formé entre la surface et la tangente à la goutte dépend des tensions des trois interfaces solide/liquide  $\gamma_{SL}$ , liquide/vapeur  $\gamma_{LV}$  et solide/vapeur  $\gamma_{SV}$ . Le système solide/liquide/vapeur voit son énergie libre minimale à l'équilibre. Le "mouillage total" est obtenu quand l'énergie libre de surface est égale ou supérieure à la tension de surface du liquide. Dans ce cas, l'angle de contact est voisin de zéro. Une goutte d'un liquide de très forte tension de surface sur un matériau de faible énergie de surface, fait un angle de contact relativement élevé. Si un tensio-actif est ajouté au liquide, la tension de surface du liquide est plus faible et la goutte s'étale plus facilement sur la surface solide, un angle de contact plus faible est obtenu.

→ La mouillabilité d'un corps par un liquide dépend de la tension superficielle de ce liquide sur le corps et des forces de cohésion entre ce liquide et ce corps. L'angle de contact permet donc de caractériser l'interface entre le bain de traitement et les pièces traitées (figure 31). C'est pourquoi nous avons choisi d'aborder ce phénomène par la mesure de l'angle que forme la tangente à la goutte avec le solide étudié.



**Figure 31. Angle de contact et exemples de mouillage d'un corps**

## VI.2.2 Protocole expérimental

L'angle de contact a été mesuré à l'aide d'un appareil Digidrop-prod commercialisé par la société GBX :

- pour des solutions de laboratoire de différentes concentrations en tensioactif avec lesquelles des mesures d'entraînement ont été réalisées en laboratoire,
- pour les différents bains de traitement utilisés sur la chaîne étudiée sur une pièce en acier brut.

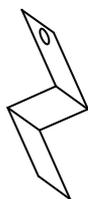
Le tensioactif choisi pour la préparation des solutions de laboratoire est le LS4 (polyoxyéthylène de formule brute  $C_{24}H_{44}O_6(C_2H_4O)_n$ ), tensio-actif non ionique en solution aqueuse classiquement utilisé sur la chaîne industrielle de zincage étudiée. Les solutions de différentes concentrations en tensioactif ont été réalisées à partir de solutions contenant du nitrite de sodium (1,5 g/L) dans les concentrations suivantes :

- 0 mL de tensioactif /L de solution
- 0,5 mL de tensioactif /L de solution
- 1 mL de tensioactif /L de solution

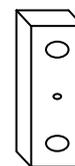
- 2 mL de tensioactif /L de solution
- 5 mL de tensioactif /L de solution

Ces concentrations ont été choisies dans l'intervalle de concentration conseillé par le fournisseur pour la mise en œuvre des bains de traitement. (entre 0 et 5 mL/L)

Les angles de contact formés par les solutions définies ci-dessus sur une pièce en acier brut ont été mesurés, puis l'entraînement des pièces décrites sur la figure 32 a été mesuré selon le protocole décrit au chapitre II pour chacune des solutions testées. Chacune de ces pièces a une surface d'une cinquantaine de cm<sup>2</sup> environ.



Pièce 1 : tôle en forme de « Z » avec un trou



Pièce 2 : bloc avec 3 trous



Pièce 6 : plaque avec un trou



Pièce 7 : plaque avec un trou

**Figure 32. Pièces dont l'entraînement a été mesuré pour 5 solutions de concentration en tensioactif différentes.**

L'évaluation de l'influence du stade de traitement (avant et après décapage, après zingage et chromatation) sur l'entraînement a été réalisée sur la pièce n° 11 (décrite au § III.2.1, pièce ayant également servie pour l'étude sur la rugosité) sur laquelle a lieu le minimum de rétention de liquide. Dans ces conditions, les variations d'entraînement observées seront principalement dues aux variations de la surface.

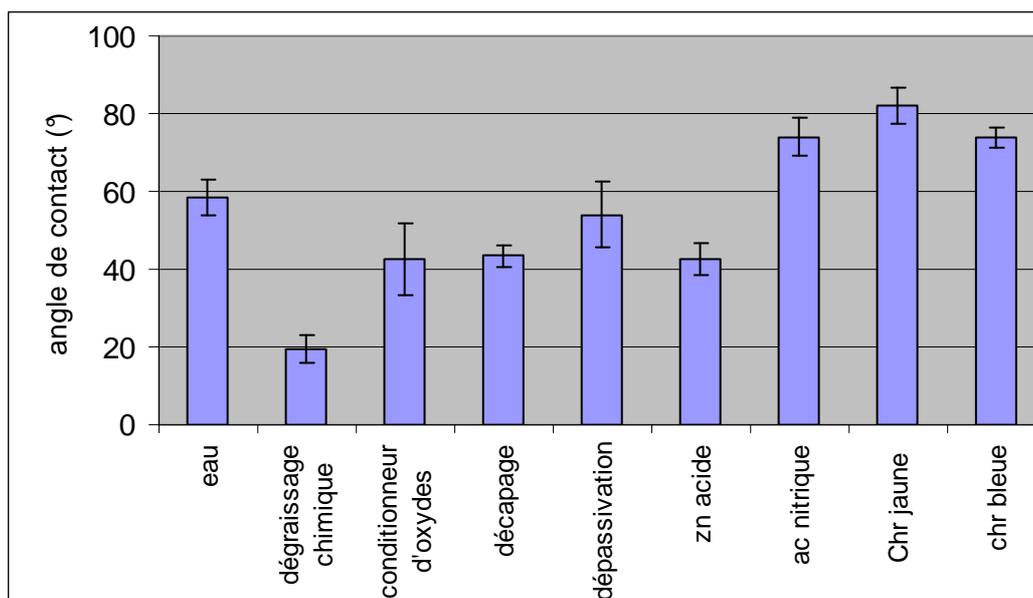
### VI.2.3 Résultats

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Le premier paragraphe présente l'angle de contact formé par les différentes solutions de bains de traitement étudiées sur la pièce en acier brut n°7 permettant ainsi d'estimer la tension superficielle de ces différents bains.
- Le second paragraphe concerne les angles de contact formés sur la pièce en acier n°11 pour différents stades de traitement (brute, après décapage, après zincage et après chromatation) à partir des solutions de laboratoires contenant de 0 à 5 mL/L de tensio-actif afin de déterminer si l'état de surface des pièces influence l'angle de contact et donc la tension interfaciale. Ces résultats sont mis en corrélation avec des mesures d'entraînement réalisées sur les pièces 11, 12 et 13 décrites au § III.2.1.
- Le troisième paragraphe présente des mesures d'entraînement de pièces de formes variées (n°1, 2, 6 et 7) en fonction de l'angle de contact des solutions de laboratoire décrites précédemment.

#### VI.2.3.1 Angle de contact des différents bains de la chaîne de traitement

La figure 33 présente les mesures de l'angle de contact des solutions des bains de traitement sur la pièce brute n 7 pour l'ensemble des bains de traitement utilisés sur une chaîne de zingage.



**Figure 33. Angle de contact des solutions des différents bains de traitement sur la pièce 7 en acier brute de traitement**

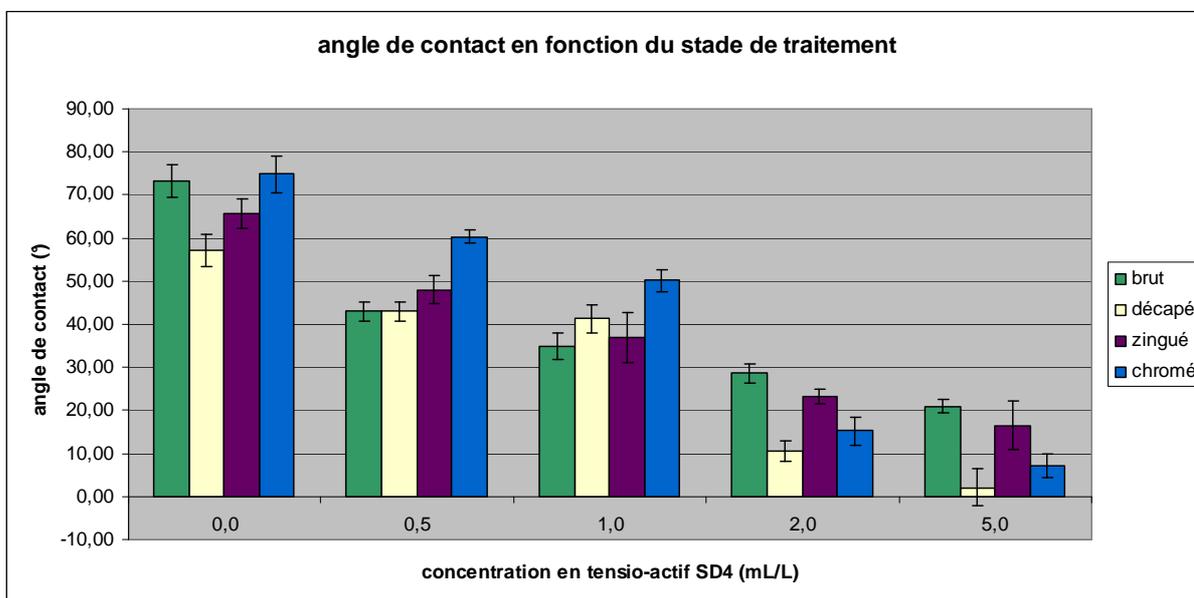
Comme le montre la figure 33, le mouillage des pièces, représenté par l'angle de contact des différents liquides sur le substrat, varie d'un bain à l'autre de très fortement mouillant pour le bain de dégraissage à faiblement pour les bains de chromatation. Les bains de dégraissage chimique et de décapage contiennent des mouillants contrairement aux bains de dépassivation et d'activation qui ne contiennent que de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique. Pour les autres bains, cette donnée n'est pas disponible car nous ne connaissons pas la formulation des préparations utilisées. Nous avons cherché à déterminer si ces variations avaient une influence sur le volume entraîné, ainsi que l'importance de cette influence.

### VI.2.3.2 Angle de contact et entraînement pour une pièce plate n°11 à différents stades de traitement

Afin de déterminer dans quelle mesure la tension de surface influence l'entraînement, 5 solutions de nitrite de sodium concentrées à 1,094 g/L ont été préparées avec des concentrations en tensioactif variant de 0 à 5 mL/L. L'objectif de ces solutions est de permettre la mesure des variations d'entraînement liées à la présence de tensioactif.

La première étape a été de quantifier l'impact de la concentration en tensioactif sur l'interface solide-liquide, ce qui a été réalisé par la mesure de l'angle de contact décrit dans le chapitre 2. La figure 34 présente ces résultats.

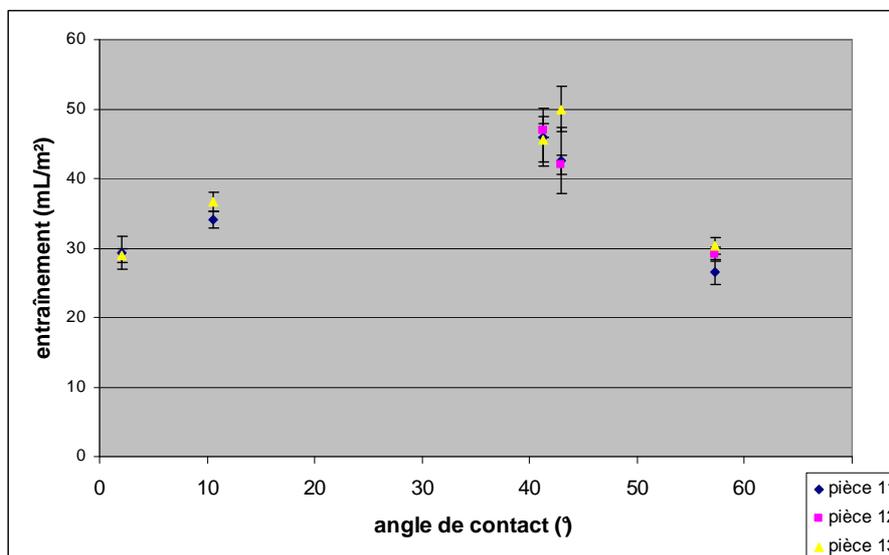
La mesure de l'angle de contact a été réalisée pour la pièce 11 (pièce ayant servi pour l'étude sur la rugosité), qui présente la surface la moins rugueuse en termes de coefficient Ra : en effet, toute imperfection à la surface d'une pièce peut être à l'origine d'une importante erreur de mesure de l'angle de contact, qui se traduit soit par un étalement moindre de la goutte déposée, soit au contraire par un étalement trop important.



**Figure 34. Angle de contact formé par 5 solutions de concentration en tensioactifs différentes sur la pièce 11 pour chaque stade de traitement.**

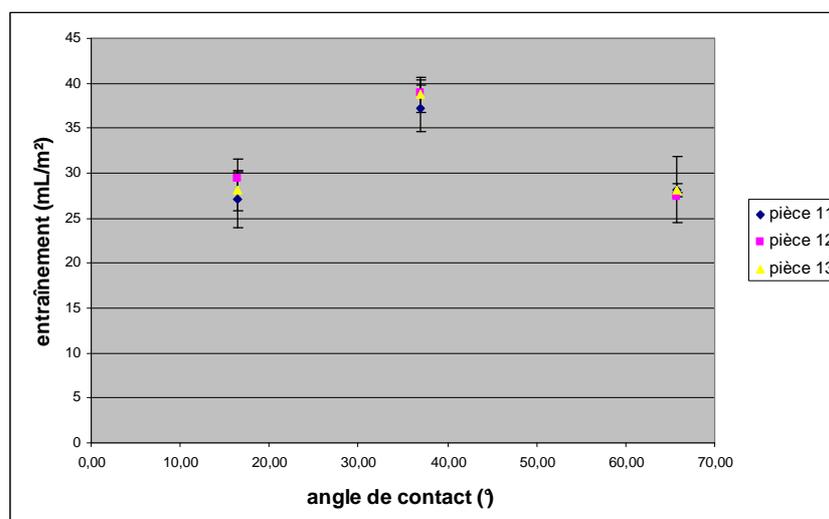
Notons que, plus la concentration en tensioactifs augmente, plus l'angle de contact est faible, et plus la tension de surface diminue (tendance vers un mouillage parfait). De plus, il s'avère, au vu de nos résultats et des incertitudes, que les solutions de concentration 0,5 et 1 mL/L forment des angles de contact pratiquement identiques sur la pièce. De même, les résultats concernant les solutions à 2 et 5 mL/L sont très proches.

Ces résultats ont été mis en corrélation avec les mesures d'entraînement : les figures 35 et 36 représentent l'entraînement ramené à l'entraînement par unité de surface des 3 pièces 11, 12 et 13 de rugosités différentes en fonction de l'angle de contact solution/métal.



**Figure 35. Entrainement des 3 pièces de rugosités différentes après décapage en fonction de l'angle de contact**

Pour la suite, au vu de la similitude des résultats concernant les solutions de concentration en tensioactif 0,5 et 1 ainsi que 2 et 5 mL/L, cette mesure d'entraînement a été réalisée uniquement pour les solutions concentrées à 0, 1 et 5 mL/L après zingage.



**Figure 36. Entrainement des 3 pièces de rugosités différentes après zingage**

En premier lieu, nous observons que l'entraînement des trois pièces 11, 12 et 13 est pratiquement similaire pour des conditions de mesure identiques ce qui confirme les résultats présentés dans le paragraphe III.2, c'est-à-dire que la rugosité des pièces n'influence pas l'entraînement.

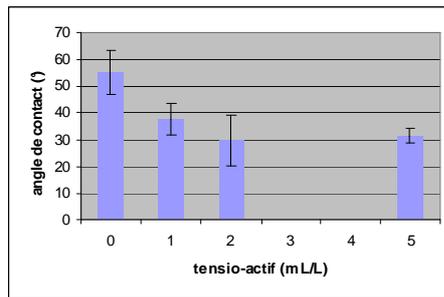
La modification de la mouillabilité de la surface par la solution de traitement influence l'entraînement. Dans le cas de plaques plates, la présence de tensioactif en faible quantité augmente le volume entraîné. La tendance s'inverse lorsque la concentration en tensioactif augmente : en effet, la formation d'un film homogène à la surface de la pièce augmente l'entraînement lorsque la mouillabilité de la pièce augmente. Cette tendance s'inverse lorsque la faible tension de surface du liquide permet une diminution de l'épaisseur du film et de la taille des gouttes retenues en bas de la pièce.

Nous remarquons également sur la figure 34 que pour deux solutions différentes (l'une concentrée à 0,5 et l'autre à 1 mL/L), les angles de contact sont similaires tout comme l'entraînement. Pour la suite des expériences, la solution concentrée à 0,5 mL/L n'a donc plus été utilisée.

### VI.2.3.3 Mouillabilité et forme des pièces traitées

Pour les expériences suivantes, les solutions utilisées sont les mêmes que précédemment (solution de concentration : 0 – 1 – 2 et 5 mL/L en tensioactif SD4).

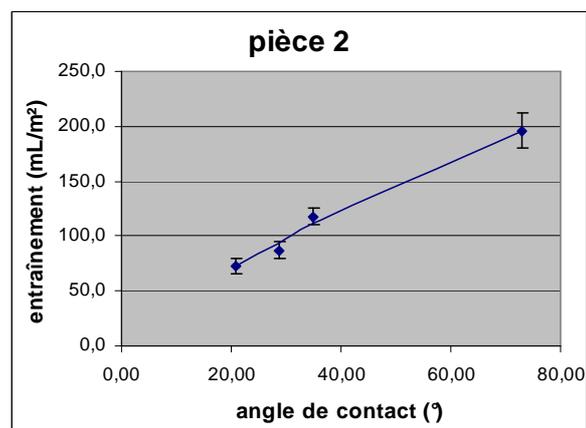
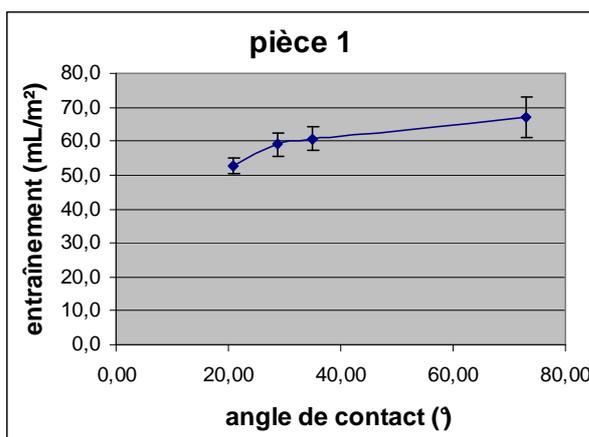
Les pièces utilisées ont été choisies en fonction de leur forme et de leur entraînement. Il s'agit uniquement de pièces en acier brut (pièces 1, 2, 6 et 7). La figure 37 représente l'angle de contact formé par ces différentes solutions sur la pièce 7 en acier brut. Cette pièce a été choisie car l'angle de contact ne peut être mesuré que sur des surfaces planes et nettes : seules les pièces plates pouvaient donc être utilisées. Toutes ces pièces étant en acier non revêtu, les résultats obtenus pour la pièce 7 ont également servi pour les autres pièces.

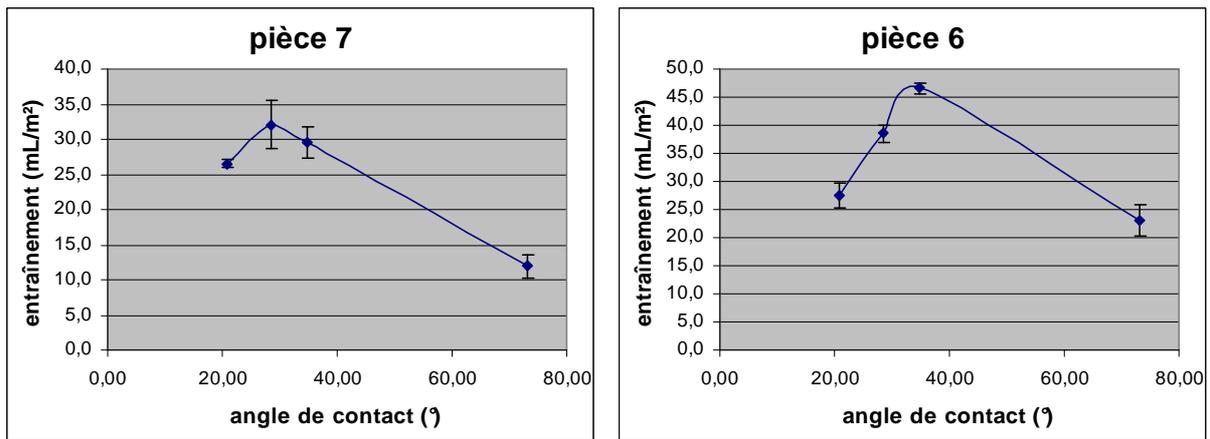


**Figure 37. Mouillabilité de la pièce en acier n°7 par les solutions testées**

La figure 37 semble montrer une diminution de l'angle de contact donc une augmentation de la mouillabilité des pièces par la solution, lorsque la concentration en tensioactif passe de 0 à 2 mL/L, pour atteindre un plateau au-delà de cette valeur. La concentration micellaire critique a sans doute été atteinte et le mouillant ne joue plus son rôle, il y a alors formation de micelles de surfactant au sein du liquide. Pour vérifier cette hypothèse, une étude en fonction de la température devrait être effectuée.

Les tests d'entraînement ont été réalisés pour 4 pièces différentes : deux pièces plates (n° 6 et 7), une pièce anguleuse (n°1) et une pièce ayant un fort pouvoir de rétention (n°2). Chaque mesure a été répétée trois fois afin de s'assurer de la répétitivité des résultats expérimentaux. Les résultats sont présentés sur la figure 38 :





**Figure 38. Entraînement des pièces 1, 2, 6 et 7 en fonction de la présence de tensioactifs**

En prenant pour base l'entraînement selon la mouillabilité d'un bain de décapage (angle de contact égal à 34,93°), le tableau 29 présente le facteur multiplicatif de l'entraînement en fonction de l'angle de contact. Pour la pièce 7 par exemple, l'entraînement d'une solution fortement mouillante (angle de contact=20,95°) sera égal à 0,87 fois celui d'une solution analogue à un bain de décapage.

**Tableau 29. Facteur multiplicatif de l'entraînement en fonction de l'angle de contact par rapport à un angle de référence (34,93°)**

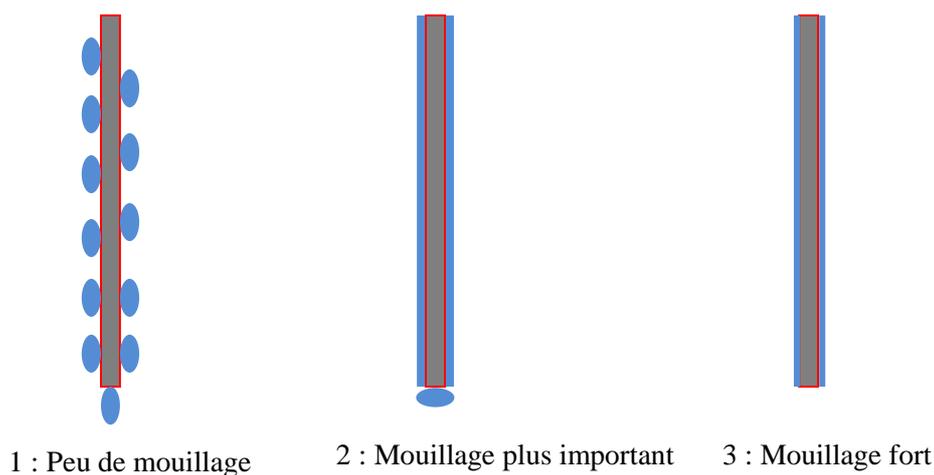
angle de contact (°)	pièce 7	pièce 6	pièce 1	pièce 2
73,05	0,40	0,50	1,10	1,56
34,93	1,00	1,00	1,00	1,00
28,60	1,09	0,83	0,97	0,69
20,95	0,90	0,59	0,87	0,58

D'après la figure 38 et le tableau 29, nous observons que la tension de surface influence fortement le volume entraîné par unité de surface pour toutes les pièces testées, mais différemment selon les pièces. En effet, en ce qui concerne les pièces 6 et 7, la présence de tensioactifs augmente l'entraînement alors que, pour les pièces 1 et 2, celui-ci diminue proportionnellement à l'angle de contact, jusqu'à environ 60% dans le cas de la pièce 2.

Ceci pourrait être dû à 2 phénomènes contradictoires liés à la présence de tensioactifs :

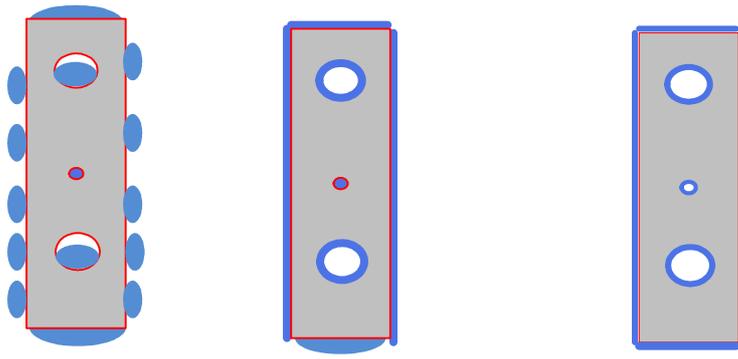
- d'une part, cette présence entraîne une augmentation de l'affinité entre les pièces traitées et le bain de traitement : en sortie du bain, le liquide sans tensioactif forme un film non homogène sur la surface de la pièce (ce qui peut être dû à des imperfections de surface) alors que, en présence de tensioactifs, ce film est homogène ce qui provoquerait une augmentation de l'entraînement.
- d'autre part, la tension de surface diminue, ce qui permet d'éviter la formation de gouttes au niveau des angles des pièces traitées ainsi que sur leurs points bas, et permet de diminuer l'épaisseur du film formé à la surface de la pièce, ce qui aboutit à une diminution du volume entraîné.

Dans le cas de pièces faiblement entraînantes (plaques, sans angles ou peu anguleuses), l'explication précédente est applicable. La figure 39 montre la forme du film entraîné pour une plaque.



**Figure 39. Forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant pour des pièces plates (pièces 6 et 7)**

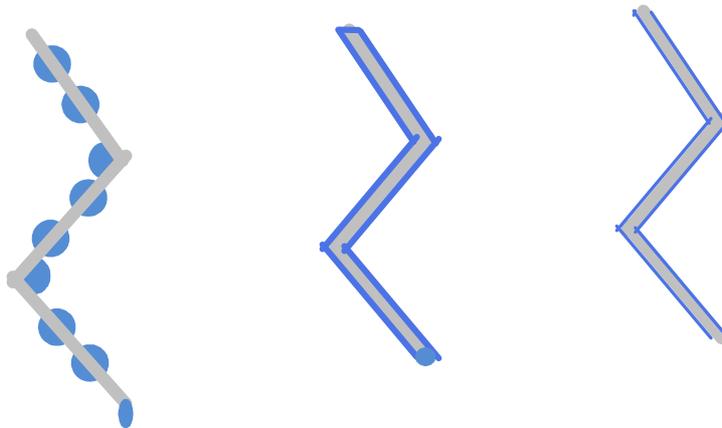
Dans le cas de pièces fortement entraînantes (la pièce 2 comporte des trous dans lesquelles des gouttes sont retenues), l'importance du volume entraîné est liée aux gouttes retenues dans ces trous. Le volume entraîné à la surface de la pièce est négligeable devant celui présent dans les gouttes retenues. Seul le phénomène de diminution de la taille des gouttes formées influence l'entraînement. La figure 40 montre la forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant après égouttage de la pièce pour une pièce formant des rétentions.



1 : Peu de mouillage      2 : Mouillage plus important  
3 : Mouillage fort

**Figure 40. Forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant pour la pièce 2.**

La pièce 1 constitue un cas intermédiaire : elle retient des gouttes au niveau des arêtes de la pièce, mais leur volume n'est pas prépondérant devant le volume du film à la surface de la pièce. Les 2 phénomènes décrits ci-dessus s'additionnent donc en partie, ce qui explique la diminution relativement faible de l'entraînement global de la pièce (figure 41).



1 : Peu de mouillage      2 : Mouillage plus important      3 : Mouillage fort

**Figure 41. Forme du film entraîné en fonction de la quantité de mouillant pour une pièce moyennement entraînante (pièce 1)**

Nous pouvons en conclure que plus les pièces traitées sont entraînantes et plus la diminution de la tension de surface obtenue par l'ajout de tensioactif permet de réduire significativement l'entraînement, jusqu'à 60 % lors de nos expériences.

## Conclusion

L'entraînement est un des principaux flux de pollution sur une chaîne de traitement de surface. De plus, dans un atelier de traitement de surface, les étapes de rinçage entre les bains de traitement sont primordiales pour obtenir un revêtement de bonne qualité. Pour obtenir les rapports de dilution désirés - paramètre évaluant la dilution dans les rinçages -, le choix des structures et des débits de rinçage est réalisé en fonction de l'entraînement. De même, le bilan de pollution d'une chaîne est directement proportionnel à cette valeur. Pouvoir estimer l'entraînement et connaître les facteurs d'influence est donc primordial, notamment si l'on souhaite minimiser les émissions polluantes des chaînes de traitement de surface.

L'entraînement sur une chaîne est une valeur très difficile à obtenir d'une manière précise. Les solutions proposées dans la littérature ne prennent pas en compte l'ensemble des paramètres. On trouve quelques exemples de valeurs d'entraînement, mais celles-ci sont dispersées, difficiles à réunir et à exploiter. C'est pourquoi la mesure de l'entraînement sur le terrain reste la méthode la plus fiable. Cependant, cette méthode n'est pas toujours évidente à mettre en œuvre, surtout lorsque les pièces à traiter sont nombreuses (cas des ateliers façonniers) et de géométrie variée et de surface délicate à mesurer. Dans cette partie, une méthode d'élaboration et d'utilisation de classes d'entraînement a été proposée afin d'éviter cet écueil. Des classes d'entraînement permettent ainsi d'estimer les volumes entraînés sur une chaîne, simplement à partir de la surface des pièces et de leur forme et sans avoir recours à de nouvelles analyses.

Nos travaux ont également porté sur l'étude de l'influence de plusieurs facteurs sur l'entraînement : il est très difficile d'isoler chacun de ces paramètres afin de déterminer leur influence sur l'entraînement. Le tableau 30 récapitule de manière succincte les différents résultats expérimentaux obtenus.

**Tableau 30. Principaux résultats des expérimentations concernant l'influence des paramètres testés sur l'entraînement.**

Paramètres testés	Echelle d'étude	Impact sur l'entraînement
Géométrie des pièces	Pilote industriel	Important (e varie de 30 à 750 mL/m <sup>2</sup> sur les pièces testées) pour un temps d'égouttage de 8s
Rugosité des pièces	Laboratoire	Influence négligeable dans les conditions d'étude
Tension de surface	Laboratoire	Variable selon la géométrie des pièces
Viscosité	Laboratoire	Variation de la viscosité des bains relativement faible : peu d'influence sur l'entraînement dans les conditions de l'étude
Durée de rinçage	Laboratoire	Aucun
Agitation des rinçages	Laboratoire	Agitation à l'air > agitation magnétique > sans agitation
Temps d'égouttage	Pilote	Jusqu'à 80% de diminution de l'entraînement pour 10 secondes d'égouttage

Connaissant ces influences, il est alors possible de définir une méthodologie d'action en vue de réduire les flux de pollution et donc d'optimiser les indicateurs environnementaux que sont le bilan eau et le bilan pollution. La description de cette méthodologie fait l'objet de la partie suivante.

**PARTIE 3 : METHODOLOGIE DE  
MINIMISATION DE LA POLLUTION  
SUR UNE CHAINE DE TRAITEMENT  
DE SURFACE**



# Introduction

Comme nous l'avons vu dans la première partie, les enjeux environnementaux constituent une importante problématique pour les ateliers de traitement de surface. Des outils ont été développés afin de permettre à ce secteur industriel de mieux les prendre en compte, afin d'optimiser les rinçages ou de choisir le traitement de dépollution le mieux adapté. Cependant, actuellement, aucun de ces outils n'a pour objectif de prévoir et réduire le principal facteur à l'origine des flux de pollution sur une chaîne : l'entraînement. Ainsi, à partir d'une étude bibliographique présentée en partie 1 et des expérimentations décrites dans la partie 2, nous proposons une méthode d'estimation de l'entraînement qui, associée à un modèle de rinçage et de calcul des flux de pollution, permet de minimiser la pollution émise par les chaînes de traitement de surface. Nous avons élaboré cette méthodologie dans l'objectif de répondre à trois problématiques : non seulement les problématiques environnementales telles que la diminution des consommations d'eau et des flux de pollution mais également une problématique liée à la qualité de la production en prenant en compte l'efficacité des rinçages ainsi qu'une problématique réglementaire.

Le premier chapitre présente la méthodologie. Dans un deuxième chapitre, nous validerons la méthode d'estimation de l'entraînement puis présenterons l'application de l'ensemble de la méthodologie sur une chaîne de traitement de surface donnée.

# Chapitre I : Méthodologie de minimisation de la pollution générée par une chaîne de traitement de surface

Nous avons élaboré une méthodologie de minimisation de la pollution émise par une chaîne de traitement de surface en nous basant sur les connaissances et résultats expérimentaux que nous avons présentés dans les deux parties précédentes. Elle répond à trois objectifs :

- **qualitatif** : assurer que la qualité des rinçages soit optimale.
- **réglementaire** : vérifier la conformité réglementaire d'une chaîne de traitement de surface en termes de consommation spécifique en eau (limitation à  $8L/m^2/fdr$ ).
- **environnemental** : maîtriser l'impact environnemental de l'entreprise en quantifiant les différents flux de polluants. La finalité est de pouvoir déterminer s'il est possible d'apporter des améliorations au niveau de la gestion de la chaîne sans y réaliser de modifications majeures. Il peut s'agir de la mise en place de bonnes pratiques ainsi que de modifications mineures de la chaîne de traitement.

Chacun de ces objectifs est représenté par un indicateur différent. Ce sont respectivement :

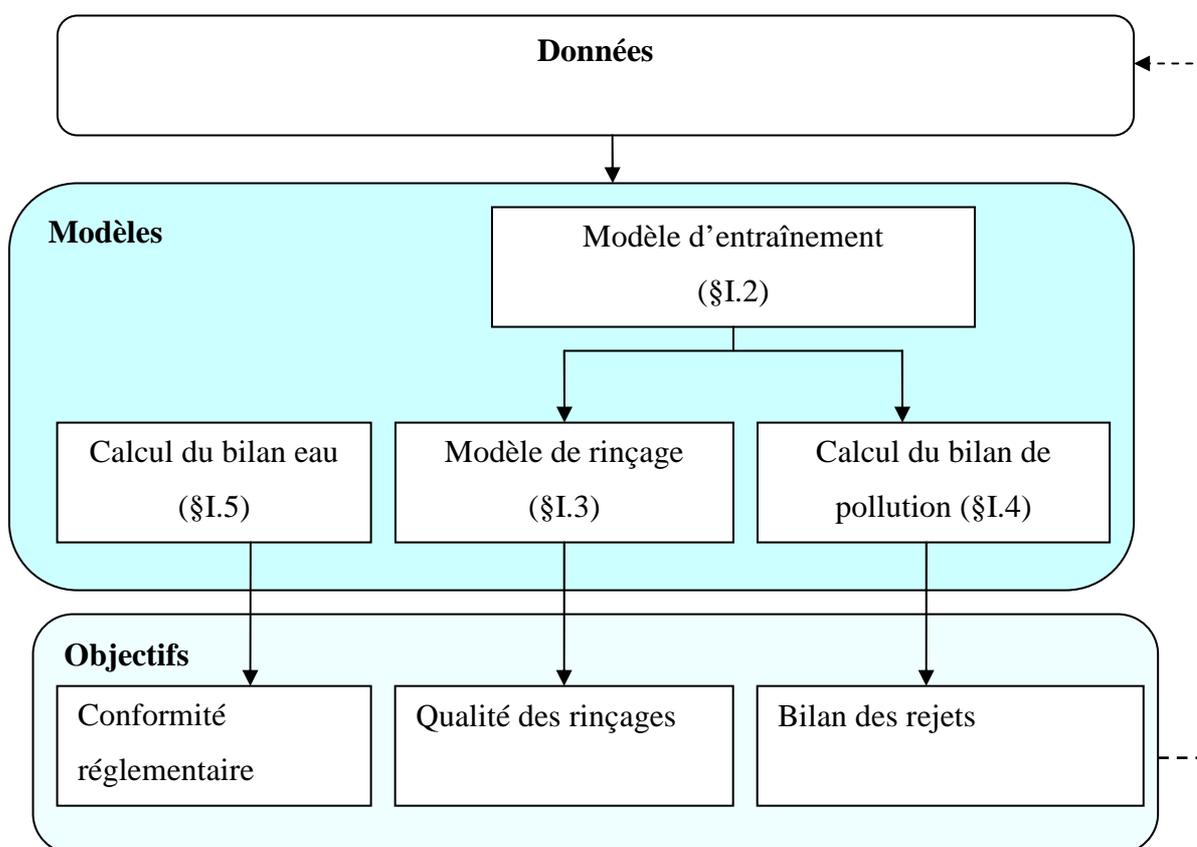
- l'efficacité des rinçages,
- le bilan eau,
- le bilan de pollution qui nécessite de connaître l'entraînement ainsi que le rapport de dilution.

Afin de parvenir à ces objectifs, la méthodologie consiste :

- En premier lieu à **collecter les données** qui seront utilisées dans les différents modèles.
- A fournir une **estimation de l'entraînement**, grâce à un modèle d'entraînement. Ce modèle s'appuiera notamment sur les résultats expérimentaux de la partie 2.

- Cette estimation de l'entraînement sera ensuite employée, d'une part, dans un modèle de rinçage qui permettra de définir la **qualité des rinçages** et, d'autre part pour réaliser le **bilan de pollution**.
- Parallèlement, le **bilan eau** sera calculé.

Un schéma simplifié de cette méthodologie est proposé figure 42. L'estimation de la qualité des rinçages, le calcul du bilan de pollution et du bilan eau permettent de dresser le diagnostic de la chaîne.



**Figure 42. Schéma simplifié de la méthodologie de minimisation de la pollution**

L'utilisation de la méthodologie comprend deux étapes : dans un premier temps, nous cherchons à établir un diagnostic de la chaîne de traitement étudiée. Ce diagnostic de la chaîne peut être, dans un deuxième temps, complété par des actions d'amélioration dont les effets et les variations par rapport à l'état initial sont évalués.

Les premiers paragraphes de ce chapitre décrivent les différents éléments de la méthodologie, les résultats sur lesquels ils se basent, ainsi que les différents modèles permettant la réalisation du diagnostic d'une chaîne de traitement de surface. Le dernier paragraphe décrit les rétroactions possibles dans une perspective d'amélioration continue afin d'aboutir à l'optimisation de l'outil de production en termes de consommation d'eau et de rejets de polluants.

## **I.1 Description de la chaîne de traitement étudiée – phase d'acquisition d'informations**

La première étape consiste à décrire de façon précise la chaîne de traitement, les bains la composant, les gammes de traitement ainsi que les pièces traitées.

En effet, ces éléments d'information seront indispensables pour alimenter les différents modèles de la méthodologie et, in fine, réaliser le calcul des indicateurs permettant le diagnostic de la chaîne.

Les données nécessaires concernant les différents bains de traitement et de rinçage sont répertoriées dans le tableau 31. Ce dernier indique également pour quel modèle la donnée est utile. Comme énoncé dans la partie 1, pour estimer l'efficacité des rinçages ainsi que le bilan de pollution, il est nécessaire de connaître l'entraînement. Les données liées au calcul de l'entraînement doivent donc également être renseignées.

**Tableau 31. Récapitulatif des données nécessaires à l'application de chaque modèle.**

Données	Modèles	Entraînement	Bilan eau	Efficacité des rinçages	Bilan de pollution
<b>Bains de traitement</b>					
Température (°C)				X*	X*
Volume des bains (L)			X	X	X
Surface du bain (m <sup>2</sup> )				X*	X*
Aspiration (oui/non)				X*	X*
Couverture du bain				X*	X*
Nombre de vidanges/an			X		
Temps d'égouttage (s)	X				
Tensioactif	X				
Composition des bains de traitement (mg/L)					X
<b>Fonctions de rinçage</b>					
Nombre et nature des rinçages			X	X	X
Débits (L/h)			X	X	
Durée de fonctionnement des rinçages (débits) (h)			X	X	
Volume des bains (L)			X	X	
Nombre de vidanges par an			X	X	
Provenance de l'eau d'alimentation du bain			X		
Temps d'égouttage (s)	X				
Destination de l'eau usée					X
<b>Pièces traitées</b>					
Surface entraînée (m <sup>2</sup> )	X				
Nombre de pièces traitées	X				
Classe d'entraînement des pièces	X				
Nombre de portants traités	X				

\*si un rinçage de compensation est associé à ce bain.

Certaines de ces données sont aisées à obtenir, d'autres plus difficiles et nécessitent la mise en œuvre de mesures expérimentales, en particulier pour la composition des bains de traitement. L'ajout de débitmètres et de compteurs d'eau est également utile pour les bains de rinçages courants et cascades.

Une fois cette phase d'acquisition de données réalisée, ces informations sont employées pour le calcul des différents indicateurs.

## I.2 Modèle d'entraînement

Ce modèle a pour objectif l'estimation de l'entraînement qui sera servira pour déterminer l'efficacité des rinçages ainsi que le bilan de pollution. Les différentes étapes du calcul de ce modèle sont présentées sur la figure 43.

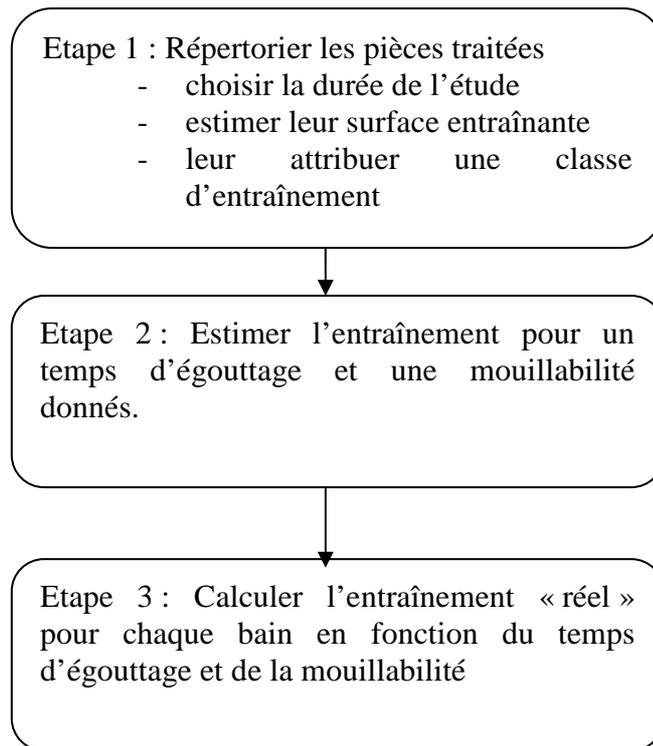


Figure 43. Les différentes étapes du calcul de l'entraînement

### I.2.1 Etape 1 : répertorier les pièces revêtues sur la chaîne

L'industriel répertorie l'ensemble des pièces qu'il compte traiter sur sa chaîne pendant la durée de l'étude, mesure leurs surfaces entraînantes et définit leurs classes d'entraînement en suivant la méthode définie en partie 2 dans le tableau 24 (p 95).

## I.2.2 Etape 2 : estimer l'entraînement pour un temps d'égouttage et une tension superficielle des bains donnés

Les valeurs moyennes d'entraînement associées à chacune des classes d'entraînement sont valables pour un temps d'égouttage donné ainsi que pour une mouillabilité donnée. Elles sont utilisées pour calculer l'entraînement moyen par unité de surface sur la période considérée selon l'équation 19.

Equation 19.

$$e_s = \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot e_i + \sum_{k=1}^m e_{pk} \cdot S_{pk}}{\sum_{i=1}^n S_i}$$

Avec

$e_s$  : le volume entraîné estimé par unité de surface (en mL/m<sup>2</sup>)

$S_i$  : la surface totale de la classe  $i$  (en m<sup>2</sup>)

$e_i$  : la valeur d'entraînement associée à la classe  $i$  (en mL/m<sup>2</sup>).

$S_{pk}$  : la surface entraînant du portant  $k$  (en m<sup>2</sup>)

$e_{pk}$  : l'entraînement moyen du portant  $k$  (en mL/m<sup>2</sup>)

$m$  : le nombre de portants traités pendant la période étudiée

$n$  : le nombre de classes

L'entraînement en fonction du temps sera également utile pour alimenter les modèles de rinçage ainsi que le bilan de pollution. il se calcule selon l'équation 20:

Equation 20.

$$e_t = \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot e_i + \sum_{k=1}^m e_{pk} \cdot S_{pk}}{t}$$

Avec :

$e_t$  : le volume entraîné par unité de temps. (mL/h)

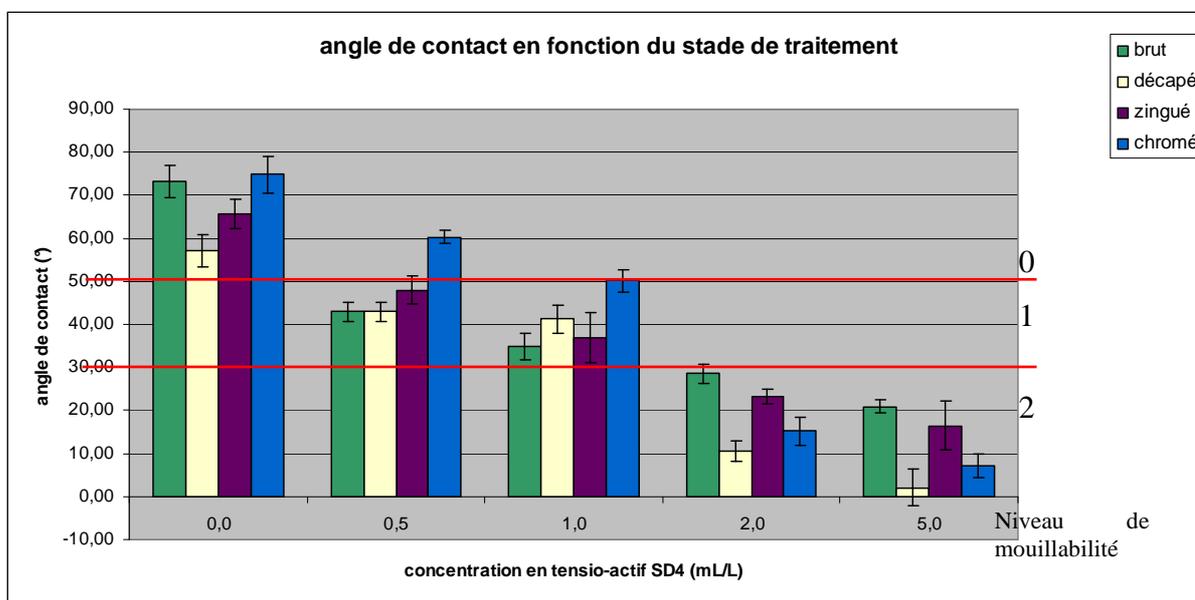
$t$  : la durée pendant laquelle les expériences ont été faites (h)

## I.2.3 Etape 3 : calculer l'entraînement en fonction de la tension superficielle et du temps d'égouttage

D'après nos résultats présentés dans la partie 2, il est nécessaire de prendre en compte la tension superficielle de chaque bain ainsi que le temps d'égouttage, afin de déterminer l'entraînement bain par bain.

### I.2.3.1 La tension superficielle

Comme décrit dans la partie 2, l'impact de la tension de surface sur l'entraînement est abordé par le biais de la mesure de l'angle de contact que forme une goutte de la solution étudiée sur la surface d'une pièce traitée. Afin d'étudier ce phénomène, les angles de contact formés par 5 solutions de concentrations croissantes en tensioactif sur les pièces en acier ont été mesurés. La figure 44 rappelle les résultats, présentés dans la partie 2 (figure 34). Elle indique également des limites de niveaux de mouillabilité. En effet, nous pouvons constater l'existence de trois grandes zones d'angles de contact représentant une mouillabilité faible (niveau 0) pour les angles les plus importants ( $>50^\circ$ ), forte (niveau 2) pour les angles faibles ( $<30^\circ$ ) et moyenne (niveau 1) pour les angles compris entre 30 et 50.



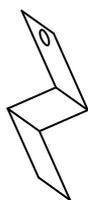
**Figure 44. Mesure de l'angle de contact formé par des solutions de différentes concentrations sur la surface d'une même pièce à différents stades de traitement et niveaux associés**

Pour pouvoir affecter à une solution un niveau de mouillabilité, il faut donc mesurer l'angle de contact. Cependant, dans le cas, fréquent, où l'utilisateur ne dispose pas d'un goniomètre, une méthode alternative est proposée.

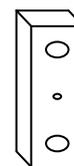
Pour une estimation rapide de la tension de surface existante entre le bain de traitement et la pièce traitée, il est possible de déposer une goutte du bain de traitement à l'aide d'une pipette ou d'une seringue sur une surface plane d'une pièce à traiter. L'étalement de la goutte observé permet de connaître le niveau de mouillabilité de la solution en utilisant les trois règles suivantes :

- La goutte ne s'étale pas → niveau 0.
- La goutte s'étale mais reste sous forme de goutte avec un angle visible d'environ 30° → niveau 1.
- La goutte s'étale fortement. Il semble qu'aucune force ne contrarie cet étalement → niveau 2.

De plus, lors de nos expériences, nous avons observé des modifications d'entraînement en fonction de la tension de surface et de la géométrie des pièces (partie 2 § 6.2.3) correspondant à différentes classes d'entraînement : deux pièces (6 et 7) étant des pièces faiblement entraînantes alors que les autres pièces (pièces 1 et 2) sont respectivement moyennement entraînante et fortement entraînante (figure 45).



Pièce 1 : tôle en forme de « Z » avec un trou



Pièce 2 : bloc avec 3 trous



Pièce 6 : plaque avec un trou



Pièce 7 : plaque avec un trou

**Figure 45. Rappel de la forme des pièces utilisées**

Les résultats obtenus ont été extrapolés aux classes d'entraînement précédemment définies. Les taux de variation par rapport au niveau 1 de mouillabilité ont été appliqués aux classes d'entraînement selon les modalités suivantes :

- Classe d'entraînement 0 : moyenne des résultats des pièces 6 et 7.
- Classe d'entraînement 1 : résultats de la pièce 1.
- Classes d'entraînement 2 et 3 : résultats de la pièce 2.

Une seule pièce a été utilisée pour ces deux classes d'entraînement. En effet, ces deux classes sont les plus délicates à reproduire à une échelle réduite, en laboratoire, et seule la pièce 2 possède les caractéristiques des pièces de classes d'entraînement 2 et 3. De plus, ces deux classes présentent des similitudes : elles produisent toutes deux un fort entraînement lié à la présence de zones de rétention, à la formation de nombreuses gouttes ainsi qu'à des égouttages difficiles et longs.

Le tableau 32, issu du tableau 29, récapitule les résultats ainsi obtenus. Le tableau 33 permet de calculer l'entraînement corrigé pour chaque classe d'entraînement en fonction du niveau de mouillabilité en prenant comme base la mouillabilité moyenne du bain de décapage.

**Tableau 32. Facteurs multiplicatifs de l'entraînement en fonction de la tension superficielle et de la classe d'entraînement**

Niveau de mouillabilité / Classe d'entraînement	Niveau de mouillabilité		
	niveau 0	niveau 1	niveau 2
classe 0	0,50	1,00	0,75
classe 1	1,10	1,00	0,87
classe 2	1,56	1,00	0,58
classe 3	1,56	1,00	0,58

**Tableau 33. Calcul de l'entraînement corrigé en fonction du niveau de mouillabilité**

Classe d'entraînement	Entraînement moyen ( $e_m$ ) pour une mouillabilité moyenne	Entraînement corrigé en fonction du niveau de mouillabilité		
		Niveau 0	Niveau 1	Niveau 2
0	$e_{m0}$	$0,5 * e_{m0}$	$e_{m0}$	$0,75 * e_{m0}$
1	$e_{m1}$	$1,1 * e_{m1}$	$e_{m1}$	$0,87 * e_{m1}$
2	$e_{m2}$	$1,56 * e_{m2}$	$e_{m2}$	$0,58 * e_{m2}$
3	$e_{m3}$	$1,56 * e_{m3}$	$e_{m3}$	$0,58 * e_{m3}$

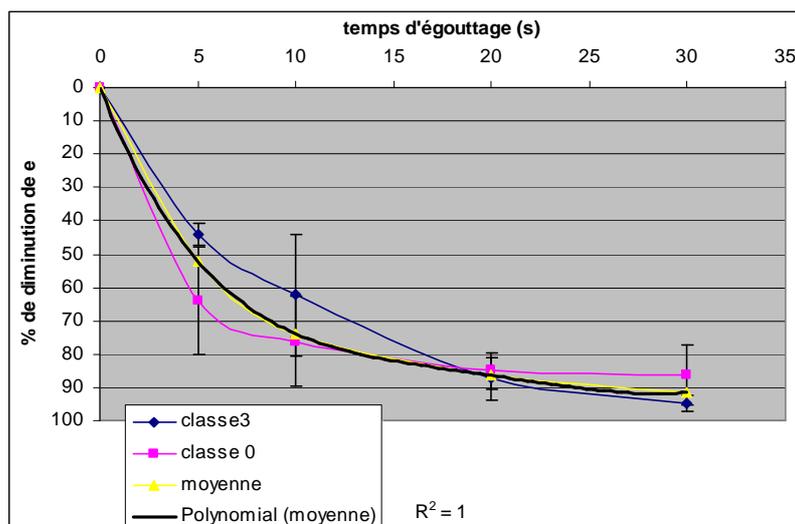
Cette partie du modèle est à utiliser avec précaution. En effet, des essais complémentaires sont nécessaires pour vérifier la reproductibilité des résultats sur l'ensemble des pièces traitées sur la chaîne. Par ailleurs les tests n'ont été réalisés qu'avec un seul type de tensioactif. Il conviendrait par conséquent de s'assurer que les tendances observées sont bien représentatives de l'ensemble des tensioactifs.

Pour la classe 0 (voire 1 également), l'impact bénéfique de l'ajout de tensioactif est sans doute sous-estimé car :

- d'une part ces valeurs sont liées à un égouttage « complet » (tout ce qui peut s'écouler par la simple action de la gravité s'est écoulé) alors que dans la réalité industrielle l'égouttage est rarement complet,
- d'autre part, la présence de tensioactif dans le bain améliore la fluidité de celui-ci et par conséquent la vitesse d'égouttage.

### I.2.3.2 Le temps d'égouttage

Dans le cadre d'une estimation de l'entraînement sur une chaîne, il est indispensable de prendre en compte le temps d'égouttage. En effet, celui-ci constitue l'un des principaux paramètres d'influence sur l'entraînement. La courbe de la figure 46, identique à la figure 23, montre le gain d'entraînement moyen, ramené en pourcentage, que l'on peut obtenir en fonction du temps d'égouttage ainsi que l'approximation polynomiale de la courbe moyenne.



**Figure 46. Pourcentage de diminution de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage, par rapport à l'absence d'égouttage**

Comme nous l'avons vu dans la partie 2 (§IV.2 figure 23), les courbes de diminution de l'entraînement en fonction du temps d'égouttage sont similaires pour les classes 0 et 3. Ainsi, au vu des incertitudes de mesure, il semble pertinent de considérer que la courbe moyenne offre une bonne représentation de la cinétique d'égouttage quelle que soit la classe d'entraînement considérée. Une approximation polynomiale de cette courbe fournit l'équation 21.

Equation 21. 
$$p_t = -4,304 \times 10^{-4} \times t^4 + 0,0348 \times t^3 - 1,0494 \times t^2 + 14,836 \times t$$

Avec

$p_t$  : pourcentage de diminution de l'entraînement au temps d'égouttage  $t$

$t$  : durée d'égouttage

Cette équation permet d'estimer l'impact d'une modification des temps d'égouttage de 0 à 30 secondes sur l'entraînement au sein d'une chaîne de traitement.

Remarque : Des temps d'égouttage supérieurs à 30 secondes ne sont pas représentatifs d'une réalité industrielle. Cependant, nous pouvons considérer qu'au-delà de 30 secondes, l'égouttage est terminé et que, par conséquent, la quantité entraînée à 30 secondes est valable pour tous les temps d'égouttage supérieurs.

L'entraînement peut alors être estimé en fonction du temps d'égouttage réel en utilisant l'équation 22.

Equation 22. 
$$e_{tr} = \frac{(100 - p_{tr})}{(100 - p_{tc})} \times e_{tc}$$

Avec :

$e_{tc}$  : entraînement connu pour un temps  $t_c$

$e_{tr}$  : entraînement recherché pour un temps  $t_r$

$p_{tc}$  : pourcentage de diminution de l'entraînement au temps  $t_c$

$p_{tr}$  : pourcentage de diminution de l'entraînement au temps  $t_r$

Les calculs de  $p_{tr}$  et  $p_{tc}$  se font selon l'équation 21 avec  $0 < t < 30$  secondes.

L'entraînement connu ( $e_c$ ) peut être déterminé soit par la méthode des classes d'entraînement (partie 2, § III.1.3), soit par une mesure expérimentale.

Les différentes étapes du modèle d'entraînement sont représentées sur la figure 47.

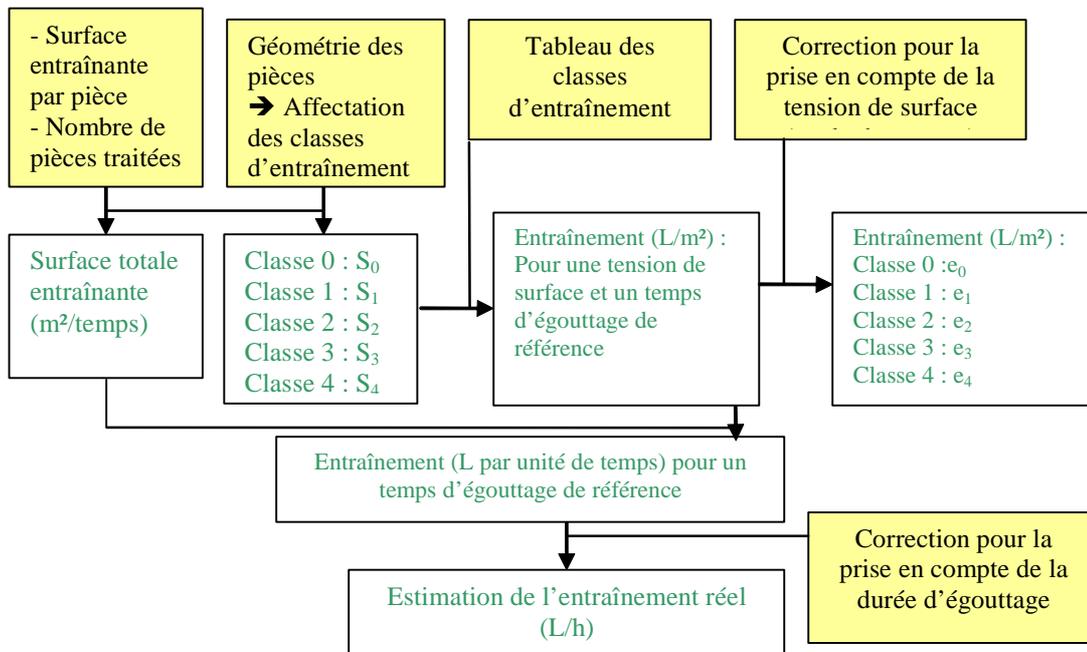


Figure 47. Schéma du modèle d'entraînement

En utilisant cette méthode, il est possible d'estimer l'entraînement pour un jeu de pièces très disparates, des temps d'égouttage et de tensions superficielles spécifiques. Ceci permet de déterminer l'efficacité des rinçages et donc la qualité des rinçages, notions qui seront développées dans le paragraphe suivant.

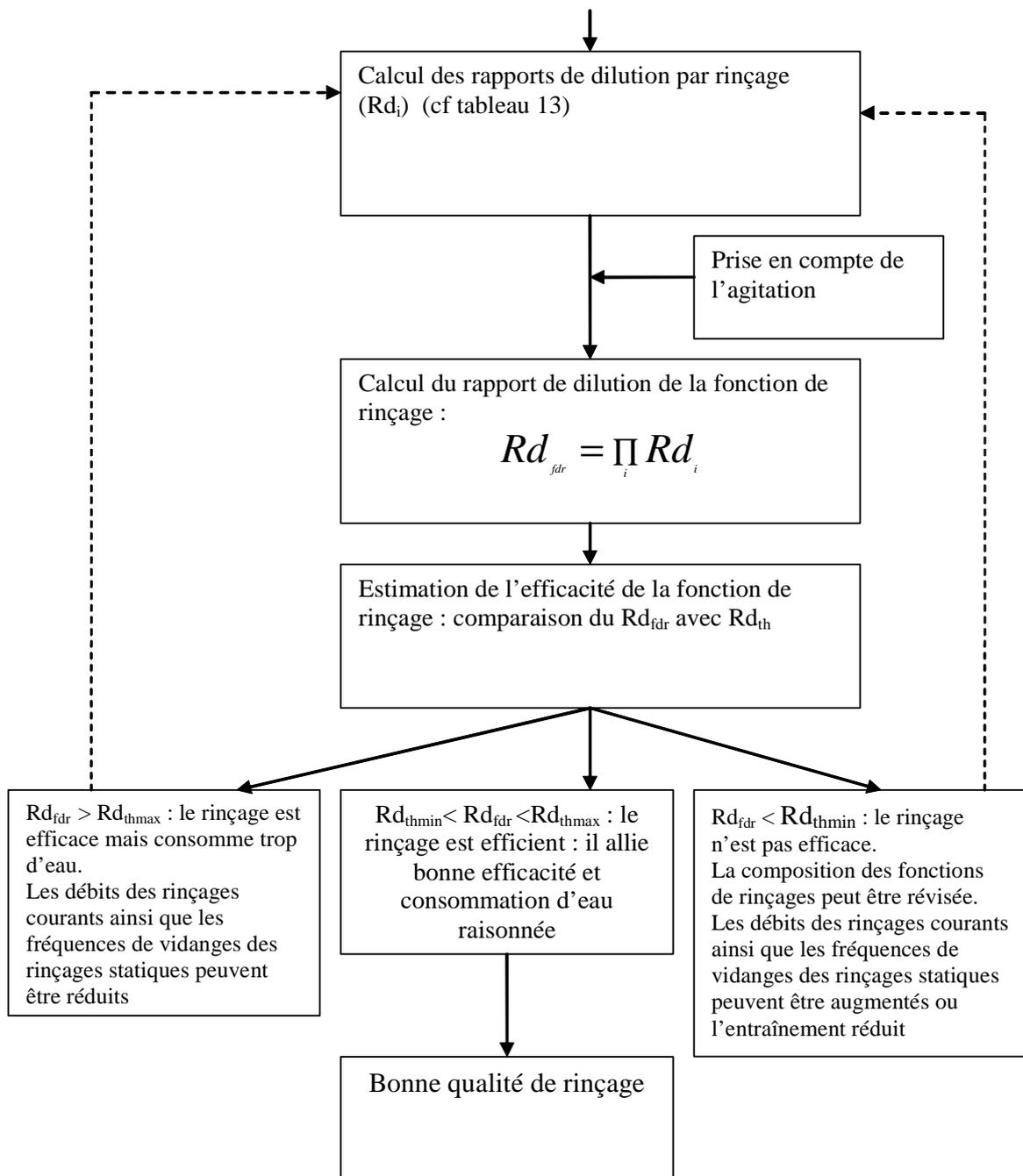
### I.3 Modèle de qualité des rinçages

Comme nous l'avons vu dans la partie 1, le rinçage est une étape primordiale du bon fonctionnement d'une chaîne de traitement de surface. Celui-ci doit être suffisant pour assurer une élimination satisfaisante du film polluant sans consommer trop d'eau.

Afin de déterminer la qualité des rinçages, il est important de :

- déterminer le rapport de dilution optimal. Par défaut, nous utiliserons les fourchettes proposées dans le tableau 12 (Partie 1, page 53).
- calculer le rapport de dilution réel en utilisant les équations du tableau 13 (partie 1 p54).
- estimer l'efficacité des rinçages.
- prendre en compte l'agitation des rinçages.

La figure 48 présente les différentes étapes de ce modèle.



$Rd_{fdr}$  : rapport de dilution réel de la fonction de rinçage

$Rd_i$  : rapport de dilution réel de chaque rinçage

$Rd_{th}$  : rapport de dilution théorique

$Rd_{thmin}$  : rapport de dilution théorique minimum

$Rd_{th}$  : rapport de dilution théorique maximum

**Figure 48. Les différentes étapes de l'évaluation de la qualité de rinçage.**

### I.3.1 Calcul des rapports de dilution pour des rinçages avec dilution complète

Comme le montrent les équations de calcul des rapports de dilution des différents rinçages et de fonctions de rinçage (tableau 13, partie 1), les données suivantes doivent être renseignées :

- pour les rinçages statiques :
  - o les volumes des rinçages,
  - o les fréquences de vidanges.
- pour les rinçages courants :
  - o le nombre de rinçages,
  - o le débit des rinçages.
- pour tous : l'entraînement.

Il est alors possible de déterminer les rapports de dilution des fonctions de rinçage en utilisant les formules proposées dans le tableau 13 de la partie 1.

### I.3.2 Prise en compte de l'agitation du rinçage

Les rapports de dilution sont calculés à partir de l'hypothèse selon laquelle les rinçages sont parfaits, c'est-à-dire que la totalité du film entraîné est diluée et mélangée de façon homogène dans le bain de rinçage. Par conséquent, la concentration du film entraîné en sortie du bain de rinçage est égale à celle du bain de rinçage lui-même ce qui permet de poser l'équation 8 présentée dans la partie 1 :

Equation 8

$$Rd = \frac{C_{BT}}{C_f} = \frac{C_{BT}}{C_{BR}}$$

Avec :

$C_{BT}$  : concentration d'une espèce dans le bain de traitement (mg/L)

$C_f$  : concentration de la même espèce dans le film entraîné par les pièces traitées hors du bain de rinçage associé (mg/L)

$C_{BR}$  : concentration des espèces dans les bains de rinçage (mg/L)

Nous avons montré dans le paragraphe V.2.2 de la deuxième partie que cette hypothèse de rinçage parfait ne se vérifiait pas toujours dans la réalité. L'agitation du bain de rinçage permet d'améliorer la qualité du rinçage en se rapprochant de cette hypothèse. Par contre, une augmentation du temps de rinçage, sans agitation, ne permet pas d'améliorer significativement le rinçage et ne constitue donc pas la solution. De plus, le type d'agitation influence la qualité du rinçage : en effet, une agitation à l'air est plus efficace qu'une agitation magnétique. L'agitation magnétique n'étant pas représentative d'une agitation au niveau industriel, nous avons choisi de nous baser sur deux situations : avec ou sans agitation.

Le courant généré par le débit d'eau dans les rinçages courants produit une agitation permettant d'utiliser l'équation 8 pour ces rinçages.

### I.3.2.1 Dans le cas d'un rinçage agité

Afin d'estimer le gain de qualité de rinçage lié à une agitation, nous utilisons les résultats présentés dans la partie 2. Ainsi, dans le cas d'un bain agité, au vu des résultats des expériences en laboratoire, qui indiquent que 99 % du film entraîné est dilué dans le bain de rinçage, nous garderons l'hypothèse habituelle de rinçage parfait : le rapport de dilution précédemment calculé (§ I.3.1) est conservé.

### I.3.2.2 Dans le cas d'un rinçage non agité

Si le bain de rinçage n'est pas agité, alors nous considérons que seul 90 % du film entraîné est dilué (cette valeur, résultat de nos expériences en laboratoire, mériterait une confirmation au niveau industriel, les échelles de travail étant très différentes). En effet, comme nous l'avons montré dans la partie 2 (§ V.2.2), le mélange film/solution du bain de rinçage ne se fait pas par diffusion mais grâce aux turbulences créées lors de l'immersion et du retrait de la pièce dans le bain de rinçage. Ainsi, nous pouvons considérer que la proportion du film homogénéisé avec le bain de rinçage est, a priori, dépendante à la fois de la forme des pièces traitées et de la vitesse de descente et de remontée du cadre dans le bain de rinçage, deux facteurs qui influencent les turbulences produites.

L'équation 8 ne peut donc plus être utilisée dans le cas d'un rinçage non agité.

Pour prendre en compte cette absence d'homogénéisation, nous proposons de corriger le rapport de dilution pour les rinçages statiques qui est calculé selon l'équation 23.

Equation 23. 
$$Rd = \frac{C_{BT}}{C_f}$$

Avec :

$C_{BT}$  : concentration d'une espèce dans le bain de traitement (mg/L)

$C_f$  : concentration de la même espèce dans le film entraîné par les pièces traitées hors du bain de rinçage associé (mg/L)

Selon notre hypothèse de dilution de 90 % du film entraîné dans le bain de rinçage, la concentration du film en sortie de ce rinçage est obtenue avec l'équation 24.

Equation 24. 
$$C_f = 0,1 * C_{BT} + 0,9 * C_{BR}$$

Avec :  $C_{BR}$  : concentration des espèces dans les bains de rinçage (mg/L)

La concentration dans le bain de rinçage à l'instant t est obtenue grâce à l'équation 25.

Equation 25. 
$$C_{BR} = C_{BT} * \left( 1 - \exp\left(-\frac{0,9 * e * t}{V}\right) \right)$$

Avec :

e : entraînement (L/h)

t : la temps depuis la remontée du bain de traitement (h)

V : le volume du bain de rinçage (L)

Dans le cas d'un rinçage mort, le rapport de dilution corrigé est donné par l'équation 26.

Equation 26. 
$$Rd_{cor} = \frac{1}{\left( 1 - 0,9 * \exp\left(-\frac{0,9 * e * t}{V}\right) \right)}$$

Avec :

$Rd_{cor}$  : Rapport de dilution corrigé

e : : entraînement (L/h)

t : temps depuis la remontée du bain (h)

V : Volume du bain de rinçage (L)

Afin de s'assurer d'une bonne homogénéisation des rinçages statiques, il convient donc de les agiter aussi souvent que possible.

### I.3.3 Détermination de l'efficacité des rinçages

La dernière étape consiste à estimer l'efficacité de la fonction de rinçage. En fonction des résultats obtenus, trois possibilités existent :

- $\mathbf{Rd}_{thmin} < \mathbf{Rd}_{fdr} < \mathbf{Rd}_{thmax}$  : le rinçage est efficace, il y a une bonne adéquation entre qualité de rinçage et consommation d'eau et l'on peut arrêter l'optimisation à ce stade.
- $\mathbf{Rd}_{fdr} > \mathbf{Rd}_{thmax}$  : le rinçage est efficace, mais la consommation d'eau est trop importante par rapport à un optimum. Il convient alors de réduire les débits et/ou les fréquences de vidange des rinçages.
- $\mathbf{Rd}_{fdr} < \mathbf{Rd}_{thmin}$  : le rinçage n'est pas assez efficace. Cette situation, la plus problématique, demande alors de se poser les questions suivantes : est-il possible :
  - d'augmenter les débits et/ou les fréquences de vidange ? Le calcul du bilan eau peut alors être utile pour déterminer la pertinence de cette solution « de simplicité ». En effet, ceci ne peut être envisagé que si la consommation spécifique en eau de la chaîne est inférieure au seuil réglementaire.
  - d'agiter les bains de rinçage ? Cette agitation sera-t-elle suffisante pour améliorer la qualité du rinçage ?
  - de diminuer l'entraînement ? La réponse à cette dernière question peut être donnée grâce à l'utilisation du modèle d'entraînement.
  - de modifier la structure des fonctions de rinçage ?

Les différents paramètres pris en compte dans le modèle de rinçage sont résumés sur la figure 49.

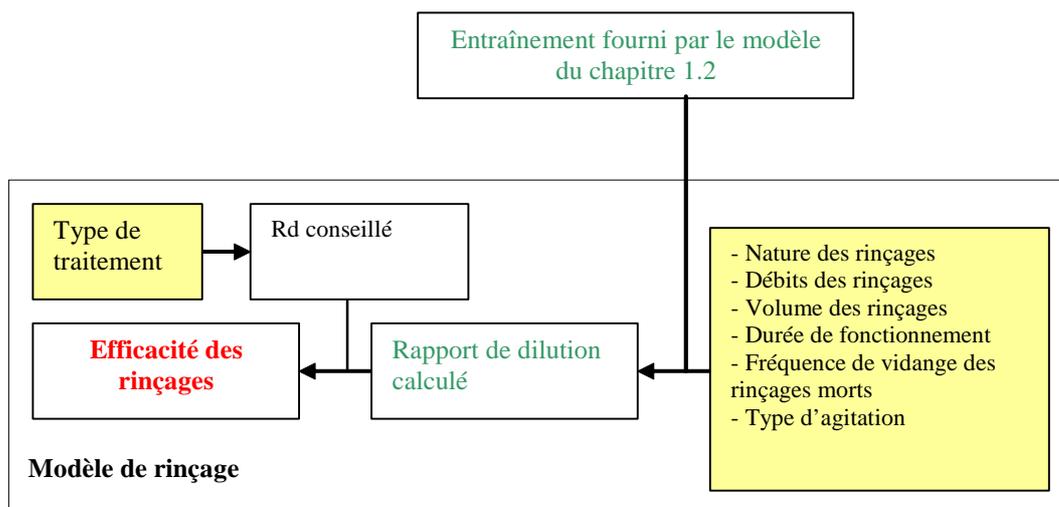


Figure 49. Schéma du modèle de rinçage

## I.4 Le bilan de pollution

La réalisation du bilan de pollution se base sur la démarche en cinq étapes décrites dans la partie 1. L'étape 3, qui consiste en la détermination de l'entraînement, nécessite l'utilisation du modèle d'entraînement.

### I.4.1 Etape 3 : estimation de l'entraînement : utilisation du modèle d'entraînement

L'estimation de l'entraînement constitue une étape importante dans la réalisation des bilans de pollution. En effet, la pollution produite par une chaîne de traitement est directement proportionnelle à l'entraînement. Celui-ci est obtenu par l'intermédiaire du modèle d'entraînement présenté dans le paragraphe 1.2 ou sur la base d'analyses chimiques des effluents (ce qui demande d'effectuer un grand nombre d'analyses et, dans le cas des rinçages courants, pose le problème lié à l'échantillonnage d'un flux dont la concentration peut varier).

### I.4.2 Etape 4 : volume entraîné récupéré

L'entraînement peut être réduit en fonction du rinçage utilisé (par exemple avec des rinçages éco ou de compensation). Dans ce cas, nous pouvons établir la relation donnée par

l'équation 27 qui permet d'évaluer le taux d'entraînement récupéré et qui ne participe donc pas au bilan de pollution.

Equation 27. 
$$\frac{V_R * C_{BR}}{e * C_{BT}} = R_i$$

Avec :

$R_i$  : taux d'entraînement récupéré

$C_{br}$  : concentration de l'espèce mesurée dans le bain de rinçage

$C_{bt}$  : concentration de l'espèce mesurée dans le bain de traitement

$V_r$  : volume recyclé

### I.4.3 Etape 5 : réalisation du bilan de pollution

La réalisation du bilan de pollution permet de recenser l'ensemble des éléments en sortie d'une chaîne de traitement de surface. Il se calcule en utilisant les équations 26 et 27 sur une durée choisie préalablement pour chacune des espèces chimiques étudiées.

Les résultats sont présentés par réseaux, c'est-à-dire par destination des effluents. Les effluents peuvent être destinés à être traités en interne dans la station de détoxification de l'atelier, sur résine échangeuse d'ions, ou en externe en centres de traitements agréés. Les effluents dilués sont généralement traités en interne alors que la destination des effluents concentrés varie d'un atelier à l'autre. Les effluents peuvent être envoyés :

- dans le réseau acide/chrome,
- dans le réseau base/cyanure,
- dans le réseau de précipitation,
- sur des résines échangeuses d'ion,
- vers d'autres traitements internes (par exemple : électrolyse ou centrifugation)
- en traitement externe, principalement pour les faibles volumes fortement concentrés, c'est-à-dire les vidanges de bain de traitement ou des rejets spécifiques.

Les polluants entraînés hors d'un bain de traitement se retrouve, via les rinçages courants, dans le réseau associé à ce bain en masse et en flux.

Le bilan de pollution sur une chaîne en fonctionnement est calculé en utilisant les équations 28 et 29. L'équation 28 permet de déterminer les flux massiques des différents

éléments rejetés dans chaque réseau, l'équation 29 permet de connaître les concentrations moyennes de ces effluents.

Equation 28. 
$$F_{xi} = \sum_{y=0}^n c_{yi} \times e_y (1 - R_y)$$

Avec :

$F_{xi}$  : le flux de l'élément i concerné pour le réseau x (g/h)

$c_{yi}$  : la concentration de l'espèce i dans le bain de traitement y raccordé au réseau x (g/L)

$e_y$  : l'entraînement hors du bain y (L/h)

n : le nombre de bain raccordé au réseau x

$R_y$  : le taux d'entraînement récupéré dans le bain y grâce à la présence de rinçages éco ou de rinçages de compensation

Equation 29. 
$$c_{xi} = \frac{F_{xi}}{Q_T}$$

Avec

$c_{xi}$  : la concentration dans le réseau x de l'élément i (mg/L)

$Q_{Tx}$  : le débit total du réseau

Le bilan de pollution permet de connaître pour chaque élément analysé les flux en sortie de chaîne. Il permet donc de dimensionner les installations de dépollution ou de valorisation. La réalisation du bilan de pollution prend en compte l'entraînement, la composition des bains de traitement et la présence, ou non, de rinçage éco ou de compensation. La figure 50 résume les différents éléments pris en compte pour la réalisation du bilan de pollution.

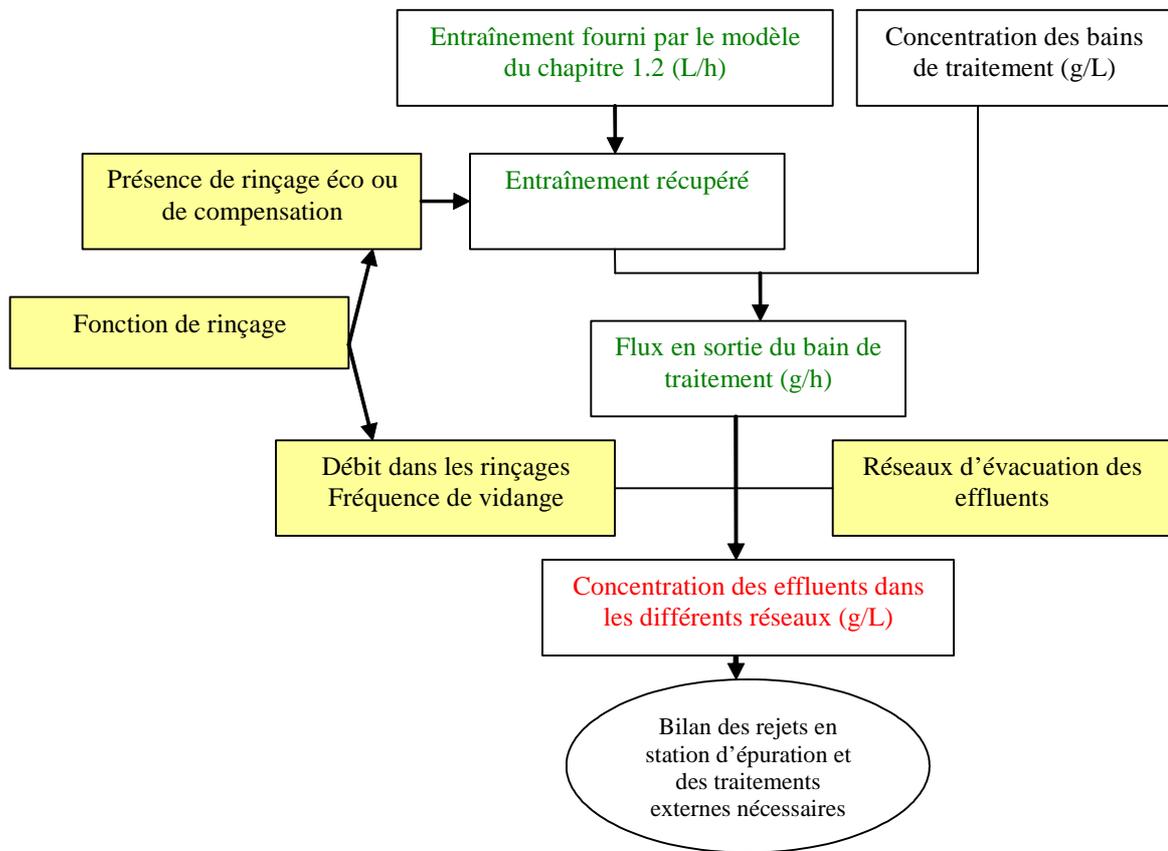


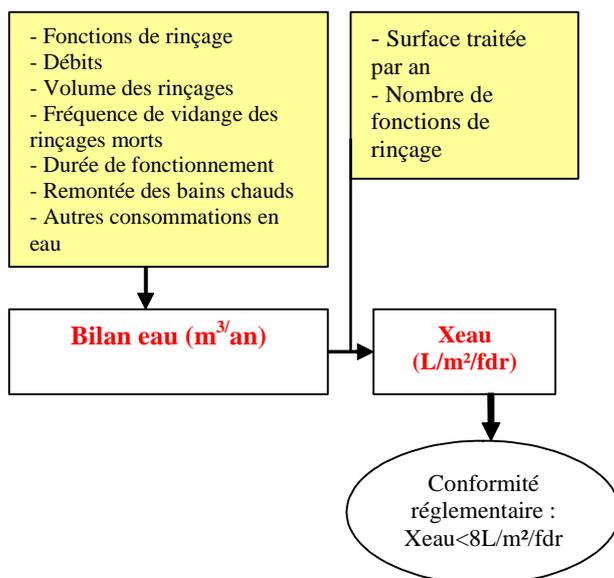
Figure 50. Schéma de réalisation du bilan de pollution

## I.5 Le bilan eau ou consommation spécifique en eau

Le modèle de bilan eau permet de calculer la consommation d'eau globale de la chaîne, en fonction de critères réglementaires. La réalisation du bilan eau permet donc de vérifier la conformité réglementaire vis-à-vis de la consommation en eau de la chaîne de traitement. Pour rappel, l'arrêté du 30 juin 2006 précise que le seuil de consommation spécifique en eau est limité à 8 L/m<sup>2</sup>/fdr sauf cas particuliers.

Dans le cas où cette valeur est supérieure à la limite réglementaire, il est nécessaire de chercher à réduire les consommations en eau.

La démarche de réalisation du bilan eau est résumée sur la figure 51.



**Figure 51. Schéma de réalisation du bilan eau**

## I.6 Synthèse de l'étape de diagnostic

Le calcul de l'ensemble de ces indicateurs permet d'établir un diagnostic environnemental de la chaîne de traitement de surface étudiée. Cet état des lieux nous permet de connaître :

- l'entraînement pour chacun des bains de traitement de la chaîne,
- la qualité des rinçages,
- la consommation d'eau de la chaîne,
- les flux de pollution en sortie des bains et dans chaque réseau.

La figure 52 présente l'enchaînement des différents modèles qui permettent de réaliser le diagnostic d'une chaîne de traitement de surface. A partir du diagnostic ainsi réalisé, nous pouvons mettre en place des actions d'optimisation qui sont décrites dans le paragraphe suivant.

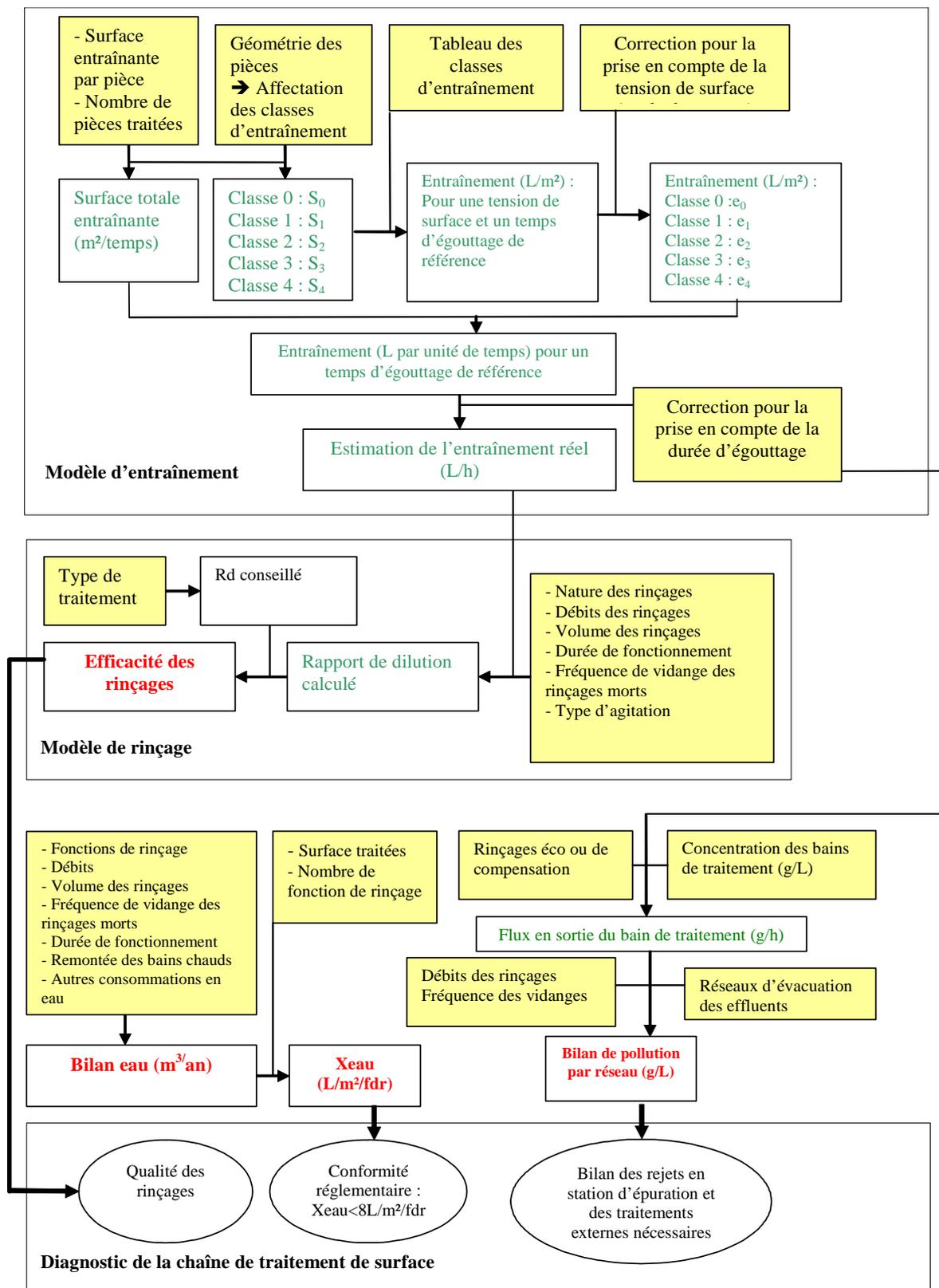


Figure 52. Enchaînement des différentes étapes permettant le diagnostic d'une chaîne de traitement de surface

## I.7 La phase d'optimisation

La phase d'optimisation permet de déterminer sur quels paramètres agir pour améliorer les différents indicateurs du modèle (les bilans eau et pollution ainsi que la qualité des rinçages). Cette optimisation est indispensable dans le cas d'une non-conformité du bilan eau. Elle a alors pour objectif de réduire la consommation spécifique en eau de la chaîne à une valeur seuil objectif ou à la limite réglementaire de 8 L/m<sup>2</sup>/fdr.

Elle présente également d'autres intérêts pour l'industriel. En effet, elle peut permettre de réduire :

- la consommation en eau et donc la facture associée,
- le volume d'eau rejeté,
- les produits chimiques rejetés,
- les réactifs nécessaires pour la dépollution des effluents liquides en station de détoxification,
- les volumes devant être traités en centre de traitement externe.

L'optimisation peut donc être une source de réalisation d'économies pour l'industriel.

Cette phase comprend les mêmes étapes que celles décrites précédemment, mais permet en fonction des résultats obtenus, de simuler l'impact de différentes modifications sur les bilans eau et pollution, et ainsi de choisir les plus pertinentes par rapport à la chaîne de traitement.

### I.7.1 Actions de diminution de l'entraînement

Le modèle d'entraînement permet d'estimer l'impact d'une modification des temps d'égouttage sur l'entraînement, et, par conséquent d'en mesurer l'intérêt. En effet, une augmentation du temps d'égouttage diminue de manière significative le volume entraîné. Cependant, l'augmentation du temps d'égouttage ne doit pas être réalisée au détriment de la productivité de la chaîne de traitement.

En collaboration avec le fournisseur du bain de traitement concerné, la tension superficielle du bain peut être abaissée afin de faciliter l'égouttage. Enfin, et ceci de manière beaucoup moins fréquente, la forme des pièces traitées peut être retravaillée afin de prendre en compte l'étape de traitement de surface dès sa conception. Cette approche est possible dans le cadre

d'une démarche d'éco-conception principalement pour un atelier de traitement de surface intégré. Dans le cas d'un atelier façonnier, cette démarche, devant se faire en accord avec les clients, est encore plus délicate à mettre en œuvre.

Le gain d'entraînement, obtenu par action soit sur le temps d'égouttage, soit sur la tension de surface, soit sur la conception des pièces, peut être estimé à l'aide du modèle. Le nouvel entraînement ainsi calculé est utilisé pour le calcul des nouveaux bilan de pollution et bilan eau.

## I.7.2 Actions sur les rinçages

L'estimation de l'entraînement permet de quantifier les nouveaux rapports de dilution des différentes fonctions de rinçage. Selon les résultats obtenus, il peut être possible de réduire les débits des rinçages ainsi que les fréquences de vidange des rinçages morts tout en conservant le rapport de dilution d'origine. Par ailleurs, si l'efficacité des rinçages est mauvaise, les rapports de dilution peuvent être modifiés en optimisant les rinçages, c'est-à-dire en agissant sur les débits, les temps de fonctionnement, les fréquences de vidanges des rinçages morts. L'objectif est d'obtenir une valeur du rapport de dilution la plus faible possible tout en conservant une bonne efficacité de rinçage.

Si l'efficacité de rinçage désirée s'avère délicate à atteindre, un retour au niveau du modèle d'entraînement permet de modifier celui-ci en agissant sur les temps d'égouttage, voire sur la tension de surface en ajoutant un mouillant au bain. Cette dernière solution ne peut être mise en œuvre qu'en accord avec le fournisseur du bain.

Par ailleurs, afin d'assurer un rinçage optimal, sans augmentation de la consommation d'eau, l'ajout de systèmes d'agitation des bains de rinçage morts est conseillé.

Remarque : Lorsque sur une chaîne de traitement ayant plusieurs années de fonctionnement et permettant un retour d'expérience significatif, un rapport de dilution est suffisant pour obtenir une bonne qualité de traitement (l'expérience montrant que les bains suivants ne se chargent pas en polluants indésirables, ne nécessitent pas de vidanges liées à un polluant du bain précédent, et que la qualité des pièces traitées est bonne), celui-ci peut être conservé même s'il est inférieur aux rapports de dilution conseillés.

### I.7.3 Impacts des actions sur le bilan de pollution

Dans le cas d'une optimisation, le bilan de pollution obtenu après modification des paramètres de fonctionnement des baignoires ou des chaînes doit être comparé au bilan de pollution initial. Ainsi, la variation entre les deux bilans de pollution permet de déterminer l'impact d'une modification de la chaîne sur la génération de polluants de l'entreprise. En effet, toute action visant à réduire l'entraînement permet de diminuer le bilan de pollution. Cependant, quelles que soient les solutions de réduction de l'entraînement mises en œuvre, il est impossible de le supprimer entièrement. Ainsi, la mise en place de rinçages particuliers permettant de récupérer une partie du volume entraîné constitue également un moyen efficace d'agir sur le bilan de pollution.

Afin de le diminuer, une solution est d'établir la concentration minimale possible dans les baignoires de traitement : par exemple en la réduisant moyennant l'addition de bain plus dilué, jusqu'à ce qu'on commence à détecter que celui-ci n'opère plus adéquatement. A ce stade, l'entreprise peut identifier la concentration optimale du bain de traitement offrant la qualité voulue de revêtement des pièces traitées. [CARPP, 2002]. Cette opération est en général réalisée dans une optique économique afin de diminuer les consommations de produits chimiques.

### I.7.4 Impacts des actions sur le bilan eau

La diminution de l'entraînement obtenue par augmentation des temps d'égouttage ou de la mouillabilité peut permettre de réduire les débits des rinçages tout en conservant le même rapport de dilution et donc la même qualité de rinçage. Il est ainsi possible de réduire la quantité d'eau consommée par la chaîne de traitement donc le bilan eau.

La figure 53 présente les rétroactions possibles afin d'atteindre les trois objectifs : diminution du bilan eau, diminution de la pollution émise, amélioration de la qualité des rinçages (valeur de Rd).

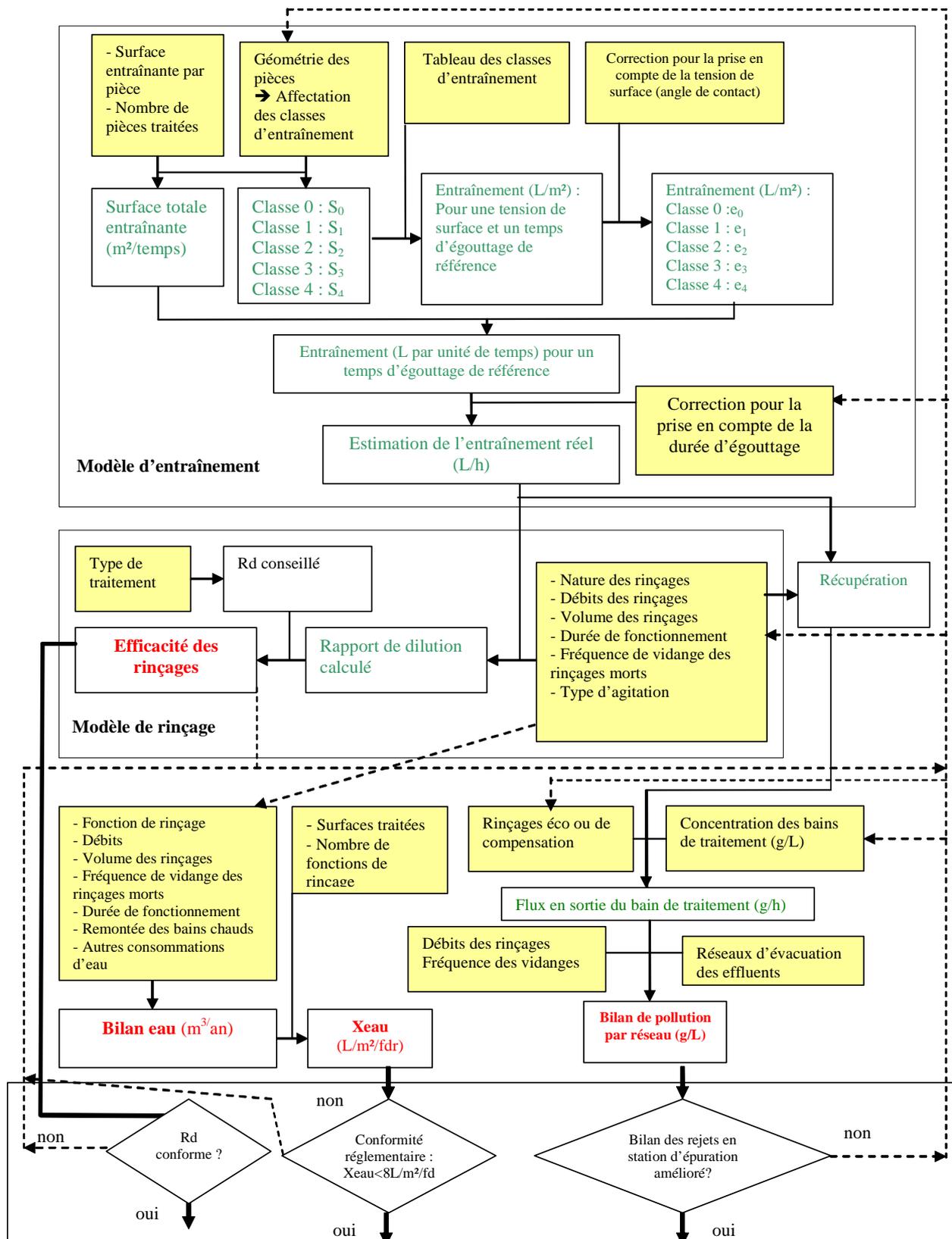


Figure 53. Rétroactions permettant la minimisation de la pollution produite par la chaîne

## **I.8 Conclusion**

La méthodologie de réduction des flux de pollution présentée permet d'aider le décideur dans le choix de gestion de ses chaînes de traitement de surface. En effet, sur la base d'un état des lieux de l'entreprise, l'utilisateur peut, grâce à des simulations, optimiser ses chaînes dans le but d'être en conformité réglementaire, de réduire les flux polluants tout en conservant une bonne qualité de rinçage.

La méthodologie développée reprend les différents paramètres ayant une influence sur les trois indicateurs ci-dessus. Le déroulement est structuré afin d'éviter les redondances et de permettre une étude rapide. De plus, l'utilisation d'une telle stratégie offre des avantages induits tels que la minimisation de l'utilisation de matières premières ainsi que de réactifs pour le traitement des effluents.

Le chapitre suivant présente la validation de la méthode de mesure de l'entraînement ainsi qu'une application de la méthodologie dans le cadre d'une chaîne de traitement de surface illustrant l'ensemble des modèles décrits.

## **Chapitre II : Application du modèle pour une chaîne de traitement de surface**

La méthodologie que nous avons élaborée a été testée sur une chaîne de traitement de surface de zinc-chrome d'un atelier façonnier situé dans le département de la Loire. Le traitement des différentes pièces comprend les étapes habituelles de prétraitement (dégraissage chimique, décapage acide, dégraissage électrolytique), suivi d'un traitement de zincage acide et d'une passivation au chrome, qui peut être jaune ou bleue en fonction du cahier des charges spécifié par le client.

Dans un premier temps, afin de valider la méthode d'estimation de l'entraînement, nous allons comparer les résultats obtenus à partir des classes d'entraînement à des résultats expérimentaux pour des séries de pièces n'ayant pas été utilisées précédemment et entrant dans le panel des pièces traitées par l'atelier.

Ensuite, nous déroulerons l'ensemble du modèle décrit dans le premier chapitre de cette troisième partie afin de : (i) calculer le bilan de pollution de la chaîne de production, (ii) proposer des actions afin d'optimiser la chaîne de traitement de surface.

### **II.1 Validation des classes d'entraînement**

#### **II.1.1 Méthode utilisée**

Afin de valider la méthode que nous avons développée concernant l'estimation de l'entraînement à l'aide de classes, nous avons travaillé sur la chaîne de production elle-même avec des portants et des pièces différentes (tableau 34, le détail des pièces figure en annexe 3). Les pièces utilisées sont celles traitées par l'entreprise durant les journées où se sont déroulés les essais, ce ne sont pas des pièces préalablement choisies. Elles ont été placées sur les portants par les opérateurs selon les règles de l'art. Leurs classes d'entraînement ont été définies en concertation avec les industriels préalablement à ces essais. Leurs cotes ont été prises afin de déterminer leurs surfaces entraînant.

Les essais ont été réalisés pour deux temps d'égouttage différents : un égouttage classique de 8 secondes, à partir duquel les classes d'entraînement ont été définies, ainsi qu'une durée prolongée à 16 secondes.

Le tableau 34 présente pour chaque essai (9 au total), la surface totale entraînant des pièces traitées, les classes d'entraînement présentes durant l'essai, le nombre de portants ainsi que les temps d'égouttage au-dessus du bain de traitement. Il convient de préciser que les portants qui sont revêtus de téflon ne participent que pour une très faible part (de l'ordre de 5%) à l'entraînement global.

**Tableau 34. Description des essais utilisés pour valider le modèle d'entraînement**

Essai	Surface entraînant (m <sup>2</sup> )	Classe des pièces présentes sur la durée des essais	Nombre de portants	Egouttage (s)
1	82,4	0 - 1 - 2	19	16
2	85,4	0 - 1	19	8
3	59,6	0 - 1 - 2	16	8
4	73,0	0 - 1 - 2	16	8
5	83,9	0 - 1 - 2 - 3	20	16
6	114,9	0 - 1 - 2 - 3	26	8
7	50,4	0 - 1 - 2 - 3 - 4	13	16
8	61,5	0 - 1 - 3	16	16
9	48,6	0 - 1 - 2 - 3	13	16

Les manipulations ont été réalisées directement sur la chaîne industrielle. Comme nous l'avons indiqué en partie 2, le bain de décapage et son rinçage ont été choisis comme site d'étude. L'élément analysé est le fer du fait de sa présence dans le bain en forte concentration et de sa facilité d'analyse.

La concentration en élément fer des bains de décapage et du rinçage associé (fonctionnant en rinçage mort) a été déterminée par ICP avant et après passage de la totalité des portants de chaque essai afin de pouvoir calculer un volume entraîné expérimental selon l'équation 30.

Equation 30. 
$$V = \frac{(C_{BRf} - C_{BRi}) * V_{BR}}{C_{BT}}$$

avec

$C_{BRi}$  est la concentration en élément fer du bain de rinçage en début d'essai (en mg/L)

$C_{BRf}$  est la concentration en élément fer du bain de rinçage en fin d'essai (en mg/L)

$C_{BT}$  est la concentration en élément fer du bain de traitement (en mg/L)

$V_{BR}$  est le volume du bain de rinçage (en L)

V est le volume entraîné (en L)

## II.1.2 Résultats des volumes entraînés obtenus expérimentalement

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 35.

**Tableau 35. Résultats des analyses en fer et volume entraîné expérimental**

essai	CBT (Fe : g/L)	Cbri (Fe :mg/L)	Cbrf (Fe :mg/L)	VBr (L)	S (m2)	V (L)	e (L/m <sup>2</sup> )
1	23,46	177,8	246,0	1700	82,35	<b>4,95</b>	<b>0,060</b>
2	42,96	30,2	313,0	1700	85,41	<b>11,19</b>	<b>0,130</b>
3	38,14	20,4	169,8	1700	59,59	<b>6,66</b>	<b>0,112</b>
4	41,29	9,6	160,3	1700	72,95	<b>6,21</b>	<b>0,085</b>
5	27,65	100,0	219,9	1700	83,90	<b>7,35</b>	<b>0,088</b>
6	25,91	1,2	293,7	1700	114,9	<b>19,19</b>	<b>0,167</b>
7	37,23	19,1	267,7	1700	50,36	<b>11,35</b>	<b>0,225</b>
8	31,48	31,1	107,1	1700	61,48	<b>4,10</b>	<b>0,067</b>
9	22,25	9,6	160,3	1700	48,63	<b>4,00</b>	<b>0,082</b>

Nous constatons que l'entraînement est différent d'un essai à un autre, ce résultat n'est pas surprenant puisque les pièces utilisées sont de géométries très différentes, les unes possédant des rétentions importantes, les autres pas (classes différentes).

## II.1.3 Calculs des volumes entraînés à l'aide des classes d'entraînement

Nous avons attribué une classe d'entraînement aux différentes pièces étudiées selon les modalités définies dans la seconde partie de ce mémoire. Dans le tableau 36 figurent les surfaces entraînantes des classes de pièces utilisées, les entraînements associés aux classes pour une durée d'égouttage de 8 secondes, le volume entraîné par classe. Lorsque le temps d'égouttage de l'essai est de 16 secondes, il convient d'utiliser les équations 21 et 22 (partie 3, chapitre 1) pour connaître le volume entraîné global estimé.

Chaque classe d'entraînement correspond à un intervalle d'entraînement possible (par exemple, une pièce classée 0 peut entraîner de 30 à 90 mL/m<sup>2</sup>). Nous avons donc calculé,

pour chaque essai, un entraînement minimum, un entraînement moyen et un entraînement maximum.

**Tableau 36. Volume entraîné lors des différents essais**

Essai	Classe	Surface entraînée (m <sup>2</sup> )	Entraînement associé (L/m <sup>2</sup> ) (min, moyen, max)	Volume entraîné par classe (L)	Volume entraîné global estimé (L) pour 8s	Volume entraîné global estimé (L) pour 16s	V calculé (L)
1	0	16,3452	0,03 0,06 0,09	0,49 0,98 1,47	8,46 10,60 14,75	4,43 <b>5,54</b> 7,70	4,95
	1	32,2780	0,09 0,11 0,15	2,91 3,55 4,84			
	2	33,7310	0,15 0,18 0,25	5,06 6,07 8,43			
2	0	41,4485	0,03 0,06 0,09	1,24 2,49 3,73	5,20 <b>7,32</b> 10,33	- - -	11,19
	1	43,9627	0,09 0,11 0,15	3,96 4,84 6,59			
3	0	17,4496	0,03 0,06 0,09	0,52 1,05 1,57	5,37 <b>6,91</b> 9,65	- - -	6,66
	1	24,5478	0,09 0,11 0,15	2,21 2,70 3,68			
	2	17,5894	0,15 0,18 0,25	2,64 3,17 4,40			
4	0	28,0886	0,03 0,06 0,09	0,84 1,69 2,53	5,35 <b>7,17</b> 10,04	- - -	6,21
	1	37,0862	0,09 0,11 0,15	3,34 4,16 5,68			
	2	7,7800	0,15 0,18 0,25	1,17 1,40 1,94			
5	0	13,4508	0,03 0,06 0,09	0,40 0,81 1,21	11,06 <b>16,48</b> 20,78	5,78 8,61 10,85	7,35
	1	34,5880	0,09 0,11 0,15	3,11 3,80 5,19			
	2	14,1872	0,15 0,18 0,25	2,13 2,55 3,55			
	3	21,6710	0,25	5,42			

			0,43 0,50	9,32 10,83			
6	0	16,8759	0,03 0,06 0,09	0,51 1,01 1,52	11,20 <b>14,97</b> 19,96	- - -	19,19
	1	79,1860	0,09 0,11 0,15	7,13 8,71 11,88			
	2	11,4264	0,15 0,18 0,25	1,71 2,06 2,86			
	3	7,42	0,25 0,43 0,50	1,86 3,19 3,71			
7	0	20,5712	0,03 0,06 0,09	0,62 1,23 1,85	12,09 17,89 22,87	6,32 <b>9,36</b> 11,96	11,35
	1	2,8400	0,09 0,11 0,15	0,26 0,31 0,43			
	2	0,5800	0,15 0,18 0,25	0,09 0,10 0,15			
	3	8,2039	0,25 0,43 0,50	2,05 3,53 4,10			
	4	18,1604	0,50 0,70 0,90	9,08 12,71 16,34			
8	0	15,1540	0,03 0,06 0,09	0,45 0,91 1,36	6,10 8,95 11,53	3,19 <b>4,68</b> 6,02	4,10
	1	37,1144	0,09 0,11 0,15	3,34 4,08 5,57			
	3	9,2070	0,25 0,43 0,50	2,30 3,96 4,60			
9	0	12,7248	0,03 0,06 0,09	0,38 0,76 1,15	6,21 9,52 11,97	3,25 <b>4,97</b> 6,25	4,00
	1	14,8328	0,09 0,11 0,15	1,33 1,63 2,22			
	2	7,7643	0,15 0,18 0,25	1,16 1,40 1,94			
	3	13,3126	0,25 0,43 0,50	3,33 5,72 6,66			

## II.1.4 Comparaison des résultats expérimentaux et fournis par le modèle

A l'examen des résultats du tableau 36, nous pouvons constater que toutes les valeurs expérimentales du volume entraîné entrent dans la fourchette du volume théorique calculé par le modèle, à l'exception de l'essai n°2. Cette différence peut être la conséquence du faible nombre de pièces utilisées pour cette validation, donc la moindre erreur d'affectation de classe aura d'importantes répercussions sur le résultat final. En effet, dans le cas de cet essai 2, trois types de pièces (échelle et châssis) auraient pu être répertoriées en classe 2 (hésitation de l'industriel) (cf annexe 3), ainsi le volume entraîné calculé par le modèle passerait à 7,09L (mini), 9,52L (moyenne), 13,47L (maxi). Le volume expérimental (11,19L) entre alors dans cette gamme de valeurs.

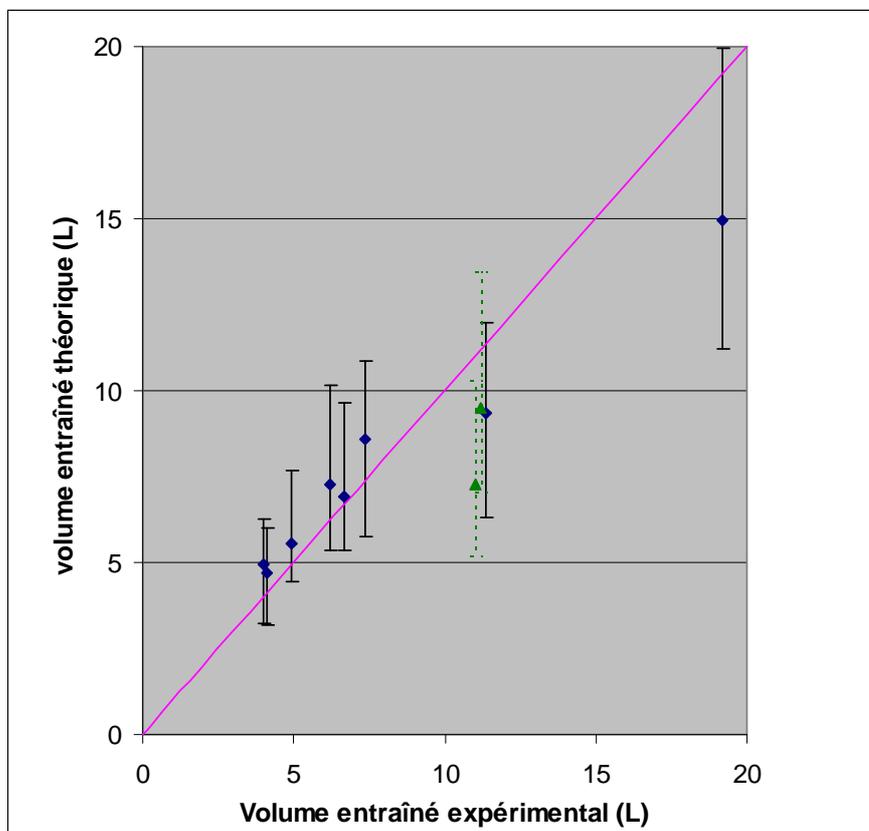
Dans le cas de l'essai 7, trois pièces étaient fortement entraînant, c'est la raison pour laquelle nous avons dû créer une cinquième classe avec un entraînement associé de 0,700 L/m<sup>2</sup>.

Ceci montre les limites du système de répartition par classe : la forme de certaines pièces rend délicate l'attribution de leur classe d'entraînement, et une erreur d'affectation d'une pièce peut avoir des répercussions importantes sur l'ensemble des résultats comme nous l'avons déjà vu. Par ailleurs l'entraînement réel des pièces peut être à la limite de deux classes et est alors soit sous-estimé, soit surestimé. Cependant, l'erreur faite n'est pas si importante et le résultat final peut être considéré comme une bonne approximation.

De plus, et ceci constitue une autre limite de cette méthode d'évaluation de l'entraînement, les classes sont affectées indépendamment de leur positionnement sur les portants. Or celui-ci peut avoir une influence importante sur l'entraînement. Par exemple, dans le cas de pièces plates, un angle de 45° permet de réduire l'entraînement de la pièce de 64% par rapport à l'horizontale mais également de 25 % par rapport à une position verticale (cf partie 1, 2.5.1).

Cependant, la comparaison des résultats obtenus par la méthode des classes avec les mesures expérimentales permet d'obtenir une estimation de l'entraînement utilisable pour la suite de la méthodologie. En effet, la figure 54, qui permet une comparaison de l'entraînement mesuré à l'entraînement réel, montre qu'il existe, malgré les différentes limites que nous venons de montrer, une adéquation entre les résultats expérimentaux et les entraînements calculés par la méthode des classes et ceci, pour les deux durées d'égouttage que nous avons pu tester.

Pour l'essai 2, les deux intervalles de valeurs de l'entraînement théorique sont indiqués en pointillés (figure 54) : le premier correspond à l'intervalle initial (avec les pièces en classe 1) et le second à celui avec la classe des trois pièces corrigée (classe 2).



**Figure 54. Comparaison entre volume entraîné théorique et volume entraîné expérimental (en L) [essai 2 en pointillés]**

L'entraînement calculé par la méthode des classes d'entraînement fournit donc une assez bonne estimation de l'entraînement réel sur la chaîne de traitement sans avoir recours à des méthodes analytiques toujours problématiques pour une PME.

## **II.2 Diagnostic de la chaîne**

### **II.2.1 Collecte des données**

L'utilisation de la méthode demande dans un premier temps de collecter certaines données concernant la chaîne de traitement et son fonctionnement ainsi que la production.

#### **II.2.1.1 Le fonctionnement de la chaîne de traitement**

Les données concernant la chaîne de traitement sont regroupées dans une feuille de chaîne présentée sur la figure 55. Cette feuille de chaîne nous permet de connaître :

- La succession des bains et des traitements
- Les différentes gammes de traitement existantes sur la chaîne : dans le cas étudié deux gammes correspondant à deux finitions différentes (une chromatisation bleue et une jaunie) existent. Le reste du traitement est commun pour l'ensemble des pièces traitées.
- La température de travail des différents bains
- Le volume des cuves
- Les fréquences de vidanges des bains de traitement et des rinçages morts
- Les débits des rinçages courants
- La destination des eaux usées (déchromatisation, décyanuration, neutralisation, stockage et centre de traitement externe...)
- La provenance de l'eau d'alimentation des bains.

#### **II.2.1.2 La production**

Afin d'estimer l'entraînement des différents bains, nous devons connaître la surface traitée, ainsi que la forme de chacune des pièces traitées. Nous pouvons ainsi attribuer à chaque pièce une classe d'entraînement selon la classification élaborée en partie 2.

SOCIETE : F1

CHAINE : Zinc 1

MODE DE TRAITEMENT : automatique sur cadre

NATURE DES PIECES : acier

Rythme de production :	h/j :	16
	j/sem :	5
	sem/an :	45

Production :	zingage + chromatation jaune, bleu
--------------	------------------------------------

Poste	Nature du bain	Gammes	Temp. °C	Vol. L	Freq. vid.	Débit L/h	Destination des effluents	Observation
1	Chargement	x						
2	Etuve	x						
3		x						
4	Egouttage	x						
5	Protection renforcée	x		1700	jamais			
6	Poste vide							
7	Poste vide							
8	Fixateur jaune			1700	2 sem			
9	Rinçage courant	x		1700		150	réseau acide/chrome	
10	Chromatation jaune	x	20	1700	jamais		stockage acide/chrome	alimenté en eau du réseau
11	Poste vide			1700				
12	Poste vide							
13	Rinçage courant	x		1700		150	réseau acide/chrome	
14	Chromatation bleu	x	20	1700	jamais			alimenté en eau du réseau
15	Activation nitrique	x		1700	1 sem		réseau acide/chrome	
16	Dégraissage chimique	x	60	3400	2 ans		stockage base/cyanure	
17				1700				
18	Rinçage cascade	x		1700		225	précipitation	
19				1700				alimenté en eau recyclée
20	Conditionneur d'oxyde	x	50	3400	jamais			ne fonctionne pas
21								
22	Rinçage courant	x		1700	jamais			ne fonctionne pas
23				1700				
24	Rinçage cascade	x		1700		250	précipitation	alimenté en eau recyclée
25		x		1700				
26	Décapage	x	40	2000	2 ans		stockage acide/chrome	
27		x						
28	Décapage	x	40	3400	2 ans		stockage acide/chrome	
29	Dégraissage électrolytique	x	20	2000	2 ans		stockage base/cyanure	
30				1700				
31	Rinçage cascade	x		1700		100	réseau base/cyanure	alimenté en eau du réseau
32				1700				
33	Rinçage cascade	x		1700		150	précipitation	alimenté en eau du réseau
34	Dépassivation chlorhydrique	x		1700	1 an		stockage acide/chrome	
35	Rinçage courant	x		1700		75	précipitation	alimenté en eau du réseau
36								
37	Zinc acide	x		6700	jamais			
38								
39								
40	Zinc acide	x		6700	jamais			
41								

Figure 55. Feuille de chaîne de Zn1

## II.2.2 Estimation de l'entraînement

### II.2.2.1 Estimation de l'entraînement pour un temps d'égouttage de 8 secondes

Le volume entraîné par les pièces entre le bain de traitement et la cuve de rinçage dépend largement, comme nous l'avons déjà montré dans la partie 2 de ce mémoire, de la mouillabilité des bains et de la durée d'égouttage. Il convient donc d'affecter à chaque bain de traitement sa mouillabilité et son temps d'égouttage avant d'estimer l'entraînement des classes de pièces précédemment définies.

Afin d'affecter à chaque bain son niveau de mouillabilité, des mesures d'angles de contact des solutions du bain sur une surface en acier ont été effectuées (partie 2 de ce mémoire). Nous avons utilisé les trois niveaux de mouillabilité (2 : 0 à 30° ; 1 : 30 à 50° ; 0 : >50°) précédemment définis, fonction de la valeur des angles de contact. La figure 56 présente le niveau de mouillabilité des différents bains de traitement pris en compte.

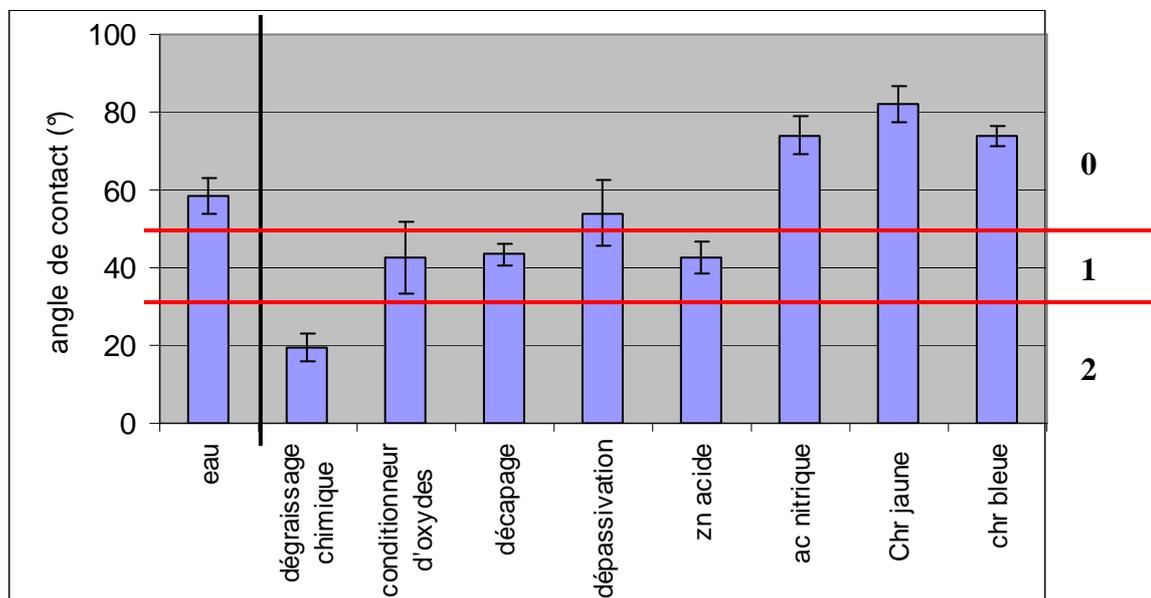


Figure 56. Angle de contact des solutions des différents bains de traitement sur une pièce en acier brut.

Par la suite, nous considérerons que les bains de dépassivation, d'activation nitrique et de chromatisation bleue et jaune sont du niveau 0, les bains de décapage, conditionneurs d'oxyde et zingage, du niveau 1, et le bain de dégraissage chimique du niveau 2. Ces résultats sont récapitulés dans le tableau 37.

Niveau de mouillabilité	Bain de traitement
<b>0</b>	Dépassivation, Activation nitrique, Chromatisation bleue Chromatisation jaune
<b>1</b>	Décapage, Conditionneur d'oxyde Zincage
<b>2</b>	Dégraissage chimique

**Tableau 37. Niveau de mouillabilité des différents bains de traitement**

Chaque entraînement associé (valeur minimale, moyenne et maximale) aux 4 classes de pièces est multiplié par le facteur de correction lié à la mouillabilité (tableau 33, partie 3) afin d'obtenir un entraînement corrigé pour une durée d'égouttage de 8 secondes (tableau 38).

**Tableau 38. Entraînement corrigé en fonction du niveau de mouillabilité pour un temps d'égouttage de 8s**

entraînement	Classe d'entraînement	Entraînement moyen ( $e_m$ ) pour une mouillabilité de référence ( $L/m^2$ )	Entraînement corrigé en fonction du niveau de mouillabilité ( $L/m^2$ )		
			Niveau 0	Niveau 1	Niveau 2
Min	0	0,03	0,02	0,03	0,02
	1	0,09	0,10	0,09	0,08
	2	0,15	0,23	0,15	0,09
	3	0,25	0,39	0,25	0,15
Moy	0	0,06	0,03	0,06	0,04
	1	0,11	0,12	0,11	0,09
	2	0,18	0,28	0,18	0,10
	3	0,44	0,67	0,44	0,25
Max	0	0,09	0,05	0,09	0,07
	1	0,15	0,17	0,15	0,13
	2	0,25	0,39	0,25	0,15
	3	0,50	0,78	0,50	0,29

Le tableau 39 indique, pour chaque essai présenté dans le paragraphe « validation » de cette présente partie, les volumes (entraînement\*surface entraînée) entraînés minima,

moyens et maxima pour les différents niveaux de mouillabilité des bains de traitement et pour une durée d'égouttage de 8 secondes. La durée des essais varie de 1,5 à 3 heures.

**Tableau 39. Volumes entraînés théoriques (L) lors des différents essais en fonction du niveau de mouillabilité et pour un égouttage de 8 secondes.**

	Mouillabilité 0			Mouillabilité 1			Mouillabilité 2		
	V Min (L)	V Moy (L)	V Max (L)	V Min (L)	V Moy (L)	V Max (L)	V Min (L)	V Moy (L)	V Max (L)
<b>Essai 1</b>	11,33	13,87	19,22	8,46	10,6	14,75	5,83	7,35	10,21
<b>Essai 2</b>	9,22	11,59	16,19	7,09	9,52	13,47	4,65	6,35	8,99
<b>Essai 3</b>	6,81	8,43	11,7	5,37	6,91	9,65	3,84	4,97	6,93
<b>Essai 4</b>	5,91	7,51	10,42	5,35	7,17	10,04	4,21	5,63	7,86
<b>Essai 5</b>	15,40	23,11	28,75	11,06	16,48	20,78	7,39	10,80	13,76
<b>Essai 6</b>	13,66	18,27	24,07	11,20	14,97	19,96	8,65	11,38	15,28
<b>Essai 7</b>	18,09	26,46	33,52	12,09	17,89	22,87	7,19	10,68	13,70
<b>Essai 8</b>	7,49	11,12	13,99	6,10	8,95	11,53	4,58	6,53	8,54
<b>Essai 9</b>	8,67	13,29	16,43	6,21	9,52	11,97	4,05	6,12	7,78

Comme attendu, nous constatons qu'une diminution de la tension superficielle (c'est-à-dire l'augmentation de la mouillabilité) réduit notablement les volumes entraînés.

### II.2.2.2 Estimation de l'entraînement pour un temps d'égouttage prolongé

Le deuxième facteur permettant de modifier l'entraînement d'un bain à un autre est le temps d'égouttage. Le tableau 40 présente les valeurs de l'entraînement par unité de temps lors des différents essais. Ainsi, le tableau 40 indique les entraînements en L/h, minimaux, moyens et maximaux en fonction du niveau de mouillabilité des bains lors des différents essais. Ce tableau prend également en compte les essais pour lesquels les temps d'égouttage sont de 16 secondes.

**Tableau 40. Entraînement calculé en L/h lors des différents essais**

essai	Mouillabilité 0						Mouillabilité 1						Mouillabilité 2					
	Durée d'égouttage						Durée d'égouttage						Durée d'égouttage					
	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s	8 s	16 s
	e min		e moy		e max		e min		e moy		e max		e min		e moy		e max	
1	5,97	3,12	7,30	<b>3,82</b>	10,11	5,29	4,45	2,33	5,58	<b>2,92</b>	7,76	4,06	3,07	1,61	3,87	<b>2,02</b>	5,37	2,81
2	4,85		<b>6,10</b>		8,52		3,73		<b>5,01</b>		7,09		2,45		<b>3,34</b>		4,73	
3	3,58		<b>4,44</b>		6,16		2,83		<b>3,64</b>		5,08		2,02		<b>2,62</b>		3,65	
4	3,11		<b>3,96</b>		5,48		2,81		<b>3,77</b>		5,28		2,22		<b>2,96</b>		4,14	
5	8,10	4,24	12,16	<b>6,36</b>	15,13	7,91	5,82	3,04	8,68	<b>4,54</b>	12,94	6,77	3,89	2,03	5,68	<b>2,97</b>	7,24	3,79
6	7,19		<b>9,62</b>		12,67		5,90		<b>7,88</b>		10,51		4,55		<b>5,99</b>		8,04	
7	13,9	7,28	20,35	<b>10,64</b>	25,78	13,48	9,30	4,86	13,76	<b>7,20</b>	17,59	9,20	5,53	2,89	8,21	<b>4,29</b>	10,54	5,51
8	4,68	2,45	6,95	<b>3,64</b>	8,74	4,57	3,81	1,99	5,59	<b>2,93</b>	7,21	3,77	2,86	1,50	4,08	<b>2,13</b>	5,34	2,79
9	6,67	3,49	10,22	<b>5,35</b>	12,64	6,61	4,78	2,50	7,32	<b>3,83</b>	9,21	4,81	3,12	1,63	4,71	<b>2,46</b>	5,99	3,13

L'entraînement moyen (en gras dans le tableau) en L/h, varie fortement d'un essai à l'autre. Par exemple, pour des durées d'égouttage de 8 secondes :

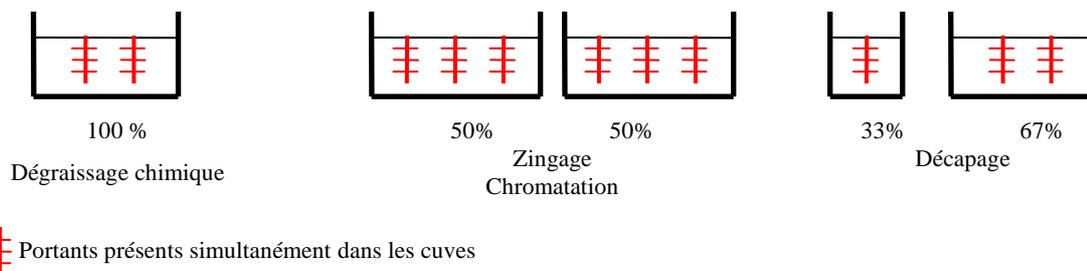
- Pour une mouillabilité faible, de 4,4 L/h (essai 3) à plus de 20 L/h (essai 7),
- Pour une mouillabilité moyenne, de 3,6 (essai 3) à 13,6 L/h (essai 7),
- pour une mouillabilité forte, de 2,6 L/h (essai 3) à 8,2 L/h (essai 7).

Il est normal que les valeurs d'entraînement varient largement d'un essai à l'autre puisque la nature des pièces traitées est différente (classe 0 à 4).

### II.2.2.3 Calcul de l'entraînement pour chaque bain de traitement de la chaîne

Les valeurs d'entraînement (minimum, moyen et maximum) pour chaque bain en fonction du temps d'égouttage réel constaté sur la chaîne de traitement sont calculées en utilisant les équations 21 et 22. Le tableau 41 présente les entraînements ainsi calculés. Les valeurs de la proportion des portants passant dans le bain sont calculées comme suit (figure 57) : dans le cas de la dépoussiérage et des dégraissages, l'intégralité des pièces passe dans une cuve unique

(100%), dans le cas de la chromatation et du zingage, deux cuves identiques sont utilisées et reçoivent chacune la moitié des pièces (50%), dans le cas du décapage, deux cuves sont également présentes de volume 2000 litres (décapage 26) et 3400 litres (décapage 28) et reçoivent respectivement 1/3 et 2/3 des pièces (33 et 67%).



**Figure 57. Calcul des proportions de portants passant dans le bain**

**Tableau 41. Entraînement (en L/h) des différents bains de traitement pour l'ensemble des essais**

bain de traitement	temps d'égouttage	Niveau de mouillabilité des bains	proportion de portants passant dans le bain %	e (L/h)		
				Min	Moy	max
Dégraissage chimique	10	2	100	2,55	3,50	4,63
Décapage 26	8	1	33	1,50	2,08	2,73
Décapage 28	8	1	67	3,00	4,15	5,45
Dégraissage électrolytique	13	0	100	3,66	5,01	6,46
Dépassivation	10	0	100	4,70	6,44	8,30
Zingage 36	12	1	50	1,52	2,10	2,76
Zingage 39	12	1	50	1,52	2,10	2,76
Activation nitrique	8	0	100	5,85	8,01	10,32
Chromatation bleue	8	0	50	2,92	4,00	5,16
chromatation jaune	8	0	50	2,92	4,00	5,16

Nous pouvons constater que, lors des différents essais, l'entraînement moyen varie fortement d'un bain à l'autre : ce résultat est normal puisque les temps d'égouttage et les niveaux de mouillabilité des bains sont différents.

## II.2.3 Estimation de la qualité des rinçages

La chaîne étudiée comprend six fonctions de rinçage. Nous avons calculé pour chacune d'entre elles le rapport de dilution à l'aide des équations du tableau 13 (partie 1). Les résultats sont présentés dans le tableau 42.

**Tableau 42. Rapport de dilution des fonctions de rinçage**

Fonction de rinçage	Traitement concerné	Description	e calculé (L/h)	Débit (L/h)	Rapport de dilution par rinçage	Rapport de dilution de la fonction de rinçage	Rd conseillé	Alimentation en eau**
1	Dégraissage chimique	Rinçage cascade à 2 cuves	3,50	225	4130	4130	500-5000	ER
2	Décapage acide	Rinçage cascade à 2 cuves	6,23	250	400	1600	500-5000	ER
3	Dégraissage électrolytique	Rinçage cascade à 2 cuves	5,01	120	580	580	500-5000	EV
4	Dépassivation	Rinçage courant*	6,44	75	12	12		EV
5	Zingage acide	Rinçage courant*	4,20	75	20	25300	5000-10000	EV
		suivi d'un rinçage cascade à deux cuves		150	1275			
6a***	Chromatation bleue	Rinçage courant	4,01	150	50	38	1000-2000	EV
6b	Chromatation jaune	Rinçage courant	4,00	150	50	38	1000-2000	EV

E moy est estimé à partir du modèle d'entraînement précédemment défini

\* ce rinçage est utilisé après le bain de dépassivation et, en premier rinçage après le zingage.

\*\* ER : rinçage alimenté en eau recyclée (eau de sortie de la station de dépollution)

EV : rinçage alimenté en eau de ville

\*\*\* Deux rinçages différents sont associés aux deux bains de chromatation. Cependant, une seule fonction de rinçage est comptée puisque lors du traitement, les pièces traitées ne passent que dans un rinçage.

Par exemple, la fonction de rinçage suivant le dégraissage chimique est constituée d'un rinçage cascade à deux cuves avec un débit de 225 L/h en moyenne alimenté par l'eau de sortie de station d'épuration. Pour ce bain, nous avons estimé l'entraînement moyen à 3,50 L/h par le modèle d'entraînement (tableau 41). Le rapport de dilution est calculé par l'équation 31.

Equation 31. 
$$Rd = \left(\frac{Q}{e}\right)^n = \left(\frac{225}{3,5}\right)^2 = 4130$$

Avec :

Q : le débit en L/h

e : l'entraînement en L/h

n : le nombre de rinçages

La fourchette de rapport de dilution théorique pour ces bains est de 500 à 5000 [BREUIL, 1985], la fonction de rinçage est donc efficace.

Cet atelier présente un fonctionnement particulier puisque, pour les bains non techniques, l'eau d'alimentation des rinçages est l'eau de sortie de la station d'épuration. Il s'agit donc d'un fonctionnement en cycle fermé et l'augmentation des débits n'induit pas d'augmentation de l'eau consommée dans la mesure où les capacités de production et de stockage de l'eau recyclée sont bien adaptées.

En ce qui concerne les bains de décapage, dont les rinçages sont alimentés en eau recyclée, ainsi que du dégraissage électrolytique, les rapports de dilution sont également dans la fourchette des valeurs de référence (tableau 42).

Pour la fonction de rinçage suivant le zingage des pièces, le rapport de dilution est très élevé, supérieur au rapport de dilution de référence. Ceci s'explique par la très grande sensibilité à la pollution des bains de chromatisation : une contamination de ces bains réduirait la qualité du traitement et pourrait mener jusqu'à la vidange du bain de chromatisation. Ainsi pour éviter ce risque, le rinçage est surdimensionné.

Au contraire, pour les bains de chromatisation bleue et jaune, le rapport de dilution est très faible, inférieur aux valeurs de références. Cependant, ce fonctionnement est éprouvé depuis longtemps, aucun problème lié à un rinçage insuffisant n'ayant été constaté, ce rapport de dilution est conservé par l'entreprise.

## II.2.4 Réalisation du bilan de pollution

### II.2.4.1 Concentration des bains de traitement

La pollution induite par la chaîne de traitement provient des eaux usées des rinçages du fait du phénomène d'entraînement comme nous l'avons déjà vu. Il convient de préciser que les bains de pré-traitement, traitement et finitions ne sont jamais vidangés dans la station d'épuration interne, mais envoyés en centre de traitement agréé lors de leurs vidanges.

La concentration en divers composants spécifiques des bains de traitement évolue au cours du temps, soit parce que les bains se chargent en polluants (il convient alors de procéder à leur vidange et les solutions résultantes étant alors traitées en centres spécialisés), soit parce que leurs composants actifs sont déposés sur les pièces (il convient alors de les recharger avec une solution mère). Les bains vidangés régulièrement sont répertoriés dans le tableau 43. Les autres bains ne sont jamais vidangés.

**Tableau 43. Les bains vidangés régulièrement**

Bains vidangés	Fréquence de vidange	Paramètre mesuré
Dégraissage chimique (postes n°16-17)	Une fois tous les 2 ans	DCO
Décapage (postes n° 26,27 et 28)	Une fois tous les 2 ans	Fer et Zinc
Dégraissage électrolytique (poste n°29)	Une fois tous les 2 ans	DCO
Dépassivation (poste n°34)	Une fois par an	Fer et Zinc
Activation nitrique (poste n°15)	Une fois par semaine	Zinc
Fixateur jaune (poste n°8)	Une fois toutes les 2 semaines	chrome

Des analyses chimiques ont été effectuées sur les différents bains de traitement. Pour les bains vidangés régulièrement, ces analyses ont été réalisées pour les bains neufs et avant leur vidange. Les résultats sont présentés dans le tableau 44.

Les éléments analysés choisis pour la réalisation de ce bilan de pollution sont les suivants :

- La DCO : ce paramètre a été choisi du fait de la présence d'huile, de graisse sur la surface des pièces avant traitement. Nous n'avons pas pu mesurer cet indicateur pour le bain de

conditionneur d'oxyde (poste 20), celui-ci contenant du permanganate de potassium, oxydant puissant qui dégrade une partie des molécules oxydables (la DCO mesurée à l'aide du bichromate de potassium en milieu acide est donc largement sous évaluée).

- Les métaux analysés par ICP sont ceux susceptibles d'être rencontrés sur cette chaîne :
  - le fer provenant principalement du décapage des pièces en acier.
  - le zinc et le chrome provenant des bains de zingage et de chromage mais également du dézingage des accroches des pièces qui a lieu à chaque cycle de traitement et dans le cas rare du dézingage d'une pièce dont le traitement doit être repris à cause d'un défaut du revêtement initial. Par ailleurs, le chrome VI ayant été supprimé des bains de chromage, nous n'avons pas fait d'analyse spécifique pour ce paramètre.
  - le cuivre : ce paramètre a été analysé pour le bain de décapage car des fils de cuivre sont utilisés afin d'améliorer l'accroche de certaines pièces. Les résultats montrent que les concentrations de cet élément sont faibles (dans le bain de décapage, les valeurs mesurées sont inférieures à la valeur limite d'émission réglementaire de 2 mg/L de cuivre dans les rejets) et ne constitue donc pas un paramètre de pollution important sur cette chaîne.

Nous n'avons pas analysé les contre-ions (anions) pour réaliser ce bilan de pollution, mais seulement les éléments ou molécules actifs entrant dans le fonctionnement de la chaîne de production. Il est évident qu'il faudrait prendre en compte les anions pour réaliser un bilan de pollution exhaustif.

**Tableau 44. Concentration des bains de traitement**

N° poste	Bains de traitement	Bains neufs (mg/L)				Bains jamais vidangés (mg/L)				Bains usés (avant vidange) (mg/L)			
		DCO	Fe	Zn	Cr <sub>tot</sub>	DCO	Fe	Zn	Cr <sub>tot</sub>	DCO	Fe	Zn	Cr <sub>tot</sub>
16	Dégraissage chimique	21000	0	0	0					39600	10	5600	28
26	Décapage 26	25000	0	0	0					25000	40000	85000	20
27	Décapage 28	30000	0	0	0					30000	40000	85000	37
29	Dégraissage électrolytique	35000	0	0	-					45000	428	293	-
34	Dépassivation	7150	0	0	-					7150	1170	780	-
36,37,38	Zingage 36					61000	5	34000	-				
39,40,41	Zingage 39					51500	10	33500	-				
15	Activation nitrique	46	2	39	-					46	2	430	-
14	Chromatation bleue					800	-	2600	1150				
12	Chromatation jaune					3200	-	5930	3150				
8	Fixateur jaune	39360			14,85					39360			14,85

## II.2.4.2 Destination des effluents

Pour cette chaîne, il existe trois réseaux différents selon la nature chimique des bains de traitement, véhiculant les eaux usées issues des rinçages vers la station d'épuration :

- Destination : réseau acide/chrome,
- Destination : réseau base/cyanure,
- Destination : réseau de précipitation.

Nous avons regroupé dans le tableau 45 la destination des effluents des rinçages des différents bains de traitement.

**Tableau 45. Répartition des réseaux**

<b>Rinçage associé aux bains de traitement</b>	<b>Réseaux</b>
Chromatation bleue Chromatation jaune activation	réseau acide/chrome
Dégraissage électrolytique	réseau base/cyanure
Dégraissage chimique Décapage 26 Décapage 28 Dépassivation Zingage 36 Zingage 39	réseau de précipitation

Le bilan de pollution a été effectué pour l'ensemble des essais présentés dans le paragraphe 'validation de la méthode des classes d'entraînement'. Afin d'estimer l'influence du stade de vie de ces bains de traitement, deux bilans de pollution sont réalisés :

- le premier avec les rinçages associés aux bains neufs pour les bains vidangés et aux bains jamais vidangés,
- le second avec les rinçages associés aux bains de traitement en fin de vie et aux bains jamais vidangés.

Les flux de polluants ont été calculés à l'aide de l'équation 28 (§ I.4.3 de cette présente partie). Ces flux dépendant directement de l'entraînement, nous avons calculé trois bilans de pollution différents : minimum, maximum, moyen comme nous l'avons fait pour le volume entraîné.

### II.2.4.3 Résultats

A partir des valeurs d'entraînement, il est aisé de calculer les flux de pollution en utilisant les résultats d'analyse et les équations 28 et 29. Les résultats pour les rinçages des baigns neufs sont représentés dans le tableau 46, ceux concernant les rinçages des baigns usés dans le tableau 47.

**Tableau 46. Résultats du bilan de pollution de la chaîne lorsque les baigns régulièrement vidangés sont neufs**

Réseau acide/chrome	Flux entraîné hors des baigns de traitement en g/h				Débits des rinçages (L/h)	Concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Chromatation bleue	3,20	0,00	10,41	4,60	150				
Chromatation jaune	12,81	0,00	23,74	12,61	150				
<b>Somme</b>	<b>16,01</b>	<b>0,00</b>	<b>34,15</b>	<b>17,21</b>	<b>300</b>	<b>53</b>	<b>0</b>	<b>114</b>	<b>57</b>

Réseau base/cyanure	flux en g/h				débits (L/h)	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Conditionneur d'oxyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0				
Dégraissage électrolytique	175,50	2,15	1,47	0,00	100				
<b>Somme</b>	<b>175,50</b>	<b>2,15</b>	<b>1,47</b>	<b>0,00</b>	<b>100</b>	<b>1755</b>	<b>21</b>	<b>15</b>	<b>0</b>

Réseau précipitation	flux en g/h				débits (L/h)	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Dégraissage chimique	73,48	0,04	0,00	0,00	225				
Décapage 26	51,93	0,00	0,00	0,00	250				
Décapage 28	124,62	0,00	0,00	0,00	75				
Dépassivation	46,04	0,00	0,00	0,00	150				
Zingage 36	128,15	0,01	71,43	0,00					
Zingage 39	108,19	0,02	70,38	0,00					
<b>Somme</b>	<b>532,41</b>	<b>0,07</b>	<b>141,80</b>	<b>0,00</b>	<b>700</b>	<b>761</b>	<b>0</b>	<b>203</b>	<b>0</b>

**Tableau 47. Résultats du bilan de pollution de la chaîne lorsque les bains régulièrement vidangés sont usés**

Réseau acide/chrome	Flux entraîné hors des bains de traitement en g/h				débits des rinçages (L/h)	Concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Chromatation bleue	3,2	0,0	10,4	4,6	150,00				
Chromatation jaune	12,8	0,0	23,7	12,6	150,00				
<b>Somme</b>	<b>16,0</b>	<b>0,0</b>	<b>34,1</b>	<b>17,2</b>	<b>300,00</b>	<b>53</b>	<b>0</b>	<b>114</b>	<b>57</b>

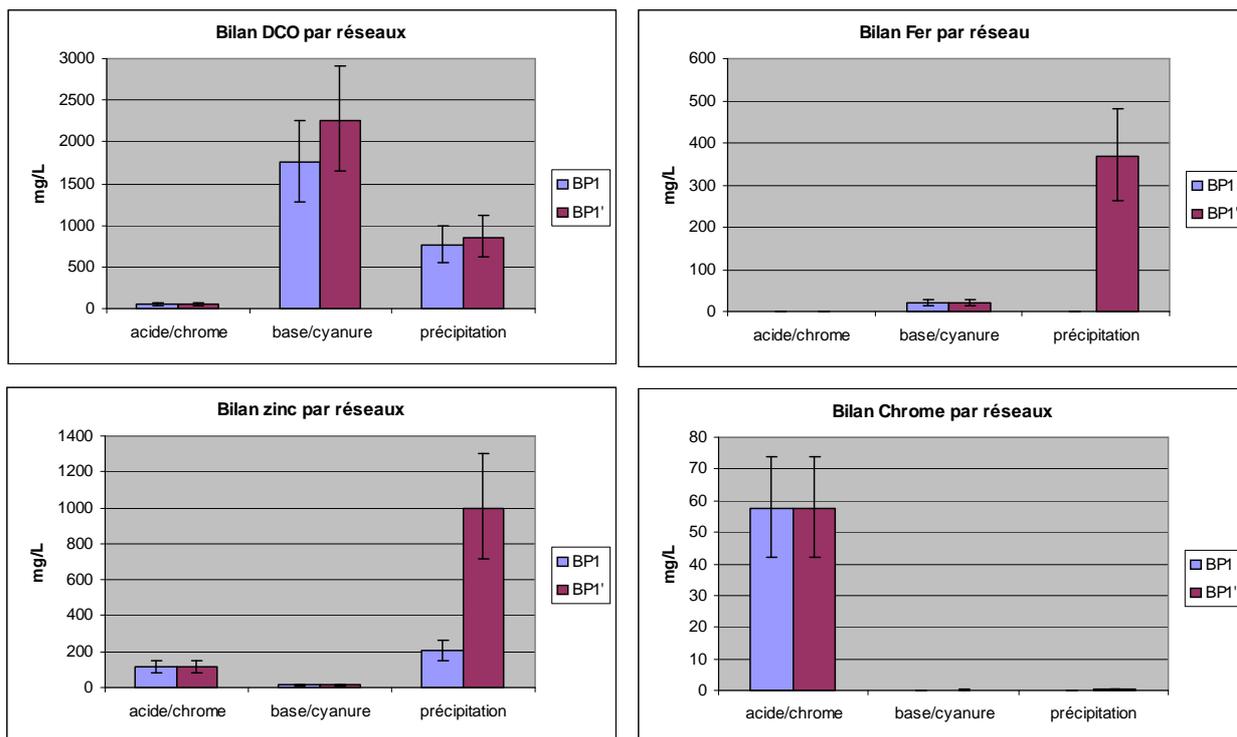
  

Réseau base/cyanure	flux en g/h				débits des rinçages (L/h)	Concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Conditionneur d'oxyde	0,0	0,0	0,0	0,0	0				
Dégraissage électrolytique	225,6	2,1	1,5	0,0	100				
<b>Somme</b>	<b>225,6</b>	<b>2,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,0</b>	<b>100,00</b>	<b>2256</b>	<b>21</b>	<b>15</b>	<b>0</b>

Réseau précipitation	flux en g/h				débits des rinçages (L/h)	Concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Dégraissage chimique	138,6	0,0	19,6	0,1	225				
Décapage 26	51,9	83,1	176,6	0,0	250				
Décapage 28	124,6	166,2	353,1	0,2					
Dépassivation	46,0	7,5	5,0	0,0	75				
Zingage 36	128,1	0,0	71,4	0,0	150				
Zingage 39	108,2	0,0	70,4	0,0					
<b>Somme</b>	<b>597,5</b>	<b>256,9</b>	<b>696,1</b>	<b>0,3</b>	<b>700,00</b>	<b>854</b>	<b>367</b>	<b>994</b>	<b>0</b>

La figure 58 présente les résultats pour la DCO et les métaux (Fe, Zn et Cr) respectivement pour les effluents issus des bains neufs et pour les bains avant vidange.



**Figure 58. Bilan de pollution par réseaux pour des bains neufs (BP1) et bains usés (BP1')**

A la lecture de ces graphiques, nous constatons que :

- La DCO est présente pour l'ensemble des réseaux, à des concentrations élevées pour les réseaux bases/cyanures et précipitation, à la fois pour les bains neufs et usés. La DCO, lorsque les bains viennent d'être montés, provient des différents réactifs industriels utilisés (tels que les mouillants, brillanters et autres additifs...). L'augmentation dans le temps des rejets en DCO est due aux bains de dégraissage (alcalin et électrolytique) qui se chargent en huiles et en graisses au fur et à mesure du passage des pièces à traiter.
- En ce qui concerne le zinc, lorsque les bains sont usés, la plus grande partie des rejets de  $Zn^{2+}$  provient non pas des bains de zingages (dont la participation au bilan de pollution est représentée par des rejets dans le réseau de précipitation lorsque les bains sont neufs) mais des bains de décapage.
- Pour le fer : ce composé n'est présent que dans le bilan de pollution pour des bains usés. En effet, il s'agit d'un élément indésirable qui est présent sur la chaîne par suite du décapage des pièces.

- Le chrome n'est présent que dans les bains de chromatation qui ne sont jamais vidangés et dont les concentrations sont maintenues constantes. Ainsi le bilan en chrome n'évolue pas entre les deux bilans de pollution. Ce composé n'est présent à des concentrations importantes que dans le réseau acide/chrome.

## II.2.5 Réalisation du bilan eau

### II.2.5.1 Bilan eau sur la durée des essais

Le calcul de la consommation spécifique de la chaîne de traitement est réalisé en utilisant l'équation 32 sur la durée choisie. En l'occurrence, cette durée correspond à la durée totale des différents essais.

Equation 32.

$$X_{\text{eau}} = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i r_i (V_i \times F_i + Q_i \times W_i) + V_{\text{reg}} \times x_i) + A}{S} \times \frac{1000}{n_{\text{fdr}}}$$

Avec :

X<sub>eau</sub> : quantité d'eau rejetée en L/m<sup>2</sup>/fdr

F est le nombre de vidanges

V est le volume des bains en m<sup>3</sup>

Q est le débit en m<sup>3</sup>/h

W est la durée de fonctionnement en h

V<sub>reg</sub> est le volume de régénération de la résine en m<sup>3</sup>

i est le numéro du bain

S : la surface traitée en m<sup>2</sup>

A est la quantité d'eau rejetée par les postes annexes en m<sup>3</sup>/an. (Les éluats, rinçages et purges des systèmes de recyclage, de régénération et de traitement spécifique des effluents, les eaux de lavage des sols et les rejets de procédés de traitement des effluents atmosphériques)

n<sub>fdr</sub> est le nombre de fonctions de rinçage

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

Les bains de rinçage des bains de préparation (dégraissages chimiques et décapages) sont alimentés en eau recyclée (eau de sortie de station d'épuration) ; ils ne sont donc pas pris en compte dans le calcul du bilan eau.

Le tableau 48 résume les différentes valeurs utilisées pour calculer le bilan eau.

**Tableau 48. Valeurs utilisées pour la réalisation du bilan eau pendant les essais**

	Fonctions de rinçage (Rinçages courants)				Bains vidangés	
	3	5	6a	6b	Poste 15	Poste 5
<b>F</b>	-	-	-	-	-	-
<b>V (L)</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Q (m<sup>2</sup>/h)</b>	100	75	150	150	150	-
<b>W (h)</b>	18	18	18	18	18	-
<b>V<sub>reg</sub></b>	0	0	0	0	0	0
<b>a</b>	1	1	1	1	1	1
<b>r</b>	1	1	1	1	1	1
<b>x</b>	1	1	1	1	1	1
<b>A</b>	0					
<b>S (m<sup>2</sup>)</b>	566 m <sup>2</sup>					
<b>W (h)</b>	18 h					
<b>n<sub>fdr</sub></b>	6					

\* pendant la période d'étude, la chaîne fonctionnait en moyenne 60 heures par semaine.

Les autres bains sont vidangés au maximum une fois par an : le volume concerné est donc négligeable. De plus, sur la chaîne étudiée, il n'y a pas de résines ni de consommations d'eau annexes (A=0).

La surface traitée pendant ce temps est de : 566 m<sup>2</sup> en 18h.

La chaîne a consommé **3,56 L/m<sup>2</sup>/fdr** durant l'ensemble des essais.

## II.2.5.2 Bilan eau pour une année

Un bilan eau sur une durée de 18 heures n'est pas représentatif de la réalité, en effet l'inspection des installations classées demande aux industriels une valeur moyennée sur une année. Afin de vérifier la représentativité de la valeur précédente du bilan eau sur une durée limitée, nous avons calculé ce dernier sur une année à partir des données fournies par l'industriel pour la chaîne de production correspondante. Les débits, volumes, fréquences de vidanges ainsi que la durée de fonctionnement sont indiquées sur la feuille de chaîne.

**Tableau 49. Valeurs utilisées pour la réalisation du bilan eau pendant les essais**

N°poste	Fonctions de rinçage (Rinçages courants)					Bains vidangés					
	30/31	35	32/33	13	9	16/17	26	27/28	29	15	5
<b>F</b>	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	1	45	22,5
<b>V (L)</b>	-	-	-	-	-	3400	2000	3400	1700	1700	1700
<b>Q (L/h)</b>	100	75	150	150	150	-	-	-	-	-	-
<b>W (h)</b>	3600	3600	3600	3600	3600	-	-	-	-	-	-
<b>V<sub>reg</sub></b>	-	-	-	-	-						
<b>a</b>	1	1	1	1	1						
<b>r</b>	1	1	1	1	1						
<b>x</b>	1	1	1	1	1						
<b>A</b>	0										
<b>S (m<sup>2</sup>)</b>	51489										
<b>W (h)</b>	3600										
<b>n<sub>fdr</sub></b>	6										

La chaîne consomme donc en moyenne 7,7 L/m<sup>2</sup>/fdr. Cette valeur est nettement supérieure à la précédente (3,56 L/m<sup>2</sup>/fdr), cette différence peut être attribuée entre autre aux données fournies : (i) le temps de travail est le temps maximum de fonctionnement de la chaîne et non le temps travaillé (volume de commande moindre, opérateur absent, ...), (ii) la surface traitée a été estimée en fonction du nombre de portants passés sur la chaîne avec une moyenne de 3m<sup>2</sup> par portant, valeur plus faible que la réalité lors des essais réalisés. En considérant en première approche que la surface traitée par portant est plus proche de 3,5 m<sup>2</sup> que de 3m<sup>2</sup>, que la durée travaillée est plus proche de 3000 heures que de 3600 heures par an, cela conduit à un bilan eau voisin de 5 L/m<sup>2</sup>/fdr valeur plus proche de celle trouvée précédemment.

Dans les deux cas, la consommation spécifique en eau de cette chaîne est donc inférieure à la limite réglementaire de 8L/m<sup>2</sup>/fdr.

→ Grâce à la réutilisation de l'eau en sortie de la station de dépollution pour les rinçages les moins critiques (rinçages des étapes de préparation de la surface), cette chaîne consomme moins d'eau que ce qu'elle est autorisée à consommer.

## II.3 Modification de la chaîne : prolongement des temps d'égouttage

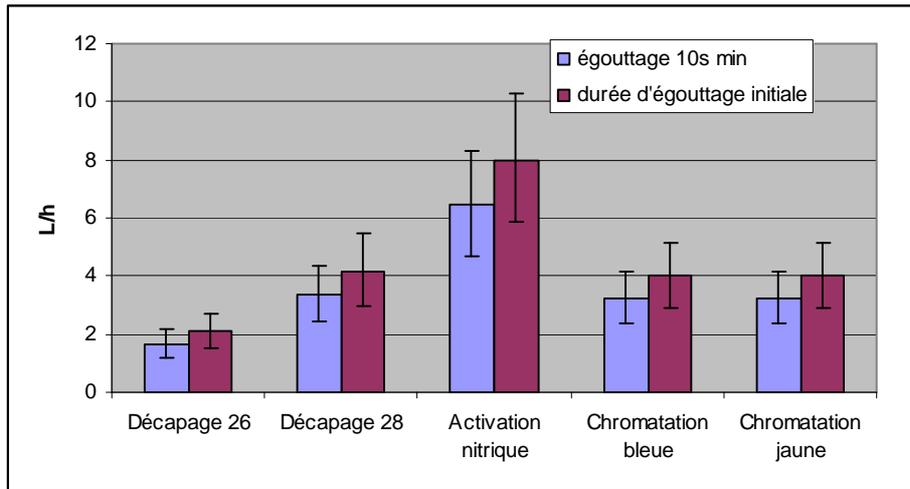
Nous avons déjà montré (partie 2) que la durée d'égouttage optimale était de 10 secondes. Que deviennent les bilans eau et de pollution si toutes les durées d'égouttage au-dessus des différents bains et inférieures à cette valeur sont fixées à cette durée optimale ? Les résultats issus de l'augmentation de la durée d'égouttage n'ont pu être validés du fait que la chaîne de traitement de surface était en production industrielle, ses paramètres de fonctionnement ne pouvaient donc pas être modifiés. Le tableau 50 rappelle les durées d'égouttage au dessus des différents bains.

**Tableau 50. Augmentation des durées d'égouttage au-dessus des différents bains**

bain de traitement	temps d'égouttage réel	temps d'égouttage modifié
Dégraissage chimique	10	10
Décapage 26	8	10
Décapage 28	8	10
Dégraissage électrolytique	13	13
Dépassivation	10	10
Zingage 36	12	12
Zingage 39	12	12
Activation nitrique	8	10
Chromatation bleue	8	10
chromatation jaune	8	10

### II.3.1 Impacts sur l'entraînement

Les nouvelles valeurs d'entraînement liées à l'augmentation de la durée de l'égouttage, sont calculées de la même manière que précédemment (partie 3, § 2.2), elles sont représentées sur la figure 59.



**Figure 59. Variation de l'entraînement, en L/h, pour une augmentation des temps d'égouttage à 10 secondes minimum**

Nous constatons à l'examen des résultats de la figure 59 que l'entraînement est diminué de pratiquement 20% pour les bains au-dessus desquels l'égouttage est passé de 8 à 10 secondes.

## II.3.2 Impacts sur les rinçages

La diminution de l'entraînement permet de réduire les débits dans les rinçages, en conservant les rapports de dilution initiaux. Seuls les débits des fonctions de rinçage associées aux bains de décapage et de chromatation peuvent donc être modifiés par cette augmentation des temps d'égouttage. Le bain d'activation nitrique n'est pas suivi d'un rinçage : il permet simplement de préparer la surface de la pièce pour la chromatation.

### II.3.2.1 Quantification du nouveau débit de la fonction de rinçage associée aux bains de décapage

Le calcul des nouveaux débits pour les rinçages cascades à deux cuves se fait selon l'équation 33, dérivée des équations de calcul des rapports de dilution :

Equation 33. 
$$Q_{10s} = \sqrt{Rd} * e_{10s}$$

Avec :  $Q_{10s}$  : le débit associé à une durée d'égouttage de 10 secondes (L/h)

$e_{10s}$  : l'entraînement moyen pour 10 secondes d'égouttage. (L/h)

Le rapport de dilution de la fonction de rinçage associée aux bains de décapage était de 1600 pour un débit de 250 L/h avant modification. Ainsi, avec cette légère augmentation de la durée d'égouttage (qui permet le passage de l'entraînement de 6,23 L/h à 5,01 L/h), il est possible de réduire le débit à 200 L/h tout en conservant le même rapport de dilution et donc la même qualité de rinçage.

### II.3.2.2 Quantification du nouveau débit des fonctions de rinçage courant associées aux bains de chromation

Le calcul des nouveaux débits pour le rinçage courant se fait selon l'équation 34, dérivée des équations de calcul des rapports de dilution :

Equation 34. 
$$Q_{10s} = Rd * e_{10s}$$

Le débit de ces fonctions de rinçage passe donc de 150 L/h à 120 L/h pour une même qualité de rinçage (passage de l'entraînement de 8 à 6,44 L/h).

### II.3.3 Impacts sur le bilan de pollution

Les débits rejetés dans les différents réseaux figurent dans le tableau 51 pour les durées d'égouttage initiale (BP1) et modifiée (BP2). Nous constatons une diminution du débit rejeté de 20% dans le réseau acide/chrome, de 7% sur le réseau précipitation.

**Tableau 51. Modification des débits rejetés dans les différents réseaux**

Réseaux	Débits rejetés en L/h	
	BP 1	BP 2
acide/chrome	300	240
base/décyanuration	100	100
précipitation	700	650

Nous avons appliqué la même méthodologie que précédemment pour obtenir les nouveaux bilans de pollution. Les résultats sont indiqués dans les tableaux 52 et 53.

**Tableau 52. Résultats du bilan de pollution de la chaîne avec une durée d'égouttage de 10 secondes minimum et les bains neufs**

Réseau acide/chrome	flux entraîné en g/h				débits des rinçages (L/h)	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Chromatation bleue	2,6	0,0	8,4	3,7	120,00				
Chromatation jaune	10,3	0,0	19,1	10,1	120,00				
<b>Somme</b>	<b>12,9</b>	<b>0,0</b>	<b>27,5</b>	<b>13,8</b>	<b>240,00</b>	<b>54</b>	<b>0</b>	<b>114</b>	<b>58</b>
Réseau base/cyanure	flux en mg/h				débits des rinçages (L/h)	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Conditionneur d'oxyde	0,0	0,0	0,0	0,0	0				
Dégraissage électrolytique	175,5	2,1	1,5	0,0	100				
<b>Somme</b>	<b>175,5</b>	<b>2,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,0</b>	<b>100,00</b>	<b>1755</b>	<b>21</b>	<b>15</b>	<b>0</b>
Réseau précipitation	flux en mg/h				débits des rinçages (L/h)	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO (mg/L)	Fe	Zn	Crtot
Dégraissage chimique	73,5	0,0	0,0	0,0	225				
Décapage 26	41,7	0,0	0,0	0,0	200				
Décapage 28	99,9	0,0	0,0	0,0					
Dépassivation	46,1	0,0	0,0	0,0	75				
Zingage 36	127,6	0,0	71,4	0,0	150				
Zingage 39	107,9	0,0	70,4	0,0					
<b>Somme</b>	<b>496,6</b>	<b>0,1</b>	<b>141,8</b>	<b>0,0</b>	<b>650,00</b>	<b>764</b>	<b>0</b>	<b>218</b>	<b>0</b>

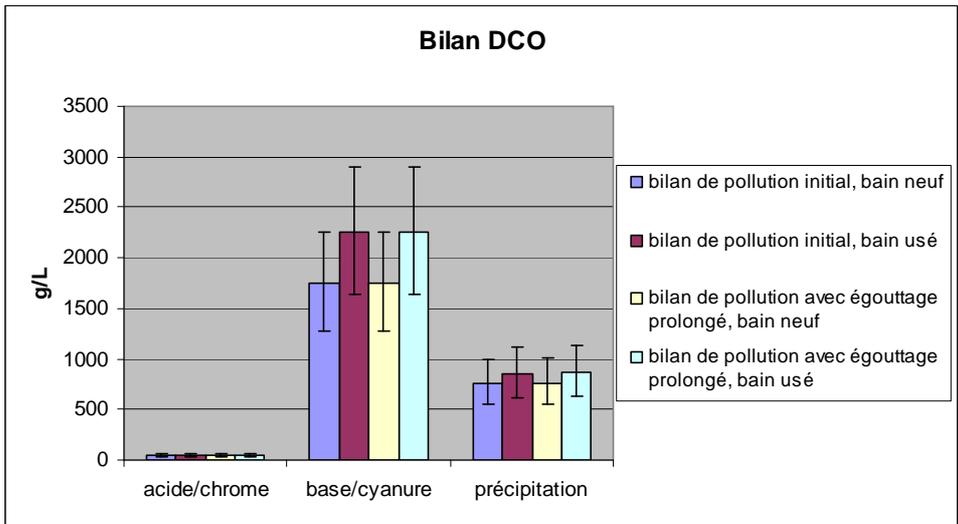
**Tableau 53. Résultats du bilan de pollution de la chaîne avec une durée d'égouttage de 10 secondes minimum et les bains usés**

Réseau acide/chrome	flux entraîné en g/h				débits	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO	Fe	Zn	Crtot
Chromatation bleue	2,6	0,0	8,4	3,7	120,00				
Chromatation jaune	10,3	0,0	19,1	10,1	120,00				
<b>Somme</b>	<b>12,9</b>	<b>0,0</b>	<b>27,5</b>	<b>13,8</b>	<b>240,00</b>	<b>54</b>	<b>0</b>	<b>114</b>	<b>58</b>
Réseau base/cyanure									
Réseau base/cyanure	flux entraîné en g/h				débits	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO	Fe	Zn	Crtot
Conditionneur d'oxyde	0,0	0,0	0,0	0,0	0				
Dégraissage électrolytique	225,6	2,1	1,5	0,0	100				
<b>Somme</b>	<b>225,6</b>	<b>2,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,0</b>	<b>100,00</b>	<b>2256</b>	<b>21</b>	<b>15</b>	<b>0</b>
Réseau précipitation									
Réseau précipitation	flux entraîné en g/h				débits	concentration des effluents (mg/L)			
	DCO	Fe	Zn	Crtot		DCO	Fe	Zn	Crtot
Dégraissage chimique	138,6	0,0	19,6	0,1	225				
Décapage 26	41,7	66,8	142,0	0,0	200				
Décapage 28	99,9	133,7	284,0	0,1					
Dépassivation	46,1	7,5	5,0	0,0	75				
Zingage 36	127,6	0,0	71,4	0,0	150				
Zingage 39	107,9	0,0	70,4	0,0					
<b>Somme</b>	<b>561,7</b>	<b>208,1</b>	<b>592,4</b>	<b>0,3</b>	<b>650,00</b>	<b>864</b>	<b>320</b>	<b>911</b>	<b>0</b>

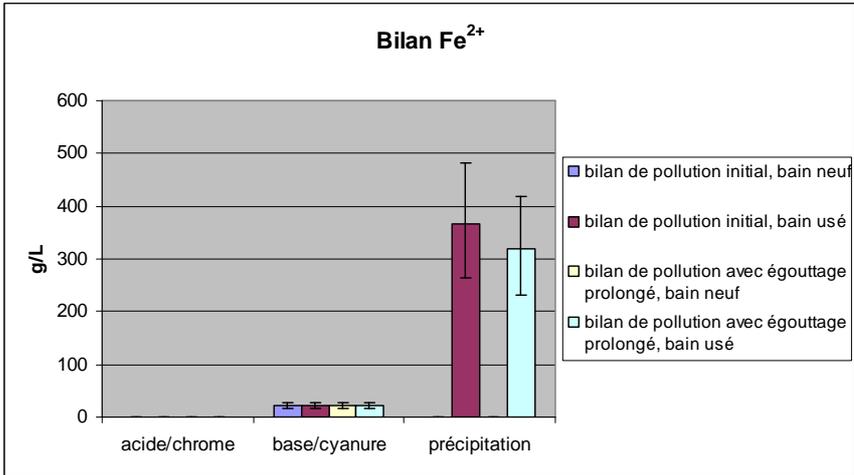
L'impact d'une augmentation du temps d'égouttage sur le bilan de pollution est présenté sur les figures 60 à 63. Afin de comparer les différents bilans de pollution, chaque graphique présente les résultats d'un indicateur de pollution.

Pour chaque indicateur, sont présentés :

- le bilan de pollution initial, bain neuf,
- le bilan de pollution initial, bain usé,
- le bilan de pollution avec égouttage min 10 s, bain neuf,
- le bilan de pollution avec égouttage min 10 s, bain usé.



**Figure 60. Bilan DCO**



**Figure 61. Bilan Fe<sup>2+</sup>**

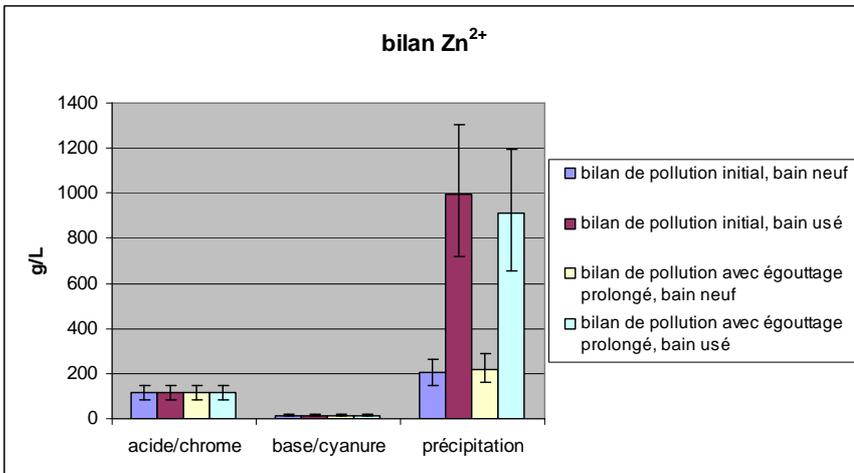


Figure 62. Bilan Zn<sup>2+</sup>

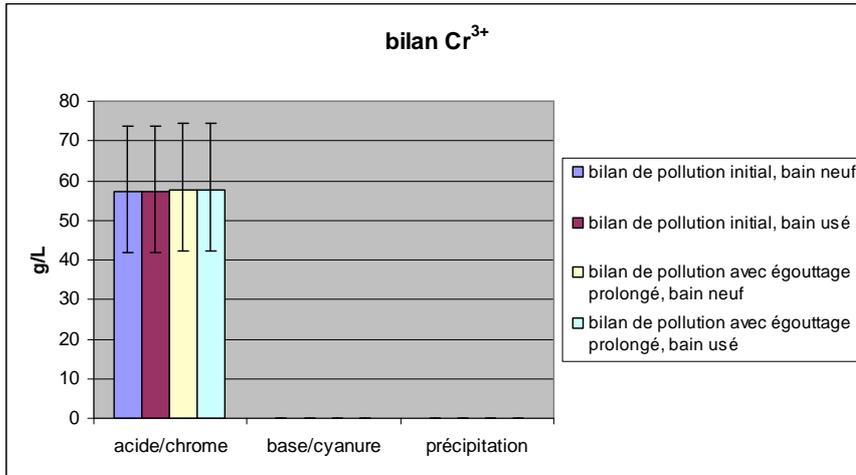


Figure 63. Bilan Cr<sup>3+</sup>

Ces résultats sont récapitulés dans le tableau 54.

Tableau 54. Concentration (en mg/L) et débit des rejets dans les différents réseaux, pour les bilans de pollution présentés et impact de l'augmentation du temps d'égouttage sur les concentrations.

Elément	Durée d'égouttage Réseau	Initiale		10 s minimum		Evolution entre BP1 et BP2*	Evolution entre BP1' et BP2'***
		BP1 (bains neufs)	BP1' (bains usés)	BP2 (bains neufs)	BP2' (bains usés)		
DCO	Acide	53	53	53	53	-	-
	Base	1755	2256	1755	2256	-	-
	précipitation	761	854	766	866	+0,6%	+1,4%
Fer	Acide	0	0	0	0	-	-
	Base	21	21	21	21	-	-
	précipitation	0	367	0	320	-	-12,8%
Zinc	Acide	114	114	114	114	-	-
	Base	15	15	15	15	-	-
	précipitation	203	994	218	911	+7,4	-8,4
Chrome	Acide	57	57	57	57	-	-
	Base	0	0	0	0	-	-
	précipitation	0	0	0	0	-	-
<b>Débites rejetés (L/h)</b>							
	Acide	300		240			
	Base	100		100			
	précipitation	700		650			

$$* \left( \frac{BP_2 - BP_1}{BP_1} \right)$$

$$** \left( \frac{BP_2' - BP_1'}{BP_1} \right)$$

Le bilan de pollution du réseau base/cyanure ne varie pas avec l'augmentation du temps d'égouttage : en effet seul le bain de dégraissage électrolytique y est relié et celui-ci n'a pas été modifié

A la lecture de ces résultats, nous constatons :

- DCO : aucun changement notable dans les trois réseaux
- Fer : pas de changement dans les réseaux acide et basique, par contre légère diminution dans le réseau précipitation (13%). L'augmentation du temps d'égouttage permet de réduire la concentration en fer des effluent en direction de la précipitation : le principal bain contributeur étant le bain de décapage, l'augmentation de durée d'égouttage de 2 secondes pour ce bain permet de diminuer la concentration des effluents de ce réseau.
- Zinc : pas de changement pour les réseaux acides et basiques. Pour les effluents en direction de la précipitation, lorsque les bains sont neufs, une légère augmentation (7,5%) de la concentration en zinc de cet effluent est constaté : le débit des effluents est diminué pour une même quantité de zinc rejeté puisque celui-ci provient des bains de zincage acide dont la concentration ainsi que l'égouttage ne sont pas modifiés. Pour les bains usés, une diminution de la concentration des effluents en zinc (de 8,3%) est constatée : elle est liée à la diminution des entraînements hors des bains de décapage.
- Chrome : les concentrations de l'effluent acide/chrome ne varient pas malgré l'augmentation de la durée d'égouttage et la diminution de l'entraînement : c'est le volume total des effluents qui est diminué.

Il convient de noter que, si l'augmentation de la durée d'égouttage a un effet positif sur le bilan de pollution et le bilan eau, par contre son effet est négatif en ce qui concerne la production puisque la durée des opérations de traitement se trouve augmentée. Cependant, dans le cas de la chaîne étudiée, trois robots permettent le déplacement des portants d'un bain à l'autre. Le temps de cycle, de 6 minutes, est défini par le robot au temps de cycle le plus long, c'est-à-dire le robot 3 [PIPSI, 2006]. Les durées d'égouttage augmentées sont gérées par les robots 1 et 2 et n'influencent donc pas le temps de cycle global.

### II.3.4 Impacts sur le bilan eau

L'impact de cette modification sur le bilan eau est faible puisque le rinçage associé au décapage est alimenté en eau recyclé et ne participe donc pas au bilan eau. La nouvelle valeur

du bilan eau, qui prend en compte la diminution des débits dans les rinçages associés aux baigns de chromatation, est de : 3,24 L/m<sup>2</sup>/fdr.

Sur l'année, le bilan de pollution selon les données fournies par l'industriel concernant la surface traitée et le temps travaillé, passe de 7,7 à 7 L/m<sup>2</sup>/fdr soit une diminution de l'ordre de 9 % en augmentant les durées d'égouttage à 10 secondes.

## **II.4 Conclusion**

La méthodologie de minimisation de la pollution émise par une chaîne de traitement de surface proposée ici permet d'estimer de façon rapide les flux de pollution sur une chaîne de traitement de surface, de connaître les impacts de modifications dans la gestion d'une chaîne sur les flux de pollution.

Cette méthode présente plusieurs apports pour l'industrie du traitement de surface : elle permet d'ajuster de manière plus précise les fonctions de rinçage, de déterminer les flux de polluants en direction de la station de dépollution.

La précision des résultats devrait être améliorée notamment par la réalisation d'autres mesures concernant la tension de surface. En effet, nos résultats reposent sur des expériences réalisées en laboratoire à une échelle différente de celle rencontrée dans l'industrie ce qui peut influencer les résultats.

L'ensemble de cette méthode peut être utilisée dans le cadre d'une réflexion sur l'utilisation de technologies propres telles que l'électrolyse, l'ultrafiltration, l'électrodialyse..., permettant soit de travailler en circuit fermé, soit de réduire encore d'avantage les pertes en produits. En effet, la méthode permet de connaître les flux de pollution et ainsi de faciliter le choix et le dimensionnement de procédés tel que une électrolyse, ultrafiltration, électrodialyse, évaporation sous vide, un recyclage sur résine échangeuse d'ion.

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Actuellement, les réglementations environnementales impliquent des changements fondamentaux dans les modes de gestion et de production. Elles incitent fortement les industriels à utiliser des techniques de prévention de la pollution à la source. L'industrie du traitement de surface par voie aqueuse présente des enjeux environnementaux particulièrement importants notamment en termes de pollution aqueuse.

Nous avons proposé dans ce mémoire une méthodologie de minimisation de la pollution appliquée à l'industrie du traitement de surface. Elle prend en compte à la fois la performance des outils de production et l'utilisation de stratégies de prévention de la pollution. Elle est définie et élaborée spécifiquement pour l'industrie du traitement de surface et a pour objectif de proposer des améliorations ne nécessitant pas d'investissements importants.

La méthode est basée sur des études bibliographique et expérimentale qui ont permis d'élaborer quatre modèles principaux :

- **Un modèle d'entraînement** dont l'objectif est de quantifier rapidement l'entraînement réel sur une chaîne de traitement de surface. Cet entraînement calculé constitue ensuite une des entrées des modèles suivants,
- **Un modèle de rinçage** qui permet d'évaluer la qualité des rinçages en quantifiant leur efficacité.
- **Un modèle de bilan de pollution** pour estimer les flux de pollution en sortie de chaîne de traitement,
- **Un modèle de bilan eau** pour la réalisation du bilan eau d'une chaîne de traitement afin de vérifier la conformité réglementaire en termes de consommation d'eau.

Ces modèles permettent de quantifier trois indicateurs, à savoir, l'efficacité des rinçages, le bilan de pollution et le bilan eau. Ces indicateurs sont employés afin d'évaluer le degré d'accomplissement des trois objectifs suivants:

- Un objectif de **qualité des rinçages**. C'est en effet une des étapes indispensables pour obtenir une bonne qualité de revêtement mais aussi pour éviter la pollution d'un bain de traitement par les bains précédents.
- Un objectif environnemental de **limitation des flux de pollution**, qui nécessite d'identifier les flux de polluants sur une chaîne de traitement de surface puis de proposer des modifications au niveau de la gestion de la chaîne permettant de les réduire. Il peut

s'agir de la mise en place de bonnes pratiques ainsi que de modifications mineures de la chaîne de traitement.

- Un objectif réglementaire concernant la **consommation d'eau**, qui consiste à vérifier la conformité réglementaire d'une chaîne de traitement de surface en terme de consommation d'eau (limité à 8L/m<sup>2</sup>/fdr d'après l'AM du 30 juin 2006) et faciliter la mise en conformité si besoin.

La méthodologie de minimisation de la pollution s'appuie sur l'étude de l'entraînement (passage de solution liquide d'un bain à un autre par l'intermédiaire des pièces traitées) pour aboutir notamment à une meilleure maîtrise de ce vecteur de pollution. En effet, la connaissance de l'entraînement est une étape indispensable pour l'utilisation des modèles de rinçage et du bilan de pollution, cette valeur constituant un des principaux paramètres des modèles précités.

Ainsi, une étude expérimentale sur l'entraînement a été menée avec deux objectifs complémentaires :

- **la quantification du volume entraîné** et de sa composition: pour quantifier la pollution produite par la chaîne et déterminer l'efficacité des différents rinçages,
- **la réduction de ce volume**, dont l'objectif est de proposer des leviers d'actions en vue de réduire l'entraînement.

En effet, la connaissance et la réduction de l'entraînement, grâce aux deux approches précédentes, permettent d'optimiser les rinçages et de limiter les apports de matières premières et la consommation d'eau.

Le volume et la composition de l'entraînement dépendent de nombreux paramètres. L'étude expérimentale a mis en évidence l'importance de certains d'entre eux qui ont été choisis pour l'une ou plusieurs des raisons ci-dessous :

- leur impact sur l'entraînement est important (forme des pièces, temps d'égouttage),
- peu de données sont disponibles dans la littérature malgré une influence probable sur l'entraînement (tension superficielle) et sur la concentration du film entraîné (durée et agitation des rinçages),
- leur impact potentiel est soumis à controverse (rugosité).

Ces études se basent sur une chaîne de traitement en production réelle. Dans les conditions de l'étude, l'influence de certains de ces paramètres sur l'entraînement ainsi que sur la concentration du film entraîné s'avère négligeable. Il s'agit de :

- la rugosité des pièces : dans l'atelier d'étude, la rugosité des pièces varie peu et n'a pas d'influence sur l'entraînement,
- la viscosité des solutions de traitement étudiées, relativement homogène sur la chaîne étudiée,
- la durée de rinçage : l'augmentation de la durée de rinçage n'améliore pas significativement la qualité du rinçage.

Les autres paramètres testés ont été intégrés à la méthode de minimisation de la pollution :

- Concernant la **géométrie des pièces traitées**, cinq classes d'entraînement ont été déterminées expérimentalement en fonction d'une typologie de pièces permettant d'estimer l'entraînement en fonction de la nature des pièces traitées. Les classes d'entraînement ont été déterminées pour un atelier de traitement de surface particulier et ne sauraient être généralisées aux ateliers de l'ensemble de la profession. Toutefois, cette démarche consistant en l'utilisation de classe d'entraînement pour la quantification de l'entraînement est extrapolable.
- Une courbe de **cinétique de l'égouttage** est proposée permettant l'estimation de la diminution d'entraînement en fonction du temps d'égouttage. Par exemple, l'allongement de la durée d'égouttage de 5 à 10 secondes permet d'abaisser l'entraînement de 54 %.
- Un classement des solutions de traitement en fonction de leur **tension superficielle** a pour objectif de montrer l'impact de ce paramètre sur l'entraînement. Trois niveaux de tension superficielle des bains de traitement ont été définis ; ils permettent d'estimer l'influence de ce paramètre sur l'entraînement
- En l'absence d'agitation, la dilution du film entraîné n'est pas complète. L'augmentation de la qualité des rinçages obtenus grâce à **l'agitation des rinçages** est également prise en compte.

Les trois premiers paramètres cités ci-dessus, intégrés au modèle d'entraînement, permettent l'estimation de l'entraînement et l'évaluation de l'impact d'actions de réduction sur l'entraînement. Le dernier paramètre est intégré dans le modèle de rinçage et montre l'importance de l'agitation pour éviter la contamination des bains de traitement entre eux.

La méthodologie de minimisation de la pollution, en reprenant l'ensemble des éléments cités, non seulement, améliore les performances environnementales de l'atelier de traitement de surface mais diminue également par effets induits les coûts de fonctionnement grâce à la réduction des consommations d'eau, de réactifs et d'effluents à traiter.

Malgré les atouts présentés par notre méthodologie, des perspectives d'améliorations pourraient être envisagées :

- Pour le cas particulier des rinçages par aspersion, une évaluation expérimentale de leur efficacité que ce soit au-dessus de bains chauds ou en rinçage à la suite du bain serait utile afin d'améliorer la précision des résultats. En effet, dans notre méthodologie, nous avons assimilé un rinçage par aspersion à un rinçage cascade double, et nous considérons qu'un rinçage par aspersion au-dessus d'un bain de traitement chaud permet de récupérer 50% du volume entraîné. Ces valeurs pourraient être pondérées en fonction des débits de rinçage et de la forme des pièces (existence ou non de cavités peu accessibles au nuage d'aspersion).
- Nous pouvons également nous poser la question de l'échelle d'étude : les résultats obtenus en laboratoire sont-ils réellement exportables sur la chaîne industrielle ?
- A ce jour, les différents modèles fonctionnent avec un tableur de type Excel©. Un outil plus facile d'accès et plus convivial pour parvenir à diffuser plus largement la méthodologie pourrait être développé.

L'intégration de cette méthodologie à une méthode plus globale de mise en place de technologie propre apporterait une importante plus-value à ce travail. Bien que la méthodologie proposée ait été développée avec pour objectif premier d'optimiser l'existant sans nécessiter d'investissements importants, elle peut également être utilisée en amont d'une réflexion concernant la mise en place de nouvelles technologies plus propres telles que résines échangeuses d'ions, électrolyse, micro, ultra ou nano filtration centrifugations... En effet, leur choix et leur dimensionnement dépendent des débits des effluents et de leur concentration. Par ailleurs, la méthodologie de minimisation de la pollution peut trouver toute sa place dans le cadre d'un management environnemental et d'une volonté d'amélioration continue.



# **BIBLIOGRAPHIE**

[ADEME, 1995] ADEME, Les technologies propres : un enjeu pour l'industrie et encore un défi, Paris : Ademe, 1998

[ADEME, 1995] ADEME, Plan Environnement Entreprise : guide opérationnel. Paris : Ademe, 1995, 340p.

[ADEME, 2009] ADEME, ACFCI, DIESE (Démarche Intégrée Environnement Sécurité Entreprise) Paris : Ademe, CD-ROM, 2009.

[ARIST, 2004] ARIST, Technologies propres et eau dans l'industrie, disponible sur le site [www.technologies-propres.com](http://www.technologies-propres.com), 2004, 24p.

[Arrêté, 1985] Arrêté ministériel du 26 septembre 1985 et du 30 juin 2006 relatifs aux ateliers de traitement de surface, J.O. du 16 novembre 1985

[Arrêté, 1998] Arrêté ministériel du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation

[Arrêté, 2006] arrêté ministériel du 30 juin 2006 relatif aux installations de traitement de surface soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées, J.O .n°205 du 5 septembre 2006

[BEZOU, 1997] Bezou E. ; Système de management environnemental : audit, certification et règlement Eco-audit ; Paris : AFNOR, 1997, 290p pp 41-64

[BOEGLIN, 1998] Boeglin J.C., Pollution industrielle de l'eau, stratégie et méthodologie, les Techniques de l'Ingénieur, 1998, 12p.

[BOEGLIN, 1999] Boeglin J.C., lutte contre la pollution de l'eau, inventaire des traitements, les Techniques de l'Ingénieur, 1999, 10p.

[BRANSON, 1998] Branson C. et Davis S. ; Environmental management systems : a guide for metal finishers ; NSF international, 1998, 104 p.

[BREF, 2006] EIPPCB Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, 2006, 544 p.

[BREUIL, 1985] Breuil J. N., Cahiers techniques de la direction de la prévention des pollutions n°18, traitement de surfaces et dépollution à la source, Agence de bassin Loire-Bretagne, 1985, 112p

[CARPP, 2002] Centre d'Activité Régionale pour la Production Propre Alternatives de prévention de la pollution dans le secteur du traitement de surfaces ; 158 p ; disponible sur <http://www.arc-cat.net>; 2002

[CETIM 1995] CETIM, traitement de surface – techniques de réduction des déchets – guide, édition du CETIM, 1995

[CETIM, 2005] RIBEYRON J. LORTHIOIS M. Informations réglementaires et pratiques relatives à des technologies mises en oeuvre en traitement de surface, Performances, Edition du Cetim, 2005, 22 p.

[CIKANKOWITZ, 2008] Cikankowitz A., Méthodologie d'évaluation des performances environnementales de techniques en vue de les comparer puis de les valider « Meilleures Techniques Disponibles », thèse sci : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2008, 377 p

[Circulaire, 2000] Circulaire du 10 janvier 2000 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement : industrie du traitement de surface (rubrique n°2565) code de l'environnement

[COOK et al., 1984] Cook, T. H., Cubbage, M. L., et Fister, L. M., Draining process solutions from sheets, baskets, pipes, threads and fins, Metal Finishing, p33-39, 1984

[CRITTENDEN, 1995] Crittenden B. et Kolaczowski S., Waste minimization, a practical guide, institution of chemical engineers, 1995 81p.

[DAOUD, 2009] Daoud W. ; Développement d'un système de management intégré de l'éco-conception des appareillages électriques de moyenne tension ; thèse sc ; 231p ; 2009

[DELVAUX, 1994] Delvaux A., Degrez M., Cahier sectoriel « technologies et environnement, traitements de surface, relations donneurs d'ordres – sous-traitants », Ministère de la Région Wallonne, Direction Générale des Technologies, de la Recherche et de l'Environnement, Namur, Belgique, 1994, 108p.

[DRIRE, 2009] Direction Régionale de l'industrie, de la Recherche et de l'Environnement site internet : [www.drire.gouv.fr](http://www.drire.gouv.fr), consulté en février 2009

[EAURMC, 2002] Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse et SITS, « Traitements de surface - Epuration des eaux », 2002, 288p.

[EPA, 2001] US Environmental Protection Agency, "Printed Wiring board surface finishes: cleaner technologies substitutes assessment", 2001, 475p

[EROL, 2005] Erol P., Thöming J., Eco-design of reuse and recycling networks by multi-objective optimization,, Journal of Cleaner Production, volume 13, 2005, 12p, pp 1492-1503.

[EROL, 2006] Erol P., Thöming J., Eco-optimization of pre-treatment processes in metal finishing, Computers and Chemicals Engineering, volume 30, 2006, pp 587-598.

[HARTINGER, 1994] Hartinger ., Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry, Finishing Publication LTD, 1994, 790p.

[IFETS, 2009] Chataignier, G., Les fiches pratiques de l'IFETS, Rejets DCO en traitement de surface, 2009, 6 p

[INERIS, 2007] Institut National de l'EnviRonnement industriel et des rISques, site [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr), consulté en avril 2009

[IPPC, 2008] Directive européenne n°2008/1/CE du 15 janvier 2008 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution ; JOUE n° L 24 du 29 janvier 2008

[ISO 14001] ISO, Norme ISO 14001 : Système de management environnemental – spécifications et lignes directrices pour son utilisation, norme européenne – norme française NF EN ISO 14001, Paris : AFNOR, 1996, 15 p.

[ISO 14031] ISO Norme ISO 14031 : Système de management environnemental – Evaluation de la performance environnementale, norme européenne – norme française NF EN ISO 14031, Paris : AFNOR, 1996, 35 p.

[Fiches toxicologiques de l'INRS°] : Institut National de Recherche et de Sécurité, fiche toxicologique, site internet [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) consulté en avril 2009

[KHYATI, 2004] Khyati A. et Messafi A., Traitement des rejets liquides émanant des industries de traitements de surfaces et leur réutilisation dans les circuits des chaînes selon le principe « zéro rejet », desalination, volume 167, 2004, pp 87-99.

[KUSHNER, 1994] Kushner, J. and Kushner, A., Water and waste control for the plating shop, 3ème ed, 1994, 284p.

[LACOURCELLE, 1996] Lacourcelle L., Traité de galvanoplastie, Galva-Conseils Edition, 1996, 597p

[LAFOREST, 2000] Laforest V. Debray B., Grange D. et Bourgois J., Technologie propre et traitement de surface, Déchets Sciences et Techniques, volume 18, pp33-38, 2000

[LAFOREST, 1999] Laforest V., Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface, thèse sci : Institut National des Sciences Appliquées et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1999, 284p.

[LE NEINDRE, 2004] Le Neindre B., Viscosité, définitions et dispositifs de mesure, les Techniques de l'ingénieur, 2004, 12p.

[LEVEILLARD et al., 2006] Leveillard F., Laforest V., Piatyszek E. et Bourgois J., Estimation et réduction de l'entraînement sur une chaîne d'un atelier de traitement de surface, SURMAT 06, 2006, 10p.

[LIDE, 1993] Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74<sup>e</sup> édition, CRC press, 1993

[Loi, 1976] loi 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement

[Loi, 1992] loi du 13 juillet 1992 sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux

[LUO, 1997] LUO K.Q. et HUANG Y.L, Intelligent decision support for waste minimization in electroplating plant, Engineering Application of. Artificial. Intelligence. Vol 10, n°4 pp321-334, 1997.

[MANDICH, 2004] Mandich N.V. Rinsing efficiency revisited, 2004, pp 33-38

[MATE, 1998] Ministère de l'Aménagement, du Territoire et de l'Environnement – Direction de la pollution et des risques, Le « rejet zéro » en traitement de surface - Faisabilité technico-économique, 1998, 136p.

[McKESSON, 1998] McKesson D et Wegener M.J., "Rinsewater Quality" Proceedings of the Technical Conference IPC Printed Circuits Expo '98, , The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, USA, California, 1998, 4p.

[MEEDDM, 2009] Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de la Mer, Inspection des installations Classées, site internet : <http://www.installationsclassees.ecologie.gouv.fr> consulté en octobre 2009

[NARCE, 2005] : Narce C., Système interactif d'aide à la décision pour la supervision et la formation environnementale appliquée aux entreprises de traitement de surface, thèse sci : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2005, 317 p.

[NGUYEN, 2009] Nguyen V. Formation interactive, expérimentation à distance, partage des ressources. Application : automatique et ingénierie de l'environnement. Thèse sci. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2009, 200p.

[OCDE, 2004], Emission Scenario document on metal finishing, OECD Environmental Health and Safety Publications, 2004, 91p

[PALU, 2002] Palu G., Benoist M. Cours de technologie, disponible sur <http://www.ac-creteil.fr/lycees/94/ebnanlycreteil/cours/techno/html/rugosite00.htm>

[PAGEL, 1992] Pagel, P., Modifications to reduce drag out at a printed wiring board manufacturer, US Environmental Protection Agency, 1992, 45p

[PIPSI, 2005] Laforest V., Pilotage Propre des systèmes industriels : application aux ateliers de traitement de surface Rapport de projet PIPSI final, 2005, 38p.

[PIRONIN, 2004] Pironin B., L'eau et le gaz carbonique, disponible sur: <http://pagesperso-orange.fr/bernard.pironin/aquatech/eau-co2.htm>

[PNUE, 2006] Programme des Nations Unies pour l'environnement ; cleaner production disponible sur le site [www.unep.fr](http://www.unep.fr), consulté en juin 2006.

[PNUE, 2009] Programme des Nations Unies pour l'environnement ; site internet : [www.unep.fr](http://www.unep.fr), consulté en octobre 2009.

[QUERE, 2003] QUERE D., Loi du mouillage et de l'imprégnation, Les Techniques de l'Ingénieur, 2003, 15p.

[QUERUEL, 2006] Queruel A., Aide-mémoire, REACH et l'industrie du traitement de surface, Dunod, 2006, 280p.

[RAYMOND, 2009] Raymond G., Réduction des impacts environnementaux des ateliers de traitement de surface – application de stratégies de production plus propre et plus sûre, thèse sci : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2009, 279 p.

[RMC, 2009] Agence de l'Eau Rhone-méditerranée-Corse, site internet : <http://www.eaurmc.fr>, consulté en novembre 2009

[ROBINSON et al, 2001] Robinson, B., Cox, B., and Ducker, J., Prediction of water quality from printed wiring board processes, US Environmental Protection Agency, 2001, 70p.

[SATS, 1999] SATS, Formation à la maîtrise de l'environnement dans les ateliers de traitements de surface, 1999, 324p

[SEA, 2001] Surface Engineering Association Health, safety and environment Code of best practice for the surface finishing industry, Environment Agency, 2001, 29p

[SESSI, 2005], MINEFI/SESSI, Traitement et revêtement des métaux, une sous-traitance qui s'adapte aux défis environnementaux. Le 4 pages des statistiques industrielles n°211. Paris. Septembre 2005, n° ISSN : 1241-1515

[Site Technologies propres et sobres] disponible sur : <http://www.technologies-propres.com>, consulté en janvier 2010

[SITS 2002] Rigaud J., Girard L-M. et al , traitements de surface - Epuration des eaux, 2<sup>nd</sup> édition, Pris : édition SITS, 2002, 288p

[STELTER et al, 2003] Stelter, M., Bombach, H., Knechtel, W. and al, A study of the effects of physical processes on drag-out of metal finishing process solutions, Galvanotechnik, n°94, p332-340

[SUß, 1992], Süß Von M., Bestimmung Elektrolytspezifischer Ausschleppverluste (Determination of Electrolyte Specific Losses Due to Drag-out), Galvanotechnik 83, n°2, 1992, p 462-465 (4 p).

[UPS11, 2008] Université Paris Sud 11, notes de cours de physique disponible sur [http://www.meca.u-psud.fr/cours/L3\\_TP\\_Viscosite.pdf](http://www.meca.u-psud.fr/cours/L3_TP_Viscosite.pdf), consulté en octobre 2010

## **Annexes**



# Annexe 1 : Questionnaire ateliers de traitements de surface intégrés/façonniers

Les entreprises F1 et F2 sont des ateliers façonniers

Les entreprises I1 et I2 possèdent un atelier de traitement de surface intégré

*Pour quel(s) type(s) d'industrie travaillez-vous ?*

- Entreprise F1 et F2 : automobile, mobilier, outillage, tôlerie, électricité ...
- Entreprise I1 : outillage
- Entreprise I2 : loisir

*Quel est l'effectif de l'entreprise :*

- Entreprise F1 : 23
- Entreprise F2 : 33
- Entreprise I1 : 230 dont 7 à 8 dans l'atelier de traitement de surface
- Entreprise I2 : 80 dont 5 à 7 dans l'atelier de traitement de surface

*Quel est le rythme de fonctionnement de l'atelier?*

- Entreprise F1 : 3\*8 pour certaines chaînes, 2\*8 pour les autres
- Entreprise F2 : 3\*8, du lundi 6h au vendredi 23h
- Entreprise I1 : 10h par jour du lundi au vendredi
- Entreprise I2 : 2\*8

*Combien y a t'il de chaînes de traitement dans l'atelier ?Quelle est la nature des chaînes de traitement ?*

**Entreprise F1** : 5 chaînes dont quatre automatisées

- 2 chaînes automatiques de zinc-chrome
- 1 chaîne automatique de nickel-chrome
- 1 chaîne automatique d'argenture
- 1 chaîne manuelle

**Entreprise F2** : L'atelier comprend 7 chaînes de traitement

- 5 chaînes automatiques de traitement au tonneau
- une chaîne automatique de traitement à l'accroche
- une chaîne manuelle de traitement à l'accroche pour les pièces trop fragiles pour être traitées au tonneau et qu'ils ne peuvent pas accrocher sur les portants.

L'entreprise possède également un deuxième atelier qui réalise surtout des traitements sur portants. Au total, la Société F2 est composée de 11 chaînes de traitement de surface.

**Entreprise I1** : une chaîne de traitement Nickel-Chrome comprenant une seule gamme de traitement : toutes les pièces suivent le même traitement. La seule différence entre les pièces en sortie d'atelier est due à la préparation des pièces soit en tribofinition (pour les pièces ayant un aspect brillant), soit en grenailage (pour les pièces d'aspect mate).

La chaîne n'a pas changé depuis son installation (qui date de plus de 20 ans).

**Entreprise I2** : 2 chaînes de traitement :

- chaîne 1 : nickel-chrome
- chaîne 2 : zinc-chrome.

*Avez-vous mis en place des systèmes de réduction des consommations d'eau et des flux polluants (technologies propres) ? si oui, quelle est leur nature ?*

**Entreprise F1** : une partie de l'eau en sortie de la station de dépollution est recyclée afin d'alimenter certains rinçages tels que ceux des dégraissages et décapages

**Entreprise F2** : nous avons optimisé les rinçages en installant des rinçages éco et des rinçages par aspersion

*Même question pour les systèmes de dépollution (station d'épuration) :*

Les 4 entreprises ont une station de détoxification classique (déchromatation, décyanuration, mise à pH, floculation, décantation) complétée par des résines échangeuses d'ion pour les entreprises F1, I1 et I2.

*A quelle fréquence sont réalisées les vidanges des baigns de traitement ? Sur quels critères ?*

**Entreprise F1 :** les vidanges sont limitées au maximum. Certains baigns ne sont jamais vidangés, d'autres le sont une fois tous les deux ans.

**Entreprise F2 :** Les baigns de traitement sont vidangés environ une fois par an. Elles sont limitées au maximum car elles coûtent chères :

- en produits de traitement nécessaires à la reconstitution du baign
- en évacuation des baigns vers les centres de traitement agréés.

Les vidanges sont décidées lors d'un changement de la qualité du traitement et en fonction des analyses des baigns. Un chimiste analyse les baigns toutes les semaines et déterminent les rajouts à réaliser. Des analyses par le fournisseur des baigns de traitement sont aussi réalisées périodiquement.

**Entreprise I1 :** Les baigns de traitement (nickel et chrome) ne sont jamais vidangés : par exemple, le baign de chrome n'a jamais été vidangé depuis le début de la chaîne qui a été montée en 1978.

Les vidanges des baigns se font régulièrement selon des modalités définies à l'avance. Leurs fréquences ont été déterminées à l'aide de l'expérience et d'analyses des baigns. Actuellement, les employés ne sont pas en mesure de réaliser ces analyses d'où l'intérêt et la nécessité de prévoir les fréquences de façon précise à l'avance. Le planning des vidanges est prévu en fin d'année pour l'ensemble de l'année suivante et ce quelque soit la charge de travail.

Exemple de fréquence de vidange :

- baign de dégraissage : tous les 2 à 3 mois,
- baign de dépassivation : tous les 10 jours.

*Quelles sont les caractéristiques des pièces traitées sur une même chaîne ?*

**Entreprise F1 et F2** : leur provenance, taille, forme sont très variables, certaines pièces reviennent de façon récurrentes

**Entreprise F2** : « En principe, on devrait connaître la surface de chaque pièce et le nombre afin d'adapter le réglage des chaînes (1,5 A/dm<sup>2</sup> de surface traitée). En pratique, on charge les tonneaux ou cadres le plus possible, au maximum de courant. »

**Entreprise I1** : ce sont les mêmes pièces qui reviennent en boucle.

**Entreprise I2** : un seul type de pièce est traité.

*La programmation des chaînes varie t-elle en fonction des pièces à traiter ? Quels sont les paramètres qui sont alors ajustés ?*

**Entreprise F1** : sur certaines chaînes automatisées, nous avons un programme qui prolonge les temps d'égouttage au-dessus de certains bains de traitement. Nous l'utilisons quand les pièces s'égouttent lentement

**Entreprise F2** : Aucun changement dans les réglages des chaînes n'est réalisé mais les tonneaux sont plus ou moins chargés (la charge est déterminée en fonction du poids) en fonction du nombre de pièces : le poids mis dans le tonneau sera moins important si les pièces traitées sont très petites et en grand nombre. Cela permet d'adapter les tonneaux à la chaîne et non l'inverse.

**Entreprise I1** : Les réglages de cette chaîne ont été réalisés une fois pour toute en fonction des retours d'expérience et d'analyses des bains. Les paramètres de traitement restent constants quelles que soient les pièces traitées.

**Entreprise F2** : Les pièces traitées ayant toujours la même forme et taille, les chaînes sont optimisées pour la production.

*Quelles sont les relations avec les étapes en amont dans l'entreprise? (Façonniers : quelles sont les possibilités d'influencer sur la conception des pièces afin que la forme soit adaptée au traitement de surface.)*

**Entreprises F1 et F2** : Nous avons globalement très peu de marge de manœuvre, la négociation est délicate. Elle sert principalement lorsque la qualité du revêtement en dépend mais ce n'est pas dans une optique de minimisation de l'entraînement.

**Entreprise I1** : des retours sont possibles mais globalement le traitement de surface est « oublié » par le reste de l'entreprise.

*Pour vous, quelles sont les différences entre les ateliers intégrés et façonniers ?*

**Entreprise F2** : « Les principales différences entre ces deux catégories d'atelier se situent au niveau des moyens dont disposent les ateliers : le coût du traitement de surface est moins stratégique pour un atelier intégré que pour un façonnier. Les façonniers ont moins de moyens ce qui les oblige à être particulièrement vigilant pour leur consommation et à éviter le gaspillage au maximum alors que les intégrés peuvent prêter moins d'attention à ces problématiques. »

**Entreprise I1** : « Il n'y a pas de distinction fondamentale entre les 2 catégories d'atelier : les contraintes (réglementaires, de production) sont les mêmes. La seule différence réside dans le fait que les ateliers intégrés ont la possibilité de connaître à l'avance leur charge de travail et les catégories de pièces à traiter. (la charge de travail peut être estimée avec 3 mois d'avance et connue précisément 8 jours à l'avance) »

## Annexe 2 : Exemples de pièces de chaque classes d'entraînement



Figure 64. Photo des pièces 44, 30 et 50, classe 0

Ce niveau comprend la majorité des pièces traitées sur la chaîne d'étude. Les pièces concernées sont de formes très variables (grilles, tubes, plaques plus ou moins plates). Elles ont comme point commun de pouvoir être suspendues de façon à ce qu'aucune rétention ne se forme.



Figure 65. Photo des pièces 48 et 39, classe 1

Les pièces de classe 1 sont principalement constituées de tôles très anguleuses mais leur égouttage est rapide



**Figure 66. Photo des pièces 43 et 34, classe 2**

Pour les classes 2 et 3, l'égouttage est incomplet en 8 secondes : visuellement, il reste du liquide qui pourrait encore être égoutté lors du passage dans le bain suivant comme le montre la photo de la pièce 46 (figure 67)



**Figure 67. photos des pièces 46 et 52, niveau 3 et 4**

Les pièces du niveau 4 dont l'entraînement a été mesuré présentent toutes une caractéristique commune : elles possèdent des parties tubulaires dont l'écoulement se fait difficilement soit de par la présence d'un insert à l'extrémité des tubes, soit parce que la forme générale de la pièce impose que, lors du montage de la pièce, la partie tubulaire soit disposée de façon peu inclinée, ne permettant pas un égouttage complet du tube.

## Annexe 3: Description des essais 1 à 9

### essai 1

portant	description rapide	nombre de pièces traitées	surface entraînée par pièces (m <sup>2</sup> )	surface entraînée (m <sup>2</sup> )	classe des pièces
1	Trépied n°3	2	0,870	<b>1,74</b>	1
2	Tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
3	Tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
4	Tôlerie n°11	91	0,106	<b>9,65</b>	1
5	Tôlerie n°12	35	0,120	<b>4,20</b>	0
6	Assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>6,19</b>	2
7	Trépied n°3	2	0,870	<b>1,74</b>	1
8	Assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>6,19</b>	2
9	Trépied n°3	2	0,870	<b>1,74</b>	1
10	Assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>6,19</b>	2
11	Trépied n°3	2	0,870	<b>1,74</b>	1
12	Assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>6,19</b>	2
13	Axe n°2	40	0,043	<b>1,70</b>	0
14	Tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
15	Tôlerie n°14	1	2,759	<b>2,76</b>	2
16	Axe n°2	40	0,043	<b>1,70</b>	0
17	Tube n°3	12	0,269	<b>3,23</b>	0
18	Tôlerie n°13	5	0,386	<b>1,93</b>	1
19	Assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>6,19</b>	2

**Surface totale 82,35**

### essai 2

portant	description rapide	nombre de pièces traitées	surface entraînée par pièces (m <sup>2</sup> )	surface entraînée (m <sup>2</sup> )	classe des pièces
1	Trépied tubulaire n°2	8	1,270	<b>10,16</b>	0
2	Echelle + tôlerie n°2	5+4	0,748+0,208	<b>4,57</b>	1
3	Tôlerie n°3	26	0,200	<b>5,20</b>	0
4	Tôlerie n°3	28	0,200	<b>5,60</b>	0
5	Châssis n°1	5	1,730	<b>8,65</b>	1
6	Châssis n°1	4	1,730	<b>6,92</b>	1
7	Support de composant électrique n°2	11	0,219	<b>2,41</b>	1
8	Support de composant électrique n°2	12	0,219	<b>2,63</b>	1
9	Tube n°2	29+7+25	0,121+0,096+0,046	<b>5,35</b>	0

10	Support de composant électrique n°2	10	0,219	<b>2,19</b>	1
11	Tube n°3 + 2 disques	5 + 2	0,499+0,156	<b>2,81</b>	1
12	Tube n°3	5	0,499	<b>2,50</b>	1
13	Tube n°2	11+24+23+3	0,169+0,121+0,096+0,046	<b>7,13</b>	0
14	Grille n°2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
15	Grille n°2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
16	Grille n°2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
17	Echelle	5	0,748	<b>4,37</b>	1
18	Axe n°2	40	0,043	<b>1,70</b>	0
19	Châssis n°1	4	1,730	<b>6,92</b>	1
<b>Surface totale</b>				<b>85,41</b>	

### Essai 3

portant	description rapide	nombre de pièces traitées	surface entraînant par pièces (m²)	surface entraînant (m²)	classe des pièces
1	Tôlerie n°3	30	0,200	<b>6,00</b>	1
2	trépied n°4	14	0,323	<b>4,52</b>	1
3	tube n°2	40	0,112	<b>4,49</b>	0
4	trépied n°2	8	0,370	<b>2,96</b>	0
5	tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
6	tôle de protection	30	0,200	<b>6,00</b>	1
7	tôlerie n°3	18	0,202	<b>3,64</b>	1
8	tôlerie n°3	30	0,078	<b>2,33</b>	1
9	grille avec tube + fil en forme de T	5+5	0,778+0,030	<b>4,04</b>	2
10	tube n°2	40	0,112	<b>4,49</b>	0
11	grille avec tube + fil en forme de T	4+3	0,503+0,030	<b>2,10</b>	2
12	grille avec tube	4	0,503	<b>2,01</b>	2
13	grille et tôle	1	2,056	<b>2,06</b>	1
14	Marche pied 3 marches	2	1,573	<b>3,15</b>	3
15	Marche pied 3 marches	2	1,573	<b>3,15</b>	3
16	Marche pied 3 marches	2	1,573	<b>3,15</b>	3
<b>Surface totale</b>				<b>59,59</b>	

### essai 4

portant	description rapide	nombre de pièces traitées	surface entraînant par pièces (m²)	surface entraînant (m²)	classe des pièces
1	Poteau à sceller (tube avec tôle)	13	0,422	<b>5,49</b>	1
2	Tôle n°16	80	0,018	<b>1,44</b>	1
3	trépied tubulaire n°1	14	0,323	<b>4,52</b>	0
4	Tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
5	grille avec tube	10	0,778	<b>7,78</b>	2
6	Tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
7	Poteau à sceller (tube avec tôle)	13	0,422	<b>5,49</b>	1

	tôle)				
8	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
9	tube n°4	10	0,417	<b>4,17</b>	1
10	Tôle n°17 et Tôle n°16	25+ 35	0,053+0,018	<b>1,96</b>	1
11	Tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
12	châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
13	trépied tubulaire n°2	8	0,370	<b>2,96</b>	0
14	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
15	Equerre	25	0,082	<b>2,04</b>	0
16	Equerre	25	0,082	<b>2,04</b>	0
<b>Surface totale</b>				<b>72,95</b>	

**essai 5**

<b>portant</b>	<b>description rapide</b>	<b>nombre de pièces traitées</b>	<b>surface entraînant par pièces (m²)</b>	<b>surface entraînant (m²)</b>	<b>classe des pièces</b>
1	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
2	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
3	Barre	14	0,288	<b>4,03</b>	0
4	Tôle n°9	20	0,278	<b>5,56</b>	1
5	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>3,41</b>	3
6	tôle (pièce en forme de A)	6	0,522	<b>3,13</b>	1
7	tôle (pièce en forme de A)	6	0,522	<b>3,13</b>	1
8	Barre	14	0,288	<b>4,03</b>	0
9	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>3,41</b>	3
10	Barre	14	0,288	<b>4,03</b>	0
11	Tôle n°10	12	0,186	<b>2,23</b>	1
12	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>3,41</b>	3
13	Tube strié avec tôle	18	0,314	<b>5,65</b>	1
14	plaque avec trous	10	0,115	<b>1,15</b>	1
15	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>3,41</b>	3
16	dossier (tôle et tube de section carrée)	8	0,887	<b>7,09</b>	2
17	rail	12	0,113	<b>1,35</b>	0
18	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>3,41</b>	3
19	dossier (tôle et tube de section carrée)	8	0,887	<b>7,09</b>	2
20	Tube avec insert n°3	5	0,921	<b>4,60</b>	3
<b>Surface totale</b>				<b>83,90</b>	

**essai 6**

<b>portant</b>	<b>description rapide</b>	<b>nombre de pièces traitées</b>	<b>surface entraînant par pièces (m²)</b>	<b>surface entraînant (m²)</b>	<b>classe des pièces</b>
1	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
2	Châssis n°5	5	0,808	<b>4,04</b>	1
3	Châssis n°5	5	0,808	<b>4,04</b>	1
4	Tôle en Z	36	0,100	<b>3,59</b>	1
5	Tôle en Z	36	0,100	<b>3,59</b>	1

6	tube avec fourche	20	0,371	<b>7,42</b>	3
7	Châssis n°5	5	0,808	<b>4,04</b>	1
8	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
9	assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>5,71</b>	2
10	assise (tôle et tube de section carrée associés)	12	0,516	<b>5,71</b>	2
11	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
12	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
13	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
14	tige filetée	18	0,314	<b>5,65</b>	1
15	Tôle en carré	30	0,051	<b>1,52</b>	0
16	Tube court et tube long	17+8	0,133+0,262	<b>2,31</b>	0
17	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
18	Tôle en carré	31	0,051	<b>1,57</b>	0
19	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
20	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
21	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
22	Châssis n°4	5	0,961	<b>4,80</b>	1
23	Grille simple	10	0,371	<b>3,71</b>	0
24	Grille simple	10	0,371	<b>3,71</b>	0
25	Tôle en Z et tôle en carré	17+11	0,100+0,051	<b>2,25</b>	0
26	Tôle en Z et tôle en carré	10+16	0,100+0,051	<b>1,81</b>	0
<b>Surface totale</b>				<b>114,91</b>	

**essai 7**

<b>portant</b>	<b>description rapide</b>	<b>nombre de pièces traitées</b>	<b>surface entraînant par pièces (m²)</b>	<b>surface entraînant (m²)</b>	<b>classe des pièces</b>
1	tube avec insert n°1	16	0,322	<b>5,16</b>	4
2	tôle n°11	1	0,580	<b>0,58</b>	2
3	tube avec insert n°1	16	0,322	<b>5,16</b>	4
4	tube avec insert n°1	16	0,322	<b>5,16</b>	4
5	Support de composant électrique	8	0,355	<b>2,84</b>	1
6	tube avec insert n°3	5	0,538	<b>2,69</b>	3
7	tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
8	tube avec insert n°3	5	0,538	<b>2,69</b>	3
9	axe n°2	40	0,043	<b>4,04</b>	0
10	tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
11	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>2,10</b>	3
12	grille et tube avec insert	5	0,683	<b>3,41</b>	3
13	tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
<b>Surface totale</b>				<b>50,36</b>	

**essai 8**

<b>portant</b>	<b>description rapide</b>	<b>nombre de pièces traitées</b>	<b>surface entraînant par pièces (m<sup>2</sup>)</b>	<b>surface entraînant (m<sup>2</sup>)</b>	<b>classe des pièces</b>
1	tube avec insert n°3	5	0,921	<b>4,60</b>	3
2	tôlerie n°4	16	0,420	<b>6,72</b>	1
3	grille °2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
4	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
5	tube avec insert n°3	5	0,921	<b>4,60</b>	3
6	tôlerie n°4	16	0,420	<b>6,72</b>	1
7	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
8	grille °2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
9	tôlerie n°4 et tôlerie n°5	6+4	0,420+0,204	<b>3,34</b>	1
10	tôlerie n°6	25	0,202	<b>5,04</b>	0
11	grille °2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
12	disque n°2+ tôlerie n°7	30+14	0,054+0,029	<b>2,02</b>	1
13	tôlerie n°4	6	0,420	<b>2,52</b>	1
14	grille °2	5	0,421	<b>2,10</b>	0
15	tôlerie n°8	15	0,137	<b>2,06</b>	1
16	Axe n°2	40	0,043	<b>1,70</b>	0

**Surface totale 61,48**

**essai 9**

<b>portant</b>	<b>description rapide</b>	<b>nombre de pièces traitées</b>	<b>surface entraînant par pièces (m<sup>2</sup>)</b>	<b>surface entraînant (m<sup>2</sup>)</b>	<b>classe des pièces</b>
1	chaise	3	0,863	<b>2,59</b>	2
2	Tôlerie n°15	7	0,196	<b>1,37</b>	1
3	Axe n°2	40	0,043	<b>1,70</b>	0
4	tôlerie n°3	60	0,115	<b>6,87</b>	1
5	tube avec insert n°3	4	0,921	<b>3,68</b>	3
6	Tube avec insert n°4	24	0,262	<b>6,30</b>	3
7	chaise	3	0,863	<b>2,59</b>	2
8	Tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
9	chaise	3	0,863	<b>2,59</b>	2
10	Tôlerie n°16	27	0,200	<b>1,96</b>	1
11	tube de section carrée	168	0,033	<b>5,51</b>	0
12	Tôlerie n°14	34	0,136	<b>4,63</b>	1
13	Marchepied deux marches	2	1,667	<b>3,33</b>	3

**Surface totale 48,63**

N° d'ordre : 2011 EMSE 0598

Florine LEVEILLARD

## METHODOLOGY OF POLLUTION MINIMIZATION FOR METAL FINISHING INDUSTRY: STUDY OF DRAG-OUT AS A POLLUTION VECTOR

Speciality : Environmental Sciences and Engineering

Keywords : cleaner production, metal finishing, drag-out/drag-in, rinsing quality, water consumption, pollution balance assessment ...

### Abstract :

Currently, via the prevention principle, environmental regulations incite industries to implement strategies to reduce the pollution at the source (ICPE, IPPC, IED). Industries are sometimes lost in front of various proposed technical solutions. The application of cleaner production strategies such as good operational procedures and good practices of management allow to answer these constraints.

The metal finishing activity uses a lot of water and chemicals and thus generates polluted effluents. The objective of this work is to propose a simple methodology of limitation of the pollution flows and of the water specific consumption of metal finishing workshops.

Then, experimental studies have allowed, on one hand, to create an easy method of the drag-out calculation and, on the other hand, to show and to quantify the influence of different parameters on the drag-out, from a qualitative and quantitative point of view. They are, for example, the shape and the roughness of the treated pieces, the draining time, the superficial tension of the treatment solutions but also the stirring type and duration of rinsing.

All these elements, integrated into the methodology of pollution minimization, allow to realize a diagnosis of the process line. Moreover, it permits to estimate the impact of a modification of this installation on the specific consumption of water, on the pollution balance assessment and on the rinsing quality. So, this methodology can help to optimize and to limit consumptions of water and chemicals not only on the process line but also in wastewater treatment plant, so decreasing the environmental impacts and the running costs.

Florine LEVEILLARD

## METHODOLOGIE DE MINIMISATION DE LA POLLUTION APPLIQUEE AU TRAITEMENT DE SURFACE : ETUDE DE L'ENTRAÎNEMENT COMME VECTEUR DE POLLUTION

Spécialité: Sciences et Génie de l'Environnement

Mots clefs : production plus propre, traitement de surface, entraînement, qualité de rinçage, bilan eau, bilan de pollution

### Résumé :

Dans un contexte réglementaire incitant fortement à la mise en œuvre de stratégie de réduction de la pollution à la source (ICPE, IPPC, IED), les industriels se trouvent parfois démunis face aux différentes solutions techniques proposées. L'application de stratégies simples de production plus propre telles que de bonnes procédures opérationnelles et de bonnes pratiques de management permettent de répondre à ces contraintes. Le traitement de surface par voie aqueuse est une activité grande consommatrice d'eau et de produits chimiques et donc génératrice de rejets aqueux pollués. L'objectif de ce travail est de proposer à ce secteur d'activité une méthodologie simple de limitation des flux de pollution ainsi que de la consommation spécifique en eau. Cette méthodologie se base notamment sur le postulat que l'entraînement est le vecteur principal de la pollution au sein d'une chaîne de traitement de surface.

Ainsi des études expérimentales ont permis d'une part de créer une méthode rapide de calcul de l'entraînement et, d'autre part, de montrer et de quantifier l'influence de la forme et de la rugosité des pièces traitées, du temps d'égouttage, de la tension superficielle des solutions de traitement ou encore du type et de la durée du rinçage des pièces sur l'entraînement aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

L'ensemble de ces éléments, intégrés à la méthodologie de minimisation de la pollution, permet d'une part de réaliser un diagnostic de la chaîne mais aussi et surtout d'estimer l'impact d'une modification de cette chaîne sur la consommation spécifique en eau, le bilan de pollution ainsi que sur la qualité des rinçages. Ainsi, cette méthodologie peut aider à optimiser et limiter les consommations d'eau et de réactifs non seulement sur la chaîne mais également en station de détoxification, diminuant ainsi non seulement les impacts environnementaux mais également les coûts de fonctionnement.